

## Polysulfonylamine

### LII \*. Darstellung neuer Triorganozinn(IV)-disulfonylamide. Festkörperstrukturen von $\text{Ph}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ , ${}^c\text{Hex}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ und $\text{Ph}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{Ph}_3\text{SnOH} \cdot 2\text{MeCN}$

Armand Blaschette, Ilona Lange, Jürgen Krahl, Dietrich Koch und Peter G. Jones

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

(Eingegangen den 5. Juli 1993)

#### Abstract

By reacting  $\text{R}_3\text{SnCl}$  with  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{R})_2$  and/or  $\text{R}_3\text{SnOH}$  with  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{R})_2$ , the following compounds were obtained:  $\text{R}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ , where  $\text{R} = \text{Et}$  (**3**),  ${}^n\text{Bu}$ ,  $\text{Ph}$  (**5**) or  ${}^c\text{Hex}$  (**6**);  $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2$ ;  $\text{Me}_3\text{SnZ}$  and  $\text{Me}_3\text{SnZ} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Z} = \text{anion of benzene-1,2-disulfonylimide}$ ). With dimethyl sulfoxide, **3** gives the 1/2 complex  $\text{Et}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot 2\text{DMSO}$ . An improved method of preparation is described for the structurally known aqua complex  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OH})_2]^{+}[(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]^{-}$ . From equimolar amounts of **5** and  $\text{Ph}_3\text{SnOH}$ , a 1/1 adduct is obtained, which crystallizes from acetonitrile as a labile disolvate  $\text{Ph}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{Ph}_3\text{SnOH} \cdot 2\text{MeCN}$  (**12a**); the latter readily loses one MeCN molecule to give the more stable monosolvate. The crystallographic data are for **5** (at  $-95^\circ\text{C}$ ): orthorhombic, space group  $\text{Pna}2_1$ ,  $a$  1460.9(5),  $b$  1086.3(4),  $c$  1344.8(4) pm,  $V$  2.1342 nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; for **6** (at  $-100^\circ\text{C}$ ): triclinic, space group  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a$  1004.6(2),  $b$  1362.6(3),  $c$  1964.2(4) pm,  $\alpha$  81.48(2),  $\beta$  75.35(2),  $\gamma$  70.98(2)°,  $V$  2.4529 nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; for **12a** (at  $-100^\circ\text{C}$ ): orthorhombic, space group  $\text{P}2_12_12_1$ ,  $a$  1001.8(2),  $b$  1873.0(5),  $c$  2237.8(4) pm,  $V$  4.1989 nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . The crystals of **5** and **6** consist of infinite chains built from  $\text{R}_3\text{Sn}$  groups with trigonal-planar  $\text{SnC}_3$  skeletons and ( $\alpha$ -O, $\omega$ -O)-bridging dimesylamide ligands, resulting in a slightly distorted trigonal-bipyramidal ( $\text{C}_3\text{O}_2$ ) coordination of the tin atoms (one Sn in the repeat unit of **5**, two independent Sn atoms in the repeat unit of **6**). The tin-oxygen distances are in the range 226–235 pm. **6** appears to be the first example of a structurally characterized tricyclohexyltin compound in which  ${}^c\text{Hex}_3\text{Sn}$  groups with an essentially planar  $\text{SnC}_3$  geometry are incorporated into a polymeric chain. In the structure of **12a**,  $\text{Ph}_3\text{Sn}$  groups are connected into infinite chains by alternating  $\mu$ -O(H) and ( $\alpha$ -O, $\omega$ -O)-bonded dimesylamide groups; the two independent tin atoms adopt a distorted trigonal-bipyramidal ( $\text{C}_3\text{O}_2$ ) coordination. The bond lengths Sn–O(H) and Sn–O(S) are 213.6 and 244.0 pm for Sn(1), 212.1 and 259.0 pm for Sn(2); the bond angle Sn(1)–O(H)–Sn(2) is 139.2°. One MeCN molecule is hydrogen-bonded to the  $\mu$ -O(H) group, the second lies in a lattice cavity between neighbouring chains.

#### Zusammenfassung

Durch Reaktion von  $\text{R}_3\text{SnCl}$  mit  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{R})_2$  und/oder von  $\text{R}_3\text{SnOH}$  mit  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{R})_2$  wurden die folgenden Verbindungen erhalten:  $\text{R}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  mit  $\text{R} = \text{Et}$  (**3**),  ${}^n\text{Bu}$ ,  $\text{Ph}$  (**5**) und  ${}^c\text{Hex}$  (**6**);  $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2$ ;  $\text{Me}_3\text{SnZ}$  und  $\text{Me}_3\text{SnZ} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Z} = \text{Anion des Benzol-1,2-disulfonylsäureimids}$ ). **3** bildet mit Dimethylsulfoxid den 1/2-Komplex  $\text{Et}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot 2\text{DMSO}$ . Für den strukturell bekannten Aquakomplex  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OH})_2]^{+}[(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]^{-}$  wird ein verbessertes Darstellungsverfahren angegeben. Aus äquimolaren Mengen **5** und  $\text{Ph}_3\text{SnOH}$  entsteht ein 1/1-Addukt, welches aus Acetonitril als labiles Disolvat  $\text{Ph}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{Ph}_3\text{SnOH} \cdot 2\text{MeCN}$  (**12a**) kristallisiert; dieses wandelt sich durch spontanen Verlust eines MeCN-Moleküls leicht in das stabilere Monosolvat um. Die kristallographischen Daten sind für **5** (bei  $-95^\circ\text{C}$ ): orthorhombisch, Raumgruppe  $\text{Pna}2_1$ ,  $a$  1460.9(5),  $b$  1086.3(4),  $c$  1344.8(4) pm,  $V$  2.1342 nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; für **6** (bei  $-100^\circ\text{C}$ ): triklin, Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a$  1004.6(2),  $b$  1362.6(3),  $c$  1964.2(4) pm,  $\alpha$  81.48(2),  $\beta$  75.35(2),  $\gamma$  70.98(2)°,  $V$  2.4529 nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; für **12a** (bei  $-100^\circ\text{C}$ ): orthorhombisch, Raumgruppe  $\text{P}2_12_12_1$ ,  $a$  1001.8(2),  $b$  1873.0(5),  $c$  2237.8(4) pm,  $V$  4.1989 nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Die Kristalle von **5** und **6** enthalten unendliche Ketten, die aus  $\text{R}_3\text{Sn}$ -Gruppen mit trigonal-planaren  $\text{SnC}_3$ -Gerüsten sowie ( $\alpha$ -O, $\omega$ -O)-verbrückenden Dimesylamid-Liganden aufgebaut sind, so

Correspondence to: Prof. A. Blaschette or Prof. P.G. Jones.

\* LI. Mitteilung siehe Lit. 1.

daß die Zinnatome jeweils eine leicht verzerrte trigonal-bipyramidale ( $C_3O_2$ )-Koordination erreichen (die Repetiereinheit von **5** enthält ein Sn-, die von **6** zwei unabhängige Sn-Atome). Die Zinn-Sauerstoff-Abstände liegen im Bereich 226–235 pm. **6** ist offenbar das erste Beispiel für eine strukturell charakterisierte Tricyclohexylzinn-Verbindung, in welcher  ${}^c\text{Hex}_3\text{Sn}$ -Gruppen mit praktisch planarer  $\text{SnC}_3$ -Geometrie in eine polymere Kette eingebaut sind. In der Struktur von **12a** sind  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen über alternierende  $\mu\text{-O(H)}$ - und  $(\alpha\text{-O},\omega\text{-O})$ -bindende Dimesylamid-Gruppen zu unendlichen Ketten verknüpft; die beiden unabhängigen Zinnatome besitzen eine verzerrt trigonal-bipyramidale ( $C_3O_2$ )-Koordination. Die Abstände Sn–O(H) und Sn–O(S) sind 213.6 und 244.0 pm für Sn(1), 212.1 und 259.0 pm für Sn(2); der Winkel Sn(1)–O(H)–Sn(2) beträgt 139.2°. Ein MeCN-Molekül ist über eine H-Brücke an die  $\mu\text{-O(H)}$ -Gruppe gebunden, das andere besetzt einen Gitterhohlraum zwischen benachbarten Ketten.

**Key words:** Tin; Sulfonyl; Amide; Crystal structure

## 1. Einleitung

Aus der neuartigen Substanzklasse der Triorganozinn(IV)-disulfonylamide  $\text{R}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{R}^2)_2$  sind bislang nur die Trimethylzinn-Verbindungen  $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{R}^2)_2$  mit  $\text{R}^2 = \text{Me}$  (**1**) [2,3] bzw.  $\text{R}^2 = \text{Et}$  (**2**) [4] beschrieben. **1** und **2** wurden durch Neutralisation von Trimethylzinnhydroxid mit den NH-aciden Disulfonylaminen  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{R}^2)_2$  in wäßriger Lösung erhalten, **1** außerdem durch Silbersalz-Metathese von Trimethylzinnchlorid mit  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  in Acetonitril. Kristallines **1** besitzt eine kettenpolymere Molekülstruktur, in welcher trigonal-planare  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppen über  $(\alpha\text{-O},\omega\text{-O})$ -koordinierende Dimesylamid-Liganden miteinander verknüpft sind [3] (vgl. auch Formelbild 1 und weitere Einzelheiten in Lit. 5). Die koordinationschemische Funktionalität des anionischen Dimesylamid-Liganden in **1** ist insofern bemerkenswert, als das Stickstoffatom zwar das formale Ladungszentrum des Anions darstellt, sich aber nicht an der Koordination zu den Zinnatomen beteiligt. Dieser Befund veranlaßte uns, weitere Verbindungen des Typs  $\text{R}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{R}^2)_2$  zu synthetisieren und durch Röntgenstrukturanalyse von Vertretern mit sperrigeren Organogruppen am Zinn festzustellen, ob das für **1** gefundene Strukturprinzip allgemeineren Charakter besitzt. Hierüber und über einige ergänzende präparative Untersuchungen wird im folgenden berichtet.

## 2. Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen

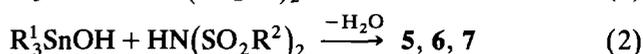
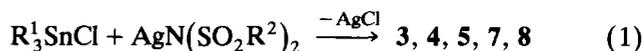
Durch Silbersalz-Metathese nach Gl. (1) und/oder Neutralisation nach Gln. (2) bzw. (3) wurden folgende Verbindungen des Typs  $\text{R}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{R}^2)_2$  erhalten, wobei Z das Anion des Benzol-1,2-disulfonsäureimids (1,1,3,3-Tetraoxo-1,3,2-benzodithiazolid-Anion) bedeutet:

- 3:  $\text{R}^1 = \text{Et}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$   
 4:  $\text{R}^1 = {}^n\text{Bu}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$   
 5:  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$   
 6:  $\text{R}^1 = {}^c\text{Hex}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$

7:  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = 4\text{-Chlorphenyl}$

8:  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^2)_2 = \text{Z}$

8a: Monohydrat von **8**



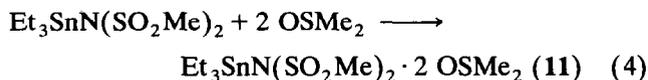
Die Silbersalz-Metathesen verliefen generell als homogene Reaktionen in Acetonitril-Lösung. Mit Ausnahme von **8** wird quantitativer Umsatz bei Raumtemperatur erst nach mehreren Tagen erreicht (Beispiele im Experimentellen Teil: **3**, **4**, **7**); Temperaturerhöhung auf 50–80°C verringert die Reaktionszeit auf einige Stunden (Beispiele: **5**, **7**). Wider Erwarten ließ sich **6** nicht auf diese Weise darstellen, da Tricyclohexylzinnchlorid in Acetonitril kaum löslich ist und im suspendierten Zustand mit dem in Lösung befindlichen Silberdimesylamid nur sehr langsam reagiert.

Die Neutralisation nach Gl. (2) bleibt naturgemäß auf Fälle beschränkt, wo das entsprechende Triorganozinnhydroxid stabil ist und nicht spontan zu Distannoxan kondensiert. Als Reaktionsmedium eignet sich Wasser (**1**, **6**) oder ein polares organisches Solvens (**5**: Aceton; **7**: Acetonitril). Bei Versuchen, das Dithiazolid **8** durch Neutralisation in ethanolischer Lösung zu gewinnen, entstand das sehr stabile Monohydrat **8a**, aus welchem das Wasser auf thermischem Wege nicht ohne weitergehende Zersetzungerscheinungen entfernt werden konnte.

Bei sämtlichen Verbindungen außer **4** (Fp. –3°C) handelt es sich um farblose Festkörper. **3** und **8** sind stark hygroskopisch, die übrigen gegenüber Luftfeuchtigkeit deutlich weniger empfindlich. Röntgenographisch brauchbare Einkristalle ließen sich von **5** und **6** erhalten. Ähnlich wie **1** besitzen beide Verbindungen im Kristall eine kettenpolymere Molekülstruktur aus trigonal-planaren  $\text{R}_3\text{Sn}$ -Gruppen und  $(\alpha\text{-O},\omega\text{-O})$ -verbrückenden Dimesylamid-Liganden.

Wie schon berichtet, bildet die Stammverbindung **1** mit Wasser bzw. Ammoniak die ionischen 1/2-Komplexe  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OH})_2]^{+}[(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]^{-}$  (**9**) [6] bzw.  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2]^{+}[(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]^{-}$  (**10**) [5]. Bei der Reak-

tion von **1** mit zwei Äquivalenten Dimethylsulfoxid in siedendem  $\text{CCl}_4$  erfolgt hingegen eine quantitative Dismutation zu  $\text{Me}_4\text{Sn}$  und dem durch Röntgenstrukturanalyse und hochauflösende NMR-Festkörperspektren charakterisierten Komplex  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OSMe}_2)_4]^{2+} [(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]^- ]_2$  [5]. Die in dieser Mitteilung beschriebene, zu **1** homologe Triethylzinn-Verbindung **3** zeigt die letztere Erscheinung nicht: Unter analogen Bedingungen entsteht vielmehr das kristalline, extrem hygroskopische 1/2-Addukt **11**:



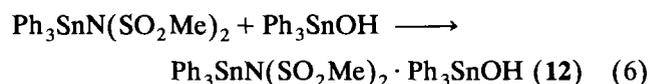
In Ermangelung geeigneter Einkristalle ließ sich die Festkörperstruktur von **11** nicht bestimmen. Es darf jedoch mit einiger Sicherheit angenommen werden, daß diesem Komplex eine ähnliche ionische Konstitution zukommt, wie sie für die Addukte **9** und **10** bewiesen wurde.

Den zur Röntgenstrukturanalyse des Aquakomplexes **9** verwendeten Einkristall erhielten wir seinerzeit unbeabsichtigt, als **1** aus nicht völlig wasserfreiem

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert wurde [6]. Wir haben jetzt gefunden, daß sich **9** gezielt und in größerer Menge gewinnen läßt, indem man **1** in absolut wasserfreiem Dichlormethan mit der exakt stöchiometrischen Menge Wasser umsetzt:



Aus äquimolaren Mengen **5** und Triphenylzinnhydroxid entsteht ein definiertes 1/1-Addukt **12**:



Einkristalle dieser Verbindung ließen sich aus Acetonitril gewinnen, wobei das 1/1/2-Solvat  $\text{Ph}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{Ph}_3\text{SnOH} \cdot 2\text{MeCN}$  (**12a**) anfiel. Die Kristalle von **12a** sind nur unter der Mutterlauge beständig; außerhalb derselben werden sie rasch trüb und zerfallen unter Verlust eines MeCN-Moleküls pro Formeleinheit. Das zurückbleibende 1/1/1-Solvat  $\text{Ph}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{Ph}_3\text{SnOH} \cdot \text{MeCN}$  (**12b**) ist bei Raumtemperatur sowohl an der Luft wie im Feinvakuum beständig. Die kettenpolymere Molekülstruktur

TABELLE 1. Kristalldaten der Verbindungen **5**, **6**, **12a**

	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>12a</b>
Formel	$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Sn}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Sn}$	$\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2\text{Sn}_2$
Molmasse	522.19	540.33	971.29
Temperatur (°C)	-95	-100	-100
Raumgruppe	$Pna2_1$	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$
Habitus	Farblose Tafel	Farbloses Prisma	Farbloser Block
Kristallgröße (mm)	$0.4 \times 0.4 \times 0.2$	$0.8 \times 0.3 \times 0.2$	$0.8 \times 0.55 \times 0.4$
Gitterkonstanten:			
<i>a</i> (pm)	1460.9(5)	1004.6(2)	1001.8(2)
<i>b</i> (pm)	1086.3(4)	1362.6(3)	1873.0(5)
<i>c</i> (pm)	1344.8(4)	1964.2(4)	2237.8(4)
$\alpha$ (°)	90	81.48(2)	90
$\beta$ (°)	90	75.35(2)	90
$\gamma$ (°)	90	70.98(2)	90
<i>V</i> (nm <sup>3</sup> )	2.1342	2.4529	4.1989
<i>Z</i>	4	4	4
<i>D<sub>x</sub></i> (Mg m <sup>-3</sup> )	1.625	1.463	1.536
<i>F</i> (000)	1048	1120	1952
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.42	1.24	1.34
Durchlässigkeiten	0.73–0.90	0.82–0.86	0.66–0.87
$2\theta_{\text{max}}$	55	50	55
Gemessene Reflexe	5162	8929	12832
Unabhängige Reflexe	4930	8655	9665
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.016	0.028	0.019
Zahl der Parameter	256	599	495
Zahl der Restriktionen	1	260	1
$wR(F^2)$ , alle Reflexe	0.064	0.122	0.058
<i>R</i> ( <i>F</i> ), <i>F</i> > 4σ( <i>F</i> )	0.027	0.046	0.024
<i>S</i>	1.02	1.04	1.06
Max. Δ/σ	0.002	0.001	0.002
Max. Δρ (e nm <sup>-3</sup> )	711	1229	353
<i>x</i> -Parameter	0.54(2)		-0.038(4)

tur von **12a** beruht auf dem gleichen Verknüpfungsmuster wie die des analogen, solvensfrei kristallisierenden Addukts  $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{Me}_3\text{SnOH}$  (**13**) [7]. In beiden Fällen sind trigonal-planare  $\text{R}_3\text{Sn}$ -Einheiten alternierend durch  $\mu$ -O(H)-Gruppen und ( $\alpha$ -O, $\omega$ -O)-koordinierende Dimesylamid-Liganden miteinander verknüpft. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den zwei Strukturen betrifft die Kristallpackung. Im Kristall von **13** sind antiparallele Ketten über Wasserstoffbrücken des Typs  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$  unter Ausbildung einer "Leiterstruktur" miteinander verbunden. In der Packung von **12a** wird eine intermolekulare Assoziation dieser Art offensichtlich durch den größeren Raumbedarf der Phenylgruppen und den dadurch bedingten größeren Abstand zwischen benachbarten Ketten verhindert. Statt dessen werden pro Formeleinheit zwei MeCN-Moleküle in das Gitter eingebaut, von denen das eine über eine Wasserstoffbrücke des Typs  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$  an die  $\mu$ -O(H)-Gruppe gebunden ist, während das zweite keine signifikant kurzen intermolekularen Kontakte aufweist, jedoch für den Aufbau eines stabilen Kristallgitters notwendig zu sein scheint. Es liegt auf der Hand, daß bei der spontanen Teildesolvatation von **12a** zu **12b** das weniger fest eingebaute MeCN-Molekül abgegeben wird.

### 3. Festkörperstrukturen

Von den Verbindungen **5**, **6** und **12a** wurden Röntgenstrukturanalysen bei tiefer Temperatur durchgeführt (Tabelle 1).

#### 3.1. Triphenylzinn-dimesylamid (**5**)

Die Atomkoordinaten finden sich in Tabelle 2, ausgewählte Bindungsparameter in Tabelle 3. Abbildung 1 zeigt die asymmetrische Einheit, Abb. 2 vermittelt einen Eindruck von der Kristallpackung.

Das Zinnatom besitzt eine nur leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Bindungsgeometrie, wobei die äquatoriale Ebene von den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen definiert wird. Die axialen Positionen sind von Sauerstoffatomen besetzt, die zu zwei symmetrieäquivalenten verbrückenden Dimesylamid-Anionen gehören. Der axiale Winkel O(2)-Sn-O(4') beträgt  $172.4^\circ$ , die Summe der trigonalen Winkel  $359.6^\circ$ , der Abstand des Zinnatoms von der  $\text{C}_3$ -Ebene  $7.6$  pm. Durch die ( $\alpha$ -O, $\omega$ -O)-verbrückende Funktion des Dimesylamids entstehen kettenpolymere Aggregate parallel zur  $x$ -Achse. Die Sn-C-Abstände (Mittelwert  $211.9$  pm) ähneln denen in anderen  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Strukturen mit trigonal-bipyramidal koordiniertem Zinn [8–11]. Die Sn-O-Abstände sind mit  $225.9$  und  $233.7$  pm deutlich größer als die Summe der Kovalenzradien ( $214$  pm [12]), jedoch erheblich kleiner als die Summe der van

TABELLE 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **5**.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Sn	1051.5(1)	5927.4(2)	5000.1(2)	18.8(1)
S(1)	3524.6(5)	6367.6(7)	4547.2(7)	21.4(2)
S(2)	3755.8(5)	8748.7(7)	5225.6(7)	26.5(2)
O(1)	4028(2)	5247(2)	4646(2)	33.4(6)
O(2)	2617.2(13)	6369(2)	5010(2)	26.6(4)
O(3)	3012(2)	9166(2)	4623(2)	37.2(7)
O(4)	4562.2(14)	9570(2)	5205(2)	28.3(7)
C(1)	3359(3)	6689(4)	3280(3)	36.1(9)
C(2)	3390(3)	8732(4)	6470(3)	43.3(11)
N	4143.6(14)	7434(2)	4987(4)	23.7(5)
C(11)	1319(2)	4007(2)	4979(4)	20.4(5)
C(12)	2075(2)	3517(3)	5474(3)	24.8(7)
C(13)	2190(3)	2252(3)	5548(3)	32.2(8)
C(14)	1567(2)	1464(3)	5111(4)	32.8(8)
C(15)	834(3)	1940(3)	4593(3)	35.6(9)
C(16)	703(2)	3191(3)	4522(3)	25.3(7)
C(21)	887(3)	6919(4)	3649(3)	21.6(8)
C(22)	512(3)	6372(3)	2818(3)	31.1(8)
C(23)	408(3)	7022(4)	1939(3)	38.4(9)
C(24)	678(3)	8238(4)	1886(3)	38.1(10)
C(25)	1039(3)	8802(5)	2719(4)	35.9(12)
C(26)	1143(3)	8152(4)	3593(3)	27.0(9)
C(31)	1117(2)	6790(4)	6403(3)	22.4(9)
C(32)	823(3)	7983(4)	6571(3)	28.0(9)
C(33)	940(3)	8534(5)	7509(4)	34.5(11)
C(34)	1352(3)	7880(4)	8258(3)	35.5(9)
C(35)	1642(3)	6697(4)	8104(3)	36.5(9)
C(36)	1512(3)	6148(3)	7186(3)	28.6(8)

TABELLE 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) für  $\text{Ph}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  (**5**)<sup>a</sup>

Sn-C(11)	212.3(3)	N-S(1)	158.4(3)
Sn-C(21)	212.6(4)	N-S(2)	157.0(2)
Sn-C(31)	210.9(5)	S(1)-O(1)	142.8(3)
Sn-O(2)	233.7(2)	S(1)-O(2)	146.5(2)
Sn-O(4')	225.9(2)	S(2)-O(3)	143.0(3)
		S(2)-O(4)	147.8(2)
		S(1)-C(1)	175.6(4)
		S(2)-C(2)	175.6(4)
C(11)-Sn-C(21)	120.5(2)	S(1)-N-S(2)	122.4(2)
C(11)-Sn-C(31)	116.1(2)	O(1)-S(1)-N	107.2(2)
C(21)-Sn-C(31)	123.02(13)	O(2)-S(1)-N	110.9(2)
O(2)-Sn-O(4')	172.35(11)	O(3)-S(2)-N	116.6(2)
O(2)-Sn-C(11)	91.23(9)	O(4)-S(2)-N	104.95(12)
O(2)-Sn-C(21)	90.69(13)	O(1)-S(1)-O(2)	115.3(2)
O(2)-Sn-C(31)	81.91(12)	O(3)-S(2)-O(4)	113.8(2)
O(4')-Sn-C(11)	86.78(9)	C(1)-S(1)-N	107.2(2)
O(4')-Sn-C(21)	96.69(13)	C(2)-S(2)-N	107.2(2)
O(4')-Sn-C(31)	92.33(12)	C(1)-S(1)-O(1)	109.3(2)
S(1)-O(2)-Sn	152.0(2)	C(1)-S(1)-O(2)	106.7(2)
S(2)-O(4)-Sn <sup>(ii)</sup>	128.71(13)	C(2)-S(2)-O(3)	108.2(2)
		C(2)-S(2)-O(4)	105.5(2)

<sup>a</sup> Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: (i)  $x - 0.5, -y + 1.5, z$ ; (ii)  $x + 0.5, -y + 1.5, z$ .

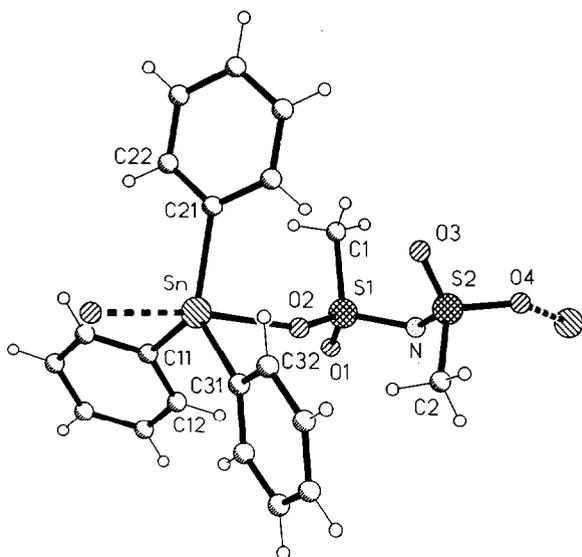


Abb. 1. Die Struktur der Verbindung **5** im Kristall. Radien sind willkürlich. Bindungen zu weiteren asymmetrischen Einheiten (s. Text) sind gebrochen dargestellt.

der Waals-Radien (369 pm [12]). In Anbetracht der sehr unterschiedlichen Sn–O–S-Winkel von 152.0 bzw. 128.7°, die offensichtlich durch die Anforderungen der Kristallpackung bedingt sind und deren größerer den Erwartungswert für ein  $sp^2$ -hybridisiertes Sauerstoffatom weit überschreitet, sind die Zinn–Sauerstoff-Bindungen vermutlich am besten als relativ starke Ion–Dipol–Wechselwirkungen  $Sn^+ \cdots O^{\delta-}$  anzusehen. Hiermit korreliert der Befund, daß im Dimesylamid-Ligand die S–O–Abstände der koordinierenden Sauerstoffatome deutlich länger sind als die der nichtkoordinierenden (Mittelwerte 147.2 *vs.* 142.9 pm). Die sehr kurzen N–S–Abstände mit einem Mittelwert

von 157.7 pm und der S–N–S-Winkel von 122.4° ähneln den entsprechenden Parametern in Strukturen mit diskreten, nichtkoordinierenden  $(MeSO_2)_2N^-$ -Anionen (s. Tabelle 6 in Lit. 13). Im Detail fällt noch auf, daß die kürzere N–S-Bindung am Schwefelatom mit der längeren S–O(Sn)-Bindung auftritt: N–S(2) 157.0/S(2)–O(4) 147.8, N–S(1) 158.4/S(1)–O(2) 146.5 pm.

Die Molekülstruktur von **5** und die prinzipiell ähnliche kettenpolymere Konstitution der analogen Trimethylzinn-Verbindung **1** [3] weisen hinsichtlich der Bindungsabstände am Zinn, der C–Sn–C-Winkel und des O–Sn–O-Winkels (172.9(7)° in **1**) keine großen Unterschiede auf. Allerdings ist in **1**, anders als in **5**, die O–Sn–O-Achse extrem stark relativ zur äquatorialen Ebene geneigt; die O–Sn–C-Winkel liegen dort zwischen 66 und 116°, in **5** hingegen im relativ engen Bereich von 82 bis 97°. Andererseits weisen die Sn–O–S-Winkel in **1** mit 133.9 und 139.4° nicht die in **5** beobachtete erhebliche Differenz auf.

### 3.2. Tricyclohexyldimesylamid (**6**)

Tabelle 4 enthält die Atomkoordinaten, Tabelle 5 eine Auswahl von Bindungsabständen und -winkeln. Die asymmetrische Einheit (Abb. 3) besteht aus zwei Formeleinheiten, die sich hinsichtlich ihrer Bindungsparameter mit Ausnahme der Sn–O–S-Winkel nur unerheblich voneinander unterscheiden. Die Tricyclohexylzinn-Kationen sind über die ( $\alpha$ -O, $\omega$ -O)-verbrückenden Dimesylamid-Anionen zu Zickzack-Ketten parallel zu [011] verknüpft (Abb. 4). Die Cyclohexylringe weisen Sesselkonformationen mit den Zinnatomen in äquatorialen Positionen auf; die Torsionswinkel-Beträge der nicht ungeordneten Ringe C(11)–C(16), C(21)–C(26), C(31)–O(36) und C(41)–C(46) (s.

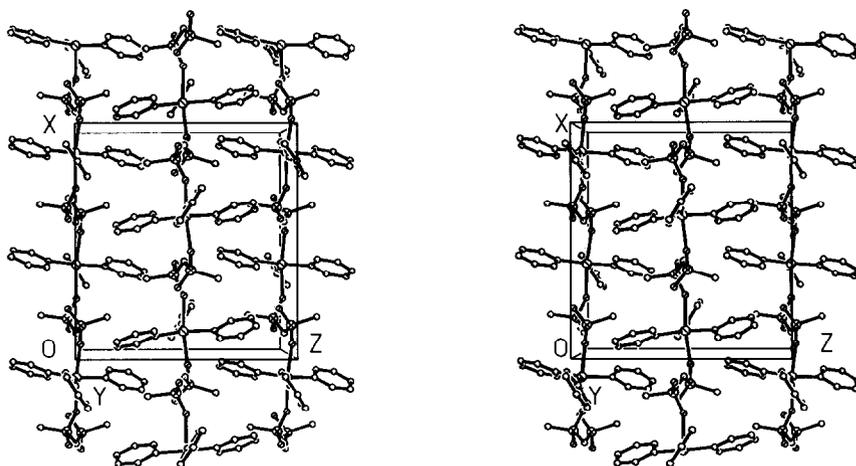


Abb. 2. Stereographisches Packungsdiagramm von Verbindung **5** (ohne H-Atome).

TABELLE 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **6**.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Sn(1)	1328.7(5)	8279.3(3)	1792.9(2)	45.7(2)
Sn(2)	6243.6(4)	2942.0(3)	3361.2(2)	37.2(2)
S(1)	5206(2)	6807.0(12)	1422.3(8)	46.3(8)
S(2)	6502.3(15)	5353.0(11)	2354.4(7)	35.8(7)
N(1)	5086(5)	6054(4)	2109(3)	41(2)
O(1)	3721(5)	7406(4)	1389(3)	73(3)
O(2)	6162(5)	7409(4)	1372(2)	61(3)
O(3)	6020(5)	4683(3)	2948(2)	51(3)
O(4)	7618(4)	4825(3)	1800(2)	45(2)
C(1)	5842(8)	6062(6)	690(4)	66(5)
C(2)	7158(7)	6159(5)	2714(3)	50(4)
S(3)	6425(2)	288.2(13)	3816.6(9)	53.3(10)
S(4)	7675(2)	-863.6(12)	2652.1(9)	46.2(8)
N(2)	7491(5)	95(4)	3069(3)	47(3)
O(5)	6305(7)	1340(4)	3955(3)	74(5)
O(6)	5085(5)	82(4)	3882(3)	68(3)
O(7)	7853(5)	-1838(3)	3073(2)	57(3)
O(8)	8848(5)	-831(4)	2036(2)	60(2)
C(3)	7294(9)	-531(6)	4455(4)	65(5)
C(4)	6136(7)	-622(5)	2305(4)	56(4)
C(11)	756(10)	7066(6)	1461(6)	85(5)
C(12)	971(14)	7130(8)	697(6)	112(8)
C(13)	574(13)	6303(8)	387(6)	105(8)
C(14)	1287(13)	5221(8)	760(6)	115(9)
C(15)	943(10)	5165(7)	1514(6)	91(5)
C(16)	1359(10)	6002(6)	1759(6)	90(5)
C(21)	1474(9)	8260(7)	2866(5)	77(3)
C(22)	1397(9)	7214(7)	3265(4)	78(4)
C(23)	1383(10)	7253(10)	4042(5)	111(4)
C(24)	2704(10)	7490(9)	4116(4)	94(3)
C(25)	2817(11)	8505(9)	3718(4)	93(5)
C(26)	2803(8)	8498(6)	2946(4)	62(3)
C(31)	1497(7)	9637(5)	1092(4)	52(3)
C(32)	1461(9)	10522(5)	1484(4)	66(5)
C(33)	1415(9)	11518(6)	993(4)	69(5)
C(34)	2663(9)	11325(6)	369(4)	71(5)
C(35)	2731(9)	10440(6)	-23(4)	72(5)
C(36)	2778(8)	9444(6)	467(4)	63(4)
C(41)	5864(7)	2538(5)	2418(3)	45(3)
C(42)	4625(7)	3307(6)	2144(4)	59(3)
C(43)	4419(8)	2909(7)	1493(4)	71(3)
C(44)	5804(8)	2709(6)	923(4)	66(3)
C(45)	7044(8)	1952(5)	1182(3)	56(3)
C(46)	7247(7)	2292(5)	1845(3)	48(3)
C(51)	8420(7)	2711(5)	3458(4)	69(3)
C(52)	9509(10)	2781(10)	2815(5)	62(4)
C(53)	10991(10)	2686(10)	2961(7)	67(3)
C(54)	11488(11)	1725(11)	3424(6)	67(5)
C(55)	10401(11)	1630(10)	4088(6)	68(5)
C(56)	8916(11)	1764(10)	3942(6)	67(4)
C(52')	8702(10)	3457(8)	3814(8)	65(4)
C(53')	10294(11)	3408(9)	3699(8)	70(4)
C(54')	11248(12)	2303(9)	3736(9)	75(4)
C(55')	11067(9)	1662(11)	3228(9)	75(4)
C(56')	9478(10)	1702(8)	3343(9)	69(4)

Experimentelles) liegen in den Bereichen C–C–C–C 47.4–58.1 und Sn–C–O–C 173.8–179.7°.

Die Koordinationspolyeder der beiden unabhängigen

TABELLE 4 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
C(61)	4486(7)	3592(5)	4201(3)	74(4)
C(62)	3244(12)	3173(10)	4315(7)	77(5)
C(63)	1850(10)	3755(11)	4805(7)	81(4)
C(64)	2112(13)	4047(15)	5451(6)	81(5)
C(65)	3242(12)	4591(11)	5293(6)	72(6)
C(66)	4638(11)	3981(13)	4814(6)	76(5)
C(62')	3164(12)	4284(10)	4035(5)	71(5)
C(63')	2048(12)	4786(9)	4688(7)	81(6)
C(64')	1874(13)	3973(13)	5280(7)	84(7)
C(65')	3265(14)	3328(11)	5471(5)	83(8)
C(66')	4376(13)	2837(9)	4819(5)	76(8)

TABELLE 5. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für  ${}^{\text{c}}\text{Hex}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  (**6**)<sup>a</sup>

Sn(1)–C(11)	214.9(8)	Sn(2)–C(41)	216.2(6)
Sn(1)–C(21)	214.6(9)	Sn(2)–C(51)	215.8(6)
Sn(1)–C(31)	216.3(6)	Sn(2)–C(61)	213.7(6)
Sn(1)–O(1)	229.7(5)	Sn(2)–O(3)	234.7(4)
Sn(1)–O(8 <sup>i</sup> )	234.7(4)	Sn(2)–O(5)	230.7(5)
N(1)–S(1)	157.4(5)	N(2)–S(3)	158.3(6)
N(1)–S(2)	157.8(5)	N(2)–S(4)	157.9(6)
S(1)–O(1)	146.1(5)	S(3)–O(5)	146.0(5)
S(1)–O(2)	143.0(5)	S(3)–O(6)	143.3(5)
S(2)–O(3)	145.4(4)	S(4)–O(7)	144.0(4)
S(2)–O(4)	143.2(4)	S(4)–O(8)	146.7(5)
S(1)–C(1)	174.7(7)	S(3)–C(3)	175.6(7)
S(2)–C(2)	175.4(6)	S(4)–C(4)	176.0(6)
C(11)–Sn(1)–C(21)	120.4(4)	C(41)–Sn(2)–C(51)	120.0(3)
C(11)–Sn(1)–C(31)	120.6(3)	C(41)–Sn(2)–C(61)	120.9(3)
C(21)–Sn(1)–C(31)	118.5(3)	C(51)–Sn(2)–C(61)	119.0(3)
O(1)–Sn(1)–O(8 <sup>i</sup> )	171.6(2)	O(3)–Sn(2)–O(5)	170.2(2)
O(1)–Sn(1)–C(11)	89.3(3)	O(3)–Sn(2)–C(41)	94.2(2)
O(1)–Sn(1)–C(21)	95.7(3)	O(3)–Sn(2)–C(51)	90.4(2)
O(1)–Sn(1)–C(31)	91.9(2)	O(3)–Sn(2)–C(61)	84.6(2)
O(8 <sup>i</sup> )–Sn(1)–C(11)	86.1(3)	O(5)–Sn(2)–C(41)	94.1(2)
O(8 <sup>i</sup> )–Sn(1)–C(21)	92.8(3)	O(5)–Sn(2)–C(51)	89.8(2)
O(8 <sup>i</sup> )–Sn(1)–C(31)	84.3(2)	O(5)–Sn(2)–C(61)	86.7(2)
S(1)–O(1)–Sn(1)	158.0(3)	S(3)–O(5)–Sn(2)	139.9(3)
S(2)–O(3)–Sn(2)	143.9(3)	S(4)–O(8)–Sn(1 <sup>ii</sup> )	132.8(3)
S(1)–N(1)–S(2)	119.6(3)	S(3)–N(2)–S(4)	121.3(3)
O(1)–S(1)–N(1)	105.5(3)	O(5)–S(3)–N(2)	105.1(3)
O(2)–S(1)–N(1)	114.6(3)	O(6)–S(3)–N(2)	114.7(3)
O(3)–S(2)–N(1)	105.2(3)	O(7)–S(4)–N(2)	114.3(3)
O(4)–S(2)–N(1)	114.1(3)	O(8)–S(4)–N(2)	104.5(3)
O(1)–S(1)–O(2)	115.5(3)	O(5)–S(3)–O(6)	115.6(3)
O(3)–S(2)–O(4)	115.3(3)	O(7)–S(4)–O(8)	115.8(3)
C(1)–S(1)–N(1)	108.5(3)	C(3)–S(3)–N(2)	108.2(3)
C(2)–S(2)–N(1)	107.8(3)	C(4)–S(4)–N(2)	108.9(3)
C(1)–S(1)–O(1)	104.9(3)	C(3)–S(3)–O(5)	105.1(3)
C(1)–S(1)–O(2)	107.4(4)	C(3)–S(3)–O(6)	107.6(3)
C(2)–S(2)–O(3)	105.1(3)	C(4)–S(4)–O(7)	107.7(3)
C(2)–S(2)–O(4)	108.8(3)	C(4)–S(4)–O(8)	105.1(3)

<sup>a</sup> Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: (i)  $x - 1$ ,  $y + 1$ ,  $z$ ; (ii)  $x + 1$ ,  $y - 1$ ,  $z$ .

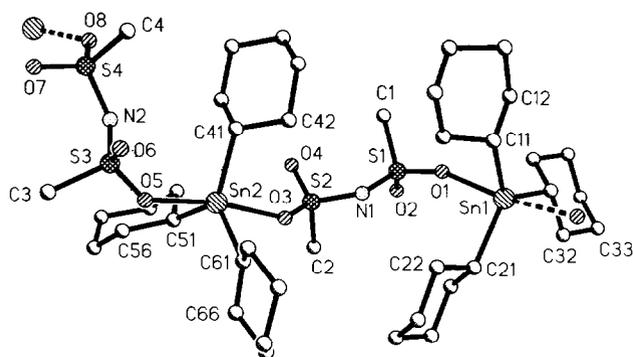


Abb. 3. Die Struktur der Verbindung **6** (ohne H-Atome) im Kristall. Radien sind willkürlich. Nur eine Lage der ungeordneten Cyclohexylringe ist dargestellt. Bindungen zu weiteren asymmetrischen Einheiten (s. Text) sind gebrochen dargestellt.

gen Zinnatome weichen trotz der sperrigen Cyclohexylgruppen nur geringfügig von der idealen trigonalen Bipyramide ab und ähneln damit weitgehend dem in **5**. Die axialen Winkel O–Sn–O betragen 171.6 bzw. 170.2°, die Summen der trigonalen Winkel und die Auslenkungen der Zinnatome aus der jeweiligen  $C_3$ -Ebene 359.5° und 8.5 pm für Sn(1) bzw. 359.9° und 0.1 pm für Sn(2); die O–Sn–C-Winkel an beiden Zinnatomen variieren im Bereich  $90 \pm 6^\circ$ . Die Sn–C-Abstände sind unauffällig (Gesamtmittelwert 215.3 pm), die zwischen 229 und 235 pm liegenden Sn–O-Abstände von ähnlicher Größenordnung wie in **5**. Die Winkel Sn(1)–O–S betragen 132.8 und 158.0°, die Winkel Sn(2)–O–S 139.9 und 143.9°; die letzteren ähneln also eher denen in **1** [3], die ersteren denen in **5** (s. oben). Auch hier sind wie im Anion von **5** die S–O(Sn)-Abstände um 2–3 pm länger als die entsprechenden Abstände der nichtkoordinierenden Sauerstoffatome. Bezüglich der Natur der Sn–O-

Wechselwirkungen sowie der N–S-Abstände und S–N–S-Winkel gilt das im vorstehenden Abschnitt Gesagte.

Unseres Wissens ist **5** das erste Beispiel einer strukturell charakterisierten Tricyclohexylzinn-Verbindung, in welcher  ${}^c\text{Hex}_3\text{Sn}$ -Gruppen mit essentiell planarer  $\text{SnC}_3$ -Geometrie und nahezu ideal trigonal-bipyramidaler Gesamtkonfiguration in eine polymere Kette eingebaut sind [14]. Infolge sterischer Hinderung durch die sperrigen Cyclohexylgruppen neigen Verbindungen des Typs  ${}^c\text{Hex}_3\text{SnX}$ , anders als etwa die  $\text{Me}_3\text{SnX}$ -Analoge, im allgemeinen nicht zur intermolekularen Assoziation. So bestehen die Kristalle der Tricyclohexylzinnhalogenide (X = F, Cl, Br, I) [15,16] und von  ${}^c\text{Hex}_3\text{SnCH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p$  [17] aus monomeren tetraedrischen Einheiten. In einigen Tricyclohexylzinn-carboxylaten mit bekannten Festkörperstrukturen [18–21] wirkt das Anion gegenüber den Zinnatomen als einzähniger O-Ligand, als zweizähniger O,O'-Chelatligand oder als zweizähniger O,O'-Brückenligand; in den letzteren Fällen ist die intermolekulare  $\text{Sn} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkung jedoch relativ schwach, so daß das Zinn lediglich eine in Richtung auf die trigonale Bipyramide deformierte und ergänzte Tetraedergeometrie aufweist. Die lokale Bindungsgeometrie der Zinnatome in **6** ähnelt weitgehend der im monomeren Kation des ionischen Komplexes  $[{}^c\text{Hex}_3\text{Sn}(\text{NCMe})_2]^+\text{SbF}_6^-$  mit N–Sn–N 177.2, C–Sn–C 116.9–122.3, N–Sn–C 87.6–94.1° und Sn–N 237.4 bzw. 247.2 pm [22].

### 3.3. Bis(triphenylzinn)-dimesylamid-hydroxid-Acetonitril (1/2) (**12a**)

Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 6, ausgewählte Bindungsparameter in Tabelle 7 zusammengestellt.

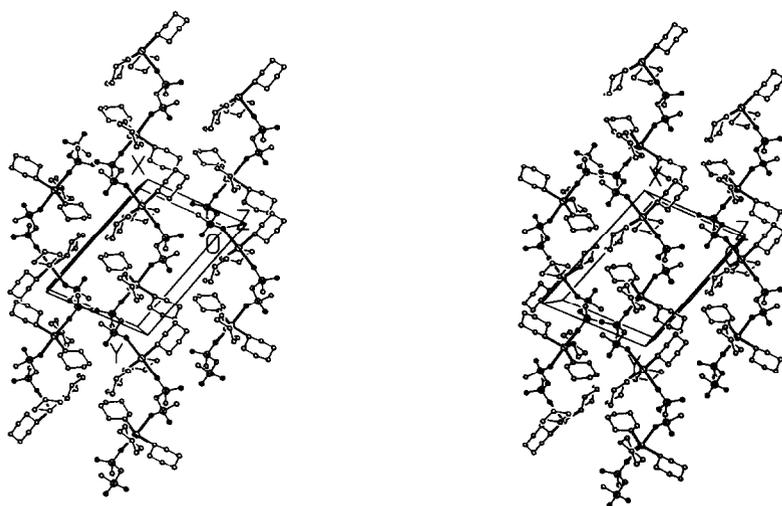


Abb. 4. Stereographisches Packungsdiagramm von Verbindung **6** (ohne H-Atome).

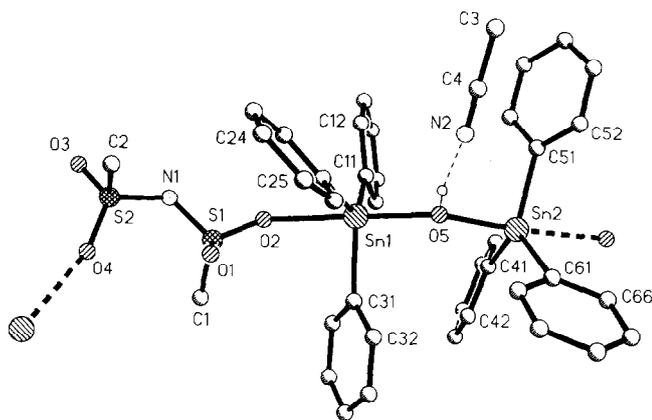


Abb. 5. Die Struktur der Verbindung **12a** (ohne H-Atome, ausgenommen das Hydroxyl-H) im Kristall. Radien sind willkürlich. Bindungen zu weiteren asymmetrischen Einheiten (s. Text) sind gebrochen, die Wasserstoffbrücke zum Acetonitril-Molekül ist gestrichelt dargestellt. Der Symmetriepoperator des Acetonitrils (bezogen auf die Koordinaten in Tab. 6) lautet:  $1 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$ .

Abbildung 5 veranschaulicht die asymmetrische Einheit, Abb. 6 die Kristallpackung. Wie die analoge Verbindung  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{Me}_3\text{SnOH}$  (**13**) [7] besitzt **12a** eine kettenpolymere Struktur. Die Ketten erstrecken sich parallel zur z-Achse. Im großen und ganzen ähneln sich die chemisch äquivalenten Bindungsabstände und -winkel innerhalb der Ketten von **12a** und **13** weitgehend; bezüglich einer detaillierteren Diskussion sei daher auf Lit. 7 verwiesen.

Durch Koordination mit alternierend angeordneten  $\mu$ -O(H)-Gruppen und ( $\alpha$ -O, $\omega$ -O)-verbrückenden Dimesylamid-Anionen erreichen die unabhängigen Zinnatome Sn(1) und Sn(2) jeweils eine verzerrte trigonalbipyramidale Bindungsgeometrie. Die axialen Winkel O–Sn–O betragen  $179.1^\circ$  für Sn(1) und  $175.0^\circ$  für

Sn(2). Die Summen der C–Sn–C-Winkel und die Auslenkungen der Zinnatome aus der jeweiligen  $\text{C}_3$ -Ebene in Richtung auf die  $\mu$ -O(H)-Gruppe belaufen sich auf  $357.2^\circ$  und  $20.5 \text{ pm}$  für Sn(1),  $356.5^\circ$  und  $23.1 \text{ pm}$  für Sn(2). Die Winkel C–Sn–O(H) sind generell größer, die C–Sn–O(S)-Winkel generell kleiner als der Idealwert von  $90^\circ$ . Demnach ist die  $\text{SnC}_3\text{O(H)}$ -Teilstruktur an beiden Zinnatomen, ganz ähnlich wie bei **13**, in Richtung einer tetraedrischen Geometrie deformiert. Die Sn–O(H)-Abstände von  $213.6$  und  $212.1 \text{ pm}$  entsprechen der Summe der Kovalenzradien ( $214 \text{ pm}$  [12]), während die Sn–O(S)-Abstände mit  $244.0$  und  $259.0 \text{ pm}$  erheblich größer sind. Die ersteren unterscheiden sich praktisch nicht von den entsprechenden Abständen in **13** ( $211.8$  und  $212.6 \text{ pm}$ ). Hingegen sind die Sn–O(S)-Abstände in **12a** (Mittelwert  $251.5 \text{ pm}$ ) signifikant kürzer als die in **13** ( $253.3$  und  $268.2 \text{ pm}$ , Mittelwert  $260.8 \text{ pm}$ ). Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Strukturen betrifft die Sn–O–S-Winkel, die in **12a**  $132.5$  und  $155.0^\circ$ , in **13**  $123.9$  und  $139.8^\circ$  betragen.

Das eine der beiden Acetonitril-Moleküle ist über eine Wasserstoffbrücke mit den folgenden Parametern an die  $\mu$ -O(H)-Gruppe gebunden (N bei  $1 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$ ): O(5)  $\cdots$  N(2)  $278.9(4)$ , H  $\cdots$  N(2)  $195(2) \text{ pm}$ , O(5)–H  $\cdots$  N(2)  $170(5)^\circ$ . Das zweite MeCN-Molekül ist ohne stärkere bindende Wechselwirkungen in einen Packungshohlraum eingelagert. Seine kürzesten Abstände zu Atomen der polymeren Ketten sind C(5)  $\cdots$  O(1)  $332$ , C(6)  $\cdots$  C(32)  $345$  und N(3)  $\cdots$  C(44) ( $1 - x, -0.5 + y, 1.5 - z$ )  $364 \text{ pm}$ .

#### 4. Experimenteller Teil

Die Triorganozinnchloride und -hydroxide wurden käuflich erworben oder nach Standardverfahren

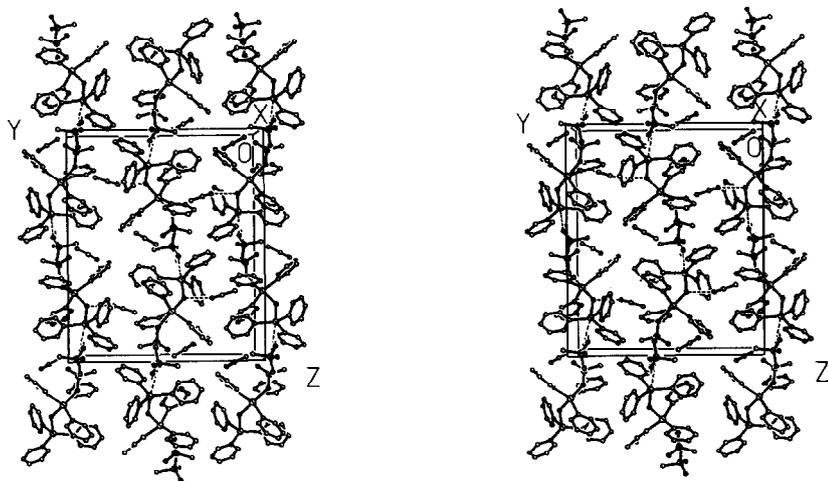


Abb. 6. Stereographisches Packungsdiagramm von Verbindung **12a** (ohne H-Atome).

TABELLE 6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **12a**.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Sn(1)	7957.3(2)	4687.50(10)	7893.63(8)	20.36(9)
Sn(2)	5673.3(2)	4124.71(10)	6511.27(8)	20.84(9)
S(1)	9334.5(8)	5495.9(4)	9214.8(3)	22.5(3)
S(2)	11384.6(7)	5471.9(4)	10037.2(3)	23.3(3)
N(1)	10872(3)	5584.8(15)	9370.6(11)	25.6(13)
O(1)	8654(2)	4941.9(13)	9541.4(9)	31.5(12)
O(2)	9284(2)	5432.6(11)	8562.4(8)	26.1(10)
O(3)	12733(2)	5736.2(13)	10066.0(10)	33.9(11)
O(4)	10472(2)	5779.2(12)	10476.7(8)	25.3(11)
O(5)	6770(2)	4035.5(11)	7318.4(9)	23.3(11)
H(05)	7069(50)	3613(14)	7348(23)	74(17)
C(1)	8554(4)	6312(2)	9387(2)	37(2)
C(2)	11432(3)	4546(2)	10158.1(15)	32(2)
C(11)	9191(3)	5166(2)	7235.3(12)	24.1(14)
C(12)	10407(3)	4866(2)	7060(2)	35(2)
C(13)	11226(4)	5211(2)	6655(2)	49(2)
C(14)	10851(4)	5865(2)	6427(2)	50(2)
C(15)	9644(4)	6167(2)	6586(2)	43(2)
C(16)	8818(3)	5814(2)	6981.9(14)	31(2)
C(21)	8627(3)	3818(2)	8427.9(14)	27(2)
C(22)	9966(4)	3744(2)	8579(2)	35(2)
C(23)	10357(5)	3223(2)	8992(2)	49(3)
C(24)	9419(6)	2790(2)	9252(2)	54(4)
C(25)	8088(6)	2852(2)	9098(2)	53(3)
C(26)	7695(4)	3363(2)	8688(2)	38(2)
C(31)	6304(3)	5297(2)	8195.8(12)	23.2(15)
C(32)	5129(3)	4964(2)	8377.1(15)	34(2)
C(33)	4083(4)	5360(2)	8612(2)	44(2)
C(34)	4186(4)	6094(2)	8661(2)	46(2)
C(35)	5323(4)	6430(2)	8461(2)	40(2)
C(36)	6378(3)	6035(2)	8235.4(14)	30(2)
C(41)	5636(3)	5254.5(15)	6440.9(11)	21.6(13)
C(42)	4874(4)	5684(2)	6817(2)	34(2)
C(43)	4809(5)	6415(2)	6732(2)	49(3)
C(44)	5504(5)	6728(2)	6265(2)	50(3)
C(45)	6261(4)	6311(2)	5887(2)	42(2)
C(46)	6320(4)	5580(2)	5972.8(15)	31(2)
C(51)	7113(3)	3572(2)	5991.8(12)	22.7(14)
C(52)	6848(4)	2884(2)	5784.3(14)	28(2)
C(53)	7783(4)	2515(2)	5445.1(15)	41(3)
C(54)	8984(4)	2837(2)	5307(2)	46(2)
C(55)	9265(4)	3510(2)	5511(2)	45(2)
C(56)	8344(3)	3877(2)	5855(2)	34(2)
C(61)	3959(3)	3551(2)	6824.2(14)	23.2(15)
C(62)	3941(4)	3324(2)	7418(2)	36(2)
C(63)	2837(4)	2977(2)	7652(2)	43(2)
C(64)	1746(3)	2849(2)	7304(2)	36(2)
C(65)	1749(4)	3058(2)	6715(2)	37(2)
C(66)	2854(3)	3407(2)	6476(2)	34(2)
C(3)	1194(5)	6486(2)	8016(2)	60(3)
C(4)	1927(4)	7108(2)	7827.1(15)	36(2)
N(2)	2488(4)	7600(2)	7689(2)	53(3)
C(5)	5547(5)	4502(3)	9904(2)	64(3)
C(6)	4801(4)	3917(3)	9636(2)	46(2)
N(3)	4204(5)	3477(2)	9425(2)	68(3)

TABELLE 7. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) für  $\text{Ph}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{Ph}_3\text{SnOH} \cdot 2\text{MeCN}$  (**12a**)<sup>a</sup>

Sn(2)–C(41)	212.2(3)	S(1)–N(1)	158.8(3)
Sn(2)–C(51)	212.2(3)	S(1)–O(1)	144.0(2)
Sn(2)–C(61)	214.4(3)	S(1)–O(2)	146.6(2)
Sn(2)–O(5)	212.1(2)	S(1)–C(1)	176.0(4)
Sn(2)–O(4 <sup>i</sup> )	259.0(2)	S(2)–N(1)	159.2(3)
Sn(1)–C(11)	212.1(3)	S(2)–O(3)	144.1(2)
Sn(1)–C(21)	212.9(3)	S(2)–O(4)	146.1(2)
Sn(1)–C(31)	212.3(3)	S(2)–C(2)	175.7(3)
Sn(1)–O(5)	213.6(2)	C(3)–C(4)	144.1(5)
Sn(1)–O(2)	244.0(2)	C(4)–N(2)	112.3(5)
		C(5)–C(6)	145.4(7)
		C(6)–N(3)	112.3(6)
C(41)–Sn(2)–C(51)	117.24(11)	Sn(1)–O(5)–Sn(2)	139.17(11)
C(41)–Sn(2)–C(61)	120.68(12)	Sn(1)–O(2)–S(1)	132.52(13)
C(51)–Sn(2)–C(61)	118.60(12)	Sn(2 <sup>ii</sup> )–O(4)–S(2)	154.99(13)
O(5)–Sn(2)–O(4 <sup>i</sup> )	175.02(7)	S(1)–N(1)–S(2)	120.3(2)
O(5)–Sn(2)–C(41)	98.67(9)	O(1)–S(1)–O(2)	115.53(13)
O(5)–Sn(2)–C(51)	94.36(10)	O(1)–S(1)–C(1)	107.7(2)
O(5)–Sn(2)–C(61)	95.60(10)	O(2)–S(1)–C(1)	105.9(2)
O(4 <sup>i</sup> )–Sn(2)–C(41)	81.76(9)	C(1)–S(1)–N(1)	106.9(2)
O(4 <sup>i</sup> )–Sn(2)–C(51)	81.09(9)	O(1)–S(1)–N(1)	115.02(14)
O(4 <sup>i</sup> )–Sn(2)–C(61)	88.39(10)	O(2)–S(1)–N(1)	105.09(13)
C(11)–Sn(1)–C(21)	121.99(13)	O(3)–S(2)–O(4)	114.94(14)
C(11)–Sn(1)–C(31)	116.64(12)	O(3)–S(2)–C(2)	107.9(2)
C(21)–Sn(1)–C(31)	118.60(12)	O(4)–S(2)–C(2)	107.6(2)
O(5)–Sn(1)–O(2)	179.08(8)	C(2)–S(2)–N(1)	106.5(2)
O(5)–Sn(1)–C(11)	98.47(10)	O(3)–S(2)–N(1)	107.39(14)
O(5)–Sn(1)–C(21)	94.37(11)	O(4)–S(2)–N(1)	112.12(13)
O(5)–Sn(1)–C(31)	93.74(10)	C(3)–C(4)–N(2)	178.6(4)
O(2)–Sn(1)–C(11)	82.35(9)	C(5)–C(6)–N(3)	178.4(5)
O(2)–Sn(1)–C(21)	85.51(10)		
O(2)–Sn(1)–C(31)	85.53(10)		

<sup>a</sup> Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: (i)  $-x + 1.5, -y + 1, z - 0.5$ ; (ii)  $-x + 1.5, -y + 1, z + 0.5$ .

#### 4.1. Darstellung der Verbindungen

##### 4.1.1. Triethylzinn(IV)-dimesylamid (3)

Zu einer Lösung von  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  (20.62 g, 73.63 mmol) in MeCN (250 ml) tropft man eine Lösung von  $\text{Et}_3\text{SnCl}$  (17.77 g, 73.63 mmol) in MeCN (100 ml). Zur vollständigen  $\text{AgCl}$ -Abscheidung ist viertägiges Rühren bei 20°C erforderlich. Nach Abziehen des Solvens bleibt ein farbloses Öl zurück, das durch Digerieren mit  $\text{Et}_2\text{O}$  zur Kristallisation gebracht wird. Das Rohprodukt wird aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert und bei 20°C/1 hPa getrocknet. Ausbeute 19.2 g (69%); Fp. 78–80°C. Die farblosen, stechend riechenden Kristalle sind äußerst hygroskopisch und zerfließen an der Luft zu einem farblosen Öl. Löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Aceton, MeCN, unlöslich in  $\text{Et}_2\text{O}$  und Petrolether.

$\delta(\text{H})$  (60 MHz;  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{TMS}$ ): 1.33 (15 H, Pseudosingulett, EtSn); 2.97 (6 H, s, MeS). Elementaranalyse: Gef.: C, 25.26; H, 5.64; N, 3.66; S, 16.52.  $\text{C}_3\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Sn}$  (378.11) ber.: C, 25.41; H, 5.60; N, 3.71; S, 16.96%.

hergestellt. Zur Darstellung der Disulfonylamine und ihrer Silbersalze siehe Lit. 23 und die dort zitierten Stellen.

#### 4.1.2. Tri-*n*-butylzinn(IV)-dimesylamid (4)

Zur Lösung von  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  (10.33 g, 36.9 mmol) in MeCN (100 ml) tropft man frisch destilliertes  ${}^n\text{Bu}_3\text{SnCl}$  (12.0 g, 36.9 mmol). Nach sieben Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird  $\text{AgCl}$  abfiltriert und das Solvens abgezogen. Das zurückbleibende farblose Öl wurde auf  $-90^\circ\text{C}$  abgekühlt, im Verlauf von 10 h auf  $-25^\circ\text{C}$  erwärmt und bei  $-15^\circ\text{C}$  im Kühlschrank gelagert. Nach drei Tagen waren klare Kristalle entstanden; Fp.  $-3^\circ\text{C}$ .

$\delta(\text{H})$  (60 MHz;  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{TMS}$ ): 0.60–1.77 (27 H,  ${}^n\text{BuSn}$ ); 2.97 (6 H, s, MeS). Elementaranalyse: Gef.: C, 37.33; H, 7.18; N, 3.04; S, 13.87.  $\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Sn}$  (462.26) ber.: C, 36.38; H, 7.20; N, 3.03; S, 13.87%.

#### 4.1.3. Triphenylzinn(IV)-dimesylamid (5)

(a)  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  (2.74 g, 7.11 mmol) wird in MeCN (60 ml) gelöst und bei Raumtemperatur zur Lösung von  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  (1.99 g, 7.11 mmol) in MeCN (60 ml) getropft. Es wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, das  $\text{AgCl}$  abfiltriert, das Solvens abgezogen und der feste Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 2.71 g (73%); Fp.  $248^\circ\text{C}$ ; klare, an der Luft beständige Kristalle; gut löslich in Wasser, MeCN und Benzol, mäßig löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , unlöslich in Petrolether.

$\delta(\text{H})$  (60 MHz;  $\text{D}_2\text{O}/\text{TMS ext.}$ ): 2.93 (6 H, s, MeS); 7.13–7.83 (15 H, PhSn). Elementaranalyse: Gef.: C, 46.07; H, 4.08; N, 2.63; S, 12.10.  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Sn}$  (522.24) ber.: C, 46.00; H, 4.05; N, 2.68; S, 12.28%.

(b)  $\text{Ph}_3\text{SnOH}$  (1.50 g, 4.09 mmol) wird in Aceton (30 ml) suspendiert und bei Raumtemperatur unter Rühren mit einer Lösung von  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  (0.71 g, 4.09 mmol) in Aceton (20 ml) versetzt. Es entsteht sofort eine klare Lösung. Nach Abziehen des Acetons bleibt ein farbloses Öl zurück. Dieses wird im Feinvakuum über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  von anhaftendem Solvens und dem Koprodukt Wasser befreit. Dabei schäumt das Öl auf und erstarrt nach einigen Stunden zu einem farblosen Festkörper, der aus heißem MeCN/Toluol (1/3) umkristallisiert wird. Ausbeute 2.03 g (95%); Fp.  $242\text{--}247^\circ\text{C}$ ;  ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wie unter (a); Elementaranalyse befriedigend.

#### 4.1.4. Tricyclohexylzinn(IV)-dimesylamid (6)

Zu einer auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmten Suspension von  ${}^c\text{Hex}_3\text{SnOH}$  (30.02 g, 77.94 mmol) in Wasser (250 ml) wird unter Rühren eine Lösung von  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  (13.50 g, 77.94 mmol) in Wasser (200 ml) getropft. Nach 1 h wird das Wasser aus der klaren Lösung abgezogen und der Rückstand aus heißem MeCN umkristallisiert. Ausbeute 38.2 g (91%); Fp.  $168\text{--}170^\circ\text{C}$ ; farblose Kristalle; gut löslich in DMSO und MeCN bei erhöhter Temperatur, mäßig löslich in Toluol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , unlöslich in  $\text{CCl}_4$  und Petrolether.

$\delta(\text{H})$  (200 MHz;  $\text{CCl}_4/\text{DMSO-}d_6$ ): 1.20–1.95 (33 H,  ${}^c\text{HexSn}$ ); 2.70 (6 H, s, MeS). Elementaranalyse: Gef.: C, 44.55; H, 7.49; N, 2.52; S, 11.49.  $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Sn}$  (540.38) ber.: C, 44.45; H, 7.27; N, 2.59; S, 11.87%.

#### 4.1.5. Trimethylzinn(IV)-di(4-chlorbenzolsulfonyl)amid (7)

(a)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  (1.02 g, 5.14 mmol) in MeCN (20 ml) wird zu  $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2$  (2.43 g, 5.14 mmol) in MeCN (50 ml) getropft. Nach 3 h bei  $50^\circ\text{C}$  bzw. nach 3 Tagen bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet.  $\text{AgCl}$  wird abfiltriert, MeCN abgezogen und der Rückstand aus MeCN bei Temperaturen unter  $50^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Ausbeute 1.19 g (44%); Fp.  $192^\circ\text{C}$ ; farbloser Festkörper.

$\delta(\text{H})$  (60 MHz;  $\text{D}_2\text{O}/\text{TMS ext.}$ ): 0.57 (9 H, s, MeSn); 6.70–7.25 (8 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). Elementaranalyse: Gef.: C, 34.07; H, 3.28; Cl, 13.56; N, 2.64; S, 12.06.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{S}_2\text{Sn}$  (529.06) ber.: C, 34.05; H, 3.24; Cl, 13.40; N, 2.65; S, 12.12%.

(b) Zu einer Suspension von  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2$  (1.65 g, 4.51 mmol) in MeCN (20 ml) tropft man bei  $45^\circ\text{C}$  langsam und unter Rühren eine Lösung von  $\text{Me}_3\text{SnOH}$  (0.81 g, 4.51 mmol) in MeCN (15 ml). Es entsteht eine klare Lösung. Nach Abtreiben des Lösemittels bleibt ein farbloser Feststoff zurück, der bei 1 hPa über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  von anhaftendem Wasser befreit und dann aus Toluol/MeCN (2/1) umkristallisiert wird. Ausbeute 1.98 g (83%); Fp.  $182\text{--}187^\circ\text{C}$ .

$\delta(\text{H})$  (200 MHz;  $\text{CCl}_4/\text{DMSO-}d_6$ ): 0.54 (9 H, s,  ${}^2J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn})$  69 Hz,  ${}^2J(^1\text{H-}^{117}\text{Sn})$  66 Hz, MeSn); 7.36–7.63 (8 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). Elementaranalyse der Erwartung entsprechend.

#### 4.1.6. Trimethylzinn(IV)-1,1,3,3-tetraoxo-1,3,2-benzodithiazolid (8)

Zur Lösung des entsprechenden Silberdithiazolids (2.00 g, 6.13 mmol) in MeCN (25 ml) tropft man eine Lösung von  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  (1.22 g, 6.13 mmol) in MeCN (15 ml). Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird  $\text{AgCl}$  abfiltriert, das Lösemittel abgezogen, der Rückstand aus Toluol/MeCN (2/1) umkristallisiert und das Produkt im Vakuum über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. Ausbeute 1.78 g (76%); Fp.  $101^\circ\text{C}$ ; farbloser, feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff; gut löslich in MeCN, mäßig in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Toluol, unlöslich in Petrolether.

$\delta(\text{H})$  (200 MHz;  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 0.53 (9 H, s, MeSn); 7.68 (4 H, s,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). Elementaranalyse: Gef.: C, 28.25; H, 3.33; N, 3.72.  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Sn}$  (382.05) ber.: C, 28.29; H, 3.43; N, 3.67%.

#### 4.1.7. Trimethylzinn(IV)-1,1,3,3-tetraoxo-1,3,2-benzodithiazolid-Wasser (1/1) (8a)

Lösungen von  $\text{Me}_3\text{SnOH}$  (1.88 g, 10.4 mmol) und des Dithiazols (2.28 g, 10.4 mmol) in EtOH (je 25 ml)

werden vereinigt. Das Lösemittel wird abgezogen, das zurückbleibende bräunliche Öl in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, die Lösung mit Petrolether überschichtet und bei  $-15^\circ\text{C}$  zur Kristallisation belassen. Ausbeute 2.80 g (67%); Fp.  $85\text{--}89^\circ\text{C}$ ; farbloser, blättriger, luftbeständiger Feststoff; gut löslich in Wasser, EtOH und MeCN, mäßig in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Toluol, unlöslich in Petrolether.

$\delta(\text{H})$  (200 MHz;  $\text{CCl}_4/\text{DMSO-}d_6$ ): 0.53 (9 H, s,  $^2J(^1\text{H}\text{--}^{119}\text{Sn})$  69 Hz,  $^2J(^1\text{H}\text{--}^{117}\text{Sn})$  66 Hz, MeSn); 3.52 (2 H, s,  $\text{H}_2\text{O}$ ); 7.64–7.70 (4 H, s,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). Elementaranalyse: Gef.: C, 27.04; H, 3.77; N, 3.38; S, 16.21.  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_5\text{S}_2\text{Sn}$  (400.07) ber.: C, 27.02; H, 3.78; N, 3.50; S, 16.03%.

#### 4.1.8. Diaquatrimethylzinn(IV)-dimesylamid (9)

(a) Zu einer Suspension von **1** (2.32 g, 6.90 mmol) in absolut wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 ml) tropft man unter Rühren zwei Äquivalente Wasser (0.25 ml, 13.8 mmol), wodurch eine klare Lösung entsteht. Das Lösemittel wird abgezogen und der Rückstand aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1/1) umkristallisiert. Die farblosen Kristalle werden eine kurze Zeit bei Raumtemperatur im Feinvakuum getrocknet; längere Vakuumbehandlung führt zu Wasserverlust. Ausbeute 2.39 g (93%); Fp.  $68\text{--}70^\circ\text{C}$ .

$\delta(\text{H})$  (200 MHz;  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 0.59 (9 H, s, MeSn); 3.00 (6 H, s, MeS); 3.69 (4 H, s,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Elementaranalyse: Gef.: C, 15.76; H, 5.03; N, 3.79; S, 17.30.  $\text{C}_5\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{S}_2\text{Sn}$  (372.06) ber.: C, 16.14; H, 5.15; N, 3.77; S, 17.24%.

(b) Zu einer Lösung von **1** (1.15 g, 3.42 mmol) in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 ml) werden bei  $40^\circ\text{C}$  zwei Äquivalente Wasser (0.123 g, 6.84 mmol) gegeben. Aus der auf 10 ml eingeeengten Lösung kristallisiert **9** bei  $-15^\circ\text{C}$  aus.

$\delta(\text{H})$  (60 MHz;  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{TMS ext.}$ ): 0.60 (9 H, s,  $^2J(^1\text{H}\text{--}^{119}\text{Sn})$  64 Hz, MeSn); 2.93 (6 H, s, MeS); 3.76 (4 H, s,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Elementaranalyse: Gef.: C, 15.94; H, 5.15; N, 3.73; S, 17.58%; ber. Werte siehe oben.

#### 4.1.9. Triethylzinn(IV)-dimesylamid-Dimethylsulfoxid (1/2) (11)

Zu einer Suspension von **3** (1.28 g, 3.39 mmol) in  $\text{CCl}_4$  (40 ml) tropft man in der Siedehitze zwei Äquivalente DMSO (0.53 g, 6.78 mmol) in  $\text{CCl}_4$  (10 ml). Es wird 2 h zum Rückfluß erhitzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Das Addukt **11** kristallisiert im Verlauf von 2 Wochen bei  $-15^\circ\text{C}$  aus. Ausbeute 1.05 g (58%); Fp.  $67\text{--}70^\circ\text{C}$ ; farblose, an der Luft zerfließende Kristalle; löslich in MeCN und MeOH, wenig löslich in  $\text{CCl}_4$ .

$\delta(\text{H})$  (60 MHz;  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{TMS}$ ): 1.23 (15 H, Pseudosingulett, EtSn); 2.58 (12 H, s, DMSO); 2.80 (6 H, s, MeS). Elementaranalyse: Gef.: C, 26.93; H, 6.61; N,

2.45.  $\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{NO}_6\text{S}_4\text{Sn}$  (534.37) ber.: C, 26.97; H, 6.22; N, 2.62%.

#### 4.1.10. Bis[triphenylzinn(IV)]-dimesylamid-hydroxid-Acetonitril (1/1) (12b)

Lösungen äquimolarer Mengen **5** (1.00 g, 1.91 mmol) und  $\text{Ph}_3\text{SnOH}$  (0.70 g, 1.91 mmol) in EtOH (je 20 ml) werden unter Rühren bei Raumtemperatur vereinigt. Das Lösemittel wird abgezogen, das zurückbleibende farblose Öl mit Petrolether digeriert und der entstandene Feststoff aus MeCN umkristallisiert. Die Kristalle werden im Feinvakuum über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. Ausbeute 1.29 g (73%); Fp.  $85\text{--}90^\circ\text{C}$ ; farbloser, luftbeständiger Feststoff; gut löslich in Wasser und MeCN, mäßig löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Toluol, unlöslich in Petrolether.

$\delta(\text{H})$  (200 MHz;  $\text{CCl}_4/\text{DMSO-}d_6$ ): 2.05 (3 H, s, MeCN); 2.70 (6 H, s, MeS); 7.30–7.80 (30 H, PhSn);  $\delta(\text{OH})$  nicht beobachtet. Elementaranalyse: Gef.: C, 51.63; H, 4.32; N, 2.90.  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2\text{Sn}_2$  (930.32) ber.: C, 51.64; H, 4.33; N, 3.01%.

#### 4.2. Kristallstrukturanalysen

Die Einkristalle von **5** (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether), **6** bzw. **12a** (beide aus MeCN) wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens R3 mit LT-2-Tiefemperaturzusatz) gebracht. Es wurde im  $\omega$ -Scan-Modus mit monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  71.073 pm) gemessen. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von ca. 50 Reflexen im  $2\theta$ -Bereich  $20\text{--}23^\circ$  verfeinert. Absorptionskorrekturen wurden mittels  $\psi$ -Scans durchgeführt.

Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf  $F^2$  verfeinert (Programm: SHELXL-93). Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell (bzw. mit starren Methylgruppen) berücksichtigt. Die Gewichtsschemata waren von der Form  $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ , wobei  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ .

Besondere Einzelheiten der Verfeinerungen: Bei **5** und **12a** wurde die absolute Struktur mit der  $x$ -Methode [24] bestimmt; dies deutete darauf hin, daß **5** enantiomer verzwilligt war. Bei **6** waren die Cyclohexylringe C(51)–C(56) und C(61)–C(66) über zwei alternative Lagen ungeordnet. Bei **12a** wurde das Hydroxyl-H unter der Bedingung O–H =  $87 \pm 2$  pm verfeinert.

Weitere Einzelheiten (H-Atom-Koordinaten, vollständige Bindungslängen und -winkel, Thermalparameter, Strukturaktoren) 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 Hinterlegungsnummern CSD-400271 (5), CSD-400272 (6) bzw. CSD-400270 (12a) angefordert werden.

### Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln, Herrn A. Weinkauff für technische Assistenz bei den Röntgenstrukturanalysen.

### Literatur

- 1 A. Blaschette, F. Safari, K.-H. Nagel und P.G. Jones, *Z. Naturforsch., Teil B*, **48** (1993) 1355.
- 2 Blaschette und E. Wieland, *Chem.-Ztg.*, **107** (1983) 208.
- 3 A. Blaschette, D. Schomburg und E. Wieland, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **566** (1988) 103.
- 4 A. Blaschette, E. Wieland, D. Schomburg und M. Adelhelm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **533** (1986) 7.
- 5 A. Blaschette, I. Hippel, J. Krahl, E. Wieland, P.G. Jones und A. Sebald, *J. Organomet. Chem.*, **437** (1992) 279.
- 6 A. Blaschette, D. Schomburg und E. Wieland, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **571** (1989) 75.
- 7 A. Blaschette, E. Wieland, P.G. Jones und I. Hippel, *J. Organomet. Chem.*, **445** (1993) 55.
- 8 L.E. Khoo, X.-M. Chen und T.C.W. Mak, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47** (1991) 2647.
- 9 S.W. Ng, V.G.K. Das, Z.-Y. Zhou und T.C.W. Mak, *J. Organomet. Chem.*, **424** (1992) 133.
- 10 D. Tudela, E. Gutiérrez-Puebla und A. Monge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 1069.
- 11 V. Chandrasekhar, M.G. Muralidhara, K.R.J. Thomas und E.R.T. Tiekink, *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 4707.
- 12 I. Omae, *Organotin Chemistry. J. Organomet. Chem. Libr.*, **21** (1989) 238.
- 13 A. Blaschette, T. Hamann, A. Michalides und P.G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, **456** (1993) 49.
- 14 *Cambridge Structural Database*, 27. Januar 1993.
- 15 S. Calogero, P. Ganis, V. Peruzzo und G. Tagliavini, *J. Organomet. Chem.*, **179** (1979) 145.
- 16 S. Calogero, P. Ganis, V. Peruzzo, G. Tagliavini und G. Valle, *J. Organomet. Chem.*, **220** (1981) 11.
- 17 P.J. Cox, S.M.S.V. Doidge-Harrison, I.W. Nowell, R.A. Howie, A.P. Randall und J.L. Wardell, *Inorg. Chim. Acta*, **172** (1990) 225.
- 18 N.W. Alcock und R.E. Timms, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1876.
- 19 S. Calogero, P. Ganis, V. Peruzzo und G. Tagliavini, *J. Organomet. Chem.*, **191** (1980) 381.
- 20 K.C. Molloy, T.G. Purcell, E. Hahn, H. Schumann und J.J. Zuckerman, *Organometallics*, **5** (1986) 85.
- 21 R. Wang, H. Wang, X. Yao, Q. Xie, M. Wang und L. Chen., *Huaxue Xuebao*, **47** (1989) 209; *Chem. Abstr.*, **111** (1989) 48 570.
- 22 W.A. Nugent, R.J.M. McKinney und R.L. Harlow, *Organometallics*, **3** (1984) 1315.
- 23 A. Blaschette, P.G. Jones, T. Hamann, M. Naveke, D. Schomburg, H.K. Cammenga, M. Epple und I. Steppuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619** (1993) 912.
- 24 H.D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 876.