

Journal of Organometallic Chemistry, 368 (1989) 173–183
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09826

Zur Hydrolyse von Monoorganylzinn-trihalogeniden

II *. Darstellung und Struktur des i-Propylzinn-oxid-hydroxid-chlorids $(i\text{-PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5 \cdot 6\text{DMSO}$

Heinrich Puff * und Hans Reuter

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

(Eingegangen den 24. Januar 1989)

Abstract

Single crystals of $(i\text{-PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5 \cdot 6\text{DMSO}$ were isolated and investigated by an X-ray diffraction study. The pyramidal cage structure of the organometallic molecule is built up of trigonal bipyramidal and octahedrally coordinated tin atoms linked by μ_3 -oxygen atoms or μ_2 -hydroxyl groups. Individual tin–oxygen bond lengths are depending on their position within the coordination polyhedra of tin. Two of the six hydroxyl groups are involved in intramolecular $\text{OH} \cdots \text{Cl}$, while the rest form strong intermolecular $\text{OH} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds with four dimethyl sulfoxide molecules.

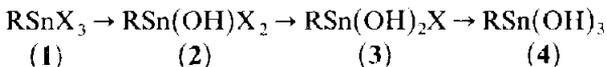
Zusammenfassung

Einkristalle der Verbindung $(i\text{-PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5 \cdot 6\text{DMSO}$ wurden isoliert und röntgenographisch untersucht. In der pyramidenförmigen Käfigstruktur des organometallischen Moleküls sind trigonal-bipyramidal und oktaedrisch koordinierte Zinnatome über μ_3 -Sauerstoffatome oder μ_2 -Hydroxylgruppen miteinander verknüpft. Die einzelnen Zinn–Sauerstoff-Abstände hängen von der Lage in den Koordinationspolyedern der Zinnatome ab. Zwei der sechs Hydroxylgruppen sind an intramolekularen $\text{OH} \cdots \text{Cl}$ -Wasserstoffbrücken beteiligt, die restlichen vier bilden starke intermolekulare $\text{OH} \cdots \text{O}$ -Brücken zu vier Dimethylsulfoxid-Molekülen aus.

* I. Mitteilung siehe Ref. 1.

Einleitung

Bei der Umsetzung der Monoorganylzinn-trihalogenide RSnX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit Wasser oder Alkalilauge finden neben der eigentlichen, offenbar über die Stufen **1** bis **4**



Schema 1.

ablaufenden Hydrolyse zusätzlich noch Dehydratisierungs- und Aggregationsreaktionen statt [1,2]. Da deren Abfolge nur schlecht zu steuern ist, konnten bisher mit Ausnahme der Monoorganylzinn-hydroxid-dihalogenid-hydrate $\text{RSn(OH)Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Stufe **2**), über die wir in der ersten Mitteilung berichteten [1], keine definierten Hydrolyseprodukte in Form von Einkristallen erhalten und durch Strukturanalysen identifiziert werden.

Im folgenden berichten wir nun über die Strukturbestimmung der Verbindung $(i\text{-PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5 \cdot 6\text{DMSO}$, die als weiteres Zwischenprodukt aufzufassen und im Hydrolysegrad zwischen Stufe **3** und **4** einzuordnen ist.

Darstellung

Bei der Umsetzung von *i*-Propylzinn-trichlorid mit zwei Moläquivalenten Base erhielten wir ein Produkt, dem aufgrund der Elementaranalyse die Zusammensetzung $i\text{-PrSn(OH)}_2\text{Cl} \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ zukommt. Dieses Monoorganylzinn-dihydroxid-halogenid (Stufe **3**), von dem wir keine Einkristalle erhalten konnten, löst sich bereits bei geringem Erwärmen überraschend gut in Dimethylsulfoxid. Aus einer solchen Lösung beginnt nach einigen Wochen die Ausscheidung von Kristallen, die, wie die röntgenographisch gefundene Zusammensetzung $(i\text{-PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5 \cdot 6\text{DMSO}$ zeigt, durch Weiterhydrolyse, Dehydratation, Aggregation und Einbau von Lösungsmittelmolekülen aus dem Dihydroxidchlorid entstanden sein müssen.

Strukturuntersuchung

Die Strukturuntersuchung an einem Einkristall mit den Abmessungen $0.2 \times 0.2 \times 0.2$ mm ergab folgende kristallographische Daten:

$(i\text{-PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5 \cdot 6\text{DMSO}$, $\text{C}_{27}\text{H}_{69}\text{Cl}_5\text{O}_{14}\text{Sn}_9 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$, $M_{\text{m}} = 2332.30$ g mol^{-1} ; monoklin, $a = 1296.2(5)$, $b = 2255.6(7)$, $c = 2678.9(8)$ pm, $\beta = 92.82(3)^\circ$, $V = 7.823$ nm³; $Z = 4$, $d_{\text{r0}} = 1.980$ g cm^{-3} ; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 29.72$ cm⁻¹.

Bei der Datensammlung wurden 12386 Gitterpunkte in den Oktanten hkl und $hk\bar{l}$ bis $\theta_{\text{max}} = 22.0^\circ$ vermessen und dabei 11239 Reflexe beobachtet. Von den 8659 unabhängigen Reflexen wurden 8031 mit $\sigma(I)/I < 0.5$ zur Verfeinerung des Strukturmodells (496 Parameter, $R = 0.073$, Einheitsgewichtung) herangezogen.

Mit Direkten Methoden (SHELX-76 [3]) wurden die Lagen der Zinnatome bestimmt. Die restlichen Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome wurden aus nachfolgenden least-squares Verfeinerungen und Differenzfouriersynthesen (SHELX 76) lokalisiert. Alle Kohlenstoffatome und die DMSO-Sauerstoffatome wurden mit

Tabelle 1

Koordinaten und Koeffizienten (10^{-2} nm²) U der isotropen bzw. U_{eq} der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome der Verbindung (i-PrSn)₉O₈(OH)₆Cl₅·6DMSO mit den Standardabweichungen der letzten Stelle(n) in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}	U
Sn(1)	0.75494(10)	0.28794(6)	0.17045(4)	0.047(1)	
Sn(2)	0.66868(9)	0.41303(5)	0.37323(4)	0.042(1)	
Sn(3)	0.59905(9)	0.36592(5)	0.23773(4)	0.041(1)	
Sn(4)	0.82951(9)	0.38263(5)	0.28632(4)	0.041(1)	
Sn(5)	0.87421(9)	0.21989(5)	0.26863(4)	0.041(1)	
Sn(6)	0.52771(9)	0.28992(5)	0.35521(4)	0.041(1)	
Sn(7)	0.59360(9)	0.20946(5)	0.25983(4)	0.043(1)	
Sn(8)	0.80405(9)	0.26848(5)	0.37701(4)	0.041(1)	
Sn(9)	0.68528(11)	0.14123(6)	0.36047(5)	0.053(1)	
Cl(1)	0.8003(5)	0.3636(3)	0.1104(2)	0.085(4)	
Cl(2)	0.6437(4)	0.5201(2)	0.3588(2)	0.074(4)	
Cl(3)	0.8618(4)	0.1171(2)	0.2288(2)	0.068(3)	
Cl(4)	0.5243(4)	0.2719(2)	0.4474(2)	0.067(3)	
Cl(5)	0.5327(5)	0.0964(2)	0.3962(2)	0.081(4)	
O(1)	0.5950(7)	0.3053(5)	0.1752(4)	0.043(7)	
O(2)	0.8288(8)	0.4071(5)	0.3633(4)	0.045(7)	
O(3)	0.8997(9)	0.2702(5)	0.2043(4)	0.051(7)	
O(4)	0.5173(8)	0.3833(5)	0.3580(4)	0.045(7)	
O(5)	0.7479(8)	0.3559(4)	0.2219(4)	0.038(6)	
O(6)	0.6814(7)	0.4054(5)	0.2967(4)	0.037(6)	
O(7)	0.8604(7)	0.3007(5)	0.3103(4)	0.038(6)	
O(8)	0.5531(8)	0.2968(4)	0.2777(4)	0.036(6)	
O(9)	0.7285(7)	0.2310(5)	0.2343(3)	0.034(6)	
O(10)	0.6765(7)	0.3181(4)	0.3699(4)	0.039(6)	
O(11)	0.8044(7)	0.1952(4)	0.3343(4)	0.037(6)	
O(12)	0.5859(9)	0.2086(5)	0.3357(4)	0.046(7)	
O(13)	0.6549(9)	0.1233(5)	0.2833(4)	0.053(7)	
O(14)	0.7215(9)	0.2033(5)	0.4193(4)	0.056(8)	
C(110)	0.7444(17)	0.2140(10)	0.1178(8)		0.071(6)
C(111)	0.6547(24)	0.2192(14)	0.0816(11)		0.121(10)
C(112)	0.8462(25)	0.2102(15)	0.0892(12)		0.132(11)
C(210)	0.6704(20)	0.4171(12)	0.4526(10)		0.093(8)
C(211)	0.5727(18)	0.4440(10)	0.4740(9)		0.081(7)
C(212)	0.7614(28)	0.4195(16)	0.4803(14)		0.147(12)
C(310)	0.5105(18)	0.4361(10)	0.2076(9)		0.082(7)
C(311)	0.5915(23)	0.4785(14)	0.1839(11)		0.119(10)
C(312)	0.4503(18)	0.4693(11)	0.2457(9)		0.087(7)
C(410)	0.9509(21)	0.4351(12)	0.2616(10)		0.096(8)
C(411)	0.9187(37)	0.4818(22)	0.2272(18)		0.206(19)
C(412)	1.0531(29)	0.4019(17)	0.2696(14)		0.152(13)
C(510)	1.0339(15)	0.2056(9)	0.2927(7)		0.060(5)
C(511)	1.1011(22)	0.1984(13)	0.2507(11)		0.110(9)
C(512)	1.0425(20)	0.1513(12)	0.3279(10)		0.099(8)
C(610)	0.3656(16)	0.2673(9)	0.3388(8)		0.068(6)
C(611)	0.3199(22)	0.2279(13)	0.3786(11)		0.114(9)
C(612)	0.2974(25)	0.3226(15)	0.3232(12)		0.129(11)
C(710)	0.4674(17)	0.1732(10)	0.2144(8)		0.075(6)
C(711)	0.3896(17)	0.2215(10)	0.1951(8)		0.076(6)
C(712)	0.4115(20)	0.1289(12)	0.2483(10)		0.096(8)
C(810)	0.9243(16)	0.2845(9)	0.4332(8)		0.068(6)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{eq}	U
C(811)	1.0136(18)	0.3191(11)	0.4140(9)		0.084(7)
C(812)	0.9534(28)	0.2249(17)	0.4588(14)		0.152(13)
C(910)	0.7884(18)	0.0730(11)	0.3822(9)		0.083(7)
C(911)	0.7802(24)	0.0591(14)	0.4416(12)		0.123(10)
C(912)	0.7684(27)	0.0130(16)	0.3516(13)		0.141(12)
<i>DMSO-Molekül (1)</i>					
S(1)	0.5023(6)	0.3547(4)	0.0463(2)	0.104(5)	
O(1)	0.4725(11)	0.3416(6)	0.0992(5)		0.077(4)
C(11)	0.3862(23)	0.3533(13)	0.0066(11)		0.115(9)
C(12)	0.5362(28)	0.4307(17)	0.0454(14)		0.150(13)
<i>DMSO-Molekül (2)</i>					
S(2)	0.8955(4)	0.5533(2)	0.4161(2)	0.071(4)	
O(2)	0.9440(11)	0.4962(7)	0.3997(5)		0.082(4)
C(21)	0.9925(19)	0.5865(11)	0.4569(9)		0.092(7)
C(22)	0.9014(20)	0.6040(11)	0.3635(9)		0.094(8)
<i>DMSO-Molekül (3)</i>					
S(3)	1.0964(7)	0.3460(5)	0.1318(3)	0.130(7)	
O(3)	1.0640(20)	0.2899(12)	0.1600(10)		0.166(9)
C(31)	1.0748(24)	0.3281(14)	0.0693(12)		0.126(10)
C(32)	1.2365(29)	0.3414(17)	0.1344(14)		0.157(14)
<i>DMSO-Molekül (4)</i>					
S(4)	0.3034(6)	0.4872(3)	0.3518(3)	0.103(5)	
O(4)	0.3629(12)	0.4467(7)	0.3901(6)		0.085(4)
C(41)	0.3614(22)	0.5599(13)	0.3575(11)		0.111(9)
C(42)	0.1829(26)	0.5029(15)	0.3784(12)		0.135(11)
<i>DMSO-Molekül (5)</i>					
S(5)	0.7202(5)	0.6883(3)	0.4837(3)	0.092(5)	
O(5)	0.8165(14)	0.6864(8)	0.4553(7)		0.111(6)
C(51)	0.7150(22)	0.6183(13)	0.5143(11)		0.110(9)
C(52)	0.6150(25)	0.6730(15)	0.4417(12)		0.128(11)
<i>DMSO-Molekül (6) Besetzungsdichte von S(6a): 0.7</i>					
<i>Besetzungsdichte von S(6b): 0.3</i>					
S(6a)	1.1207(14)	0.4364(7)	-0.0607(5)	0.183(15)	
S(6b)	1.1831(20)	0.4841(9)	-0.0400(8)	0.186(37)	
O(6)	1.1552(20)	0.4335(11)	-0.0057(6)		0.180(10)
C(61)	1.0647(27)	0.5082(11)	-0.0707(16)		0.187(17)
C(62)	1.2348(19)	0.4504(16)	-0.0939(11)		0.152(13)

isotropen, die anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Koordinaten und Temperaturfaktoren der Atome der asymmetrischen Einheit sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Röntgenographisch konnte neben sechs Dimethylsulfoxid-Molekülen nur eine (i-PrSn)₉O₁₄Cl₅-Baueinheit bestimmt werden. Da diese demnach ein neutrales Molekül darstellt, müssen sechs der vierzehn Sauerstoffatome Hydroxylgruppen angehören, so daß die Formel (i-PrSn)₉O₈(OH)₆Cl₅ resultiert. Im Laufe der Strukturbestimmung zeigte sich, dass acht Sauerstoffatome dreifach durch Zinnatome koordiniert sind, sechs nur zweifach; naheliegenderweise wurden letztere den OH-Gruppen zugeordnet.

Das DMSO-Molekül Nr. 6 ist innerhalb des Kristallgitters fehlgeordnet. Das Schwefelatom liegt teils auf der einen, teils auf der anderen Seite der von den beiden Kohlenstoffatomen und dem Sauerstoffatom gebildeten Basisfläche des pyramidalen $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ -Moleküls.

Diskussion

Die neun Zinn- und die vierzehn Sauerstoffatome des $(i\text{-PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5$ -Moleküls bilden einen käfigartigen Grundkörper, der angenähert die Form einer Pyramide (in Fig. 1 mit der Spitze (Sn(9)) nach unten abgebildet) mit rechteckiger Grundfläche (Sn(1)–OH(1)–Sn(2)–OH(2)) besitzt. Die Chloratome und Isopropylreste stehen nach außen hin ab. Der Käfig hat annähernd C_2 -Symmetrie, wobei die scheinbare Drehachse durch die Mitte des zentralen Zinn–Sauerstoff-Vierringes Sn(3)–O(2)–Sn(4)–O(1) in der Grundfläche und durch das Atom Sn(9) in der Pyramidenspitze verläuft.

Primäre Bauelemente

Die Sauerstoffatome des Grundkörpers verbrücken jeweils drei ($\mu_3\text{-O}$) oder als Bestandteil einer Hydroxylgruppe zwei ($\mu_2\text{-OH}$) Zinnatome. Hierbei besitzen alle $\mu_3\text{-O}$ -Atome bis auf O(6), das nur einen Abstand $D = 2.4$ pm von der durch die drei Zinnatome gebildeten Ebene aufweist und daher noch als planar koordiniert angesehen werden kann, eine trigonal-pyramidale Umgebung (D : 11.9–41.3 pm). Bezüglich der Bindungswinkel an den Sauerstoffatomen (101.0–143.0°) sind alle diese Koordinationspolyeder jedoch stark verzerrt.

Die 24 Zinn–Sauerstoff-Abstände innerhalb des Grundkörpers liegen zwischen 196.9 und 218.0 pm, streuen also über einen Bereich von mehr als 20 pm. Eine solche Bandbreite ist auf den ersten Blick sehr ungewöhnlich. Eine Erklärung ergibt sich aus der Lage der Sauerstoffatome innerhalb der Koordinationspolyeder an den Zinnatomen. Diese sind teils trigonal-bipyramidal (Sn(3, 4, 7, 8)), teils oktaedrisch (Sn(1, 2, 5, 6, 9)) koordiniert (Fig. 2).

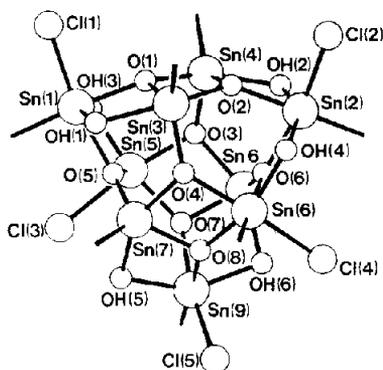


Fig. 1. Perspektivische Darstellung des $(i\text{-PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5$ -Moleküls mit Bezeichnung der Atome des Grundgerüsts. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Lagen der *i*-Propylreste nur durch die Bindung zum jeweils ersten Kohlenstoffatom angedeutet.

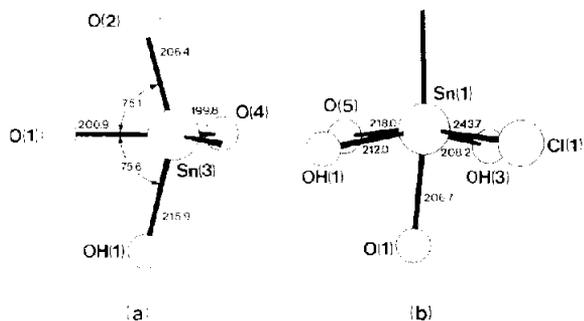


Fig. 2. Stereochemie an den trigonal-bipyramidal (a) und an den oktaedrisch (b) koordinierten Zinnatomen mit ausgesuchten Bindungsabständen (pm) und -winkeln ($^{\circ}$).

Bei den trigonal-bipyramidal koordinierten Zinnatomen (Sn_{tbp}) treten als Liganden neben dem Isopropylrest jeweils eine Hydroxylgruppe und drei Oxo-Gruppen auf. Von diesen befindet sich der organische Rest entsprechend den Vorstellungen des VSEPR-Modells [4] aufgrund seiner geringeren Elektronegativität und seines grösseren Raumbedarfs in einer äquatorialen Position, während die OH-Gruppe eine axiale und die μ_3 -O-Atome die restlichen Lagen einnehmen.

Abweichungen von der idealen Geometrie einer trigonalen Bipyramide treten insbesondere bei den Pyramidenachsen auf, die an den Zinnatomen jeweils in ganz

Tabelle 2

Zinn-Sauerstoff-Abstände (pm) im Molekül $(i\text{-PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5$

	$d(\text{Sn}_{\text{tbp}}-\text{OH}_{\text{ax}})$	$d(\text{Sn}_{\text{tbp}}-\text{O}_{\text{ax}})$	$d(\text{Sn}_{\text{tbp}}-\text{O}_{\text{äq}}^1)^a$	$d(\text{Sn}_{\text{tbp}}-\text{O}_{\text{äq}}^2)^a$
Sn(3)-	OH(1) 215.9(11)	O(2) 206.4(10)	O(1) 200.9(10)	O(4) 199.8(10)
Sn(4)-	OH(2) 213.4(11)	O(1) 206.9(10)	O(2) 201.9(10)	O(3) 199.1(10)
Sn(7)-	OH(5) 218.1(11)	O(4) 210.0(10)	O(8) 204.0(11)	O(5) 196.9(9)
Sn(8)-	OH(6) 216.9(12)	O(3) 209.3(10)	O(7) 201.1(10)	O(4) 199.8(10)
Bandbreite	213.4–218.1	206.4–210.0	200.9–204.0	196.9–199.8
Mittelwert	216.1	208.2	202.0	198.9
	$d(\text{Sn}_{\text{okt}}-\text{O}_{\text{cis}})$	$d(\text{Sn}_{\text{okt}}-\text{O}_{\text{trans}})$	$d(\text{Sn}_{\text{okt}}-\text{OH}_{\text{cis}})$	
Sn(1)-	O(5) 218.0(10)	O(1) 206.7(10)	OH(1) 212.0(10)	OH(3) 208.1(10)
Sn(2)-	O(6) 214.6(10)	O(2) 207.3(10)	OH(2) 211.2(10)	OH(4) 209.4(11)
Sn(5)-	O(3) 215.1(10)	O(5) 207.5(9)	OH(3) 210.4(11)	
	O(7) 209.2(10)			
Sn(6)-	O(4) 212.5(10)	O(6) 205.0(10)	OH(4) 211.1(11)	
	O(8) 206.0(10)			
Sn(9)-	O(7) 211.3(10)	O(8) 209.0(11)	OH(5) 212.3(12)	OH(6) 214.3(12)
Bandbreite	211.3–218.0	205.0–208.0	208.1–214.3	
Mittelwerte	214.3	206.9	211.1	

^a Die hier mit $\text{O}_{\text{äq}}^1$ bzw. $\text{O}_{\text{äq}}^2$ bezeichneten Atome entsprechen in ihrer Position den Atomen O(1) bzw. O(4) in Fig. 2a.

charakteristischer Weise in Richtung auf eines der beiden äquatorialen O-Atome hin abgelenkt ist. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, lassen sich die aus dieser Anordnung ergebenden Zinn-Sauerstoff-Abstände in vier Gruppen einteilen, die sich nicht nur hinsichtlich ihrer Mittelwerte deutlich voneinander unterscheiden, sondern sich auch bezüglich ihrer durch die Streuung der Einzelwerte bedingten Bandbreiten scharf gegeneinander abgrenzen.

Die hierbei für die Zinn-Sauerstoff-Abstände der verschiedenen Positionen gefundene Reihenfolge

$$d(\text{Sn}_{\text{tbp}}-\text{OH}_{ax}) > d(\text{Sn}_{\text{tbp}}-\text{O}_{ax}) > d(\text{Sn}_{\text{tbp}}-\text{O}_{\text{äq}}^1) > d(\text{Sn}_{\text{tbp}}-\text{O}_{\text{äq}}^2)$$

bestätigt im übrigen die wiederholt gemachte Beobachtung [5], wonach innerhalb einer trigonalen Bipyramide die Abstände vom Zinn zu äquatorialen Sauerstoffatomen kürzer als die zu axialen sind, und bei letzteren die zu einer Hydroxylgruppe länger als die zu einem Oxo-Liganden.

Für die unterschiedlich langen Zinn-Sauerstoff-Abstände der beiden äquatorialen Oxo-Liganden liegen bisher keine vergleichbaren Daten vor. Einzig bei den 'inneren' Zinnatomen der 1,1,3,3-Tetraorgano-1-halogeno-3-hydroxo-distannoxane [5,6] findet sich eine äquatoriale Oxo-Gruppe, deren nähere Umgebung ähnlich wie bei dem hier mit $\text{O}_{\text{äq}}^1$ bezeichneten Sauerstoffatom aufgebaut ist. Interessanterweise sind die dort beobachteten Zinn-Sauerstoff-Abstände mit durchschnittlich 202,9 pm [5] nicht wesentlich verschieden von den hier gefundenen Werten (202,0 pm, Tab. 2).

Bei den oktaedrisch koordinierten Zinnatomen (Sn_{okt}) findet man, wie Tab. 2 zeigt, ebenfalls eine Abhängigkeit des Zinn-Sauerstoff-Abstandes von der Lage der Sauerstoffatome innerhalb der Koordinationssphäre der Zinnatome. Als Liganden treten hier neben dem Isopropylrest jeweils ein Chloratom und mindestens eine Hydroxyl- und zwei Oxo-Liganden auf. Den sechsten Platz besetzt entweder eine zweite Hydroxylgruppe ($\text{Sn}(1, 2, 9)$) oder eine zusätzliche dritte Oxo-Gruppe ($\text{Sn}(5, 6)$). Von diesen Liganden steht immer ein μ_3 -O-Atom in *trans*-Stellung zum Organylrest und bildet mit diesem eine Pseudoachse. Die Atome der 'Äquatorebene' werden aufgrund des Raumbedarfs des Isopropylrestes alle in Richtung auf das *trans*-ständige Sauerstoffatom abgedrängt, das Halogenatom hierbei am stärksten ($\angle \text{Cl-Sn-O}_{\text{trans}}$: 85° , C-Sn-Cl : 110°).

Die Abstände vom Zinn zu den (*cis*-ständigen) Hydroxylgruppen sind stets länger als zu dem *trans*-ständigen μ_3 -O-Atom, dagegen kürzer als zu den *cis*-ständigen Oxo-Gruppen, allerdings mit Ausnahme der Atome O(7) und O(8), die als zweite μ_3 -O-Gruppe in *cis*-Stellung zum organischen Liganden an den beiden Atomen Sn(5) bzw. Sn(6) koordiniert sind. Hier (und auch von O(7) zu Sn(9)) ist der Abstand kürzer als der zu den OH-Gruppen (und auch kürzer als der zu den übrigen *cis*-ständigen Sauerstoffatomen).

Lässt man diese Ausnahmen außer Betracht, so ergibt sich bei den oktaedrisch koordinierten Zinnatomen folgende Abstufung der Zinn-Sauerstoff-Abstände:

$$d(\text{Sn}_{\text{okt}}-\text{O}_{\text{cis}}) > d(\text{Sn}_{\text{okt}}-\text{OH}_{\text{cis}}) > d(\text{Sn}_{\text{okt}}-\text{O}_{\text{trans}})$$

Interessanterweise entsprechen die Zinn-Sauerstoff-Abstände, die man im Zinn-dioxid findet [7], mit durchschnittlich 205,4 pm annähernd dem Wert, der im vorliegenden Fall bei den zum Isopropylrest *trans*-ständigen Sauerstoffatomen beobachtet wird (206,9 pm, Tab. 2).

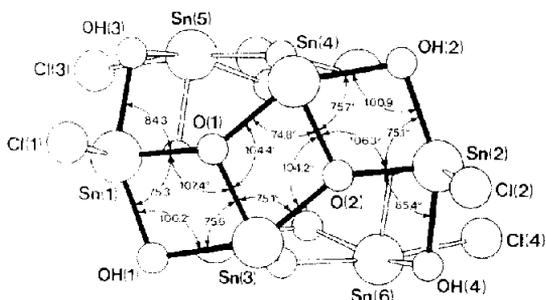


Fig. 3. Geometrie der 'leiterförmigen' Baueinheit in der Pyramidengrundfläche des $(i\text{-PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5$ -Moleküls mit Bindungswinkeln ($^\circ$).

Wie bereits erwähnt, sind alle Chloratome an oktaedrisch koordinierte Zinnatome gebunden und befinden sich in einer *cis*-ständigen Position zum Organylrest. Während die Zinn–Chlor-Abstände bei dreien (Cl(1): 243.7(6) pm; Cl(2): 246.4(5) pm; Cl(5): 245.8(6) pm) nur wenig länger sind als der Wert von 239 pm, den man aus den Kovalenzradien berechnet [8], ist bei zweien (Cl(3): 255.4(5) pm; Cl(4): 250.4(5) pm) eine sehr ausgeprägte Bindungsverlängerung zu beobachten. Die Ursache hierfür ist darin zu sehen, dass diese beiden Chloratome an intramolekularen $\text{OH} \cdots \text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, was auch durch die kurzen Abstände zu den Sauerstoffatomen (Cl(3) \cdots OH(5) 311.9(8) pm; Cl(4) \cdots OH(6) 311.4(9) pm) belegt wird. Dass solche Werte für entsprechende Wasserstoffbrücken charakteristisch sind, wurde bereits an anderer Stelle gezeigt [1].

Sekundäre Bauelemente

Bei der Suche nach grösseren Bauelementen fällt insbesondere die 'leiterförmige' Struktureinheit (Fig. 3) auf, welche die Pyramidengrundfläche bildet. Anders als bei den ebenfalls leiterartigen Grundgerüsten der 1,1,3,3-Tetraorgano-1,3-dihalogeno-[9] bzw. -1-halogeno-3-hydroxo-distannoxanen [6] ist die hier vorliegende Baueinheit jedoch nicht eben, sondern stark gewölbt, offenbar bedingt durch den Einbau in den dreidimensionalen Käfig. Darüberhinaus sind nur die 'inneren' Zinnatome trigonal-bipyramidal koordiniert, während die äusseren eine oktaedrische Umgebung aufweisen.

Ausser den zu dieser 'leiterförmigen' Baueinheit gehörenden drei Zinn–Sauerstoff-Vierringen sind noch weitere sechs am Aufbau des Grundkörpers beteiligt. Obwohl sie sich aus ganz unterschiedlichen primären Bauelementen zusammensetzen (Sn_{okt} , Sn_{bpy} , $\mu_2\text{-OH}$, $\mu_3\text{-O}$), ist allen das gleiche Bauprinzip gemeinsam: spitze Winkel am Zinn (ca. 75°) und stumpfe am Sauerstoff (ca. 104°). Mit Ausnahme des nahezu planaren Ringes Sn(1)–OH(3)–Sn(5)–O(5) sind sämtliche Vierringe entlang der Sauerstoff–Sauerstoff-Verbindungsline um Winkel von 4.41 bis 22.61° abgeknickt.

Zusätzlich gehören sechs Zinn–Sauerstoff-Sechsringe zum Grundkörper. Sie sind alle nicht planar, sondern weisen annähernd Halbsessel- bzw. Twist-Konformation auf.

Kristallaufbau

Zusätzlich zu jedem der vorstehend beschriebenen $(i\text{-PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5$ -Käfige sind noch sechs Dimethylsulfoxid-Moleküle eingebaut (Tab. 3). Sie besitzen aufgrund

Tabelle 3

Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^{\circ}$) der Dimethylsulfoxid-Moleküle

Molekül	$d(\text{S}-\text{O})$	$d(\text{S}-\text{C})$	$\angle\text{C}-\text{S}-\text{C}$	$\angle\text{C}-\text{S}-\text{O}$	$d(\text{O}_{\text{DMSO}} \cdots \text{O}_{\text{HO-Sn}})$
DMSO(1)	151.4	178.6	102.1	107.0	265.1
DMSO(2)	150.8	180.5	98.9	105.2	266.1
DMSO(3)	154.3	177.6	97.8	103.8	252.6
DMSO(4)	155.0	179.5	98.9	106.2	263.9
DMSO(5)	194.4	177.1	94.3	106.6	
DMSO(6)	152.0	179.0	96.0	106.3	
Mittelwert	152.2	178.7	97.9	105.9	
Ref. 10:	153.1	179.8	97.4	106.7	
Ref. 11:	148.5	179.9	96.6	106.5	

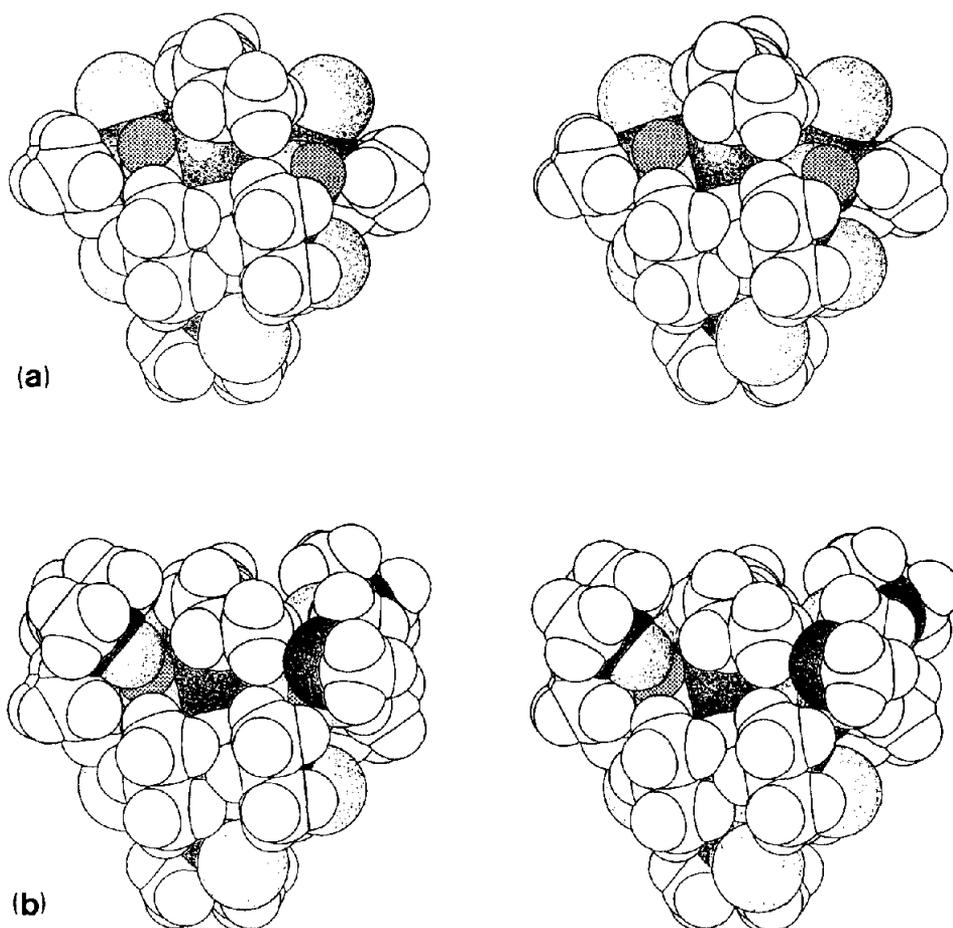


Fig. 4. Stereoskopische Darstellung der Kalottenmodelle des $(i\text{-PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5$ -Moleküls ohne (a) bzw. mit (b) den vier über Wasserstoffbrücken gebundenen DMSO-Molekülen. Die Ansicht entspricht der von Fig. 1. Die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen sind gerastert.

ihrer Struktur ein hohes Dipolmoment und eine starke Neigung zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen [12]. Dementsprechend sind die vier Hydroxylgruppen des $(i\text{-PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5$ -Käfigs, die keine intramolekularen $\text{OH} \cdots \text{Cl}$ -Wasserstoffbrücken bilden, an intermolekularen $\text{OH} \cdots \text{O}$ -Brücken zu vier DMSO-Molekülen beteiligt. Die relativ kurzen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände (um 261.9 pm, Tab. 3) deuten dabei auf starke Wechselwirkungen hin.

Die Kalottenmodelle in Fig. 4 verdeutlichen die Funktion dieser vier Dimethylsulfoxid-Moleküle: Sie schirmen die nicht durch intramolekulare Wasserstoffbrücken 'neutralisierten' polaren Hydroxylgruppen des $(i\text{-PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5$ -Moleküls nach aussen hin ab, indem sie sich mit ihren polaren Molekülteilen an diese unter Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen anlagern. Dadurch sind zwangsläufig ihre Methylgruppen, ähnlich wie die Isopropylreste vom Grundkörper des $(i\text{-PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5$ -Moleküls weggerichtet. Hieraus resultiert eine neue Struktureinheit, die nach aussen nahezu unpolare ist.

Die beiden restlichen DMSO-Moleküle befinden sich in Hohlräumen zwischen solchen isolierten Struktureinheiten. Da sie nicht durch Wasserstoffbrücken gebunden sind, ist es nicht überraschend, dass sich auch das fehlgeordnete Molekül DMSO(6) hierunter befindet.

Experimentelles

Präparatives

i-PrSnCl₃. Die Ausgangsverbindung wurde nach [13] hergestellt. Hierzu wird durch eine Lösung von 157.2 g (0.4 mol) *i*-Propyltriphenylzinn in 1 l trockenem Toluol über mehrere Tage so langsam Chlorwasserstoff durchgeleitet, dass die Temperatur nur unwesentlich ansteigt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch eingedampft und der verbleibende Rückstand destilliert.

Sdp.: 45–47 °C (0.01 torr). Ausb.: 97.9 g (91.2% d. Th.). ¹³C-NMR: (Lsgm.: CDCl₃, Standard: TMS). δ(CH) 40.91 ppm, ¹J(¹³C–^{119/117}Sn) 671.6/641.6 Hz; δ(CH₃) 19.68 ppm, ²J(¹³C–^{119/117}Sn) 47.6 Hz.

i-PrSn(OH)₃Cl · 3/4H₂O. Zu einer Lösung von 3.20 g (80.0 mmol) Natriumhydroxid in 40 ml dest. Wasser werden unter Kühlung in einem Eisbad 10.72 g (40.0 mmol) Isopropylzintrichlorid langsam zugetropft. Anschliessend wird noch 1 h gerührt. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausb.: 8.32 g (85.0% d. Th.). Analyse gef. (ber.): C, 15.5 (14.72); H, 4.35 (4.32); Cl, 14.40 (14.48); Sn, 48.4% (48.49%).

(i-PrSn)₉O₈(OH)₆Cl₅ · 6DMSO. 2.45 g der vorstehenden Verbindung werden in etwa 50 ml Dimethylsulfoxid unter geringem Erwärmen auf etwa 50 °C soweit wie möglich gelöst. Von Ungelöstem wird abfiltriert und das Filtrat an der Luft stehengelassen. Nach einigen Wochen scheiden sich die ersten Kristalle ab, die im weiteren Verlauf millimetergross anwachsen können. Die Kristalle sind in Lösung unbegrenzt haltbar, verwittern an der Luft aber sehr rasch.

Als Nebenprodukt konnte in einem Fall eine Verbindung beobachtet werden, die orthorhombisch kristallisiert und bei einem Zellvolumen von $V = 7.474 \text{ nm}^3$ die Gitterkonstanten $a = 2086.0(6)$, $b = 2083.1(6)$ und $c = 1720.1(4)$ pm aufweist.

Röntgenstrukturanalyse

Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit Mo- K_{α} -Strahlung und Graphitmonochromator bei einer Messtemperatur von ca. -80°C . Die Rechnungen wurden auf der Anlage IBM-3081K des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn durchgeführt. Die Zeichnungen wurden mit dem Programm KPLOTT [14] erarbeitet und mit den Programmen ORTEP [15] und SCHAKAL [16] ausgeführt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53663, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Dank

Wir 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.*, 364 (1989) 57.
- 2 J.G.A. Luijten, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 85 (1966) 873.
- 3 G.M. Sheldrick, *SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- 4 R.J. Gillespie und R.S. Nyholm, *Molecular Geometry*, van Nostrand Reinhold, London 1971.
- 5 H. Reuter, Dissertation, Bonn 1987.
- 6 H. Puff, E. Friedrichs und F. Visel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 477 (1981) 50; J.F. Vollano, R.O. Day und R.R. Holmes, *Organometallics*, 3 (1984) 745.
- 7 W.H. Baur und A.A. Khan, *Acta Crystallogr.*, B27 (1971) 2133.
- 8 Hollemann-Wiherg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., de Gruyter, Berlin-New York 1985.
- 9 P.G. Harrison, M.J. Begley und K.C. Molloy, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 213; R. Graziani, U. Gasellato und G. Plazzogna, *Acta Crystallogr.*, C39 (1983) 1188; R. Hämäläinen und U. Turpeinen, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 323.
- 10 R. Thomas, C.B. Shoemaker und K. Eriks, *Acta Crystallogr.*, 21 (1966) 12.
- 11 H. Dreizler und D. Dendl, *Z. Naturforsch. A*, 19 (1964) 512.
- 12 D. Martin und H.G. Hauthal, *Dimethylsulfoxid*, Akademie Verlag, Berlin, 1971.
- 13 E. Friedrichs, Dissertation, Bonn 1982.
- 14 R. Hundt, *KPLOTT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen*, Bonn 1979.
- 15 G.K. Johnson, *ORTEP: A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.
- 16 E. Keller, *SCHAKAL: Programm zur Darstellung von Kugel-Stab- und Kalottenmodellen*, Freiburg 1979; bearbeitet von A. Ostrowicki, Bonn 1986.