

## Zur Hydrolyse von Monoorganylzinn-trihalogeniden

### III \*. Isolierung und Röntgenstrukturanalyse von Verbindungen mit dem neuartigen Käfig-Ion $[(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$

H. Puff \* und H. Reuter

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

(Eingegangen den 6. April 1989)

#### Abstract

Single crystals of the compounds  $[(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]\text{Cl}_2 \cdot \text{L}$  with  $\text{L} = 3\text{H}_2\text{O}$  (I), 2DMF (II) and  $4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{DMPU}$  (III) have been isolated and investigated by an X-ray diffraction study. Common to all is the cage cation  $[(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$  with a "football" like tin-oxygen framework from which the organic moieties produced. Square-pyramidally coordinated tin atoms and six-membered tin-oxygen rings with half-chair conformation are the most remarkable primary and secondary building units of this ion. The cations, anions and solvent molecules are connected by hydrogen bonds to chains in I, to a three-dimensional network in II and to isolated structure units in III.

#### Zusammenfassung

Einkristalle der Verbindungen  $[(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]\text{Cl}_2 \cdot \text{L}$  mit  $\text{L} = 3\text{H}_2\text{O}$  (I), 2DMF (II) und  $4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{DMPU}$  (III) wurden isoliert und röntgenographisch untersucht. Ihnen gemeinsam ist das  $[(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Käfig-Kation mit einem "football"-förmigen Zinn-Sauerstoff-Gerüst, von dem die organischen Reste nach aussen abstehen. Bei den primären und sekundären Bauelementen dieses Ions sind besonders auffallend die quadratisch-pyramidal koordinierten Zinnatome und die halbsessel-förmigen Zinn-Sauerstoff-Sechsringe. Die Verknüpfung von Kationen, Anionen und Solvensmolekülen über Wasserstoffbrücken führt in I zu einer Ketten-, in II zu einer Raumnetz- und in III zu einer Inselstruktur.

\* II. Mitteilung siehe Ref. 1.

## Einleitung

In der vorhergehenden Mitteilung [1] hatten wir über die Struktur des Monoorganylzinn-oxid-hydroxid-chlorids  $(i\text{-PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5 \cdot 6\text{DMSO}$  berichtet, das aus dem Dihydroxid-chlorid  $i\text{-PrSn}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ , einem partiellen Hydrolyseprodukt von  $i\text{-PrSnCl}_3$ , in Dimethylsulfoxid entsteht. Von dem selben Dihydroxid-chlorid ausgehend konnten wir unter anderen Bedingungen Verbindungen der Zusammensetzung  $[(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]\text{Cl}_2 \cdot \text{L}$  mit  $\text{L} = 3\text{H}_2\text{O}$  (I) bzw.  $\text{L} = 2\text{DMF}$  (II, DMF = Dimethylformamid) und mit  $\text{L} = 4\text{DMPU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (III, DMPU = 1,3-Dimethyltetrahydro-2(1*H*)-pyrimidinon) isolieren, über deren Struktur wir im folgenden berichten.

## Darstellung

Einkristalle der Verbindungen scheiden sich im Laufe mehrerer Wochen aus Lösungen des vorstehend genannten Dihydroxid-chlorids in Dimethylformamid (I und II) bzw. in dem Pyrimidinon-Derivat DMPU (III) ab. Aus den Summenformeln wird ersichtlich, dass es sich bei den Vorgängen, die zu diesen Kristallen führen, um ein komplexes Reaktionsgeschehen handeln muss, in dessen Verlauf offensichtlich neben der Aggregation noch weitere Hydrolyse- und Dehydratisierungsreaktionen stattfinden [2].

Niedermolekulare Zwischenprodukte konnten bisher nicht isoliert werden, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass diese unter den gegebenen Reaktionsbedingungen leichter löslich sind als die hier beschriebenen höher aggregierten Verbindungen.

## Strukturbestimmung

Die Lagen der Zinnatome wurden mit den Direkten Methoden des Programms SHELX-76 [3] bestimmt, die restlichen Atome durch Differenzfouriersynthesen lokalisiert. Die kristallographischen Daten der untersuchten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die genaue Aufstellung der Summenformeln und die Zuordnung der Atomlagen ergibt sich aus röntgenographischen und stereochemischen Überlegungen: Aufgrund der Bindungsabstände und der Elektronendichte kann es sich bei den Gliedern, welche die Zinnatome verbrücken, nur um kovalent gebundene Sauerstoffatome handeln. Die sich hieraus ableitende  $(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{20}$ -Baueinheit muss zweifach positiv geladen sein, da zwei, durch die Abstandsverhältnisse und die Elektronendichten eindeutig identifizierte Chloratome als Gegenionen auftreten. Dies bedeutet, dass sechs der zwanzig Sauerstoffatome dieser Baueinheit Hydroxylgruppen angehören müssen, deren Zuordnung durch das Auffinden von Wasserstoffbrückenbindungen gesichert ist.

## Käfig-Kation

Charakteristischer Bestandteil aller drei Kristallstrukturen ist das in Fig. 1 wiedergegebene  $[(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Käfig-Kation; diesem liegt ein "football"-

Tabelle 1

Kristallographische Daten der Verbindungen  $(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot \text{L}$ 

L	$3\text{H}_2\text{O}$	2DMF	$4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{DMPU}$
Kristallsystem	triklin	tetragonal	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)	$Pnmm$ (134)	$P2_1/n$ (14)
Elementarzelle			
$a$ (pm)	1306.2(1)	2208.5(3)	1762.1(4)
$b$ (pm)	1320.6(3)		1307.2(3)
$c$ (pm)	2168.2(6)	1578.4(8)	2177.8(4)
$\alpha$ (°)	86.54(2)		
$\beta$ (°)	86.19(2)		102.53(2)
$\gamma$ (°)	70.36(1)		
Zellvolumen (nm <sup>3</sup> )	3.512	7.699	4.897
Formeleinheiten je Zelle	2	4	2
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	2392.57	2484.71	2923.28
Dichte <sub>re<sub>s</sub></sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2.263	2.144	1.983
Absorption $\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	40.09	36.59	28.90
Bereich $\theta <$	25°	22°	23°
Reflexe			
gemessen	12362	7095	6618
davon verwendet (mit $\sigma(I)/I < 0.5$ )	11205	2122	5715
verfeinerte Parameter	478	140	306
$R$ -Wert <sup>a</sup>	0.076	0.058	0.058
Gew.-Faktor $g$	0.00120	0.00027	0.00507

<sup>a</sup> Gewichtet mit  $1/[\sigma^2(F) + g \cdot F^2]$ .

förmiges Zinn-Sauerstoff-Grundgerüst zugrunde, von dem die Isopropylreste nach aussen abstehen.

Die 12 Zinnatome sind verzerrt ikosaedrisch angeordnet, die Sn...Sn-Abstände liegen zwischen 318 und 387 pm. Trotz der auf den ersten Blick komplexen und unübersichtlichen Struktur des Käfig-Kations lassen sich viele Details auf einige

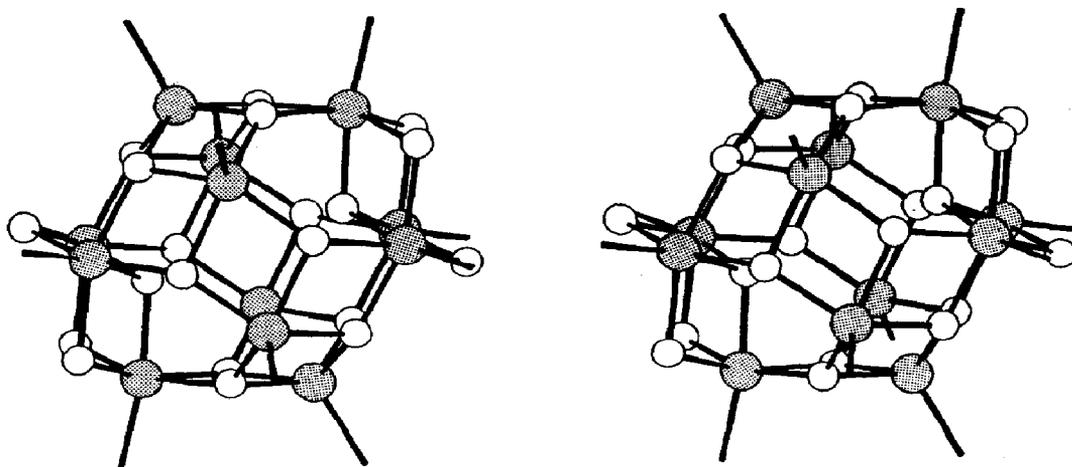


Fig. 1. Käfig-Kation  $[(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ , Stereobild. Die Zinnatome sind gerastert. Die Stellung der  $i\text{-Pr}$ -Reste ist durch die Sn-C-Bindung angedeutet.

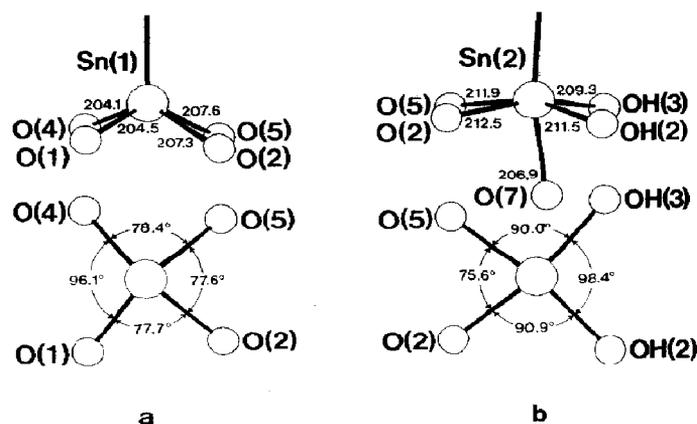


Fig. 2. Seitenansicht (oben) und Aufsicht (unten) der primären Bauelemente mit quadratisch-pyramidal (a) und oktaedrisch (b) koordinierten Zinnatomen. Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) aus Verbindung I.

wenige primäre und sekundäre Bauelemente zurückführen. Zu den ersteren zählen die quadratisch-pyramidal ( $\text{Sn}_{\text{qpy}}$ ) bzw. oktaedrisch ( $\text{Sn}_{\text{okt}}$ ) koordinierten Zinnatome, die trigonal-planar ( $\mu_3\text{-O}_{\text{tpl}}$ ) bzw. trigonal-pyramidal ( $\mu_3\text{-O}_{\text{tpy}}$ ) koordinierten Sauerstoffatome, sowie die verbrückenden ( $\mu_2\text{-OH}$ ) Hydroxylgruppen. An sekundären Bauelementen treten verschiedene Formen von Zinn-Sauerstoff-Sechs- und Vier-Ringen auf.

### Primäre Bauelemente

*Quadratisch-pyramidal koordinierte Zinnatome.* Bei diesen fünffach koordinierten Zinnatomen bilden vier Sauerstoffatome, wie aus Fig. 2a hervorgeht, jeweils die Grundfläche der Pyramide, ein Isopropylrest deren Spitze. Eine solche Ligandenanordnung nimmt im Bereich der zinnorganischen Verbindungen eine Sonderstellung ein, da das fünffach koordinierte Zinn normalerweise eine trigonal-bipyramidale Umgebung bevorzugt. In diesem Zusammenhang ist es aufschlussreich, die verschiedenen am pentakoordinierten Zinnatom zu beobachtenden "Teilstrukturen" einander gegenüber zu stellen. Dazu wurden in Fig. 3 allerdings nur solche trigonal-bipyramidal koordinierten Zinnatome herangezogen, deren Koordinationssphäre die Zusammensetzung  $\text{R}_{3-n}\text{SnY}_{2+n}$  mit  $n = 0, 1, 2$  besitzt und neben den organischen Resten R als anorganische Bauelemente Y nur  $\mu_3\text{-Oxo-}$  bzw.  $\mu_2\text{-Hydroxo-}$ Gruppen aufweist.

Entsprechende "Teilstrukturen" finden sich für  $n = 0$  bei den Triorganylzinnhydroxiden  $\text{R}_3\text{SnOH}$  [4], für  $n = 1$  bei den 1-Halogeno-3-hydroxo-1,1,3,3-tetraorgano-distannoxanen  $(\text{R}_2\text{SnX})(\text{R}_2\text{SnOH})\text{O}$  [5] und für  $n = 2$  bei  $(i\text{-PrSn})_3\text{Cl}_5\text{O}_8(\text{OH})_6$  [1] sowie in den hier untersuchten Verbindungen. Bei der Gegenüberstellung zeigt sich, dass die Stereochemie am pentakoordinierten Zinnatom massgeblich von der Art und der Anzahl der einzelnen Liganden geprägt wird. So zeigt die trigonal-bipyramidale Koordination nur dann in etwa die ideale Geometrie, wenn das Verhältnis der organischen zu den anorganischen Bausteinen mit drei zu zwei dem Verhältnis der äquatorialen zu den axialen Positionen innerhalb der trigonalen Bipyramide entspricht, also nur für die Zusammensetzung " $\text{R}_3\text{Sn}(\text{OH})_2$ ".

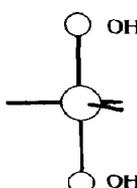
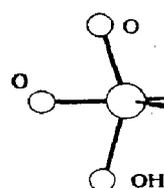
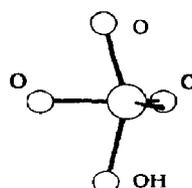
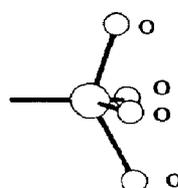
Koordination	trigonal-bipyramidal		quadratisch-pyramidal	
Stereochemie				
Aufbau	$R_3SnY_2$	$R_2SnY_3$	$RSnY_4$	
Zusammensetzung	$R_3Sn(OH)_2$	$R_2SnO_2(OH)$	$RSnO_3(OH)$	$RSnO_4$
Verbindungen	$Ph_3SnOH$	$(Ph_2SnCl)(Ph_2SnOH)O$	$(i-PrSn)_9O_8(OH)_6Cl_5$	$[(i-PrSn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}$
Literatur	[4]	[5]	[1]	

Fig. 3. Teilstrukturen  $R_{3-n}SnY_{2+n}$  (mit  $Y = O, OH$ ) an fünfbindungen Zinnatomen.

In den beiden anderen Fällen {" $R_2SnO_2(OH)$ ", " $RSnO_3(OH)$ " } trigonal-bipyramidal koordinierter Zinnatome treten dagegen deutliche Abweichungen von der idealen Geometrie auf; sie sind hierbei im wesentlichen auf den unterschiedlichen Platzbedarf der anorganischen und organischen Bausteine zurückzuführen. Interessanterweise finden sich auch bei der Zusammensetzung " $RSnO_3(OH)$ " keine Anzeichen für einen Übergang zu einer quadratisch-pyramidalen Koordination, obwohl hier das Verhältnis der anorganischen zu den organischen Bausteinen mit vier zu eins dem Verhältnis der basalen zu den apikalen Positionen entspricht. Offensichtlich ist zur Ausbildung einer quadratischen Pyramide notwendig, dass, wie im hier vorliegenden Fall " $RSnO_4$ " des Käfig-Kations, die vier anorganischen Liganden chemisch und strukturchemisch einander äquivalent sind. Bei den einzigen anderen bisher bekannt gewordenen quadratisch-pyramidal koordinierten Zinnatomen, die in den kantenverknüpften " $SnO_5$ "-Baeinheiten der Verbindungen  $K_2SnO_3$  [6] und  $Rb_2SnO_3$  [7] auftreten, wird diese Bedingung von den vier basalen Sauerstoffatomen ebenfalls erfüllt.

**Oktaedrisch koordinierte Zinnatome.** Die Stereochemie an den sechsfach koordinierten Zinnatomen entspricht der eines verzerrten Oktaeders (Fig. 2b). Als Liganden treten neben dem Isopropylrest zwei  $\mu_2$ -Hydroxogruppen und drei  $\mu_3$ -Oxogruppen auf. Von diesen beansprucht der "axialständige" organische Rest den meisten Platz, so dass die "äquatorialen" Liganden alle etwas in Richtung des *trans*-ständigen O(7)-Atoms abgedrängt werden. Demgegenüber stehen die verschiedenen Bindungswinkel am Zinn innerhalb der "Äquatorebene" mit den unterschiedlichen sekundären Bauelementen in Zusammenhang, denen diese Winkel angehören. Im Falle eines Sn-O-Vierrings beträgt der Winkel im Mittel  $75.6^\circ$ , bei den halbsesselförmigen Sn-O-Sechsringen  $90.9^\circ$  und bei den sesselförmigen  $97.7^\circ$ .

**$\mu_3$ -Oxogruppen.** Von diesen verbrücken 12 gleichzeitig ein oktaedrisch und zwei quadratisch-pyramidal koordinierte Zinnatome (Fig. 4a). Sie befinden sich im Mittel etwa 51.0 pm ausserhalb der von diesen drei Sn-Atomen gebildeten Ebene und können annähernd als trigonal-planar koordiniert angesehen werden ( $O_{tp}$ ). Abstände

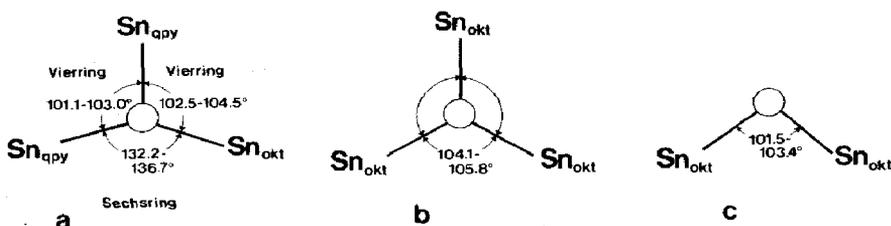


Fig. 4. Abstände und Winkel an den annähernd trigonal-planar (a) bzw. trigonal-pyramidal (b) koordinierten  $\mu_3$ -Oxo- sowie an den  $\mu_2$ -Hydroxylgruppen (c).

und Winkel innerhalb der Koordinationssphäre dieser Oxogruppen hängen ähnlich wie bei den verschiedenen Zinnatomen stark von den sekundären Bauelementen ab, an denen die einzelnen Atome beteiligt sind.

Die beiden restlichen Sauerstoffatome nehmen eine Sonderstellung ein, da sie gleichzeitig drei oktaedrisch koordinierte Zinnatome verbrücken (Fig. 4b) und zudem relativ weit im Innern des Grundkörpers liegen. Darüberhinaus befinden sich diese Sauerstoffatome mit durchschnittlich 83.9 pm stärker ausserhalb der von den Zinnatomen gebildeten Ebene als die zuvor beschriebenen  $O_{\text{tpi}}$ -Atome und sollen deshalb als trigonal-pyramidal koordiniert angesehen werden ( $O_{\text{tpy}}$ ). Abstände und Winkel innerhalb ihrer Koordinationssphäre sind zudem wesentlich regelmässiger als bei den  $O_{\text{tpi}}$ -Gruppierungen. So beträgt der Abstand zu den Zinnatomen im Mittel 207.7 pm (206.4–208.9 pm) und der Winkel  $105.0^\circ$  ( $104.4$ – $106.2^\circ$ ).

*$\mu_2$ -Hydroxylgruppen.* Diese verbrücken jeweils zwei oktaedrisch koordinierte Zinnatome (Fig. 4c). Der Brückenwinkel beträgt im Mittel  $102.3^\circ$ . Sie sind Baustein sowohl der halbsessel- wie der sesselförmigen Sn–O-Sechsringe.

### Sekundäre Bauelemente

Die Oberfläche des Käfig-Kations wird von unterschiedlichen Zinn-Sauerstoff-Ringen gebildet und zwar findet man 4 halbsesselförmige Sechsringe, 2 sesselförmige Sechsringe und 10 Vierringe.

Weitere sechs Vierringe liegen im Innern des Käfigs.

*Halbsesselförmige Zinn-Sauerstoff-Sechsringe.* Ebenso ungewöhnlich wie die quadratisch-pyramidal koordinierten Zinnatome sind die in Fig. 5a gezeigten Zinn-Sauerstoff-Sechsringe in Halbsesselkonformation. Dabei liegen die drei Zinn- sowie zwei Sauerstoff-Atome nahezu in einer Ebene, aus der eine OH-Gruppe unter einem Winkel von etwa  $90^\circ$  herausragt.

Sn–O-Sechsringe liegen auch den Hexaorganyl-cyclo-tristannoxanen zugrunde; sie sind entweder wie im Falle des  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  [8] planar oder wie beim  $(\text{Mes}_2\text{SnO})_3$  [9] vertwistet. In beiden Fällen sind die Zinn-Sauerstoff-Abstände mit 196.5 bis 197.2 pm gegenüber der normalen Sn–O-Bindung (206 pm [10]) deutlich verkürzt und die Winkel an den Zinnatomen ( $106.9^\circ/101.4^\circ$ ) erheblich kleiner als die an den Sauerstoffatomen ( $133.1^\circ/120.8^\circ$ ). Interessanterweise finden sich vergleichbare Abstände und Winkel im planaren Teil des Halbsessels, obwohl im Unterschied zu den Hexaorganyl-cyclo-tristannoxanen hier die Zinnatome nicht tetraedrisch, sondern quadratisch-pyramidal bzw. oktaedrisch und die Sauerstoffatome nicht pseudo-tetraedrisch, sondern trigonal-planar koordiniert sind.

*Sesselförmige Zinn-Sauerstoff-Sechsringe.* Diese weisen eine sehr gleichmässige Geometrie auf (Fig. 5b), da sowohl die Zinn- als auch die Sauerstoff-Atome –

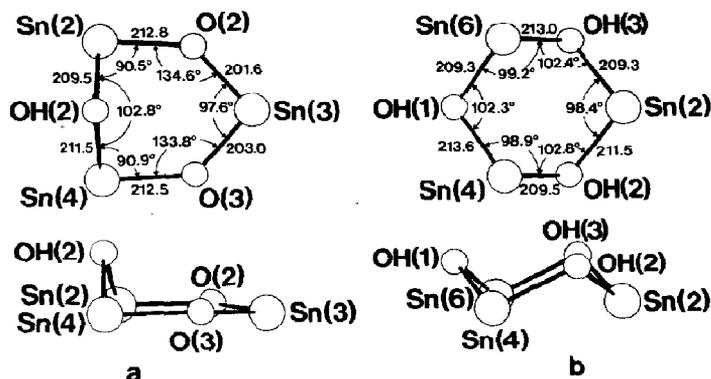


Fig. 5. Zinn-Sauerstoff-Sechsringe in Halbessel- (a) bzw. Sessel- (b) Konformation. Oben Aufsicht, unten Seitenansicht. Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) aus Verbindung I.

erstere sind oktaedrisch koordiniert, letztere gehören alle zu OH-Gruppen – aus chemischer wie sterischer Sicht identisch sind. Der mittlere Winkel an den Sauerstoffatomen beträgt  $102.4^{\circ}$ , der an den Zinnatomen  $97.7^{\circ}$ .

**Zinn-Sauerstoff-Vierringe.** Obwohl bei einem Teil dieser Ringe zwei  $\text{Sn}_{\text{qpy}}$ , bei einem anderen Teil ein  $\text{Sn}_{\text{qpy}}$  und ein  $\text{Sn}_{\text{okt}}$  beteiligt sind, unterscheiden sie sich hinsichtlich der Winkel nur geringfügig; diese liegen am Zinn bei  $78^{\circ}$ , am Sauerstoff bei  $102^{\circ}$ . Beide Arten von Vierringen sind nicht exakt planar, sondern entlang der  $\text{O} \cdots \text{O}$ -Verbindungsline eingeknickt, allerdings nur um Winkel von 2 bis  $6.5^{\circ}$ .

### Zinn-Sauerstoff-Abstände

Der Aufbau des Kations aus 12 Zinn- und 20 Sauerstoffatomen führt bei den hier beschriebenen Verbindungen zu insgesamt 108 verschiedenen Sn–O-Abständen, die von 201.3 bis 215.5 pm reichen. Hierbei zeigt sich eine überraschende Gesetzmässigkeit, wenn man die Einzelwerte in Bezug auf die primären und sekundären Bauelemente aufschlüsselt (Tab. 2).

Danach ergibt sich folgendes Bild:

	Mittelwerte	Bandbreiten
$d(\text{Sn}_{\text{okt}}-\text{OH})$	211.3(19)	208.7–215.5
$d(\text{Sn}_{\text{okt}}-\text{O}_{\text{tpl}})$	211.4(13)	207.8–214.1
$d(\text{Sn}_{\text{okt}}-\text{O}_{\text{tpy}})$	207.8(16)	206.6–210.8
$d(\text{Sn}_{\text{qpy}}-\text{O}_{\text{tpl}})$ Vierring	208.1(9)	206.5–210.1
$d(\text{Sn}_{\text{qpy}}-\text{O}_{\text{tpl}})$ Sechsring	203.0(9)	201.3–204.5

### Anionen und Solvensmoleküle

Bei allen drei Verbindungen wurden je Käfig-Kation als Gegenionen zwei Chloridionen gefunden, deren Abstände zu den nächstliegenden Zinnatomen grösser als 400 pm sind. Eine kovalente Sn–Cl-Bindung ist daher auszuschliessen. Die beim Aufbau grösserer Verbände im Kristall beobachteten Unterschiede zwischen den drei Verbindungen sind nicht so sehr auf die Kationen und Anionen als vielmehr auf die Solvensmoleküle zurückzuführen. In I sind drei Wasser-, in II zwei DMF- und in III vier DMPU- und vier Wassermoleküle eingebaut.

Tabelle 2

Zinn-Sauerstoff-Abstände (pm) innerhalb des  $[(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2-}$ -Ions

Verbindung	Ia	Ib	II	III
<i>(Sn<sub>qpy</sub>-O<sub>ipl</sub>)/Sechsring</i>				
Sn(1)-O(1)	204.5(7)	202.5(6)	201.7(8)	203.0(6)
Sn(1)-O(4)	204.1(6)	204.5(8)	201.7(8)	203.0(7)
Sn(3)-O(2)	203.0(8)	201.3(6)	203.8(8)	204.4(6)
Sn(3)-O(3)	201.6(6)	203.6(7)	202.7(9)	203.3(6)
Sn(5)-O(5)	202.7(7)	203.0(8)	203.8(8)	202.5(7)
Sn(5)-O(6)	203.2(7)	202.3(7)	202.7(9)	204.0(7)
<i>(Sn<sub>qpy</sub>-O<sub>ipl</sub>)/Vierring</i>				
Sn(1)-O(2)	207.3(7)	207.1(7)	207.6(8)	206.5(7)
Sn(1)-O(5)	207.6(6)	208.9(7)	207.6(8)	208.3(6)
Sn(3)-O(1)	207.1(7)	209.4(7)	208.5(8)	208.1(7)
Sn(3)-O(6')	209.2(8)	208.9(7)	207.5(8)	208.1(7)
Sn(5)-O(4)	209.7(8)	207.6(7)	208.5(8)	210.1(6)
Sn(5)-O(3')	208.3(8)	207.9(7)	207.5(8)	206.8(7)
<i>Sn<sub>okt</sub>-O<sub>ipl</sub></i>				
Sn(2)-O(2)	212.5(6)	213.6(7)	211.1(8)	211.4(6)
Sn(2)-O(5)	211.9(6)	211.5(7)	211.1(8)	211.1(7)
Sn(4)-O(3)	212.8(6)	210.3(7)	211.1(9)	212.0(6)
Sn(4)-O(4')	207.8(7)	210.5(6)	212.3(8)	213.0(7)
Sn(6)-O(1')	210.8(8)	209.6(6)	212.3(8)	214.1(7)
Sn(6)-O(6)	210.1(7)	210.0(7)	211.1(9)	210.7(8)
<i>Sn<sub>okt</sub>-OH</i>				
Sn(2)-OH(2)	211.5(8)	210.3(8)	213.3(8)	210.8(8)
Sn(2)-OH(3)	209.3(6)	215.0(8)	213.8(8)	210.8(8)
Sn(4)-OH(1)	213.6(6)	213.2(9)	211.8(1)	211.8(7)
Sn(4)-OH(2)	209.5(9)	208.9(7)	210.0(8)	209.0(7)
Sn(6)-OH(3)	213.0(9)	209.1(7)	210.0(8)	208.7(7)
Sn(6)-OH(1)	209.3(7)	212.7(8)	211.8(1)	212.6(6)
<i>Sn<sub>okt</sub>-O<sub>ipy</sub></i>				
Sn(2)-O(7)	206.9(8)	210.4(6)	208.3(7)	206.7(6)
Sn(4)-O(7)	210.1(6)	206.6(7)	206.8(8)	210.8(7)
Sn(6)-O(7)	206.6(5)	207.1(7)	206.8(8)	206.7(6)

Aus dem Kalottenmodell in Fig. 6 wird sichtbar, dass das Kation nach aussen durch die Isopropylreste sterisch fast vollständig abgeschirmt wird und nur im Bereich der Hydroxylgruppen für intermolekulare Bindungen zugänglich ist. Davon ausgehend sind, wie die  $\text{O} \cdots \text{O}$ - bzw.  $\text{O} \cdots \text{Cl}$ -Abstände zeigen, Kationen, Anionen und Solvensmoleküle durch zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft. Grösse, Form und Polarität der zwischengelagerten Solvensmoleküle bestimmen daher den Aufbau grösserer Verbände im Kristall. So wird bei I eine Ketten-, bei II eine Raumnetz- und bei III eine Inselstruktur ausgebildet.

Besonderes bemerkenswert ist die Verknüpfung der Chloridionen mit den Wassermolekülen in der Verbindung I zu einer bisher unbekanntem Baueinheit  $[\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$  (Fig. 7a). Dabei besetzen die beiden Chloridionen die axialen, die drei Sauerstoffatome der Wassermoleküle die äquatorialen Positionen einer verzerrten trigonalen Bipyramide. Die  $\text{O} \cdots \text{Cl}$ -Abstände (309.1–322.3 pm) weisen darauf

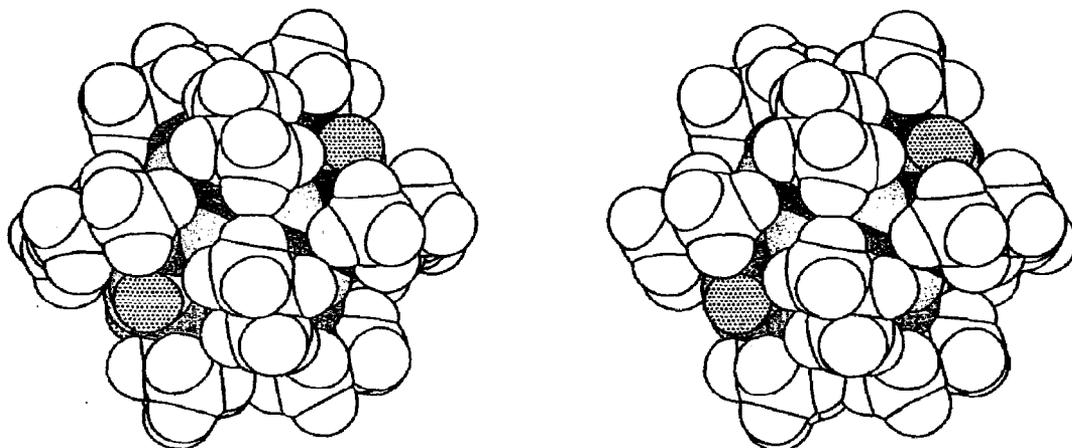


Fig. 6. Kalottenmodell des  $[(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Kations (Stereobild). Die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen sind gepunktet.

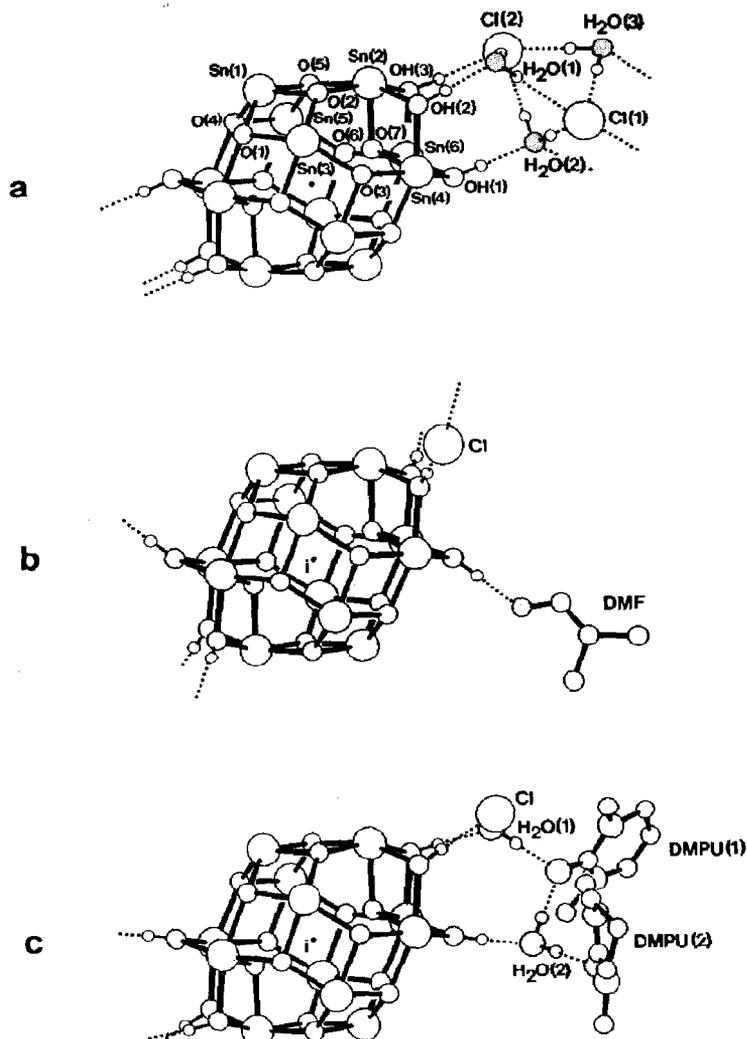


Fig. 7. Verknüpfung von Käfig-Kation, Chloridionen und Solvensmolekülen in  $[(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]\text{Cl}_2 \cdot L$  für  $L = 3\text{H}_2\text{O}$  (a),  $L = 2\text{DMF}$  (b) und  $L = 4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{DMPU}$  (c). Das Symmetriezentrum  $i$  liegt in Mittelpunkt des Kations.

hin, dass die Partner durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Diese Baueinheit liegt zwischen zwei Käfig-Kationen und ist mit jeweils der Hälfte von deren Hydroxylgruppen über  $\text{OH} \cdots \text{O}$ - bzw.  $\text{OH} \cdots \text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Die  $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände variieren hierbei zwischen 267.1 und 276.4 pm, die  $\text{O} \cdots \text{Cl}$ -Abstände zwischen 309.6 und 320.3 pm. Die Kationen sind durch die andere Hälfte ihrer OH-Gruppen mit einer zweiten  $[\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ -Einheit verbunden, so dass der oben erwähnte kettenförmige Molekülverband resultiert.

Im Gegensatz dazu sind in Verbindung II (Fig. 7b) die Chloridionen nicht durch Solvensmoleküle komplexiert, sondern verknüpfen, offensichtlich über  $\text{OH} \cdots \text{Cl}$ -Wasserstoffbrücken (Abstand 299.0 pm), zwei Kationen miteinander. Da vier von den sechs Hydroxylgruppen eines jeden Käfig-Kations derartige Bindungen betätigen, ergibt sich ein dreidimensionaler Molekülverband, also eine Raumnetzstruktur. Die beiden restlichen Hydroxylgruppen des Kations bilden ihrerseits, wie die kurzen  $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände von 261.7 pm zeigen, starke Wasserstoffbrückenbindungen zu je einem Dimethylformamid-Molekül aus.

In der Verbindung III ist jedes Chloridion einerseits an eine Hydroxylgruppe des zugehörigen Käfig-Kations und andererseits an das Wassermolekül  $\text{H}_2\text{O}(1)$  (Fig. 7c) über Wasserstoffbrücken mit  $\text{O} \cdots \text{Cl}$ -Abständen von 298.2 bzw. 312.1 pm koordiniert. Das Molekül  $\text{H}_2\text{O}(1)$  bildet zwei weitere Wasserstoffbrücken aus: zu einer zweiten Hydroxylgruppe des Käfig-Kations ( $\text{O} \cdots \text{O}$  270.3 pm) und zu dem Molekül DMPU(1) ( $\text{O} \cdots \text{O}$  279.8 pm). Ein zweites Wassermolekül,  $\text{H}_2\text{O}(2)$ , ist über  $\text{OH} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken sowohl mit einer dritten Hydroxylgruppe des Kations ( $\text{O} \cdots \text{O}$  267.4 pm) als auch mit den Molekülen DMPU(1) (285.8 pm) und DMPU(2) (274.7 pm) verknüpft.

Da die in Fig. 7c gezeigte Anordnung des Chloridions, der zwei Wasser- und der zwei DMPU-Moleküle wegen des Symmetriezentrums (*i*) auf der anderen Seite des Käfig-Kations noch einmal auftritt, bildet das letztere (über seine sechs Hydroxylgruppen) mit zwei  $\text{Cl}^-$ , vier  $\text{H}_2\text{O}$  und vier DMPU einen Molekülverband, der in sich abgeschlossen ist und keine weiterreichenden Verknüpfungen betätigt. Damit liegt hier eine Inselstruktur vor.

## Hydrolyse, Dehydratation, Aggregation

Die Einordnung der bisher gefundenen Hydrolyseprodukte von Monoorganylzinn-trichloriden bereitet einige Schwierigkeiten, da die Strukturbestimmungen relativ komplizierte Molekülformeln ergaben. Andererseits kann aber erst bei genauer Kenntnis der Struktur- und Bindungsverhältnisse etwas über Aggregation und Dehydratation ausgesagt werden. Es sollen daher hier einige Definitionen vorgeschlagen werden, mit deren Hilfe das Ausmass der oben genannten Reaktionen bei Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{RSn})_m\text{O}_p(\text{OH})_q\text{Cl}_r$  zahlenmässig angegeben werden kann. Dabei bleiben Ladungen und Solvensmoleküle unberücksichtigt. Von den genannten Parametern ist aus Gründen der Stöchiometrie  $r = 3m - (2p + q)$  festgelegt, so dass nur *m*, *p* und *q* berücksichtigt werden müssen.

Aggregationsgrad  $AG = m$ . Es liegt nahe, diesen nach oben nicht begrenzten Wert mit der Zahl der Zinnatome im Molekül gleichzusetzen.

Hydrolysegrad  $HG = (2p + q)/3m$ ; er wird für die sauerstofffreie Verbindung

$\text{RSnCl}_3$  ( $2p + q = 0$ ) null, für die (bisher nicht gefasste) vollständig hydrolysierte  $\text{RSn(OH)}_3$  ( $2p + q = 3$ ,  $m = 1$ ) eins.

Dehydratationsgrad  $DG = 2p/(2p + q)$ . Wenn nur Hydroxylgruppen vorliegen ( $p = 0$ ), wird  $DG = 0$ , wie in einem Sesquioxid das Wasser vollständig abgespalten ist ( $q = 0$ ), wird  $DG = 1$ .

Die so definierten Grössen sollen nun für einige Verbindungen, geordnet nach steigendem Hydrolysegrad, angegeben werden:

	HG	DG	AG
$\text{RSnCl}_3$	0	0	1
$[\text{RSn(OH)Cl}_2]_2$	0.333	0	2
$i\text{-PrSn(OH)}_2\text{Cl}$	0.667	?	?
$(i\text{-PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5$	0.814	0.726	9
$[(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]\text{Cl}_2$	0.944	0.824	12
$\{(i\text{-PrSn(OH)})_3\}$	1	0	?
$\{(\text{RSnO}_{1.5})\}$	1	1	?

Die so erhaltene rein formale Einordnung der Verbindungen in eine Reihe gibt verständlicherweise keine Einblicke in Feinheiten der Struktur, also etwa ionische oder kovalente Bindung der Chloratome oder der Hydroxylgruppen.

## Experimentelles

### Präparatives

$i\text{-PrSn(OH)}_2\text{Cl} \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ . Unter Kühlung in einem Eisbad und Rühren mit einem Magnetrührer werden zu einer Lösung von 3.20 g (80.0 mmol) Natriumhydroxid in 40 ml dest. Wasser 10.72 g (40.0 mmol) Isopropylzintrichlorid [1] sehr langsam zugetropft und anschliessend noch 1 h gerührt. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausb. 8.32 g (85.0% d.Th.)

$(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (I);  $(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMF}$  (II). 2.45 g (10.0 mmol)  $i\text{-PrSn(OH)}_2\text{Cl} \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  werden in 50 ml DMF durch leichtes Erwärmen auf etwa 50°C soweit wie möglich gelöst. Von Ungelöstem wird abfiltriert, das Filtrat an der Luft stehen gelassen. Im Verlauf einiger Wochen scheiden sich einzelne Kristalle von I oder II (oder von beiden Verbindungen) ab, die im weiteren Verlauf millimetergross werden können. Die genauen Bedingungen, unter denen manchmal die eine, manchmal die andere Verbindung bevorzugt entsteht, sind bisher nicht bekannt.

Die Kristalle beider Verbindungen sind in Lösung unbegrenzt haltbar, verwitern an der Luft mehr oder weniger rasch.

Analysen:  $[(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  gef.: C, 18.19; H, 4.15; Cl, 2.93; Sn, 59.5.  $\text{C}_{36}\text{H}_{96}\text{Cl}_2\text{O}_{23}\text{Sn}_{12}$  ber.: C, 18.07; H, 4.04; Cl, 2.96; Sn, 59.54%.

$[(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMF}$  gef.: C, 20.63; H, 4.22; O, 15.3; Sn, 57.4.  $\text{C}_{42}\text{H}_{104}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_{22}\text{Sn}_{12}$  ber.: C, 20.30; H, 4.22; O, 14.17; Sn, 57.33%.

$(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 4\text{DMPU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (III). Die Herstellung erfolgt wie bei den vorstehend genannten Verbindungen, jedoch mit DMPU als Lösungsmittel. Bei den millimetergrossen Kristallen, die sich im Verlauf von einigen Monaten abscheiden, handelt es sich allem Anschein nach um eine einheitliche Phase. Sie sind wie die von I und II in Lösung unbegrenzt haltbar, verwitern aber an der Luft relativ rasch.

### Röntgenstrukturuntersuchungen

Die Bestimmung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung und Graphitmonochromator bei einer Messtemperatur von 198 K.

Die Rohdaten wurden konventionell korrigiert. In den Fällen, in denen sich während der Messung der Kristall zersetzte, wurde zusätzlich eine an mehreren Kontrollreflexen orientierte stufenförmige Intensitätskorrektur mit dem Programm XRAY [11] durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Die Kristallstruktur besteht bei II und III aus einem, bei I aus zwei kristallographisch unabhängigen, zentrosymmetrischen  $[(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Kationen. Durch diesen Käfig verläuft in II zusätzlich eine kristallographische Spiegelebene.

Alle drei Strukturen wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Programm SHELX-76 [3] verfeinert. Die Zeichnungen wurden mit dem Programm KPLOT [12] erarbeitet und mit den Programmen ORTEP [13] und SCHAKAL [14] ausgeführt. Für letzteres wurden die Wasserstoffatome in geometrisch sinnvollen Positionen konstruiert. Die Rechnungen wurden auf der Anlage IBM-3081K des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn durchgeführt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53746, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

### Dank

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

### Literatur

- 1 H. Puff und H. Reuter, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 173.
- 2 H. Puff und H. Reuter, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) 57.
- 3 G.M. Sheldrick, *SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- 4 C. Glidewell und D.C. Liles, *Acta Crystallogr. B*, 34 (1978) 129.
- 5 (a) H. Puff, E. Friedrichs und F. Visel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 477 (1981) 50; R = i-Pr; (b) J.F. Vollano, R.O. Day und R.R. Holmes, *Organometallics*, 3 (1984) 745; R = Ph; (c) H. Reuter, Dissertation, Bonn 1987; R = Bz.
- 6 B.M. Gatehouse und D.J. Lloyd, *J. Solid State Chem.*, 2 (1970) 410.
- 7 R. Hoppe und K. Seeger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 375 (1970) 264.
- 8 H. Puff, W. Schuh, R. Sievers, W. Wald und R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 271.
- 9 U. Weber, N. Pauls, W. Winter und H.B. Stegmann, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1316.
- 10 Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., de Gruyter, Berlin-New York 1985.
- 11 J.M. Stewart (Hrsg), *XRAY (Version 1976)*, Technical Report (TR-446) of the Computer Science Center, University of Maryland, USA.
- 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.
- 14 E. Keller, *SCHAKAL: Ein Programm zur Darstellung von Kugel-Stab- und Kalotten-Modellen*, Freiburg i. Br. 1979; bearbeitet von A. Ostrowicki, Bonn 1988.