

Elementorganisch substituierte Ammonium-Salze. Die Kristallstrukturen von $[\text{HN}(\text{SnMe}_3)_3]\text{I}$, $[\text{H}_2\text{N}(\text{SnMe}_3)_2][\text{SnMe}_3\text{Cl}_2]$ und $[\text{N}(\text{AsMe}_3)_2]\text{Br}$

R. Hillwig, K. Harms, K. Dehnicke*

Marburg, Fachbereich Chemie der Universität

U. Müller

Kassel, Fachbereich Biologie/Chemie der Universität/GH

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1996.

Professor Joachim Strähle zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Das stannylerte Ammonium-Salz $[\text{HN}(\text{SnMe}_3)_3]\text{I}$ (**1**) entsteht aus $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ und ISnMe_3 in n-Hexan, während $[\text{H}_2\text{N}(\text{SnMe}_3)_2][\text{SnMe}_3\text{Cl}_2]$ (**2**) als Nebenprodukt bei der Umsetzung von $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ mit Galliumtrichlorid in CCl_4 gebildet wird. $[\text{N}(\text{AsMe}_3)_2]\text{Br}$ (**3**) mit fünfwertigem Arsen wird durch Reaktion von AsMe_3Br_2 mit $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ in Diethylether synthetisiert. **1–3** werden durch ihre IR-Spektren und durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert.

1: Raumgruppe $P2_13$, $Z = 8$; Gitterabmessungen bei -50°C : $a = b = c = 1558,7$ pm. Die Struktur besteht aus zwei

symmetrieunabhängigen Ionenpaaren mit $\text{N-H}\cdots\text{I}$ -Wasserstoffbrücken-Kontakten.

2: Raumgruppe $Pca2_1$, $Z = 4$; Gitterabmessungen bei -60°C : $a = 1373,2$; $b = 762,2$; $c = 1951,5$ pm. Die Struktur besteht aus $[\text{H}_2\text{N}(\text{SnMe}_3)_2]^+$ - und $[\text{SnMe}_3\text{Cl}_2]^-$ -Ionen, die über interionische $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte zu Ketten assoziiert sind.

3: Raumgruppe $I4_1/a$, $Z = 8$; Gitterabmessungen bei -50°C : $a = b = 826,3$; $c = 3490,9$ pm. **3** besteht aus Bromidionen und Kationen $[\text{N}(\text{AsMe}_3)_2]^+$ mit kurzen AsN-Abständen von 175,1 pm bei einem AsNAs-Bindungswinkel von $122,1^\circ$.

Organoelement Substituted Ammonia Salts. Crystal Structures of $[\text{HN}(\text{SnMe}_3)_3]\text{I}$, $[\text{H}_2\text{N}(\text{SnMe}_3)_2][\text{SnMe}_3\text{Cl}_2]$, and $[\text{N}(\text{AsMe}_3)_2]\text{Br}$

Abstract. The stannylated ammonium salt $[\text{HN}(\text{SnMe}_3)_3]\text{I}$ (**1**) originates from $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ and ISnMe_3 in n-hexane, while $[\text{H}_2\text{N}(\text{SnMe}_3)_2][\text{SnMe}_3\text{Cl}_2]$ (**2**) is formed as a by-product by the conversion of $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ with Gallium(III)chloride in CCl_4 . The complex $[\text{N}(\text{AsMe}_3)_2]\text{Br}$ (**3**) with pentavalent arsenic is synthesized by reaction of AsMe_3Br_2 with $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ in diethyl ether. **1–3** were characterized by IR spectroscopy and by crystal structure analyses.

1: Space group $P2_13$, $Z = 8$; lattice dimensions at -50°C : $a = b = c = 1558.7$ pm. The structure consists of two symmetry independent ion pairs with $\text{N-H}\cdots\text{I}$ hydrogen bridge contacts.

2: Space group $Pca2_1$, $Z = 4$; lattice dimensions at -60°C : $a = 1373.2$, $b = 762.2$, $c = 1951.5$ pm. The structure consists of $[\text{H}_2\text{N}(\text{SnMe}_3)_2]^+$ and $[\text{SnMe}_3\text{Cl}_2]^-$ ions, which are associated to chains via interionic $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ contacts.

3: Space group $I4_1/a$, $Z = 8$; lattice dimensions at -50°C : $a = b = 826.3$, $c = 3490.9$ pm. **3** consists of bromide ions and cations $[\text{N}(\text{AsMe}_3)_2]^+$ with short AsN distances of 175.1 pm along with an AsNAs bond angle of 122.1° .

Keywords: Organoelement Substituted Ammonia Salts; Syntheses; Crystal Structures; IR spectra

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. K. Dehnicke
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
D-35032 Marburg

1 Einleitung

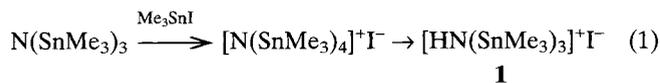
Stannylierte Amide vom Typ $\text{R}_3\text{Sn}(\text{NHR})$, $\text{R}_3\text{Sn}(\text{NR}_2)$ sowie $\text{R}_2\text{Sn}(\text{NHR})_2$ und $\text{R}_2\text{Sn}(\text{NR}_2)_2$ sind ebenso in großer Zahl bekannt [1] wie die Bis(stannyl)verbin-

dungen $R_3SnNHSnR_3$ mit $R = Me, Et, Pr, i-Pr$ u. a. [2]. Dagegen ist das Amino-Derivat R_3Sn-NH_2 nur mit dem sterisch anspruchsvollen *t*-Bu-Rest zugänglich [3]. Stannylierte Ammonium-Salze wurden unseres Wissens bisher nicht beschrieben. Wir berichten hier über den Zugang und die Kristallstrukturen von Salzen mit den Kationen $[HN(SnMe_3)_3]^+$ und $[H_2N(SnMe_3)_2]^+$, denen wir bei verschiedenen Nitriderungsreaktionen mit Tris(trimethylstannyl)amin begegnet sind [4]. Bei der Anwendung dieses Reagenzes auf Me_3AsBr_2 erhielten wir die ionische Arsenverbindung $[N(AsMe_3)_2]^+Br^-$, die eine zu der entsprechenden Phenylverbindung [5, 6] analoge Struktur hat. Während Verbindungen mit dem $[N(AsPh_3)_2]^+$ -Ion rar sind, kennt man insbesondere die der Phenylderivate des Phosphors als „PNP“-Kationen in zahllosen Varianten.

2 Ergebnisse

2.1 $[HN(SnMe_3)_3]I$ (1)

Tris(trimethylstannyl)ammonium-Iodid (**1**) erhielten wir bei Versuchen, das nach dem IR-Spektrum planare [7], nach Elektronenbeugungsexperimenten in der Gasphase pyramidale [8] Tris(trimethylstannyl)amin mit Trimethylstannyliodid zu quarternisieren. Die Umsetzung nimmt in *n*-Hexan-Lösung bei 20 °C jedoch einen anderen Verlauf, bei dem aber möglicherweise Tetrakis(trimethylstannyl)ammonium-Iodid als instabile Zwischenstufe gebildet wird.



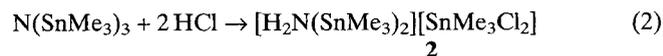
Der entstehende Niederschlag löst sich etwas in trockenem Diethylether, aus dem **1** als farblose Einkristalle erhalten werden kann. Wir vermuten für den Verlauf von Reaktion (1) eine spontane Deprotonierung einer der Methylgruppen des Primärproduktes. Es sei bemerkt, daß die zu $[N(SnMe_3)_4]^+$ isoelektronische Molekülverbindung $C(SnMe_3)_4$ unlängst beschrieben wurde [9].

Im IR-Spektrum beobachten wir zwei NH-Valenzschwingungen bei 3148 cm^{-1} und 3262 cm^{-1} , was mit den kristallographisch festgestellten schwachen N-H...I-Wasserstoffbrücken-Kontakten (s. u.) im Einklang ist. Die Beobachtung zweier NH-Valenzschwingungen entspricht der Erwartung für das Vorliegen zweier symmetrieunabhängiger Ionenpaare. Eine ähnliche Frequenzlage weist ν_{NH} im Spektrum von $[HNET_3]^+BF_4^-$ bei 3150 cm^{-1} auf [10]. Dagegen wird ν_{NH} in den Imidoverbindungen $HN(SnR_3)_2$ deutlich kürzerwellig bei etwa 3338 cm^{-1} beobachtet [11]. Auch die Sn-C-Valenzschwingungen sind im Spektrum von **1** mit 540 cm^{-1} (ν_{as}) und 517 cm^{-1} (ν_s) kürzerwellig als in $HN(SnR_3)_2$, für die allgemeine Werte von 500 und 480 cm^{-1} angegeben werden [11],

was wir auf den vor allem peripher wirkenden bindungsverstärkenden Einfluß der positiven Ladung in **1** zurückführen. Dagegen werden die beiden NSn_3 -Valenzschwingungen mit Werten von 475 cm^{-1} (ν_{as}) und 401 cm^{-1} (ν_s) sowohl im Vergleich zu $HN(SnR_3)_2$ ($712, 380\text{ cm}^{-1}$ [11]) als auch zu $N(SnMe_3)_3$ ($672, 514\text{ cm}^{-1}$ [8]) deutlich langwellig verschoben. Dies paßt gut zu den um 13 pm längeren Sn-N-Abständen in **1** im Vergleich zu $N(SnMe_3)_3$ [8].

2.2 $[H_2N(SnMe_3)_2][SnMe_3Cl_2]$ (2)

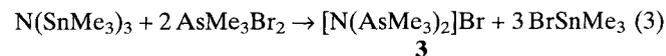
Wir erhielten **2** als Nebenprodukt bei der Reaktion äquimolarer Mengen Galliumtrichlorid und Tris(trimethylstannyl)amin in CCl_4 -Lösung, wobei als Hauptprodukt $[GaCl_2\{N(SnMe_3)_2\}]$ als weißer Niederschlag entsteht [12]. Einkristalle von **2** werden durch Zugabe von *n*-Hexan zum Filtrat und Abkühlen des Ansatzes gebildet. Da **2** auch durch Einleiten von HCl-Gas in eine Lösung von $N(SnMe_3)_3$ in CCl_4 hergestellt werden kann (Gl. (2)), vermuten wir für die oben beschriebene Bildung von **2** partielle Hydrolyse.



Charakteristische Absorptionsbanden im IR-Spektrum von **2** sind ν_{NH} bei $3305, 3211$ und 3159 cm^{-1} , ν_{SnC} bei 545 und 500 cm^{-1} , ν_{SnN} bei 494 und 405 cm^{-1} , sowie eine Cl-Sn-Cl-Valenzschwingung bei 342 cm^{-1} , für die im Einklang mit der *trans*-Stellung der Chloratome im Anion $[SnMe_3Cl_2]^-$ nur die mit antisymmetrischem Charakter beobachtet wird. Die Lage der beiden NSn_2 -Valenzschwingungen entspricht den Verhältnissen im Spektrum von **1**, was auch mit den ähnlichen Sn-N-Abständen übereinstimmt.

2.3 $[N(AsMe_3)_2]Br$ (3)

3 entsteht durch Umsetzung einer Suspension der zweifachen äquimolaren Menge Trimethylarsendibromid mit Tris(trimethylstannyl)amin in Diethylether bei 20 °C.



Einkristalle von **3** erhält man durch Umkristallisieren aus Acetonitril.

Im Einklang mit der kristallographisch ermittelten C_2 -Symmetrie des Kations von **3** beobachten wir zwei NAs_2 -Valenzschwingungen bei 968 cm^{-1} (ν_{as}) und 868 cm^{-1} (ν_s). Ihre kurzweilige Lage ist in Übereinstimmung mit den kurzen As-N-Abständen, denen Doppelbindungscharakter zukommt. Eine ähnliche Frequenzlage weist ν_{AsN} im Spektrum von $(t-Bu)_2MeAs=NSiMe_3$ mit 860 cm^{-1} auf [13], während eine Bande bei 955 cm^{-1} im Spektrum der zu **1** analogen Phenylverbindung $[N(AsPh_3)_2]Cl$ als $\nu_{as}NAs_2$ ge-

Tabelle 1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

	[HN(SnMe ₃) ₃]I (1)	[H ₂ N(SnMe ₃) ₂][SnMe ₃ Cl ₂] (2)	[N(AsMe ₃) ₂]Br (3)
Gitterkonstanten	a = b = c = 1588,7(3) pm	a = 1373,2(6) b = 762,2(3) c = 1951,5(8) pm	a = b = 826,3(2) c = 3490,9(7) pm
Zellvolumen [Å ³]	3787(1)	2042,5(15)	2383,5(9)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 8	Z = 4	Z = 8
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	2,222	1,881	1,861
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, P2 ₁ 3	orthorhombisch, Pca2 ₁	tetragonal, I4 ₁ /a
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Siemens P4	Vierkreisdiffraktometer, Siemens P4	Vierkreisdiffraktometer, Siemens P4
Strahlung	MoKα, Graphit-Monochromator	MoKα, Graphit-Monochromator	MoKα, Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	-50 °C	-60 °C	-50 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	23	25	30
Meßbereich, Abtastungsmodus	2,26–24,94°, ω-scans	2,1–25,0°, ω-scans	2,3–22,0°, ω-scans
Zahl der gemessenen Reflexe	5186	3922	1172
Zahl der unabhängigen Reflexe	1487 [R _{int} = 0,0463]	3587 [R _{int} = 0,0370]	732 [R _{int} = 0,0384]
Zahl der beobachteten Reflexe mit I > 2σ(I)	1316	3353	513
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, μ(MoKα) = 55,35 cm ⁻¹	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, μ(MoKα) = 38,83 cm ⁻¹	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, μ(MoKα) = 89,08 cm ⁻¹
Strukturaufklärung	Direkte Methoden	Direkte Methoden	Patterson-Methode
Verfeinerung	Vollmatrix an F ²	Vollmatrix an F ²	Vollmatrix an F ²
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen (N–H = 92 pm, C–H = 96 pm)	H-Atomlagen in berechneten Positionen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	85	145	51
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-86 [33], SHELXL-93 [33]	SHELXS-86 [33], SHELXL-93 [33]	SHELXS-86 [33], SHELXL-93 [33]
Atomformfaktoren, Af', Af''	Internationale Tabellen, Vol. C	Internationale Tabellen, Vol. C	Internationale Tabellen, Vol. C
R = Σ F _o - F _c /Σ F _o für Reflexe mit I > 2σ(I)	0,029	0,045	0,026
wR ₂ (alle Daten)	0,0645	0,1535	0,0532

deutet wird [6]. Der Bereich von 900–1000 cm⁻¹ scheint allgemein charakteristisch zu sein für AsNAs-Valenzschwingungen mit Doppelbindungsanteilen [14]. Die As–C-Valenzschwingungen im Spektrum von **1** beobachten wir bei 649 und 588 cm⁻¹, δAsNAs als starke Bande bei 484 cm⁻¹ und die AsC₃-Deformationsschwingungen liegen bei 400, 305, 234 und 219 cm⁻¹.

3 Kristallstrukturanalysen

Tabelle 1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen, in den Tabellen

2–4 sind die Bindungslängen und -winkel zusammengestellt, die Tabellen 5–7 enthalten die Atomkoordinaten.¹⁾

3.1 [HN(SnMe₃)₃]I (1)

1 kristallisiert in der kubischen Raumgruppe P2₁3 mit Z = 8 und zwei Sorten symmetrieunabhängiger Formeleinheiten, die sich nur wenig voneinander unter-

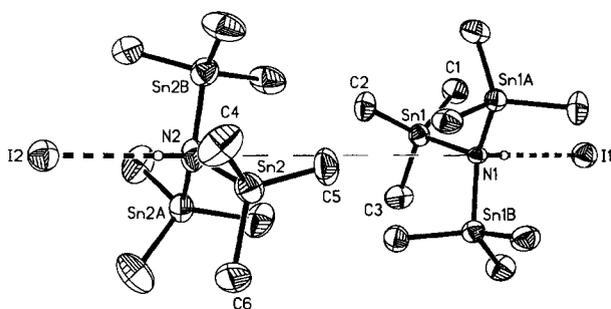
¹⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405966 angefordert werden.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in $[\text{HN}(\text{SnMe}_3)_3]\text{I}$ (**1**)

Sn(1)–N(1)	216,9(3)	Sn(2)–N(2)	216,7(3)
Sn(1)–C(1)	214,0(8)	Sn(2)–C(4)	210,4(11)
Sn(1)–C(2)	211,0(9)	Sn(2)–C(5)	209,3(10)
Sn(1)–C(3)	212,5(9)	Sn(2)–C(6)	210,6(10)
H(1)···I(1)	287	H(2)···I(2)	289
Sn(1)···I(2)	387,5(1)	Sn(2)···I(1)	389,9(1)
Sn(1)–N(1)–Sn(1 a, b)	114,2(2)	Sn(2)–N(2)–Sn(2 a, b)	115,3(3)
Sn(1)–N(1)–H(1)	104,2(3)	Sn(2)–N(2)–H(2)	102,7(4)
N(1)–Sn(1)–C(1)	101,0(4)	N(2)–Sn(2)–C(4)	103,2(4)
N(1)–Sn(1)–C(2)	102,5(4)	N(2)–Sn(2)–C(5)	100,7(5)
N(1)–Sn(1)–C(3)	105,6(3)	N(2)–Sn(2)–C(6)	105,8(3)
C(1)–Sn(1)–C(2)	120,0(4)	C(4)–Sn(2)–C(5)	119,5(5)
C(1)–Sn(1)–C(3)	111,5(4)	C(4)–Sn(2)–C(6)	111,0(5)
C(2)–Sn(1)–C(3)	113,7(4)	C(5)–Sn(2)–C(6)	114,4(4)

scheiden (Tab. 2). Die Lagen der Zinn-, Iod- und Stickstoffatome erfüllen darüber hinaus die Symmetrie der zentrosymmetrischen Raumgruppe $\text{Pa}\bar{3}$, nicht jedoch die Kohlenstoffatome. Beim Versuch zur Verfeinerung in $\text{Pa}\bar{3}$ konnte nur ein R-Wert von 0,080 (statt 0,029) erreicht werden, und die C-Atomlagen mußten aufgespalten werden. In beiden Individuen ist das Iodidion mit dem am N-Atom des $[\text{HN}(\text{SnMe}_3)_3]^+$ -Ions gebundenen Wasserstoffatom entlang einer dreizähligen Drehachse über eine relativ schwache N–H···I-Wasserstoffbrücke mit H···I-Abständen von 288 pm assoziiert, so daß Ionenpaare entstehen (Abb. 1).

Die Abstände H···I sind deutlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von 320 pm. Gegenüber den Sn–N-Abständen in $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ (203,8 pm [8]) bewirkt die Protonierung am N-Atom eine deutliche Dehnung der Sn–N-Bindungslängen auf 216,8 pm. Der Effekt ist damit deutlich größer als in dem Lewis-Säure-Base-Komplex $[\text{Me}_3\text{In}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_3]$ [15] mit Sn–N-Abständen von 210,2 pm. Die Sn–C-Abstände in **1** sind dagegen im Mittel mit 211,3 pm deutlich kürzer als in $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ mit 216,6 pm, was mit der vor allem peripher wirkenden Bindungsverstärkung durch die positive Überschußladung des Kations von **1** zu erklä-

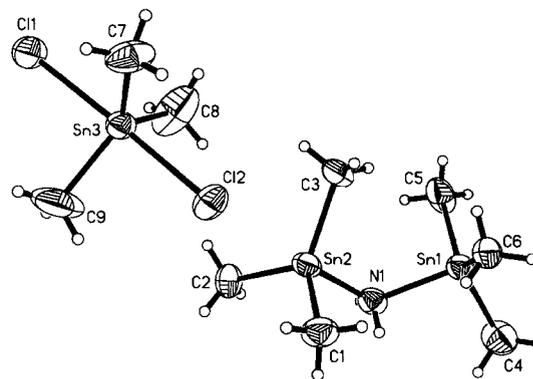
**Abb. 1** Ansicht der beiden symmetrieunabhängigen Ionenpaare in der Struktur von $[\text{HN}(\text{SnMe}_3)_3]\text{I}$ (**1**) (ohne H-Atome) mit der Markierung der dreizähligen Lagesymmetrie (dünne Striche)

ren ist. Die Sn–N–Sn-Bindungswinkel in **1** sind im Mittel mit $114,8^\circ$ etwas größer als der ideale Tetraederwinkel, was durch den Raumanpruch der SnMe_3 -Gruppen bedingt ist.

3.2 $[\text{H}_2\text{N}(\text{SnMe}_3)_2][\text{SnMe}_3\text{Cl}_2]$ (**2**)

Die Struktur von **2** wird aus den Ionen $[\text{H}_2\text{N}(\text{SnMe}_3)_2]^+$ und $[\text{SnMe}_3\text{Cl}_2]^-$ gebildet, die beide ohne Lagesymmetrie sind, jedoch erreicht das Anion annähernd D_{3h} -Symmetrie mit den Chloratomen in den Axialpositionen einer trigonalen Bipyramide (Abb. 2).

Strukturuntersuchungen an Verbindungen mit dem $[\text{SnMe}_3\text{Cl}_2]^-$ -Ion liegen vor anhand der Komplexe $[\text{Mo}_3(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{S}_4][\text{SnMe}_3\text{Cl}_2]$ [16] mit diskreten Ionen und SnCl-Abständen von 257,2 und 269,6 pm, sowie von $[\text{Au}\{\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2\}_2][\text{SnMe}_3\text{Cl}_2]$ [17] mit gleichlan-

**Abb. 2** Ansicht der Struktur einer Formeleinheit von $[\text{H}_2\text{N}(\text{SnMe}_3)_2][\text{SnMe}_3\text{Cl}_2]$ (**2**)**Tabelle 3** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in $[\text{H}_2\text{N}(\text{SnMe}_3)_2][\text{SnMe}_3\text{Cl}_2]$ (**2**)

Sn(1)–N(1)	218,3(9)	N(1)–H(1)	78(10)
Sn(2)–N(1)	216,8(9)	N(1)–H(2)	69(11)
Sn(1)–C(4)	212,9(12)	Sn(1)···Cl(1)	322,3(3)
Sn(1)–C(5)	213,4(11)	Sn(2)···Cl(2)	318,2(3)
Sn(1)–C(6)	212,0(11)	Sn(3)–Cl(1)	265,6(3)
Sn(2)–C(1)	211,8(11)	Sn(3)–Cl(2)	266,2(3)
Sn(2)–C(2)	214,2(10)	Sn(3)–C(7)	211,4(11)
Sn(2)–C(3)	214,6(10)	Sn(3)–C(8)	213,0(14)
		Sn(3)–C(9)	210,7(14)
Sn(1)–N(1)–Sn(2)	122,9(5)	C(4)–Sn(1)–C(5)	116,4(6)
Sn(1,2)–N(1)–H(1,2)	100–109(9)	C(4)–Sn(1)–C(6)	116,6(5)
H(1)–N(1)–H(2)	117(10)	C(5)–Sn(1)–C(6)	118,1(6)
N(1)–Sn(2)–C(1)	96,8(4)	Cl(1)–Sn(3)–Cl(2)	175,51(11)
N(1)–Sn(2)–C(2)	101,3(5)	Cl(1)–Sn(3)–C(7)	88,4(4)
N(1)–Sn(2)–C(3)	100,5(4)	Cl(1)–Sn(3)–C(8)	92,2(4)
N(1)–Sn(1)–C(4)	100,8(5)	Cl(1)–Sn(3)–C(9)	90,1(6)
N(1)–Sn(1)–C(5)	99,8(4)	Cl(2)–Sn(3)–C(7)	89,6(4)
N(1)–Sn(1)–C(6)	99,7(4)	Cl(2)–Sn(3)–C(8)	92,3(4)
C(1)–Sn(2)–C(2)	112,6(5)	Cl(2)–Sn(3)–C(9)	87,5(6)
C(1)–Sn(2)–C(3)	121,5(6)	C(7)–Sn(3)–C(8)	118,1(7)
C(2)–Sn(2)–C(3)	117,9(5)	C(7)–Sn(3)–C(9)	120,8(10)
		C(8)–Sn(3)–C(9)	121,1(11)

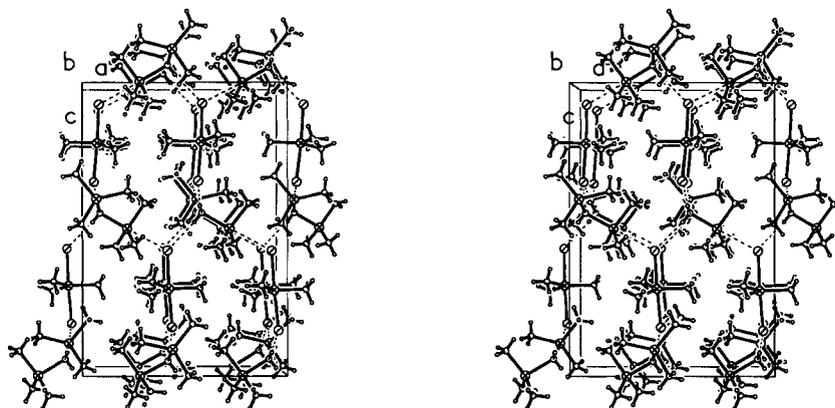


Abb. 3 Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von $[H_2N(SnMe_3)_2][SnMe_3Cl_2]$ (**2**) mit der Markierung der interionischen $Sn \cdots Cl$ -Kontakte (gestrichelte Linien)

gen Sn–Cl-Bindungen von 262,2 pm Länge. In **2** sind die Sn–Cl-Abstände mit 265,5 und 266,2 pm nochmals etwas länger als die Mittelwerte der genannten Beispiele. Hierfür ist die Ursache die Ausbildung interionischer $Sn \cdots Cl$ -Kontakte mit Abständen von 322,3 und 318,2 pm, was weitaus kürzer ist als die Summe der van der Waals-Radien von 400 pm. Im Gitter bilden sich daher Ketten aus, an denen die beiden Zinnatome des Kations und die Chloratome des Anions beteiligt sind (Abb. 3). Die Assoziation äußert sich auch in den Bindungswinkeln an den Zinnatomen des Kations: die N–Sn–C-Winkel betragen im Mittel $99,8^\circ$, liegen also genau zwischen 90° und dem Tetraederwinkel; einschließlich des Cl-Atoms vom Anion ist die Koordination eines Zinnatoms im Kation verzerrt trigonal-bipyramidal. Offenbar hierdurch bedingt, sind die N–Sn–C-Bindungswinkel im Kation von **2** im Mittel mit $99,8^\circ$ deutlich kleiner als in **1** mit einem Mittelwert von $103,2^\circ$, während der Sn–N–Sn-Bindungswinkel in **2** trotz geringerer sterischer Belastung mit $122,9^\circ$ größer ist als in **1** ($114,2^\circ$). Auf die Sn–N-Abstände hingegen nehmen die interionischen Kontakte in **2** keinen erkennbaren Einfluß.

3.3 $[N(AsMe_3)_2]Br$ (**3**)

Die Struktur von **3** besteht aus diskreten Kationen $[N(AsMe_3)_2]^+$ mit C_2 -Symmetrie und Bromidionen (Abb. 4).

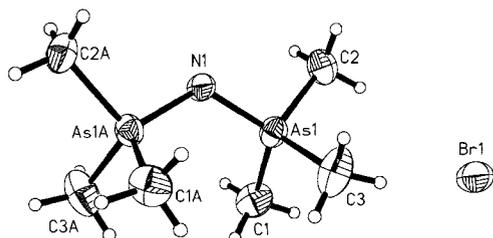


Abb. 4 Ansicht der Struktur von $[N(AsMe_3)_2]Br$ (**3**)

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$ in $[Me_3AsNAsMe_3]Br$ (**3**)

As(1)–N(1)	175,1(3)	As(1)–C(2)	189,7(6)
As(1)–C(1)	190,7(5)	As(1)–C(3)	191,1(6)
As(1)–N(1)–As(1 A)	122,1(4)	C(1)–As(1)–C(2)	107,6(3)
N(1)–As(1)–C(1)	115,4(2)	C(1)–As(1)–C(3)	106,0(3)
N(1)–As(1)–C(2)	104,8(3)	C(2)–As(1)–C(3)	107,8(3)
N(1)–As(1)–C(3)	114,8(2)		

Die As–N-Abstände sind mit 175,1 pm innerhalb der Standardabweichungen gleichlang wie in der entsprechenden Phenylverbindung $[N(AsPh_3)_2]Cl$ [**6**], während der As–N–As-Bindungswinkel in **3** geringfügig um $1,8^\circ$ kleiner ist als im Phenylderivat. Die kurzen AsN-Abstände in **3** lassen Mehrfachbindungsanteile vermuten, die wir allerdings als durch polare Anteile verstärkte σ -Bindungen auffassen. Ähnlich kurze AsN-Abstände, die als Doppelbindungen beschrieben werden, liegen in den Strukturen von $[NAs(OSiMe_3)_2]_3$ (173,3–175,5 pm [**18**]) und in $[NAsPh_2]_3$ (174,2–177,1 pm [**19**]) vor.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und vor Gebrauch stets frisch destilliert. Tris(trimethylstannyl)amin erhalten wird nach [**2**] aus Natriumamid und $BrSnMe_3$, die Reinigung erfolgte durch Vakuumdestillation. Iodtrimethylstannan wurde aus Tetramethylstannan und Iod nach [**20**] hergestellt und durch fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt. Galliumtrichlorid erhielten wir durch Umsetzung von elementarem Gallium und trockenem Chlorwasserstoff; zur Reinigung wurde i. Vak. sublimiert. Trimethylarsen- und Trimethylantimonbromid entstanden nach [**21**] durch Oxidation von Arsen- bzw. Antimontrimethyl mit elementarem Brom. $AsMe_3$ und $SbMe_3$ wurden durch Grignardierung aus den Trichloriden erhalten. Für die IR-Spektren stand das Bruker-Gerät IFS-88 zur Verfügung; CsBr- und Polyethylenscheiben, Nujol-Verreibungen.

[HN(SnMe₃)₃]I (1). Zu einer Lösung von 1,52 g N(SnMe₃)₃ (3,0 mmol) in 20 ml n-Hexan tropft man bei 20 °C unter Rühren mittels einer Injektionsspritze langsam 0,88 g ISnMe₃

Tabelle 5 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für [HN(SnMe₃)₃]I bei -50 °C. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

Atom	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	0.71763(4)	0.33428(4)	-0.03269(4)	0.0376(2)
Sn(2)	0.28585(5)	0.67890(4)	0.03327(5)	0.0508(2)
N(1)	0.6584(5)	0.3416(5)	-0.1584(5)	0.026(3)
N(2)	0.3402(5)	0.6598(5)	0.1598(5)	0.055(4)
C(1)	0.7675(7)	0.2064(5)	-0.0345(7)	0.059(3)
C(2)	0.6151(6)	0.3658(7)	0.0499(6)	0.053(2)
C(3)	0.8175(6)	0.4270(6)	-0.0339(6)	0.055(3)
C(4)	0.1528(7)	0.6762(8)	0.0561(8)	0.083(4)
C(5)	0.3433(8)	0.5780(7)	-0.0341(6)	0.070(3)
C(6)	0.3258(9)	0.8019(7)	-0.0057(7)	0.078(4)
I(1)	0.79899(5)	0.20101(5)	-0.29899(5)	0.0560(3)
I(2)	0.19920(5)	0.80080(5)	0.30080(5)	0.0557(3)

Tabelle 6 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für [H₂N(SnMe₃)₂][SnMe₃Cl₂] bei -60 °C. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

Atom	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	0.78065(4)	0.95679(8)	0.99866(4)	0.0410(2)
Sn(2)	0.93085(4)	0.62176(10)	0.89839(3)	0.0429(2)
Sn(3)	0.92593(5)	0.16734(10)	0.70500(3)	0.0426(2)
Cl(1)	0.9175(2)	0.0776(5)	0.57364(14)	0.0608(8)
Cl(2)	0.9420(2)	0.2341(4)	0.83841(14)	0.0550(7)
N(1)	0.9133(7)	0.8776(13)	0.9454(6)	0.042(2)
C(1)	1.0032(10)	0.5011(16)	0.9818(6)	0.055(3)
C(2)	1.0272(9)	0.6820(19)	0.8154(6)	0.060(3)
C(3)	0.7822(7)	0.5610(17)	0.8741(8)	0.061(3)
C(4)	0.8337(11)	1.1699(16)	1.0585(8)	0.070(3)
C(5)	0.6917(9)	1.0235(21)	0.9128(6)	0.070(4)
C(6)	0.7494(8)	0.7211(14)	1.0520(5)	0.049(2)
C(7)	0.8410(11)	-0.0564(18)	0.7279(7)	0.071(4)
C(8)	0.8524(16)	0.4088(19)	0.6866(8)	0.101(7)
C(9)	1.0791(10)	0.1518(42)	0.7019(11)	0.145(12)

Tabelle 7 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für [N(AsMe₃)₂]Br bei -50 °C. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

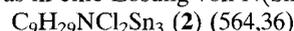
Atom	x	y	z	U(eq)
Br(1)	0	0.25	0.32876(3)	0.0601(4)
As(1)	0.38701(7)	-0.10306(7)	0.29980(2)	0.0339(2)
N(1)	0.5	-0.25	0.2755(2)	0.034(2)
C(1)	0.5065(7)	0.0297(7)	0.3344(2)	0.052(2)
C(2)	0.3039(7)	0.0329(7)	0.2607(2)	0.050(2)
C(3)	0.2077(7)	-0.1854(8)	0.3284(2)	0.064(2)

(3,0 mmol). Der entstandene Niederschlag (0,55 g, 29%) wird in 25 ml Diethylether suspendiert und nach 24 h erneut filtriert. Einkristalle von **1** erhält man durch Ruhigstellen bei 7 °C.



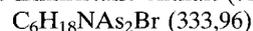
Analysen: C 16,95 (ber. 17,06); H 4,48 (4,46); I 1,30 (2,21); Sn 57,30 (56,23); I 19,03 (20,04)%.

[H₂N(SnMe₃)₂][SnMe₃Cl₂] (2). **2** entsteht als Nebenprodukt bei der Umsetzung von 4,80 g N(SnMe₃)₃ in 20 ml CCl₄ bei der tropfenweisen Zugabe von 1,68 g GaCl₃ (9,54 mmol) in CCl₄ bei 20 °C. Nach Filtration von [GaCl₂{N(SnMe₃)₂}] entstehen nach Zugabe von 10 ml n-Hexan zum Filtrat und Ruhigstellen des Ansatzes bei 7 °C große, rechteckige, farblose Kristallplatten. **2** erhält man auch durch Einleiten von HCl-Gas in eine Lösung von N(SnMe₃)₃ in CCl₄.



Analysen: C 18,71 (ber. 18,69); H 5,08 (5,05); N 2,58 (2,42)%.

[N(AsMe₃)₂]Br (3). Zu einer Suspension von 0,50 g AsMe₃Br₂ (1,80 mmol) in 20 ml Diethylether tropft man unter Rühren bei 20 °C eine Lösung von 0,91 g N(SnMe₃)₃ (1,80 mmol) in 10 ml Diethylether. Der entstandene weiße Niederschlag wird filtriert und in wenig siedendem Acetonitril gelöst. Nach dem Abkühlen überschichtet man mit wenigen ml n-Hexan und stellt den Ansatz bei 7 °C ruhig. Man erhält 0,44 g eines polykristallinen Niederschlages, der wenige Einkristalle enthält (73% Ausbeute).



Analysen: C 21,41 (ber. 21,57); H 5,03 (5,43); Br 21,78 (23,95)%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, 8th Ed., Springer-Verlag, Berlin, H. Schumann, I. Schumann: *Organotin Compounds, Part 18* 1990, *Part 19* 1991.
- [2] K. Sisido, S. Kozima, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 907; R. E. Highsmith, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 996; O. Schmitz-DuMont, H.-J. Götze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *366*, 180; H.-J. Götze, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, C25.
- [3] H.-J. Götze, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 88.
- [4] R. Hillwig, *Dissertation* Universität Marburg 1996.
- [5] H. H. Sisler, S. Stratton, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2003.
- [6] H. W. Roesky, N. Bertel, F. Edelmann, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43 b*, 72.
- [7] R. E. Hesters, K. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 317.
- [8] L. S. Khaikin, A. V. Belakov, G. S. Koptev, A. V. Golubinskij, L. V. Vilkov, N. V. Girbasova, E. T. Bogoradovskij, V. S. Zavgorodnij, *J. Mol. Struct.* **1980**, *66*, 191.
- [9] K. W. Klinkhammer, S. Kühner, B. Regelmann, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *496*, 241.
- [10] B. Borah, J. L. Wood, *J. Mol. Struct.* **1974**, *22*, 237.
- [11] H.-J. Götze, *Spectrochim. Acta* **1980**, *36 A*, 675.
- [12] R. Hillwig, *Diplomarbeit* Universität Marburg 1994.

- [13] O. J. Scherer, W. Janssen, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, P69.
- [14] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart–New York 1981.
- [15] R. Hillwig, K. Harms, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 327.
- [16] P. J. Vergamini, H. Vahrenkamp, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6327.
- [17] P. G. Jones, C. Lensch, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 141.
- [18] L. K. Krannich, U. Thewalt, W. J. Cook, S. R. Jain, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2304.
- [19] M. Baier, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 351.
- [20] S. N. Naumov, Z. M. Manulkin, *Zh. Obshch. Khim.* **1935**, *5*, 281.
- [21] R. Grüning, *Dissertation* Universität Marburg 1975.
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXS-86; SHELXL-93, *Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Göttingen 1986; 1993.
- [23] E. Keller, SCHAKAL-92, FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg 1992.