

Polysulfonamide LXII. ☆ Dimesylamid als nichtkoordinierendes Gegenion für Organozinn-Komplekationen: Synthese und Strukturen von $[R_3Sn(L)(L')]^+[(MeSO_2)_2N]^-$ ($L = L' =$ HMPA, Ph_3AsO , Imidazol, 4-Dimethylaminopyridin; $L = H_2O$ und $L' =$ Pyridin-*N*-oxid)

Ilona Lange, Dagmar Henschel, Andreas Wirth, Jürgen Krahl, Armand Blaschette^{*}, Peter G. Jones^{*}

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Deutschland

Eingegangen den 6. Juni 1994; in revidierter Form den 14. März 1995

Abstract

The ability of dimesylamide to act as a non-coordinating counter-ion for complex organotin cations in the solid state is corroborated by new examples. Treating $R_3SnN(SO_2Me)_2$ ($R = Me, Ph$) with two equivalents of $L =$ hexamethylphosphorotriamide (HMPA), Ph_3AsO , imidazole (Him) or 4-dimethylaminopyridine affords the complete series of eight ionic complexes $[R_3Sn(L)_2]^+[(MeSO_2)_2N]^-$. With one equivalent of pyridine-*N*-oxide (pyO), the triorganotin dimesylamides form the presumably uncharged complexes $[R_3Sn\{(MeSO_2)_2N\}(pyO)]$ (**5a**, $R = Me$; **5b**, $R = Ph$). Unlike **5b**, the methyl compound **5a** reacts spontaneously with water vapour or with one equivalent of water in MeCN solution to form the ionic complex $[Me_3Sn(H_2O)(pyO)]^+[(MeSO_2)_2N]^-$ (**6**). By X-ray crystallography at low temperature, the solid-state structures of the following compounds were determined (all triclinic, space group $P\bar{1}$): $[Ph_3Sn(hmpa)_2][(MeSO_2)_2N]$ (**1b**), $[Me_3Sn(Ph_3AsO)_2][(MeSO_2)_2N]$ (**2a**), $[Ph_3Sn(Him)_2][(MeSO_2)_2N]$ (**3b**), and **6**. The four structures consist of dimesylamide anions and organotin cations in which the tin atoms display trigonal bipyramidal coordinations with the ligands L in the axial position (imidazole N^3 bonded, all other ligands O bonded). In **3b** and **6**, the cations and anions are connected into infinite chains or rings consisting of double ionic pairs, respectively, by hydrogen bonds originating from the imidazole N^1H groups or the water protons. The most important bond distances (pm) and angles (deg) are as follows: for **1b**, Sn–O 220.6 and 221.3, O–Sn–O 174.4, Sn–O–P 152.1 and 162.6; for **2a**, Sn–O 220.4 and 224.0, O–Sn–O 177.2, Sn–O–As 141.7 and 152.0; for **3b**, Sn–N 231.2 and 235.5, N–Sn–N 170.2; for **6**, Sn–OH₂ 227.4, Sn–Opy 225.7, O–Sn–O 171.1, Sn–O–N 119.4.

Zusammenfassung

Es wird durch neue Beispiele belegt, daß Dimesylamid sich als nichtkoordinierendes Gegenion für komplexe Organozinn-Kationen eignet. Aus $R_3SnN(SO_2Me)_2$ ($R = Me, Ph$) und zwei Äquivalenten von $L =$ Hexamethylphosphorsäuretriimid (HMPA), Ph_3AsO , Imidazol (Him) oder 4-Dimethylaminopyridin entsteht die vollständige Reihe der acht ionischen Komplexe $[R_3Sn(L)_2]^+[(MeSO_2)_2N]^-$. Mit einem Äquivalent Pyridin-*N*-oxid (pyO) reagieren die Triorganozinndimesylamide zu den vermutlich ungeladenen Komplexen $[R_3Sn\{(MeSO_2)_2N\}(pyO)]$ (**5a**, $R = Me$; **5b**, $R = Ph$). Im Gegensatz zu **5b** setzt sich **5a** spontan mit Wasserdampf oder mit einem Äquivalent Wasser in MeCN-Lösung zum ionischen Komplex $[Me_3Sn(H_2O)(pyO)]^+[(MeSO_2)_2N]^-$ (**6**) um. Die Kristallstrukturen der folgenden Verbindungen (alle triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$) wurden durch Röntgenbeugung bei tiefer Temperatur ermittelt:

☆ LXI. Mitteilung siehe Lit. 1.

* Corresponding authors.

$[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{hmpa})_2][(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]$ (**1b**), $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{Ph}_3\text{AsO})_2][(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]$ (**2a**), $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{Him})_2][(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]$ (**3b**) und **6**. Die vier Strukturen bestehen aus Dimesylamid-Anionen und Organozinn-Kationen, in denen die Zinnatome trigonal-bipyramidale Koordinationen mit den Liganden L in axialen Positionen aufweisen (Imidazol N³-gebunden, alle anderen L über Sauerstoff koordinierend). Durch Wasserstoffbrücken, die von den N¹H-Gruppen der Imidazol-Liganden beziehungsweise vom Wassermolekül ausgehen, sind die Kationen und Anionen in **3b** zu unendlichen Ketten, in **6** zu cyclischen Doppel-Ionenpaaren assoziiert. Die wichtigsten Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) sind: für **1b**, Sn–O 220.6 und 221.3, O–Sn–O 174.4, Sn–O–P 152.1 und 162.6; für **2a** Sn–O 220.4 und 224.0, O–Sn–O 177.2, Sn–O–As 141.7 und 152.0; für **3b**, Sn–N 231.2 und 235.5, N–Sn–N 170.2; für **6**, Sn–OH₂ 227.4, Sn–Opy 225.7, O–Sn–O 171.1, Sn–O–N 119.4.

Keywords: Tin; Phosphorus; Arsenic; Imidazole; Pyridine-N-oxide; Sulfonyl

1. Einleitung

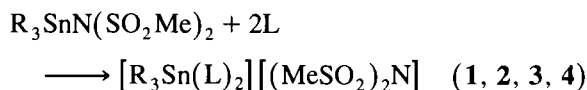
Die Synthese und die Isolierung kationischer Organozinn-Komplexe, wie zum Beispiel $[\text{R}_3\text{Sn}(\text{L})_2]^+ \text{X}^-$ oder $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{L})_4]^{2+} (\text{X}^-)_2$ (L = einzähniger Neutralligand), erfordern naturgemäß ein großes nichtkoordinierendes Anion X⁻. Zu diesem Zweck wurden am häufigsten Tetraphenylborat [2–5] und Perchlorat [5–8] verwendet, in Einzelfällen auch Hexafluorophosphat [5], Hexafluoroantimonat [9], Nitrat [10] und das ungewöhnliche Penta(methoxycarbonyl)cyclopentadienid-Anion [11]. Das mit den Organometallperchloraten verbundene Sicherheitsrisiko liegt auf der Hand. Tetraphenylborat kann sich als labil gegenüber kationischen Organozinnzentren erweisen; in einigen Fällen wurde Phenyltransfer zum Metall festgestellt [3]. Analoger Fluoridtransfer aus komplexen Fluoroanionen ist in diesem Zusammenhang zwar nicht beobachtet, aber in Rechnung zu stellen. Nitrat schließlich läßt sich im allgemeinen nicht ohne weiteres durch Neutralliganden aus der Zinn-Koordinationsphäre von R_3SnNO_3 oder $\text{R}_2\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ verdrängen.

Wir haben gefunden, daß die voluminösen und kinetisch äußerst stabilen Di(organosulfonyl)amid-Anionen $(\text{RSO}_2)_2\text{N}^-$ eine nützliche Alternative zu den bisher gebräuchlichen Gegenionen für Organozinn-Kationen darstellen [12]. Entsprechendes gilt, wie kürzlich von anderer Seite gezeigt wurde, für das rein anorganische Analogon Di(floursulfonyl)amid $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ [13].

Unsere laufenden Untersuchungen richten sich darauf, den Bereich und die Grenzen für die Verwendung von Disulfonylamid-Spezies als nichtkoordinierende Gegenionen für unterschiedliche Typen von Organozinn-Komplekationen abzustecken. Aus der Klasse der ionischen Triorganozinn-Komplexe $[\text{R}_3\text{Sn}(\text{L})_2]^+ [(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]^-$ beschrieben wir in früheren Mitteilungen Verbindungen mit L = H₂O [14], NH₃ [15] und Ph₃PO [12]. Wir haben diese Untersuchungen auf weitere O- und N-Donoren ausgedehnt und berichten im Folgenden über die Ergebnisse.

2. Darstellung der Komplexe

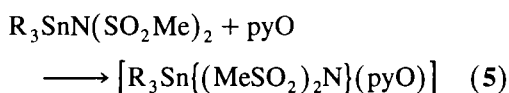
Trimethyl- und Triphenylzinn-dimesylamid reagieren glatt mit zwei Äquivalenten Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA), Triphenylarsinoxid, Imidazol (Him) oder 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) zu den ionischen Komplexen **1** bis **4**:



(**1a**, R = Me, L = HMPA; **1b**, R = Ph, L = HMPA; **2a**, R = Me, L = Ph₃AsO; **2b**, R = Ph, L = Ph₃AsO; **3a**, R = Me, L = Him; **3b**, R = Ph, L = Him; **4a**, R = Me, L = DMAP; **4b**, R = Ph, L = DMAP.)

Die O-Liganden wurden wegen ihrer Verwandtschaft mit dem bereits erfolgreich für analoge Komplexbildungsreaktionen eingesetzten Triphenylphosphinoxid [12], die N-Liganden wegen ihrer relativ hohen Basizität ausgewählt. Außer für **1a** wurden die Umsetzungen in Acetonitril durchgeführt. **1a** neigt stark zur Unterkühlung und fiel aus Acetonitril lediglich als Öl an; scharf schmelzende Kristalle (Fp. 55°C) entstanden aus den reinen Komponenten ohne Lösemittel.

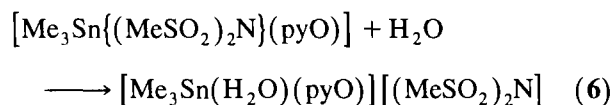
Statt ionischer 1/2-Komplexe des vorstehenden Typs bilden die Triorganozinn-dimesylamide mit gewissen anderen einzähnigen Neutralliganden bevorzugt ungeladene 1/1-Komplexe $[\text{R}_3\text{Sn}\{(\text{MeSO}_2)_2\text{N}\}(\text{L})]$, über die wir demnächst ausführlich berichten [16,17]. Im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Ergebnissen sind die betreffenden Komplexe mit L = Pyridin-N-oxid (pyO) von Interesse. Sie wurden aus ihren Komponenten im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 in Acetonitril-Lösung erhalten:



(**5a**, R = Me; **5b**, R = Ph).

5a ist im Gegensatz zu **5b** extrem feuchtigkeitsempfindlich. So erwies sich ein gut ausgebildeter Einkristall, der aus einer Probe von **5a** ausgewählt

wurde, bei der Röntgenstrukturanalyse als der ionische Gemischtligand-Komplex **6**, dessen Bildung offensichtlich auf eingeschleppte Wasserspuren zurückzuführen ist:



Der Komplex kann gezielt durch Reaktion von **5a** mit der stöchiometrischen Menge Wasser in Acetonitril hergestellt werden und ist unempfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. Die Phenylverbindung **5b** reagiert nicht bereitwillig mit Wasser.

Die Röntgenstrukturbestimmungen von **1b**, **2a**, **3b** und **6** beweisen zweifelsfrei deren ionische Kristallstruktur und den nichtkoordinierenden Charakter des Dimesylamid-Anions. Für die übrigen Komplexe (außer **5**) ist auf Grund ihrer durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Elementaranalysen gesicherten 1/2-Zusammensetzung eine analoge Konstitution anzunehmen.

3. Kristall- und Molekülstrukturen

Die Verbindungen **1b**, **2a**, **3b** und **6**, deren Kristalldaten in Tabelle 1 zusammengestellt sind, bestehen aus diskreten Organozinn-Komplekationen und Dimesylamid-Anionen. Die Zinnatome sind trigonal-bipyramidal koordiniert, mit den jeweiligen Neutralliganden in den axialen Positionen. Sämtliche Sn–C-Bindungslängen liegen im normalen Bereich von 211.0 bis 213.5 pm. In den Packungen von **1a** und **2b** treten keine auffällig kurzen Abstände zwischen benachbarten Ionen auf; die Bindungslängen und -winkel des jeweiligen Anions sind praktisch identisch mit denen in anderen ionischen Dimesylamiden [18]. In den Kristallen der Komplexe **3b** und **6**, deren Him- oder H_2O -Liganden aktive Protonen aufweisen, sind die Kationen mit den Anionen über Wasserstoffbrücken assoziiert, die einen geringen, aber signifikanten Einfluß auf die Bindungsparameter des Anions haben (siehe unten). In der Literatur finden sich Strukturbeschreibungen der mit **1b**

Tabelle 1
Kristalldaten der Verbindungen **1b**, **2a**, **3b** und **6**

Verbindung	1b	2a	3b	6
Formel	$\text{C}_{32}\text{H}_{57}\text{N}_7\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2\text{Sn}$	$\text{C}_{41}\text{H}_{45}\text{As}_2\text{NO}_6\text{S}_2\text{Sn}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Sn}$
M_r	880.60	980.43	658.35	449.11
Kristallhabitus	Farblose Tafel	Farblose Tafel	Farblose Tafel	Farbloser Quader
Kristallgröße (mm)	$0.7 \times 0.6 \times 0.25$	$0.5 \times 0.38 \times 0.38$	$0.85 \times 0.6 \times 0.2$	$0.95 \times 0.8 \times 0.6$
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Temperatur (°C)	–130	–130	–95	–95
Gitterkonstanten				
a (pm)	1152.9(5)	797.8(3)	893.0(2)	899.3(4)
b (pm)	1187.5(6)	1696.2(6)	1186.5(3)	1065.1(4)
c (pm)	1549.1(6)	1701.0(6)	1380.2(3)	1075.9(4)
α (Grad)	88.07(4)	65.37(3)	91.09(2)	66.09(3)
β (Grad)	80.84(3)	88.93(3)	98.22(2)	70.01(3)
γ (Grad)	82.21(4)	86.93(3)	97.11(2)	69.76(3)
V (nm ³)	2.074	2.0894	1.4352	0.8592
Z	2	2	2	2
D_x (Mg m ⁻³)	1.410	1.558	1.523	1.736
$F(000)$	916	988	668	452
μ (mm ⁻¹)	0.84	2.33	1.08	1.75
Durchlässigkeiten	keine Korrr.	0.72–1.00	0.63–1.00	0.71–0.99
$2\theta_{\text{max}}$	50	55	55	55
Zahl der Reflexe				
gemessen	14842	12416	11966	4135
unabhängig	7362	9650	6630	3941
R_{int}	0.068	0.025	0.014	0.016
$wR(F^2, \text{alle Refl.})$	0.099	0.085	0.061	0.054
$R(F, > 4\sigma(F))$	0.037	0.035	0.022	0.019
Zahl der Parameter	465	483	346	202
Zahl der Restraints	342	0	0	1
S	1.06	1.08	1.06	1.11
Max. Δ/σ	0.006	< 0.001	< 0.001	0.002
Max. $\Delta\rho$ (e nm ⁻³)	896	481	489	838

beziehungsweise **2a** verwandten ionischen Komplexe $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{hmpa})_2][\text{Me}_3\text{SnBr}_2]$ (**7**) und $[(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{-Ph}_2\text{Sn}(\text{Ph}_3\text{AsO})_2][\text{Ph}_4\text{B}]$ (**8**) [19,20]. Hingegen sind **3b** und **6** nach unserem besten Wissen die ersten strukturell charakterisierten Komplexe ihrer Art.

3.1. Verbindung **1b**

Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 2, ausgewählte Bindungsparameter in Tabelle 3 aufgeführt. Die Konfi-

guration des Kations (Abb. 1) entspricht im großen und ganzen der des analogen Trimethylzinn-Kations im Komplex **7**; da die Strukturbestimmung des letzteren allerdings sehr ungenau ist [19], wird von einem Detailvergleich Abstand genommen.

Die C–Sn–C-Winkel von **1b** addieren sich zu 360.0° , der O–Sn–O-Winkel beträgt 174.4° , die O–Sn–C-Winkel streuen von 87.2° bis 92.8° . Die Ebenen der Phenylringe C(11) bis C(16), C(21) bis C(26) und C(31)

Tabelle 2

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Verbindung **1b**, $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn	5487.3(2)	6465.0(2)	2268.7(1)	22.8(1)
P(1)	7728.8(7)	7271.6(7)	547.4(6)	26.2(2)
P(2)	2897.6(7)	6295.3(7)	3946.0(5)	25.9(2)
O(1)	7080(2)	6665(2)	1300(2)	31.7(5)
O(2)	4010(2)	6142(2)	3299(2)	30.1(5)
N(1)	8402(3)	6314(3)	–157(2)	38.7(7)
N(2)	8694(2)	7958(2)	887(2)	33.6(6)
N(3)	6883(3)	8220(3)	77(2)	42.2(8)
N(4)	2609(3)	7445(3)	4523(2)	41.4(8)
N(5)	1771(2)	6342(3)	3413(2)	34.4(7)
N(6)	2998(3)	5250(3)	4657(2)	45.8(8)
C(11)	5992(3)	7674(3)	3071(2)	28.3(7)
C(12)	5302(4)	8719(4)	3242(4)	60.4(13)
C(13)	5636(4)	9484(4)	3789(4)	77(2)
C(14)	6630(4)	9218(4)	4165(3)	56.4(12)
C(15)	7319(4)	8210(3)	3994(3)	43.3(9)
C(16)	7000(3)	7438(3)	3444(2)	35.0(8)
C(21)	6136(3)	4696(3)	2305(2)	26.2(7)
C(22)	7350(3)	4310(3)	2183(2)	34.4(8)
C(23)	7753(3)	3149(3)	2198(3)	43.7(9)
C(24)	6959(4)	2377(3)	2328(3)	41.7(9)
C(25)	5773(3)	2733(3)	2451(3)	41.0(9)
C(26)	5357(3)	3888(3)	2449(2)	33.6(8)
C(31)	4318(3)	7033(3)	1367(2)	24.0(6)
C(32)	4496(3)	6555(3)	544(2)	31.7(7)
C(33)	3758(3)	6928(3)	–66(2)	36.8(8)
C(34)	2822(3)	7781(3)	148(3)	37.3(8)
C(35)	2623(3)	8260(3)	961(2)	34.5(8)
C(36)	3363(3)	7879(3)	1575(2)	30.1(7)
C(41)	7875(4)	5299(4)	–293(3)	57.1(12)
C(42)	9431(4)	6503(4)	–797(3)	61.1(13)
C(43)	9424(4)	7402(4)	1503(3)	52.7(11)
C(44)	9104(4)	8995(3)	471(3)	49.3(10)
C(45)	6712(5)	8212(5)	–834(3)	66.5(13)
C(46)	6165(4)	9143(4)	589(4)	60.3(13)
C(47)	3121(6)	7532(5)	5314(4)	93(2)
C(48)	2116(4)	8539(3)	4201(3)	54.1(11)
C(49)	558(4)	6585(5)	3842(4)	69.5(15)
C(50)	1892(3)	5653(3)	2633(3)	41.1(9)
C(51)	1990(5)	5117(6)	5351(4)	105(3)
C(52)	3894(5)	4324(4)	4631(3)	66.1(14)
N(7)	522(3)	2022(2)	2913(2)	37.6(7)
S(1)	512.8(9)	783.7(7)	2565.1(6)	36.2(2)
S(2)	1136.3(9)	2193.2(9)	3734.2(7)	45.2(3)
O(3)	1634(3)	78(2)	2528(2)	51.8(7)
O(4)	34(3)	931(3)	1753(2)	62.9(9)
O(5)	861(4)	3368(3)	3961(3)	83.5(13)
O(6)	904(3)	1386(3)	4437(2)	56.0(8)
C(53)	–517(4)	124(4)	3313(3)	51.1(11)
C(54)	2683(4)	1959(6)	3363(4)	75(2)

Tabelle 3
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) von **1b**

Sn–C(11)	212.6(3)	P(2)–N(4)	162.4(3)
Sn–C(21)	213.4(3)	P(2)–N(5)	164.0(3)
Sn–C(31)	212.5(3)	P(2)–N(6)	163.5(3)
Sn–O(1)	221.3(2)	N(7)–S(1)	158.5(3)
Sn–O(2)	220.6(2)	N(7)–S(2)	158.2(3)
O(1)–P(1)	150.0(3)	S(1)–O(3)	143.7(3)
O(2)–P(2)	149.1(2)	S(1)–O(4)	144.8(3)
P(1)–N(1)	163.1(3)	S(2)–O(5)	143.1(4)
P(1)–N(2)	162.5(3)	S(2)–O(6)	144.3(3)
P(1)–N(3)	162.0(3)		
O(1)–Sn–O(2)	174.43(9)	O(1)–P(1)–N(1)	107.6(2)
C(11)–Sn–C(21)	122.87(13)	O(1)–P(1)–N(2)	110.0(2)
C(11)–Sn–C(31)	119.11(13)	O(1)–P(1)–N(3)	113.9(2)
C(21)–Sn–C(31)	118.00(12)	N(1)–P(1)–N(2)	109.9(2)
O(1)–Sn–C(11)	88.99(11)	N(1)–P(1)–N(3)	110.1(2)
O(1)–Sn–C(21)	87.15(11)	N(2)–P(1)–N(3)	105.4(2)
O(1)–Sn–C(31)	92.78(11)	O(2)–P(2)–N(4)	118.1(2)
O(2)–Sn–C(11)	90.55(11)	O(2)–P(2)–N(5)	108.3(2)
O(2)–Sn–C(21)	88.44(11)	O(2)–P(2)–N(6)	106.8(2)
O(2)–Sn–C(31)	92.30(11)	N(4)–P(2)–N(5)	104.1(2)
Sn–O(1)–P(1)	152.1(2)	N(4)–P(2)–N(6)	105.3(2)
Sn–O(2)–P(2)	162.6(2)	N(5)–P(2)–N(6)	114.6(2)
Sn–C–C	119.9(2) bis 122.0(2)	S(1)–N(7)–S(2)	120.3(2)

bis C(36) bilden mit der äquatorialen SnC_3 -Ebene Winkel von 20.9° , 55.1° und 38.4° .

Bemerkenswert sind die verhältnismäßig kurzen Sn–O-Abstände von 220.6 und 221.3 pm, die sich trotz

Befrachtung des Zinns mit den sterisch anspruchsvolleren Phenylgruppen nicht wesentlich von den entsprechenden Bindungslängen in der Trimethylzinn-Verbindung **2a** (220.4, 224.0 pm) unterscheiden und

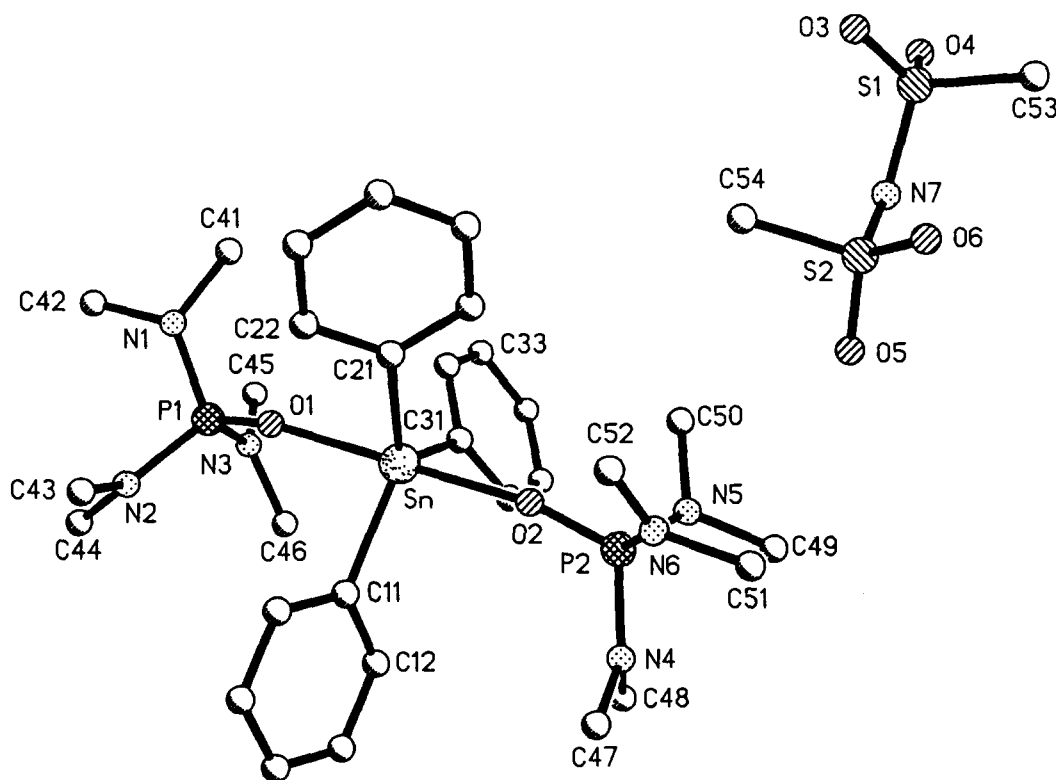


Abb. 1. Formeleinheit von **1b** im Kristall (ohne H-Atome). Radien sind willkürlich.

sogar signifikant kürzer sind als die im analogen Komplex $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OPPh}_3)_2][(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]$ (**9**, 223.2 und 226.1 pm) [12]. Hinsichtlich der Sn–O–P-Winkel ist kein großer Unterschied zwischen **1b** und **9** zu verzeichnen (152.1° und 162.6° in **1b**, 150.4° und 159.8° in **9**).

Für einen Vergleich der Sn–O-Bindungslängen im ionischen Komplex **1b** mit denen in ungeladenen Molekülkomplexen $[\text{R}_3\text{Sn}(\text{X})(\text{hmpa})]$ stehen die relativ ungenau bestimmten Strukturen von $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{Cl})(\text{hmpa})]$ (**10a**) [19] und $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{NCS})(\text{hmpa})]$ (**10b**) [21] zur

Tabelle 4

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Verbindung **2a**, $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn	2446.3(3)	2233.5(1)	2607.2(1)	21.1(1)
As(1)	5325.3(4)	3469.2(2)	3258.4(2)	22.3(1)
As(2)	-567.7(4)	1028.7(2)	1865.1(2)	21.4(1)
O(1)	4556(3)	2609(2)	3175(2)	32.1(6)
O(2)	357(3)	1784(2)	2059(2)	30.7(6)
C(11)	6559(4)	4110(2)	2237(2)	25.0(7)
C(12)	6827(5)	4977(2)	2008(2)	30.2(8)
C(13)	7721(5)	5437(2)	1266(2)	37.1(9)
C(14)	8317(6)	5027(3)	760(3)	44.3(10)
C(15)	8068(6)	4156(3)	997(3)	49.0(11)
C(16)	7192(5)	3691(2)	1740(3)	35.4(9)
C(21)	6765(4)	3004(2)	4246(2)	21.6(6)
C(22)	6891(5)	2111(2)	4706(2)	30.3(8)
C(23)	8004(6)	1750(3)	5389(2)	42.3(10)
C(24)	8991(5)	2266(3)	5609(2)	39.2(9)
C(25)	8870(5)	3154(2)	5152(2)	34.5(8)
C(26)	7753(5)	3532(2)	4466(2)	29.9(8)
C(31)	3621(4)	4242(2)	3389(2)	24.8(7)
C(32)	3371(5)	4290(2)	4170(2)	31.9(8)
C(33)	2080(5)	4823(3)	4263(3)	36.8(9)
C(34)	1033(5)	5299(2)	3566(3)	37.2(9)
C(35)	1274(5)	5251(2)	2783(3)	37.3(9)
C(36)	2582(5)	4728(2)	2684(2)	32.7(8)
C(41)	-1598(4)	253(2)	2905(2)	24.6(7)
C(42)	-1575(5)	446(2)	3618(2)	34.1(8)
C(43)	-2245(6)	-119(3)	4392(3)	44.4(10)
C(44)	-2937(5)	-871(3)	4449(3)	41.9(10)
C(45)	-2971(5)	-1059(2)	3736(3)	38.3(9)
C(46)	-2296(5)	-502(2)	2960(2)	31.2(8)
C(51)	-2166(4)	1612(2)	961(2)	22.3(7)
C(52)	-1674(5)	2354(2)	270(2)	32.0(8)
C(53)	-2783(5)	2802(3)	-399(3)	38.8(9)
C(54)	-4399(5)	2525(3)	-376(3)	37.5(9)
C(55)	-4874(5)	1788(3)	307(3)	38.3(9)
C(56)	-3773(4)	1326(2)	981(2)	30.9(8)
C(61)	1001(4)	352(2)	1499(2)	23.6(7)
C(62)	1095(5)	482(2)	647(2)	28.9(7)
C(63)	2348(5)	31(2)	392(2)	34.4(8)
C(64)	3493(5)	-531(2)	987(3)	35.2(9)
C(65)	3375(5)	-660(2)	1842(3)	33.9(8)
C(66)	2120(5)	-228(2)	2107(2)	29.2(8)
C(1)	3612(5)	964(2)	3180(3)	35.0(9)
C(2)	2949(6)	3128(3)	1333(2)	41.0(10)
C(3)	667(5)	2607(3)	3342(3)	38.1(9)
C(4)	-53(5)	2224(3)	7903(3)	38.5(9)
C(5)	5454(5)	3103(3)	6964(3)	48.0(11)
N	2496(4)	3284(2)	7663(2)	25.9(6)
S(1)	1900.8(11)	2351.4(5)	8289.2(5)	24.9(2)
S(2)	3327.6(11)	3453.8(5)	6754.5(6)	25.8(2)
O(3)	3010(3)	1645(2)	8300(2)	38.0(6)
O(4)	1574(3)	2379(2)	9114(2)	36.4(6)
O(5)	3303(3)	4382(2)	6273(2)	36.4(6)
O(6)	2596(4)	2979(2)	6328(2)	43.5(7)

Tabelle 5
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) von **2a**

Sn–C(1)	212.6(4)	As(2)–C(41)	191.3(3)
Sn–C(2)	211.0(4)	As(2)–C(51)	190.8(3)
Sn–C(3)	211.5(4)	As(2)–C(61)	192.0(3)
Sn–O(1)	220.4(2)	N–S(1)	158.8(3)
Sn–O(2)	224.0(2)	N–S(2)	158.7(3)
O(1)–As(1)	167.2(2)	S(1)–O(3)	144.5(3)
O(2)–As(2)	166.1(2)	S(1)–O(4)	144.2(3)
As(1)–C(11)	191.0(4)	S(2)–O(5)	144.0(3)
As(1)–C(21)	190.6(3)	S(2)–O(6)	143.9(3)
As(1)–C(31)	191.3(3)		
O(1)–Sn–O(2)	177.18(9)	O(1)–As(1)–C(11)	109.13(14)
C(1)–Sn–C(2)	123.0(2)	O(1)–As(1)–C(21)	105.54(13)
C(1)–Sn–C(3)	118.4(2)	O(1)–As(1)–C(31)	113.16(13)
C(2)–Sn–C(3)	118.5(2)	C(11)–As(1)–C(21)	110.85(14)
O(1)–Sn–C(1)	84.96(12)	C(11)–As(1)–C(31)	107.7(2)
O(1)–Sn–C(2)	94.01(14)	C(21)–As(1)–C(31)	110.50(14)
O(1)–Sn–C(3)	92.09(13)	O(2)–As(2)–C(41)	109.00(14)
O(2)–Sn–C(1)	92.22(12)	O(2)–As(2)–C(51)	107.28(13)
O(2)–Sn–C(2)	87.54(13)	O(2)–As(2)–C(61)	112.21(13)
O(2)–Sn–C(3)	89.23(13)	C(41)–As(2)–C(51)	112.1(2)
Sn–O(1)–As(1)	141.70(14)	C(41)–As(2)–C(61)	107.64(14)
Sn–O(2)–As(2)	151.99(14)	C(51)–As(2)–C(61)	108.67(14)
		S(1)–N–S(2)	121.2(2)

Verfügung. Die Werte von 228(3) pm für **10a** und 234.6 pm für **10b** gegenüber 220.6(2) und 221.3(2) pm für **1b** sowie zweimal 212(2) pm für **7** lassen die zu erwartende Bindungsverkürzung in den komplexen Kationen durchaus erkennen. Sicherer zu belegen ist dieser Effekt im übrigen für die verwandten Komplexe mit

Triorganophosphinoxiden: Den kurzen Sn–O-Abständen von 223.2 und 226.1 pm in **9** stehen axiale Sn–O-Abstände im Bereich von 230–240 pm in acht strukturell charakterisierten trigonal-bipyramidalen Neutralmolekülen $[R_3Sn(Hal)(OPR'_3)]$ gegenüber (Zitate in Lit. [12]).

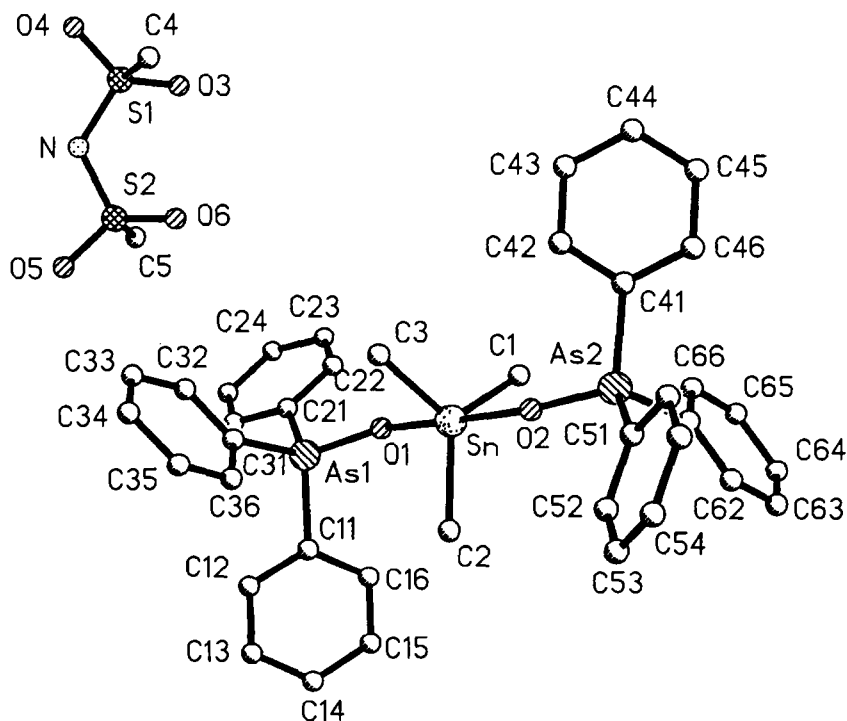


Abb. 2. Formeleinheit von **2a** im Kristall (ohne H-Atome). Radien sind willkürlich.

3.2. Verbindung 2a

Die Atomkoordinaten finden sich in Tabelle 4, ausgewählte Bindungsparameter in Tabelle 5 (Abb. 2). Die Summe der C–Sn–C-Winkel beträgt 359.9° , der O–Sn–O-Winkel 177.2° , die O–Sn–C-Winkel variieren von 85.0° bis 94.0° .

Die Sn–O-Abstände von 220.4(2) und 224.0(2) pm sowie die Sn–O–As-Winkel von $141.7(2)^\circ$ und $152.0(2)^\circ$ unterscheiden sich nicht viel von denen im analogen Triarylzinn-Komplex **8**, für den sie zu 220.5(5), 221.9(5) pm und $142.7(3)^\circ$, $149.2(3)^\circ$ ermittelt wurden [20]. Im Vergleich zu den Sn–O(As)-Abständen von 218.1(5) und 216.2(3) pm in den nichtionischen trigonal-bipyramidalen Komplexen $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{ONO}_2)(\text{OAsPh}_3)]$ (**11**) [22] und $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NCS})(\text{OAsPh}_3)]$ (**12**) [23] erscheinen die entsprechenden Abstände in **2a** und **8** ziemlich groß, da wegen der erhöhten Akzeptorstärke

der kationischen Zinnzentren eher eine Verkürzung ihrer Sn–O-Abstände gegenüber denen in den ungeladenen Molekülen **11** und **12** auftreten sollte. Das Ausbleiben dieses Effekts in der Struktur von **8** wird auf sterische Hinderung durch die große Triarylzinn-Einheit zurückgeführt [20]. Unser Befund für den Trimethylzinn-Komplex **2a** spricht gegen diese Deutung. Im übrigen ist zu bemerken, daß den relativ kurzen Sn–O(As)-Abständen in den Neutralkomplexen **11** und **12** eine lange Sn–O(N)-Bindung (227.4 pm) beziehungsweise eine noch längere Sn–N-Bindung (232.5 pm) gegenüberstehen, so daß die aussagekräftigeren Mittelwerte der Sn–X_{ax}-Abstände in **11** (222.8 pm) und **12** (224.4 pm) nicht nennenswert von den mittleren Sn–O(As)-Abständen in **2a** (222.2 pm) und **8** (221.2 pm) abweichen. Ungeachtet dessen muß vorerst die Frage offenbleiben, warum die erwartete Kontraktion der Sn–O-Bindungen in den kationischen Triphenylarsin-

Tabelle 6

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Verbindung **3b**, $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn	4262.5(1)	7550.6(1)	6603.0(1)	20.9(1)
N(1)	6005(2)	7493.6(13)	8005.6(11)	27.1(3)
N(2)	8166(2)	7712(2)	8995.2(13)	39.3(4)
C(3)	7506(2)	7624(2)	8064.2(15)	36.0(4)
C(4)	7042(3)	7624(2)	9570.1(14)	35.8(4)
C(5)	5711(2)	7491(2)	8958.3(13)	30.4(4)
N(3)	2801(2)	7845.4(13)	5090.0(11)	25.1(3)
N(4)	2122(2)	7851.5(14)	3494.4(11)	28.7(3)
C(6)	2907(2)	7360(2)	4231.1(13)	28.4(4)
C(7)	1483(2)	8704(2)	3887.3(14)	33.4(4)
C(8)	1908(2)	8699(2)	4873.0(14)	31.4(4)
C(11)	2792(2)	6162.0(14)	7023.4(12)	23.4(3)
C(12)	3408(2)	5315(2)	7568.4(14)	28.8(4)
C(13)	2473(3)	4437(2)	7912(2)	36.7(4)
C(14)	917(3)	4404(2)	7726(2)	39.9(5)
C(15)	278(2)	5232(2)	7178(2)	41.4(5)
C(16)	1209(2)	6109(2)	6822.8(15)	32.3(4)
C(21)	3726(2)	9139.4(15)	7093.7(12)	25.0(3)
C(22)	4398(2)	10193(2)	6840.9(15)	33.1(4)
C(23)	3920(3)	11188(2)	7163(2)	42.4(5)
C(24)	2741(3)	11132(2)	7718(2)	43.6(5)
C(25)	2068(3)	10098(2)	7976(2)	40.7(5)
C(26)	2566(2)	9104(2)	7673.5(14)	33.0(4)
C(31)	6019(2)	7226(2)	5794.0(12)	25.3(3)
C(32)	6375(3)	6128(2)	5697(2)	40.7(5)
C(33)	7518(3)	5908(2)	5154(2)	50.3(6)
C(34)	8314(3)	6773(3)	4727(2)	48.3(6)
C(35)	7982(3)	7864(3)	4832(2)	53.1(7)
C(36)	6833(2)	8089(2)	5353(2)	43.4(5)
N(5)	2137(2)	7393.7(13)	1477.5(10)	25.1(3)
S(1)	3233.6(5)	6451.9(4)	1352.0(3)	26.8(1)
S(2)	1715.0(5)	8273.8(4)	660.4(3)	29.0(1)
O(1)	4558(2)	6881.8(13)	927.2(11)	37.3(3)
O(2)	3489(2)	5972.8(13)	2305.3(11)	40.7(3)
O(3)	1360(2)	7741.4(13)	–314.3(10)	38.7(3)
O(4)	523(2)	8832(2)	972.1(14)	57.4(5)
C(1)	2195(3)	5378(2)	541(2)	47.7(6)
C(2)	3330(3)	9285(2)	648(2)	42.1(5)

Tabelle 7
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) von **3b**^a

Sn–C(11)	212.0(2)	N(3)–C(6)	132.9(2)
Sn–C(21)	212.3(2)	C(6)–N(4)	133.7(2)
Sn–C(31)	211.8(2)	N(4)–C(7)	136.1(3)
Sn–N(1)	231.2(2)	C(7)–C(8)	136.0(3)
Sn–N(3)	235.5(2)	C(8)–N(3)	137.7(2)
N(1)–C(3)	132.1(2)	N(5)–S(1)	159.7(2)
C(3)–N(2)	133.1(3)	N(5)–S(2)	158.9(2)
N(2)–C(4)	136.2(3)	S(1)–O(1)	143.6(2)
C(4)–C(5)	134.6(3)	S(1)–O(2)	144.3(2)
C(5)–N(1)	137.7(2)	S(2)–O(3)	145.1(2)
		S(2)–O(4)	143.2(2)
N(1)–Sn–N(3)	170.20(5)	C(5)–N(1)–C(3)	105.7(2)
C(11)–Sn–C(21)	112.30(7)	N(1)–C(3)–N(2)	110.8(2)
C(11)–Sn–C(31)	119.13(7)	C(3)–N(2)–C(4)	107.8(2)
C(21)–Sn–C(31)	128.56(7)	N(2)–C(4)–C(5)	106.4(2)
N(1)–Sn–C(11)	92.41(6)	C(4)–C(5)–N(1)	109.2(2)
N(1)–Sn–C(21)	90.18(6)	C(8)–N(3)–C(6)	105.4(2)
N(1)–Sn–C(31)	87.44(6)	N(3)–C(6)–N(4)	111.2(2)
N(3)–Sn–C(11)	97.33(6)	C(6)–N(4)–C(7)	107.7(2)
N(3)–Sn–C(21)	87.15(6)	N(4)–C(7)–C(8)	106.4(2)
N(3)–Sn–C(31)	86.87(6)	C(7)–C(8)–N(3)	109.3(2)
Sn–N(1)–C(3)	126.56(13)	S(1)–N(5)–S(2)	123.25(9)
Sn–N(1)–C(5)	127.06(13)		
Sn–N(3)–C(6)	126.11(12)	H(4A) ··· N(5)	196
Sn–N(3)–C(8)	127.34(12)	N(4) ··· N(5)	282.8(2)
Sn–C(11)–C(12)	119.51(13)	N(4)–H(4A) ··· N(5)	171
Sn–C(11)–C(16)	121.80(13)	H(2) ··· O(3 ⁱ)	200
Sn–C(21)–C(22)	124.71(14)	N(2) ··· O(3 ⁱ)	287.1(2)
Sn–C(21)–C(26)	116.61(13)	N(2)–H(2) ··· O(3 ⁱ)	170
Sn–C(31)–C(32)	119.99(14)		
Sn–C(31)–C(36)	121.51(14)		

^a Symmetrieoperator: (i) $x + 1, y, z + 1$.

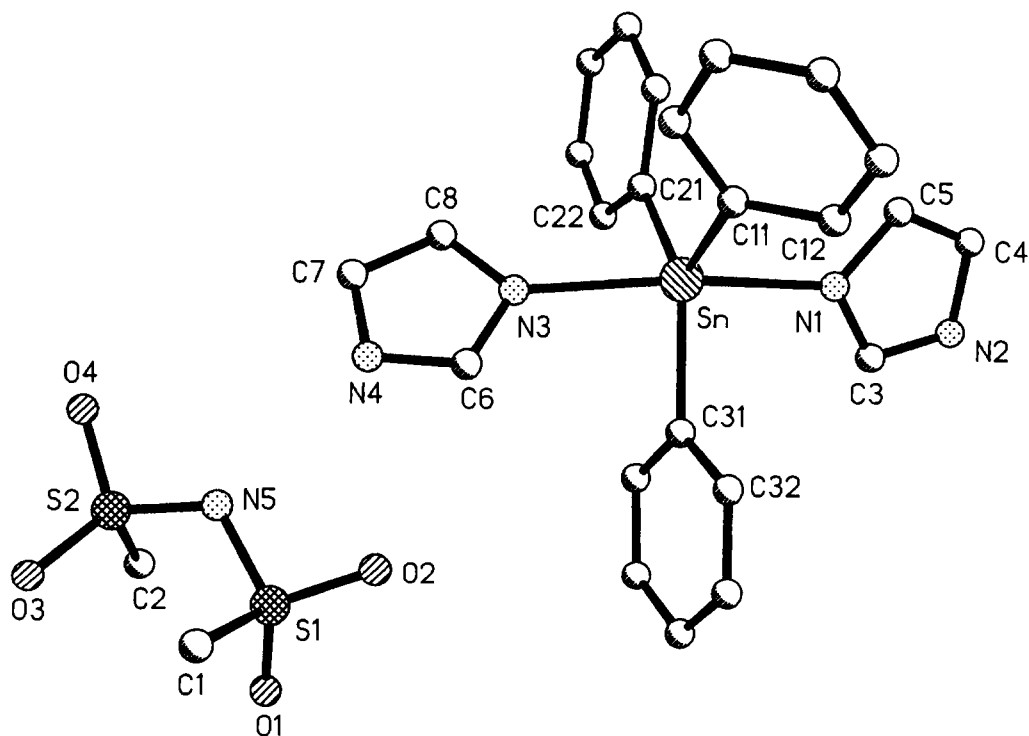


Abb. 3. Formeleinheit von **3b** im Kristall (ohne H-Atome). Radien sind willkürlich.

Komplexen nicht auftritt, während sie in der verwandten Triphenylphosphinoxid-Verbindung **9** im Vergleich zu ungeladenen $[R_3Sn(X)(OPR'_3)]$ -Komplexen deutlich zu beobachten ist [12].

3.3. Verbindung **3b**

Tabelle 6 enthält die Atomkoordinaten, Tabelle 7 ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Abb. 3 zeigt die Ionen mit der Atomnumerierung. Die trigonal-bipyramidale Koordinationsfigur des Zinns ist infolge sterischer Hinderungen innerhalb des Kations und/oder durch die Wirkung der interionischen Wasserstoffbrücken ziemlich stark deformiert. Der axiale N–Sn–N-Winkel beträgt nur 170.2° , zwei C–Sn–C-Winkel weichen mit 112.3° und 128.6° erheblich vom Idealwert 120° ab (C–Sn–C-Winkelsumme jedoch 360.0°), die N–Sn–C-Winkel variieren von 86.9° bis 97.3° . Auffällig sind ferner die nichtidealen Sn–C–C-Winkel von 116.6° und 124.7° am *ipso*-Kohlenstoff C(21). Hingegen liegen die vier Sn–N–C-Winkel im engen Bereich von 126.1° bis 127.3° . Die Donoratome N(1) und N(3) sind mit Bindungswinkelsummen von 359.3° und 358.9° annähernd planar koordiniert; ihre Abstände zur jeweiligen SnC_2 -Ebene betragen 7.4 und 10.0 pm. Die inneren Bindungslängen und -winkel der essentiell planaren Heterocyclen unterscheiden sich nicht wesentlich von

denen in anderen Organozinn-Imidazol-Komplexen [24,25]. Die Phenylringe mit den *ipso*-Atomen C(11), C(21) und C(31) bilden mit der äquatorialen SnC_3 -Ebene Diederwinkel von 54.5° , 5.7° und 11.6° .

Die Sn–N-Abstände sind mit 231.2(2) und 235.5(2) pm unterschiedlich lang. Eine ähnliche Diskrepanz der axialen Sn–N-Bindungslängen ist in den ionischen Komplexen $[Me_3Sn(NH_3)_2][(MeSO_2)_2N]$ (Sn–N 232.8, 238.3 pm) [15] und $[^cHex_3Sn(NCMe)_2][SbF_6]$ (Sn–N 237.4, 247.2 pm) [9] zu beobachten (ausführliche Diskussion in Lit. [15]). Ein Vergleich mit der Sn–N-Bindungslänge in ungeladenen Komplexen des Typs $[R_3Sn(X)(Him)]$ ist nicht möglich, da derartige Strukturen nicht bekannt sind. Besser untersucht sind Diorganozinn-Verbindungen $[R_2Sn(X)_2(L)_2]$, in deren all-*trans*-oktaedrischen und zentrosymmetrischen Molekülstrukturen Sn–N-Abstände auftreten, die denen in **3b** vergleichbar sind (R/X/L = Me/Cl/Him, 231.2 [24]; $^cHex/Br/Him$, 237 und 239 für zwei unabhängige Moleküle [25]; Me/Cl/2-Chlorimidazol, 238.0 [26]; Me/Cl/N-Methylimidazol, 232.9 pm [27]).

In der Kristallpackung von **3b** sind alternierende Kationen und Anionen über Wasserstoffbrücken in [101]-Richtung assoziiert (Abb. 4; geometrische Parameter der H-Brücken in Tabelle 7). Die nahezu linearen Brücken gehen von den NH-Gruppen der Imidazol-Liganden aus und werden vom Stickstoff- und einem

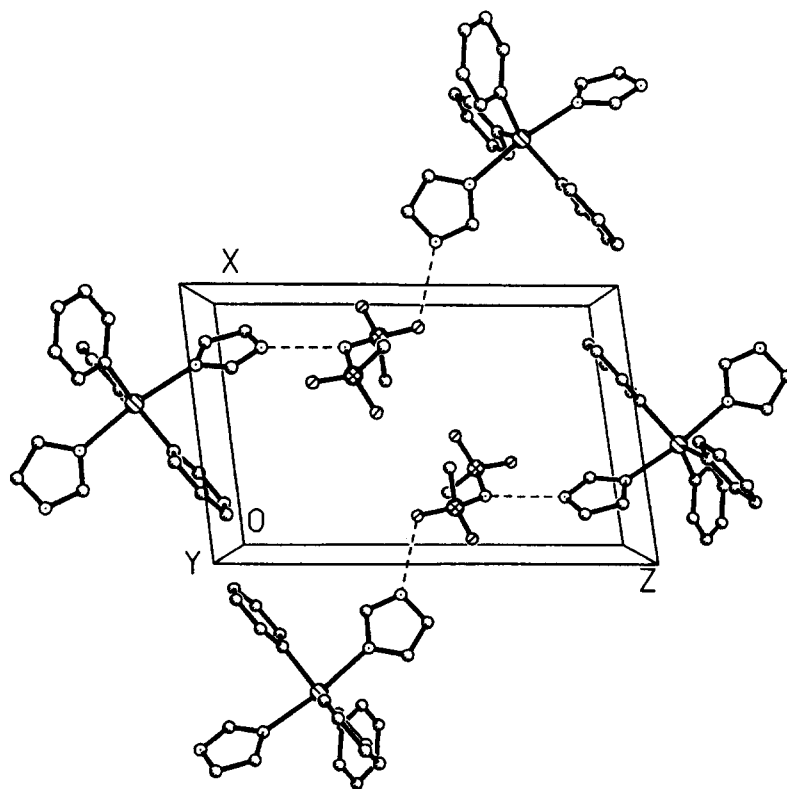
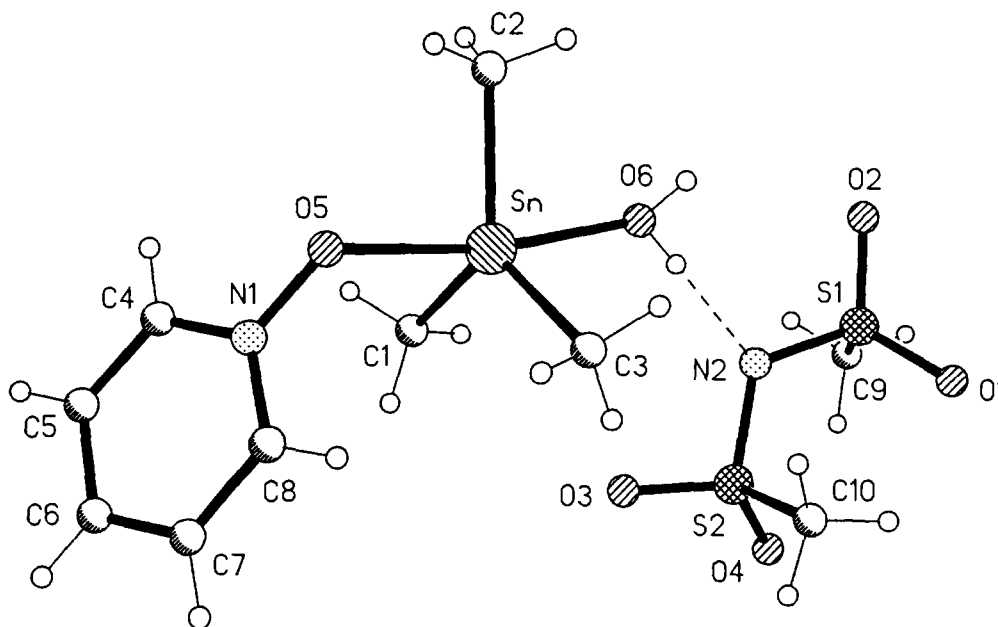


Abb. 4. Packungsbild von **3b** mit Blickrichtung parallel zur *b*-Achse. Wasserstoffbrücken (siehe Tabelle 7) sind durch gebrochene Linien dargestellt.

Abb. 5. Formeleinheit von **6** im Kristall. Radien sind willkürlich.

Sauerstoffatom des Anions akzeptiert. Ein Vergleich mit den völlig diskreten Anionen in **1b** (Tabelle 3) und **2a** (Tabelle 5) läßt einen signifikanten Einfluß der H-Brücken auf die Bindungsparameter des Dimesylamid-Anions erkennen. So ist infolge der Akzeptorfunktion des Stickstoffs der S–N–S-Winkel in **3b** auf 123.3° gegenüber 120.3° in **1b** und 121.2° in **2a** aufgeweitet

und nähert sich den S–N–S-Winkeln von 125.4° und 126.4° in zwei Modifikationen der konjugierten Säure H–N(SO₂Me)₂ [28]. Ferner ist der S–O-Abstand des Akzeptoratoms O(3) mit 145.1 pm etwas größer als die S–O-Abstände in **1b** und **2a** und die übrigen S–O-Abstände in **3b** (alle im Bereich 143.1 bis 144.8 pm mit einem Gesamtmittelwert von 144.0 pm). Die Dehnung

Tabelle 8

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Verbindung **6**, $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Sn	5551.4(1)	2600.1(1)	7155.9(1)	18.6(1)
C(1)	4978(3)	2349(2)	5532(2)	27.8(4)
C(2)	4133(2)	4130(2)	8161(2)	25.3(4)
C(3)	7722(2)	1249(2)	7785(2)	28.9(4)
C(4)	2329(2)	327(2)	8214(2)	26.1(4)
N(1)	3727(2)	151(2)	8538(2)	19.7(3)
O(5)	3915(2)	1208.1(14)	8798.0(14)	24.4(3)
O(6)	6909(2)	4282.2(15)	5614(2)	25.0(3)
C(5)	2093(3)	–744(2)	7960(2)	28.9(4)
C(6)	3293(3)	–1992(2)	8021(2)	26.6(4)
C(7)	4706(2)	–2139(2)	8360(2)	26.7(4)
C(8)	4909(2)	–1054(2)	8622(2)	24.1(4)
S(1)	10488.7(5)	5294.9(5)	2675.7(5)	20.1(1)
S(2)	10320.4(6)	2538.8(5)	3273.5(5)	22.1(1)
O(1)	12175(2)	4745(2)	2791(2)	28.3(3)
O(2)	9549(2)	6420.1(15)	3245(2)	29.9(3)
O(3)	8997(2)	1855(2)	3810(2)	37.5(4)
O(4)	11328(2)	2539(2)	1902(2)	33.3(3)
C(9)	10550(3)	5966(3)	879(2)	36.4(5)
C(10)	11579(3)	1670(2)	4468(2)	28.4(4)
N(2)	9498(2)	4103(2)	3364(2)	20.5(3)

Tabelle 9

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (grad) von **6**^a

Sn–C(1)	211.7(2)	C(6)–C(7)	138.1(3)
Sn–C(2)	212.1(2)	C(7)–C(8)	137.6(3)
Sn–C(3)	212.4(2)	C(8)–N(1)	134.6(3)
Sn–O(6)	227.4(2)	N(2)–S(1)	158.8(2)
Sn–O(5)	225.7(2)	N(2)–S(2)	160.1(2)
O(5)–N(1)	133.9(2)	S(1)–O(1)	145.3(2)
N(1)–C(4)	134.9(3)	S(1)–O(2)	143.8(2)
C(4)–C(5)	137.3(3)	S(2)–O(3)	143.9(2)
C(5)–C(6)	138.5(3)	S(2)–O(4)	144.3(2)
O(5)–Sn–O(6)	171.06(5)	C(8)–N(1)–C(4)	121.9(2)
C(1)–Sn–C(2)	124.44(9)	N(1)–C(4)–C(5)	119.6(2)
C(1)–Sn–C(3)	117.38(9)	C(4)–C(5)–C(6)	120.0(2)
C(2)–Sn–C(3)	118.17(9)	C(5)–C(6)–C(7)	118.9(2)
O(5)–Sn–C(1)	91.27(7)	C(6)–C(7)–C(8)	120.0(2)
O(5)–Sn–C(2)	85.22(7)	C(7)–C(8)–N(1)	119.7(2)
O(5)–Sn–C(3)	94.91(8)	S(1)–N(2)–S(2)	121.80(10)
O(6)–Sn–C(1)	92.01(7)	H(O1)···N(2)	191
O(6)–Sn–C(2)	86.06(7)	O(6)···N(2)	274.5(2)
O(6)–Sn–C(3)	90.96(8)	O(6)–H(O1)···N(2)	177
Sn–O(5)–N(1)	119.41(11)	H(O2)···O(1 ⁱ)	195
O(5)–N(1)–C(4)	118.2(2)	O(6)···O(1 ⁱ)	277.4(2)
O(5)–N(1)–C(8)	119.9(2)	O(6)–H(O2)···O(1 ⁱ)	174

^a Symmetrieoperator: (i) $-x + 2, -y + 1, -z + 1$.

der S–O(3)-Bindung wird im übrigen von einer kompensierenden Verkürzung der ihr benachbarten S–N-Bindung begleitet.

3.4. Verbindung **6**

Dieser ionische Komplex ist insofern neuartig, als eine trigonal-planare R_3Sn^+ -Baugruppe nicht durch zwei gleiche, sondern durch unterschiedliche Neutralliganden zur trigonalen Bipyramide ergänzt wird (Abb. 5). Verwandte Komplexe mit aufgeklärter Struktur gehören einerseits zur Klasse der ungeladenen Moleküle $[R_3Sn(X)(L)]$ mit X = koordinierendes Anion und L = H_2O [29–34] oder L = Pyridin-*N*-oxid [35–37], 2,6-Dimethylpyridin-*N*-oxid [38] beziehungsweise Chinolin-*N*-oxid [39], andererseits zur Klasse der ionischen Di-aquakomplexe $[R_3Sn(H_2O)_2][X]$ [11,14]; Strukturen von Verbindungen des komplementären Typs $[R_3Sn(N-oxid)_2][X]$ sind noch nicht beschrieben.

Die Atomkoordinaten von **6** finden sich in Tabelle 8, wichtige Bindungslängen und -winkel in Tabelle 9. Die trigonale Bipyramide des Kations weicht merklich von der idealen Geometrie ab. Die Verzerrung betrifft insbesondere die C–Sn–C-Winkel, deren Summe jedoch 360.0° beträgt, und den axialen O–Sn–O-Winkel (171.1° statt 180.0°). Die O–Sn–C-Winkel liegen im Bereich von 85.2 bis 94.9° .

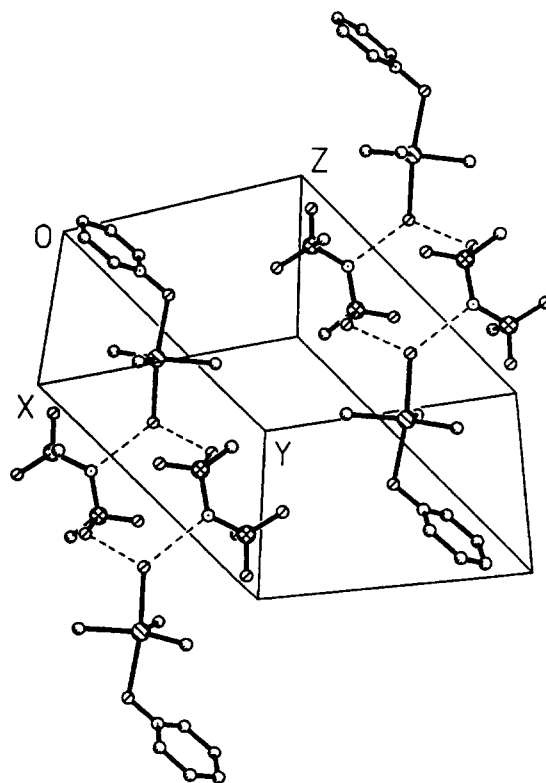


Abb. 6. Packungsbild von **6** (ohne H-Atome) mit Blickrichtung etwa parallel zur Raumdiagonalen $[1\bar{1}1]$ der Elementarzelle. Wasserstoffbrücken (siehe Tabelle 9) sind durch gebrochene Linien dargestellt.

Die Zinn-Sauerstoff-Abstände sind mit Sn–OH₂ 227.4(2) und Sn–Opy 225.7(2) pm annähernd gleich groß. Der erstere ähnelt den analogen Abständen im ionischen Komplex [Me₃Sn(H₂O)₂][(MeSO₂)₂N] (227.5 und 230.1 pm) [14]. Eine vergleichbar kurze Sn–OH₂-Bindung von 230 pm findet sich auch im nichtionischen Komplex [Me₃Sn(PhSO₃)(H₂O)], wo allerdings der Sn–O(S)-Abstand zum anionischen Liganden mit 237 pm recht lang ist [30]. Die gleiche kompensatorische Korrelation zwischen axialen Sn–O-Abständen erkennt man in den Molekülkomplexen [Me₃Sn(ONO₂)(H₂O)] mit Sn–OH₂ 247 und Sn–ONO₂ 222 pm [29] sowie [Me₃Sn(2-pyridylcarboxylat)(H₂O)] mit Sn–OH₂ 243 und Sn–O(C) 219 pm (Mittelwerte für vier unabhängige Moleküle) [31]. Der Sn–Opy-Abstand in **6** (225.7 pm) entspricht ungefähr dem im ungeladenen Komplex [Ph₃Sn(ONO₂)(pyO)] (Sn–Opy 222.7, Sn–ONO₂ 224.5 pm) [35]. Im analogen [Ph₃Sn(NCO)(pyO)] hingegen steht dem erheblich längeren Sn–Opy-Abstand (235.5 pm) wiederum eine sehr kurze Sn–N-Bindung (216.9 pm) gegenüber [37]. Die Sn–O–N(py)-Winkel in **6** und in den beiden letztgenannten Komplexen liegen einheitlich im engen Bereich von 119.5° ± 1°.

In der Kristallpackung von **6** sind je zwei Kationen und Anionen über annähernd lineare Wasserstoffbrücken zu zentrosymmetrischen Doppel-Ionenpaaren assoziiert (Abb. 6). Die beiden kristallographisch unabhängigen H-Brücken (Abstände und Winkel in Tabelle 9) verknüpfen das Wassermolekül des Kations mit dem Stickstoffatom und einem Sauerstoffatom zweier verschiedener Anionen. So entsteht ein zwölfgliedriger Ring, dessen Mittelpunkt sich auf einem Inversionszentrum befindet. Die H-Brücken üben einen ähnlichen Einfluß auf die Bindungsparameter des Anions aus, wie er oben für **3b** beschrieben ist (S–N–S-Winkel 121.8°, S–O-Abstand des H-akzeptierenden Sauerstoffs 145.3 pm, sonstige S–O-Abstände ≤ 144.3 pm, S–N-Abstand in Nachbarschaft zur S–O-Akzeptorgruppe 158.8 pm gegenüber 160.1 pm für die entferntere S–N-Bindung).

4. Experimenteller Teil

Die Synthese der Ausgangssubstanzen R₃SnN(SO₂Me)₂ mit R = Me [40] oder Ph [41] ist anderweitig beschrieben. ¹H-NMR-Spektren (200 MHz, CD₃CN, Restprotonen als innerer Standard): Bruker AC 200. Schmelzpunkte (nicht korr.): Gerät 530 der Firma Büchi. Elementaranalysen: analytischer Gaschromatograph der Firma Carlo Erba.

4.1. Darstellung der Verbindungen

4.1.1. Bis(hexamethylphosphorsäuretriamid)trimethylzinn(IV)-dimesylamid (**1a**)

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit löst man Me₃SnN(SO₂Me)₂ (1.50 g, 4.45 mmol) in frisch destilliertem

HMPA (1.55 ml, 8.90 mmol) und rührt 5 h bei Raumtemperatur. Die stark zur Unterkühlung neigende Substanz bleibt vorerst flüssig. Nach Zusatz von etwas Petrolether und Abziehen desselben im Feinvakuum verbleibt ein farbloser Feststoff; Fp. 55°C; Zersetzung bei Umkristallisationsversuchen.

δ(H): 0.52 (9 H, s, ²J(¹H–¹¹⁹Sn) 72.2 Hz, ²J(¹H–¹¹⁷Sn) 69.1 Hz, MeSn); 2.57 (36 H, d, ³J(¹H–³¹P) 9.7 Hz, MeN); 2.79 (6 H, s, MeS). δ(³¹P) (CD₃CN): 25.30 (s). Elementaranalyse: Gef. C, 29.36; H, 7.61; N, 14.20; S, 9.18. C₁₇H₅₁N₇O₆P₂S₂Sn (694.43) ber.: C, 29.40; H, 7.40; N, 14.12; S, 9.23%.

4.1.2. Bis(hexamethylphosphorsäuretriamid)triphenylzinn(IV)-dimesylamid (**1b**)

Zu einer Lösung von Ph₃SnN(SO₂Me)₂ (2.00 g, 3.83 mmol) in Acetonitril (40 ml) tropft man die stöchiometrische Menge von frisch destilliertem HMPA (1.37 g, 7.66 mmol). Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens bei vermindertem Druck abgezogen, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Das Rohprodukt wird aus Dichlormethan + Petrolether (1/3) umkristallisiert. Ausbeute 2.29 g (68%); Fp. 124°C; löslich in Wasser, Aceton, Acetonitril und Dichlormethan, unlöslich in Diethylether und Petrolether.

δ(H): 2.26 (36 H, d, ³J(¹H–³¹P) 9.2 Hz, MeN); 2.78 (6 H, s, MeS); 7.46–7.49 und 7.74–7.78 (9 H + 6 H, H_{ar}). δ(³¹P)(CD₃CN): 25.67 (s). Elementaranalyse: Gef.: C, 43.64; H, 6.61; N, 11.03. C₃₂H₅₇N₇O₆P₂S₂Sn (880.64) ber.: C, 43.64; H, 6.52; N, 11.13%.

4.1.3. Trimethyl-bis(triphenylarsinoxid)zinn(IV)-dimesylamid (**2a**)

Zu einer Lösung von Me₃SnN(SO₂Me)₂ (0.58 g, 1.7 mmol) in Acetonitril (15 ml) tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von Ph₃AsO (1.1 g, 3.4 mmol) im gleichen Solvens (10 ml) und rührt 5 h unter trockenem N₂. Der nach Abziehen des Lösemittels zurückbleibende Feststoff wird in MeCN aufgenommen, die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Et₂O versetzt und bei –30°C zur Kristallisation belassen. Ausbeute 1.15 g (69%); Fp. 181°C.

δ(H): 0.27 (9 H, s, ²J(¹H–¹¹⁹Sn) 71.1 Hz, ²J(¹H–¹¹⁷Sn) 68.1 Hz, MeSn); 2.78 (6 H, s, MeS); 7.4–7.9 (30 H, H_{ar}). Elementaranalyse: Gef.: C, 50.22; H, 4.61; N, 1.50; S, 6.66. C₄₁H₄₅As₂NO₆S₂Sn (980.50) ber.: C, 50.22; H, 4.63; N, 1.43; S, 6.54%.

4.1.4. Triphenyl-bis(triphenylarsinoxid)zinn(IV)-dimesylamid (**2b**)

Analog zu **2a** aus Ph₃SnN(SO₂Me)₂ (0.76 g, 1.45 mmol, in 20 ml MeCN) und Ph₃AsO (0.94 g, 2.9 mmol, in 15 ml MeCN); Umkristallisation aus MeCN (50°C → Raumtemperatur). Ausbeute 1.49 g (87%); Fp. 195–198°C; gut löslich in Aceton und MeCN, unlöslich in Diethylether und Petrolether.

$\delta(\text{H})$: 2.80 (6 H, s, MeS); 7.0–7.8 (45 H, H_{ar}). Elementaranalyse: Gef.: C, 57.68; H, 4.40; N, 1.20; S, 5.50. $\text{C}_{56}\text{H}_{51}\text{As}_2\text{NO}_6\text{S}_2\text{Sn}$ (1166.71) ber.: C, 57.65; H, 4.41; N, 1.20; S, 5.50%.

4.1.5. Di(imidazol- N^3)trimethylzinn(IV)-dimesylamid (3a)

Zu einer Lösung von $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (4.18 g, 12.4 mmol) in Acetonitril (20 ml) wird bei Raumtemperatur die im gleichen Solvens (20 ml) gelöste stöchiometrische Menge Imidazol (1.69 g, 24.8 mmol) getropft. Die klare Lösung wird vom Solvens befreit, wobei ein farbloses Öl zurückbleibt. Dieses wird mit Toluol überschichtet und bei -30°C zur Kristallisation belassen (ca. zwei Wochen). Ausbeute 5.03 g (86%); Fp. $75\text{--}78^\circ\text{C}$; gut löslich in MeCN, Aceton, CH_2Cl_2 und Wasser, unlöslich in Benzol, Toluol und Petrolether.

$\delta(\text{H})$: 0.65 (9 H, s, $^2J(^1\text{H}\text{--}^{119}\text{Sn})$ 70.3 Hz, $^2J(^1\text{H}\text{--}^{117}\text{Sn})$ 67.4 Hz, MeSn); 2.91 (6 H, s, MeS); 7.15 und 7.94 (4 H + 2 H, CH von Him); 10.11 (2 H, s, NH). Elementaranalyse: Gef.: C, 27.99; H, 4.92; N, 14.89; S, 13.73. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ (472.17) ber.: C, 27.98; H, 4.91; N, 14.83; S, 13.58%.

4.1.6. Di(imidazol- N^3)triphenylzinn(IV)-dimesylamid (3b)

Zu einer Suspension von $\text{Ph}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (3.18 g, 6.09 mmol) in MeCN (10 ml) tropft man bei 50°C unter Rühren die Lösung von Imidazol im gleichen Solvens (0.83 g, 12.18 mmol, 20 ml MeCN). Die Mischung wird nach kurzer Zeit klar. Nach Abziehen des MeCN bleibt ein hochviskoses farbloses Öl zurück, das nach Überschichten mit Toluol und Behandlung im Ultraschallbad kristallisiert. Ausbeute nach Umkristallisation aus MeCN + Toluol (1/4): 2.90 g (72%); Fp. 132°C ; luftbeständig; gut löslich in MeCN, Aceton, CH_2Cl_2 und Wasser, unlöslich in Toluol und Petrolether.

$\delta(\text{H})$: 2.77 (6 H, s, MeS); 7.41–7.85 (21 H, Ph und CH von Him); 13.19 (2 H, s, NH). Elementaranalyse: Gef.: C, 46.00; H, 4.40; N, 10.38; S, 10.00. $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ (658.39) ber.: C, 47.43; H, 4.44; N, 10.64; S, 9.74%.

4.1.7. Bis(4-dimethylaminopyridin)trimethylzinn(IV)-dimesylamid (4a)

Eine Lösung von $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (3.94 g, 11.73 mmol) in MeCN (30 ml) wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit zwei Äquivalenten DMAP (2.86 g, 23.45 mmol) in MeCN (20 ml) versetzt. Nach Entfernen des Solvens wird aus CH_2Cl_2 + Petrolether umkristallisiert. Feine Nadeln; Ausbeute 4.53 g (67%); Fp. $116\text{--}119^\circ\text{C}$; gut löslich in MeCN und CH_2Cl_2 , mäßig in Toluol, unlöslich in Petrolether.

$\delta(\text{H})$: 0.68 (9 H, s, $^2J(^1\text{H}\text{--}^{117/119}\text{Sn})$ 67.1 Hz, MeSn); 2.81 (6 H, s, MeS); 3.04 (12 H, s, MeN); 6.69 (4 H, d,

H_β von DMAP); 7.99 (4 H, d, H_α von DMAP). Elementaranalyse: Gef.: C, 39.13; H, 6.13; N, 12.01; S, 11.17. $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ (580.36) ber.: C, 39.32; H, 6.08; N, 12.07; S, 11.05%.

4.1.8. Bis(4-dimethylaminopyridin)triphenylzinn(IV)-dimesylamid (4b)

Zu einer Suspension von $\text{Ph}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (2.23 g, 4.27 mmol) in MeCN (30 ml) tropft man DMAP in MeCN (1.04 g, 8.54 mmol, 20 ml Solvens). Nach kurzem Erhitzen unter Rückfluß entsteht eine klare Lösung. Bei -30°C bilden sich im Verlauf von 12 h farblose Kristalle. Sie werden isoliert und aus warmem Toluol + MeCN (10/1) umkristallisiert. Ausbeute 2.83 g (86%); Fp. 174°C ; löslich in MeCN, wenig löslich in CH_2Cl_2 , unlöslich in Toluol und Petrolether.

$\delta(\text{H})$: 2.80 (6 H, s, MeS); 2.93 (12 H, s, MeN); 6.43 (4 H, d, H_β von HMPA); 7.47–7.50 (15 H, Ph); 7.70 (4 H, d, H_α von DMAP). Elementaranalyse: Gef.: C, 53.22; H, 5.34; N, 9.11; S, 8.36. $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ (766.57) ber.: C, 53.27; H, 5.39; N, 9.14; S, 8.37%.

4.1.9. (Dimesylamido)trimethyl(pyridin- N -oxid)zinn(IV) (5a)

Zur Suspension von $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ in MeCN (4.63 g, 13.78 mmol, 15 ml Solvens) tropft man die äquimolare Menge Pyridin- N -oxid in MeCN (1.31 g, 13.78 mmol, 20 ml), wobei eine klare Lösung entsteht. Nach Abtreiben des Lösemittels verbleibt ein farbloses Öl, das beim Digerieren mit Toluol im Ultraschallbad zu einem Feststoff erstarrt. Ausbeute nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 + Petrolether: 5.34 g (90%); Fp. 88°C ; feuchtigkeitsempfindlich (zerfließt an der Luft); sehr gut löslich in MeCN und CH_2Cl_2 , unlöslich in Toluol and Petrolether.

$\delta(\text{H})$: 0.56 (9 H, s, $^2J(^1\text{H}\text{--}^{119}\text{Sn})$ 68.3 Hz, $^2J(^1\text{H}\text{--}^{117}\text{Sn})$ 65.3 Hz, MeSn); 2.89 (6 H, s, MeS); 7.65–7.72, 7.87–7.96 und 8.28–8.32 (2 H + 1 H + 2 H, pyO). Elementaranalyse: Gef.: C, 27.78; H, 4.81; N, 6.43; S, 14.71. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2\text{Sn}$ (431.12) ber.: C, 27.86; H, 4.68; N, 6.50; S, 14.88%.

4.1.10. (Dimesylamido)triphenyl(pyridin- N -oxid)zinn(IV) (5b)

Zur Suspension von $\text{Ph}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ in MeCN (3.75 g, 7.18 mmol, 20 ml) wird bei 50°C unter Rühren Pyridin- N -oxid in MeCN (0.68 g, 7.18 mmol, 10 ml) getropft. Der Festkörper geht in Lösung. Nach Abziehen des Solvens bleibt ein zähes Öl zurück, das sich im dynamischen Feinvakuum aufbläht und nach einiger Zeit erstarrt. (Alternative: Das Öl wird mit einigen ml MeCN versetzt und durch Überschichten mit Toluol zur Kristallisation gebracht.) Zur Umkristallisation wird die Suspension der Substanz in Toluol bei 100°C bis zur vollständigen Auflösung mit MeCN versetzt (Toluol + MeCN ca. 10/1); beim Abkühlen kristallisiert der

Komplex aus. Ausbeute 3.79 g (86%); Fp. 184°C; sehr gut löslich in MeCN, CH₂Cl₂ und Wasser, wenig löslich in Toluol, unlöslich in Petrolether.

$\delta(\text{H})$: 2.82 (6 H, s, MeS); 7.27–7.75 (20 H, Ph + pyO). Elementaranalyse: Gef.: C, 48.88; H, 4.33; N, 4.54; S, 10.43. C₂₅H₂₆N₂O₅S₂Sn (617.34) ber.: C, 48.64; H, 4.25; N, 4.54; S, 10.39%.

4.1.11. (Aqua)trimethyl(pyridin-N-oxid)zinn(IV)-dimesylamid (6)

Zu einer Lösung von **5a** in MeCN (3.89 g, 9.0 mmol, 50 ml) gibt man die äquimolare Menge entionisiertes Wasser (0.16 ml, 9.0 mmol). Nach Abziehen des Solvens bleibt ein zähes Öl zurück, das durch Aufnehmen in CH₂Cl₂ und Zugabe von Petrolether zur Kristallisation gebracht wird. Ausbeute 3.34 g (83%); Fp. 102–105°C; farblose luftbeständige Kristalle; löslich in MeCN, CH₂Cl₂ und Wasser, unlöslich in Toluol und Petrolether.

$\delta(\text{H})$: 0.56 (9 H, s, ²J(¹H–¹¹⁹Sn) 68.5 Hz, ²J(¹H–¹¹⁷Sn) 65.5 Hz, MeSn); 2.89 (6 H, s, MeS); 4.92 (2 H, s breit, H₂O); 7.67–7.76, 7.89–7.98 und 8.29–8.35 (2H + 1 H + 2 H, pyO). Elementaranalyse: Gef.: C, 26.26; H, 4.95; N, 6.08; S, 14.35. C₁₀H₂₂N₂O₆S₂Sn (449.13) ber.: C, 26.74; H, 4.94; N, 6.24; S, 14.28%.

4.2. Röntgenstrukturanalysen

4.2.1. Datensammlung und -reduktion

Die Einkristalle wurden wie folgt erhalten: **1b** und **6** aus CH₂Cl₂ + Petrolether mit der Diffusionsmethode; **2a** aus MeCN + Et₂O bei –30°C; **3b** durch Abkühlen (80 → 25°C) einer Lösung in MeCN + Toluol (1/4). Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (**1b** und **2a**, Stoe Typ STADI-4; **3b** und **6**, Siemens Typ R3; jeweils mit Siemens LT-2-Tiefemperaturzusatz). Intensitäten wurden mit monochromatisierter Mo K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) gemessen. Die Gitterkonstanten wurden für **1b** und **2a** aus $\pm\omega$ -Werten, für **3b** und **6** aus Diffraktometerwinkeln von ca. 50 Reflexen im 2 θ -Bereich 20°–23° verfeinert. Für **2a**, **3b** und **6** wurde eine Absorptionskorrektur mittels ψ -Scans durchgeführt.

4.2.2. Strukturlösung und -verfeinerung

Die Strukturen wurden mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop auf F^2 verfeinert (Programm SHELXL-93, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen). Wasserstoffatome wurden wie folgt berücksichtigt: Wasser-H frei, starre Methylgruppen, sonstige mit Riding-Modell. Die Gewichtsschemata waren von der Form $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. Für **6** wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt, wobei $F_{\text{korrt}} = F/[1 + 0.001 x F^2 \lambda^3 / \sin 2\theta]^{0.25}$; der verfeinerte Wert von x betrug 0.0095(6).

Vollständige Einzelheiten wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Hinterlegungsnummern CSD 401053 (**1b**), CSD 40154 (**2a**), CSD 40155 (**3b**) beziehungsweise CSD 40156 (**6**) angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln und Herrn A. Weinkauff für technische Assistenz bei den Röntgenstrukturanalysen.

Literatur

- [1] I. Lange, P.G. Jones und A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621** (1995) 476.
- [2] V.G. Kumar Das und W. Kitching, *J. Organomet. Chem.*, **10** (1967) 59.
- [3] W. Kitching, V.G. Kumar Das und C.J. Moore, *J. Organomet. Chem.*, **22** (1970) 399.
- [4] V.G. Kumar Das, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **9** (1973) 155.
- [5] V.G. Kumar Das, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38** (1976) 1241.
- [6] T.S. Basu Baul, D. Dey, D.D. Mishra, W.L. Basaiawmoit und E. Rivaola, *J. Organomet. Chem.*, **447** (1993) 9.
- [7] D. Dey, T.S. Basu Baul und E. Rivaola, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66** (1993) 1556.
- [8] D. Dey, T.S. Basu Baul und E. Rivaola, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23** (1993) 1285.
- [9] W.H. Nugent, R.J. McKinney und R.L. Harlow, *Organometallics*, **3** (1984) 1315.
- [10] E. García Martínez, A. Sánchez González, J.S. Casas, J. Sordo, U. Castellato und R. Graziani, *Inorg. Chim. Acta*, **191** (1992) 75.
- [11] A.G. Davies, J.P. Goddard, M.B. Hursthouse und N.P.C. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1873.
- [12] I. Lange, J. Krahl, P.G. Jones und A. Blaschette, *J. Organomet. Chem.*, **474** (1994) 97; dort weitere Literaturhinweise.
- [13] A. Vij, S. Singh und R.D. Verma, *J. Fluorine Chem.*, **58** (1992) 43.
- [14] A. Blaschette, D. Schomburg und E. Wieland, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **571** (1989) 75.
- [15] A. Blaschette, I. Hoppel, J. Krahl, E. Wieland, P.G. Jones und A. Sebald, *J. Organomet. Chem.*, **437** (1992) 279.
- [16] I. Lange, *Dissertation*, TU Braunschweig, 1994.
- [17] A. Wirth, *Diplomarbeit*, TU Braunschweig, 1994.
- [18] A. Blaschette, T. Hamann, A. Michalides und P.G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, **456** (1993) 49; dort Tabelle 6.
- [19] L.A. Aslanov, V.M. Attiya, V.M. Ionov, A.B. Permin und V.S. Petrosyan, *Zh. Strukt. Khim.*, **18** (1977) 1113; *J. Struct. Chem.*, **18** (1977) 884.
- [20] N.W. Kong, C. Wei, V.G. Kumar Das und R.J. Butcher, *J. Organomet. Chem.*, **361** (1989) 53.
- [21] L.J. Pazdernik und F. Rochon, *Acta Crystallogr. A*, **31** (1975) S 132.
- [22] M. Nardelli, C. Pelizzi und G. Pelizzi, *J. Organomet. Chem.*, **125** (1977) 161.
- [23] S.W. Ng und V.G. Kumar Das, *Acta Crystallogr. C*, **49** (1993) 758.

- [24] E. García Martínez, A. Sánchez González, A. Macías, M.V. Castaño, J.S. Casas und J. Sordo, *J. Organomet. Chem.*, **385** (1990) 329.
- [25] G. Bandoli, A. Dolmella, V. Peruzzo und G. Plazzogna, *J. Organomet. Chem.*, **452** (1993) 47.
- [26] U. Casellato, R. Graziani und A. Sánchez González, *Acta Crystallogr. C*, **48** (1992) 2125.
- [27] R. Bardi, A. Plazzesi, R. Ettore und G. Piazzogna, *J. Organomet. Chem.*, **270** (1984) 171.
- [28] A. Blaschette, P.G. Jones, K. Linoh, I. Lange, M. Nèveke, D. Henschel, A. Chrapkowski und D. Schomburg, *Z. Naturforsch., B*, **49** (1994) 999.
- [29] R.E. Drew und F.W.B. Einstein, *Acta Crystallogr. B*, **28** (1972) 345.
- [30] P.G. Harrison, R.C. Phillips und J.A. Richards, *J. Organomet. Chem.*, **114** (1976) 47.
- [31] P.G. Harrison und R.C. Phillips, *J. Organomet. Chem.*, **182** (1979) 37.
- [32] E.V. Chuprunov, S.A. Gromilov, N.E. Stolyarova, T.N. Tarkhova und N.V. Belov, *Kristallografiya*, **27** (1982) 1108.
- [33] L. Prasad und F.E. Smith, *Acta Crystallogr. B*, **38** (1982) 1815.
- [34] D. Britton und Y.M. Chow, *Acta Crystallogr. C*, **39** (1983) 1539.
- [35] C. Pelizzi, G. Pelizzi und P. Tarasconi, *J. Organomet. Chem.*, **124** (1977) 151.
- [36] G. Pelizzi, *Inorg. Chim. Acta*, **24** (1977) L 31.
- [37] I. Wharf, L. Piehler, B.M. Sailofsky, M. Onyszchuk und M.G. Simard, *Can. J. Chem.*, **65** (1987) 639.
- [38] A.L. Rheingold, S.W. Ng und J.J. Zuckerman, *Organometallics*, **3** (1984) 233.
- [39] V.G. Kumar Das, Y.C. Keong, S.W. Ng, C. Wei und T.C.W. Mak, *J. Organomet. Chem.*, **311** (1986) 289.
- [40] A. Blaschette, D. Schomburg und E. Wieland, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **566** (1988) 103.
- [41] A. Blaschette, I. Lange, J. Krahl, D. Koch und P.G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, **467** (1994) 169.