

Polysulfonamide

LX. * Ein dimeres Diorganozinnhydroxid mit einer Zinn-Stickstoff-Bindung: Bildung und Röntgenstrukturanalyse von Di- μ -hydroxo-bis[(dimesylamido-*N*)dimethylzinn(IV)]

Ilona Lange, Peter G. Jones *, Armand Blaschette *

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Deutschland

Eingegangen den 12. April 1994

Abstract

[Me₂{(MeSO₂)₂N}Sn(μ -OH)₂Sn{N(SO₂Me)₂}Me₂] is the first example of a dimeric diorganotin hydroxide in which an electronegative ligand is nitrogen-bonded to the tin atom. It was obtained by hydrolysis of Me₂Sn[N(SO₂Me)₂]₂ in acetonitrile solution. Crystallographic data (at -130°C): monoclinic, space group *P*2₁/*c*, *a* = 793.3(2), *b* = 930.2(3), *c* = 1520.6(5) pm, β = 97.50(3)°, *V* = 1.1125(6) nm³, *Z* = 2. The structure consists of centrosymmetric hydroxo-bridged dimers with dimesylamide groups connected to the metal by a long tin–nitrogen bond (Sn–OH 207.3 and 215.1 pm, HO–Sn–OH 71.9°, Sn–OH–Sn 108.1°, Sn–N 247.5 pm). The OH groups form intramolecular hydrogen bonds to sulfonyl oxygen atoms. The dimers are connected into layers by an intermolecular dative Sn–O(S) bond (267.7 pm). Including the latter and an intramolecular Sn ··· O(S) 1,4-contact (290.6 pm), the coordination pattern of the tin atoms is best described as a distorted pentagonal bipyramid with apical methyl groups (C–Sn–C 154.3°) and a nearly planar O₄N pentagon.

Zusammenfassung

[Me₂{(MeSO₂)₂N}Sn(μ -OH)₂Sn{N(SO₂Me)₂}Me₂] ist das erste Beispiel eines dimeren Diorganozinnhydroxids, in welchem ein elektronegativer Ligand über Stickstoff an das Zinnatom gebunden ist. Es wurde durch Hydrolyse von Me₂Sn[N(SO₂Me)₂]₂ in Acetonitril erhalten. Kristallographische Daten (bei -130°C): monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *a* = 793.3(2), *b* = 930.2(3), *c* = 1520.6(5) pm, β = 97.50(3)°, *V* = 1.1125(6) nm³, *Z* = 2. Die Struktur besteht aus zentrosymmetrischen hydroxoverbrückten Dimeren, deren Dimesylamid-Gruppen über eine lange Zinn-Stickstoff-Bindung an das Metall gebunden sind (Sn–OH 207.3 und 215.1 pm, HO–Sn–OH 71.9°, Sn–OH–Sn 108.1°, Sn–N 247.5 pm). Die OH-Gruppen bilden intramolekulare Wasserstoffbrücken zu Sulfonyl-Sauerstoffatomen aus. Die dimeren Einheiten sind über eine intermolekulare dative Sn–O(S)-Bindung (267.7 pm) zu Schichten verknüpft. Einschließlich der letzteren Wechselwirkung und eines intramolekularen 1,4-Kontakts Sn ··· O(S) (290.6 pm) ergibt sich für das Koordinationspolyeder des Zinns eine verzerrte pentagonale Bipyramide mit apikalen Methylgruppen (C–Sn–C 154.3°) und einem fast planaren O₄N-Pentagon.

Keywords: Tin; Dimesylamide; Hydroxide; Hydrolysis; Crystal structure

1. Einleitung

Die Hydrolyse von Diorganozinn(IV)-Verbindungen R₂SnX₂, in denen X ein elektronegativer Substituent ist, verläuft über eine Reihe von Zwischenstufen, bevor

sie mit der Bildung polymerer oder cyclooligomerer Oxide (R₂SnO)_n abschließt [2]. Die gegenwärtig am besten charakterisierte Zwischenstufe ist die der Monohydroxide R₂Sn(X)OH. Außer durch Teilhydrolyse von R₂SnX₂ sind diese Verbindungen auch durch Einwirkung der entsprechenden Protonensäuren HX auf die Oxide relativ bequem zugänglich. Röntgenstrukturanalysen von bisher neun Vertretern mit unterschiedlichen Gruppen R und X ergaben ein ein-

* LIX. Mitteilung siehe Lit. [1].

* Corresponding authors.

heitliches Strukturprinzip: Im Kristall bilden sie generell dimere Moleküle $[\text{R}_2(\text{X})\text{Sn}(\mu\text{-OH})_2\text{Sn}(\text{X})\text{R}_2]$ (**1**) mit einem planaren $[\text{SnO}(\text{H})]_2$ -Vierring und in erster Sphäre pentakoordinierten Zinnatomen [3–9].

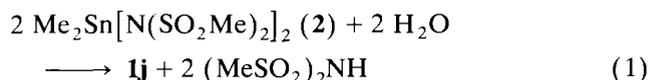
In den bis jetzt strukturell charakterisierten Verbindungen **1** war der Ligand X^- entweder Halogenid [5], OH^- [7] oder ein über Sauerstoff koordinierendes mehratomiges Oxoanion [3,4,6,8,9] (Einzelheiten siehe Verbindungen **1a–1i** in Tabelle 1). Mit der Titelverbindung $[\text{Me}_2\{(\text{MeSO}_2)_2\text{N}\}\text{Sn}(\mu\text{-OH})_2\text{Sn}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2\}\text{Me}_2]$ (**1j**) beschreiben wir erstmalig ein dimeres Hydroxid des Typs **1**, in welchem der Ligand X^- über ein Stickstoffatom an das Zinnzentrum gebunden ist. Da Disulfonylamid-Anionen sich leicht durch Neutral-liganden L aus der Koordinationssphäre von Organozinnzentren verdrängen lassen [10], bietet sich **1j** als Edukt für die Synthese neuartiger ionischer Komplexe $[\text{Me}_2(\text{L})\text{Sn}(\mu\text{-OH})_2\text{Sn}(\text{L})\text{Me}_2]^{2+}\{[(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]^-\}_2$ an. Untersuchungen hierzu sind im Gange.

2. Bildung des dimeren Hydroxids

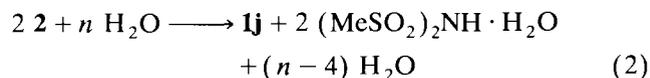
Das Hydroxid **1j** entstand durch Hydrolyse von Dimethylzinn(IV)-bis(dimesylamid) (**2**), über dessen Darstellung und Kristallstruktur wir vor einiger Zeit berichteten [11]. Unser eigentliches Ziel bei der Umsetzung von **2** mit Wasser war es, den kationischen Aquakomplex $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ zu erzeugen und in kristalliner Form mit Dimesylamid als Gegenion zu isolieren. Dieses Kation war uns zuvor auf zufällige und nicht reproduzierbare Weise bei einem Versuch in die Hände gekommen, durch Metathese von Me_2SnCl_2 mit Silber-benzol-1,2-disulfonylimid (AgZ) in nominell wasserfreiem Acetonitril die noch nicht bekannte Verbindung Me_2SnZ_2 zu synthetisieren. Dabei fielen einige Kristalle des Komplexes $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OH}_2)_4]^{2+}(\text{Z}^-)_2$ (**3**) an, die es ermöglichten, das bis dahin nur

schwingungsspektroskopisch in Lösung nachgewiesene Tetraaquadimethylzinn(IV)-Kation röntgenstrukturanalytisch zu charakterisieren [12]. Über die schonende Hydratation von **2** mit vier Äquivalenten Wasser in MeCN-Lösung wollten wir einen reproduzierbaren Zugang zu dieser Spezies eröffnen.

Die Reaktion von **2** mit Wasser in Acetonitril ergibt unabhängig vom Stoffmengenverhältnis $2/\text{H}_2\text{O}$ das dimere Hydroxid **1j**, wobei aus dem monomeren Molekül des Stannans [11] eine der beiden N-gebundenen Dimesylamid-Gruppen als Dimesylamin abgespalten wird. Im experimentellen Teil ist die gezielte Hydrolyse von **2** mit der stöchiometrischen Menge Wasser beschrieben (Acetonitril, 50°C):



Unter den angewandten Bedingungen ist **1j** hydrolysestabil. Verwendet man Wasser im Überschuß, so entsteht lediglich das bekannte Monohydrat des Dimesylamins [13] als Koprodukt; eine weitergehende Zersetzung von **1j** zu Dimethylzinnnoxid nach Gl. (3) ist nicht zu beobachten:



Die Trennung der nach Gln. (1) bzw. (2) gebildeten Produkte bereitet wegen sehr ähnlicher Löseeigenschaften der Festkörper einige Schwierigkeiten, so daß **1j** nur mit mäßiger Ausbeute (ca. 30%) zu isolieren war.

Der zu **3** analoge Tetraaqua-Komplex mit Dimesylamid als Gegenion ließ sich aus den Reaktionssystemen $2/\text{H}_2\text{O}$ nicht erhalten. Dieses stützt unsere Vermutung, daß die singuläre Stabilität von kristallinem **3** durch die spezielle Molekülgeometrie des bicyclischen Benzoldisulfonylsäureimid-Anions bedingt wird, die eine

Tabelle 1
Vergleich ausgewählter Strukturparameter (pm bzw. $^\circ$) von Verbindungen des Typs $[\text{R}_2(\text{X})\text{Sn}(\mu\text{-OH})_2\text{Sn}(\text{X})\text{R}_2]$ (**1**)

Nr.	R	X	Sn–X	Sn–O(H)	Sn–O(H)'	Sn–O(H)–Sn	(H)O–Sn–O(H)'	X–Sn–O(H)'	C–Sn–C	Lit.
1a	^t Bu	F	204.9	201.2	219.9	109.9	70.1	155.4	126.9	[5]
1b ^a	^t Bu	Cl	250.6	203.6	223.1	112.3	67.8	154.3	126.3	[5]
1c ^a	^t Bu	Br	262.5	204.5	224.6	111.2	68.8	154.5	125.8	[5]
1d	Fc ^b	OH	202(1)	202(1)	223(1)	108.4	71.6	158.4	115.2	[7]
1e	Ph	OP(SXOPh) ₂	215.1	203.2	219.8	107.2	72.8	159.8	132.2	[4]
1f	^t Bu	OC(O)Me	215.6	204.6	220.4	109.4	70.6	155.8	122.8	[6]
1g	Ph	OC(O)CCl ₃	215.6	202.4	216.2	109.4	70.6	158.3	133.9	[9]
1h	Me	ONO ₂	230(3)	206(3)	218(3)	108.6	71.4	149.3	139.9	[3]
1i	ⁿ Bu	OCIO ₃	242.5	208.0	213.1	107.6	72.4	148.3	146.2	[8]
1j	Me	N(SO ₂ Me) ₂	247.5	207.3	215.1	108.1	71.9	154.5	154.3	– ^c

^a Mittelwerte für zwei unabhängige Sn-Atome (Molekül ohne kristallographisches Inversionszentrum).

^b Fc = 2-Dimethylaminomethylferrocenyl.

^c Diese Arbeit.

Tabelle 2

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Verbindung **1j**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Sn	4727.7(2)	299.6(2)	6081.96(10)	14.13(9)
S(1)	1502.0(7)	3222.9(6)	5790.1(4)	16.3(3)
S(2)	2793.4(7)	2267.3(6)	7500.7(4)	15.7(3)
N	2620(3)	2100(2)	6435.3(12)	15.9(10)
O(1)	1032(2)	2471(2)	4965.2(11)	25.0(10)
O(2)	133(2)	3839(2)	6195.6(12)	27.2(10)
O(3)	4035(2)	1197(2)	7830.0(11)	23.5(9)
O(4)	3151(2)	3733(2)	7785.0(12)	23.6(10)
O(5)	3974(2)	987(2)	4794.1(11)	20.2(9)
H(05)	3020(24)	1205(34)	4691(20)	24
C(1)	2900(4)	4614(3)	5585(2)	33(2)
C(2)	831(3)	1785(3)	7831(2)	25.2(13)
C(3)	2948(3)	-1275(3)	6307(2)	22.6(12)
C(4)	6707(3)	1743(3)	6467(2)	23.8(12)

Tabelle 3

Unabhängige Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) im Molekül des dimeren Hydroxids **1j**^a

Sn–C(3)	209.4(3)	N–S(1)	161.6(2)
Sn–C(4)	209.0(3)	N–S(2)	161.5(2)
Sn–O(5)	207.3(2)	S(1)–O(1)	144.2(2)
Sn–O(5 ^b)	215.1(2)	S(1)–O(2)	143.6(2)
Sn–N	247.5(2)	S(1)–C(1)	175.9(3)
Sn–O(4 ^c)	267.7(2)	S(2)–O(3)	144.4(2)
Sn···O(3)	290.6(2)	S(2)–O(4)	144.7(2)
		S(2)–C(2)	175.5(3)
O(5 ^b)–Sn–N	154.53(6)	Sn–O(5)–Sn ^b	108.14(8)
C(3)–Sn–C(4)	154.34(11)	Sn–N–S(1)	129.66(10)
C(3)–Sn–O(5)	104.66(9)	Sn–N–S(2)	108.14(10)
C(4)–Sn–O(5)	100.36(10)	Sn–O(4 ^c)–S(2 ^c)	141.93(11)
O(5 ^b)–Sn–C(3)	95.74(10)	Sn···O(3)–S(2)	94.75(8)
O(5 ^b)–Sn–C(4)	97.34(9)	S(1)–N–S(2)	120.97(13)
O(5 ^b)–Sn–O(5)	71.86(8)	N–S(1)–O(1)	105.86(11)
N–Sn–C(3)	87.04(9)	N–S(1)–O(2)	112.51(11)
N–Sn–C(4)	90.51(9)	N–S(1)–C(1)	105.95(13)
N–Sn–O(5)	82.92(7)	O(1)–S(1)–C(1)	107.46(14)
O(4 ^c)–Sn–O(5)	148.82(6)	O(2)–S(1)–C(1)	108.21(15)
O(4 ^c)–Sn–N	127.91(6)	O(1)–S(1)–O(2)	116.28(12)
O(4 ^c)–Sn–O(5 ^b)	77.54(6)	N–S(2)–O(3)	104.27(11)
O(4 ^c)–Sn–C(3)	83.96(9)	N–S(2)–O(4)	112.22(11)
O(4 ^c)–Sn–C(4)	77.48(9)	N–S(2)–C(2)	107.43(12)
O(3)···Sn–O(4 ^c)	75.27(6)	O(3)–S(2)–C(2)	108.37(13)
O(3)···Sn–N	52.65(6)	O(4)–S(2)–C(2)	107.56(13)
O(3)···Sn–O(5 ^b)	152.79(6)	O(3)–S(2)–O(4)	116.62(11)
O(3)···Sn–O(5)	135.24(6)	O(5)···O(1)	275.3(3)
O(3)···Sn–C(3)	80.73(9)	H(05)···O(1)	206(2)
O(3)···Sn–C(4)	77.55(9)	O(5)–H(05)···O(1)	149(3)

^a Symmetrieeoperatoren: ^b $1-x, -y, 1-z$; ^c $1-x, -0.5+y, 1.5-z$.

ten dimeren Hydroxide gleichen Typs (**1a–1i**) verglichen. Demnach ist die Geometrie des $[\text{SnO}(\text{H})_2]$ -Vierlings weitgehend unabhängig von der Natur der Substituenten R und X. Das Molekül von **1j** zeigt in dieser Hinsicht keine Besonderheiten. Auffällig sind hingegen der sehr große C–Sn–C-Winkel von 154.3° und der lange Sn–N-Abstand von 247.5 pm. Der letztere ist um mehr als 30 pm größer als die Zinn–Stickstoff-Abstände in der Stammverbindung **2** (214.7 und 215.3 pm [11]), was auf einen nicht unerheblichen ionischen Charakter dieser Bindung in **1j** hindeutet. Während die Sn–X-Abstände in **1a–1g** die Summe der jeweiligen

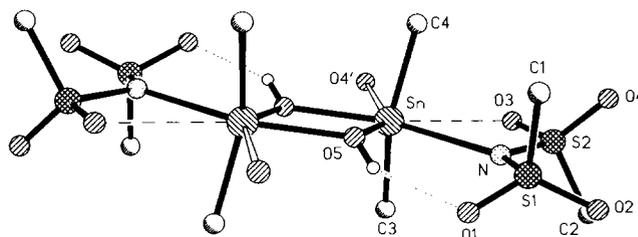


Abb. 1. Molekül von **1i** im Kristall (ohne Methyl-Wasserstoffatome). Die asymmetrische Einheit ist numeriert. Atomradien sind willkürlich. Längere Kontakte innerhalb des Moleküls sind als gepunktete bzw. gestrichelte Bindungen dargestellt; die offenen Bindungen zu O(4^c) stellen Kontakte zu weiteren Molekülen dar (siehe Text).

optimale Einbindung des *trans*-oktaedrischen $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OH})_2]^{2+}$ -Kations in ein dreidimensionales Wasserstoffbrücken-Netz gewährleistet [12].

3. Kristall- und Molekülstruktur

3.1. Kristalldaten

$\text{C}_8\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_4\text{Sn}_2$, $M = 675.93 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 793.3(2)$, $b = 930.2(3)$, $c = 1520.6(5) \text{ pm}$, $\beta = 97.50(3)^\circ$, $V = 1.1125(6) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_x = 2.018 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 664$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 71.073 \text{ pm}$, $\mu = 2.7 \text{ mm}^{-1}$, $T = 143 \text{ K}$.

3.2. Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 2, die Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3 aufgeführt. Die Packung besteht aus zentrosymmetrischen Molekülen mit einem ideal planaren zentralen $[\text{SnO}(\text{H})_2]$ -Vierling und *N*-gebundenen Dimesylamid-Gruppen (Abb. 1). Die beiden unabhängigen Sn–O(H)-Abstände sind mit 207.3 und 215.1 pm ungleich lang. Die Hydroxyl-Gruppen gehen intramolekulare Wasserstoffbrücken zu den Sulfonyl-Sauerstoffatomen O(1,1') ein (geometrische Parameter in Tabelle 3). Von Bedeutung für die Stereochemie der Zinnzentren sind ferner der relativ kurze intramolekulare 1,4-Kontakt $\text{Sn} \cdots \text{O}(3)$ sowie eine intermolekulare dative Bindung $\text{Sn} \cdots \text{O}(4'')$, die eine Assoziation der Moleküle zu Schichten parallel zur *yz*-Ebene vermittelt (Abb. 2); die Bindungslängen dieser beiden Kontakte betragen 290.6 bzw. 267.7 pm und unterschreiten den van der Waals-Abstand von 369 pm [14] um 21 bzw. 27%.

In Tabelle 1 sind einige geometrische Parameter von **1j** mit denen der übrigen strukturell charakterisier-

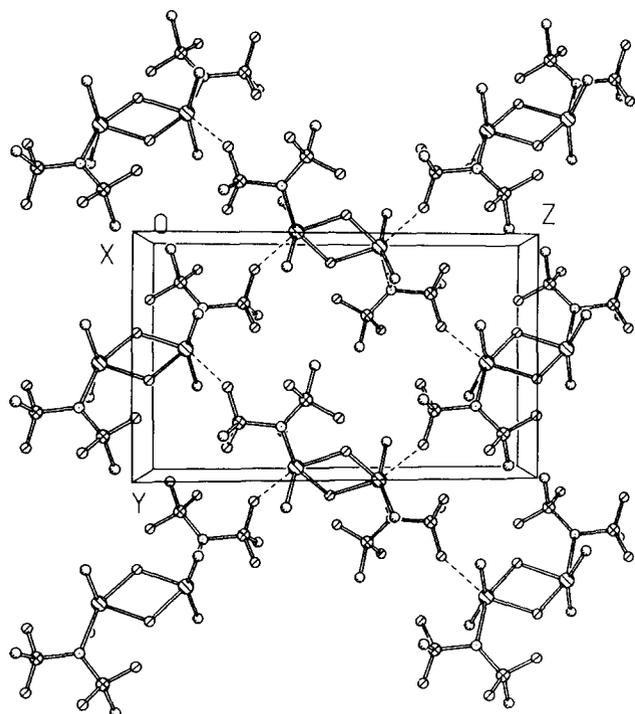


Abb. 2. Packungsbild von **1j** (ohne H-Atome) mit Blickrichtung parallel zur *x*-Achse. Intermolekulare Kontakte Sn...O(4') (siehe Text sowie Abb. 1) sind mit gestrichelten Linien dargestellt.

Kovalenzradien nicht oder nur geringfügig überschreiten, ist im Nitrat **1h** und deutlicher noch im Perchlorat **1i** eine signifikante Dehnung der Sn–O-Bindung gegenüber dem Kovalenzabstand zu verzeichnen. Beachtet man die praktisch gleichen Atomradien von Sauerstoff und Stickstoff, so verfügt in der gesamten Verbindungsreihe offensichtlich **1j** über den am stärksten ausgeprägten ionischen Charakter der Sn–X-Bindung. Mit der Dehnung des Sn–N-Abstands in **1j** gegenüber denen in **2** ist im übrigen eine Verkürzung der S–N-Bindungen von durchschnittlich 165.3 pm in **2** auf 161.6 pm in **1j** verbunden, wobei der letztere Wert sich den S–N-Abständen von ca. 159 pm des nichtkoordinierenden Dimesylamid-Anions [15] deutlich annähert. Insgesamt erscheint **1j** somit als prädestiniert für die in der Einleitung genannten Ligandenaustauschreaktionen (X^- gegen Neutralliganden L).

Im allgemeinen wird die Koordinationsgeometrie des Zinns in den Molekülen **1a–1i** (Tabelle 1) als verzerrte trigonale Bipyramide mit X und der länger gebundenen OH-Gruppe in den axialen Positionen und einem axialen O–Sn–X-Winkel von $155 \pm 5^\circ$ beschrieben [3–9]. Dieses Modell ist durchaus adäquat für **1a–1g**, wo der dann als äquatorial anzusehende C–Sn–C-Winkel Werte im Bereich $115–135^\circ$ aufweist. Das gilt jedoch nicht für **1j**, dessen C–Sn–C-Winkel von 154° sich praktisch nicht vom "axialen" O–Sn–N-Winkel unterscheidet. Ein befriedigenderes Bild ergibt sich, wenn man die Sekundärkontakte Sn–O(4'') und

Sn...O(3) als stereochemisch relevant ansieht und dem Zinnatom die Koordinationszahl 7 zuschreibt. Als Koordinationspolyeder resultiert eine mäßig verzerrte pentagonale Bipyramide mit den Methylgruppen in apikaler Position und vier Sauerstoffatomen sowie dem Stickstoffatom an den Ecken der pentagonalen Fläche (Abb. 1). Die Winkel zwischen benachbarten Bindungen im nahezu ideal planaren Pentagon variieren von 52.7 bis 82.9° mit einem Mittelwert von 72.0° ; die mittlere Abweichung der fünf Donoratome von ihrer besten Ebene beträgt 6.0 pm, der Abstand des Zinnatoms von dieser Ebene 3.7 pm. Durch die intramolekulare Anziehung zwischen Zinn und dem Sulfonyl-Sauerstoff O(3) wird der Winkel Sn–N–S(2) auf 108.1° gegenüber 129.7° für den benachbarten Sn–N–S-Winkel verkleinert, wobei die zu erwartende planare Koordination des Stickstoffs prinzipiell erhalten bleibt (Winkelsumme 358.8° , Abstand des N-Atoms von der SnS_2 -Ebene 11.6 pm). Der [SnNSO]-"Chelatring" ist nahezu planar (Summe der Innenwinkel 359.8° , mittlerer Abstand der vier Atome zur besten Ebene 2.4 pm). Analoge stereochemisch aktive 1,4-Wechselwirkungen $E \cdots O(S)$, verbunden mit auffälligen Diskrepanzen der E–N–S-Winkel, sind in kovalenten Disulfonylamiden schwererer Elemente häufig zu beobachten [16], so auch im Molekül der Stammverbindung **2** (Sn...O 300.9 und 303.1 pm [11]).

Vermutlich werden die relativ großen C–Sn–C-Winkel im Nitrat **1h** und im Perchlorat **1i** (Tabelle 1) ebenfalls durch je einen Sn...O-Sekundärkontakt hervorgerufen. In der Struktur von **1h** existiert ein relativ kurzer intramolekularer 1,4-Kontakt Sn...O(N) 292 pm [3], in der von **1i** eine intermolekulare Wechselwirkung Sn...O(Cl) 287.0 pm [8]. In beiden Fällen kann demnach als Koordinationspolyeder ein verzerrtes Oktaeder mit *trans*-ständigen Kohlenstoffatomen an Stelle der trigonalen Bipyramide diskutiert werden.

4. Experimenteller Teil

4.1. Di- μ -hydroxo-bis[(dimesylamido-N)-dimethylzinn(IV)] (**1j**)

Man löst 4.61 g (9.35 mmol) Dimethylzinn-bis(dimesylamid) [11] bei $50^\circ C$ in 50 ml Acetonitril und tropft bei gleicher Temperatur unter kräftigem Rühren 0.17 g (9.35 mmol) entionisiertes Wasser zu. Beim Abkühlen kristallisieren die Produkte (**1j**, Dimesylamin) teilweise aus. Das Lösemittel wird entfernt und der Rückstand durch mehrfache fraktionierende Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Petrolether aufgetrennt. Ausbeute 0.98 g (31%); Fp. $236^\circ C$; löslich in DMSO und Wasser, weniger löslich in MeCN und CH_2Cl_2 , unlöslich in Petrolether.

$\delta(\text{H})$ (DMSO- d_6 , 200 MHz): 0.61/0.69 und 0.87 (12 H, d + s, Me_2Sn); 2.72 (12 H, s, MeS); $\delta(\text{OH})$ nicht detektiert. Elementaranalyse: Gef.: C, 14.33; H, 3.88; N, 4.10; S, 18.82. $\text{C}_8\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_4\text{Sn}_2$ (675.98) ber.: C, 14.21; H, 3.88; N, 4.14; S, 18.97%.

4.2. Röntgenstrukturanalyse

4.2.1. Datensammlung und -reduktion

Ein farbloser Quader ca. $0.55 \times 0.55 \times 0.45 \text{ mm}^3$ in Inertöl (Typ RS3000, Geschenk der Firma Riedel de Haën) wurde auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Stoe STADI-4 mit Siemens LT-2-Tieftemperaturzusatz). Die Intensitäten von 3495 Reflexen bis $2\theta = 55^\circ$ wurden gemessen (monochromatisierte Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$); nach Mittelung äquivalenter Reflexe verblieben 2522 unabhängige (R_{int} 0.014), die für alle Berechnungen verwendet wurden. Gitterkonstanten wurden aus $\pm\omega$ -Winkeln von 50 Reflexen im 2θ -Bereich $20\text{--}23^\circ$ verfeinert. Eine Absorptionskorrektur wurde mittels ψ -Scans durchgeführt (Durchlässigkeiten 0.57–0.98).

4.2.2. Strukturlösung und -verfeinerung

Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop auf F^2 verfeinert (Programm: SHELXL-92, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen). Wasserstoffatome wurden als Bestandteile starrer Methylgruppen bzw. mit dem Restraint "DFIX" für die OH-Gruppe berücksichtigt. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (0.019 P)^2 + 1.55 P]$, wobei $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$. Das endgültige $wR(F^2)$ betrug 0.049 für alle Reflexe, mit einem konventionellen $R(F)$ von 0.020 (125 Parameter, max. Δ/σ 0.002, max. $\Delta\rho$ 437 e nm^{-3} , S 1.09).

Vollständige Einzelheiten wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort

unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CSD 380070 angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- [1] J. Dalluhn, H.-H. Pröhl, A. Blaschette, I. Lange und P.G. Jones, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, im Druck.
- [2] I. Omae, *J. Organomet. Chem. Libr.*, 21 (1989) 92.
- [3] A.M. Domingos und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 475.
- [4] F.A.K. Nasser, M.B. Hossain, D. van der Helm und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3107.
- [5] H. Puff, H. Hevendehtl, K. Höfer, H. Reuter und W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 163.
- [6] V.B. Mokal, V.K. Jain und E.R.T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.*, 431 (1992) 283.
- [7] K. Jurkschat, C. Krüger und J. Meunier-Piret, *Main Group Metal Chem.*, 15 (1992) 61.
- [8] J.B. Lambert, B. Kuhlmann und C.L. Stern, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 49 (1993) 887.
- [9] N.W. Alcock und S.M. Roe, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 50 (1994) 227.
- [10] I. Lange, J. Krahl, P.G. Jones und A. Blaschette, *J. Organomet. Chem.*, 474 (1994) 97; dort Hinweise auf frühere Publikationen und nicht veröffentlichte Ergebnisse.
- [11] A. Blaschette, P.G. Jones, D. Koch, T. Hamann und J. Krahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 601 (1991) 111.
- [12] I. Hippel, P.G. Jones und A. Blaschette, *J. Organomet. Chem.*, 448 (1993) 63.
- [13] R. Attig und D. Mootz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 31 (1975) 1212.
- [14] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441.
- [15] A. Blaschette, T. Hamann, A. Michalides und P.G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) 49 (dort Tabelle 6).
- [16] A. Blaschette, P.G. Jones, A. Michalides und K. Linoh, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 392; dort weitere Literaturhinweise.