

METALLORGANISCHE DIAZOALKANE

XVII *. 1,3-DIPOLARE CYCLOADDITIONEN VON HETEROMETALLDIAZOALKANEN: UNTERSUCHUNGEN ZUR METALLOTROPIE IN ORGANOMETALL-ISO-PYRAZOLEN UND DIE KRISTALLSTRUKTUR EINES N-(TRIMETHYLSTANNYL)DIMETHYLARSEN[BIS-CARBOXYMETHOXY]- PYRAZOLS

MATTHIAS BIRKHAHN, RÜDIGER HOHLFELD, WERNER MASSA, ROLAND
 SCHMIDT und JÖRG LORBERTH *

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, D-3550 Marburg/Lahn, Hans-Meerwein-Allee,
 Lahnberge (B.R.D.)*

(Eingegangen den 12. Oktober 1979)

Summary

Heterometal-diazoalkanes $\text{Me}_3\text{Si}(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$ and $\text{Me}_2\text{As}(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$ ($\text{L}_n\text{M} = \text{Me}_3\text{Sn}, \text{Me}_3\text{Pb}$) react in a 1,3-dipolar cycloaddition (Huisgenreaction) with $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ forming organometallic substituted isopyrazols which isomerize spontaneously to the more stable pyrazoles by metallotropic rearrangements of methylmetal groups from carbon to nitrogen atoms: (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn , ^{207}Pb) NMR and ^{119}Sn -Mössbauer data support the concept of carbon-to-nitrogen group migration. The structure of *N*-(trimethylstannyl)dimethylarsino-bis(carbomethoxy)pyrazol (III) was determined by single-crystal X-ray diffraction methods: III crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $Z = 2$, calc. density 1.732 g/cm^3 ; a 1002 pm, b 1204 pm, c 765 pm, α 103.2° , β 94.1° , γ 81.8° . Refining the structure with anisotropic temperature factors for all non-hydrogen atoms yield a conventional $R = 0.055$. Characteristic features of the structure are (i) the ideal planarity of the pyrazol ring system, (ii) the indirect evidence of a steric requirement of the "lone pairs" at the arsenic atoms and (iii) an intermolecular interaction of tin and carbonyl-oxygen atoms, rendering the tin atoms a fivefold coordination sphere; this is in full agreement with typical ^{119}Sn -Mössbauer results.

* Teil XVI siehe Ref. 5.

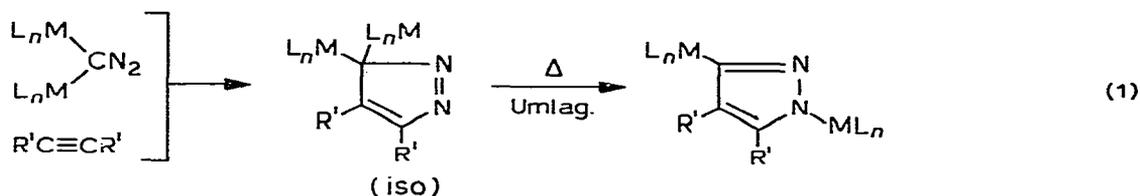
Zusammenfassung

Heterometalldiazoalkane $\text{Me}_3\text{Si}(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$ und $\text{Me}_2\text{As}(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$ ($\text{L}_n\text{M} = \text{Me}_3\text{-Sn, Me}_3\text{Pb}$) reagieren in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition (Huisgen-Reaktion) mit $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ zu organometall-substituierten iso-Pyrazolen, die spontan zu den stabileren Pyrazolen durch metallotrope Umlagerungen von Metallgruppen von Kohlenstoff- zu Stickstoffatomen isomerisieren: (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn , ^{207}Pb) NMR und ^{119}Sn -Mössbauerdaten unterstützen das Konzept einer Kohlenstoff-zu-Stickstoff-Gruppenwanderung. Die Struktur des *N*-(Trimethylstannyl)dimethylarsen[bis-carbomethoxy]pyrazols (III) wurde durch Einkristall-Röntgenbeugungsmethoden ermittelt: III kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$, ber. Dichte 1.732 g/cm^3 ; a 1002 pm, b 1204 pm, c 765 pm, α 103.2° , β 94.1° , γ 81.8° . Die Verfeinerung der Struktur mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome ausser Wasserstoff führte zu einem konventionellen *R*-Wert von 0.055. Charakteristika der Struktur sind (i) die ideale Planarität des Pyrazol-Ringsystems, (ii) der indirekte Beweis eines Raumbedarfs der "einsamen Elektronenpaare" an den Arsenatomen und (iii) eine intermolekulare Wechselwirkung der Zinn- und Carbonylsauerstoffatome, die für die Zinnatome eine Fünffachkoordination ergibt; dieser Befund steht in voller Übereinstimmung mit typischen Mössbauerergebnissen an der Verbindung.

A. Einführung

In früheren Arbeiten [1,2] berichteten wir über 1,3-dipolare Cycloadditionen metallorganischer Diazoalkane $\text{L}_n\text{M}(\text{R})\text{CN}_2$ mit Dipolarophilen, vorzugsweise einem Alkinderivat $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$; typisch für diese Reaktionen war, neben einer bekanntermassen hohen Ausbeute (Huisgen-Reaktion!) an entsprechend metallorganisch substituierten Pyrazolen, ihre kaum messbare grosse Reaktionsgeschwindigkeit sowie die spontane Isomerisierung der primär gebildeten iso-Pyrazole zu den thermodynamisch stabileren Pyrazolen. Weitere Umlagerungsmöglichkeiten, die aufgrund von Schmelzpunktsphänomenen spekulativ diskutiert wurden, konnten im einzelnen nicht näher untersucht und aufgeklärt werden [3].

Anhand ausführlicher IR- und ^1H -NMR-Studien an Cycloadditionsprodukten von Bis(organylmethyl)diazomethanen $(\text{L}_n\text{M})_2\text{CN}_2$ mit Acetylendicarbonsäuredimethylester konnten metallotrope Umlagerungen von Organometall-Gruppen vom ursprünglichen α -Diazokohlenstoffatom zum β -Stickstoffatom im Pyrazolring bewiesen werden [2]:



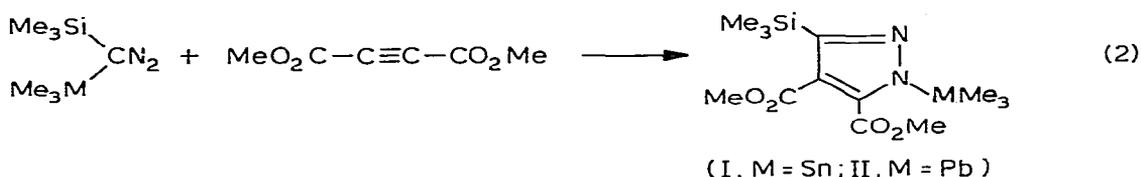
Die kürzlich mitgeteilten Synthesen einer Reihe von Heterometalldiazoal-

kanen der Arsenreihe $\text{Me}_2\text{As}(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$ [4] und der Silylreihe $\text{Me}_3\text{Si}(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$ [5] ermöglichten nun im Zusammenspiel mit einem erweiterten spektroskopischen Repertoire ($^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}/^{119}\text{Sn}/^{207}\text{Pb}$ -NMR, ^{119}Sn -Mössbauerspektroskopie, Massenspektroskopie, Röntgenstrukturanalyse) Untersuchungen zur Fragestellung, welche Organometallgruppe bei Cycloadditionen dieser Heterometalldiazoalkane metallotrope Umlagerungen eingeht und ob sich eventuelle kinetische oder thermodynamische Einflüsse aus der Art des metallorganischen Substituenten erkennen bzw. trennen lassen. Die Miteinbeziehung weiterer, hier nicht diskutierter metallorganischer Systeme in diese Problemstellung ist soeben abgeschlossen und wurde in andere Form mitgeteilt [6].

B. Ergebnisse und Diskussion

1. Umsetzung von Trimethylsilyl(organometall)diazoalkanen $\text{Me}_3\text{Si}(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$ mit $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$:

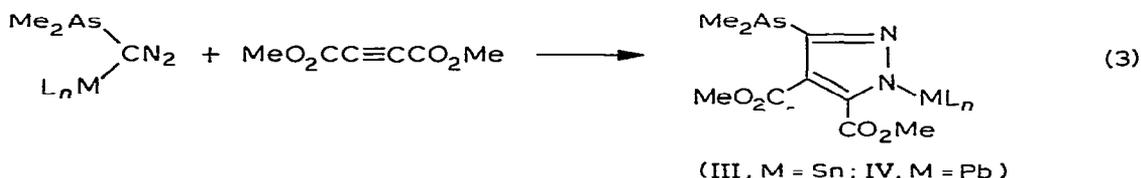
Eine thermodynamische Betrachtung des Reaktionsablaufes, in die als gesicherte Grössen die jeweiligen mittleren Metall-Kohlenstoff-Dissoziationsenthalpien $\bar{D}(\text{M}-\text{C})$ eingehen [7], würde folgende Voraussage erlauben: da für $(\text{Si}-\text{C}) \approx 80 > (\text{Ge}-\text{C}) \approx 60 > (\text{Sn}-\text{C}) \approx 48 > (\text{Pb}-\text{C}) \approx 35$ kcal/mol pro Bindung anzunehmen ist, sollte in allen untersuchten Fällen für $\text{Me}_3\text{Si}/\text{Me}_3\text{M}$ -Pyrazole der Silylrest am Kohlenstoff, der Trimethylmetallrest am N-Atom gebunden sein, gemäss:



Trimethylsilylgruppenwanderung wurde auch für die Reaktionen von $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ mit $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ [8], $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ [9] und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ [10] postuliert, ohne jedoch über die Struktur der Primärprodukte und eventuell daraus abgeleiteter Umlagerungsprodukte schlüssige Aussagen zu treffen.

2. Umsetzungen von Dimethylarsen(organometall)diazoalkanen $\text{Me}_2\text{As}(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$ mit $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$:

Nimmt man für die Arsen-Kohlenstoffbindung eine mittlere Dissoziationsenthalpie $\Delta H^0 = 58$ kcal/mol an, so lässt sich der Weg der Umlagerung unschwer voraussagen; es findet in allen von uns untersuchten Fällen eine (C → N)-Metallotropie des L_nM -Restes statt.



Alle spektroskopischen Befunde sowie das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse an Verb. III belegen eindeutig diesen Reaktionsablauf.

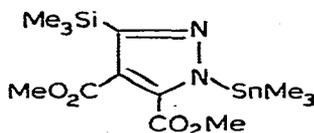
3. Identifizierung der $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{M})$ -Pyrazole (I, II) sowie der $\text{Me}_2\text{As}(\text{Me}_3\text{M})$ -Pyrazole (III, IV)

(a) *Massenspektren.* Die Spektren der Verbindungen I und II zeigen mit der für Zinn und Blei typischen Isotopenverteilung ($\text{M}-\text{CH}_3$)⁺-Peaks sowie weitere Bruchstücke, die mit einem konsekutiven Abbau von Methylgruppen bzw. einer Abspaltung von Methylmetallgruppen erklärbar sind. Die Zinnverbindung (I) zeigt noch insofern eine Besonderheit, als unter den Bedingungen der Elektronenstoss-Ionisierung im Massenspektrometer ein Aufbau zu einem Fragment stattfindet, das zwei Methylzinngruppen enthält. Eine vollständige Fragmentanalyse findet sich in den Tabellen 1 und 2. In analoger Weise lassen sich die Spektren der Pyrazole (III) und IV) deuten, deren Bruchstücksanalysen in den Tabellen 3 und 4 wiedergegeben sind.

(Fortsetzung s. 54)

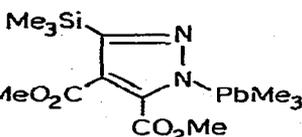
TABELLE 1

BRUCHSTÜCKSTABELLE DER VERBINDUNG I:

(Mol. Gew. 420 bezogen auf ^{120}Sn)

Rel. Int. Basispeak (%)	m/e	Ion
1.71	30.0	C_2H_6
2.92	43.0	SiMe
1.55	44.0	CO_2
3.77	45	CH_3COH
10.55	59	SiMe_2
16.14	73.2	SiMe_3
1.99	131	SnMe
0.64	132	
3.98	133	
0.82	134	
5.87	135	
4.06	147	SnMe_2
3.45	148	
7.40	149	
4.88	150	
15.78	161	SnMe_3
7.71	162	
28.19	163	
9.31	164	
39.24	165	
1.04	375	
41.85	401	
28.72	402	
80.01	403	
39.18	404	
100.00	405	
16.08	407	
14.20	409	
2.75	493	
1.44	494	
3.06	495	
0.71	496	
2.15	497	

TABELLE 2

BRUCHSTÜCKSTABELLE DER VERBINDUNG II: 

(Mol. Gew. 508; bezogen auf 208Pb)

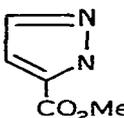
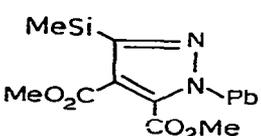
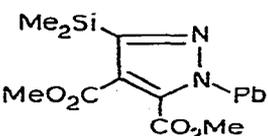
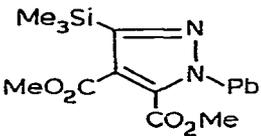
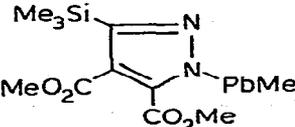
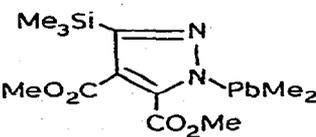
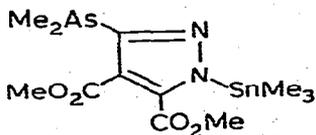
Rel. Int. Basispeak (%)	m/e	Ion
2.69	43	SiMe
1.44	44	CO ₂
12.29	59	SiMe ₂
16.69	73	SiMe ₃
2.61	123	
6.56	206	Pb
6.73	207	
15.61	208	
4.17	221	PbMe
4.39	222	
14.36	223	
4.23	237	PbMe ₂
7.28	238	
10.79	239	
7.61	251	PbMe ₃
6.96	252	
17.39	253	
1.27	433	
5.37	446	
6.27	447	
12.46	448	
22.11	461	
22.37	462	
56.06	463	
2.85	478	
39.03	491	
44.84	492	
100.0	493	

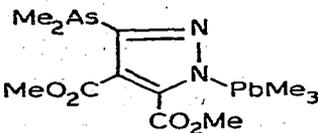
TABELLE 3

BRUCHSTÜCKSTABELLE DER VERBINDUNG III:
(Mol. Gew. 450; bezogen auf ^{120}Sn)

Rel. Int. Basispeak (%)	<i>m/e</i>	Ion
2.82	44	CO_2
3.89	59	CO_2CH_3
3.41	105	$\text{As}(\text{CH}_3)_2$
3.27	131	SnCH_3
2.24	132	
6.29	133	
2.56	134	
11.45	135	
1.88	146	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$
8.04	147	
6.48	148	
13.03	149	
7.55	150	
11.35	161	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$
6.66	162	
19.53	163	
7.85	164	
24.48	165	
1.18	181	
1.46	271	
2.35	299	
5.76	327	
3.43	328	
6.65	329	
2.63	330	
5.72	331	
73.04	435	
100.00	437	
6.66	450	

TABELLE 4

BRUCHSTÜCKSTABELLE DER VERBINDUNG IV:

(Mol. Gew. 540; bezogen auf ^{208}Pb)

Rel. Int. Basispeak (%)	<i>m/e</i>	Ion
36.39	28	N_2
9.28	44	CO_2
37.81	59	CO_2CH_3
22.34	74	As
3.56	105	$\text{As}(\text{CH}_3)_2$
18.41	206	Pb
12.51	207	
63.92	208	
50.59	221	PbMe
30.84	222	
80.40	223	
14.27	237	HPbMe_2
13.70	238	
56.66	239	
62.07	251	PbMe_3
58.88	252	
100.00	253	
23.85	273	
5.03	287	
8.67	493	
9.19	494	
20.92	495	
8.17	523	
7.81	524	
17.86	525	
0.57	538	
0.71	539	
1.94	540	

TABELLE 5

CHARAKTERISTISCHE IR-DATEN ^a DER PYRAZOLE I BIS IV IN cm⁻¹

Si/Sn-Pyrazol (I)		Si/Pb-Pyrazol (II)		As/Sn-Pyrazol (III)		As/Pb-Pyrazol (IV)	
cm ⁻¹	Zuordnung	cm ⁻¹	Zuordnung	cm ⁻¹	Zuordnung	cm ⁻¹	Zuordnung
1710 vs } 1700 vs }	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1715 vs } 1690 vs }	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1730 s } 1695 vs }	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1720 s } 1685 vs }	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1520 s	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1510 s	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1510 s	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1500 s	$\nu(\text{C}=\text{C})$
850 s	$\rho_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$	840 s	$\rho_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$	820 m } 810 m }	$\rho_{\text{as/s}}(\text{AsC}_2)$	820 m } 810 m }	$\rho_{\text{as/s}}(\text{AsC}_2)$
790 s } 780 s }	$\rho_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$	790 s } 780 }	$\rho_{\text{as}}(\text{PbC}_3)$	790 s } 780 s }	$\rho_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$	790 s } 775 m }	$\rho_{\text{as}}(\text{PbC}_3)$
760 m	$\rho_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$	760 s	$\rho_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$				
700 w	$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$	700 m	$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$				
635 vw	$\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$	640 m	$\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$	580 w	$\nu_{\text{as}}(\text{AsC}_2)$	585 w	$\nu_{\text{as}}(\text{AsC}_2)$
550 s	$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$	500 s	$\nu_{\text{as}}(\text{PbC}_3)$	570 vw	$\nu_{\text{s}}(\text{AsC}_2)$	570 w	$\nu_{\text{s}}(\text{AsC}_2)$
500 w	$\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_3)$	480 sw	$\nu_{\text{s}}(\text{PbC}_3)$	545 w	$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$	500 m	$\nu_{\text{as}}(\text{PbC}_3)$
465 m	$\nu_{\text{as}}(\text{Sn-N})$	460 m	$\nu_{\text{as}}(\text{Pb-N})$	520 sw	$\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_3)$	475 w	$\nu_{\text{s}}(\text{PbC}_3)$
430 vw	$\nu_{\text{s}}(\text{Sn-N})$	395 w	$\nu_{\text{s}}(\text{Pb-N})$	450 w	$\nu_{\text{as}}(\text{Sn-N})$	445 w	$\nu_{\text{as}}(\text{Pb-N})$
				425 vw	$\nu_{\text{s}}(\text{Sn-N})$	395 vw	$\nu_{\text{s}}(\text{Pb-N})$

^a vs = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; vw = sehr schwach.

(b) *Schwingungsspektren.* Die hier beschriebenen metallorganisch substituierten Pyrazole besitzen eine niedrige Molekülsymmetrie, so dass die Anzahl der Absorptions- bzw. Emissionsbanden im IR- bzw. Ramaneffekt identisch ist; eine methodisch bedingte geringfügige Verschiebung der Banden im RE gegenüber IR ist zu beobachten. Tabelle 5 zeigt charakteristische Frequenzlagen, z.B. für $\nu(\text{C}=\text{O})$ der Estergruppen, $\nu(\text{C}=\text{C})$ des Pyrazolgerüsts, $\rho(\text{CH}_3)$ der metallgebundenen Methylgruppen; vor allem aber eignen sich die Valenzschwingungen $\nu_{\text{as,s}}(\text{MC}_3)$ oder $\nu_{\text{as,s}}(\text{MC}_2)$ sowie $\nu_{\text{as,s}}(\text{M-N})$ gut zur Identifizierung der von uns erhaltenen metallorganischen Pyrazole, wobei IR-Absorptionen und Intensitäten im Ramaneffekt komplementär auftreten und damit die Zuordnung asymmetrischer und symmetrischer Valenzschwingungen erlauben.

(c) *Kernresonanzspektren.* Die ¹H-NMR-Werte zeigen sowohl für $\delta(\text{M}-\text{C}-^1\text{H}_3)$ als auch für ²J(M-C-¹H₃) eindeutig das Vorliegen stickstoffgebundener Methylmetallgruppen N-MMe₃ (M = Sn, Pb) an, eine Tendenz, die sich in den entsprechenden ¹³C-NMR-Daten noch deutlicher widerspiegelt (siehe Tabelle 6). Die Signale der Kohlenstoffatome des Pyrazolrings erscheinen in den ¹³C-NMR-Spektren als Dubletts in den erwarteten ppm-Bereichen, wobei die Carbonyl-Kohlenstoffatome am stärksten entschirmt auftreten.

Eine Besonderheit ist jedoch anzumerken: die quartären C-Atome der Pyrazolringe, ehemals die α -Diazokohlenstoffatome, sind unter den gewählten Aufnahmebedingungen und Geräteparametern nicht aufzufinden:

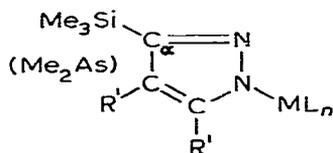


TABELLE 6

NMR-DATEN METALLORGANISCH SUBSTITUIERTER PYRAZOLE I–IV (chemische Verschiebungen δ in ppm, $^1\text{H-NMR}$: chemische Verschiebungen gegen int. Me_4Si ; $^{13}\text{C-NMR}$: int. Me_4Si ; Kopplungskonstanten J in Hz)

	Si–Sn (I)	Si–Pb (II)	As–Sn (III)	As–Pb (IV)
$\delta(\text{Si}-\text{C}-^1\text{H}_3)$	0.30	0.26	1.32	1.16
$\delta(\text{As}-\text{C}-^1\text{H}_3)$				
$\delta(\text{M}-\text{C}-^1\text{H}_3)$	0.60	1.47	0.60	0.93
$^2J(\text{M}-\text{C}-^1\text{H}_3)$	^{117}Sn : 56 ^{119}Sn : 59	^{207}Pb : 68	^{117}Sn : 56 ^{119}Sn : 58	^{207}Pb : 72
$\delta(\text{O}-\text{C}-^1\text{H}_3)$	3.8 3.9	3.80 3.83	3.83 3.91	3.23 3.40
$\delta(\text{Si}-^{13}\text{CH}_3)$	-0.78	-1.02	9.17	9.30
$\delta(\text{As}-^{13}\text{CH}_3)$				
$\delta(\text{M}-^{13}\text{CH}_3)$	-2.97	14.81	-2.16	15.40
$^1J(\text{M}-^{13}\text{CH}_3)$	^{117}Sn : 357 ^{119}Sn : 384	^{207}Pb : 279	^{117}Sn : 235 ^{119}Sn : 241	^{207}Pb : 280
$\delta(\text{O}-^{13}\text{CH}_3)$	51.07 51.75	51.26 51.85	51.45 52.17	51.40 52.00
$\delta(^{13}\text{C} = ^{13}\text{C})$	122.90 138.64	121.14 140.39	118.25 141.71	117.0 128.0
$\delta(^{13}\text{C} = \text{O})$	163.29 165.15	162.81 165.78	162.19 163.84	154 162

a $^{119}\text{Sn-NMR}$: (ext. Me_4Sn): I, 107.1 ppm; III, 101.7 ppm. b $^{207}\text{Pb-NMR}$: (ext. Me_4Pb): II, 350 ppm; IV, 315 ppm.

Ungewöhnlich lange Relaxationszeiten und die Nachbarschaft eines Stickstoffatoms mit Kernquadrupolmoment (Signalverbreiterung) mögen als Ursache dafür in Frage kommen.

(^{119}Sn , ^{207}Pb)-NMR Werte wurden für die Verbindungen I und III bzw. II und IV erhalten: auch hier sprechen Vergleichswerte der Zinn-Kernresonanzen [11] für eine stärkere Abschirmung und Bindung an ein Stickstoffatom; die $^{207}\text{Pb-NMR}$ -Werte, die gleichermassen interpretiert werden, ergeben folgende Vergleiche (ppm gegen ext. Me_4Pb): Me_3PbCl [12], 382; $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$, 170; $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$, 114; $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$, 87; II, 350; IV, 315.

(d) $^{119}\text{Sn-Mössbauerspektroskopie}$. Fig. 1 zeigt die bei 78 K gemessenen $^{119}\text{Sn-Mössbauerspektren}$ von N -(Trimethylstannyl)trimethylsilyl-[bis-carbomethoxy]pyrazol (I) und N -(Trimethylstannyl)dimethylarsen[bis-carbomethoxy]pyrazol (III); die Parameter ergeben sich wie folgt:

	Isomerieverschiebung $\Delta(I_S)$ (mm/sec)	Quadrupolaufspaltung $\Delta(E^Q)$ (mm/sec)	Halbwertsbreite Γ (mm/sec)
I	0.76	4.24	1.09
III	0.76	4.14	1.05

Beide Spektren zeigen eine Isomerieverschiebung der ^{119}Sn -Resonanzlinie die typisch ist für Zinn(IV)-Verbindungen und eine Quadrupolaufspaltung, wie sie

größenordnungsmässig für fünffach koordinierte Zinnatome beobachtet wird [13], d.h. die Zinnatome eines Moleküls sind über eine fünfte Koordinationsstelle an ein Sauerstoffatom der Estercarbonylgruppe einer benachbarten Molekel gebunden. Die Röntgenstrukturanalyse (s.w.u.) an III bestätigte diese Hypothese; eine Strukturuntersuchung an I ist im Gange.

(e) *Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung an N-(Trimethylstannyl)dimethylarsen[bis-carbomethoxy]pyrazol (III)*. Um die Bindungsverhältnisse in metallorganisch substituierten Pyrazolen zu klären und insbesondere die Ergebnisse der im vorstehenden Teil beschriebenen spektroskopischen Methoden auf eine gesicherte Basis zu stellen, wurde an III eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

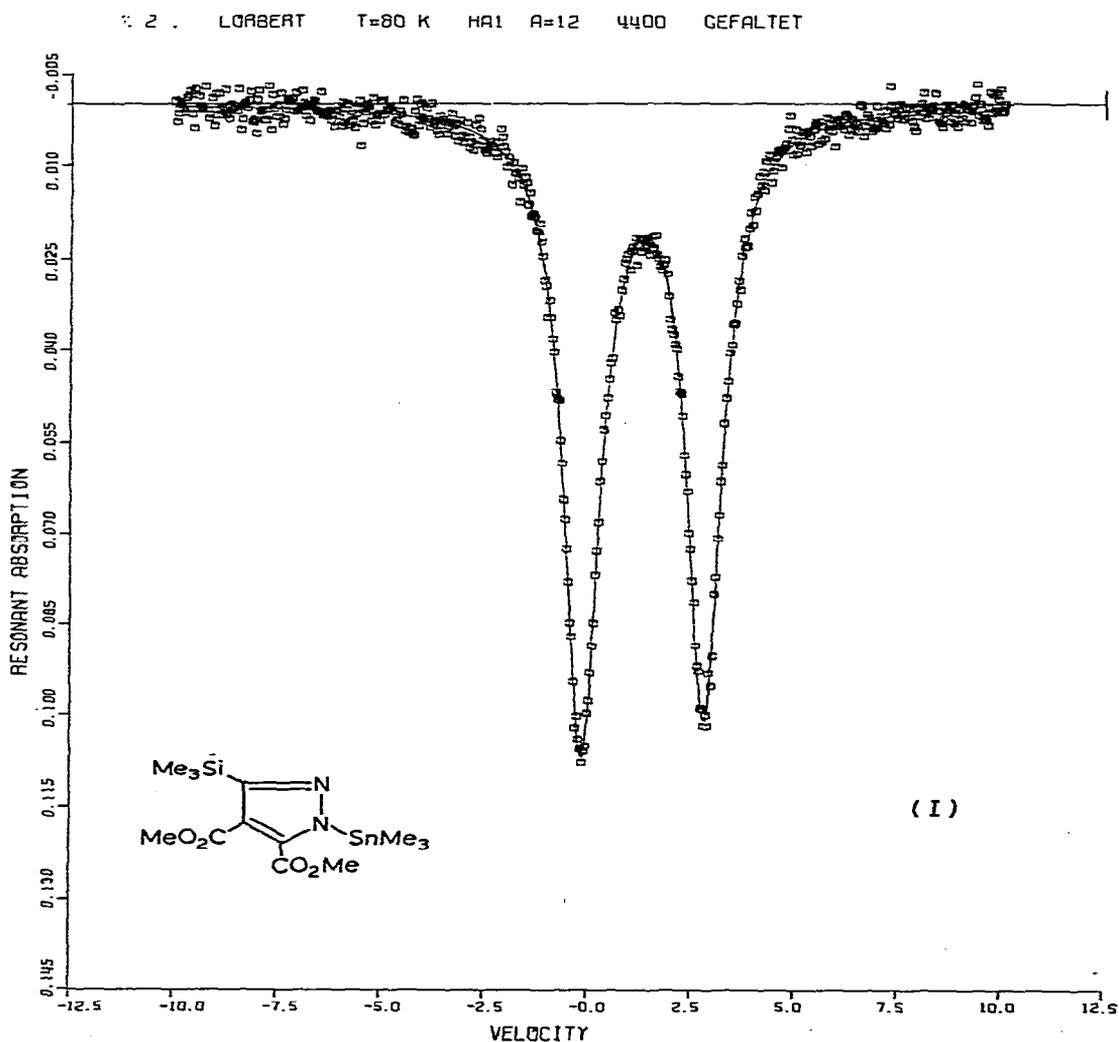


Fig. 1a. ^{119}Sn -Mössbauerspektrum von I aufgenommen bei 78 K.

Z. I. LÖRBERG T=80 K HA1 A=12 4400 GEFALTET

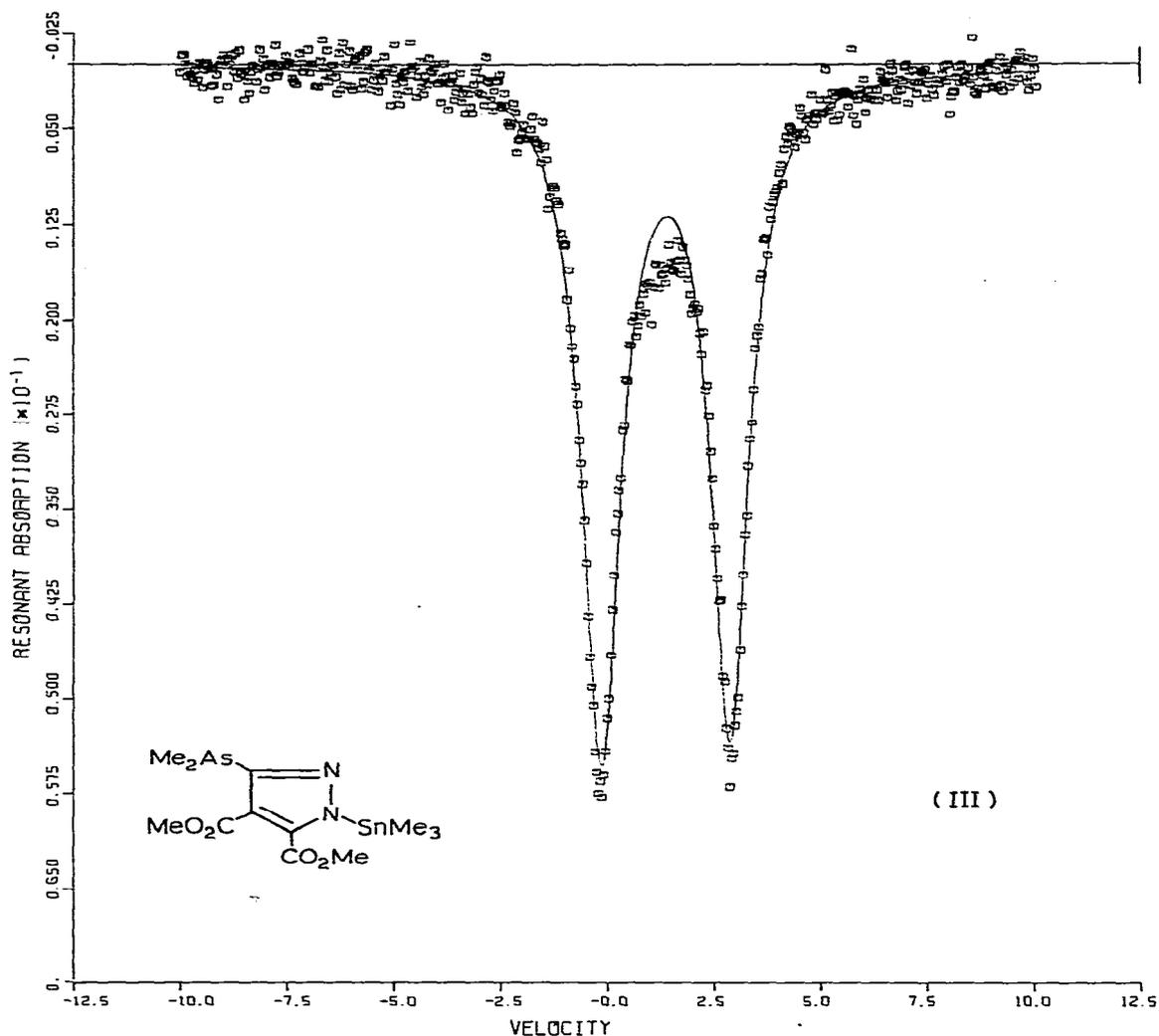


Fig. 1b. ^{119}Sn -Mössbauerspektrum von III, aufgenommen bei 78 K.

Dazu wurde ein aus Ether gewonnener Kristall von ca. 0.025 mm^3 Volumen verwandt, der keine ausgebildeten Flächen zeigte. Eine Absorptionskorrektur konnte deshalb nicht angebracht werden ($\mu 31.3 \text{ cm}^{-1}$). Auf einem Vierkreisdiffraktometer mit Tieftemperaturzusatz (CAD4, Enraf-Nonius) wurde bei -50°C aus 12 Reflexen die trikline Elementarzelle mit folgenden Gitterkonstanten bestimmt: $a 1001.9(20) \text{ pm}$, $b 1204.1(30) \text{ pm}$, $c 764.8(10) \text{ pm}$; $\alpha 103.23(15)^\circ$, $\beta 94.14(13)^\circ$, $\gamma 81.76(18)^\circ$; $Z = 2$, $d_c 1.732 \text{ g cm}^{-3}$.

Unter Verwendung monochromatisierter $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung wurden bei dieser Temperatur im $\omega/2\theta$ -Scan-Modus die Intensitäten von 3297 Reflexen vermessen. Nach Mittelung in der $0kl$ -Zone und Eliminierung von 480 nicht beob-

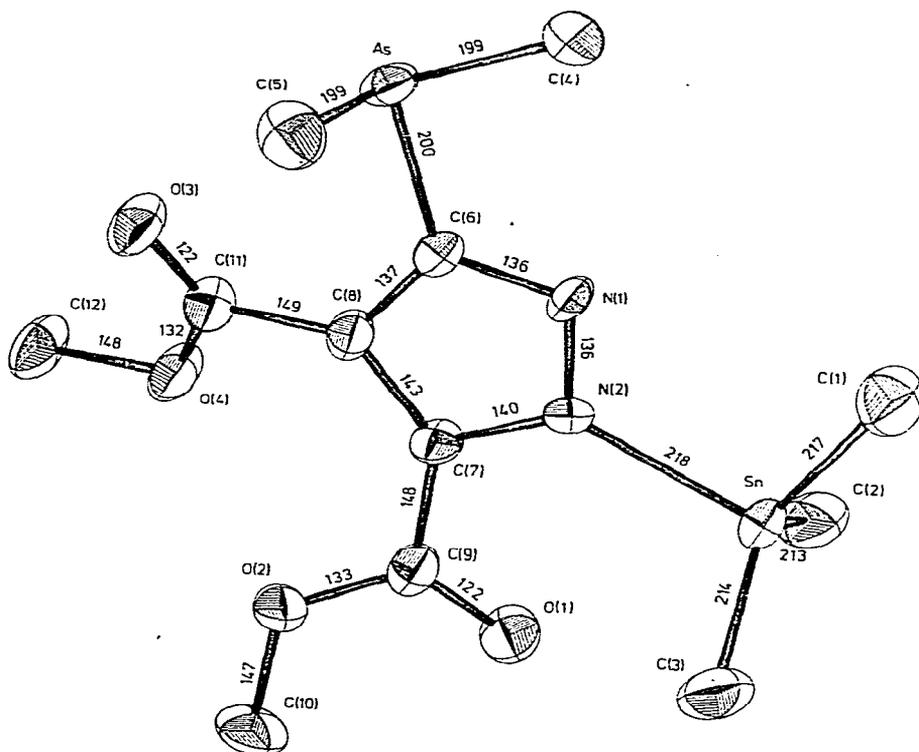


Fig. 2. ORTEP-Zeichnung des Moleküls III (50%-Wahrscheinlichkeits-Ellipsoide) Standardabweichungen der Abstände: 1 pm.

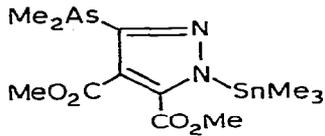
achteten Reflexen ($F_0^2 < \sigma$) blieben 2620 unabhängige Reflexe für weitere Rechnungen, von denen 11 starke Reflexe wegen offensichtlicher Fehler im späteren Verlauf unterdrückt wurden.

Nach Anbringen der üblichen LP-Korrektur konnten die Lagen der Sn- und As-Atome aus einer dreidimensionalen Pattersonsynthese gewonnen werden, wonach sich auch die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$) als richtig erwies. Eine anschließende Differenzfouriersynthese lieferte sofort alle weiteren Atomlagen ausser den H-Atomen. Full-Matrix-Verfeinerung unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für Sn und As und isotroper für die leichteren Atome schloss bei einem konventionellen R -Wert ($R = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$) von 0.0651. Anisotrope Behandlung aller Temperaturfaktoren erniedrigte diesen Wert auf 0.0551 *. Die Wasserstofflagen konnten nicht lokalisiert werden.

Die Rechnungen wurden an der TR440 des Rechenzentrums der Universität Marburg mit dem SHELX-Programmsystem [14] unter Verwendung von Atomformfaktoren für Neutralatome [15] und Berücksichtigung der anomalen Dispersion [16] durchgeführt. Die resultierenden Atomparameter sind in Tab. 7

* F_0/F_c -Listen werden auf Verlangen von den Autoren zugesandt.

TABELLE 7

ATOMKOORDINATEN FÜR ARSEN-ZINN-PYRAZOL (Me₃Sn)(Me₂As)C₇N₂O₄

A. POSITIONSPARAMETER (In Klammern die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimale)

Atome	x	y	z
Sn	1.3313 (1)	0.7390 (1)	0.0197 (1)
C (1)	1.3785 (13)	0.5872 (11)	-0.1922 (18)
C (2)	1.3880 (12)	0.7140 (10)	0.2837 (17)
C (3)	1.3612 (13)	0.8925 (11)	-0.0591 (21)
As	0.7981 (1)	0.5582 (1)	-0.1803 (1)
C (4)	0.9305 (11)	0.4409 (9)	-0.3275 (16)
C (5)	0.7254 (12)	0.6419 (11)	-0.3701 (16)
C (6)	0.9237 (10)	0.6707 (8)	-0.0647 (14)
N (1)	1.0527 (8)	0.6488 (7)	-0.0991 (11)
N (2)	1.1132 (8)	0.7404 (6)	0.0028 (12)
C (7)	1.0153 (9)	0.8187 (8)	0.1031 (12)
C (8)	0.8901 (9)	0.7741 (8)	0.0521 (13)
C (9)	1.0575 (10)	0.9275 (9)	0.2116 (14)
O (1)	1.1733 (8)	0.9350 (7)	0.2688 (13)
O (2)	0.9596 (7)	1.0156 (6)	0.2360 (10)
C (10)	0.9961 (12)	1.1253 (9)	0.3457 (15)
C (11)	0.7576 (10)	0.8122 (9)	0.1394 (12)
O (3)	0.6530 (7)	0.7814 (7)	0.0651 (10)
O (4)	0.7669 (7)	0.8806 (7)	0.2996 (10)
C (12)	0.6400 (11)	0.9217 (11)	0.3945 (16)

B. ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN ^a

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sn	0.0173 (4)	0.0348 (4)	0.0498 (5)	0.0065 (3)	-0.0001 (3)	-0.0040 (3)
C (1)	0.0458 (78)	0.0583 (81)	0.0555 (77)	-0.0113 (61)	0.0116 (58)	-0.0056 (59)
C (2)	0.0392 (70)	0.0470 (70)	0.0569 (74)	0.0106 (55)	-0.0143 (53)	-0.0150 (52)
C (3)	0.0436 (77)	0.0483 (78)	0.1023 (114)	0.0366 (74)	-0.0125 (69)	-0.0180 (57)
As	0.0245 (6)	0.0338 (6)	0.0404 (6)	-0.0005 (4)	0.0012 (4)	-0.0126 (4)
C (4)	0.0383 (68)	0.0326 (60)	0.0575 (72)	-0.0005 (52)	0.0064 (52)	-0.0040 (46)
C (5)	0.0465 (75)	0.0529 (74)	0.0478 (69)	0.0067 (55)	-0.0190 (54)	0.0006 (55)
C (6)	0.0196 (58)	0.0313 (55)	0.0470 (61)	0.0053 (44)	-0.0045 (42)	-0.0054 (39)
N (1)	0.0146 (46)	0.0348 (46)	0.0444 (50)	-0.0002 (36)	0.0048 (34)	-0.0065 (32)
N (2)	0.0224 (48)	0.0179 (40)	0.0645 (57)	0.0037 (36)	-0.0012 (38)	-0.0062 (31)
C (7)	0.0234 (53)	0.0282 (50)	0.0228 (44)	-0.0037 (36)	-0.0019 (35)	-0.0070 (37)
C (8)	0.0201 (55)	0.0320 (54)	0.0345 (52)	0.0105 (40)	0.0018 (38)	-0.0006 (38)
C (9)	0.0220 (60)	0.0352 (58)	0.0454 (60)	0.0014 (45)	0.0003 (43)	-0.0039 (41)
O (1)	0.0307 (50)	0.0423 (48)	0.0874 (66)	-0.0174 (43)	-0.0205 (43)	-0.0041 (35)
O (2)	0.0278 (40)	0.0253 (37)	0.0528 (45)	-0.0013 (32)	-0.0059 (32)	-0.0035 (28)
C (10)	0.0527 (74)	0.0280 (57)	0.0450 (63)	-0.0076 (46)	-0.0077 (52)	-0.0081 (48)
C (11)	0.0257 (57)	0.0371 (56)	0.0266 (46)	0.0004 (38)	0.0007 (38)	-0.0017 (40)
O (3)	0.0241 (44)	0.0609 (52)	0.0474 (46)	-0.0140 (38)	-0.0003 (34)	-0.0074 (35)
O (4)	0.0203 (39)	0.0515 (46)	0.0440 (43)	-0.0146 (34)	0.0047 (30)	-0.0082 (32)
C (12)	0.0264 (64)	0.0618 (77)	0.0483 (67)	-0.0139 (56)	0.0180 (49)	-0.0100 (52)

^a Definiert nach $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}k lb^*c^*)]$.

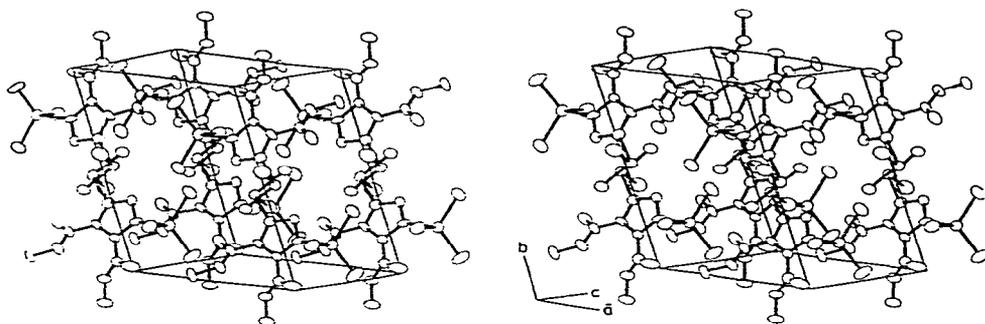


Fig. 3. Stereo-Zeichnung der Elementarzelle von III mit angrenzenden Bereichen (insgesamt 8 Moleküle).

zusammengestellt, die wichtigsten interatomaren Abstände sind in der ORTEP [17]-Zeichnung des Moleküls (Fig. 2) eingetragen. Die räumliche Packung der Moleküle geht aus der Stereozeichnung (Fig. 3) hervor.

Diskussion der Struktur

Wie eine Berechnung der besten Ebene für die 5 Atome des Pyrazolrings zeigt, ist dieser als ideal eben zu betrachten (Tab. 8), doch sind die Abstände N(2)—C(7) mit 140 und C(7)—C(8) mit 143 pm gegenüber dem unsubstituierten Pyrazol etwas aufgeweitet, wo die entsprechenden Bindungslängen 133 bzw. 138 pm betragen [18]. Die Trimethylzinn-Gruppe weist ähnliche Sn—C-Abstände auf wie Sn(CH₃)₃Cl [19], ihre C—Sn—C-Winkel (Fig. 4, Tab. 9) weichen beträchtlich vom idealen Tetraederwinkel ab. Dies könnte auf eine intermolekulare Wechselwirkung zu einem Ester-Sauerstoff O(3) zurückzu-

TABELLE 8

ABSTÄNDE VON DER BESTEN EBENE DES PYRAZOLRINGS IN pm (As- und Sn-Atom nicht zur Ebenenberechnung verwandt)

N (1)	0.1	C (8)	1.9
N (2)	1.2		
C (6)	1.4	Sn	18.5
C (7)	1.8	As	7.2

TABELLE 9

BINDUNGSWINKEL AM Sn-ATOM (°) (Standardabweichung der Winkel beträgt 0.4–0.6°)

N—Sn—C (1)	97.1	C (1)—Sn—C (2)	114.1
N—Sn—C (2)	103.7	C (1)—Sn—C (3)	111.9
N—Sn—C (3)	104.4	C (2)—Sn—C (3)	121.5
O (3)'—Sn—C (1)	90.6	Ideale trigonale Bipyramide	
O (3)'—Sn—C (2)	77.1	N—Sn—C	90°
O (3)'—Sn—C (3)	68.2	C—Sn—C	120°
		O—Sn—C	90°

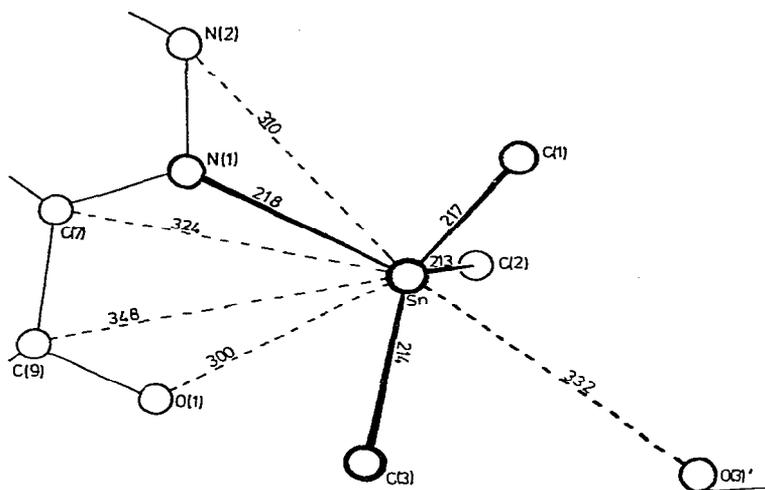


Fig. 4. Die Koordination des Sn-Atoms in 1. und 2. Sphäre. Abstände in pm, Bindungswinkel siehe Tab. 9.

führen sein, die, wie mehrfach beobachtet wurde [20], die Koordination des Sn-Atoms in Richtung einer trigonalen Bipyramide erhöht. Allerdings gibt es, wie Fig. 4 zeigt, noch drei kürzere intramolekulare Abstände, so dass die Geometrie auch unter diesem Aspekt betrachtet werden muss.

Die $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe ist mit einem Diederwinkel von nur 98.4° stark gegen die Ebene des Pyrazolrings abgewinkelt und zeigt mit C—As—C-Winkeln zwischen 95 und 98° ähnliche Geometrie wie $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, wo mittels Elektronenbeugung [21] 96° gefunden wurden. Der hierin dokumentierte starke Einfluss des einsamen Elektronenpaares am Arsenatom beeinflusst auch die Packung der Moleküle in der Elementarzelle: die anzunehmenden Aufenthaltsbereiche dieser Elektronenpaare liegen auf Lücke und lassen die Struktur in diesen Richtungen weiträumig erscheinen. Dies kommt auch darin zum Ausdruck, dass nur zwei intermolekulare Abstände zum As-Atom mit 373 (zu N(1)) und 390 pm (zu C(2)) unter 400 pm und damit im Bereich normaler Van der Waals-Kontakte liegen.

C. Experimenteller Teil

1. Spektroskopie

(a) *Schwingungsspektroskopie.* IR-Spektren der Verbindungen I–IV wurden als Nujol/Hostafion-Verreibungen mit Perkin–Elmer Geräten PE 457 bzw. 477 (KBr und CsJ als Plattenmaterial) aufgenommen; die Registrierung von Raman-spektren erfolgte an polykristallinen Substanzen (abgeschmolzen in Glaskapillaren) mit einem CARY 83 Gerät.

(b) *Kernresonanzspektroskopie.* NMR-Spektren der Kerne $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}/^{119}\text{Sn}/^{207}\text{Pb}$ wurden mit Spektrometern des Typs T60, CFT20 und XL100 der Fa. Varian sowie des Typs JNM-FX 100 der Fa. JEOL erhalten.

(c) *Massenspektroskopie.* Massenspektren, gefahren unter mehrfach modifizierten Bedingungen, wurden mit einem Gerät MASTER 711 der Fa. VARIAN

aufgenommen und im ON-LINE-Betrieb mit einem Rechner ausgewertet.

(d) *Mössbauerspektroskopie*. Messungen des ^{119}Sn -Mössbauereffekts an den Verbindungen I und III wurden mit Hilfe einer $^{119}\text{Sn}(\text{BaSnO}_3)$ -Quelle durchgeführt, die während der Dauer der einzelnen Messungen auf T 297 K konstant gehalten und mittels eines sägezahnförmigen Geschwindigkeitsverlaufes mit konstanter Beschleunigung gegen den Absorber bewegt wurde; die Temperatur des Absorbers konnte mit einem Verdampfer-Kryostaten auf T 78 K gehalten werden. Die rückstossfrei emittierten und absorbierten γ -Quanten registrierte ein Xe-Proportionalitätszählrohr, die Impulse wurden in einem Vielkanalanalysator (im MCS-Betrieb) abgespeichert. Ein 0.05 mm dicker Pd-Filter zwischen Quelle und Absorber eliminierte die 25.2 KeV Röntgenstrahlung von Zinn. An die gemessenen Mössbauerspektren wurden Lorentzkurven nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst, die Variation wurde mittels eines Drei-Parameter-Parabel-Fits durchgeführt. Die drei gemeinsam variierten Parameter waren Lage, Amplitude und Halbwertsbreite einer Mössbauerlinie.

2. Analysen

Elementaranalysen führten die Fa. A. Bernhardt, Elbach über Engelskirchen, sowie die Analytische Abteilung des Fachbereichs Chemie (Dr. Knecht) der Philipps-Universität, Marburg, durch.

3. Ausgangssubstanzen

Acetylendicarbonsäuredimethylester ist ein Handelsprodukt der Fa. Merck-Schuchardt. Diazoalkane $\text{Me}_2\text{As}(\text{Me}_3\text{M})\text{CN}_2$ [4] und $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{M})\text{CN}_2$ [5] wurden nach eigenen Vorschriften erhalten, Reaktionsmedien in üblicher Weise getrocknet und durch Destillation unter N_2 -Atmosphäre gereinigt.

4. Versuch zur Darstellung eines Trimethylsilyl(trimethylgermyl)pyrazols aus $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{Ge})\text{CN}_2$ und $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$

1 g (4.3 mmol) $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{Ge})\text{CN}_2$ werden in 20 ml Et_2O gelöst und auf -80°C abgekühlt. Jetzt werden langsam 0.6 g $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$, gelöst in 40 ml Et_2O , zugegeben. Es ist keine Reaktion zu beobachten. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, nach Abziehen des Et_2O an der HV verbleibt ein gelbes Oel. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt nicht die erwarteten Signale. Auch nach Erhitzen am Rückfluss in Et_2O über 10 Std. tritt keine Cycloaddition ein. Es verbleibt nach nochmaligem Abziehen des Et_2O eine ölige, gelbe Substanz. Wahrscheinlich ist aus $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{Ge})\text{CN}_2$ durch Komproportionierung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ und $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CN}_2$ entstanden. Das leichterflüchtige $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ hat sich beim Erhitzen im Vakuum verflüchtigt; das ziemlich reaktions-träge $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CN}_2$ reagiert nur langsam mit Acetylendicarbonsäureester.

5. Darstellung eines Trimethylsilyl(trimethylstannyl)pyrazols (I) aus $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{Sn})\text{CN}_2$ und $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$

4.1 g (14.7 mmol) $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{Sn})\text{CN}_2$ werden in 30 ml Et_2O gelöst und auf -80°C abgekühlt. 1.7 ml (14.7 mmol) Ester, gelöst in 40 ml Et_2O , werden langsam zugetropft, die Lösung verfärbt sich nach den ersten Tropfen rötlich-braun, bleibt aber klar. Danach wird die Farbe heller (mit rötl.-braunem Ton). Ab -30°C fällt eine helle, beigefarbene Substanz aus. Bei ca. 0°C löst sich alles

wieder in Et₂O auf. Ausbeute: 4.6 g (68% d. Theorie, nach Umkrist.). Fp.: 123° C. Gef.: C, 37.01; H, 5.65; N, 6.54. C₁₃H₂₄N₂O₄SiSn ber.: C, 37.23; H, 5.73; N, 6.69%. IR- und NMR-Daten: siehe Tabellen 5 und 6. Massenspektrum: Tabelle 1.

6. Darstellung eines Trimethylsilyl(trimethylplumbyl)pyrazols (II) aus Me₃Si(Me₃Pb)CN₂ und MeO₂CC≡CCO₂Me

4.85 g (13.28 mmol) Me₃Si(Me₃Pb)CN₂, in 30 ml Et₂O gelöst, werden auf -80° C abgekühlt und 1.6 ml (13.28 mmol) des Esters langsam zugetropft. Bei -70° C fällt ein helles Produkt aus, die Lösung verfärbt sich rötlich. Bei weiterer Erwärmung bis auf Raumtemperatur wird die Lösung intensiv rot. Nach Abnutschen des gebildeten Niederschlags mit einer Glasfritte und mehrmaligem Waschen mit Et₂O wird das leicht rötlich gefärbte Produkt an der HV-Anlage getrocknet. Ausbeute: 5.5 g (82% d. Theorie, nach Umkrist.). Fp.: 146° C. Gef.: C, 30.81; H, 4.69; N, 5.45. C₁₃H₂₄N₂O₄SiPb ber.: C, 30.76; H, 4.73; N, 5.52; O, 12.63; Si, 5.53; Pb, 40.83%. IR- und NMR-Daten: siehe Tabellen 5 und 6. Massenspektrum: Tabelle 2.

7. Darstellung eines Dimethylarsen(trimethylstannyl)pyrazols (III) aus Me₂As(Me₃Sn)CN₂ und MeO₂CC≡CCO₂Me:

1.2 g (3.9 mmol) Me₂As(Me₃Sn)CN₂ werden mit 0.6 g (3.9 mmol) Acetylen-carbonsäuredimethylester umgesetzt: die hellgelbe Diazokomponente wird in wenig Et₂O gelöst, bei -196° C eingefroren und der Ester, in Et₂O gelöst, zugegeben. Anschliessend wird die Lösung langsam auf -90° C erwärmt; sie verfärbt sich über dunkelgelb nach einem rötlich-braunen Ton. Nach Abdekantieren des rötlich-braunen Niederschlags kristallisiert aus Et₂O eine hellgelbliche Substanz. Ausbeute: 1.4 g (82% d. Theorie, nach Umkrist.). Fp.: 81° C. Gef.: C, 32.25; H, 4.56; N, 6.29. C₁₂H₂₁N₄O₂AsSn ber.: C, 31.98; H, 4.67; N, 6.22%. IR- und NMR-Daten: siehe Tabellen 5 und 6. Massenspektrum: Tabelle 3.

8. Darstellung eines Dimethylarsen(trimethylplumbyl)pyrazols (IV) aus Me₂As(Me₃Pb)CN₂ und MeO₂CC≡CCO₂Me:

2 g (5 mmol) Me₂As(Me₃Pb)CN₂ werden mit 0.7 g (5 mmol) MeO₂CC≡CCO₂Me umgesetzt; die orange-rot gefärbte Diazokomponente wird in 30 ml absol. n-Hexan gelöst, auf -100° C abgekühlt und der Ester, in wenig n-Hexan gelöst, zugetropft. Beim Auftauen verfärbt sich die Lösung rötlich-braun, bei Raumtemperatur scheidet sich ein braunes Produkt aus. Nach Abziehen des n-Hexans im Vakuum wird das Produkt mehrere Stunden mit Et₂O gekocht, die Lösung dekantiert; bei -30° C fällt eine beige Substanz aus. Ausbeute: 1.9 g (71% d. Theorie, nach Umkrist.). Fp.: 90° C. Gef.: C, 27.20; H, 3.84; N, 4.93. C₁₂H₂₁N₄O₂AsPb ber.: C, 26.72; H, 3.90; N, 5.19%. IR- und NMR-Daten: siehe Tabellen 5 und 6. Massenspektrum: Tabelle 4.

Dank

Die Untersuchungen wurden aus Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem VCI, Fonds der Chemischen Industrie e.V.,

für grosszügige Unterstützung dieser Arbeiten. Herr Doz. Dr. J. Pebler führte die ^{119}Sn -Mössbaueruntersuchungen, Herr Dr. S. Berger die NMR-Experimente durch.

Literatur

- 1 R. Grüning und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **78** (1974) 221.
- 2 R. Grüning und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **129** (1977) 55.
- 3 R. Grüning, Diplomarbeit, Marburg 1973.
- 4 E. Glozbach und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **132** (1977) 359.
- 5 E. Glozbach und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **191** (1980) 371.
- 6 R. Hohlfeld, Diplomarbeit, Marburg 1979.
- 7 H.A. Skinner, The Strengths of Metal-to-Carbon Bonds, *Advan. Organometal. Chem.*, **2** (1964) 49.
- 8 U. Schöllkopf, D. Hoppe, N. Rieber und V. Jacobi, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **730** (1969) 1.
- 9 M.F. Lappert und J.S. Poland, *Chem. Commun.*, (1969) 156.
- 10 D. Seyferth und T.C. Flood, *J. Organometal. Chem.*, **29** (1971) C25.
- 11 P.J. Smith und L. Smith, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, **7** (1975) 11.
- 12 T.N. Mitchell, J. Gmehling und F. Huber, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 960.
- 13 J.J. Zuckerman, Applications of ^{119}Sn -Mössbauer Spectroscopy to the Study of Organotin Compounds, *Advan. Organometal. Chem.*, **9** (1970) 21.
- 14 G.M. Sheldrick, SHELX, A Program for Crystal Structure Determination, 1975.
- 15 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr. A*, **24** (1968) 321.
- 16 D.T. Cromer und D. Libermann, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 1891.
- 17 C.K. Johnson, ORTEP: A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL 1965.
- 18 F. Krebs Larsen, M.S. Lehmann, I. Sotofte und S.E. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.*, **24** (1970) 3248.
- 19 M. Bilayet Hossain, J.L. Lefferts, K.C. Molloy, D. van der Helm und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chim. Acta*, **36** (1979) L409.
- 20 R.C. Poller, *The Chemistry of Organotin Compounds*, Logos Press Ltd., London, 1970.
- 21 H.D. Springall und L.O. Brockway, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60** (1938) 996; W.R. Cullen, *Advan. Organometal. Chem.*, **4** (1966) 145.