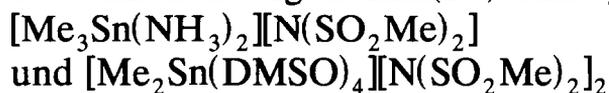


Journal of Organometallic Chemistry, 437 (1992) 279–297
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22776

Polysulfonylamine

XXXV *. Synthese, Röntgenstrukturanalysen und hochaufgelöste Festkörper-NMR-Spektren der ionischen Organozinn(IV)-dimesylamide



Armand Blaschette, Ilona Hippel, Jürgen Krahl, Elke Wieland, Peter G. Jones
*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Hagenring 30,
 W-3300 Braunschweig (Deutschland)*

und Angelika Sebald

Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, W-8580 Bayreuth (Deutschland)
 (Eingegangen den 9. März 1992)

Abstract

$[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2][\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$ (**4**) was prepared by treating $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**1**) with liquid ammonia; single crystals suitable for X-ray diffraction were grown from a solution in liquid ammonia by slow evaporation of the solvent at -42°C . $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{DMSO})_4][\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$ (**5**) was obtained from dimethyl sulfoxide and $\text{Me}_2\text{Sn}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$ or **1** in refluxing CCl_4 , the co-product in the latter case being SnMe_4 . The crystallographic data at -95°C are for **4**: monoclinic, space group $P2_1/c$, a 650.3(2), b 1464.7(3), c 1479.6(4) pm, β 94.63(2)°, U 1.4046 nm³, Z = 4; for **5**: triclinic, space group $P\bar{1}$, a 818.3(2), b 986.6(2), c 1119.9(3) pm, α 79.10(2), β 77.51(2), γ 77.58(2)°, U 0.8524 nm³, Z = 1. The structure refinement of **4** was based on 3092 reflections with $F > 4\sigma(F)$ to give $R = 0.018$. For **5**, refinement using 3579 reflections with $F > 4\sigma(F)$ yielded $R = 0.021$. The crystals of both compounds consist of discrete $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}^-$ anions and $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2^+$ or $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{DMSO})_4^{2+}$ cations, respectively. The structures of the anions are similar to those observed in other ionic dimesylamides. In the cation of **4**, the tin atom has an axially distorted trigonal-bipyramidal environment with apical NH_3 molecules (Sn–N 232.8 and 238.3, Sn–C 211.7–212.4 pm, N–Sn–N 179.2, C–Sn–C 118.1–122.1, N–Sn–C 88.0–91.3°). The tin atom in the centrosymmetric cation of **5** displays *trans*-octahedral geometry with four DMSO molecules bonded through their oxygen atoms (Sn–C 211.4, Sn–O 219.9 and 221.4 pm, (O–Sn–O)_{cis} 88.9 and 91.1, O–Sn–C 86.8–93.2°). The oxygen centres of the sulfoxide ligands are *sp*²-hybridized with Sn–O–S 121.8 and 123.1°, S–O 154.4 and 155.4 pm. **5** is the first example of a structurally characterized tin(IV)-sulfoxide complex in which four sulfoxide ligands are coordinated to a single tin centre. ¹³C, ¹⁵N and ¹¹⁹Sn CP/MAS NMR spectra of solid **4** and **5** agree very well with the X-ray diffraction results. In both cases, the isotropic ¹¹⁹Sn chemical shifts and their tensorial properties

Correspondence to: Prof. Dr. A. Blaschette, Prof. Dr. P.G. Jones or Dr. A. Sebald.

* XXXIV. Mitteilung siehe Lit. 1.

support the nearest-neighbours-environment as shown by crystallography. The slight inequivalences of the NH_3 and DMSO ligands, respectively, are mirrored in the ^{15}N and ^{13}C CP/MAS spectra of **4** and **5**. The ^{119}Sn CP/MAS spectrum of **4** is complicated by the simultaneous presence of scalar and quadrupolar coupling of two inequivalent ^{14}N nuclei with ^{119}Sn .

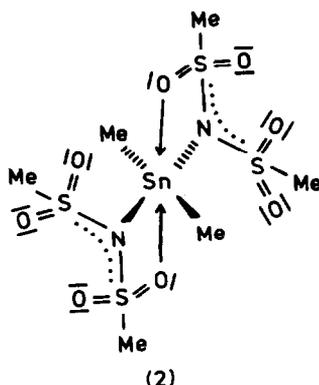
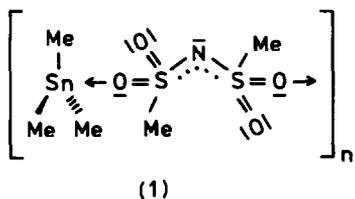
Zusammenfassung

$[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2][\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$ (**4**) wurde durch Reaktion von $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**1**) mit flüssigem Ammoniak hergestellt; geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wuchsen aus einer Lösung in flüssigem Ammoniak, aus welcher das Lösemittel langsam bei -42°C verdampft wurde. $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{DMSO})_4][\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$ (**5**) entstand aus Dimethylsulfoxid in siedendem CCl_4 und $\text{Me}_2\text{Sn}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$ oder **1**, im letzteren Fall neben SnMe_4 als Koproduct. Die bei -95°C ermittelten kristallographischen Daten sind für **4**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, a 650.3(2), b 1464.7(3), c 1479.6(4) pm, β 94.63(2)°, U 1.4046 nm³, Z = 4; für **5**: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a 818.3(2), b 986.6(2), c 1119.9(3) pm, α 79.10(2), β 77.51(2), γ 77.58(2)°, U 0.8524 nm³, Z = 1. Die Struktur von **4** wurde an Hand von 3092 Reflexen mit $F > 4\sigma(F)$ bis $R = 0.018$, die von **5** an Hand von 3579 Reflexen mit $F > 4\sigma(F)$ bis $R = 0.021$ verfeinert. Die Kristalle der beiden Verbindungen bestehen aus diskreten $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}^-$ -Anionen und $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2^+$ - bzw. $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{DMSO})_4^{2+}$ -Kationen. Die Strukturen der Anionen ähneln denen in anderen ionischen Dimesylamiden. Im Kation von **4** besitzt das Zinnatom eine axial verzerrte trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie mit den NH_3 -Molekülen in axialer Position (Sn–N 232.8 und 238.3, Sn–C 211.7–212.4 pm, N–Sn–N 179.2, C–Sn–C 118.1–122.1, N–Sn–C 88.0–91.3°). Das Zinnatom im zentrosymmetrischen Kation von **5** ist *trans*-oktaedrisch mit vier (Sn–O)-gebundenen DMSO-Molekülen koordiniert (Sn–C 211.4, Sn–O 219.9 und 221.4 pm, (O–Sn–O)_{cis} 88.9 und 91.1, O–Sn–C 86.8–93.2°). Die Sauerstoffatome der Sulfoxid-Liganden sind *sp*²-hybridisiert mit Sn–O–S 121.8 und 123.1° sowie S–O 154.4 und 155.4 pm. **5** ist das erste Beispiel eines strukturell charakterisierten Zinn(IV)-Sulfoxid-Komplexes, in welchem vier Sulfoxid-Moleküle an ein einziges Zinnatom gebunden sind. Die ^{13}C -, ^{15}N - und ^{119}Sn -CP/MAS-NMR-Spektren von festem **4** und **5** stimmen sehr gut mit den Ergebnissen aus der Röntgenbeugung überein. In beiden Fällen stützen die isotropen chemischen Verschiebungen von ^{119}Sn und ihre tensoriellen Eigenschaften die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte unmittelbare Umgebung des Sn-Atoms. Geringe Unterschiede der NH_3 - bzw. DMSO-Liganden spiegeln sich in den ^{15}N - bzw. ^{13}C -CP/MAS-Spektren von **4** bzw. **5** wider. Das ^{119}Sn -CP/MAS-Spektrum von **4** zeigt ein Aufspaltungsmuster, das dem gleichzeitigen Auftreten von skalärer und Quadrupol-Kopplung zweier nichtäquivalenter ^{14}N -Kerne mit ^{119}Sn zuzuschreiben ist.

Einleitung

Di(organosulfonyl)amid-Anionen $(\text{RSO}_2)_2\text{N}^-$ verfügen in ihrem zentralen Gerüst über fünf potentielle Donoratome. Sie lassen daher ein differenziertes und vielfältig variables Koordinationsverhalten als einzähnige Liganden, mehrzähnige Brückenliganden bzw. Chelatliganden erwarten. Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der systematischen Untersuchung der Bindungsverhältnisse in den Festkörperstrukturen von Metall- und Organometall-di(organosulfonyl)amiden unter besonderer Berücksichtigung des Dimesylamid-Liganden $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}^-$. Dieser fungiert beispielsweise in den kristallinen Verbindungen $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InN}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$, $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{TlN}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_n$ und $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2\}]_n$ als dreizähniger *N,O,O'*-Chelat- und/oder Brückenligand, wobei die Indium- bzw. Thalliumatome jeweils die Koordinationszahl 5 erreichen [2,3].

In der Festkörperstruktur von Trimethylzinn(IV)-dimesylamid (**1**) wirkt das Dimesylamid-Anion als zweizähnig-verbrückender (α -O, ω -O)-Ligand. Auf diese Weise entstehen unendliche Zick-Zack-Ketten mit (C_3O_2) -pentakoordinierten Zinnatomen. Die Koordinationsfigur am Zinn ist eine erheblich verzerrte trigonale



Bipyramide; die annähernd lineare OSnO-Gruppe (O–Sn–O 172.9°) ist relativ zur äquatorialen SnC₃-Ebene stark geneigt mit O–Sn–C-Winkeln von 66.4 bis 116.1° [4].

Entgegen der Erwartung für eine Verbindung des Typs R₂SnX₂ finden sich im Kristall von Dimethylzinn(IV)-bis(dimesylamid) (2) keine polymeren Molekülaggregate. In den monomeren Einheiten weist das in erster Sphäre (C₂N₂)-tetrakoordinierte Zinnatom eine stark verzerrte Tetraedergeometrie auf (C–Sn–C 128.8, N–Sn–N 107.8, N–Sn–C im Bereich 99.9 bis 109.4°; Sn–C 210.1 und 210.8, Sn–N 214.7 und 215.3 pm). Außerdem werden zwei schwächere 1,4-Wechselwirkungen zwischen dem Zinnatom und je einem Sauerstoffatom aus jedem Ligandmolekül beobachtet (Sn ··· O 300.9 und 303.1 pm), so daß das Zentralatom die für Verbindungen des Typs R₂SnX₂ charakteristische Koordinationszahl 6 intra- statt intermolekular erreicht [5].

Durch Wasser wird die linearpolymere Struktur von 1 unter Spaltung der Sn–O-Bindungen aufgebrochen, wobei Me₃Sn(OH₂)_m⁺-Kationen und hydratisierte (MeSO₂)₂N⁻-Anionen entstehen. Als definiertes Hydrat ließ sich [Me₃Sn(OH₂)₂][N(SO₂Me)₂] (3) isolieren, in dessen Kristallgitter diskrete Diaquatrimethylzinn(IV)-Kationen und Dimesylamid-Anionen vorliegen. Das Zinnatom im Kation ist in einer nahezu idealen trigonal-bipyramidalen Konfiguration von drei Kohlenstoffatomen in äquatorialer und zwei Sauerstoffatomen in axialer Position umgeben. Das Dimesylamid-Anion ist nicht an der Koordinationssphäre des Zinnatoms beteiligt; Kationen und Anionen sind jedoch über ein dreidimensionales Netz von Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft [6].

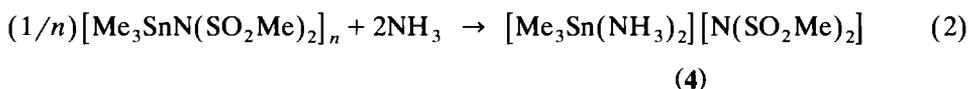
Angesichts des Verhaltens von 1 gegenüber Wasser lag es nahe, durch analoge Liganden-Substitutionsreaktionen gemäß Gl. 1 weitere Komplexe herzustellen und röntgenstrukturanalytisch zu untersuchen, ob und inwieweit der Dimesylamid-Ligand durch verschiedenartige Neutralliganden L aus der Koordinationssphäre des Zinnatoms verdrängt wird:



Im folgenden berichten wir über die Umsetzungen von 1 mit wasserfreiem Ammoniak und mit Dimethylsulfoxid (DMSO).

Darstellung der Verbindungen

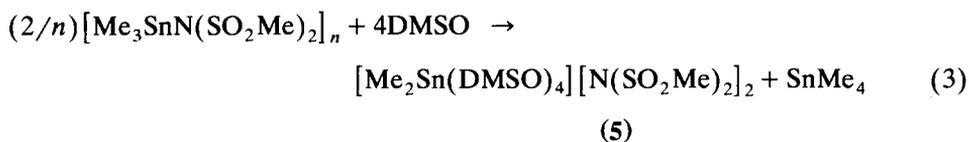
1 wird von flüssigem Ammoniak bei *ca.* -40°C zu einer klaren Lösung aufgenommen. Dampft man das überschüssige Ammoniak rasch bei Raumtemperatur ab, so bleibt ein farbloses, feinpulvriges Produkt zurück, das bei $128\text{--}131^{\circ}\text{C}$ schmilzt. Durch sehr langsames Austreiben des über der Lösung befindlichen NH_3 -Dampfes mit einem Inertgasstrom bei -42°C wurden große, klare, bei 147°C schmelzende Kristalle erhalten. Bei beiden Produkten handelt es sich nach den elementaranalytischen Daten um den Diammoniak-Komplex **4**:



Die ionische Struktur von **4** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen (s. unten). Literaturbekannten Addukten des Typs $\text{Me}_3\text{SnX} \cdot 2\text{NH}_3$ mit $\text{X}^- = \text{NO}_3^-$, ClO_4^- , Cl^- und Br^- wird auf Grund IR-spektroskopischer Evidenz ebenfalls eine ionische Konstitution $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2]^+\text{X}^-$ zugeschrieben [7,8].

4 löst sich gut in Wasser und Methanol, mäßig in Acetonitril und Dimethylformamid, schlecht in Chloroform und Diethylether. Umkristallisationsversuche führten jeweils zur Zersetzung des Diammoniak-Adduktes, vermutlich durch Ligandenaustausch mit den polaren Lösemitteln. Bei längerer Lagerung unter trockenem Stickstoff (20°C) gibt die Substanz langsam, an feuchter Luft ziemlich schnell Ammoniak ab.

Die Umsetzung von **1** mit Dimethylsulfoxid in siedendem Tetrachlormethan (Stoffmengenverhältnis $\text{DMSO}/\mathbf{1} \geq 2$) verläuft überraschenderweise nicht unter einfachem Ligandenaustausch im Sinne von Gl. 1. Vielmehr tritt Dismutation von **1** zu Dimethylzinn(IV)-bis(dimesylamid) (**2**) und Tetramethylzinn ein. **2** bildet dann mit DMSO den isolierbaren (1/4)-Komplex **5**, der auch durch direkte Synthese aus **2** und der stöchiometrischen Menge DMSO in siedendem Tetrachlormethan erhalten wird:



Der gegen Luft unempfindliche, bei $95\text{--}98^{\circ}\text{C}$ schmelzende Komplex **5**, dessen ionische Struktur ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse gesichert ist (s. unten), löst sich gut in Wasser, Acetonitril und Dichlormethan, schlecht in Tetrachlormethan. Die Substanz kann unzersetzt aus Acetonitril umkristallisiert werden.

Die Dismutation von **1** gemäß Gl. 3 wird eindeutig durch das Dimethylsulfoxid hervorgerufen und nicht etwa durch das siedende Lösemittel thermisch induziert. Kontrollversuche ergaben, daß **1** in Abwesenheit von DMSO in siedendem CCl_4 (Sdp. 77°C) und auch in siedendem Toluol (Sdp. 111°C) über mehrere Stunden völlig beständig ist.

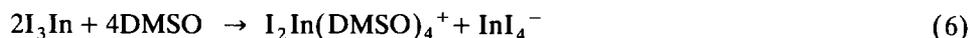
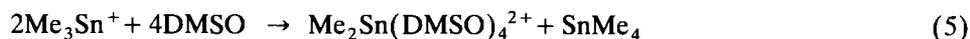
Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm^2) von **4**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}^a
S(1)	1316.5(6)	5367.9(3)	3059.3(3)	228(1)
S(2)	-801.2(7)	4636.3(3)	1534.3(3)	248(1)
O(1)	1709(3)	5090(1)	3996(1)	375(4)
O(2)	3134(2)	5457(1)	2559(1)	326(4)
O(3)	-2630(2)	4085(1)	1341(1)	444(5)
O(4)	-864(3)	5534(1)	1122(1)	362(4)
N(1)	-353(2)	4675(1)	2611(1)	260(4)
C(1)	141(3)	6455(1)	3062(1)	360(6)
C(2)	1273(3)	4044(1)	1108(1)	310(5)
Sn	3946.2(2)	7852.2(1)	814.4(1)	188(1)
N(2)	4339(3)	6241(1)	692(1)	307(5)
N(3)	3514(2)	9424(1)	939(1)	241(4)
C(3)	692(3)	7729(1)	696(2)	335(6)
C(4)	5581(3)	7819(1)	2116(1)	323(6)
C(5)	5468(3)	8023(2)	-391(1)	330(6)

^a Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Im übrigen weist die Umwandlung von **1** in Gegenwart von DMSO eine auffallende Ähnlichkeit mit der Dismutationsreaktion auf, die bei Einwirkung von DMSO auf Indium(III)-iodid beobachtet wurde (ethanolische Lösung, Raumtemperatur) [9,10]. Die Analogie wird durch folgende Gegenüberstellung illustriert:



Die beiden isoelektronischen, oktaedrisch konfigurierten Kationen unterscheiden sich strukturell dadurch, daß die Iodatome im Indium(III)-Komplex *cis*-ständig [10], die Methylgruppen im Zinn(IV)-Komplex hingegen *trans*-ständig sind.

Festkörperstruktur von $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2][\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$ (**4**)

Kristalldaten: $\text{C}_5\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$, $M = 370.1$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, a 650.3(2), b 1464.7(3), c 1479.6(4) pm, β 94.63(2)°, U 1.4046 nm³, $Z = 4$, D_x 1.750 Mg m⁻³, $F(000) = 744$, $\lambda(\text{Mo-K}_\alpha)$ 71.069 pm, μ 2.11 mm⁻¹, T 178 K.

Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 1, die Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2 zusammengestellt. Figur 1 zeigt die Molekülstrukturen des Kations und des Anions im Kristall.

Die Kristallpackung (Fig. 2) besteht aus diskreten $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Kationen und $[(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]^-$ -Anionen. Demnach werden bei der Einwirkung von Ammoniak auf **1** die (α -O, ω -O)-verbrückenden Dimesylamid-Liganden vollständig aus der Koordinationssphäre des Zinns verdrängt und die in der Struktur von **1** vorhandenen linearpolymeren Aggregate unter Bildung einkerniger Kationen fragmentiert.

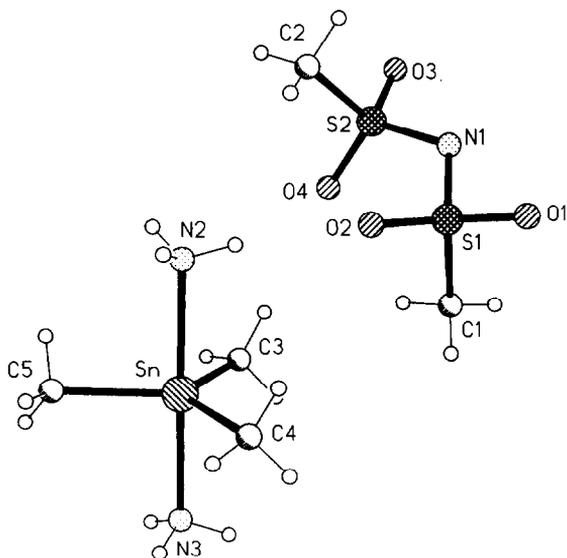
Im Kation ist das Zinnatom Mittelpunkt einer fast idealen trigonalen Bipyramide mit den zwei Stickstoffatomen in axialen und den drei Kohlenstoffatomen in äquatorialen Positionen. Die C–Sn–C-Winkel liegen im Bereich 118.1(1) bis

Tabelle 2

Bindungsparameter von **4** (Abstände in pm, Winkel in °)

<i>Kation</i>			
Sn–C(3)	211.7(2)	Sn–N(2)	238.3(2)
Sn–C(4)	212.4(2)	Sn–N(3)	232.8(2)
Sn–C(5)	212.3(2)		
C(3)–Sn–C(4)	119.8(1)	N(2)–Sn–C(4)	89.9(1)
C(3)–Sn–C(5)	118.1(1)	N(2)–Sn–C(5)	89.6(1)
C(4)–Sn–C(5)	122.1(1)	N(3)–Sn–C(3)	88.0(1)
N(2)–Sn–N(3)	179.2(1)	N(3)–Sn–C(4)	90.3(1)
N(2)–Sn–C(3)	91.3(1)	N(3)–Sn–C(5)	91.0(1)
<i>Anion</i>			
S(1)–N(1)	159.2(2)	S(2)–O(3)	144.7(2)
S(2)–N(1)	159.7(2)	S(2)–O(4)	144.9(2)
S(1)–O(1)	144.7(1)	S(1)–C(1)	176.6(2)
S(1)–O(2)	145.0(2)	S(2)–C(2)	176.3(2)
S(1)–N(1)–S(2)	120.1(1)	N(1)–S(1)–C(1)	107.2(1)
N(1)–S(1)–O(1)	106.3(1)	N(1)–S(2)–C(2)	106.9(1)
N(1)–S(1)–O(2)	113.6(1)	C(1)–S(1)–O(1)	107.1(1)
N(1)–S(2)–O(3)	107.3(1)	C(1)–S(1)–O(2)	106.9(1)
N(1)–S(2)–O(4)	112.6(1)	C(2)–S(2)–O(3)	107.2(1)
O(1)–S(1)–O(2)	115.3(1)	C(2)–S(2)–O(4)	107.0(1)
O(3)–S(2)–O(4)	115.4(1)		

122.1(1)°, ihre Summe ergibt sich zu 360.0°, die Auslenkung des Sn-Atoms aus der C₃-Ebene ist 0.8 pm. Die N–Sn–C-Winkel betragen 88.0(1) bis 91.3(1)°. Die N–Sn–N-Achse der Bipyramide ist mit einem Winkel von 179.2(1)° praktisch

Fig. 1. Verbindung **4** im Kristall. Radien sind willkürlich.

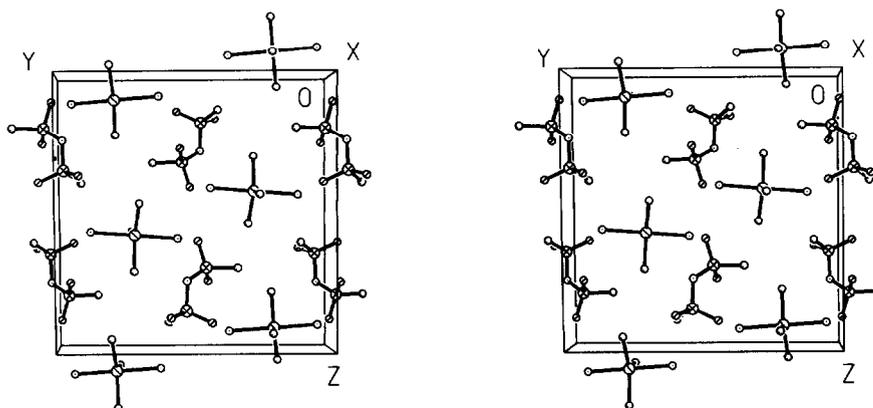


Fig. 2. Stereographisches Packungsdiagramm von 4 (ohne H-Atome) mit Blickrichtung entlang der *x*-Achse.

linear. Die Sn–C-Abstände von 211.7(2) bis 212.4(2) pm entsprechen der Erwartung. Die koordinativen $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ -Wechselwirkungen sind als starke Bindungen anzusehen; der mittlere Sn–N-Abstand von 236 pm ist nur 10% größer als die Summe der kovalenten Radien von Zinn und Stickstoff (214 pm [11]). Für axiale N \rightarrow Sn-Bindungen in diskreten Molekülen pentakoordinierter Zinn(IV)-Verbindungen werden Abstände im Bereich 258–227 pm beobachtet, wobei die Bindung um so kürzer ist, je näher das Zinnatom sich an der äquatorialen Ebene der trigonalen Bipyramide befindet [12]. Das Kation von 4 fügt sich diesem Muster sehr gut ein.

Ein auffallendes Strukturmerkmal des Kations sind die unterschiedlichen Zinn–Stickstoff-Abstände von 238.3(2) pm für Sn–N(2) und 232.8(2) pm für Sn–N(3). In Anbetracht der hohen Genauigkeit der Strukturbestimmung ($R = 0.018$) ist die Differenz von 5–6 pm durchaus signifikant. Eine ähnliche axiale Verzerrung der trigonalen Bipyramide um ein (C_3N_2) -koordiniertes Zinnatom wurde im Kristall von Di(acetonitril)tricyclohexylzinn(IV)-hexafluoroantimonat gefunden [13]. Die dort beobachteten, ungleich langen axialen Sn–N-Abstände von 247.2(3) und 237.4(3) pm (mit N–Sn–N 177.2(1) $^\circ$) wurden auf mögliche konformationelle Einflüsse der sperrigen Cyclohexylgruppen zurückgeführt. Im Falle des $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Kations ergeben sich aus einem computer-generierten Kalottenmodell (Fig. 3) keine Hinweise auf sterische Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der CH_3 - und der NH_3 -Substituenten.

Axiale Verzerrungen wurden gelegentlich auch in anderen verwandten trigonal-bipyramidalen Molekülen des Typs $[(\text{X}_{\text{äq}})_3\text{A}(\text{Y}_{\text{ax}})_2]$ festgestellt, so in der von uns bestimmten Struktur des $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2]^+$ -Kations des Komplexes 3 mit Sn–O 232.7(3)/225.4(2) pm [6] und in der Struktur des analogen Kations $[\text{}^n\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2]^+$ mit Sn–O 232.6(5)/229.5(4) pm [14], ferner in den Anionen $[\text{Me}_3\text{SnCl}_2]^-$ mit Sn–Cl 269.6(3)/257.2(4) pm [15] und $[\text{}^n\text{Bu}_3\text{SnCl}_2]^-$ mit Sn–Cl 268.9(6)/257.3(7) pm [16] sowie im Neutralkomplex $[\text{Cl}_3\text{Tl}(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Tl–O 251.1(16)/242.8(15) pm [17]. Die differierenden (A– Y_{ax})-Abstände könnten im Falle der drei Aquakomplexe auf Wasserstoffbrücken zwischen den koordinierenden Wassermolekülen und dem jeweiligen Gegenion bzw. dem dritten

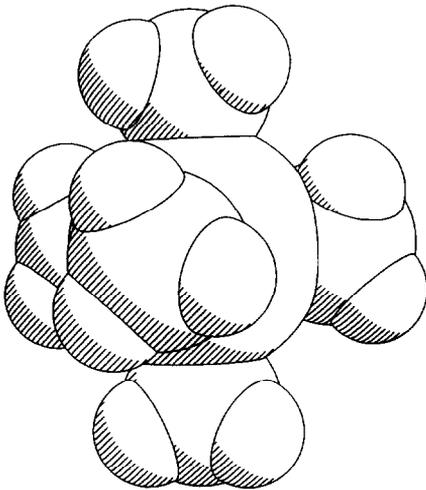


Fig. 3. Kalottenmodell des Kations von 4.

Wassermolekül im Thalliumkomplex, im Falle der Chlorostannat-Anionen auf schwache intermolekulare (Sn–Cl \cdots Sn)-Wechselwirkungen zurückzuführen sein. Werden die beiden axialen Liganden durch derartige Wechselwirkungen unterschiedlich stark beansprucht, ist ein spezifischer Einfluß auf die (A–Y_{ax})-Abstände durchaus zu erwarten.

Die axiale Verzerrung des [Me₃Sn(NH₃)₂]⁺-Kations kann nicht so einfach gedeutet werden, da im Kristall von 4 keine signifikanten Ion–Ion-Wechselwirkungen auftreten. Wie Tabelle 3 belegt, sind für alle interionischen (N–H \cdots O)- und (N–H \cdots N)-Kontakte die (N \cdots O)- bzw. (N \cdots N)-Abstände größer als die jeweilige Summe der van der Waals-Radien (N 155, O 152 pm [18]), so daß man nach den üblichen Kriterien nicht einmal von schwachen Wasserstoffbrücken sprechen kann. Zum Vergleich sei auf die Verhältnisse im Kristall von 3 hingewiesen, wo jedes Kation drei (O–H \cdots O)- und eine (O–H \cdots N)-Brücke zu benachbarten Dimesylamid-Anionen mit (O \cdots O)- bzw. (O \cdots N)-Abständen im Bereich 272–276 pm ausbildet [6]. Sieht man von der unbefriedigenden Annahme ab, daß die axiale Verzerrung des [Me₃Sn(NH₃)₂]⁺-Kations auf nicht näher definierten "Kristallpackungseffekten" beruht, muß die Frage nach ihrem Ursprung vorerst offen bleiben.

Tabelle 3

Kürzeste intermolekulare Kontakte (pm) der Ammoniak-Liganden im Kristall von 4

N–H \cdots B	<i>d</i> (N \cdots B)	<i>d</i> (H \cdots B)	Symmetrieoperator für Atom B
N(2)–H \cdots O(2)	315	232	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
N(2)–H \cdots O(3)	316	229	– <i>x</i> , 1 – <i>y</i> , – <i>z</i>
N(2)–H \cdots O(4)	330	240	1 + <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
N(3)–H \cdots O(1)	310	223	<i>x</i> , 1.5 – <i>y</i> , –0.5 + <i>z</i>
N(3)–H \cdots N(1)	311	223	– <i>x</i> , 0.5 + <i>y</i> , 0.5 – <i>z</i>
N(3)–H \cdots O(1)	325	237	1 – <i>x</i> , 0.5 + <i>y</i> , 0.5 – <i>z</i>

Tabelle 4

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm^2) von **5**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}^a
Sn	5000	0	0	198(1)
S(1)	3081.4(5)	1518.5(4)	2460.3(4)	229(1)
S(2)	2221.6(6)	2025.8(4)	-1613.8(4)	249(1)
O(1)	4796(2)	813(1)	1735(1)	264(4)
O(2)	3364(2)	1972(1)	-668(1)	323(5)
C(1)	2872(3)	-998(2)	694(2)	347(7)
C(2)	3051(3)	3344(2)	1958(2)	306(6)
C(3)	3526(2)	1375(2)	3966(2)	277(6)
C(4)	448(3)	3347(2)	-1216(2)	317(6)
C(5)	3270(3)	2918(2)	-3001(2)	368(7)
S(3)	8612.9(6)	2707.9(5)	5434.6(4)	239(1)
S(4)	8258.6(6)	2793.0(4)	3014.9(4)	228(1)
N	9369(2)	2909(2)	3991(1)	241(5)
O(3)	10032(2)	2527(2)	6061(1)	389(5)
O(4)	7562(2)	1644(2)	5832(1)	351(5)
O(5)	9145(2)	3318(2)	1809(1)	370(5)
O(6)	6486(2)	3442(1)	3334(1)	334(5)
C(6)	7303(3)	4312(2)	5750(2)	353(7)
C(7)	8327(3)	992(2)	3033(2)	300(6)

^a Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Das Dimesylamid-Anion von **4** weist keine strukturellen Besonderheiten auf. Seine Bindungsparameter (Tabelle 2) und seine Konformation (Fig. 1) entsprechen weitgehend denen, die wir in anderen ionischen Dimesylamiden gefunden haben [19].

Unseres Wissens ist bisher keine weitere Festkörperstruktur einer Organozinn-Spezies des Typs $\text{R}_m\text{Sn}(\text{NH}_3)_n$ bekanntgeworden [20].

Festkörperstruktur von $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{DMSO})_4][\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$ (**5**)

Kristalldaten: $\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}_8\text{Sn}$, $M = 805.7$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a 818.3(2), b 986.6(2), c 1119.9(3) pm, α 79.10(2), β 77.51(2), γ 77.58(2)°, U 0.8524 nm³, $Z = 1$, $D_x = 1.569$ Mg m⁻³, $F(000) = 414$, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ 71.069 pm, μ 1.29 mm⁻¹, T 178 K.

Die Atomkoordinaten finden sich in Tabelle 4, die Bindungsabstände und -winkel in Tabelle 5. Figur 4 zeigt die Molekülstrukturen des Kations und des Anions im Kristall, Fig. 5 vermittelt einen Eindruck von der Kristallpackung.

Bei der Reaktion von **2** mit Dimethylsulfoxid werden die beiden zweizähligen Dimesylamid-Liganden aus der Koordinationssphäre des Zinns verdrängt und durch vier über Sauerstoff gebundene DMSO-Moleküle substituiert. Das Kristallgitter von **5** besteht aus diskreten $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{DMSO})_4]^{2+}$ -Kationen und Dimesylamid-Anionen. Der kürzeste interionische Abstand ist $\text{C}(5) \cdots \text{O}(3) (-1+x, y, -1+z)$ mit 317 pm.

Das Kation ist inversionssymmetrisch mit dem Zentrum am Ort des Zinnatoms. Letzteres ist nahezu ideal *trans*-oktaedrisch koordiniert. Die streng planare SnO_4 -Gruppierung weicht mit $(\text{O}-\text{Sn}-\text{O})_{\text{cis}}$ -Winkeln von 88.9(1) und 91.1(1)° sowie

Tabelle 5

Bindungsparameter von **5** (Abstände in pm, Winkel in °)

<i>Kation</i> ^a			
Sn–C(1)	211.4(2)	S(1)–C(2)	177.9(2)
Sn–O(1)	219.9(2)	S(1)–C(3)	177.5(2)
Sn–O(2)	221.4(1)	S(2)–C(4)	176.9(2)
S(1)–O(1)	155.4(1)	S(2)–C(5)	177.6(2)
S(2)–O(2)	154.4(2)		
O(1)–Sn–O(2)	88.9(1)	O(1)–S(1)–C(2)	103.7(1)
O(1 <i>i</i>)–Sn–O(2)	91.1(1)	O(1)–S(1)–C(3)	102.8(1)
O(1)–Sn–C(1)	93.2(1)	C(2)–S(1)–C(3)	99.8(1)
O(2)–Sn–C(1)	91.6(1)	O(2)–S(2)–C(4)	104.0(1)
O(1 <i>i</i>)–Sn–C(1)	86.8(1)	O(2)–S(2)–C(5)	103.7(1)
O(2 <i>i</i>)–Sn–C(1)	88.4(1)	C(4)–S(2)–C(5)	100.3(1)
Sn–O(1)–S(1)	123.1(1)		
Sn–O(2)–S(2)	121.8(1)		
<i>Anion</i>			
S(3)–N	159.2(2)	S(4)–O(5)	144.6(1)
S(4)–N	159.9(2)	S(4)–O(6)	145.1(1)
S(3)–O(3)	144.5(2)	S(3)–C(6)	176.0(2)
S(3)–O(4)	144.4(2)	S(4)–C(7)	176.2(2)
S(3)–N–S(4)	120.6(1)	N–S(3)–C(6)	106.7(1)
N–S(3)–O(3)	106.6(1)	N–S(4)–C(7)	107.1(1)
N–S(3)–O(4)	114.1(1)	C(6)–S(3)–O(3)	106.4(1)
N–S(4)–O(5)	106.5(1)	C(6)–S(3)–O(4)	106.9(1)
N–S(4)–O(6)	112.8(1)	C(7)–S(4)–O(5)	106.8(1)
O(3)–S(3)–O(4)	115.6(1)	C(7)–S(4)–O(6)	107.5(1)
O(5)–S(4)–O(6)	115.8(1)		

^a Symmetrieoperator: (i) 1 – x, – y, – z.

Sn–O-Abständen von 219.9(2) und 221.4(1) pm nur geringfügig von der quadratischen Geometrie ab. Die lineare C–Sn–C-Achse weist normale Sn–C-Abstände von 211.4(2) pm auf und ist relativ zur SnO₄-Ebene schwach geneigt; die O–Sn–C-Winkel liegen im Bereich 86.8(1) bis 93.2(1)°. Die Zinn–Sauerstoff-Abstände sind nicht drastisch länger als die Summe der kovalenten Radien von 214 pm [11]. In den bislang bekannten Strukturen von Organozinn-Sulfoxid-Komplexen wurden Sn–O-Abstände von 211 bis 257 pm gefunden (vgl. Tabelle 4 in Lit. 21).

Die Sauerstoffatome der DMSO-Moleküle besitzen eine annähernd trigonale Geometrie (*sp*²-Hybridisierung) mit Sn–O–S-Winkeln von 121.8(1) bis 123.1(1)° und S–O-Abständen von 154.4(2) bzw. 155.4(1) pm. Für unkomplexiertes DMSO finden sich in der Literatur röntgenstrukturanalytisch bestimmte S–O-Abstände von 153.1(5) pm (Strukturbestimmung bei 5°C, *R* = 0.074) [22] und 147.1(8) pm (–60°C, *R* = 0.129) [23]. Ob die Koordination der DMSO-Moleküle an das Zinnatom von **5** eine signifikante Dehnung der S–O-Bindungslänge bewirkt, ist an Hand dieser Daten nicht eindeutig zu erkennen. In den Festkörperstrukturen sonstiger Organozinn-Sulfoxid-Komplexe liegen die Sn–O–S-Winkel im Bereich 112 bis 158°, die S–O-Abstände im Bereich 141 bis 161 pm (Tabelle 4 in Lit. 21). Die Schwefelatome der DMSO-Liganden in **5** sind pseudotetraedrisch konfigu-

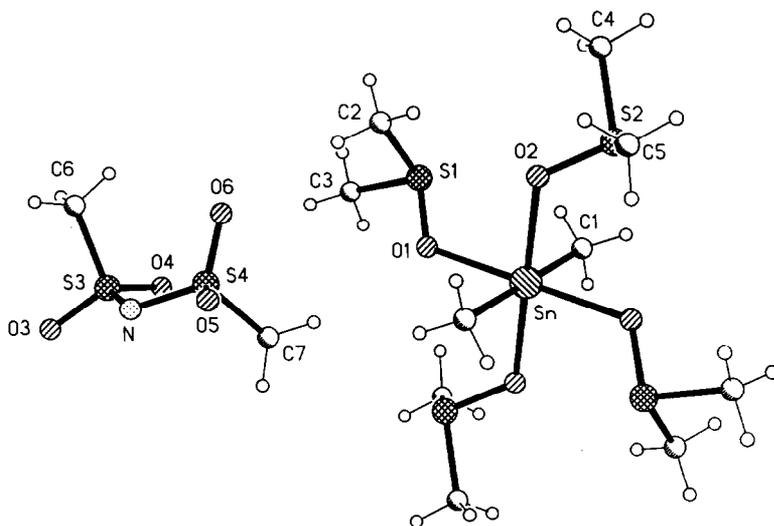


Fig. 4. Verbindung 5 im Kristall. Die asymmetrische Einheit ist numeriert. Radien sind willkürlich.

riert; die S-C-Abstände und die Bindungswinkel am Schwefelatom unterscheiden sich nicht auffällig von denen im freien DMSO [22,23].

Die Dimesylamid-Anionen weisen auch hier keine strukturellen Besonderheiten auf (vgl. oben bei 4).

Tabelle 6 gibt einen Überblick über sämtliche Zinn(IV)-Sulfoxid-Komplexe $\text{SnX}_4 \cdot m\text{OSR}_2$ und $\text{R}_n^1\text{SnX}_{4-n} \cdot m\text{OSR}_2^2$ (X = elektronegative Gruppe; R = Alkyl, Aryl), die unseres Wissens [20] röntgenstrukturanalytisch charakterisiert sind (16 Fälle einschl. 5; siehe auch Fußnote zu Tabelle 6). Die Sulfoxid-Moleküle sind ausnahmslos über Sauerstoff an das jeweilige Zinnzentrum koordiniert. In zwölf Fällen weist das Zinn die Koordinationszahl 6, in je zwei Fällen die Koordinationszahl 5 bzw. 7 auf. Eine ionische Struktur mit diskreten Kationen und Anionen im

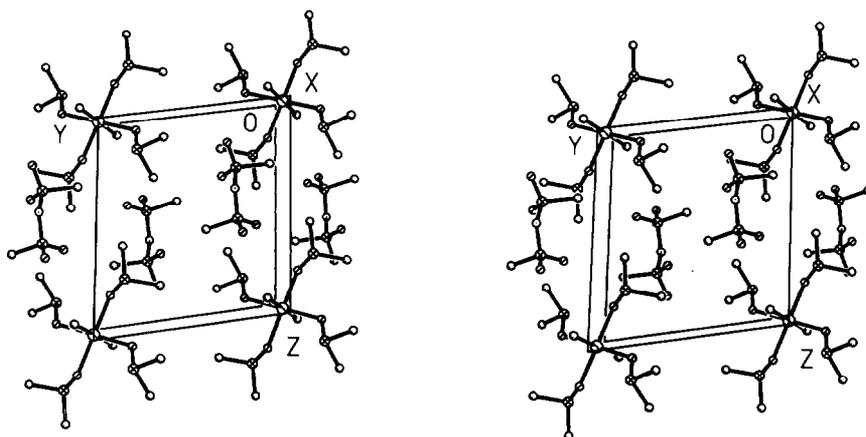


Fig. 5. Stereographisches Packungsdiagramm von 5 (ohne H-Atome) mit Blickrichtung entlang der x-Achse.

Tabelle 6

Röntgenstrukturanalytisch ermittelte Koordinationsgeometrien der Zinnatome in Sulfoxid-Komplexen $\text{SnX}_4 \cdot m\text{OSR}_2$ und $\text{R}'_n\text{SnX}_{4-n} \cdot m\text{OSR}_2^a$

Verbindung [Lit.]	Koordinationsgeometrie des Zinns
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{OS}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ [21] $[\text{Ph}_3\text{SnCl}]_2 \cdot {}^n\text{Pr}(\text{O})\text{CH}=\text{CHS}(\text{O})^n\text{Pr}$ [26]	trigonal-bipyramidal, R_2SO und ein Cl in axialen Positionen zwei Ph_3SnCl -Einheiten durch difunktionelles Sulfoxid verknüpft; beide Zinnatome trigonal-bipyramidal mit O und Cl jeweils in axialen Positionen
$\text{SnX}_4 \cdot 2\text{OSMe}_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ [27] bzw. Br [28]; $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{OSPh}_2$ mit $\text{X} = \text{Br}$ [29] bzw. I [30]; $\text{SnCl}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{OSMe}_2$ [31] ${}^n\text{BuSnBr}_3 \cdot 2\text{OSPh}_2$ [29]; $\text{EtSnI}_3 \cdot 2\text{OSPh}_2$ [30]	<i>cis</i> -oktaedrisch
$\text{Cl}_3\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{SnCl}_3 \cdot 4\text{OSMe}_2$ [24,25]	oktaedrisch, ein Sulfoxid-Molekül in <i>trans</i> -Stellung zur Alkylgruppe
$\text{R}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{OSMe}_2$ mit $\text{R} = \text{Me}$ [32–34] bzw. Ph [35,36]	beide Zinnatome oktaedrisch (CCl_3O_2)-koordiniert, ein Sulfoxid- Molekül jeweils <i>trans</i> -ständig zur verbrückenden CH_2 -Gruppe
$\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2\text{OSMe}_2$ [34] $\text{Me}_2\text{Sn}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2 \cdot 4\text{OSMe}_2$ (5) [diese Arbeit]	oktaedrisch, R-Gruppen <i>trans</i> -, Sulfoxid-Moleküle <i>cis</i> -ständig oktaedrisch, Methylgruppen <i>trans</i> -, Sulfoxid-Moleküle ebenfalls <i>trans</i> -ständig
$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{OSMe}_2$ [37,38]	ionische Struktur $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OSMe}_2)_4]_2^+ [\text{I}^- \text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$; Zinn oktaedrisch koordiniert, Methylgruppen <i>trans</i> -ständig
$\text{Ph}_2(\text{NO}_3)\text{Sn}(\mu-\text{C}_2\text{O}_4)\text{Sn}(\text{NO}_3)$ $\text{Ph}_2 \cdot 2\text{OS}^n\text{Pr}_2$ [39]	ionische Struktur $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{NO}_3)(\text{OSMe}_2)_3]^+ [\text{NO}_3^-]$; Zinn pentagonal-bipyramidal koordiniert, Phenylgruppen axial, Ecken der pentagonalen Fläche von drei Sulfoxid-Molekülen und einem zweizähligen NO_3^- -Liganden besetzt
	beide Zinnatome pentagonal-bipyramidal koordiniert, Phenylgruppen axial, Ecken der pentagonalen Fläche von einem Sulfoxid-Molekül, einem zweizähligen NO_3^- und zwei O-Atomen des vierzähligen μ -Oxalat-Liganden besetzt

^a Die Komplexe $\text{MeCl}_2\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{SnClMe}_2 \cdot \text{OSMe}_2$ und $\text{MeCl}_2\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{SnCl}_2\text{Me} \cdot 2\text{OSMe}_2$, in denen die $\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{Sn}$ -Einheit von Sulfoxid-Liganden überbrückt wird [24,25], sind in der Tabelle nicht aufgeführt.

Gitter wurde außer bei **5** nur in einem einzigen weiteren Fall beobachtet (vorletzte Verbindung in Tabelle 6). Ansonsten handelt es sich um Neutralkomplexe, in denen alle elektronegativen Gruppen X eine bindende Wechselwirkung mit dem Zinnatom beibehalten. Gegebenenfalls werden die polymeren Strukturen von SnX_4 bzw. $\text{R}'_n\text{SnX}_{4-n}$ bei der Komplexbildung aufgebrochen und die vakant gewordenen Koordinationsstellen durch Sulfoxid-Moleküle besetzt.

Die Übersicht in Tabelle 6 belegt, daß **5** einen neuartigen Strukturtyp eines Zinn(IV)-Sulfoxid-Komplexes darstellt. Es handelt sich um den ersten strukturell charakterisierten Fall, bei welchem (a) die elektronegativen Gruppen X vollständig aus der Koordinationssphäre des Zinn(IV)-Atoms verdrängt sind und (b) vier Sulfoxid-Moleküle als Liganden an ein einzelnes Zinnzentrum gebunden sind. Die günstige Energetik der Bildungsreaktion von **5** aus **2** und DMSO beruht offensichtlich darauf, daß (a) die beiden schwachen intramolekularen ($\text{Sn} \cdots \text{O}$)-Wechselwirkungen in **2** durch zwei starke ($\text{Sn}-\text{OSMe}_2$)-Bindungen ersetzt werden, (b) eine nahezu ideale oktaedrische $\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)$ -Koordination an die Stelle der extrem verzerrten $\text{Sn}(\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2)$ -Koordination von **2** tritt und (c) die Substitution der

Tabelle 7

^{13}C - ^{15}N - und ^{119}Sn -CP/MAS-NMR-Daten von **4** und **5** (chemische Verschiebungen in ppm, in Klammern Kopplungskonstanten in Hz)

	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{15}\text{N})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$
4	44.6	-211.3	-118.8
	0.4 (538) ^a	-356.9	
	-0.1 (559)	-359.1	
5	45.4		-325.0
	44.8		
	38.5		
	37.6		
	37.2		
	36.6		
	12.0 (1125) ^b		

^a Relative Intensität 2/1; die skalaren Kopplungen wie angegeben sind $^1J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ zuzuordnen, die Satelliten sind unzureichend aufgelöst. ^b 1125 Hz = $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$.

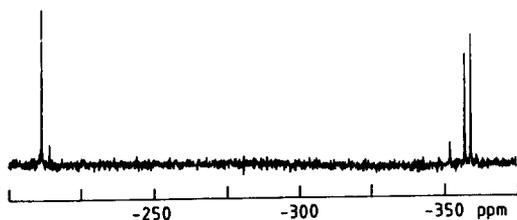
beiden (Sn-N)-gebundenen anionischen Dimesylamid-Liganden durch zwei neutrale DMSO-Moleküle zu einem ionischen Kristall führt, dessen Gitterenergie naturgemäß größer ist als die des Molekül-Kristalls von **2**.

Festkörper-NMR-Spektren

Die ^{15}N -, ^{13}C - und ^{119}Sn -Festkörper-NMR-Daten von **4** und **5** sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Figur 6 zeigt die ^{15}N - und ^{119}Sn -CP/MAS-NMR-Spektren von **4**, Figur 7 die ^{13}C - und ^{119}Sn -CP/MAS-NMR-Spektren von **5**.

In sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse von **4** zeigt das ^{15}N -Spektrum dieser Verbindung (Fig. 6a) außer dem Signal für das Dimesylamid-Anion bei -211.3 ppm zwei scharfe, gut aufgelöste NH_3 - ^{15}N -Resonanzen bei -356.9 und -359.1 ppm. Die geringen Unterschiede der Sn-N-Bindungslängen für die beiden NH_3 -Liganden bewirken immerhin einen Unterschied der $\delta(^{15}\text{N})$ -Werte von 2.2 ppm. Der Bereich von ca. -350 ppm ist als charakteristisch für $\delta(^{15}\text{N})$ in Ammonium-Stickstoff oder Ammin-Komplexen anzusehen [40]. Bedauerlicherweise ist das Signal/Rausch-Verhältnis des ^{15}N -CP/MAS-Spektrums nicht ausreichend, um die beiden skalaren Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}-^{15}\text{N})$ zu ermitteln. Das ^{119}Sn -CP/MAS-Spektrum von **4** (Fig. 6b) zeigt eine isotrope chemische Verschiebung bei -118.8 ppm, die typisch ist für pentakoordiniertes Zinn. Die durch die Röntgenstrukturanalyse belegte, nahezu ideale trigonal-bipyramidale Koordination des Zinns läßt einen axial-symmetrischen oder nahezu axial-symmetrischen Abschirmungstensor für ^{119}Sn erwarten. Das Spinning-sideband-Muster in Fig. 6b stimmt qualitativ mit dieser Erwartung überein. Unseres Erachtens ist die Qualität des Spektrums (Basislinie und Signal/Rausch-Verhältnis) für eine quantitative Analyse der Tensorkomponenten ungenügend. Eine genauere Inspektion (siehe Expansion in Fig. 6b) läßt eine zusätzliche, nicht symmetrische Feinstruktur der isotropen ^{119}Sn -Resonanz sowie aller zugehörigen Rotationsseitenbanden erkennen. Beim Vorliegen des

a)



b)

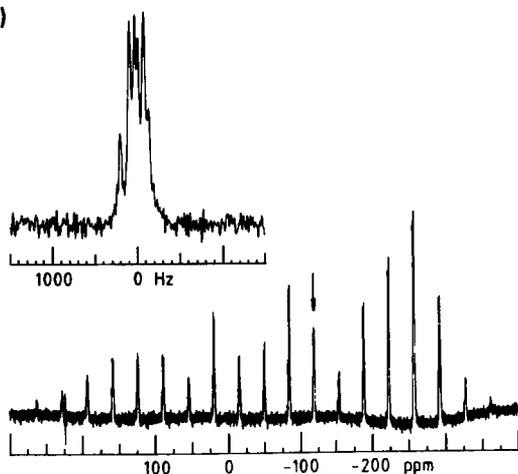


Fig. 6. CP/MAS-NMR-Spektren von 4. (a) ^{15}N -Spektrum: 8 ms Kontaktzeit, $\nu_{\text{R}} = 2.8$ kHz, 10 s Recycle delay, 17800 Scans; (b) ^{119}Sn -Spektrum: 1 ms Kontaktzeit, $\nu_{\text{R}} = 3.9$ kHz, 10 s Recycle delay, 6200 Scans. Die isotrope chemische Verschiebung ist durch einen Pfeil markiert. Vergrößert gezeigt ist außerdem das Centre band.

sogenannten Hochfeld-Falles (d.h., daß nur die skalare Kopplung $^{119}\text{Sn}-^{14}\text{N}$ zu berücksichtigen ist) würde man die folgenden möglichen, symmetrischen Aufspaltungsmuster erwarten: ein 1/2/3/2/1-Muster für den Fall gleicher Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}-^{14}\text{N})$ mit beiden ^{14}N -Kernen, oder die Überlagerung zweier verschiedener 1/1/1-Triplets für den Fall unterschiedlicher skalarer Kopplungskonstanten $^1J[^{119}\text{Sn}-^{14}\text{N}(2)]$ und $^1J[^{119}\text{Sn}-^{14}\text{N}(3)]$ (Atomnumerierung wie in Fig. 1). Das experimentell gefundene komplexere Aufspaltungsmuster läßt sich auf die gleichzeitige Beobachtung von skalarer Kopplung $^{119}\text{Sn}-^{14}\text{N}$ und Quadrupol-Kopplung zurückführen. Dieser Befund ist bei einer Magnetfeldstärke von 7 T nicht ungewöhnlich und wurde für den Fall $^{119}\text{Sn}-^{14}\text{N}$ auch schon beschrieben [41]. Da man hier, anders als für den Fall in Lit. 41, die Größe von $^1J(^{119}\text{Sn}-^{15}\text{N})$ aus dem ^{15}N -CP/MAS-Spektrum von 4 nicht kennt, kann man für 4 die Größe der skalaren Kopplungen $^1J[^{119}\text{Sn}-^{14}\text{N}(2), (3)]$ nur größenordnungsmäßig auf jeweils *ca.* 100 Hz abschätzen.

Das ^{119}Sn -CP/MAS-Spektrum von 5 (Fig. 7b) zeigt eine außerordentlich scharfe ^{119}Sn -Resonanz bei -325.0 ppm. Auch hier entspricht das Spinning-sideband-Muster einem axial-symmetrischen Tensor der chemischen Verschiebung von ^{119}Sn . Beide Befunde stimmen mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse

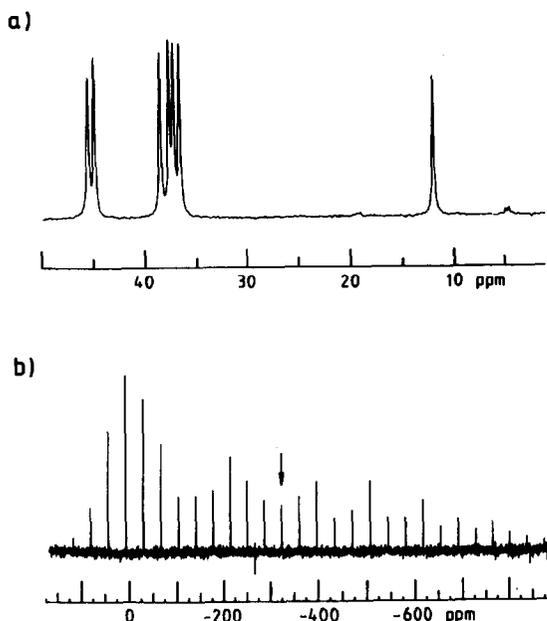


Fig. 7. CP/MAS-NMR-Spektren von **5**. (a) ^{13}C -Spektrum: 2 ms Kontaktzeit, $\nu_{\text{R}} = 3.4$ kHz, 5 s Recycle delay, 720 Scans; (b) ^{119}Sn -Spektrum: 1 ms Kontaktzeit, $\nu_{\text{R}} = 4.1$ kHz, 5 s Recycle delay, 5000 Scans. Der Pfeil markiert die isotrope chemische Verschiebung.

überein. Gleichzeitig illustriert dieses Spektrum experimentelle Probleme der CP/MAS-NMR-Spektroskopie schwerer Spin-1/2-Kerne bei höheren Magnetfeldstärken. Das simultane Auftreten sehr scharfer Resonanzen und sehr großer Anisotropien (im Bereich von mehr als 125 kHz) würde einen Digitiser mit sehr guter Auflösung erfordern. Das hier gezeigte Spektrum repräsentiert einen Arbeitskompromiß zwischen Anregungsbreite (125 kHz) und spektraler Auflösung: Am Hochfeld-Ende des Spektrums ist deutlich zu sehen, daß nicht das gesamte Tensor-Muster erfaßt ist und daher zurückgefaltete Rotations-Seitenbanden auftreten. Aus diesem Grund ist auch für **5** eine quantitative Analyse der tensoriellen Komponenten der chemischen Verschiebung von ^{119}Sn nicht möglich. Die zweite uns zur Verfügung stehende experimentelle Variante, nämlich die Anregung des vollständigen Anisotropie-Musters bei eingeschränkter Auflösung, führte zu deutlich weniger befriedigenden Ergebnissen. Das ^{13}C -CP/MAS-Spektrum von **5** (Fig. 7a) weist bei niedriger Frequenz eine scharfe Resonanz für die beiden Me_2Sn -Methylgruppen auf. Die ungewöhnlich große Kopplungskonstante 1J (^{119}Sn - ^{13}C) von 1125 Hz steht im Einklang mit der Hexakoordination des Zinns. Aufgrund dieser großen Kopplungskonstante lassen sich hier auch — anders als dies für Festkörper meist der Fall ist — die $^{119}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ -Satelliten deutlich voneinander unterscheiden. In Übereinstimmung mit der Röntgenstrukturanalyse, nach deren Ergebnissen das Kation von **5** vier kristallographisch unabhängige DMSO-Methylgruppen aufweist, finden sich vier ^{13}C -Resonanzen im Bereich 36.6 bis 38.5 ppm.

Die hier beschriebenen Ergebnisse sind illustrative Beispiele für die Stärke von CP/MAS-NMR-Methoden, sehr empfindlich auf geringfügige Nahordnungsef-

fekte anzusprechen. Um so idealer bietet sich die Ergänzung von Beugungsverfahren und hochauflösender Festkörper-NMR-Spektroskopie an.

Es sollte schließlich noch erwähnt werden, daß die ^{13}C - und ^{119}Sn -CP-Effektivität für **4** und **5** bei Raumtemperatur sehr gut ist, so daß man davon ausgehen kann, daß für diese ionischen Kristalle nicht mit (langsamen) Bewegungsvorgängen zu rechnen ist.

Experimentelles

NMR-Messungen in Lösung: Hitachi Perkin-Elmer R 24 B (^1H : 60 MHz), Bruker AC 200 (^1H : 200.1 MHz, ^{13}C : 50.3 MHz). GC-MS-Kopplung: Gaschromatograph Carlo Erba 5160 (Quarzglas-Kapillarsäule, Methylsilikon DB-1 als stationäre Phase), Quadrupol-Massen-Spektrometer Finnigan MAT 4515. Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Büchi 530. Elementaranalysen: Analytischer Gaschromatograph der Firma Carlo Erba.

Diammintrimethylzinn(IV)-dimesylamid (4)

(a) 2.0 g (6.0 mmol) $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**1**) werden unter Feuchtigkeitsausschluß bei -40°C in 30 ml Ammoniak gelöst, das vor der Kondensation sorgfältig getrocknet wurde (Trockentürme mit festem KOH). Die klare Lösung wird 1 h bei der gleichen Temperatur belassen. Danach wird das überschüssige NH_3 bei Raumtemperatur verdampft und der feinpulvrige Rückstand bei ca. 10 hPa über P_4O_{10} (20°C , 1 h) von anhaftendem Ammoniak befreit. Ausbeute 2.2 g (quantitativ); Fp. im Bereich $128\text{--}131^\circ\text{C}$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 16.15; H, 5.92; N, 11.39; S, 17.20. $\text{C}_5\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ (370.09) ber.: C, 16.23; H, 5.72; N, 11.35; S, 17.33%.

(b) In einen kühlbaren Tropftrichter wurden ca. 50 ml trockenes NH_3 bei -42°C einkondensiert und langsam unter Rühren zu 3.44 g (10.25 mmol) **1** getropft, das sich bei der gleichen Temperatur in einem 250-ml-Dreihalskolben befand. Aus der klaren Lösung wurden große Kristalle erhalten, indem man über sie bei -42°C im Abstand von 30 min je 5 min lang einen trockenen Stickstoffstrom leitete. Um ein gutes Kristallwachstum zu gewährleisten, mußten nach dem jeweiligen Austreiben des NH_3 -Dampfes längere Pausen eingelegt werden. Nachdem sich hinreichend große Kristalle gebildet hatten, wurden sie über eine kühlbare Umkehrfritte von der Mutterlauge abgetrennt. Ausbeute 1.92 g (51%); Fp. 147°C . Ein nach diesem Verfahren gewonnener Einkristall wurde für die Röntgenstrukturanalyse verwendet.

Elementaranalyse: Gef.: C, 16.05; H, 5.80; N, 11.08; S, 17.32 (ber. Werte siehe oben). Säureäquivalent (bestimmt durch Auflösen der Proben in 6 M NaOH, Austreiben des Ammoniaks mit Wasserdampf, Absorption in überschüssiger 0.1 N H_2SO_4 -Lösung und Titration mit 0.1 N NaOH): Gef.: 5.34 ± 0.05 ml 0.1 N H_2SO_4 /100 mg **4** (Mittelwert für 6 Proben). Ber.: 5.40 ml 0.1 N H_2SO_4 /100 mg **4**.

Dimethyl-tetrakis(dimethylsulfoxid)zinn(IV)-bis(dimesylamid) (5)

(a) Zu einer unter Rückfluß siedenden Suspension von 2.15 g (4.36 mmol) $\text{Me}_2\text{Sn}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$ (**2**) in 50 ml CCl_4 tropft man 1.36 g (17.4 mmol) DMSO und rührt die Mischung 1 h bei der gleichen Temperatur. Beim Abkühlen der jetzt klaren Lösung auf -15°C kristallisiert **5** aus. Farblose, durchsichtige Kristalle;

Ausbeute 3.34 g (95%); Fp. 95–98°C. Die Röntgenstrukturanalyse wurde mit einem Einkristall dieses Produkts durchgeführt.

$\delta(\text{H})$ (60 MHz; $\text{CD}_3\text{CN}/\text{TMS}$): 1.10 (6H, s, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})$ 62 Hz, Me-Sn); 2.70 (24H, s, Me_2SO); 2.90 (12H, s, Me- SO_2); $\delta(\text{H})$ (200 MHz; $\text{D}_2\text{O}/\text{TMS ext.}$): 0.92 (6H, s); 2.69 (24H, s); 3.04 (12H, s); $\delta(^{13}\text{C})$ (CD_3CN): 0.89 (s, Me-Sn); 40.25 (s, Me_2SO); 43.32 (s, Me- SO_2). Elementaranalyse: Gef.: C, 20.73; H, 5.25; N, 3.63; S, 31.81. $\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}_8\text{Sn}$ (805.72) ber.: C, 20.87; H, 5.25; N, 3.48; S, 31.84%.

(b) Zu einer unter Rückfluß siedenden Suspension von 2.57 g (7.65 mmol) $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (1) in 50 ml CCl_4 tropft man 1.20 g (15.4 mmol) DMSO. Die Lösung wird klar. Nach 3 d bei -15°C ist 5 auskristallisiert. Ausbeute 2.27 g (74%). NMR-Spektren und elementaranalytische Daten in guter Übereinstimmung mit den vorstehenden Angaben.

Nachweis des Koproducts Tetramethylzinn: Eine Mischung von 1.95 g (5.80 mmol) 1 und 0.91 g (11.6 mmol) DMSO wurde in einem gasdichten Gefäß unter trockenem Stickstoff während 30 min bei 20°C im Ultraschallfeld homogenisiert. In einer aus der Gasphase entnommenen Probe (Head-space-Analyse) wurde das Me_4Sn durch GC-MS-Kopplung identifiziert. Gef. (EI, 40 eV): m/z (für ^{120}Sn) = 165 (Me_3Sn^+), 150 (Me_2Sn^+), 135 (MeSn^+), 120 (Sn^+); Isotopenmuster erwartungsgemäß.

Kristallstrukturanalyse von 4

Datensammlung und -reduktion. Ein farbloser Block ca. $0.80 \times 0.75 \times 0.60$ mm³ wurde mit Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens R3 mit LT-2-Tieftemperaturzusatz) gebracht. Bis $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ wurden 10571 Intensitäten gemessen, von denen 3249 unabhängig ($R_{\text{int}} 0.019$) und 3092 signifikant [$F > 4\sigma(F)$] waren. Eine Absorptionskorrektur wurde mittels ψ -Scans mit Durchlässigkeitsfaktoren 0.70–0.80 durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im 2θ -Bereich 20 – 23° verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Alle H-Atome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen identifiziert und anschließend als Bestandteile starrer XH_3 -Gruppen in der Verfeinerung berücksichtigt. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002F^2$. Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt, wobei $F_{\text{kor}} = F[1 + 0.002xF^2/\sin^2\theta]^{-0.25}$; der verfeinerte Wert von x betrug 0.00123(8). Der endgültige R -Wert war 0.018 mit wR 0.028; 158 Parameter; $S = 1.5$; max. $\Delta/\sigma = 0.08$; max. $\Delta\rho = 0.4 \cdot 10^{-6}$ e pm⁻³.

Kristallstrukturanalyse von 5

Datensammlung und -reduktion. Wie oben mit folgenden Unterschieden: Farbloses Prisma $0.55 \times 0.35 \times 0.25$ mm³, 6170 Reflexe, 3907 unabhängig ($R_{\text{int}} 0.014$), 3579 signifikant [$F > 4\sigma(F)$], Durchlässigkeitsfaktoren 0.79–0.93.

Strukturlösung und -verfeinerung. Wie oben mit folgenden Unterschieden: Als Modellstruktur diente ein Zinnatom auf einem Symmetriezentrum, woraufhin die restlichen Atome durch Tangens-Recycling gefunden wurden. $R = 0.021$, $wR = 0.028$, $x = 0.0017(2)$; 191 Parameter; $S = 1.4$; max. $\Delta/\sigma = 0.02$; max. $\Delta\rho = 0.3 \cdot 10^{-6}$ e pm⁻³.

Weitere Einzelheiten der Röntgenstrukturanalysen (H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter, Strukturfaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Hinterlegungsnummer CSD-56249 angefordert werden.

NMR-Festkörperspektren

Die CP/MAS-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker MSL-300-NMR-Spektrometer, ausgerüstet mit entsprechenden Double-bearing-Probenköpfen, bei 111.9 (^{119}Sn), 75.5 (^{13}C) bzw. 30.4 MHz (^{15}N) erhalten. Isotrope chemische Verschiebungen sind angegeben bezüglich externem Me_4Sn (^{119}Sn), externem TMS (^{13}C) bzw. externem festem NH_4NO_3 (NO_3^- -Resonanz = 0 ppm). Die Proben (jeweils *ca.* 100 mg) wurden in luftdichten Rotor-Inserts aus Kel-F [42] abgefüllt. Die Rotationsgeschwindigkeiten lagen zwischen 2.5 und 4.1 kHz. Die ^1H -90°-Pulslänge betrug 5 μs , die Kontaktzeiten für das CP/MAS-Experiment waren 1 (^{119}Sn), 2 (^{13}C) bzw. 8 ms (^{15}N). Zur Optimierung der Hartmann-Hahn-Bedingung dienten $(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{Sn}$ ($\delta(^{119}\text{Sn}) = -97.35$ ppm), Adamantan (^{13}C) und auf 20% ^{15}N -angereichertes NH_4NO_3 . Recycle-delays von 5–10 s waren ausreichend, 400–17000 Spektren wurden akkumuliert. Die ^{119}Sn -CP/MAS-Spektren wurden jeweils bei zwei hinreichend verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten aufgenommen, um eine sichere Zuordnung der isotropen chemischen Verschiebung des ^{119}Sn zu gewährleisten.

Dank

A.B., P.G.J. und A.S. danken dem Fonds der Chemischen Industrie, A.S. außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Ferner danken wir Professor R.R. Holmes (Amherst, MA, USA) und Professor R. Schmutzler (Braunschweig) für wertvolle Hinweise und hilfreiche Diskussionen zum Problem der axialen Verzerrung des $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Kations.

Literatur

- 1 A. Blaschette, J. Dalluhn, H.H. Pröhl, P.G. Jones und P. Bubenitschek, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, im Druck.
- 2 A. Blaschette, A. Michalides und P.G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 57.
- 3 A. Blaschette, P.G. Jones, A. Michalides und M. Näveke, *J. Organomet. Chem.*, 415 (1991) 25.
- 4 A. Blaschette, D. Schomburg und E. Wieland, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 566 (1988) 103.
- 5 A. Blaschette, P.G. Jones, D. Koch, T. Hamann und J. Krahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 601 (1991) 111.
- 6 A. Blaschette, D. Schomburg und E. Wieland, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 571 (1989) 75.
- 7 H.C. Clark und R.J. O'Brien, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 740.
- 8 H.C. Clark, R.J. O'Brien und A.L. Pickard, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 43.
- 9 A.J. Carty und D.G. Tuck, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1081.
- 10 F.W.B. Einstein und D.G. Tuck, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 1182.
- 11 I. Omae, *Organotin Chemistry*, *J. Organomet. Chem. Libr.*, 21 (1989) 238.
- 12 R.G. Swisher und R.R. Holmes, *Organometallics*, 3 (1984) 365 und dort zitierte Literatur.
- 13 W.H. Nugent, R.J. McKinney und R.L. Harlow, *Organometallics*, 3 (1984) 1315.

- 14 A.G. Davies, J.P. Goddard, M.B. Hursthouse und N.P.C. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1873.
- 15 P.J. Vergamini, H. Vahrenkamp und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6327.
- 16 P.G. Harrison, K. Molloy, R.C. Phillips, P.J. Smith und A.J. Crowe, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 421.
- 17 J. Glaser, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 33 (1979) 789.
- 18 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441.
- 19 (a) P.G. Jones, K. Linoh und A. Blaschette, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 267; (b) A. Blaschette, P.G. Jones, M. Nèveke und E. Schulte-Körne, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 61 (1991) 211.
- 20 Cambridge Structural Database (1.10.1991).
- 21 S.W. Ng und A.L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 339.
- 22 R. Thomas, C.B. Shoemaker und K. Eriks, *Acta Crystallogr.*, 21 (1966) 12.
- 23 M.A. Viswamitra und K.K. Kannan, *Nature*, 209 (1966) 1016.
- 24 J.R. Hyde, T.J. Karol, J.P. Hutchinson, H.G. Kuivila und J.A. Zubieta, *Organometallics*, 1 (1982) 404.
- 25 T.J. Karol, J.P. Hutchinson, J.R. Hyde, H.G. Kuivila und J.A. Zubieta, *Organometallics*, 2 (1983) 106.
- 26 C.A.L. Filgueiras, P.R. Holland, B.F.G. Johnson und P.R. Raithby, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 38 (1982) 2684.
- 27 J.M. Kisenyi, G.R. Willey und M.G.B. Drew, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 41 (1985) 700.
- 28 M. Gregorkiewitz und D. Tudela, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 46 (1990) 210.
- 29 A.V. Yatsenko, S.V. Medvedev, A.I. Tursina und L.A. Aslanov, *Zh. Obshch. Khim.*, 56 (1986) 2330; *J. Gen. Chem. USSR*, 56 (1986) 2058.
- 30 A.V. Jatsenko, S.V. Medvedev, K.A. Paseshnitchenko und L.A. Aslanov, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 181.
- 31 D. Tudela, V. Fernandez, J.D. Tornero und A. Vegas, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 532 (1986) 215.
- 32 N.W. Isaacs, C.H.L. Kennard und W. Kitching, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 820.
- 33 N.W. Isaacs und C.H.L. Kennard, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1257.
- 34 L.A. Aslanov, V.M. Ionov, V.M. Attiya, A.B. Fermin und V.S. Petrosyan, *Zh. Strukt. Khim.*, 19 (1978) 109; *J. Struct. Chem.*, 19 (1978) 91.
- 35 L. Coghi, C. Pelizzi und G. Pelizzi, *Gazz. Chim. Ital.*, 104 (1974) 873.
- 36 L. Coghi, M. Nardelli, C. Pelizzi und G. Pelizzi, *Gazz. Chim. Ital.*, 105 (1975) 1187.
- 37 L. Coghi, C. Pelizzi und G. Pelizzi, *Gazz. Chim. Ital.*, 104 (1974) 1315.
- 38 L. Coghi, C. Pelizzi und G. Pelizzi, *J. Organomet. Chem.*, 114 (1976) 53.
- 39 A. Mangia, C. Pelizzi und G. Pelizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2557.
- 40 J. Mason, in J. Mason (Hrsg.), *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York/London, 1987, S. 335–362.
- 41 A. Lyčka, J. Holeček, A. Sebald und I. Tkáč, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) 331.
- 42 L.H. Merwin, A. Sebald, J.E. Espidel und R.K. Harris, *J. Magn. Reson.*, 84 (1989) 367.