

Reduktionen von Zink- (**8**), Kupfer- (**9**) und Palladiumkomplexen (**10**) mit Octaethylisobacteriochlorin als Ligand wurden unter dem Blickwinkel unserer neuen Ergebnisse bezüglich **1** neu untersucht. **8** weist eine reversible zweite Reduktionswelle bei -2.13 V , **9** und **10** irreversible zweite Reduktionswelle bei -2.57 bzw. -2.68 V auf. Alle drei Komplexe werden durch Natriumamalgam zu Verbindungen reduziert, die UV/VIS-Spektren ähnlich dem von **2** in Lösungsmitteln, die die Bildung von **2** begünstigen, aufweisen. Diese Verbindungen lassen sich einfacher reoxidieren als **2**, und Protonendonoren scheinen deren Bildung zu unterstützen. Die Reduktion von **8** und **9** stoppt in wasserfreiem DMF bei $[\text{Zn}(\text{OEiBC})]^-$ bzw. $[\text{Cu}^1(\text{OEiBC})]^-$. In nicht getrocknetem DMF^[17] wird **9** partiell und **8** vollständig zu den zu **2** analogen Verbindungen reduziert.

Eingegangen am 8. Oktober 1992 [Z 5616]

- [1] A. M. Stolzenberg, M. T. Sershic, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6391.
- [2] A. M. Stolzenberg, L. J. Schussel, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3205.
- [3] G. K. Lahiri, L. J. Schussel, A. M. Stolzenberg, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4991.
- [4] A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 5; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 5.
- [5] a) A. R. Battersby, K. Frobel, F. Hammerschmidt, C. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 455; b) A. R. Battersby, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 147; c) F. J. Leeper, *Nat. Prod. Rep.* **1989**, *6*, 171.
- [6] Lösungsmittel und Reagentien wurden gründlich gereinigt, getrocknet und entgast. Die ganze Handhabung der Substanzen und die Reaktionen wurden unter Stickstoff in einem Handschuhkasten der Firma Vakuum Atmos. Co. durchgeführt.
- [7] J. E. Johansen, C. Angst, C. Kratky, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 141.
- [8] A. M. Stolzenberg, L. O. Spreer, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 364.
- [9] Die *meso*-Protonen an C15 und andere Protonen können aufgrund des Überlappens der Signale in den NMR-Spektren von **1** und **2** sowie des Überlappens mit den Signalen des Lösungsmittels zwischen $\delta = 0\text{--}4$ nicht zugeordnet werden.
- [10] C. Angst, K. Masahiro, E. Zass, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 140.
- [11] P. Naab, R. Lattmann, C. Angst, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 143; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 143.
- [12] a) K. M. Smith, D. A. Goff, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4954; b) K. M. Smith, D. J. Simpson, *ibid.* **1987**, *109*, 6326.
- [13] G. K. Lahiri, J. S. Summers, A. M. Stolzenberg, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5049.
- [14] L. Horner, R.-E. Schmitt, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1163.
- [15] A. J. Fry, C. S. Hutchins, L. L. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 591.
- [16] a) K. M. Barkigia, C. K. Chang, J. Fajer, M. W. Renner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1701; b) M. W. Renner, E. Fujita, I. Fujita, A. D. Procyk, D. F. Bocian, J. Fajer, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 9597.
- [17] Nicht getrocknetes DMF bedeutet Burdick-und-Jackson-DMF (0.013% H_2O), das nicht weiter getrocknet wurde.

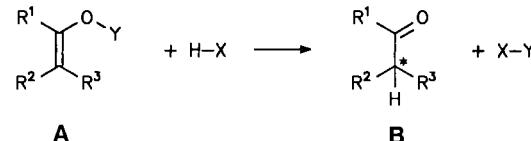
Stereoselektive Protonierungen von Borenolaten**

Von Thomas Haubenreich, Siegfried Hünig* und Hans-Joachim Schulz

Bei den meisten enantioselektiven Protonierungen formaler Carbanionen greift eine chirale Protonensäure HX^* ein prochirales C-Atom an^[1]. Dabei üben nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen dem in unbekannten, stark variablen Ionenaggregaten vorliegenden Substrat und HX^* einen entscheidenden Einfluß auf den (diastereomeren) Übergangszustand und somit auf den stereochemischen Verlauf

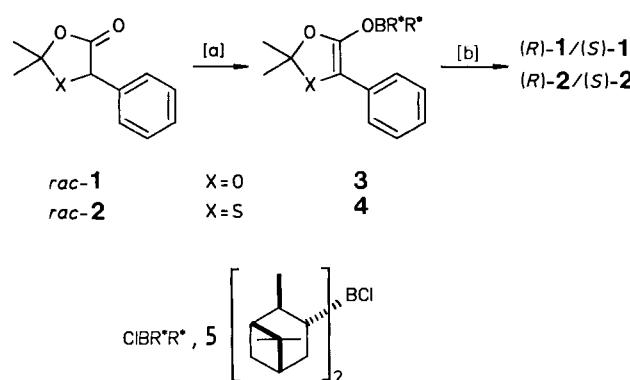
der Protonierung aus. Einerseits bestehen daher vielfältige Möglichkeiten zur Einflußnahme auf das Protonierungsergebnis (Temperatur, Wahl des Lösungsmittels, Zusätze und Hilfsstoffe usw.), andererseits erfordert die Unkenntnis über das eigentlich reagierende Aggregat sehr viel Erfahrung bei der Versuchsdurchführung.

Wir haben uns daher entschlossen, nach dem in Schema 1 formulierten Prinzip die stereoselektive Protonierung auf Enolderivate vom Typ **A** auszudehnen. Als erstes Beispiel



Schema 1. Stereoselektive Protonierung der Enolderivate **A**. X und/oder Y sind chiral.

beschreiben wir die Protonierung von **A** unter Abspaltung einer chiralen Hilfsgruppe Y* durch achirale Protonenquellen. Zu diesem Zweck haben wir aus *rac*-**1** und *rac*-**2** in situ die Borenolate **3** und **4** erzeugt (Schema 2).



Schema 2. [a] 1. Lithiumhexamethyldisilazan (0.2 mmol), THF, 30 min, $-40\text{ bis }-50^\circ\text{C}$; 2. $\text{CIBR}^*\text{R}^*\text{B} \text{Cl}$ (0.3 mmol), 2–3 min, -70°C . [b] 1. Zusatz, 30 min, -70°C ; 2. HX (0.4 mmol), 30 min, -70°C ; 3. AcOH oder TFA (0.2 mL), -70°C .

Ein borhaltiges Auxiliar sollte in der Lage sein, (achirale) OH- und NH-Säuren koordinativ zu binden und damit eine definierte, wenngleich transiente Verbindung zwischen Substrat und Protonenquelle zu erzeugen. Unter ähnlichen Gesichtspunkten haben sich stereoselektive C-C-Verknüpfungen zwischen Enolboraten^[12] sowie -borinaten^[13] und Carbonylverbindungen gut etabliert. Als Vorbild für die geplanten Protonierungen wählten wir daher die aus käuflichem (-)-*B*-Chlordisopinocampheylboran **5** und Ketonen erzeugbaren chiralen Borenolate, die stereoselektive Aldolreaktionen eingehen^[13a].

Im Falle von **1** und **2** gelang es jedoch nicht, durch direkte Umsetzung mit **5** unter Zuhilfenahme eines tertiären Amins die Borenolate **3** und **4** zu erzeugen. Diese am meisten genutzte Methode versagt, wenn die Protonenabstraktion an einem tertiären Kohlenstoffatom erfolgen soll^[14]. Erfolgreich verlief dagegen der Umweg über die Lithium- oder Kalium-enolate von **1** und **2**. Ihre Reaktion mit **5** bei ca. -50°C ergab die erwünschten chiralen Borenolate, die in situ mit den in Tabelle 1 aufgeführten Säuren protoniert wurden.

Der Nachweis des in situ erzeugten Borenolats gelang ¹¹B-NMR-spektroskopisch^[15]. Da die Messungen bei $+5^\circ\text{C}$ erfolgen sollten, wurde das etwas thermostabilere Borenolat **3**

[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dr. T. Haubenreich, Dr. H.-J. Schulz
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, W-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

eingesetzt. Neben dem Signal von im Überschuß eingesetztem Reagens **5** bei $\delta = 70.4$ ($\delta = 74$ in THF/Et₂O, 0 °C^[6]) erscheint bei $\delta = 53.9$ ein neuer Peak, der **3** zugeordnet werden muß. Dieses Signal liegt im Wertebereich, der für Dicyclohexylborenolate typisch ist ($\delta = 50$ –54 in CCl₄)^[7]. Damit darf die Generierung von optisch aktivem **1** oder **2** bei der nachfolgenden Protonierung dem Angriff von HX auf die Borenolate **3** bzw. **4** zugeschrieben werden.

Um Racemisierungen des bei der Protonierung mit schwachen Säuren entstandenen Produkts zu vermeiden, wurde jede Reaktion durch Neutralisation mit Essigsäure (in einigen Fällen mit Trifluoressigsäure) abgebrochen. Der Enantiomerenüberschuß an (*R*)- oder (*S*)-angereichertem **1** und **2** ließ sich ohne weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit einer chiralen Säule (Merck, ChiraSpher) chromatographisch bestimmen.

Da bei *rac*-**1** und *rac*-**2** (AcOH und TFA als HX) etwa die gleichen *ee*-Werte für die Produkte resultieren, werden in Tabelle 1 nur die mit Lacton **2** erzielten Ergebnisse aufgelistet und nachfolgend diskutiert.

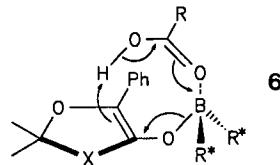
Tabelle 1. Protonierungen des *in situ* erzeugten Borenolats **4** in THF bei –70 °C. Abkürzungen in [a] erklärt.

Pos.	Zusatz (Äquiv.)	Protonenquelle	Reaktionsabbruch durch	% ee [b] (Konfig.)
1	–	AcOH	–	54 (<i>R</i>)
2	–	TFA	–	32 (<i>S</i>)
3	–	TCIA	–	40 (<i>S</i>)
4	–	MeOH	AcOH	0
5	–	MeOH	TFA	0
6	–	F ₃ EtOH	AcOH	0
7	–	tBuOH	AcOH	56 (<i>R</i>)
8	–	tBuOH	TFA	34 (<i>S</i>)
9	–	PhOH	TFA	4 (<i>S</i>)
10	–	(MeCO) ₂ CH ₂	AcOH	46 (<i>S</i>)
11	–	MeCOCH ₂ CO ₂ Et	TFA	19 (<i>R</i>)
12	(<i>S</i>)-PEA (5)	AcOH	–	43 (<i>R</i>)
13	(<i>S</i>)-PEA (5)	TFA	–	19 (<i>S</i>)
14	(<i>R</i>)-PEA (5)	AcOH	–	2 (<i>R</i>)
15	(<i>R</i>)-PEA (10)	AcOH	–	5 (<i>R</i>)
16	(<i>S</i>)-EPEA (4)	AcOH	–	57 (<i>R</i>)
17	(<i>S</i>)-EPEA (4)	TFA	–	37 (<i>S</i>)
18	Pip (4)	AcOH	–	41 (<i>R</i>)
19	TMP (4)	AcOH	–	76 (<i>R</i>)
20	TMP (4)	TFA	–	39 (<i>S</i>)
21	Et ₃ N (10)	AcOH	–	47 (<i>R</i>)
22	iPr(NEt ₂) (4)	AcOH	–	51 (<i>R</i>)

[a] AcOH = Essigsäure, TFA = Trifluoressigsäure, TCIA = Trichloressigsäure, F₃EtOH = Trifluorethan, PEA = α -Phenylethylamin, EPEA = *N*-Ethylphenylethylamin, Pip = Piperidin. [b] HPLC (Merck ChiraSpher), Reproduzierbarkeit $\pm 1\%$.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse in Tabelle 1 fällt auf, daß die Protonierung von **4** mit Essigsäure zu einer Anreicherung von (*R*)-**2** führt (Pos. 1), während bei der Umsetzung mit der stereochemisch sehr ähnlichen Trifluoressigsäure bevorzugt das (*S*)-Isomer gebildet wird (Pos. 2). Offenbar wird das Lacton nach zwei unterschiedlichen Reaktionsmechanismen protoniert. Damit liegt ein weiteres Beispiel vor für eine Stereoselektivitätsumkehr beim Wechsel von der Methyl- zur Trifluormethylgruppe in einem Reaktionspartner^[8].

Die Ergebnisse lassen sich deuten, wenn angenommen wird, daß Essigsäure aufgrund der Nucleophilie des Carbonylsauerstoffatoms mit diesem eine koordinative Bindung zum Boratom bildet. Dieses Addukt überträgt in einem cyclischen Übergangszustand, beispielsweise **6**, das Säureproton auf das Enol, wobei das (*R*)-Isomer entsteht. Ein ähnlicher cyclischer Übergangszustand wurde von H. C. Brown



et al. auch für die Protolyse von *B*-Crotyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan postuliert^[9].

Im Gegensatz dazu protoniert Trifluoressigsäure das Enolat ohne vorherige Fixierung am Boratom. Der Grund für die geringe Koordinationsfähigkeit von TFA liegt in der durch den Acceptoreffekt der Trifluormethylgruppe verringerten Nucleophilie des Carbonylsauerstoffatoms. So deuten die IR-Spektren von Acetoxydibutylboran, nicht aber die von Trifluoracetoxydibutylboran, auf eine intramolekulare Koordination des Carbonylsauerstoffatoms mit dem Boratom hin^[10]. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der protolytischen B-C-Bindungsspaltung weniger von der Acidität der Säure, als von ihrer Nucleophilie abhängen. So verlaufen die Protolysen mit Trifluor- und Trichloressigsäure extrem langsam, während Carbonsäuren mit der Fähigkeit zur Koordination an das Boratom sehr rasch Spaltung bewirken^[11]. Tatsächlich wird nach der Protonierung von **4** mit Trichloressigsäure (*S*)-**2** noch stärker angereichert (Pos. 3).

Offensichtlich greifen die nicht koordinierenden Säuren vorwiegend von der schwächer abgeschirmten *si*-Seite direkt das Enol- β -C-Atom von **4** an. Dagegen bilden Protonenquellen mit der Fähigkeit zur Koordination am Boratom mit **4** ein Addukt, aus dem heraus das Proton von der *re*-Seite übertragen wird. Damit lassen sich unterschiedliche Protonierungsmechanismen so nutzen, daß bei gleichem chiralen Auxiliar entgegengesetzte Stereoselektivitäten erzielt werden^[12].

Sterisch anspruchslose Alkohole wie Methanol protonieren **4** unselektiv. Der Abbruch der Reaktion mit Essigsäure und TFA ergibt jeweils das gleiche Resultat – ein racemisches Gemisch (Pos. 4, 5). Die Protonierung ist also schon vor der Zugabe der Säuren erfolgt. Gleiches gilt für das stärker acide Trifluorethan (Pos. 6). Dagegen erweist sich der sperrige *tert*-Butylalkohol gegenüber **4** als inert. Der Konfigurationswechsel bei Zugabe von TFA und AcOH belegt dies (Pos. 7, 8). Damit ermöglicht der Reaktionsabbruch mit Essig- oder Trifluoressigsäure eine einfache Prüfung der Wirkung einer Protonenquelle. Stereoselektive Protonierung von **4** wird mit β -Dicarbonylverbindungen beobachtet. Merkwürdigerweise wechselt die Produktkonfiguration beim Übergang von Acetylacetone ((*S*)-**2**, 46 % *ee*) zu Acetessigester ((*R*)-**2**, 19 % *ee*, Pos. 10, 11).

Die Experimente mit Aminen (Pos. 12–22) belegen, daß primäre und sekundäre Amine die stereoselektive Protonierung erheblich beeinflussen (tertiäre Amine zeigen keine oder nur schwache Wirkung), ohne als Protonenquelle zu wirken. Die unterschiedlichen Effekte der Antipoden chiraler Amine legen nahe, daß Amine – wahrscheinlich über nicht-kovalente Wechselwirkungen – in den Übergangszustand eingebaut werden. Eine direkte Koordinierung der Amine mit dem Borenolat **4** scheint jedoch ausgeschlossen: Gerade stark abgeschirmtes 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TMP) ergibt die stärksten Effekte (76 % *ee*, Pos. 19). Im Falle der Protonierung von **3** mit Essigsäure, unter Zusatz von TMP, konnte (*R*)-**1** auf nahezu 80 % *ee* angereichert werden! Als Deutung des Amineffekts kommt eine Reaktion mit überschüssigem Chlordiisopinocampheylboran **5** kaum in Frage. Es ist bereits bekannt, daß **5** sterisch gehinderte Amine nicht addiert^[13].

Eine weitere Optimierung der auxiliarinduzierten stereoselektiven Protonierung über Borenolate ist von der Variation des chiralen Borrests zu erwarten. Dabei sollte die konformativ bewegliche Bordiisopinocampheylgruppe durch cyclische, chirale, C_2 -symmetrische Borliganden ersetzt werden, wie sie sich schon bei stereoselektiven Aldolreaktionen bewährt haben^[3b,c].

Die Protonierung der eingesetzten Borenolate **4** lässt sich als auxiliarinduzierte, stereoselektive Reaktion beschreiben. Im Normalfall wird bei derartigen Reaktionen das Auxiliar erst in einer Folgereaktion abgespalten. So z. B. in der schon erwähnten Aldoladdition^[3], wo das borhaltige Auxiliar zunächst von der entstandenen Alkoholatfunktion übernommen und nachfolgend hydrolytisch entfernt wird.

Die hier beschriebene Protonierung gehört dagegen zu den seltenen Fällen, bei denen der Aufbau des neuen Stereoenzentrums mit der Abstoßung des Auxiliars gekoppelt ist – ein wichtiger Teilschritt der enantioselektiven katalytischen Synthese.

Eingegangen am 19. November 1992 [Z 5691]

- [1] H. Waldmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, *39*, 413–418.
- [2] M. W. Andersen, B. Hildebrandt, G. Dahmann, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2127–2139.
- [3] a) I. Paterson, J. M. Goodman, M. A. Lister, S. M. Riseman, I. Shinkai, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 4663–4684; b) S. Masamune, T. Sato, B. M. Kim, T. A. Wollmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8279–8281; c) M. T. Reetz, F. Kunisch, P. Heitmann, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4721–4724.
- [4] H. C. Brown, R. K. Dhar, K. Ganesan, B. Singaram, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2716–2721.
- [5] Wir danken Herrn Prof. Dr. Wrackmeyer, Universität Bayreuth, für die Möglichkeit, die Messung durchzuführen sowie für Interpretationshilfen.
- [6] H. C. Brown, J. Chandrasekharan, V. Ramachandran, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1539–1546.
- [7] H. C. Brown, R. K. Dhar, K. Ganesan, B. Singaram, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 499–504.
- [8] M. Gautschi, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1061–1062; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1083–1085.
- [9] G. W. Kramer, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 9–27.
- [10] L. A. Duncanson, W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora, R. Shafferman, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3652–3656.
- [11] L. H. Torporcer, R. E. Dessy, S. I. E. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1236–1240.
- [12] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1363–1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1320–1367.

Nucleophile Substitution an Bis(cyclopentadienyl)-zinn(II); Synthese, Struktur und dynamisches Verhalten in Lösung von *trans*-[$(\eta^3\text{-Cp})\text{Sn}\{\mu_2\text{-N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_2$]^{**}

Von Dietmar Stalke, Michael A. Paver und Dominic S. Wright*

In letzter Zeit haben wir uns mit Bindungen zwischen frühen und späten Hauptgruppenmetallen beschäftigt. Diese Studien führten zur Synthese und Charakterisierung von

[*] Dr. D. S. Wright, M. A. Paver
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

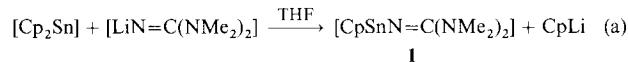
[**] Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von dem SERC (M.A.P., D.S.W.), der Associated Octel Co. Ltd., Großbritannien (M.A.P., D.S.W.), der Nuffield Foundation (D.S.W.), der Royal Society (D.S.W.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (D.S.) und dem Fonds der Chemischen Industrie (D.S.) gefördert.

$\text{Ph}_3\text{ELi} \cdot \text{pmdata}$ Komplexen ($\text{E} = \text{Sn}^{[1]}, \text{Pb}^{[2]}$; pmdata = $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$), den ersten Komplexen mit einer derartigen Bindung. Auf der Suche nach weiteren solchen Komplexen haben wir kürzlich die Reaktionen der Cyclopentadienylkomplexe von schweren p-Block-Metallen (als leicht zugängliche und stabile Vorstufen) mit Nucleophilen untersucht. Nucleophile Addition von CpNa an Bis(cyclopentadienyl)zinn(II)^[3] in Gegenwart von pmdata (im Molverhältnis 1:1:1) führt zur Bildung des äußerst ungewöhnlichen, trigonal-planaren, „schaufelradförmigen“ Triorganostannat-Komplexes [$(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Sn}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Na} \cdot \text{pmdata}$]^[4].

Wir berichten nun über das Ergebnis der Reaktion von $[\text{LiN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_6$ ^[5], das ein noch potenteres Nucleophil enthält, mit $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$ im Molverhältnis 1:1: Durch nucleophile Substitution nur eines der beiden Cp-Liganden bildet sich der dimere Organozinn(II)-Komplex *trans*-[$(\eta^3\text{-Cp})\text{Sn}\{\mu_2\text{-N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_2$] **1**. Dies ist sowohl der erste Iminozinn(II)-Komplex als auch der erste im Festkörper strukturell charakterisierte oligomere Cyclopentadienyl(organo)zinn(II)-Komplex. Die nucleophile Substitution an Cyclopentadienylkomplexen schwerer p-Block-Metalle dürfte ein sauberer und allgemeiner Zugang zu solchen Metallkomplexen mit mehr als einer Ligandenart sein.

Die Zugabe einer Lösung von $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$ in THF zu einer Lösung von $[\text{LiN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_6$ ^[5] in THF (Molverhältnis 1:1) [Gl. (a)] ergibt eine gelbe Reaktionslösung, aus der farblose Kristalle von **1** erhalten werden (siehe Experimentelles).



Die Röntgenstrukturanalyse von **1**^[6], für die der Kristall direkt aus der Mutterlauge montiert wurde, ergab, daß es sich um den dimeren Komplex [$(\eta^3\text{-Cp})\text{Sn}\{\mu_2\text{-N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_2$] (Abb. 1) mit einem zentrosymmetrischen Sn_2N_2 -Ring handelt. Ein nichtkoordinierendes THF-

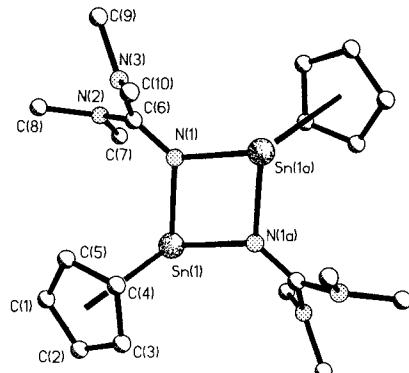


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{Sn}(1)\text{-N}(1)$ 2.196(3), $\text{Sn}(1)\text{-N}(1a)$ 2.185(3), $\text{Sn}(1)\text{-C}(4)$ 2.432(4), $\text{Sn}(1)\text{-Cp(Ringzentrum)}$ 2.432(4), $\text{N}(1)\text{-C}(6)$ 1.294(5), $\text{C}(6)\text{-N}(2)$ 1.371(5), $\text{C}(6)\text{-N}(3)$ 1.370(5), mittlere $\text{N}-\text{Me}$ 1.445(7); $\text{N}(1)\text{-Sn}(1)\text{-N}(1a)$ 75.4(1), $\text{Sn}(1)\text{-N}(1)\text{-Sn}(1a)$ 104.6(1), $\text{N}(1)\text{-Sn}(1)\text{-C}(4)$ 91.6(2), $\text{N}(1a)\text{-Sn}(1)\text{-C}(4)$ 93.8(2).

Molekül pro Dimer befindet sich ebenfalls im Gitter. Setzt man die Kristalle kurze Zeit dem Vakuum aus (10^{-1} bar, 15 min), so lässt sich dieses eingeschlossene Lösungsmittel vollständig entfernen – allerdings unter Zerstörung der Kristalle. Im planaren zentralen Ring verbrücken die beiden Iminogruppen die beiden Zinnzentren nahezu symmetrisch ($\text{Sn}(1)\text{-N}(1)$ 2.196(3), $\text{Sn}(1)\text{-N}(1a)$ 2.185(3) Å), und es liegen