

BINDUNGSABSTÄNDE ZWISCHEN ORGANYLSUBSTITUIERTEN ZINNATOMEN

I. CYCLO-HEXASTANNANE

HEINRICH PUFF*, CHRISTA BACH, HANS REUTER und WILLI SCHUH

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

(Eingegangen den 21. Mai 1984)

Summary

The crystal structures of dodecaphenyl-cyclohexastannane $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6$ and dodecabenzyl-cyclohexastannane dimethylformamide $(\text{Bz}_2\text{Sn})_6 \cdot \text{DMF}$ have been determined. The molecules of $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6$ show, in contrast to those of $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6 \cdot 2\text{toluene}$ and $(\text{Bz}_2\text{Sn})_6 \cdot \text{DMF}$, remarkable differences in the chair conformation indicated by the ring torsion angles and the bond angles. The tin–tin bonds of $(\text{Bz}_2\text{Sn})_6 \cdot \text{DMF}$ are somewhat longer than those of the phenyl compounds.

Zusammenfassung

Es wurden die Kristallstrukturen von Dodekaphenyl-cyclohexastannan $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6$ und von Dodekabenzyl-cyclohexastannan-Dimethylformamid $(\text{Bz}_2\text{Sn})_6 \cdot \text{DMF}$ bestimmt. Die Moleküle der Verbindung $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6$ weisen im Gegensatz zu denen von $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6 \cdot 2\text{Toluol}$ und von $(\text{Bz}_2\text{Sn})_6 \cdot \text{DMF}$ deutliche Unterschiede in der Sessel-Konformation auf, erkennbar an den Ringtorsions- und Bindungswinkeln. Die Zinn–Zinn-Bindungen sind bei $(\text{Bz}_2\text{Sn})_6 \cdot \text{DMF}$ etwas länger als bei den Phenylverbindungen.

Einleitung

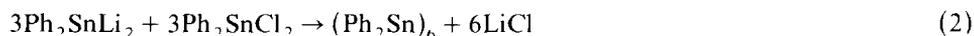
Bei Strukturuntersuchungen an Di-*t*-butylzinn-Chalkogen-Fünfringen $(\text{R}_2\text{Sn})_4\text{Y}$ mit Zinn–Zinn-Bindungen [1] beobachteten wir, dass die Abstände zwischen den Zinnatomen unabhängig von der Art des Chalkogens waren, aber merklich länger als bei vergleichbaren Verbindungen mit anderen Organylresten. Um den Einfluss der letzteren möglichst ohne Einwirkung fremder Atome zu erfassen, haben wir die Röntgenstrukturen mehrerer Organo-polystannane (Ring- und Ketten-Formen) be-

stimmt und berichten im folgenden in Ergänzung der in der Literatur beschriebenen Strukturanalysen der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6 \cdot 2m\text{-Xylol}$ [2] und $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6 \cdot 2\text{Toluol}$ [3] zunächst über die sechsgliedrigen Ringe Dodekaphenyl-cyclohexastannan $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6$ und Dodekabenzyl-cyclohexastannan $(\text{Bz}_2\text{Sn})_6 \cdot \text{DMF}$.

Darstellung und Eigenschaften

Dodekaphenyl-cyclohexastannan

Diese Verbindung kann durch Umsetzung von Diphenylzinn-dichlorid mit in Tetrahydrofuran dispergiertem Lithium erhalten werden [4]; bessere Ausbeuten ergaben sich jedoch, wenn in einem ersten Schritt zunächst eine Lösung von Ph_2SnLi_2 dargestellt (Gl. 1) [5] und diese dann mit weiterem Diphenylzinn-dichlorid umgesetzt wurde (Gl. 2).



Die Substanz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich; in Toluol oder Chloroform ist die Löslichkeit etwas besser, so dass Einkristalle gezüchtet werden konnten. Während bei Verwendung von Toluol ein [6] bzw. zwei [3,6] Moleküle Lösungsmittel pro Molekül Cyclohexastannan eingelagert wurden, konnten wir aus Chloroform lösungsmittelfreie Kristalle in Form von farblosen, stark lichtbrechenden sechseckigen Säulen erhalten. Diese sind über lange Zeit stabil, während sich die lösungsmittelhaltigen Kristalle an der Luft nach einigen Tagen trüben.

Dodekabenzyl-cyclohexastannan

Die Benzylverbindung wurde durch Abspaltung von Wasserstoff aus Dibenzylzinn-dihydrid unter der Einwirkung von Dimethylformamid dargestellt (Gl. 3).



Dabei bildeten sich hellgelbe Prismen der Zusammensetzung $(\text{Bz}_2\text{Sn})_6 \cdot \text{DMF}$. Mit anderen Lösungsmitteln wie Toluol, Chloroform u. ä. konnten keine geeigneten Kristalle erhalten werden. Neumann und König [7], die das oben angegebene Verfahren zum ersten Mal beschrieben haben, erhielten dabei Octabenzyl-cyclotetrastannan $(\text{Bz}_2\text{Sn})_4$, mit Pyridin statt DMF allerdings auch höhergliedrige Cyclostannane.

Strukturbestimmung

Die Gitterkonstanten wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer anhand von jeweils 25 ausgewählten Reflexen ermittelt. Die Zahl der Formeleinheiten konnte aufgrund raumchemischer Überlegungen [8] abgeschätzt werden. Die Lagen der Zinnatome wurden durch direkte Methoden bestimmt, die der Kohlenstoffatome anschliessend durch Differenz-Fouriersynthesen. Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert. Die Verfeinerung der Gesamtstruktur erfolgte mit geblockter Matrix (SHELX [9]). Für beide Verbindungen wurden jeweils zwei kristallographisch un-

abhängige Cyclohexastannan-Moleküle (**A** und **B**) gefunden; die asymmetrische Einheit enthält je ein halbes Molekül **A** bzw. **B**.

Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

$(Ph_2Sn)_6$

Aus den Auslöschungsbedingungen ($h0l$ nur mit $l=2n$, $0k0$ nur mit $k=2n$ vorhanden) und der monoklinen Kristallsymmetrie ergab sich eindeutig die Raumgruppe $P2_1/c$. Die Zinnatome konnten mit dem System MULTAN [10] durch Bestimmung der Vorzeichen von 481 starken Reflexen ($E > 1.737$, 6998 Triplett-Phasenbeziehungen) festgelegt werden.

$(Bz_2Sn)_6 \cdot DMF$

Die Verbindung kristallisiert triklin; die Lagen der Zinnatome konnten in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit dem Programm SHELX [9] (454 Reflexe mit $E > 1.70$, 4232 Triplett-Phasenbeziehungen) bestimmt werden.

Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der beiden Verbindungen sind in Tab. 2 und Tab. 3 angegeben.

(Fortsetzung s.S. 24)

TABELLE 1
KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

	$(Ph_2Sn)_6$	$(Bz_2Sn)_6 \cdot DMF$
Kristall- abmessungen (mm)	$0.18 \times 0.2 \times 0.3$	$0.11 \times 0.14 \times 0.15$
Messtemperatur (K)	185	293
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)	$P\bar{1}$ (2)
Elementarzelle		
a (pm)	1936.3(3)	1407.2(2)
b (pm)	1877.2(3)	1572.6(4)
c (pm)	1761.5(2)	2082.3(4)
α (°)	90	72.27(2)
β (°)	96.71(1)	77.66(1)
γ (°)	90	64.39(2)
V (nm ³)	6.359	3.940
Formeleinheiten je Zelle	4	2
Dichte _{ronig} (g cm ⁻³)	1.68	1.58
Molmasse (g mol ⁻¹)	1637.3	1878.8
Absorption μ (cm ⁻¹)	21.8	17.6
Bereich: $\theta <$	20°	21°
Reflexe		
gemessen	6450	8732
davon verwendet	5459	7152
mit $\sigma(I)/I <$	2.0	0.67
verfeinerte Parameter	344	500
R -Wert (ungew.)	0.048	0.052
R -Wert (gew.) ^a	0.057	

^a Wichtigkeitsfaktor $1/(\sigma^2(F) + 0.002 F^2)$.

TABELLE 2

ATOMKORDINATEN, ISOTROPE (U) UND ANISOTROPE (U_{ij})^a TEMPERATURFAKTOREN (10^{-4} pm²) MIT STANDARDABWEICHUNGEN VON (Ph₂Sn)₆

Molekül A										
Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	U
Sn(1)	0.48291(3)	0.06954(3)	0.63460(3)	0.0339(4)	0.0278(4)	0.0237(4)	-0.0005(3)	0.0048(3)	0.0011(3)	0.0011(3)
Sn(2)	0.61268(3)	0.01210(3)	0.61756(3)	0.0310(4)	0.0289(4)	0.0245(4)	0.0006(3)	0.0017(3)	0.0006(3)	0.0006(3)
Sn(3)	0.62223(3)	-0.00446(3)	0.46219(4)	0.0307(4)	0.0313(4)	0.0254(4)	0.0001(3)	0.0049(3)	0.0018(3)	0.0018(3)
Atom	x	y	z	U	Atom	x	y	z	U	
C(10)	0.4884(5)	0.1829(5)	0.6115(5)	0.035(4)	C(40)	0.6866(5)	0.0913(5)	0.6589(5)	0.032(2)	
C(11)	0.4341(5)	0.2156(5)	0.5643(5)	0.041(3)	C(41)	0.7073(5)	0.1450(6)	0.6103(6)	0.044(3)	
C(12)	0.4358(6)	0.2897(6)	0.5505(6)	0.053(3)	C(42)	0.7472(6)	0.2034(6)	0.6381(6)	0.048(3)	
C(13)	0.4956(6)	0.3278(6)	0.5800(6)	0.053(3)	C(43)	0.7680(6)	0.2075(6)	0.7158(6)	0.053(3)	
C(14)	0.5490(6)	0.2940(6)	0.6258(6)	0.053(3)	C(44)	0.7518(6)	0.1548(6)	0.7634(7)	0.055(3)	
C(15)	0.5448(5)	0.2217(6)	0.6395(6)	0.047(3)	C(45)	0.7102(5)	0.0957(6)	0.7362(6)	0.041(3)	
C(20)	0.4504(4)	0.0622(5)	0.7468(5)	0.028(2)	C(50)	0.7229(5)	-0.0467(5)	0.4461(6)	0.035(2)	
C(21)	0.4287(6)	-0.0014(6)	0.7758(6)	0.048(3)	C(51)	0.7762(5)	-0.0450(6)	0.5071(6)	0.045(3)	
C(22)	0.4006(6)	-0.0029(6)	0.8475(7)	0.053(3)	C(52)	0.8426(6)	-0.0731(6)	0.4972(7)	0.057(3)	
C(23)	0.3972(6)	0.0599(6)	0.8893(7)	0.054(3)	C(53)	0.8535(6)	-0.1020(6)	0.4281(7)	0.057(3)	
C(24)	0.4196(7)	0.1208(7)	0.8613(8)	0.068(4)	C(54)	0.8028(6)	-0.1063(7)	0.3685(7)	0.065(4)	
C(25)	0.4472(5)	0.1232(5)	0.7899(6)	0.044(3)	C(55)	0.7338(6)	-0.0772(6)	0.3766(6)	0.050(3)	
C(30)	0.6338(4)	-0.0823(5)	0.6853(5)	0.029(2)	C(60)	0.6209(4)	0.1008(5)	0.4165(5)	0.027(2)	
C(31)	0.7021(5)	-0.0987(5)	0.7144(6)	0.040(3)	C(61)	0.6703(6)	0.1201(7)	0.3678(7)	0.063(3)	
C(32)	0.7165(5)	-0.1593(6)	0.7617(6)	0.044(3)	C(62)	0.6688(7)	0.1905(4)	0.3344(8)	0.078(4)	
C(33)	0.6615(5)	-0.2025(6)	0.7798(6)	0.048(3)	C(63)	0.6189(7)	0.2387(7)	0.3532(8)	0.067(4)	
C(34)	0.5931(5)	-0.1852(6)	0.7518(6)	0.049(3)	C(64)	0.5699(7)	0.2207(6)	0.4019(7)	0.056(3)	
C(35)	0.5791(5)	-0.1257(5)	0.7049(6)	0.042(3)	C(65)	0.5732(5)	0.1518(6)	0.4338(6)	0.044(3)	

Molekulul B

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	Atom	x	y	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn(1)	0.09070(3)	0.10063(3)	0.01462(4)	0.0311(4)	0.0340(4)	C(40)	-0.0675(5)	0.2379(5)	-0.0520(5)	0.0001(3)	0.0014(3)	-0.0019(3)
Sn(2)	-0.04008(3)	0.12794(3)	-0.06392(4)	0.0311(4)	0.0360(4)	C(41)	-0.1306(6)	0.2573(6)	-0.0331(6)	0.0048(3)	0.0034(3)	-0.0005(3)
Sn(3)	-0.13826(3)	0.03907(3)	-0.00837(3)	0.0296(4)	0.0347(4)	C(42)	-0.1473(7)	0.3334(7)	-0.0262(8)	-0.0004(3)	0.0029(3)	-0.0009(3)
Atom	x	y	z	U	Atom	x	y	z	U			
C(10)	0.1663(5)	0.1661(5)	-0.0319(5)	0.031(2)	C(43)	-0.0993(6)	0.3855(7)	-0.0393(7)	0.060(3)			
C(11)	0.1998(5)	0.2204(6)	0.0106(6)	0.048(3)	C(44)	-0.0358(6)	0.3653(7)	-0.0621(7)	0.065(4)			
C(12)	0.2531(6)	0.2615(6)	-0.0160(7)	0.057(3)	C(45)	-0.0200(6)	0.2905(6)	-0.0659(6)	0.052(3)			
C(13)	0.2700(6)	0.2483(6)	-0.0892(7)	0.059(3)	C(50)	-0.2475(5)	0.0361(5)	-0.0512(5)	0.031(2)			
C(14)	0.2375(6)	0.1939(7)	-0.1345(7)	0.065(3)	C(51)	-0.2761(5)	-0.0231(5)	-0.0891(6)	0.038(3)			
C(15)	0.1842(5)	0.1530(6)	-0.1053(7)	0.057(3)	C(52)	-0.3494(5)	-0.0279(6)	-0.1078(6)	0.047(3)			
C(20)	0.0932(5)	0.1312(5)	0.1330(5)	0.032(2)	C(53)	-0.3916(5)	0.0280(6)	-0.0903(6)	0.047(3)			
C(21)	0.0805(5)	0.2013(6)	0.1541(6)	0.048(3)	C(54)	-0.3633(6)	0.0861(6)	-0.0536(7)	0.054(3)			
C(22)	0.0869(7)	0.2200(7)	0.2330(7)	0.067(4)	C(55)	-0.2911(5)	0.0929(5)	-0.0342(6)	0.042(3)			
C(23)	0.1039(7)	0.1695(7)	0.2855(8)	0.071(4)	C(60)	-0.1454(5)	0.0704(5)	0.1088(5)	0.032(2)			
C(24)	0.1126(6)	0.0975(7)	0.2672(7)	0.063(3)	C(61)	-0.2003(6)	0.0442(6)	0.1438(7)	0.051(3)			
C(25)	0.1088(5)	0.0797(6)	0.1913(6)	0.045(3)	C(62)	-0.2072(6)	0.0629(7)	0.2201(7)	0.063(3)			
C(30)	-0.0275(5)	0.1110(5)	-0.1813(5)	0.029(2)	C(63)	-0.1604(7)	0.1062(7)	0.2580(8)	0.068(4)			
C(31)	-0.0639(6)	0.1574(6)	-0.2372(7)	0.058(3)	C(64)	-0.1040(6)	0.1323(6)	0.2244(7)	0.059(3)			
C(32)	-0.0570(7)	0.1427(8)	-0.3162(8)	0.081(4)	C(65)	-0.0967(5)	0.1166(6)	0.1476(6)	0.048(3)			
C(33)	-0.0169(6)	0.0901(7)	-0.3374(7)	0.064(3)								
C(34)	0.0201(6)	0.0454(7)	-0.2818(8)	0.069(4)								
C(35)	0.0134(6)	0.0573(6)	-0.2058(7)	0.054(3)								

$${}^a \exp[-2\pi^2(h^2U_{11}a^{*2} + k^2U_{22}b^{*2} + l^2U_{33}c^{*2} + 2hkU_{12}a^*b^* + 2klU_{23}b^*c^* + 2hIU_{13}a^*c^*)].$$

TABELLE 3

ATOMKOORDINATEN, ISOTROPE (U) UND ANISOTROPE (U_{ij}) (siehe Anmerkung zu Tab. 2) TEMPERATURFAKTOREN (10^{-4} pm²) MIT STANDARD-
 ABWEICHUNGEN VON (Bz₂Sn)₆ · DMF

Molekül A										
Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U
Sn(1)	0.00659(6)	0.13227(5)	0.05103(4)	0.0326(4)	0.0379(4)	0.0411(5)	-0.0142(4)	-0.0050(3)	-0.0125(4)	0.0050(3)
Sn(2)	0.09427(6)	-0.06689(5)	0.11135(4)	0.0337(4)	0.0380(4)	0.0393(4)	-0.0114(4)	-0.0074(3)	-0.0096(4)	0.0074(3)
Sn(3)	0.16967(6)	-0.17839(5)	0.01468(4)	0.0315(4)	0.0356(4)	0.0453(5)	-0.0140(4)	-0.0052(3)	-0.0114(3)	0.0052(3)
Atom	x	y	z	U	Atom	x	y	z	U	
C(10)	0.1219(9)	0.1666(8)	-0.0316(6)	0.048(3)	C(40)	-0.0299(9)	-0.1037(8)	0.1841(6)	0.048(3)	
C(11)	0.2115(9)	0.1661(8)	-0.0020(5)	0.041(2)	C(41)	0.0150(9)	-0.2037(8)	0.2263(6)	0.048(3)	
C(12)	0.2084(10)	0.2521(9)	0.0049(6)	0.052(3)	C(42)	0.0450(10)	-0.2177(9)	0.2907(6)	0.059(3)	
C(13)	0.2899(10)	0.2541(10)	0.0321(7)	0.061(3)	C(43)	0.0931(11)	-0.3125(11)	0.3304(7)	0.072(4)	
C(14)	0.3753(12)	0.1690(11)	0.0530(8)	0.080(4)	C(44)	0.1141(11)	-0.3945(10)	0.3078(7)	0.069(3)	
C(15)	0.3809(14)	0.0823(13)	0.0450(9)	0.096(5)	C(45)	0.0809(11)	-0.3793(10)	0.2441(7)	0.068(3)	
C(16)	0.2979(11)	0.0797(10)	0.0169(7)	0.065(3)	C(46)	0.0312(10)	-0.2842(9)	0.2046(6)	0.054(3)	
C(20)	-0.0044(10)	0.2120(9)	0.1253(6)	0.053(3)	C(50)	0.2971(9)	-0.1383(9)	-0.0505(6)	0.051(3)	
C(21)	-0.0450(9)	0.1699(8)	0.1941(6)	0.046(3)	C(51)	0.3762(9)	-0.2208(8)	-0.0818(6)	0.044(2)	
C(22)	0.0244(10)	0.0900(9)	0.2372(7)	0.061(3)	C(52)	0.4580(10)	-0.2973(9)	-0.0450(6)	0.054(3)	
C(23)	-0.0171(13)	0.0488(11)	0.3018(8)	0.081(4)	C(53)	0.5288(11)	-0.3760(10)	-0.0757(7)	0.070(4)	
C(24)	-0.1199(14)	0.0846(13)	0.3236(9)	0.096(5)	C(54)	0.5133(12)	-0.3741(11)	-0.1404(8)	0.078(4)	
C(25)	-0.1894(14)	0.1680(13)	0.2827(9)	0.101(6)	C(55)	0.4364(11)	-0.2993(10)	-0.1751(7)	0.069(4)	
C(26)	-0.1517(12)	0.2112(11)	0.2171(7)	0.074(4)	C(56)	0.3655(10)	-0.2208(9)	-0.1473(6)	0.057(3)	
C(30)	0.2241(9)	-0.1065(8)	0.1721(6)	0.048(3)	C(60)	0.2390(9)	-0.3353(8)	0.0580(6)	0.045(2)	
C(31)	0.3202(10)	-0.1955(9)	0.1599(6)	0.053(3)	C(61)	0.2110(9)	-0.3898(8)	0.0205(5)	0.041(2)	
C(32)	0.4135(13)	-0.1874(12)	0.1264(8)	0.084(4)	C(62)	0.2657(9)	-0.4071(8)	-0.0421(6)	0.049(3)	
C(33)	0.5053(14)	-0.2880(13)	0.1198(9)	0.097(5)	C(63)	0.2377(9)	-0.4575(9)	-0.0767(6)	0.059(3)	
C(34)	0.4821(14)	-0.3650(13)	0.1474(9)	0.093(5)	C(64)	0.1578(11)	-0.4915(10)	-0.0469(7)	0.064(3)	
C(35)	0.3974(15)	-0.3741(13)	0.1815(9)	0.102(5)	C(65)	0.1060(12)	-0.4750(11)	0.0154(8)	0.075(4)	
C(36)	0.3094(11)	-0.2844(10)	0.1872(7)	0.071(4)	C(66)	0.1317(10)	-0.4247(9)	0.0500(7)	0.060(3)	

Molekül B

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn(1)	0.67110(7)	-0.16800(6)	0.53754(4)	0.0495(5)	0.0420(5)	0.0469(5)	-0.0141(4)	-0.0128(4)	-0.0129(4)
Sn(2)	0.57925(7)	-0.03233(6)	0.61729(4)	0.0631(6)	0.0418(5)	0.0477(5)	-0.0142(4)	-0.0122(4)	-0.0156(4)
Sn(3)	0.48636(6)	0.15265(6)	0.53379(4)	0.0418(5)	0.0414(5)	0.0520(5)	-0.0155(4)	-0.0099(4)	-0.0114(4)
Atom	x	y	z	U	Atom	x	y	z	U
*C(10)	0.7902(10)	-0.1323(9)	0.4584(6)	0.056(3)	C(40)	0.4576(12)	-0.0735(11)	0.6909(8)	0.080(4)
C(11)	0.8897(9)	-0.1541(8)	0.4895(6)	0.048(3)	C(41)	0.4044(10)	-0.0029(9)	0.7352(6)	0.055(3)
C(12)	0.8962(10)	-0.0853(9)	0.5154(6)	0.056(3)	C(42)	0.4456(11)	-0.0208(10)	0.7962(7)	0.072(4)
C(13)	0.9871(11)	-0.1079(10)	0.5469(7)	0.062(3)	C(43)	0.3979(12)	0.0440(11)	0.8379(8)	0.079(4)
C(14)	1.0686(11)	-0.1978(10)	0.5524(7)	0.065(3)	C(44)	0.3111(12)	0.1283(11)	0.8199(8)	0.080(4)
C(15)	1.0634(11)	-0.2677(10)	0.5260(7)	0.068(3)	C(45)	0.2676(12)	0.1467(11)	0.7624(8)	0.082(4)
C(16)	0.9744(10)	-0.2464(9)	0.4947(7)	0.061(3)	C(46)	0.3126(11)	0.0817(10)	0.7187(7)	0.072(4)
C(20)	0.7553(10)	-0.3119(9)	0.6022(6)	0.054(3)	C(50)	0.6174(10)	0.1750(9)	0.4596(7)	0.061(3)
C(21)	0.7781(10)	-0.3042(9)	0.6673(6)	0.051(3)	C(51)	0.5879(9)	0.2790(8)	0.4234(6)	0.049(3)
C(22)	0.8618(10)	-0.2795(9)	0.6695(6)	0.053(3)	C(52)	0.6153(12)	0.3398(11)	0.4457(8)	0.077(4)
C(23)	0.8838(10)	-0.2717(9)	0.7298(7)	0.061(3)	C(53)	0.5819(13)	0.4415(12)	0.4085(9)	0.089(4)
C(24)	0.8210(12)	-0.2879(11)	0.7891(8)	0.080(4)	C(54)	0.5246(14)	0.4729(12)	0.3549(9)	0.093(5)
C(25)	0.7348(14)	-0.3101(13)	0.7885(9)	0.096(5)	C(55)	0.4967(14)	0.4127(13)	0.3330(9)	0.096(5)
C(26)	0.7150(13)	-0.3189(11)	0.7272(8)	0.084(4)	C(56)	0.5295(11)	0.3143(10)	0.3685(7)	0.068(3)
C(30)	0.6876(11)	-0.0280(10)	0.6784(7)	0.069(3)	C(60)	0.4228(10)	0.2704(9)	0.5862(6)	0.056(3)
C(31)	0.6821(10)	0.0716(9)	0.6682(6)	0.053(3)	C(61)	0.3197(9)	0.3477(8)	0.5618(6)	0.047(3)
C(32)	0.7550(12)	0.1040(11)	0.6240(8)	0.078(4)	C(62)	0.3230(11)	0.4188(10)	0.5048(7)	0.068(3)
C(33)	0.7500(12)	0.1965(12)	0.6163(8)	0.082(4)	C(63)	0.2306(14)	0.4932(13)	0.4777(9)	0.094(5)
C(34)	0.6711(11)	0.2612(10)	0.6519(7)	0.063(3)	C(64)	0.1364(13)	0.4908(12)	0.5100(8)	0.085(4)
C(35)	0.5991(10)	0.2291(9)	0.6967(6)	0.056(3)	C(65)	0.1240(13)	0.4254(12)	0.5681(8)	0.087(4)
C(36)	0.6025(10)	0.1356(9)	0.7052(6)	0.052(3)	C(66)	0.2221(13)	0.3450(12)	0.5976(8)	0.087(4)

Dimethylformamid

Atom	x	y	z	U
O(1)	0.1029(10)	0.3955(10)	0.8433(7)	0.120(4)
N(1)	0.1813(11)	0.4706(10)	0.7532(7)	0.088(3)
C(1)	0.0953(17)	0.4649(16)	0.7947(11)	0.124(6)
C(2)	0.2878(17)	0.3998(15)	0.7610(10)	0.122(6)
C(3)	0.1700(18)	0.5507(17)	0.6910(12)	0.144(8)

Diskussion der Strukturen

Im folgenden soll ausser den Verbindungen, über deren Strukturbestimmung vorstehend berichtet wurde, auch das lösungsmittelhaltige Dodekaphenyl-cyclohexastannan $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6 \cdot 2\text{Toluol}$ mit einbezogen werden, dessen kürzlich von anderer Seite mitgeteilte Strukturdaten [3] mit den von uns erhaltenen Ergebnissen [6] übereinstimmen.

In allen drei Verbindungen (und auch in $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6 \cdot 2m\text{-Xylol}$ [2], das wegen fehlender Datenangaben hier nur mit Einschränkung verglichen werden kann) bilden die Zinnatome Sechsringe in Sesselform (Fig. 1); diese sind jedoch im Kristall unterschiedlich gepackt: Während in den beiden lösungsmittelhaltigen Cyclohexastannanen abwechselnd Schichten aus Diorganylzinn-Sechsringen und solche aus Lösungsmittelmolekülen (Fig. 2 und 3) gefunden werden, sind die letzteren in der lösungsmittelfreien Verbindung durch Schichten aus Diphenylzinn-Sechsringen ersetzt; diese Ringe stehen annähernd senkrecht zu denen in den benachbarten Schichten (Fig. 4) und sind ihnen kristallographisch nicht äquivalent. Die beiden ungleichwertigen Zinn-Sechsringe (**A** und **B**) zeigen nun bei dem lösungsmittelfreien Cyclohexastannan deutliche Unterschiede in der Konformation, erkennbar an den Ringtorsionswinkeln: Diese sind bei Molekül **A** merklich kleiner, bei **B** grösser als bei der toluolhaltigen Verbindung, bei der alle Ringe kristallographisch gleichwertig sind:

$(\text{Ph}_2\text{Sn})_6 \cdot 2\text{Toluol}$	$(\text{Ph}_2\text{Sn})_6$	
	43.5° 48.7° 50.1°	(A)
50.8° 50.9° 53.2°		
	52.9° 56.9° 57.7°	(B)

Bei der Verbindung $(\text{Bz}_2\text{Sn})_6 \cdot \text{DMF}$ (Fig. 2) zeigen die beiden (hier nicht äquivalenten) Zinnringe zwar Unterschiede in den Ringtorsionswinkeln (59.1, 59.8 und 62.8° für Molekül **A** bzw. 56.8, 59.2 und 59.5° für Molekül **B**), die Differenzen sind aber wesentlich geringer als bei der lösungsmittelfreien Phenylverbindung; offenbar

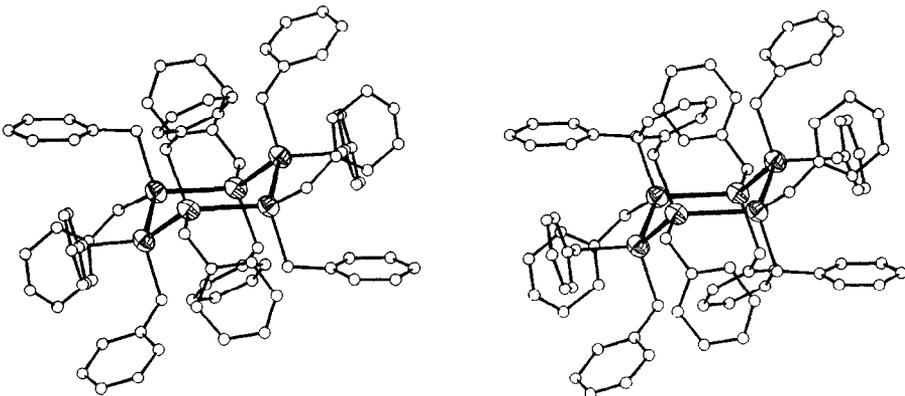


Fig. 1. Molekülstruktur von Dodekaphenyl-cyclohexastannan, Molekül **A** (Stereobild, 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Sn).

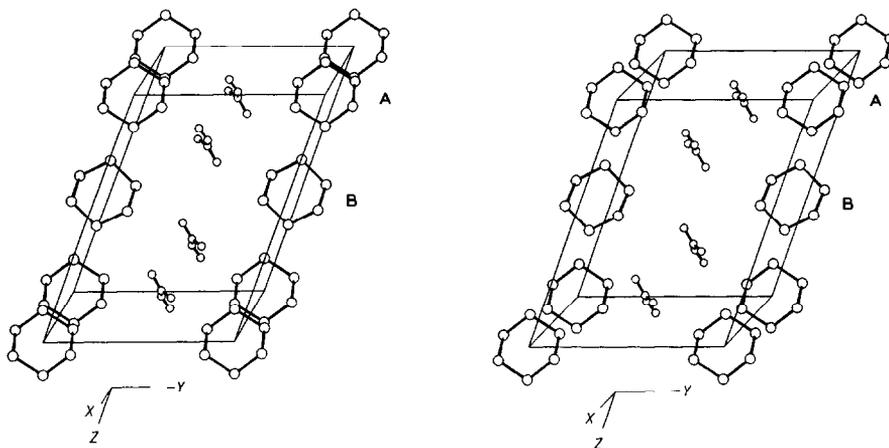


Fig. 2. Molekulanordnung in $(\text{Bz}_2\text{Sn})_6 \cdot \text{DMF}$. Die Moleküle A und B sind kristallographisch nicht äquivalent. Die Benzylreste wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

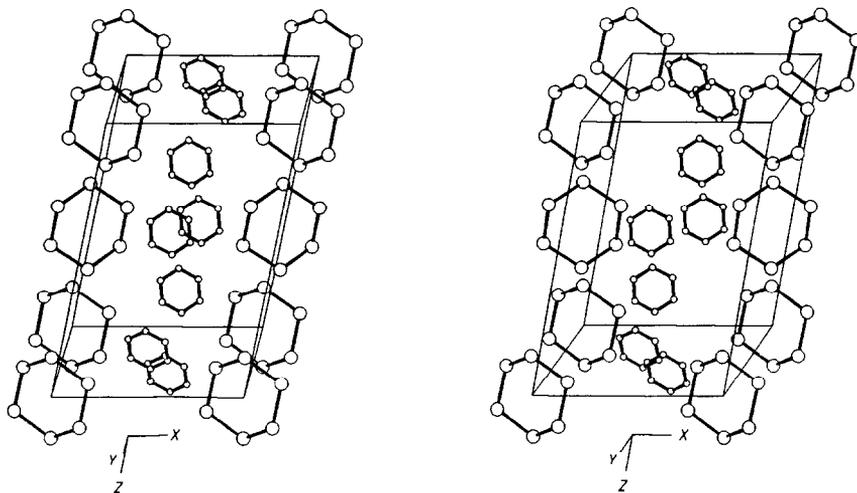


Fig. 3. Molekulanordnung in $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6 \cdot 2\text{Toluol}$ (ohne Phenylreste).

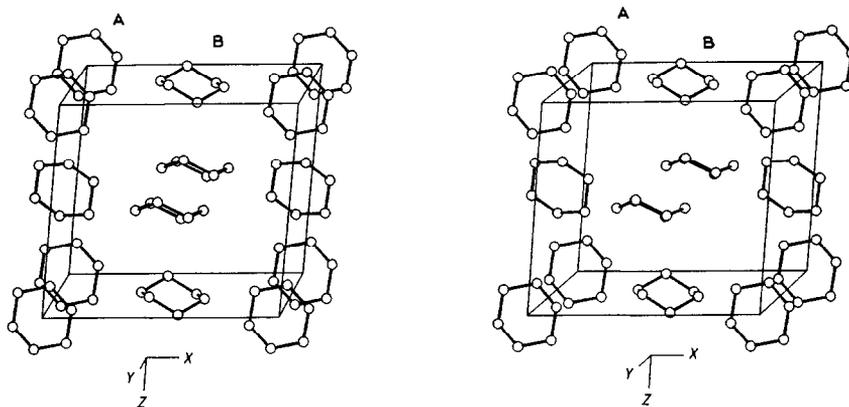


Fig. 4. Anordnung der Moleküle A und B in $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6$ (ohne Phenylreste). Zum besseren Vergleich wurde der Ursprung der Elementarzelle um $1/2 \ 0 \ 1/2$ gegenüber den Angaben in Tab. 2 verschoben.

TABELLE 4

BINDUNGSWINKEL (°) IN DODEKAORGANYL-CYCLOHEXASTANNANEN

Molekül	(Ph ₂ Sn) ₆		(Ph ₂ Sn) ₆		(Bz ₂ Sn) ₆	
	A	B	2Toluol [6]	2Xylol [2]	DMF	
Sn(1)–Sn(2)–Sn(3)	108.30(2)	109.02(3)	109.53(3)	109	111.69(4)	108.93(4)
Sn(2)–Sn(3)–Sn(1')	121.61(3)	107.42(3)	114.01(4)	114	105.54(3)	112.89(5)
Sn(3)–Sn(1')–Sn(2')	111.67(3)	116.02(3)	113.90(3)	114	110.54(4)	108.41(3)
C(10)–Sn(1)–C(20)	105.1(4)	106.0(4)	107.1(4)		104.2(5)	107.0(0)
C(30)–Sn(2)–C(40)	107.9(3)	107.1(3)	105.0(4)		105.4(5)	106.1(6)
C(50)–Sn(3)–C(60)	105.2(3)	99.8(4)	107.9(4)		107.1(4)	106.4(6)
C–C (Phenyl) ^a	120(2)		120(2)		120(2)	
Sn–C–C (Benzyl) ^a					111(1)	

^a Mittelwerte.

wird eine möglichst dichte Packung der Kristallbausteine bei den lösungsmittelhaltigen Strukturen durch den Einbau von Toluol- bzw. DMF-Molekülen (bei nicht oder nur wenig verzerrten Zinn-Sechsringen), bei (Ph₂Sn)₆ (wo diese Möglichkeit entfällt) durch Deformation der Zinn-Sechsringe erreicht.

Dies zeigt sich auch bei den Ringwinkeln (Tab. 4), die bei dem lösungsmittelfreien Cyclohexastannan mit Werten zwischen 108.3 und 121.6° bzw. zwischen 107.9 und 116.0° stark differieren, während bei den beiden anderen Verbindungen jeweils vier Winkel einander fast gleich sind und nur zwei davon abweichen.

Die Winkel am Zinn gegenüber den Kohlenstoffatomen (Tab. 4) sind überall kleiner als der Tetraederwinkel, wobei ein Wert in (Ph₂Sn)₆ mit 99.8° am stärksten herausfällt.

TABELLE 5

BINDUNGSABSTANDE (pm) IN DODEKAORGANYL-CYCLOHEXASTANNANEN

Molekül	(Ph ₂ Sn) ₆		(Ph ₂ Sn) ₆		(Bz ₂ Sn) ₆	
	A	B	2Toluol [6]	2Xylol [2]	DMF	
Sn(1)–Sn(2)	278.2(1)	278.7(1)	277.5(1)	277	279.9(1)	279.9(1)
Sn(2)–Sn(3)	278.2(1)	279.1(1)	277.3(1)	278	280.7(1)	279.2(1)
Sn(3)–Sn(1')	278.0(1)	278.6(1)	277.8(1)	278	280.0(1)	281.1(2)
Sn(1)–C(10)	217.3(9)	214.6(9)	215.3(11)		220.9(12)	221.6(13)
Sn(1)–C(20)	214.8(9)	215.7(9)	214.8(11)		221.4(16)	220.1(19)
Sn(2)–C(30)	214.9(9)	213.4(9)	214.5(10)		220.3(14)	222.0(19)
Sn(2)–C(40)	213.3(9)	214.8(9)	214.1(10)		221.2(12)	221.1(16)
Sn(3)–C(50)	215.4(10)	216.2(9)	213.5(10)		220.7(13)	221.8(14)
Sn(3)–C(60)	213.3(9)	216.6(10)	213.9(10)		218.9(11)	219.1(15)
C–C (Phenyl) ^a	139(3)		138(4)		140(4)	
CH ₂ –C (Benzyl) ^a					151(2)	

^a Mittelwerte.

Die Zinn–Zinn-Abstände (Tab. 5) unterscheiden sich bei den drei Phenylverbindungen nur wenig, sind aber bei Dodekabenzyl-cyclohexastannan deutlich grösser. Offenbar werden diese Bindungsabstände vor allem durch die Organylreste beeinflusst und weniger durch die Packungsdichte im Kristall. Ähnliche Ergebnisse brachten die Strukturbestimmungen an anderen Verbindungen mit Zinn–Zinn-Bindungen, über die später berichtet werden soll.

Experimentelles

Dodekaphenyl-cyclohexastannan

11 g (0.032 mol) Diphenylzinn-dichlorid, gelöst in 50 ml THF, werden langsam zu einer Suspension von 1 g (0.128 mol) Lithium in 60 ml THF zugetropft. Die Reaktionsmischung färbt sich unter Bildung von Ph_2SnLi_2 dunkelrot, sie wird noch eine Stunde gerührt und dann zur Entfernung von überschüssigem Lithium sowie von Lithiumchlorid und Zinn über eine Umkehrfritte abfiltriert. Zum Filtrat wird eine Lösung von 11 g Diphenylzinn-dichlorid in 50 ml THF solange zugetropft, bis Entfärbung eingetreten ist; dabei fällt $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6$ als farbloser Niederschlag aus. Alle Reaktionen müssen unter Schutzgas ausgeführt werden.

Beim Umkristallisieren aus Toluol wurden neben den säulenförmigen Kristallen von $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6 \cdot 2\text{Toluol}$ noch weiche, schlecht ausgebildete Plättchen mit monokliner Elementarzelle (a 2268.2, b 1364.9, c 2356.5 pm, β 103.64°) erhalten; die Zelle enthält je vier Moleküle Dodekaphenyl-cyclohexastannan und Toluol, wie ein Vergleich der röntgenographisch gefundenen mit den nach raumchemischen Überlegungen [8] berechneten Molvolumina (in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) zeigt:

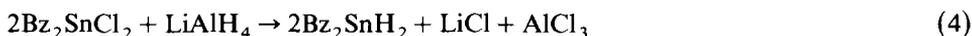
	$V_{\text{M,gef}}$	$V_{\text{M,ber}}$
$(\text{Ph}_2\text{Sn})_6$	969.3	969.0
$(\text{Ph}_2\text{Sn})_6 \cdot 1\text{Toluol}$	1067.5	1063.5
$(\text{Ph}_2\text{Sn})_6 \cdot 2\text{Toluol}$	1162.7	1158.0

Da die Kristalle sehr schlecht ausgebildet waren, konnte keine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt werden. Lösungsmittelfreies Dodekaphenyl-cyclohexastannan wurde aus einer Chloroformlösung durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels über eine Kapillare erhalten. Fp. etwa 270°C, Zersetzung.

Analysenwerte gef. $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6$, (ber. $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Sn}_6$): C, 52.64 (52.81); H, 3.73 (3.69); Sn, 43.74% (43.49%).

Dodekabenzyl-cyclohexastannan-Dimethylformamid

20 ml einer käuflichen 1 M Lösung von Lithium-tetrahydridoaluminat (in Diethylether) werden mit 150 ml absolutem Diethylether verdünnt. Zu dieser Lösung, die doppelt so viel Reduktionsmittel enthält wie nach Gl. 4 benötigt wird (vgl. [11]),



werden langsam 7.44 g (20 mmol) Dibenzylzinn-dichlorid in kleinen Portionen zugegeben. Dann wird noch mehrere Stunden gerührt. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wird danach unter Kühlung mit der berechneten Menge dest. Wasser zersetzt. Die fast farblose Lösung wird über eine Umkehrfritte vom Niederschlag getrennt und im Stickstoffstrom weitgehend eingengt. Anschliessend werden etwa 100 ml Dimethylformamid und eine Spatelspitze Dibenzylzinn-dichlo-

rid zugesetzt. Aus der Lösung, die sich in wenigen Stunden tiefrot färbt, scheiden sich nach einigen Tagen die Kristalle in Form hellgelber klarer Prismen ab. Sie zersetzen sich beim Erhitzen ab etwa 180 °C. Alle Reaktionen müssen unter Stickstoff durchgeführt werden.

Analysenwerte gef. $(\text{Bz}_2\text{Sn})_6$ DMF, (ber. $\text{C}_{87}\text{H}_{91}\text{Sn}_6\text{NO}$): C, 55.74 (55.62); H, 4.92 (4.88); Sn, 37.9 (37.90); N, 0.78% (0.75%).

NMR-Daten: $\delta(^{119}\text{Sn}) - 140.1$ ppm, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) 769.0$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) 362.6$ Hz.

Die Substanz wurde in gesättigter Lösung (Deuterotoluol) bei Raumtemperatur gegen $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ als internen Standard mit dem Spektrometer WH 90 (Fa. Bruker) vermessen.

Strukturbestimmung

Die Röntgenreflexe wurden auf dem Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Fa. Enraf-Nonius) mit Mo-K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) vermessen. Die Rechnungen wurden auf der Anlage IBM 370/168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn unter Verwendung der Programmsysteme SHELX-76 [9], MULTAN 80 [10] sowie der Programme KPLOT [12] und ORTEP [13] ausgeführt.

Dank

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

Literatur

- 1 H. Puff, A. Bongartz, W. Schuh und R. Zimmer, J. Organomet. Chem., 248 (1983) 61.
- 2 D.H. Olson und R.E. Rundle, Inorg. Chem., 2 (1963) 1310.
- 3 M. Dräger, B. Mathiasch, L. Ross und M. Ross, Z. Anorg. Allg. Chem., 506 (1983) 99.
- 4 W.P. Neumann und K. König, Liebigs Ann. Chem., 671 (1963) 1.
- 5 H. Schumann, K.F. Thon und M. Schmidt, J. Organomet. Chem., 2 (1964) 97.
- 6 Ch. Bach, Diplomarbeit, Bonn 1983.
- 7 W.P. Neumann und K. König, Angew. Chem., 76 (1964) 892; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 3 (1964) 751.
- 8 W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934; Angleichung der Werte für metallorganische Verbindungen: W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 9 G.M. Sheldrick, SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 10 P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq und M.M. Woolfson, MULTAN 80: A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data. York 1980.
- 11 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsgs.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 2, p. 584, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sidney, Paris, Frankfurt 1982
- 12 R. Hundt, KPLOT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen. Bonn 1979.
- 13 C.K. Johnson, ORTEP: A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations. Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.