

## KRISTALLSTRUKTUREN VON ISOPROPYL- UND TRIMETHYLSILYLMETHYLEN-SUBSTITUIERTEN CHLORO-HYDROXO-TETRAORGANYL-DISTANNOXANEN

HEINRICH PUFF\*, IRIS BUNG, EDMUND FRIEDRICHS und ANDREA JANSEN

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1, 5300 Bonn 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. März 1983)

### Summary

According to the results of the X-ray analysis, 1-chloro-3-hydroxo-tetra-isopropyl-distannoxane and 1-chloro-3-hydroxo-tetra-(trimethylsilylmethylene)-distannoxane are dimeric and show a "ladder-type" structure analogous to the 1,3-dichloro- and 1,3-dihydroxo derivatives. In contrast to the terminal chlorine atoms, the hydroxyl groups form strong asymmetric bridges between two tin atoms; the two compounds differ slightly in the asymmetry of these bridges.

### Zusammenfassung

Die beiden Verbindungen 1-Chloro-3-hydroxo-tetra-isopropyl-distannoxan und 1-Chloro-3-hydroxo-tetra-trimethylsilylmethylen-distannoxan liegen nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse als Dimere vor und zeigen einen "leiterartigen" Aufbau in Analogie zu den 1,3-Dichloro- und den 1,3-Dihydroxoverbindungen. Im Gegensatz zu den endständigen Chloratomen bilden die Hydroxogruppen unsymmetrische Brücken zwischen zwei Zinnatomen; die beiden Verbindungen unterscheiden sich in der Asymmetrie dieser Brücken.

---

### Einleitung

Die Hydrolyse von Diorganylzinn-dichloriden  $R_2SnCl_2$  verläuft offenbar über einen schrittweisen Austausch der Chloratome durch Hydroxogruppen (Tab. 1, Spalte A). Von Zinnverbindungen der Typen IIA bis VA sind bisher allerdings keine Strukturen veröffentlicht worden im Gegensatz zu Germanium, wo wir ein Dihydroxid  $t-Bu_2Ge(OH)_2$  vom Typ VA untersucht haben [1]. Wegen der Neigung des Zinns zur Erhöhung der Koordinationszahl entstehen nämlich leicht aus den Verbindungen der Reihe A unter Wasserabspaltung höhermolekulare Einheiten (Tab. 1, Spalte B). In dieser Gruppe gelang es bei Wahl geeigneter Organylreste, mehrere Zwischenverbindungen zu isolieren und ihre Struktur zu untersuchen:

TABELLE I

## HYDROLYSEPRODUKTE VON DIORGANYLZINN-DICHLORIDEN

	A	B [A - H <sub>2</sub> O] <sub>2</sub>
I	2 R <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	
II	R <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (OH)	
III	R <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	[R <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O] <sub>2</sub>
IV	R <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>	[R <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Cl(OH)O] <sub>2</sub>
V	R <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub>	[R <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Durch weitere Wasserabspaltung leiten sich daraus die Oxide (R<sub>2</sub>SnO)<sub>n</sub> ab, z.B. R = t-Bu, n = 3 [5].

IIIB: R = i-Pr [2]; R = Benzyl [3a] n-Pr [3b]; R = Tmsm (Trimethylsilylmethylen) [3c]; R = Me, Et [4].

VB: R = t-Bu/Tmsm [2].

Es fehlte jedoch bisher die Strukturbestimmung eines Chloro-hydroxo-organylstannoxans vom Typ IVB. Wir haben daher durch Hydrolyse der entsprechenden Dichloride mit Kaliumhydroxid die beiden Verbindungen Chloro-hydroxo-tetra-isopropyl-distannoxan [i-Pr<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>OCl(OH)]<sub>2</sub> und Chloro-hydroxo-tetra-trimethylsilylmethylen-distannoxan [Tmsm<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>OCl(OH)]<sub>2</sub> dargestellt und Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

### Strukturbestimmungen

Geeignete Einkristalle wurden von beiden Verbindungen durch Umkristallisieren aus Toluol erhalten. Die genauen Werte für die Gitterkonstanten wurden auf dem Vierkreisdiffraktometer CAD4 aus 20 bis 25 starken Reflexen bestimmt (Tab. 2). Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle wurde aus dem nach der Methode der Rauminkremente (Biltz [6]) geschätzten Molekülvolumen erhalten.

Die Reflexintensitäten wurden auf dem Vierkreis-Diffraktometer mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (Graphitmonochromator) vermessen. Da die Absorptionsfaktoren klein waren, wurde in beiden Fällen auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. Ein Intensitätsabfall während der Messung wurde anhand von Kontrollreflexen korrigiert.

Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem XRAY76 [7] auf der Rechenanlage IBM 370/168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn durchgeführt. Für die Zeichnungen wurde das Programm ORTEP [8] verwendet.

#### *Chloro-hydroxo-isopropyl-distannoxan*

Die aus Weissenberg-Aufnahmen erhaltenen systematischen Auslöschungen *h0l* nur für *l* = 2*n*, *0k0* nur für *k* = 2*n* vorhanden verlangten die Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*. Darüber hinaus waren fast alle Reflexe *hkl* mit *k* + *l* = 2*n* + 1 sehr schwach, was auf eine Pseudo-*A*-Zentrierung der schweren (Zinn-) Atome hindeutete. Bei der Auswertung nach der Patterson-Methode trat dementsprechend ein sehr starker Vektor (60% des Hauptmaximums) bei 0, 1/2, 1/2 auf, der als Überlagerung zweier unabhängiger Zinn-Zinn-Abstandsvektoren interpretiert wurde. Diese und die übrigen Vektoren führten zu einem Grundgerüst aus vier Zinnatomen in den Ecken eines Parallelogramms, dessen Mittelpunkt auf einem kristallographischen Sym-

TABELLE 2  
KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

	(i-Pr <sub>2</sub> SnCl)O(i-Pr <sub>2</sub> SnOH)	(Tmsm <sub>2</sub> SnCl)O(Tmsm <sub>2</sub> SnOH)
Kristallabmessungen (mm)	0.60 × 0.60 × 0.05	0.60 × 0.30 × 0.10
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 33)
Elementarzelle		
<i>a</i> (pm)	948.7(5)	2640.1(9)
<i>b</i> (pm)	1529.5(4)	1066.8(13)
<i>c</i> (pm)	1432.8(5)	2197.8(6)
β (°)	62.49(5)	
<i>V</i> (nm <sup>3</sup> )	1.844	6.189
Formeleinheiten je Zelle	4	8
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	477.9	654.2
Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	1.72	1.405
Absorption (cm <sup>-1</sup> )	28.54	18.6
Bereiche	0 < θ < 22	0 < θ < 23
gemessene Reflexe	2335	4820
davon verwendet	1494	3893
mit σ( <i>I</i> )/ <i>I</i> < 3.0		
verfeinerte Parameter	154	292
<i>R</i> -Wert ungew.	0.110	0.062
gew.	0.069	

metriezentrum lag. Daraus und aus der erwähnten Pseudosymmetrie ergaben sich die Startkoordinaten für die Zinnatome, die in vier Zyklen verfeinert wurden. Die Lagen der übrigen Atome (ausser Wasserstoff) wurden einer Differenz-Fourier-

(Fortsetzung s. S. 29)

TABELLE 3  
ATOMKOORDINATEN VON 1-CHLORO-3-HYDROXO-1,1,3,3-TETRA-ISOPROPYL-DISTANNOXAN

Sn(1)	0.0263(3)	0.2887(1)	0.4957(2) <sup>a</sup>
Sn(2)	0.0262(2)	0.4790(1) <sup>a</sup>	0.3780(1)
Cl	-0.0129(12)	0.2851(5)	0.6845(6)
O(1)	0.0504(18)	0.3320(10)	0.3471(9)
O(2)	0.0163(19)	0.4210(7)	0.5048(12)
C(10)	-0.1882(48)	0.2203(26)	0.5207(39)
C(11)	-0.2061(67)	0.1287(27)	0.5250(38)
C(12)	-0.3265(39)	0.2453(27)	0.6210(28)
C(20)	0.2771(34)	0.5151(17)	0.2661(18)
C(21)	0.3916(33)	0.4751(21)	0.2940(30)
C(22)	0.2954(40)	0.4835(28)	0.1681(25)
C(30)	0.2780(42)	0.2378(26)	0.4333(27)
C(31)	0.3110(51)	0.1908(33)	0.3514(43)
C(32)	0.3567(43)	0.2560(27)	0.4884(38)
C(40)	-0.2063(31)	0.5055(22)	0.3800(19)
C(41)	-0.1567(37)	0.5003(28)	0.2563(25)
C(42)	-0.3119(32)	0.4365(26)	0.4169(27)

<sup>a</sup> Diese in der Nähe von 0.5 liegenden Koordinaten verursachen die oben erwähnte Pseudozentrierung.

TABELLE 4

ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN  $U_{ij}$  VON 1-CHLORO-3-HYDROXO-1,1,3,3-TETRAISOPROPYL-DISTANNOXAN

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sn(1)	0.123(2)	0.046(1)	0.089(1)	0.005(1)	-0.056(1)	0.001(1)
Sn(2)	0.077(1)	0.067(1)	0.056(1)	-0.001(1)	-0.038(1)	-0.002(1)
Cl	0.257(11)	0.078(1)	0.124(7)	0.021(5)	-0.119(8)	0.024(4)
O(1)	0.115(12)	0.091(10)	0.022(8)	0.036(9)	-0.026(9)	-0.003(7)
O(2)	0.095(10)	0.068(9)	0.054(8)	0.015(9)	-0.050(8)	-0.006(9)
C(10)	0.153(37)	0.170(38)	0.245(48)	-0.115(31)	-0.061(35)	0.105(35)
C(11)	0.576(78)	0.117(33)	0.309(55)	-0.087(40)	-0.269(55)	0.022(37)
C(12)	0.117(25)	0.183(34)	0.177(31)	-0.080(29)	-0.032(24)	0.076(30)
C(20)	0.145(26)	0.072(18)	0.048(15)	-0.017(18)	0.011(16)	-0.013(15)
C(21)	0.086(20)	0.144(33)	0.337(43)	0.033(21)	-0.112(25)	0.075(27)
C(22)	0.149(32)	0.294(44)	0.104(27)	-0.079(33)	-0.027(24)	0.002(30)
C(30)	0.145(33)	0.203(34)	0.089(27)	0.096(29)	-0.049(24)	-0.066(25)
C(31)	0.122(40)	0.387(61)	0.329(59)	0.055(36)	-0.102(42)	-0.0178(41)
C(32)	0.190(37)	0.230(36)	0.315(52)	0.010(33)	-0.187(37)	-0.021(40)
C(40)	0.111(21)	0.150(24)	0.099(19)	-0.056(23)	-0.091(17)	0.033(22)
C(41)	0.201(34)	0.228(36)	0.175(30)	0.069(35)	-0.141(27)	-0.034(34)
C(42)	0.053(20)	0.248(41)	0.201(36)	-0.030(22)	-0.073(22)	-0.010(29)

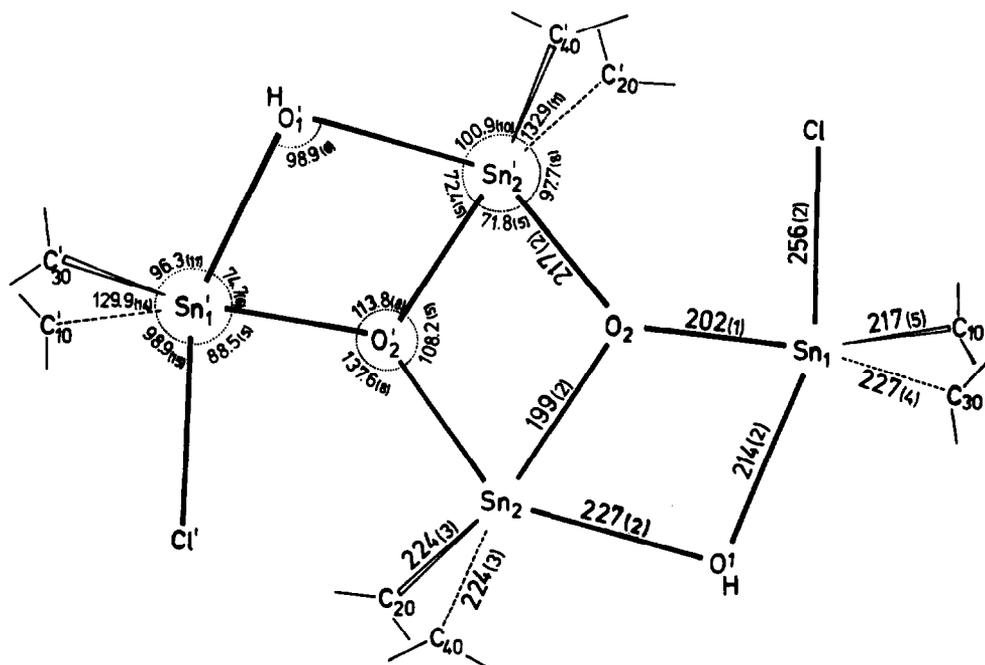


Fig. 1. Übersicht über die Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) im 1-Chloro-3-hydroxy-tetraisopropyl-distannoxan. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

TABELLE 5

## ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN VON 1-CHLORO-3-HYDROXO-TETRA(TRIMETHYLSILYLMETHYLEN)-DISTANNOXAN

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
Sn(1)	0.3334(1)	0.5634(2)	0.7425(2)	
Sn(2)	0.4508(1)	0.4490(2)	0.7323(2)	
Sn(3)	0.3761(1)	0.4817(2)	0.8820(2)	
Sn(4)	0.4033(1)	0.5067(2)	0.5910(2)	
Si(1)	0.2865(3)	0.8735(7)	0.7393(5)	
Si(2)	0.4920(3)	0.1371(8)	0.7459(6)	
Si(3)	0.3057(3)	0.2648(10)	0.9604(4)	
Si(4)	0.4320(4)	0.7936(10)	0.5204(4)	
Si(5)	0.2175(2)	0.4071(8)	0.7204(5)	
Si(6)	0.5649(3)	0.6170(13)	0.7358(8)	
Si(7)	0.4128(4)	0.7441(11)	0.9666(6)	
Si(8)	0.3469(4)	0.2963(10)	0.4927(6)	
Cl(1)	0.4663(2)	0.4111(7)	0.8987(3)	
Cl(2)	0.3180(2)	0.6049(7)	0.5819(3)	
O(1)	0.3934(5)	0.5056(15)	0.7965(7)	
O(2)	0.3947(5)	0.5186(15)	0.6806(7)	
O(3)	0.3040(7)	0.5702(17)	0.8392(9)	
O(4)	0.4785(7)	0.4217(18)	0.6367(8)	
C(10)	0.3395(8)	0.7604(21)	0.7325(12)	0.067(6)
C(11)	0.3191(12)	1.0332(31)	0.7488(18)	0.121(12)
C(12)	0.2491(13)	0.8725(34)	0.6669(17)	0.131(12)
C(13)	0.2425(13)	0.8418(34)	0.8087(17)	0.130(12)
C(20)	0.4412(8)	0.2565(23)	0.7463(12)	0.080(7)
C(21)	0.4658(16)	-0.0187(43)	0.7722(20)	0.181(18)
C(22)	0.5208(16)	0.1202(41)	0.6678(21)	0.163(16)
C(23)	0.5373(16)	0.1665(41)	0.8050(20)	0.155(16)
C(30)	0.3415(10)	0.2991(25)	0.8900(13)	0.092(8)
C(31)	0.3503(14)	0.2454(40)	1.0247(19)	0.153(14)
C(32)	0.2579(14)	0.3887(36)	0.9810(17)	0.126(12)
C(33)	0.2723(16)	0.1142(44)	0.9479(22)	0.171(17)
C(40)	0.4523(13)	0.6394(34)	0.5493(16)	0.125(11)
C(41)	0.3907(14)	0.7805(39)	0.4505(20)	0.129(14)
C(42)	0.4903(14)	0.8798(35)	0.5005(16)	0.130(12)
C(43)	0.4011(13)	0.8842(34)	0.5817(18)	0.119(11)
C(50)	0.2890(10)	0.4053(26)	0.7161(13)	0.095(8)
C(51)	0.1969(16)	0.2631(40)	0.6835(20)	0.156(16)
C(52)	0.1926(12)	0.5357(31)	0.6688(16)	0.115(11)
C(53)	0.1942(15)	0.4459(39)	0.8030(19)	0.148(14)
C(60)	0.5002(11)	0.5979(28)	0.7599(13)	0.103(9)
C(61)	0.5914(15)	0.7575(37)	0.7790(13)	0.144(13)
C(62)	0.5684(29)	0.6911(70)	0.6659(37)	0.331(39)
C(63)	0.6016(19)	0.4795(47)	0.7784(21)	0.187(21)
C(70)	0.3762(16)	0.6029(42)	0.9576(21)	0.178(17)
C(71)	0.3897(17)	0.8467(45)	0.0256(22)	0.212(17)
C(72)	0.3894(35)	0.8293(90)	0.8986(47)	0.379(55)
C(73)	0.4825(25)	0.7172(73)	0.9590(34)	0.297(34)
C(80)	0.3865(11)	0.3130(31)	0.5621(15)	0.110(10)
C(81)	0.3640(15)	0.4280(39)	0.4374(19)	0.155(14)
C(82)	0.2764(16)	0.2945(43)	0.5177(21)	0.170(16)
C(83)	0.3641(13)	0.1524(34)	0.4574(17)	0.125(11)

TABELLE 6

## ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN VON 1-CHLORO-3-HYDROXO-TETRA(TRIMETHYLSILYLMETHYLEN)-DISTANNOXAN

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sn(1)	0.0417(10)	0.0842(13)	0.0836(13)	0.0034(7)	0.0040(7)	0.0072(10)
Sn(2)	0.0411(10)	0.0862(13)	0.0867(13)	0.0024(7)	0.0061(7)	0.0094(11)
Sn(3)	0.0696(12)	0.0990(16)	0.0708(13)	0.0017(9)	0.0042(8)	-0.0009(10)
Sn(4)	0.0622(11)	0.1036(16)	0.0739(13)	0.0023(9)	0.0043(8)	-0.0011(10)
Si(1)	0.069(4)	0.085(5)	0.125(6)	0.013(4)	-0.001(5)	-0.024(6)
Si(2)	0.073(4)	0.106(6)	0.137(8)	0.006(4)	0.000(5)	0.005(7)
Si(3)	0.102(6)	0.131(8)	0.091(6)	-0.018(6)	0.022(5)	0.006(6)
Si(4)	0.125(7)	0.113(8)	0.087(5)	-0.018(6)	0.011(5)	0.010(5)
Si(5)	0.046(3)	0.108(6)	0.134(8)	-0.010(3)	-0.005(4)	0.010(5)
Si(6)	0.061(4)	0.232(13)	0.203(12)	-0.044(6)	0.019(7)	-0.005(14)
Si(7)	0.100(6)	0.124(9)	0.163(10)	-0.003(6)	-0.016(6)	-0.044(8)
Si(8)	0.102(6)	0.108(8)	0.167(10)	-0.005(6)	-0.019(7)	-0.047(7)
Cl(1)	0.068(3)	0.119(6)	0.085(6)	0.032(4)	-0.020(3)	-0.005(4)
Cl(2)	0.061(3)	0.102(5)	0.080(4)	0.013(3)	-0.014(3)	-0.004(4)
O(1)	0.043(7)	0.090(13)	0.066(9)	-0.012(9)	-0.001(6)	0.002(8)
O(2)	0.051(8)	0.076(12)	0.068(10)	0.021(8)	0.013(7)	0.012(8)
O(3)	0.107(14)	0.088(15)	0.100(14)	-0.019(11)	-0.019(11)	0.042(12)
O(4)	0.131(16)	0.090(15)	0.085(12)	-0.016(12)	-0.032(12)	0.025(11)

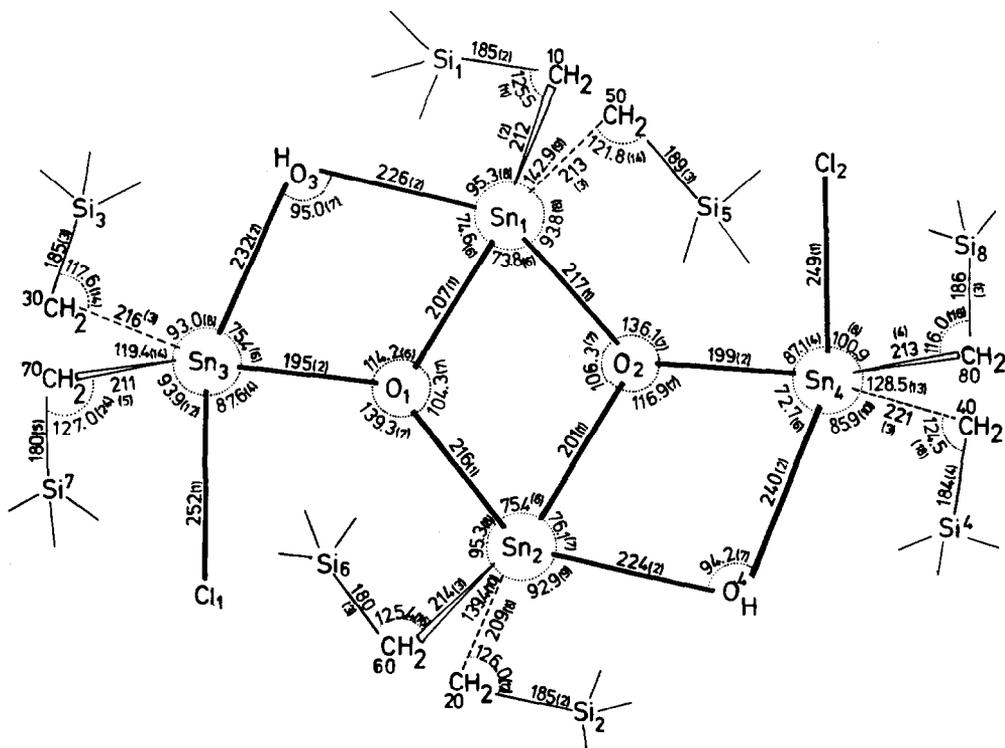


Fig. 2. Übersicht über die wichtigsten Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) im 1-Chloro-3-hydroxy-tetra(trimethylsilylmethylen)-distannoxan. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Synthese entnommen und zusammen mit den Zinnatomen anisotrop unter Verwendung einer Gewichtung mit  $1/\sigma^2$  bis zu einem  $R$ -Wert von 0.069 verfeinert. Die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tab. 3 und 4 angegeben, Atomabstände und Winkel in Fig. 1.

#### *Chloro-hydroxo-trimethylsilylmethylen-distannoxan*

Aus Präzessionsaufnahmen wurden die systematischen Auslöschungsbedingungen ( $0kl$  fehlt für  $k+l=2n+1$ ,  $h0l$  fehlt für  $h=2n+1$ ) ermittelt; damit waren die Raumgruppen  $Pna2_1$  (Nr. 33) oder, nach Vertauschung der  $y$ - und der  $z$ -Achse,  $Pnma$  (Nr. 62) möglich. Nach der Pattersonsynthese kam jedoch nur die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe  $Pna2_1$  in Frage.

Die Lagen der Zinnatome wurden aus der Pattersonsynthese ermittelt, die der anderen Atome aus mehreren Differenz-Fourier-Synthesen. Die Verfeinerung wurde mit Einheitsgewichtung durchgeführt und zwar für die Kohlenstoffatome mit isotropen, für die anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren. Die Wasserstofflagen wurden nicht bestimmt. Mit den in Tab. 5 und 6 angegebenen Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren wurde ein  $R$ -Wert von 0.062 erreicht. Die Abstände und Winkel sind aus Fig. 2 zu ersehen.

#### Ergebnisse

Stereoansichten der beiden Verbindungen sind in Fig. 3 und 4 wiedergegeben. Beide Verbindungen zeigen einen leiterartigen Aufbau analog zu den 1,3-Dichloro- und den 1,3-Dihydroxo-tetraorganyl-distannoxanen [2-4]. Die Leiteranordnung entsteht durch Ausbildung von Zinn-Sauerstoffbindungen unter Erhöhung der Koordinationszahlen am Zinn (verzerrt trigonal-bipyramidal) und am Sauerstoff (trigonal planar). Die Zinn-, Sauerstoff- und Chloratome liegen nahezu in einer Ebene: Die maximale Abweichung von einer Idealebene beträgt 6.8 pm bei der Isopropyl-, 14.8 pm bei der Trimethylsilylmethylenverbindung; die Winkelsummen an den Sauerstoffatomen sind fast genau  $360^\circ$ .

Die beiden äusseren "Sprossen" der Leiter kommen durch Sn-OH-Sn-Brücken zustande. Diese sind offenbar gegenüber ebenfalls möglichen Sn-Cl-Sn-Brücken

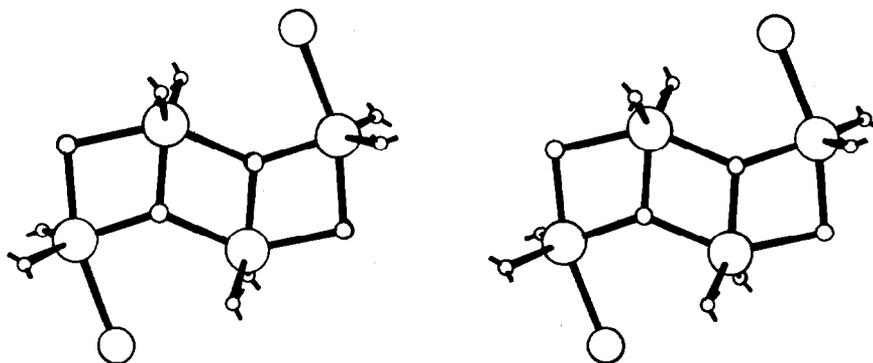


Fig. 3. Molekülsicht (Stereo bild) von 1-Chloro-3-hydroxy-tetraisopropyl-distannoxan. Die primären Kohlenstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

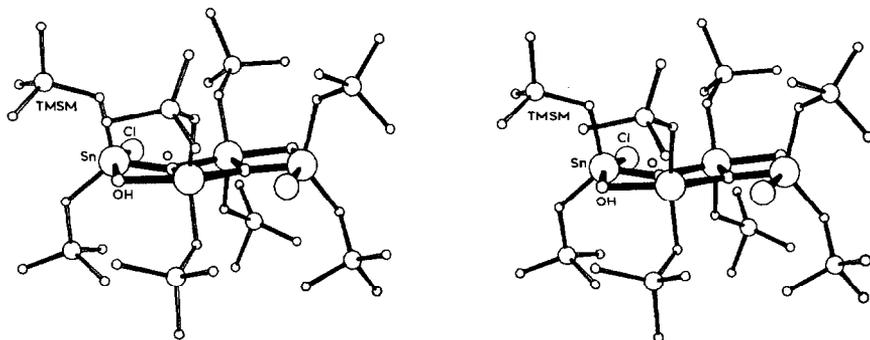


Fig. 4. Seitenansicht eines Moleküls von 1-Chloro-3-hydroxy-tetra(tmsm)-distannoxan (Stereobild).

begünstigt, wie sie in den Dichloro-distannoxanen [2–4] beobachtet wurden. Aufgrund von Mössbauerspektren kamen Calogero et al. [9] bei  $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(\text{RCO}_2)_2\text{O}(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(\text{OH})_2]_2$  zu einem ähnlichen Ergebnis.

Die Sn–OH–Sn-Brücken sind unsymmetrisch; der Abstand des Sauerstoffatoms ist also zum einen Zinnatom kürzer als zum zweiten. In dieser Asymmetrie unterscheiden sich die beiden untersuchten Distannoxane: Bei der Isopropylverbindung sind jeweils die “Sprossen” kürzer, bei der Trimethylsilylmethylenverbindung die “Holme”. Sowohl “Sprossen” als auch “Holme” sind bei der erstgenannten Verbindung mit 214 bzw. 227 pm deutlich kürzer als bei der letzteren (237 bzw. 225 pm), wahrscheinlich aus sterischen Gründen. In Tab. 7 sind einige charakteristische Atomabstände für zwei Dichloro- und die beiden hier beschriebenen Chlorohydroxy-distannoxane, sowie für die analoge Dihydroxoverbindung zusammengestellt. Daraus lassen sich folgende Zusammenhänge ablesen:

(1) Die Bindungen von den Zinn- zu den terminalen Chloratomen ( $\text{Cl}_t$ ) sind bei den Chlorohydroxoverbindungen verglichen mit den Dichloro-distannoxanen deutlich länger; sie werden offenbar geschwächt durch die verstärkte Bindung der Zinnatome zur anderen Seite hin, also zur OH-Brücke.

(2) Die Abstände von den Zinnatomen zu den OH-Brücken ( $\text{OH}_b$ ) sind selbst bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Kovalenzradien gegenüber den Cl-Brücken ( $\text{Cl}_b$ ) deutlich verkürzt, wohl eine Folge der grösseren Elektronegativitätsdifferenz. Diese Verkürzung ist die Ursache für eine stärkere “Knickung” der Leiter.

(3) Im mittleren (Sn–O)-Vierring der Leiter sind bei allen Verbindungen die Abstände vergleichbar; die “Sprossen” sind stets kürzer als die “Holme”. In den IR-Spektren sind die Zinn–Sauerstoff-Valenzschwingungen der Chlorohydroxy-distannoxane um etwa  $30\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Frequenzen verschoben, verglichen mit den entsprechenden Dichloroverbindungen.

Der Zusammenhalt der Moleküle im Kristall beruht offenbar nur auf Van der Waals-Kräften; intermolekulare Wasserstoffbrücken, wie wir sie bei  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$  [1] und  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}(\text{OH})$  [10] beobachtet haben, wurden bei keiner der in Tab. 7 aufgeführten Distannoxane gefunden. Beim Chloro-hydroxy-tetraisopropyl-distannoxan sind die zwischenmolekularen Abstände ( $\text{Cl}-\text{Sn}'$  478,  $\text{O}-\text{Sn}'$  547 pm) viel kürzer als beim Tetra(trimethylsilylmethylen)distannoxan ( $\text{Cl}-\text{Sn}'$  552,  $\text{O}-\text{Sn}'$  686 pm). Die sperrigen Tmsm-Gruppen verhindern offensichtlich eine stärkere

TABELLE 7  
 ATOMABSTÄNDE (pm) IN DISTANNOXANEN

	$[\text{i-Pr}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}]_2$	$[\text{Tmsm}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}]_2$	$[\text{i-Pr}_4\text{Sn}_2\text{Cl}(\text{OHVO})_2$	$[\text{Tmsm}_4\text{Sn}_2\text{Cl}(\text{OHVO})_2$	$[\text{Tmsm}_4\text{Sn}_2\text{Cl}(\text{OH})\text{O}]_2$	$[\text{Tmsm}_2\text{-Bu}_2\text{Sn}_2(\text{OH})_2\text{O}]_2$
Sn-Cl <sub>1</sub>	246.2	246.0/247.7	256.2	252.7/249.1	-	-
Sn-Cl <sub>b</sub>	267.5	259.5/260.2	-	-	-	-
	"Holm"					
	"Sprosse"	287.2/293.4	-	-	-	-
Sn-OH <sub>b</sub>	-	-	227.2	224.2/226.4	215.1	215.1
	"Holm"					
	"Sprosse"	-	214.1	232.4/240.4	229.9	229.9
Sn-OH <sub>t</sub>	-	-	-	-	-	201.6
Sn-O im mittleren						
Vierring:	216.3	218.4/220.4	216.5	215.7/216.8	216.4	216.4
	"Holm"					
	"Sprosse"	205.6/205.9	198.7	200.7/207.4	201.4	201.4

Annäherung der Moleküle, was sich auch in der deutlich besseren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln (Toluol) ausdrückt. Nach spektroskopischen Untersuchungen (IR, NMR) und Molmassenbestimmungen [11] liegen in Lösung Moleküle gleicher Grösse wie im Festkörper vor; die "Leitern" bleiben also erhalten.

## Experimentelles

### *Darstellung*

0.007 mol Diorganylzinn-dichlorid werden in 50 ml Aceton gelöst und zum Sieden erhitzt. 0.01 mol Kaliumhydroxid (0.6 g) werden in 10 ml Ethanol gelöst und in der Hitze dazugegeben. Man erhitzt noch 30 min am Rückfluss und filtriert den entstandenen Niederschlag heiss ab. Bei fraktioniertem Umkristallisieren aus Toluol bilden sich glasklare Plättchen.

### *IR-Spektren*

Die Infrarotspektren wurden mit einem Gitterspektrometer 325 (Perkin-Elmer) im Bereich 4000–250  $\text{cm}^{-1}$  an KBr-Presslingen aufgenommen. Zinn-Sauerstoff-Valenzschwingungen: 565 und 620  $\text{cm}^{-1}$  (i-Pr) bzw. 585 und 620  $\text{cm}^{-1}$  (Tmsm); OH-Valenzschwingungen: 3490  $\text{cm}^{-1}$ , breit (i-Pr) bzw. 3660  $\text{cm}^{-1}$ , scharf (Tmsm).

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 H. Puff, S. Franken und W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 33.
- 2 H. Puff, E. Friedrichs und F. Visel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 477 (1981) 50.
- 3 (a) H. Reuter, Diplomarbeit, Bonn 1982; (b) U. Grummisch, Diplomarbeit, Bonn 1983; (c) E. Friedrichs, Dissertation, Bonn 1983.
- 4 P.G. Harrison, M.J. Begley, und K.C. Molloy, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 213.
- 5 H. Puff, W. Schuh, R. Sievers und R. Zimmer, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 622.
- 6 W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934; Angleichung der Werte für zinnorganische Verbindungen: W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 7 XRAY (Version 1976), J.M. Stewart (Ed.), Technical Report (TR-446) of the Computer Science Center, University of Maryland, USA.
- 8 ORTEP, Programm zur zeichnerischen Darstellung von Kristallstrukturen, C.K. Johnson, Oak Ridge USA, 1965.
- 9 S. Calogero, P. Furlan, V. Peruzzo und G. Tagliavini, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 177.
- 10 H. Puff, H. Hevendehl und W. Schuh, unveröffentlicht.
- 11 E. Lange, Staatsexamensarbeit, Bonn 1983.