

Polysulfonylamine. CXVI [1]

Destruktive Komplexierung des dimeren Diorganylzinn(IV)-hydroxids $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{A})(\mu\text{-OH})]_2$ (HA = Benzol-1,2-disulfonsäureimid): Bildung und Strukturen der Einkernkomplexe $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{A})_2(\text{OPPh}_3)_2]$ und $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{phen})_2]^{2\oplus} \cdot 2 \text{A}^\ominus \cdot \text{MeCN}$

Andreas Wirth, Oliver Moers, Armand Blaschette* und Peter G. Jones*

Braunschweig, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juli 1999.

Inhaltsübersicht. Abbauende Komplexierung des dimeren Hydroxids $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{A})(\mu\text{-OH})]_2$ (A^\ominus = deprotoniertes Benzol-1,2-disulfonsäureimid) mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphanoxid oder 1,10-Phenanthrolin in heißem MeCN ergab, neben Me_2SnO und Wasser, die neuartigen Koordinationsverbindungen $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{A})_2(\text{OPPh}_3)_2]$ (**3**, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$) und $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{phen})_2]^{2\oplus} \cdot 2 \text{A}^\ominus \cdot \text{MeCN}$ (**4**, monoklin, $P2_1/c$). Im ungeladenen all-*trans*-oktaedrischen Komplex **3** sind die Heteroliganden einzähnig über O-Donoren an das Zinnatom gebunden, welches sich auf einem kristallographischen Inversionszentrum befindet [Sn–O(S) 227,4(2), Sn–O(P) 219,6(2) pm, *cis*-Winkel im Bereich 87–93°; anionischer Ligand teilweise ungeordnet, mit N, zwei S- und den nichtkoordinierenden O-Atomen auf zwei Lagen mit ungefähr gleichen Besetzungsfaktoren]. Im Kristall von

4 tritt ein Kation mit stark verzerrter *cis*-oktaedrischer C_2N_4 -Koordination für das Zinnatom auf, wodurch erstmalig ein dikationisches Zinn(IV)-Dichelat $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{L}-\text{L}')_2]^{2\oplus}$ mit *cis*-Struktur charakterisiert werden konnte [C–Sn–C 108,44(11)°]. Bei praktisch gleichen Bißwinkeln der zweizähnigen Liganden sind die fünfgliedrigen Chelatringe durch unsymmetrische Sn–N-Bindungslängen gekennzeichnet, wobei die längere Bindung jeweils zu einer Methylgruppe *trans*-ständig ist [Ring 1: N–Sn–N 71,24(7)°, Sn–N 226,81(19) und 237,5(2) pm; Ring 2: 71,63(7)°, 228,0(2) und 232,20(19) pm]. In beiden Strukturen zeigen die Fünfringe der bicyclischen und pseudo- C_s -symmetrischen A^\ominus -Ionen eine Briefumschlag-Konformation mit Abständen der N-Atome von der jeweiligen mittleren C_6S_2 -Ebene im Bereich 28–43 pm.

Polysulfonylamine. CXVI. Destructive Complexation of the Dimeric Diorganyltin(IV) Hydroxide $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{A})(\mu\text{-OH})]_2$ (HA = Benzene-1,2-disulfonimide): Formation and Structures of the Mononuclear Complexes $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{A})_2(\text{OPPh}_3)_2]$ and $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{phen})_2]^{2\oplus} \cdot 2 \text{A}^\ominus \cdot \text{MeCN}$

Abstract. Destructive complexation of the dimeric hydroxide $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{A})(\mu\text{-OH})]_2$, where A^\ominus is deprotonated benzene-1,2-disulfonimide, with two equivalents of triphenylphosphine oxide or 1,10-phenanthroline in hot MeCN produced, along with Me_2SnO and water, the novel coordination compounds $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{A})_2(\text{OPPh}_3)_2]$ (**3**, triclinic, space group $P\bar{1}$) and $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{phen})_2]^{2\oplus} \cdot 2 \text{A}^\ominus \cdot \text{MeCN}$ (**4**, monoclinic, $P2_1/c$). In the uncharged all-*trans* octahedral complex **3**, the heteroligands are unidentally O-bonded to the tin atom, which resides on a crystallographic centre of inversion [Sn–O(S) 227.4(2), Sn–O(P) 219.6(2) pm, *cis*-angles in the range 87–93°; anionic ligand partially disordered over two equally populated sites for N, two S and non-coordinating O atoms]. The cation occurring in the crystal of **4** has a severely distorted *cis*-octahedral C_2N_4 coordination geometry around tin

and represents the first authenticated example of a dicationic tin(IV) dichelate $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{L}-\text{L}')_2]^{2\oplus}$ to adopt a *cis*-structure [C–Sn–C 108.44(11)°]. The five-membered chelate rings are nearly planar, with similar bite angles of the bidentate ligands, but unsymmetric Sn–N bond lengths, each of the longer bonds being *trans* to a methyl group [ring 1: N–Sn–N 71.24(7)°, Sn–N 226.81(19) and 237.5(2) pm; ring 2: 71.63(7)°, 228.0(2) and 232.20(19) pm]. In both structures, the bicyclic and effectively C_s symmetric A^\ominus ions have their five-membered rings distorted into an envelope conformation, with N atoms displaced by 28–43 pm from the corresponding C_6S_2 mean plane.

Keywords: Tin; Tin(IV) dichelates; 1,10-Phenanthroline; Crystal structure

* Prof. Dr. A. Blaschette, Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen
Universität
Postfach 33 29
D-38023 Braunschweig

1 Ausgangspunkte

Obwohl Diorganylzinn(IV)-hydroxide des Typs $\text{R}_2\text{Sn}(\text{A})(\text{OH})$ (R = Alkyl, Aryl; A^\ominus = anionischer Ligand) nach wie vor im Rufe stehen, instabil und

schwer charakterisierbar zu sein [2], kennt man gegenwärtig bereits die Festkörperstrukturen für nicht weniger als ein Dutzend Verbindungen dieser Art (Übersicht in Lit. [3, 4]). Wie im Schema 1 gezeigt, bilden sie im Kristall generell Cyclo-dimere $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{A})(\mu\text{-OH})_2]$ mit einem zentralen $[\text{SnO}(\text{H})_2]$ -Vierring; die im Schema spezifizierten Dimere **1** und **2**, in welchen A^\ominus eine Disulfonylamid-Spezies ist, wurden in unserem Laboratorium synthetisiert und strukturell charakterisiert [3, 5, 6].

Mit dem Di(methansulfonyl)amid-Derivat **1** als Modells substrat haben wir erstmalig das koordinationschemische Verhalten eines dimeren Diorganylzinn(IV)-hydroxids gegenüber ungeladenen O- und N-Liganden (L) untersucht. Dabei traten in Abhängigkeit von L, unter sonst aber weitgehend vergleichbaren Bedingungen, drei unterschiedliche Reaktionsabläufe zutage:

– *konservierende Komplexierung* des intakten Dimers [3, 4, 6, 7]:



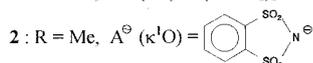
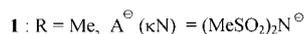
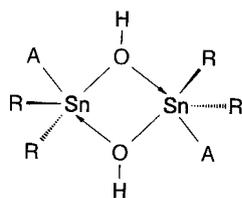
– *destruktive Komplexierung* unter Bildung ionischer Einkernkomplexe [8–10]:



– *Totalabbau* unter Bildung von Onium-Salzen der (hinlänglich basischen) Liganden [3]:



Nach Gl. (1) wurden neuartige Zweikernkomplexe mit $\text{L} = \text{Ph}_3\text{PO}$ [6], Ph_3AsO [6], $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ [6] und 1,10-Phenanthrolin [3, 7] erhalten, mit $2\text{L} = [\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2 \cdot]_2$ entstand eine kettenpolymere Koordinationsverbindung [4]. Hingegen sind die auf Dehydratation bzw. Deprotonierung von **1** beruhenden Reaktionen (2) und (3) unter synthetischen Gesichtspunkten eher belanglos, denn grundsätzlich können Einkernkomplexe der Typen $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{A})_2(\text{L})_2]$ und $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L})_4]^{2\oplus} \cdot 2\text{A}^\ominus$ wesentlich einfacher durch Umsetzung der bekannten Stammverbindung $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{A})_2$ [11] mit geeigneten Liganden dargestellt werden [10, 12–14], während die umständlich nach (3) gebildeten



Schema 1 Dimere Diorganylzinn(IV)-hydroxide: Allgemeine Molekülstruktur und im Text erwähnte Verbindungen **1** und **2**

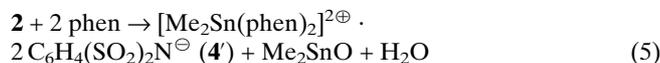
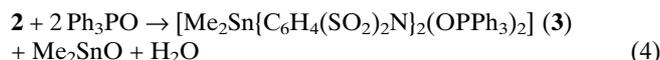
Onium-Salze direkt bei der trivialen Protonierung basischer Moleküle L mit HA entstehen [15].

Hinsichtlich des dimeren Hydroxids **2**, auf welches sich die vorliegende Mitteilung bezieht, sind die Verhältnisse anders gelagert. In diesem Fall ließ sich, vermutlich aus sterischen Gründen, die Stammverbindung $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{A})_2$ mit $\text{A}^\ominus = \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2)_2\text{N}^\ominus$ nicht isolieren, so daß Abbaureaktionen in Analogie zu Gl. (2) einen willkommenen Syntheseweg für entsprechende Einkernkomplexe darstellen. Bei ersten Versuchen, **2** mit Neutralliganden zu komplexieren, gelangten wir so zu den beiden Titelverbindungen. Bemerkenswert ist daran, daß die verwendeten Liganden Ph_3PO und 1,10-Phenanthrolin (phen) zur Dehydratation des Dimers **2** Anlaß geben, mit **1** aber glatt nach Gl. (1) unter Erhaltung des $[\text{SnO}(\text{H})_2]$ -Vierrings reagieren (s. oben). Damit scheint sich ein spezifischer Einfluß des anionischen Liganden A^\ominus auf die Stabilität dimerer Hydroxide des Typs $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{A})(\mu\text{-OH})_2]$ anzudeuten.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Darstellung der Komplexe **3** und **4**

Bei der konservierenden Komplexierung von **1** mit Triphenylphosphanoxid [6] oder 1,10-Phenanthrolin [3] gemäß Gl. (1) hatte sich Acetonitril als aprotisches und nichtkoordinierendes Solvens bewährt. Dementsprechend wurden die Umsetzungen von **2** mit den gleichen Liganden ebenfalls in MeCN vorgenommen. Allerdings ist **2** infolge starker Assoziation der Moleküle im Kristall [3] selbst in heißem MeCN nur spärlich löslich, so daß Suspensionen zum Einsatz kamen und die heterogenen Reaktionen durch Erhitzen der Mischungen auf Siedetemperatur des Solvens (ca. 80 °C) beschleunigt wurden. Im Gegensatz zu **1** wird **2** unter diesen Bedingungen quantitativ nach Gl. (4) bzw. Gl. (5) abgebaut:



Bei der Einkristallzüchtung fiel der ionische Komplex **4'** als Acetonitril-Monosolvat $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{phen})_2]^{2\oplus} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2)_2\text{N}^\ominus \cdot \text{MeCN}$ (**4**) an. Die Identitätssicherung von **3** und **4** stützt sich auf Elementaranalysen, ^1H -NMR-Spektren und Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalysen (–100 °C).

2.2 Struktur von **3**

Die Molekülstruktur des ungeladenen Einkernkomplexes **3** (Abb. 1, Tab. 1) ähnelt weitgehend der des Analogons **5** mit $\text{A}^\ominus = (\text{MeSO}_2)_2\text{N}^\ominus$ [13]. Daher mag eine Kurzbeschreibung der wichtigsten Aspekte genü-

gen, dies umso mehr als in der vorliegenden Struktur die Atome des $\text{N}(\text{SO}_2)_2$ -Molekülfragments, mit Ausnahme des koordinierenden Atoms O(3), kristallographische Unordnung aufwiesen und nur auf zwei Lagersätzen mit praktisch gleichen Besetzungsfaktoren zu verfeinern waren. In Abb. 1 ist eine der Unordnungs-komponenten dargestellt und auf diese beziehen sich die numerischen Daten in Tab. 1, soweit ungeordnete Atome beteiligt sind.

Das Zinnatom des all-*trans*-oktaedrischen Komplexes befindet sich auf einem kristallographischen Inversionszentrum und die Verzerrung des Oktaeders ist gering (*cis*-Winkel im Bereich $87\text{--}93^\circ$). Die Sn–O(P)-Abstände [219,6(2) pm; **5**: 221,1(2) pm] liegen unterhalb des Bereichs 223–226 pm, der für die chemisch gleichartigen Bindungen in den all-*trans*-Komplexen $[\text{Et}_2\text{Sn}(\text{X})_2(\text{OPPh}_3)_2]$ mit X = Cl, Br, I gefunden wur-

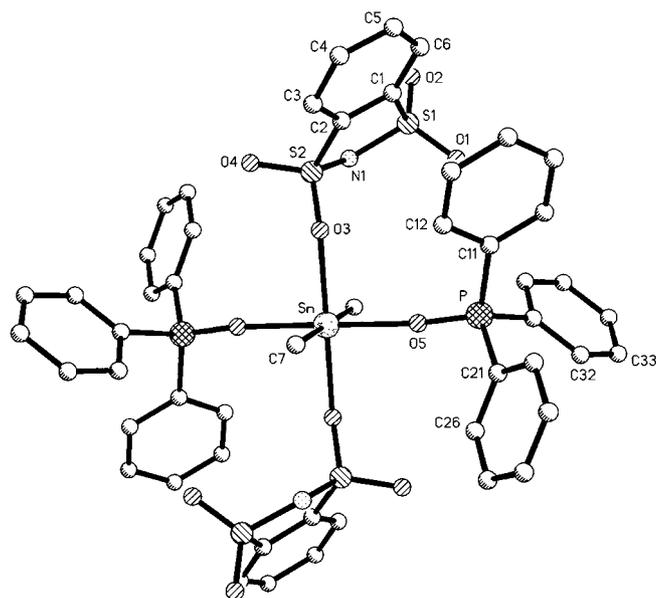


Abb. 1 Inversionssymmetrische Formeleinheit von **3** mit Numerierung der asymmetrischen Einheit (willkürliche Atomradien, ohne H-Atome, Numerierung der Phenylringe ist sinngemäß zu ergänzen). Zur Unordnung des $\text{N}(\text{SO}_2)_2$ -Fragments s. Text. Symmetrieoperator für die äquivalenten Atome: $-x + 1, -y, -z$

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen (pm), Bindungswinkel ($^\circ$) und Torsionswinkel ($^\circ$) von **3**

Sn–C(7)	208,1(3)	O(1)–S(1)	140,4(9)
Sn–O(3)	227,4(2)	O(2)–S(1)	144,9(10)
Sn–O(5)	219,6(2)	O(4)–S(2)	143,8(9)
O(5)–P	150,0(2)	N(1)–S(1)	163,7(10)
O(3)–S(2)	145,4(9)	N(1)–S(2)	155,0(10)
C(7)–Sn–O(3)	86,98(12)	S(1)–N(1)–S(2)	113,9(6)
C(7)–Sn–O(5)	90,51(12)	O(5)–P–C(11)–C(12)	44,2(3)
O(3)–Sn–O(5)	87,63(9)	O(5)–P–C(21)–C(26)	35,7(3)
Sn–O(5)–P	170,74(15)	O(5)–P–C(31)–C(36)	55,2(3)
Sn–O(3)–S(2)	148,4(4)		

de [16–18]. Die Sn–O(S)-Abstände zu den einzähligen A^\ominus -Liganden [227,4(2) pm; **5**: 227,4(1) pm] sind um ca. 8 pm länger als die Sn–O(P)-Abstände.

Dem anionischen Liganden kommt in beiden Unordnungs-komponenten die idealisierte Punktgruppe C_s zu, wobei die C_6S_2 -Fragmente annähernd planar sind, während die verhältnismäßig weit von der mittleren C_6S_2 -Ebene entfernten N-Atome dem jeweiligen Fünfring eine Briefumschlag-Form verleihen [Komponente in Abb. 1: durchschnittliche Abweichung der C- und S-Atome von der mittleren C_6S_2 -Ebene: 2,6 pm, größte Abweichung: $-4,5(4)$ pm für C(2), Abstand des N(1)-Atoms von der gleichen Ebene: 34(1) pm; entsprechende Daten für die zweite Komponente: 1,2 pm, 2,0(4) pm für S(1), $-29(1)$ pm]. Demnach befinden sich das geordnete Donoratom O(3) und das ungeordnete Atom N(1) entweder auf entgegengesetzten Seiten der C_6S_2 -Ebene (Abb. 1) oder auf der gleichen Seite dieser Ebene, zu beschreiben mit einem Torsionswinkel O(3)–S(2)–N(1)–S(1) von $-98,2(9)^\circ$ für die abgebildete und $-130,6(8)^\circ$ für die zweite Komponente; die zugehörigen Bindungswinkel Sn–O(3)–S(2) wurden zu $148,4(4)$ bzw. $141,2(4)^\circ$ ermittelt [zum Vergleich in **5**: $137,2(1)^\circ$]. Bei Annahme einer statischen Unordnung liegen also zwei bindungs-isomere Konformere des Komplexes im gleichen Kristall vor; dynamische Unordnung, im Sinne eines „Durchschwingens“ des N-Atoms durch die C_6S_2 -Ebene, ist eher unwahrscheinlich [vgl. U_{eq} ca. 400 pm^2 für N(1) auf jeder Lage].

Zu erwähnen ist noch, daß in der Kristallpackung von **3**, anders als im Fall **4** (s. unten), keine bemerkenswert kurzen intermolekularen Kontakte des Typs C–H \cdots O auftreten.

2.3 Struktur von **4**

2.3.1 Allgemeine Einordnung

Als wichtigstes Ergebnis ist das oktaedrisch konfigurierte Dikation $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{phen})_2]^{2\oplus}$ mit *cis*-ständigen Methylgruppen hervorzuheben (C–Sn–C $108,4^\circ$). Diese Spezies ist insofern neuartig, als bisher lediglich (1:1)-Komplexe von Diorganylzinn(IV)-Salzen mit 1,10-Phenanthrolin oder C-Substitutionsderivaten dieses Liganden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert wurden [19–23]. Dabei handelt es sich durchweg um ungeladene oktaedrische Moleküle $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{X})_2(\text{phen})]$ mit *trans*-Anordnung der Organylgruppen (C–Sn–C $> 155^\circ$); als einzählige Liganden X^\ominus treten Cl^\ominus [19, 20, 22], I^\ominus [21] und 1-Phenyl-5-thioxo-1,2,3,4-tetrazolid [23] auf.

Je nachdem, ob man Diorganylzinn(IV)-Dichelate $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{L}^-\text{L}')_2]^\text{q}$ mit dianionischen, monoanionischen oder ungeladenen Chelatliganden L–L' erzeugt, entstehen dianionische Stannate ($q = 2\ominus$), ungeladene Molekülkomplexe ($q = 0$) oder dikationische Komplexe ($q = 2\oplus$). Von diesen sind die ungeladenen am ein-

fachsten zugänglich und in größerer Zahl durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert [24]. Im Bereich der ionischen Analoga kennt man unseres Wissens hingegen nur Kristallstrukturen für das Stannat $2^{\ominus}\text{Hex}_2\text{NH}_2^{\oplus} \cdot [\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{oxalat})_2]^{2\ominus}$ [25] und für vier kristallographisch unabhängige kationische Vertreter des Typs $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L}-\text{L}')_2]^{2\oplus} \cdot 2(\text{MeSO}_2)_2\text{N}^{\ominus}$ mit den zweizähligen Bis(phosphanoxid)-Liganden $\text{L}-\text{L}' = [\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2 \cdot]_2$ oder $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH} \cdot]_2$ [10]. Die beobachteten Koordinationsgeometrien bestätigen das Ergebnis allgemeiner Abstoßungsenergie-Rechnungen für hexakoordinierte $[(\text{L})_2\text{M}(\text{L}-\text{L}')_2]$ -Dichelate [26]. Demnach führen Chelatliganden mit besonders großem bzw. besonders kleinem Bißwinkel zu oktaedrischen Komplexen $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{L}-\text{L}')_2]^{q\pm}$ mit *trans*- bzw. *cis*-ständigen Organylgruppen, während im Bereich mittlerer Bißwinkel die gelegentlich nur als „verzerrt oktaedrisch“ bezeichnete schiefwinklig-trapezoidale Bipyramide mit Winkeln C–Sn–C von 135 bis 155° vorherrscht [24]. In dieses Bild fügen sich die ersten, in unserem Laboratorium untersuchten dikationischen Dichelate zwanglos ein: Erwartungsgemäß handelt es sich bei den oben erwähnten Phosphanoxid-Komplexen um *trans*-oktaedrische Spezies (Bißwinkel O–Sn–O 82–89°, C–Sn–C 180° verbunden mit Inversionssymmetrie), wohingegen das Kation in **4** eine *cis*-oktaedrische Konfiguration aufweist (Bißwinkel N–Sn–N ca. 71°, C–Sn–C 108,4°).

2.3.2 Einzelheiten

Die asymmetrische Einheit von **4** besteht aus einem $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{phen})_2]^{2\oplus}$ -Kation, zwei A^{\ominus} -Anionen und einem Molekül Acetonitril. Letzteres ist in einen Git-

terhohlraum eingelagert und wird im folgenden nicht weiter beachtet.

Im verzerrt oktaedrisch konfigurierten Kation (Abb. 2, Tab. 2) wird die äquatoriale Ebene von den Atomen C(7), N(2), N(4) und N(5) gebildet, auf den axialen Positionen befinden sich C(8) und N(3). Die äquatorialen Atome liegen in vorstehender Reihenfolge um 2,1(1), –2,2(1), –2,7(1) und 2,8(1) pm außerhalb ihrer mittleren Ebene, das Zinnatom ist aus der gleichen Ebene um 36,9(1) pm zur axialen Methylgruppe hin verschoben. Für C(8)–Sn–N(3) als beste *trans*-Achse ergibt sich eine 19°-Abweichung von der Linearität (161,1° gegenüber 158,3 und 151,7° für die anderen *trans*-Winkel). Die *cis*-Winkel streuen im Be-

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) des $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{phen})_2]^{2\oplus}$ -Kations im Kristall von **4**

Sn–C(7)	212,5(2)	Sn–N(3)	237,5(2)
Sn–C(8)	214,3(2)	Sn–N(4)	228,0(2)
Sn–N(2)	226,81(19)	Sn–N(5)	232,20(19)
C(8)–Sn–N(3)	161,08(8)	Sn–N(2)–C(11)	118,23(14)
C(7)–Sn–N(5)	158,27(9)	Sn–N(2)–C(22)	122,84(16)
N(2)–Sn–N(4)	151,66(7)	C(11)–N(2)–C(22)	118,9(2)
C(7)–Sn–C(8)	108,44(11)	Sn–N(3)–C(12)	114,65(15)
C(7)–Sn–N(2)	103,31(8)	Sn–N(2)–C(13)	126,79(16)
C(7)–Sn–N(4)	93,09(9)	C(12)–N(3)–C(13)	118,4(2)
C(7)–Sn–N(3)	87,94(9)	Sn–N(4)–C(31)	117,30(15)
C(8)–Sn–N(4)	101,43(9)	Sn–N(4)–C(42)	123,57(17)
C(8)–Sn–N(2)	95,18(9)	C(31)–N(4)–C(42)	119,1(2)
C(8)–Sn–N(5)	90,10(8)	Sn–N(5)–C(32)	115,48(15)
N(3)–Sn–N(4)	86,65(7)	Sn–N(5)–C(33)	125,76(16)
N(2)–Sn–N(5)	85,66(7)	C(32)–N(5)–C(33)	118,6(2)
N(3)–Sn–N(5)	76,11(6)	N(2)–C(11)–C(12)	118,0(2)
N(2)–Sn–N(3)	71,24(7)	N(3)–C(12)–C(11)	117,5(2)
N(4)–Sn–N(5)	71,63(7)	N(4)–C(31)–C(32)	117,4(2)
		N(5)–C(32)–C(31)	118,1(2)

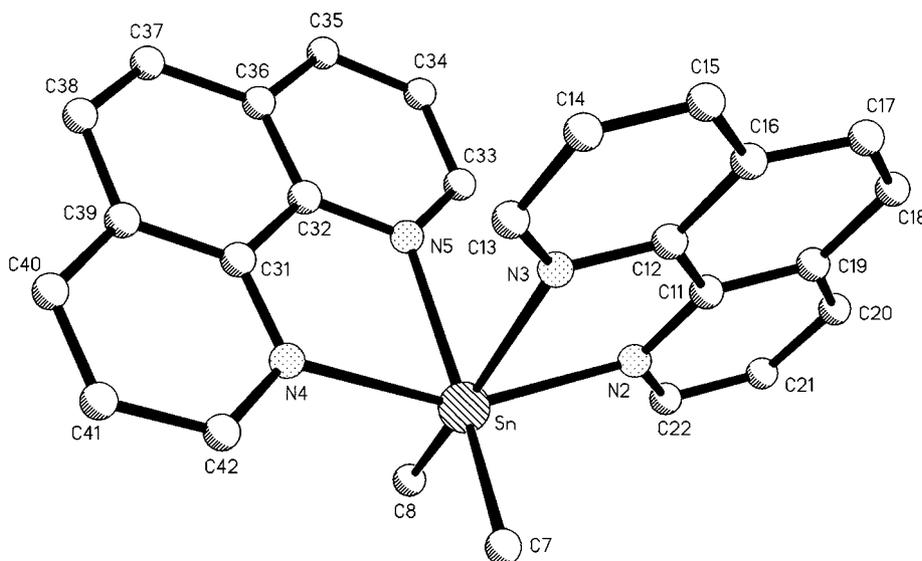


Abb. 2 Das $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{phen})_2]^{2\oplus}$ -Kation im Kristall von **4** (willkürliche Atomradien, ohne H-Atome)

reich ($90 \pm 19^\circ$), wobei C–Sn–C mit $108,4^\circ$ den größten Wert und die Bißwinkel der phen-Liganden mit $71,3$ und $71,6^\circ$ naturgemäß die kleinsten Werte aufweisen. In Bestätigung von Abstoßungsrechnungen [26] ist in jedem Chelatring die zu einer Methylgruppe *trans*-ständige Sn–N-Bindung deutlich länger als der jeweilige andere Sn–N-Abstand; die stärkere Bindungsasymmetrie tritt für den axial und äquatorial koordinierenden Liganden auf ($226,8 \text{ pm}/237,5 \text{ pm} = 0,95$), die geringere für den zweifach äquatorial bindenden ($228,0 \text{ pm}/232,2 \text{ pm} = 0,98$). Mit einem Längenmittelwert von $231,1 \text{ pm}$, nur 10% über der Summe der Kovalenzradien (210 pm [27]), erweisen sich die Sn–N-Wechselwirkungen als starke dative Bindungen.

Beide Chelat-Fünfringe sind annähernd planar, mit deutlich größeren Abweichungen im axial-äquatorialen Ring (niedriger numerierter Ring: Innenwinkelsumme $539,6^\circ$, Absolutwerte der Ringtorsionswinkel $\leq 5,0^\circ$; analoge Daten für den höher numerierten Ring: $539,9^\circ$ und $\leq 2,3^\circ$; Einzelwerte aller Innenwinkel in Tab. 2). Die Stickstoffatome der phen-Liganden sind zwar trigonal-planar, aber mit verzerrten Bindungswinkeln koordiniert [Einzelwerte der Winkel in

Tab. 2; Winkelsumme $360,0^\circ$ für N(2) und N(4), $359,8^\circ$ für N(3) und N(5)].

Die zwei nichtkoordinierenden Anionen, in Abb. 3 einschließlich der Atomnumerierung erkennbar, zeigen annähernde C_5 -Symmetrie mit einer Briefumschlag-Konformation der Fünfringe und ähnlichen Bindungslängen und -winkeln, wie sie für die gleichartigen und ebenfalls nichtkoordinierenden Anionen in $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2\oplus} \cdot 2 \text{A}^\ominus$ [28] und $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7]^{2\oplus} \cdot 2 \text{A}^\ominus$ [29] ermittelt wurden. Die Stickstoffatome N(1) und N(1') befinden sich $42,8(2)$ bzw. $28,0(3) \text{ pm}$ außerhalb der mittleren C_6S_2 -Ebenen; für die letzteren betragen die durchschnittlichen Abweichungen der Atomlagen $2,7$ bzw. $1,8 \text{ pm}$, bei maximalen Auslenkungen von $4,6(1) \text{ pm}$ für S(1) und $-3,0(1) \text{ pm}$ für S(2').

Bemerkenswert hinsichtlich der Kristallpackung sind vier als Wasserstoffbrücken einzustufende (C–H \cdots O)-Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen des Kations und Sauerstoffatomen der Anionen (Abb. 3, Tab. 3). Zwei davon, unter Beteiligung des gestrichen numerierten Anions, erzeugen Kation–Anion-Ketten, an welchen die Anionen der zweiten Art über die dritte und vierte (C–H \cdots O)-Brücke sei-

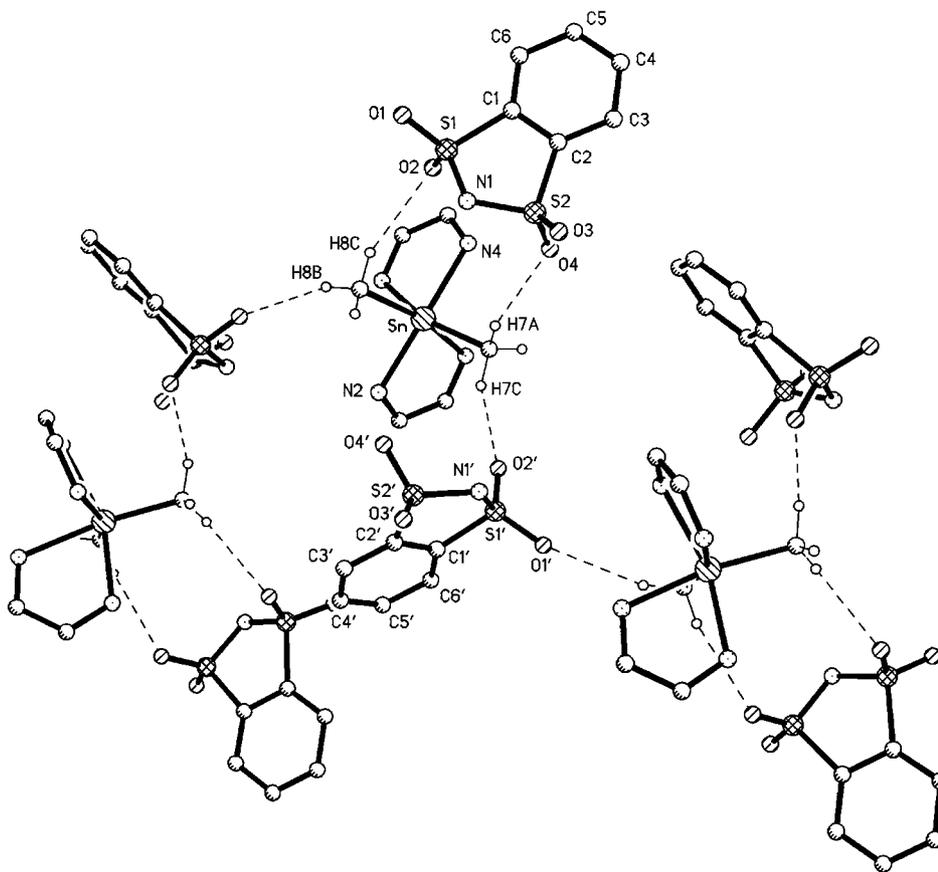


Abb. 3 Detail aus der Kristallpackung von **4** (willkürliche Atomradien, CH-Gruppen ohne H-Atome): Bildung eines Kation–Anion-Bandes über (C–H \cdots O)-Wechselwirkungen

Tabelle 3 Geometrien (pm, °) der Kation–Anion-Wechselwirkungen Sn–CH₂–H···O in **4** (gesetzter Abstand: C–H 98 pm)

C–H···O ^{a)}	H···O	C···O	C–H···O
C(7)–H(7C)···O(2)	251	319,0(3)	127
C(8)–H(8B)···O(1 ⁱ)	263	357,2(3)	160
C(7)–H(7A)···O(4)	254	343,4(3)	151
C(8)–H(8C)···O(2)	259	351,9(3)	159

^{a)} Symmetriecorrelator: (i) –x, y – 0,5, –z + 0,5.

tenalternierend angeknüpft sind. Die Fortpflanzung dieser Bänder geschieht durch 2₁-Transformation in y-Richtung. Auf das (C–H···O)-Donorpotential von Methylgruppen aus Me₂Sn²⁺-Fragmenten haben wir schon bei anderen Gelegenheiten aufmerksam gemacht [3, 10].

3 Experimentelles

Das dimere Hydroxid **2** wurde auf bekannte Weise [3] dargestellt. NMR-Spektren: Bruker AC-200 (¹H: 200 MHz; ca. 0,1 M Lösungen in DMSO-d₆). Schmelzpunkte (nicht kor.): Heitzschmikroskop der Firma Kofler. Elementaranalysen: Elementar Vario EL.

3.1 Darstellung der Komplexe

all-trans-[Dimethyl-bis(benzol-1,2-disulfonylamido-O)-bis(triphenylphosphinoxid-O)zinn(IV)] (**3**). Eine Suspension von **2** (0,51 g; 0,66 mmol) in MeCN (60 ml) wurde mit Ph₃PO (0,37 g; 1,3 mmol) versetzt und unter Rühren 4 h auf Siedetemperatur des Solvens erhitzt. Unlösliches Me₂SnO wurde von der heißen Lösung abfiltriert und das Solvens bei 20 °C im Vakuum entfernt. Der schwer zu trocknende (Reaktionswasser enthaltende?) feste Rückstand ergab beim Digerieren mit Et₂O einen farblosen Feststoff. Diffraktionstaugliche Einkristalle entstanden durch Lösen in heißem MeCN und langsames Abkühlen der Lösung auf –20 °C. Ausbeute 76% (0,57 g); Schmp. 246 °C. ¹H-NMR: 0,90 (s, 6H, MeSn); 7,50–7,80 (38H, H_{ar}, Anion und Ph₃PO). Elementaranalyse: C₅₀H₄₄N₂O₁₀P₂S₄Sn (1141,74 g mol^{–1}); C 52,70 (ber. 52,60); H 3,94 (3,88); N 2,44 (2,45); S 11,60 (11,23)%.

cis-[Dimethyl-bis(1,10-phenanthrolin-N,N')zinn(IV)]-bis(benzol-1,2-disulfonylamid)-Acetonitril(1/1)] (**4**). Zu einer Suspension von **2** (0,27 g; 0,35 mmol) in MeCN (40 ml) gab man 1,10-Phenanthrolin (0,13 g; 0,70 mmol) und erhitzte die Mischung 2 h lang unter Rühren und unter Rückfluß des Lösemittels. Das zurückgebliebene feste Me₂SnO wurde abfiltriert und das Produkt durch Versetzen des Filtrats mit Et₂O als leicht rosa verfärbter Feststoff ausgefällt. Farblose, für die Strukturanalyse geeignete Kristalle des Solvats **4** erhielt man aus MeCN bei 7 °C. Ausbeute 87% (0,30 g); Schmp. 189–191 °C. ¹H-NMR: 0,91 (s, 6H, MeSn); 2,07 (s, 3H, MeCN); 7,70–7,75 (8H, H_{ar}, Anion); 7,84–9,15 (16H, H_{ar}, phen). Elementaranalyse: C₄₀H₃₃N₇O₈S₄Sn (986,66 g mol^{–1}); C 48,62 (ber. 48,69); H 3,43 (3,37); N 10,02 (9,94); S 12,87 (13,00)%.

3.2 Röntgenstrukturbestimmungen¹⁾

Einkristalle von **3** und **4** wurden aus den umkristallisierten Syntheseprodukten entnommen (s. oben). *Kristalldaten* und Einzelheiten zu den Strukturverfeinerungen sind in Tab. 4 aufgeführt.

Datensammlung und -reduktion: Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens P4 mit LT-2-Tiefstemperaturzusatz). Es wurde mit monochromatisierter MoK α -Strahlung gemessen. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von ca. 60 Reflexen bis 2 θ = 25° verfeinert. Absorptionskorrekturen basierten auf ψ -Scans.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Strukturen wurden mit der Schweratom-Methode gelöst und anisotrop auf F^2 verfeinert (SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). H-Atome wurden mit einem Riding-Modell bzw. mit starren Methylgruppen berücksichtigt. Bei **3** sind die Atome N(1), S(1), S(2), O(1), O(2) und O(4) über zwei Lagen ungeordnet; die Verfeinerung wurde durch Anwendung von Ähnlichkeits-Restraints für die Unordnungskomponenten stabilisiert. Bei **4** ist die Methylgruppe des Acetonitrils wahrscheinlich ungeordnet (langsame Konvergenz).

Tabelle 4 Kristallographische Daten für **3** und **4**

Verbindung	3	4
Formel	C ₅₀ H ₄₄ N ₂ O ₁₀ P ₂ S ₄ Sn	C ₄₀ H ₃₃ N ₇ O ₈ P ₂ S ₄ Sn
M_r	1141,74	986,66
Habit	farbloser Block	farbloser Block
Kristallgröße (mm)	0,3 × 0,3 × 0,25	0,7 × 0,7 × 0,6
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Gitterkonstanten:		
<i>a</i> (pm)	791,8(2)	1555,0(2)
<i>b</i> (pm)	1339,4(2)	1580,9(2)
<i>c</i> (pm)	1367,9(2)	1814,5(2)
α (°)	115,517(8)	90
β (°)	105,913(12)	115,123(10)
γ (°)	92,516(14)	90
<i>V</i> (nm ³)	1,2369	4,0386
<i>Z</i>	1	4
D_x (Mg m ^{–3})	1,533	1,623
μ (mm ^{–1})	0,81	0,90
Durchlässigkeiten	0,84–0,95	0,90–0,93
<i>F</i> (000)	582	2000
<i>T</i> (°C)	–100	–100
2 θ_{\max}	50	55
Zahl der Reflexe:		
gemessen	4331	18646
unabhängig	4166	9160
R_{int}	0,022	0,028
Parameter	369	544
Restraints	268	0
$wR(F^2, \text{alle Refl.})$	0,071	0,068
$R(F, >4\sigma(F))$	0,033	0,029
<i>S</i>	0,94	0,94
max. Δ/σ	0,001	0,04
max. $\Delta\rho$ (e nm ^{–3})	574	549

¹⁾ Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) wurden als „supplementary publications no. CCDC-127621 (**3**) and CCDC-127622 (**4**)“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ [Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- [1] Mitteilung CXV: O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1922.
- [2] A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1997, S. 144.
- [3] A. Wirth, D. Henschel, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 587.
- [4] A. Wirth, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, *Main Group Met. Chem.* **1998**, 21, 629.
- [5] I. Lange, P. G. Jones, A. Blaschette, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485, 179.
- [6] A. Wirth, D. Henschel, P. G. Jones, A. Blaschette, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 525, 167.
- [7] I. Lange, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1665.
- [8] A. Wirth, A. Blaschette, P. G. Jones, *Main Group Met. Chem.* **1998**, 21, 309.
- [9] A. Wirth, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1686.
- [10] A. Wirth, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 982.
- [11] A. Blaschette, P. G. Jones, D. Koch, T. Hamann, J. Krahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 601, 111.
- [12] A. Blaschette, I. Hippel, J. Krahl, E. Wieland, P. G. Jones, A. Sebald, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 437, 279.
- [13] I. Lange, J. Krahl, P. G. Jones, A. Blaschette, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 474, 97.
- [14] A. Wirth, O. Moers, P. G. Jones, A. Blaschette, *Acta Crystallogr. C*, im Druck.
- [15] A. Blaschette, E. Wieland, G. Seurig, D. Koch, F. Safari, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 506, 75.
- [16] A. I. Tursina, L. A. Aslanov, V. V. Chernyshev, S. V. Medvedev, A. V. Yatsenko, *Koord. Khim.* **1985**, 11, 1420; *Sov. J. Coord. Chem.* **1985**, 11, 818.
- [17] A. I. Tursina, S. V. Medvedev, A. V. Yatsenko, L. A. Aslanov, *Zh. Strukt. Khim.* **1987**, 28, 90; *J. Struct. Chem.* **1987**, 28, 75.
- [18] A. I. Tursina, L. A. Aslanov, V. V. Chernyshev, S. V. Medvedev, A. V. Yatsenko, *Koord. Khim.* **1985**, 11, 696; *Sov. J. Coord. Chem.* **1985**, 11, 398.
- [19] P. Ganis, V. Peruzzo, G. Valle, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 256, 245.
- [20] S. Hu, W. Lin, J. Wan, Z. Huang, *Jiegou Huaxue (J. Struct. Chem.)* **1989**, 8, 36; *Chem. Abstr.* **1989**, 111, 87861.
- [21] R. Eujen, persönliche Mitteilung; F. Dörrenbach, *Dissertation*, Universität-GH Wuppertal (1989).
- [22] M. J. Cox, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 190; **1995**, 210, 669.
- [23] J. Bravo, M. B. Cordero, J. S. Casas, M. V. Castaño, A. Sánchez, J. Sordo, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 63.
- [24] S. W. Ng, C. Wei, V. G. Kumar Das, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 295; dort viele Literaturhinweise.
- [25] S. W. Ng, V. G. Kumar Das, M. Gielen, E. R. T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.* **1992**, 6, 19.
- [26] D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1982, S. 79-88.
- [27] J. Emsley, *Die Elemente*, Walter de Gruyter, Berlin-New York 1994, S. 178 und S. 218.
- [28] I. Hippel, P. G. Jones, A. Blaschette, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 448, 63.
- [29] O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, *Acta Crystallogr. C* **1997**, 53, 845.
- [30] O. Hiemisch, D. Henschel, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 147.