

HYDROXID-HALOGENID-VERBINDUNGEN DES DI-t-BUTYL-SUBSTITUIERTEN ZINNS

HEINRICH PUFF*, HEIDE HEVENDEHL, KORNELIA HÖFER, HANS REUTER
 und WILLI SCHUH

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Strasse 1, D-5300 Bonn 1
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 2. November 1984)

Summary

The di-t-butyltin hydroxide halides $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ or Br) have been prepared starting from the dihalides $t\text{-Bu}_2\text{SnX}_2$ or the oxide $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$. X-Ray analysis of the three compounds shows dimeric molecules: two 5-coordinated tin atoms and the oxygen atoms of the hydroxyl groups are linked to a four-membered ring. As confirmed by the IR spectra, the molecules in the crystal are held together by $\text{O}-\text{H} \cdots \text{X}$ hydrogen bonds. These are strong in the hydroxide fluoride but are weak in the analogous chloride and bromide.

Zusammenfassung

Ausgehend von den Di-t-butylzinn-dihalogeniden $t\text{-Bu}_2\text{SnX}_2$ oder vom Oxid $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ wurden die Di-t-butylzinnhydroxid-halogenide $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{X}$ mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ oder Br dargestellt. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass dimere Moleküle vorliegen: Zwei fünffach koordinierte Zinnatome sind über die Sauerstoffatome der Hydroxylgruppen zu einem Vierring verknüpft. Wie auch die IR-Spektren zeigen, sind die Moleküle im Kristall über $\text{O}-\text{H} \cdots \text{X}$ -Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. Diese sind beim Hydroxidfluorid stark, beim analogen Chlorid und Bromid dagegen nur schwach.

Einleitung

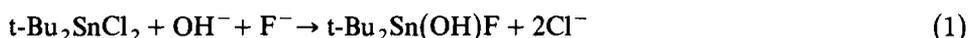
Der Übergang von Dimethyl-, Diethyl-, Di-isopropyl- und einigen anderen Diorganylzinn-dichloriden zu den entsprechenden Oxiden führt nach bisherigen Untersuchungen [1–8] wahrscheinlich über die Zwischenstufen Dichloro-, Chlorhydroxo- und Dihydroxo-tetraorganyl-distannoxan, wobei durch kombinierte Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen leiterartige Molekülgerüste [9–14] gebildet werden. Bei der analogen Umsetzung von Di-t-butylzinn-dihalogeniden wurden

derartige Verbindungen nicht gefunden; offenbar nimmt die Hydrolyse-reaktion hier einen anderen Weg. Als mögliche Zwischenglieder können die Di-t-butylzinn-hydroxid-halogenide $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{X}$ angesehen werden, die wir mit Ausnahme der Jodverbindung dargestellt und deren Molekül- und Kristallstrukturen wir röntgenographisch bestimmt haben.

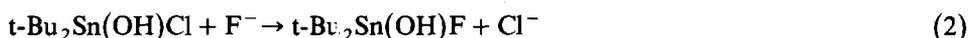
Darstellung und Eigenschaften

t-Bu₂Sn(OH)F

Die Verbindung wurde durch Umsetzung von Di-t-butylzinn-dichlorid, gelöst in Diethylether, mit einer schwach basischen Lösung von Kaliumfluorid in Ethanol und Wasser dargestellt (Gl. 1).



Da das Di-t-butylzinn-hydroxidfluorid auch aus $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ durch Halogenaustausch mit Kaliumfluorid gebildet wird (Gl. 2), ist zu vermuten, dass die vom Dichlorid ausgehende Reaktion (1) ebenfalls über das Hydroxidchlorid verläuft.



Bei der Reaktion von $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$, gelöst in Ether, mit einer Lösung von Natriumfluorid in Wasser und Ethanol hatten Kandil und Allred [15] eine Verbindung erhalten, die ganz ähnliche Eigenschaften besass wie das hier beschriebene Hydroxidfluorid, die von ihnen aber aufgrund einer Elementaranalyse als Chloridfluorid $t\text{-Bu}_2\text{SnClF}$ angesehen wurde.

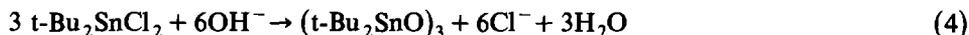
Di-t-butylzinn-hydroxidfluorid bildet sich schliesslich auch, und zwar in glatter Reaktion und bei Raumtemperatur, wenn man eine Aufschlammung von Di-t-butylzinnoxid in Methanol mit der stöchiometrischen Menge verdünnter Flusssäure umsetzt (Gl. 3).



Di-t-butylzinn-hydroxidfluorid ist eine farblose, in den üblichen Lösungsmitteln nahezu unlösliche Substanz, die sich ab etwa 230°C zersetzt, ohne zu schmelzen. Einkristalle konnten daher nur unter hydrothermalen Bedingungen erhalten werden; sie hatten die Form dünner Blättchen.

t-Bu₂Sn(OH)Cl

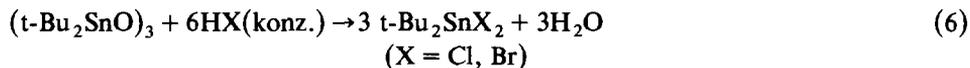
Bei der Hydrolyse von Di-t-butylzinn-dichlorid findet man je nach den Reaktionsbedingungen unterschiedliche Produkte: Mit konzentrierter Natronlauge in der Siedehitze bildet sich durch kombinierte Hydrolyse und Kondensation das trimere cyclische Di-t-butylzinnoxid [16] (Gl. 4).



Verwendet man dagegen verdünnte Laugen, so tritt keine Kondensation ein, und man erhält das Di-t-butylzinn-hydroxidchlorid, das auf diesem Weg bereits von Chu und Murray [2] dargestellt worden ist (Gl. 5).



Die gleiche Verbindung konnten wir durch Umsetzung von Di-*t*-butylzinnoxid mit verdünnter Salzsäure erhalten (Gl. 3). Führt man die Reaktion dagegen mit einem Überschuss an konzentrierter Säure durch, so bildet sich Di-*t*-butylzinn-dichlorid (Gl. 6).



Der Schmelzpunkt (110–120°C) ist im Vergleich zu Di-*t*-butylzinn-dichlorid (Fp. 40°C) wesentlich höher und ausserdem unscharf. Die farblosen Kristalle, die lange Nadeln bilden, lösen sich schlecht in kalten, besser in siedenden organischen Lösungsmitteln.

t-Bu₂Sn(OH)Br

Di-*t*-butylzinn-hydroxidbromid wurde wie die Chlorverbindung entweder aus *t*-Bu₂SnBr₂ mit verdünnten Laugen (Gl. 5) oder aus dem trimeren Di-*t*-butylzinnoxid mit verdünnter Bromwasserstoffsäure (Gl. 3) erhalten. Die zweite Reaktion geht, wenn man verdünnte Säure im Überschuss oder konzentrierte Säure verwendet, leicht weiter bis zum Dibromid *t*-Bu₂SnBr₂ (Gl. 6).

Der Schmelzpunkt des farblosen Hydroxidbromids liegt mit 90–100°C etwas tiefer als der von *t*-Bu₂Sn(OH)Cl, ist aber ebenfalls unscharf. Einkristalle in Form von Nadeln wurden durch Umkristallisieren aus Methanol erhalten.

Die meisten der vorstehend beschriebenen Umsetzungen weisen deutlich darauf hin, dass die Hydroxidhalogenide als Zwischenprodukte sowohl bei der Hydrolysereaktion der Dihalogenide zum Di-*t*-butylzinnoxid als auch bei der umgekehrten Reaktion angesehen werden können.

Strukturbestimmung

Lage und Intensitäten der Röntgenreflexe wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer gemessen. Für die Bestimmung der Elementarzelle wurde ein Satz von 25 starken Reflexen verwendet, die Zahl der Formeleinheiten je Zelle wurde anhand raumchemischer Überlegungen abgeschätzt [17]. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 angegeben.

Für Di-*t*-butylzinn-hydroxidfluorid wurde eine trikline Elementarzelle erhalten. Wie die Verfeinerungsrechnungen zeigten, konnte die zentrosymmetrische Raumgruppe *P* $\bar{1}$ gewählt werden. Bei Di-*t*-butylzinn-hydroxidchlorid und -bromid, deren Elementarzellen fast identisch sind, ergab sich aus den Auslöschungsbedingungen (*h0l* nur mit *l* = 2*n*, *0k0* nur mit *k* = 2*n* vorhanden) eindeutig die monokline Raumgruppe *P*2₁/*c*.

Die Lagen der Zinnatome wurden nach Patterson (*t*-Bu₂Sn(OH)F) bzw. mit direkten Methoden (*t*-Bu₂Sn(OH)Cl, 449 starke Reflexe, *E* > 1.500, 4298 Triplett-Phasenbeziehungen) mit dem Programm SHELX [18] bestimmt, die der Halogen-, Sauerstoff- und Kohlenstoffatome mit Differenz-Fouriersynthesen. Für die Bromverbindung wurden die Atomlagen von *t*-Bu₂Sn(OH)Cl als Startkoordinaten übernommen.

Im Hydroxidfluorid konnte zwischen Sauerstoff und Fluor wegen der fast gleichen Streuamplituden zunächst nicht unterschieden werden. Zwar gaben bereits die Temperaturfaktoren einen Hinweis auf diejenige Anordnung, die sich später als

TABELLE 1
KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

	t-Bu ₂ Sn(OH)F	t-Bu ₂ Sn(OH)Cl	t-Bu ₂ Sn(OH)Br
Kristall-			
abmessungen (mm)	0.2×0.2×0.1	0.7×0.3×0.2	0.5×0.2×0.08
Messtemperatur (K)	193	293	193
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)	$P2_1/c$ (14)	$P2_1/c$ (14)
Elementarzelle			
a (pm)	626.3(4)	1115.5(1)	1112.4(4)
b (pm)	941.4(7)	1700.1(5)	1673.9(2)
c (pm)	1029.0(4)	1415.7(4)	1445.2(5)
α (°)	102.45(5)	90	90
β (°)	95.66(5)	116.44(2)	116.31(3)
γ (°)	104.56(8)	90	90
V (nm ³)	0.5659	2.4040	2.4123
Formeleinheiten je			
Zelle (Monomere)	2	8	8
Dichte _{öntg.} (g cm ⁻³)	1.58	1.58	1.82
Molmasse (g mol ⁻¹)	268.33	285.38	329.83
Absorption μ (cm ⁻¹)	20.5	21.3	51.7
Bereich θ <	22°	20°	22°
Reflexe			
gemessen	2081	2496	3177
davon verwendet	1301	2106	1965
mit σ(I)/I <	0.5	2.0	0.5
Verfeinerte Parameter	61	128	119
R-Wert (ungew.)	0.055	0.038	0.054
R-Wert (gew.) ^a	0.055		

^a Wichtungsfaktor $1/(\sigma^2(F)+0.012F^2)$.

richtig erweisen sollte, doch wurde eine eindeutige Entscheidung erst durch zusätzliche Untersuchungen möglich, wie bei der Diskussion der Strukturen näher ausgeführt wird.

Bei Di-t-butylzinn-hydroxidfluorid und -chlorid konnten die Wasserstoffatome der t-Butylgruppen weitgehend lokalisiert werden; bei der Verfeinerung wurden sie mit idealer Geometrie (C–H 108 pm) und mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor berücksichtigt. Ebenfalls isotrope, aber individuelle Temperaturfaktoren wurden für die Verfeinerung der Kohlenstofflagen, anisotrope für die der schwereren Atome verwendet.

Bei t-Bu₂Sn(OH)Cl wurden nach mehreren Verfeinerungszyklen in einer anschliessenden Differenz-Fouriersynthese die Lagen der Hydroxyl-Wasserstoffatome erkennbar und konnten bei den folgenden Rechnungen mit verfeinert werden, und zwar mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren.

Die nach den abschliessenden Verfeinerungsrechnungen erhaltenen Atomparameter sind für die drei untersuchten Verbindungen in Tab. 2, 3 und 4 zusammengestellt.

Diskussion

Die Strukturbestimmung ergab zunächst, dass im Festkörper beim Hydroxidchlorid und -bromid dimere Baueinheiten [t-Bu₂Sn(OH)X]₂ vorliegen: Zwei fünffach

koordinierte Zinnatome sind über zwei OH-Brücken miteinander verknüpft, wobei die Koordinationszahl fünf für di-t-butylsubstituiertes Zinn unseres Wissens hier zum ersten Mal beobachtet wurde. Der so gebildete Vierring ist planar, die Halogenatome liegen fast in der gleichen Ebene, die t-Butylgruppen stehen isoklin dazu (Fig. 1). Die Zinnatome sind verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert: Die t-Butylgruppen und ein Sauerstoffatom stehen äquatorial, das Halogen- und das zweite Sauerstoffatom angenähert axial.

Bei der Fluorverbindung ergab die Strukturbestimmung ebenfalls eine Vierring-Anordnung, wobei jedoch offen bleiben musste, ob Sauerstoff oder Fluor als

(Fortsetzung s. S. 171)

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE (U) BZW. ANISOTROPE (U_{ij})^a TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN VON t-Bu₂Sn(OH)F

Atom	x	y	z	U
Sn(1)	0.16475(6)	0.02199(4)	0.15149(4)	
F(1)	0.4938(7)	0.0235(6)	0.1641(5)	
O(1)	0.1664(8)	-0.0093(7)	-0.0480(5)	
C(10)	0.0678(12)	-0.1826(8)	0.2206(7)	0.040(2)
C(11)	0.2159(17)	-0.1591(12)	0.3545(10)	0.069(3)
C(12)	0.1165(18)	-0.3075(12)	0.1186(11)	0.072(3)
C(13)	-0.1712(17)	-0.2207(12)	0.2372(11)	0.075(3)
C(15)	0.2512(13)	0.2538(9)	0.2737(8)	0.045(2)
C(16)	0.3903(18)	0.2576(13)	0.4049(10)	0.076(3)
C(17)	0.0426(16)	0.3046(12)	0.2966(10)	0.068(3)
C(18)	0.3958(18)	0.3563(13)	0.2037(11)	0.077(3)
H(111)	0.1842(17)	-0.0703(12)	0.4292(10)	0.082(7) ^b
H(112)	0.3894(17)	-0.1272(12)	0.3420(10)	
H(113)	0.1793(17)	-0.2630(12)	0.3871(10)	
H(121)	0.0133(18)	-0.3264(12)	0.0226(11)	
H(122)	0.0806(18)	-0.4104(12)	0.1528(11)	
H(123)	0.2906(18)	-0.2746(12)	0.1076(11)	
H(131)	-0.2745(17)	-0.2372(12)	0.1418(11)	
H(132)	-0.1995(17)	-0.1292(12)	0.3106(11)	
H(133)	-0.2134(17)	-0.3235(12)	0.2715(11)	
H(161)	0.2901(18)	0.1847(13)	0.4574(10)	
H(162)	0.4454(18)	0.3722(13)	0.4674(10)	
H(163)	0.5340(18)	0.2185(13)	0.3830(10)	
H(171)	-0.0607(16)	0.2306(12)	0.3469(10)	
H(172)	-0.0500(16)	0.2998(12)	0.2008(10)	
H(173)	0.0907(16)	0.4194(12)	0.3585(10)	
H(181)	0.3010(18)	0.3558(13)	0.1099(11)	
H(182)	0.5394(18)	0.3165(13)	0.1832(11)	
H(183)	0.4509(18)	0.4702(13)	0.2676(11)	

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn(1)	0.0305(5)	0.0356(5)	0.0267(5)	0.0074(3)	0.0092(3)	0.0098(3)
F(1)	0.037(2)	0.080(3)	0.040(3)	0.014(2)	0.010(2)	0.020(2)
O(1)	0.029(2)	0.063(3)	0.034(3)	0.020(3)	0.008(2)	0.020(2)

^a $\exp[-2\pi^2(h^2U_{11}a^{*2} + k^2U_{22}b^{*2} + l^2U_{33}c^{*2} + 2klU_{23}b^*c^* + 2hlU_{13}a^*c^* + 2hkU_{12}a^*b^*)]$; U_{ij} in 10^4 pm². ^b Gemeinsamer Temperaturfaktor der Wasserstoffatome der t-Butylgruppen.

TABELLE 3

 ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE (U) BZW. ANISOTROPE (U_{ij})^a TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN VON t-Bu₂Sn(OH)Cl

Atom	x	y	z	U
Sn(1)	0.26780(6)	0.23047(4)	0.34419(5)	
Sn(2)	0.58892(6)	0.26274(4)	0.35758(5)	
Cl(1)	0.2361(3)	0.2030(2)	0.5055(2)	
Cl(2)	0.6210(3)	0.2966(2)	0.1981(2)	
O(1)	0.4675(6)	0.2353(4)	0.4425(6)	
O(2)	0.3898(6)	0.2558(4)	0.2580(5)	
C(10)	0.1555(9)	0.3405(6)	0.3067(7)	0.033(3)
C(11)	0.1533(11)	0.3787(7)	0.2072(8)	0.050(3)
C(12)	0.2210(11)	0.3970(7)	0.4005(9)	0.052(3)
C(13)	0.0121(12)	0.3220(7)	0.2852(10)	0.062(4)
C(15)	0.1951(10)	0.1162(6)	0.2707(8)	0.034(3)
C(16)	0.0565(11)	0.1025(7)	0.2649(9)	0.055(3)
C(17)	0.2926(12)	0.0522(7)	0.3389(9)	0.060(3)
C(18)	0.1885(10)	0.1141(6)	0.1617(8)	0.043(3)
C(20)	0.7018(10)	0.1528(6)	0.3930(8)	0.034(3)
C(21)	0.7088(11)	0.1162(7)	0.4939(9)	0.051(3)
C(22)	0.6322(11)	0.0959(7)	0.2997(9)	0.055(3)
C(23)	0.8423(12)	0.1709(7)	0.4078(10)	0.063(4)
C(25)	0.6619(9)	0.3753(5)	0.4356(7)	0.029(2)
C(26)	0.5718(11)	0.4419(7)	0.3670(9)	0.051(3)
C(27)	0.8047(10)	0.3866(7)	0.4478(9)	0.048(3)
C(28)	0.6618(11)	0.3760(6)	0.5437(8)	0.046(3)
H(1)	0.482(10)	0.228(6)	0.501(9)	0.04(4)
H(2)	0.364(14)	0.274(9)	0.202(11)	0.09(6)
H(111)	0.2543(11)	0.3931(7)	0.2215(8)	0.063(5) ^b
H(112)	0.0938(11)	0.4317(7)	0.1886(8)	
H(113)	0.1103(11)	0.3382(7)	0.1418(8)	
H(121)	0.2227(11)	0.3704(7)	0.4704(9)	
H(122)	0.1642(11)	0.4510(7)	0.3832(9)	
H(123)	0.3222(11)	0.4097(7)	0.4138(9)	
H(131)	0.0120(12)	0.2951(7)	0.3542(10)	
H(132)	-0.0303(12)	0.2817(7)	0.2195(10)	
H(133)	-0.0468(12)	0.3752(7)	0.2663(10)	
H(161)	0.0635(11)	0.1039(7)	0.3435(9)	
H(162)	0.0194(11)	0.0457(7)	0.2297(9)	
H(163)	-0.0113(11)	0.1479(7)	0.2175(9)	
H(171)	0.2972(12)	0.0534(7)	0.4167(9)	
H(172)	0.3907(12)	0.0640(7)	0.3446(9)	
H(173)	0.2593(12)	-0.0051(7)	0.3041(9)	
H(181)	0.1191(10)	0.1584(6)	0.1129(8)	
H(182)	0.1552(10)	0.0568(6)	0.1268(8)	
H(183)	0.2867(10)	0.1259(6)	0.1674(8)	
H(211)	0.6089(11)	0.1024(7)	0.4828(9)	
H(212)	0.7548(11)	0.1573(7)	0.5583(9)	
H(213)	0.7677(11)	0.0630(7)	0.5118(9)	
H(221)	0.6278(11)	0.1224(7)	0.2288(9)	
H(222)	0.5318(11)	0.0840(7)	0.2890(9)	
H(223)	0.6879(11)	0.0416(7)	0.3155(9)	
H(231)	0.8369(12)	0.1968(7)	0.3364(10)	
H(232)	0.9013(12)	0.1177(7)	0.4256(10)	
H(233)	0.8883(12)	0.2120(7)	0.4722(10)	
H(261)	0.4714(11)	0.4336(7)	0.3584(9)	

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U		
H(262)	0.5705(11)	0.4403(7)	0.2903(9)			
H(263)	0.6095(11)	0.4982(7)	0.4036(9)			
H(271)	0.8686(10)	0.3403(7)	0.4966(9)			
H(272)	0.8425(10)	0.4429(7)	0.4844(9)			
H(273)	0.8034(10)	0.3849(7)	0.3711(9)			
H(281)	0.7259(11)	0.3295(6)	0.5920(8)			
H(282)	0.5610(11)	0.3667(6)	0.5337(8)			
H(283)	0.6982(11)	0.4320(6)	0.5816(8)			
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn(1)	0.0275(4)	0.0275(4)	0.0177(4)	0.0019(3)	0.0118(3)	0.0035(3)
Sn(2)	0.0270(4)	0.0271(4)	0.0164(4)	0.0000(3)	0.0107(3)	0.0029(3)
Cl(1)	0.045(2)	0.064(2)	0.024(1)	-0.001(1)	0.021(1)	-0.010(1)
Cl(2)	0.044(2)	0.057(2)	0.021(1)	0.000(1)	0.019(1)	-0.008(1)
O(1)	0.037(4)	0.045(5)	0.015(4)	-0.004(3)	0.015(3)	-0.008(3)
O(2)	0.030(4)	0.047(4)	0.020(4)	-0.005(3)	0.014(3)	-0.007(3)

^a S. Anmerkung zu Tabelle 2. ^b Gemeinsamer Temperaturfaktor der Wasserstoffatome der t-Butylgruppen.

TABELLE 4

ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE (U) BZW. ANISOTROPE (U_{ij})^a TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN VON t-Bu₂Sn(OH)Br

Atom	x	y	z	U		
Sn(1)	0.26674(12)	0.22760(7)	0.34253(9)			
Sn(2)	0.59022(12)	0.26231(7)	0.36004(9)			
Br(1)	0.2309(3)	0.1914(2)	0.5052(2)			
Br(2)	0.6272(3)	0.3035(2)	0.1992(2)			
O(1)	0.4668(11)	0.2322(7)	0.4422(8)			
O(2)	0.3914(11)	0.2569(7)	0.2593(9)			
C(10)	0.1562(20)	0.3408(12)	0.3087(15)			0.032(5)
C(11)	0.1537(23)	0.3808(13)	0.2123(18)			0.043(6)
C(12)	0.2217(23)	0.3957(14)	0.4037(17)			0.046(6)
C(13)	0.0120(24)	0.3216(14)	0.2889(18)			0.049(6)
C(15)	0.1907(19)	0.1138(11)	0.2647(14)			0.025(5)
C(16)	0.0521(24)	0.1004(14)	0.2554(18)			0.049(6)
C(17)	0.2896(25)	0.0469(14)	0.3309(18)			0.049(6)
C(18)	0.1863(22)	0.1152(12)	0.1568(16)			0.037(5)
C(20)	0.7020(21)	0.1505(12)	0.3930(15)			0.031(5)
C(21)	0.7051(24)	0.1099(14)	0.4898(18)			0.048(6)
C(22)	0.6311(23)	0.0950(14)	0.2987(17)			0.044(6)
C(23)	0.8455(26)	0.1679(15)	0.4094(20)			0.058(7)
C(25)	0.6664(19)	0.3765(11)	0.4403(14)			0.026(5)
C(26)	0.5704(23)	0.4429(13)	0.3727(16)			0.042(6)
C(27)	0.8095(22)	0.3874(13)	0.4540(16)			0.039(6)
C(28)	0.6614(22)	0.3739(13)	0.5463(16)			0.039(6)
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn(1)	0.0243(8)	0.0155(7)	0.0186(7)	-0.0023(5)	0.0132(6)	-0.0032(6)
Sn(2)	0.0231(8)	0.0166(7)	0.0177(7)	-0.0003(5)	0.0121(6)	-0.0029(6)
Br(1)	0.062(2)	0.071(2)	0.038(1)	-0.003(1)	0.030(1)	-0.011(1)
Br(2)	0.058(2)	0.057(2)	0.037(1)	-0.002(1)	0.028(1)	-0.009(1)
O(1)	0.025(7)	0.021(6)	0.019(7)	0.003(5)	0.011(6)	-0.002(6)
O(2)	0.029(8)	0.024(7)	0.027(7)	-0.002(6)	0.018(6)	-0.004(6)

^a S. Anmerkung zu Tabelle 2.

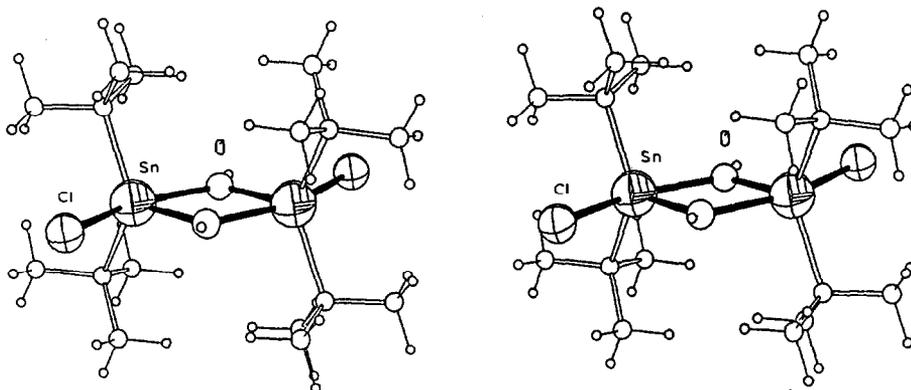


Fig. 1. Molekülstruktur von $[t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}]_2$, Stereobild. Die Atome wurden mit willkürlichen Radien gezeichnet; die Temperaturfaktoren sind nicht berücksichtigt.

TABELLE 5

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL ($^\circ$)

	$[t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{F}]_2$	$[t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}]_2$	$[t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{Br}]_2$
Sn(1)–O(1)	201.2(5)	203.6(6)	204.8(10)
Sn(1)–O(2)	219.9(5)	223.7(9)	225.7(16)
Sn(2)–O(1)		222.4(9)	223.4(15)
Sn(2)–O(2)		203.6(6)	204.1(11)
Sn(1)–X(1)	204.9(5)	250.6(3)	262.4(3)
Sn(2)–X(2)		250.5(3)	262.5(3)
Sn(1)–C(10)	216.1(8)	218.1(9)	219(2)
Sn(1)–C(15)	217.4(8)	218.2(9)	218(2)
Sn(2)–C(20)		218.4(9)	218(2)
Sn(2)–C(25)		217.7(9)	220(2)
O(1)–H(1)		78(13) ^b	
O(2)–H(2)		77(15) ^b	
Sn(1)–Sn(2)	344.9(1)	354.5(1)	354.2(2)
C–C ^a	151(2)	153(1)	154(2)
O(1)–Sn(1)–O(2)	70.1(2)	67.6(3)	68.5(5)
O(1)–Sn(2)–O(2)		67.9(3)	69.1(5)
Sn(1)–O(1)–Sn(2)	109.9(2)	112.5(3)	111.5(5)
Sn(1)–O(2)–Sn(2)		112.0(3)	110.9(5)
O(1)–Sn(1)–X(1)	85.3(2)	86.6(3)	85.7(4)
O(2)–Sn(1)–X(1)	155.4(2)	154.2(2)	154.3(3)
O(1)–Sn(2)–X(2)		154.3(2)	154.6(2)
O(2)–Sn(2)–X(2)		86.5(2)	85.7(4)
C(10)–Sn(1)–C(15)	126.9(3)	126.6(3)	126.0(6)
C(20)–Sn(2)–C(25)		126.0(3)	125.5(6)
C–C–C ^a	110(2)	110(1)	110(1)

^a Mittelwerte. ^b Die hier gefundenen Abstände der Fourier-Maxima sind, wie bei vielen anderen durch Röntgenbeugung bestimmten Strukturen, um etwa 20 pm kürzer als die wahren Kernabstände, die man aus Neutronenbeugungsaufnahmen erhalten kann.

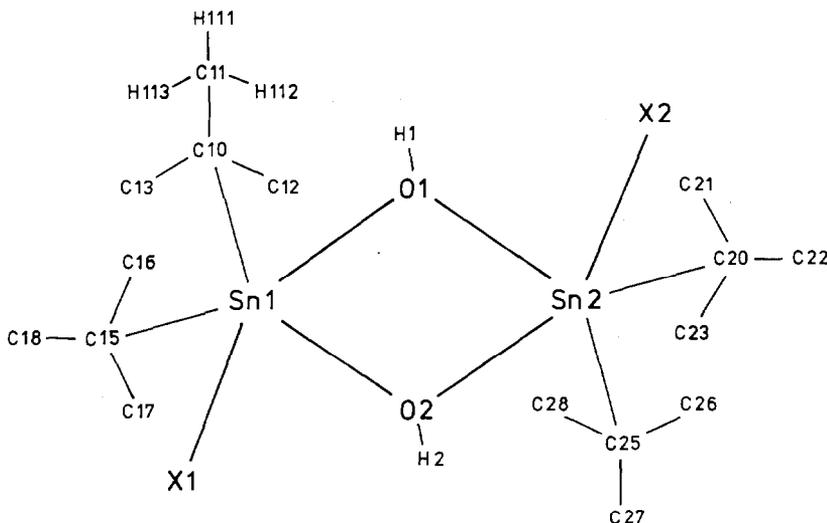
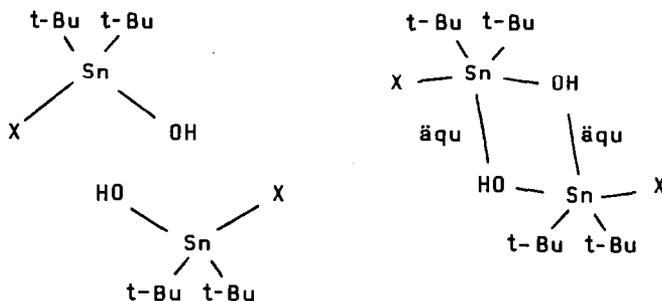


Fig. 2. Bezeichnung der Atome in $[\text{t-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{X}]_2$. Die Numerierung der Wasserstoffatome (nur für eine *t*-Butylgruppe angegeben) ist stets von der des betreffenden Kohlenstoffatoms abgeleitet.

Brückenglied fungiert. Die IR-Spektren zeigten aber, dass sich die Verschiebung der Sn–O-Banden zwanglos in eine Reihe $(\text{t-Bu}_2\text{SnO})_3 - [\text{t-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{F}]_2 - [\text{t-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}]_2 - [\text{t-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{Br}]_2$ einordnen lässt, wenn man auch beim Hydroxidfluorid Sn–O–Sn-Brücken annimmt. Vor allem wurden jedoch im Massenspektrum (unter Berücksichtigung der Isotopenverteilung) alle Bruchstücke der Zusammensetzung $(\text{t-Bu})_n\text{Sn}_2\text{O}_2$ mit $n = 0-4$ gefunden, aber keines mit der Gruppierung Sn_2F_2 , die mit Fluor als Ringatom auftreten müsste. Damit sahen wir es als erwiesen an, dass auch der Fluorverbindung die beschriebene Struktur mit dem Zinn–Sauerstoff-Vierring zukommt.

Nicht nur die Molekülstrukturen, sondern auch die Abstände und Winkel – die Zinn-Halogenbindungen naturgemäß ausgenommen – sind bei den drei untersuchten Verbindungen sehr ähnlich (Tab. 5, Fig. 2) und zeigen gleiche Besonderheiten. So sind die äquatorial gerichteten Bindungen der Zinn- zu den Sauerstoffatomen mit 219.9 bis 225.7 pm deutlich länger als die axialen (201.2 bis 204.8 pm). Offenbar macht sich hier bemerkbar, dass die dimere Einheit aus zwei Monomeren mit, wie man vermuten kann, tetraedrischer Koordination gebildet wurde:



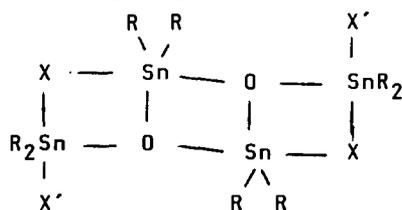
In den (längeren) äquatorial gerichteten Bindungen liegt die "Nahtstelle" zwischen den monomeren Teilstrukturen.

Wie die Abstände sind auch die Winkel im Ring deutlich verschieden: Am Zinn

betragen sie zwischen 67.6 und 70.1° , am Sauerstoff dagegen 109.0 bis 112.5° . In der Verbindung $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$ [19], die ebenfalls einen Vierring besitzt, liegen die entsprechenden Winkel mit 94 bzw. $84/87^\circ$ viel näher beieinander. Wir führen die starken Unterschiede bei den Hydroxidhalogeniden auf den Einfluss des (dreibindigen) Sauerstoffs zurück, der in der planaren Koordination eigentlich einen Winkel von 120° fordert und daher dem Zinn den beobachteten extrem kleinen Winkel aufzwingt.

Die Umgebung der fünffach koordinierten Zinnatome weicht wegen dieser Einflüsse stark von einer idealen trigonalen Bipyramide ab (Tab. 5); auch der auf etwa 126° aufgeweitete Winkel C-Sn-C ist davon betroffen.

Ähnliche Verhältnisse findet man bei den oben erwähnten leiterartigen Distanoxanen [9–14], besonders im mittleren, den Hydroxidhalogeniden gut vergleichbaren



Zinn-Sauerstoff-Vierring: Zwei Sn–O-Abstände sind jeweils kürzer (198.7 bis 207.8 pm), die beiden anderen länger (211.5 bis 220.4 pm). Auch die Ringwinkel zeigen vergleichbare Werte, für O–Sn–O zwischen 70.0 und 75.4° , für Sn–O–Sn zwischen 104.3 und 108.2° ; die Winkel zwischen den Organylgruppen sind auch hier stets aufgeweitet, wobei Werte bis 141° beobachtet wurden [10]. Es ist bemerkenswert, dass die bei den Hydroxidhalogeniden gefundene Zinn-Sauerstoff-Ringstruktur mit ähnlicher Geometrie auch bei anderen Verbindungsklassen auftritt, wie in Tab. 6 an einigen Beispielen gezeigt wird. Bei den erwähnten Vierringen $(t\text{-Bu}_2\text{SnY})_2$ mit $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ oder Te sind dagegen alle Abstände gleich [19]. Die Zinn-Fluor-Abstände bei den Hydroxidhalogeniden entsprechen etwa dem aus den kovalenten Einfachbindungsradien berechneten Wert (204 pm), die anderen Zinn-Halogen-Bindungen sind länger (ber. 239 pm für Sn–Cl, 254 pm für Sn–Br).

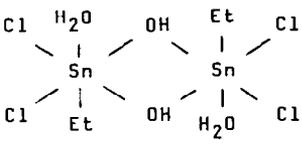
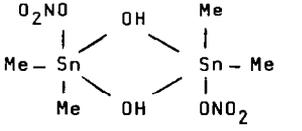
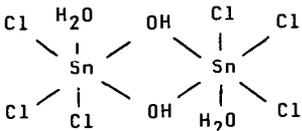
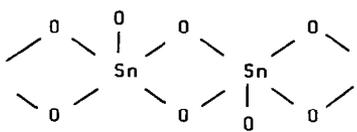
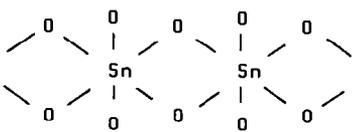
Wasserstoffbrücken

Bei der Anordnung der Moleküle im Kristall fällt auf, dass die Halogenatome den Sauerstoffatomen der benachbarten dimeren Baueinheiten direkt gegenüberstehen, obwohl sie sich als die elektronegativeren Bindungspartner des Zinns eigentlich abstossen müssten; in $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$ [19] etwa sind die Vierring-Moleküle so orientiert, dass die Schwefelatome des einen Ringes den Zinnatomen der Nachbarn gegenüberstehen.

In den Hydroxidhalogeniden sind ausserdem die intermolekularen Abstände zumindest in einer Raumrichtung relativ kurz. Schliesslich zeigt, wie bereits erwähnt, das Hydroxidfluorid keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich ab etwa 230°C , während die beiden anderen Verbindungen unscharf und verhältnismässig hoch schmelzen.

Dies alles weist darauf hin, dass bei den untersuchten Substanzen die Moleküle im Kristall durch Wasserstoffbrücken $\text{O-H} \cdots \text{X}$ miteinander verknüpft sein müssen. Der direkte Nachweis einer solchen Brücke gelang, wie oben ausgeführt, beim

TABELLE 6
EINIGE VERBINDUNGEN MIT ZINN-SAUERSTOFF-VIERRINGEN [20,21]

Verbindung	Sn-O(1) (pm)	Sn-O(2) (pm)	O-Sn-O (°)	Sn-O-Sn (°)	Lit.
	206.7	215.2	70.9	109.1	22
Monoethylzinn-hydroxid-dichlorid (Hydrat)					
	205.7	218.2	71.5	108.5	23
Dimethylzinn-hydroxid-nitrat					
	205.5	208.6	71.7	108.3	24
Trichlorzinn-säure-Dioxan					
	206.0	216.8	85.98	95.37	25
Kalium-metastannat(IV) (polymeres Anion)					
	196.3	218.7	84.89	103.77	26
MnSn _{0.47} Fe _{0.01} Ta _{2.12} Nb _{0.33} O (Mineral Wodginit)					

Hydroxidchlorid; das Wasserstoffatom konnte hier etwas ausserhalb der Verbindungslinie O...Cl, aber in der gleichen Ebene wie der Vierring lokalisiert werden (Fig. 3). Der Abstand O...Cl ist mit 328/329 pm erheblich kleiner als die Summe der Van der Waals-Radien * $r_{OH}^{vdW} + r_{Cl}^{vdW} = 400$ pm, aber etwas grösser als der Wert

* Der Van der Waals-Radius der OH-Gruppe wurde aus dem Kernabstand $d(OH)$ für Eis (100 pm) und dem Van der Waals-Radius für Wasserstoff (120 pm) zu 220 pm berechnet. Für die übrigen Atome wurden folgende Werte benützt: F 135, Cl 180, Br 195, O 140 pm.

(320 pm), den man aus den entsprechenden Radien von Sauerstoff und Chlor allein berechnet.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Di-*t*-butylzinn-hydroxidbromid ($\text{O} \cdots \text{Br}$ gef. 339 pm, ber. 415 bzw. 335 pm), wo ein direkter Nachweis des Brücken-Wasserstoffatom nicht gelang.

Ein Vergleich mit anderen $\text{O}-\text{H} \cdots \text{X}$ -Strukturen zeigt, dass es sich hier um relativ schwache Wasserstoffbrücken handelt, wie sie z. B. bei den Hydraten einiger Metallhalogenide gefunden wurden:

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O} \cdots \text{Cl}$: 312.5–328.5 pm [27]

$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 315.5–322.4 pm [28]

$\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 324.9/331.5 pm [29]

$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O} \cdots \text{Br}$: 330.3–336.8 pm [30]

$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 333.9–338.6 pm [31]

$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 336.7–336.9 pm [32]

Damit steht in Übereinstimmung, dass die OH-Bande in den IR-Spektren nur wenig (auf 3450 (Cl) bzw. 3460 (Br) cm^{-1}) gegenüber der freien Hydroxylgruppe verschoben ist (Fig. 4).

Bei der Fluorverbindung dagegen ist der Sauerstoff-Fluor-Abstand mit 256 pm viel kürzer als der Wert, den man aus der Summe der Van der Waals-Radien von Fluor und Sauerstoff (ohne Berücksichtigung des Wasserstoffs) berechnet (275 pm). Er liegt damit in dem Bereich, der in der Literatur den starken $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ -Brücken zugeordnet wird,

z. B. $\text{Te}(\text{OH})_6 \text{NaF}$ 250.5 pm [33]

$\text{Hg}(\text{OH})\text{F}$ 252.2 pm [34]

$\text{H}_3\text{O}^+ \text{BF}_4^-$ 257.7–260.9 pm [35]

Tetrafluor-phthalsäure 259.5 pm [36]

Diese starke intermolekulare Wechselwirkung, die auch durch die gegenüber der Schwingung der freien Hydroxylgruppe erheblich (auf 3060 cm^{-1}) verschobene und verbreiterte OH-Bande (Fig. 4) bestätigt wird, ist nicht nur die Ursache für die hohe Zersetzungstemperatur, sondern auch für die Schwerlöslichkeit der Substanz und für

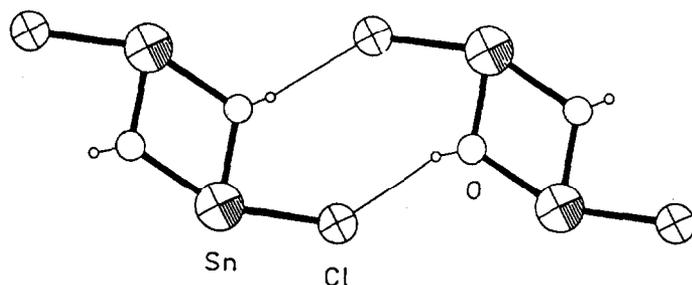


Fig. 3. Wasserstoffbrücken bei $[\text{t-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}]_2$. Es sind zwei dimere Baueinheiten gezeichnet, die *t*-Butylgruppen wurden weggelassen.

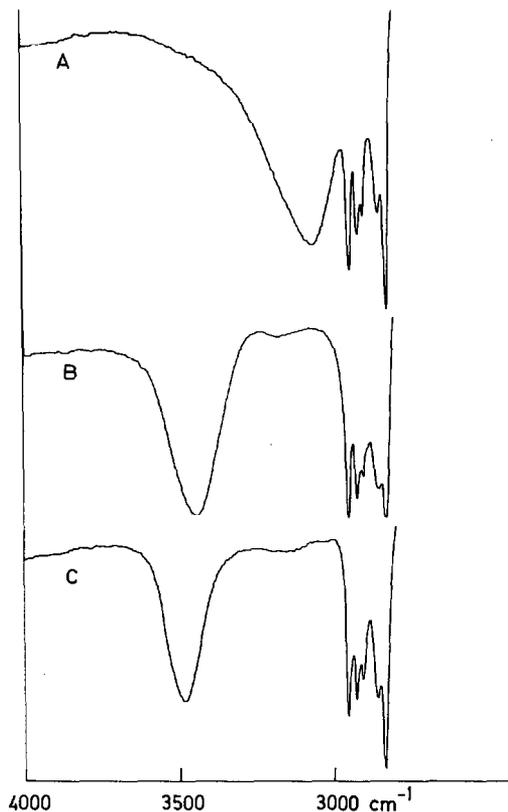


Fig. 4. IR-Spektren von [t-Bu₂Sn(OH)F]₂ (A), [t-Bu₂Sn(OH)Cl]₂ (B) und [t-Bu₂Sn(OH)Br]₂ (C) im Bereich der OH-Schwingung. Die Banden bei 2800 bis 3000 cm⁻¹ können den t-Butylgruppen zugeordnet werden.

eine besonders kompakte Molekülanordnung im Kristall: Trotz der geringeren Molmasse ist die Dichte der Fluorverbindung genau so gross wie die des Hydroxidchlorids (Tab. 1).

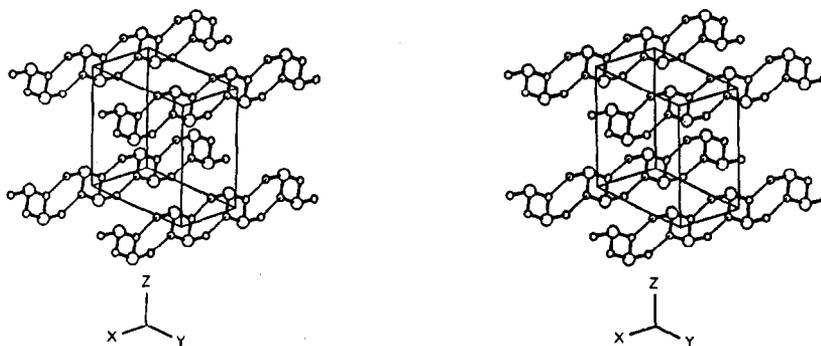


Fig. 5. Molekülbänder im Kristall bei [t-Bu₂Sn(OH)F]₂ (ohne t-Butylgruppen). Die trikinale Elementarzelle ist eingezeichnet.

Bei allen drei Verbindungen, besonders deutlich beim Di-*t*-butylzinn-hydroxid-fluorid, werden die dimeren Baueinheiten durch die Wasserstoffbrücken zu Bändern verknüpft, die sich in der in Fig. 5 gezeigten Weise durch den Kristall ziehen.

Es ist darauf hinzuweisen, dass durch die Wasserstoffbrücken O-H...X die Ausbildung anderer Brücken verhindert wird, und zwar sowohl die von intermolekularen Zinn-Halogen-Bindungen wie bei Organylzinn-halogeniden [37] als auch die von O-H...O-Brücken wie bei Diorganylzinn- und -germanium-hydroxidverbindungen [38,39]. Wahrscheinlich ist die Geometrie der intermolekularen Wechselwirkungen, wie sie durch die (offensichtlich bevorzugte) Sauerstoff-Wasserstoff-Halogen-Anordnung vorgegeben ist, ungünstig für die Ausbildung anderer Brücken.

Experimentelles

Darstellung

t-Bu₂Sn(OH)F. 5 g *t*-Bu₂SnCl₂ werden in 25 ml Diethylether gelöst und mit 10 ml 2 M Natronlauge versetzt. Dann wird Ethanol zugegeben, bis sich die organische und die wässrige Phase vermischen. Nach kräftigem Rühren fällt ein farbloser voluminöser Niederschlag aus. Man gibt eine verd. wässrige Lösung von KF im Überschuss zu und rührt etwa eine halbe Stunde weiter. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Diethylether, heissem Aceton und Wasser gewaschen. Die Verbindung kann durch Sublimieren bei 100°C im Vakuum gereinigt werden. Farbloses mikrokristallines Pulver, beim Erhitzen Zersetzung ab etwa 230°C.

t-Bu₂Sn(OH)Cl. 6 g (tBu₂SnO)₃ [16] werden in 200 ml Aceton suspendiert, mit einer Mischung aus 2 ml konz. Salzsäure und 20 ml Wasser versetzt und kurz erhitzt. Der beim Abkühlen ausfallende Niederschlag wird aus Aceton umkristallisiert. Farblose Substanz, Fp. 110–120°C, unscharf.

t-Bu₂Sn(OH)Br. 3 g *t*-Bu₂SnBr₂ werden in 50 ml Aceton gelöst und mit verd. Natronlauge versetzt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und in Methanol gelöst. Dann wird langsam Wasser zugegeben, bis an der Eintropfstelle nichts mehr ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und in Methanol gelöst. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels bilden sich farblose Einkristalle in Form von Nadeln. Unscharfer Fp. 90–100°C.

Analysen

t-Bu₂Sn(OH)F Gef. (C₈H₁₉SnOF ber.): C, 35.65 (35.73); H, 7.01 (7.12); O, 5.89 (5.95); F, 6.85% (7.06%).

t-Bu₂Sn(OH)Cl Gef. (C₈H₁₉SnOCl ber.): C, 33.33 (33.67); H, 6.68 (6.71); O, 5.49 (5.61); Cl, 12.3% (12.62%).

t-Bu₂Sn(OH)Br Gef. (C₈H₁₉SnOBr ber.): C, 29.11 (29.13); H, 5.87 (5.81); O, 4.72 (4.85); Br, 24.2% (24.23%).

Die Sauerstoffwerte wurden direkt bestimmt.

Strukturbestimmung

Die Reflexe wurden auf dem automatischen Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Fa. Enraf-Nonius) mit Mo-K_α-Strahlung und Graphitmonochromator vermessen. Die Rechnungen wurden auf der Anlage IBM 370/168 bzw. IBM 3081K des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn unter Verwendung des Programmsystems SHELX [18] sowie der Programme ORTEP [40] und KPLOT [41] ausgeführt.

Spektren

Die IR-Spektren wurden an KI-Presslingen mit dem Gerät Perkin-Elmer 325 im Bereich 4000–200 cm^{-1} aufgenommen.

Dank

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

Literatur

- 1 R. Okawara und M. Wada, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1963) 81.
- 2 C.V. Chu und J.D. Murray, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 360.
- 3 D.L. Alleston, A.G. Davies, M. Hancock und R.F.M. White, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5469.
- 4 D.L. Alleston, A.G. Davies und M. Hancock, *J. Chem. Soc.*, (1964) 5744.
- 5 R.C. Poller, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 321.
- 6 A.G. Davies und P.G. Harrison, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) P13.
- 7 T. Harada, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37 (1975) 288.
- 8 S. Calogero, P. Furlan, V. Peruzzo und G. Tagliavini, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1978) 177.
- 9 P.G. Harrison, M.J. Begley und K.C. Molloy, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 213.
- 10 Y.M. Chow, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 673.
- 11 R. Graziani, B. Bombieri, E. Forsellini, P. Furlan, V. Peruzzo und G. Tagliavini, *J. Organomet. Chem.*, 125 (1977) 43.
- 12 H. Puff, E. Friedrichs und F. Visel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 477 (1981) 50.
- 13 H. Puff, I. Bung, E. Friedrichs und A. Jansen, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 23.
- 14 R. Graziani, U. Casellato und G. Plazzogna, *Acta Cryst. C*, 39 (1983) 1188.
- 15 S.A. Kandil und A.L. Allred, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2987.
- 16 (a) H. Puff, W. Schuh, R. Sievers und R. Zimmer, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 591; (b) H. Puff, W. Schuh, R. Sievers, W. Wald und R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 271.
- 17 W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934; Angleichung der Werte für metallorganische Verbindungen: W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 18 G.M. Sheldrick, *SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- 19 H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt und Zimmer, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 547.
- 20 Cambridge Crystallographic Data Base, Main File January 1984, Update File May 1984.
- 21 *Inorganic Crystal Structure Database*, Bonn 1984.
- 22 C. Lecomte, J. Protas und M. Devaud, *Acta Cryst. B*, 32 (1976) 923.
- 23 A.M. Domingos und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 475.
- 24 J.C. Barnes, H.A. Sampson und T.J.R. Weakley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 949.
- 25 B.M. Gatehouse und D.J. Lloyd, *J. Solid State Chem.*, 2 (1970) 410.
- 26 J. Graham und M.R. Thornber, *Amer. Mineralogist*, 59 (1974) 1040.
- 27 A. Leclaire und M.M. Borel, *Acta Cryst. B*, 33 (1977) 1608.
- 28 W. Schneider und H. Weitzel, *Acta Cryst. A*, 32 (1976) 32.
- 29 K. Aurivillius und C. Stalhandske, *Acta Chem. Scand. A*, 30 (1976) 735.
- 30 B. Morosin, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 417.
- 31 J. Tegenfeldt, R. Tellgren, B. Pedersen und I. Olovsson, *Acta Cryst. B*, 35 (1979) 1679.
- 32 A. Leclaire und M.M. Borel, *Acta Cryst. B*, 33 (1977) 2938.
- 33 R. Allmann, *Acta Cryst. B*, 32 (1976) 1025.
- 34 C. Stalhandske, *Acta Cryst. B*, 35 (1979) 949.
- 35 D. Mootz und M. Steffen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 482 (1981) 193.
- 36 D.S.S. Gowda und R. Rudman, *Acta Cryst. C*, 39 (1983) 250.
- 37 (a) E.O. Schlemper und D. Britton, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 995; (b) A.G. Davies, H.J. Milledge, D.C. Puxley und P.J. Smith, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 2862; (c) N.W. Alcock und J.F. Sawyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1090; (d) E. Friedrichs, Dissertation, Bonn 1984.

- 38 W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 39 H. Puff, S. Franken, W. Schuh und W. Schwab, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 33.
- 40 C.K. Johnson, ORTEP: A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.
- 41 R. Hundt, KPLOT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen, Bonn 1979.