

- Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4595–4596; R. Braun, J. Sauer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1269–1274; M. A. Forman, W. P. Daily, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2761–2762; P. A. Grieco, J. D. Clarke, C. T. Jagoe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5488–5489; Allylierungen: J. Ipaktschi, A. Heydari, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 335–336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 313–314; Additive bei Alkylierungen mit Lithium-enolaten: D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624–1654; Regioselektivität bei Aldoladditionen: P. Duhamel, D. Cahard, Y. Quesnel, J.-M. Poirier, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2232–2235; Glycosidierungen: H. Schene, H. Waldmann, *Synthesis* **1999**, 1411–1422.
- [3] M. T. Reetz, D. N. A. Fox, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1119–1122; M. T. Reetz, B. Raguse, C. F. Marth, H. M. Hügel, T. Bach, D. N. A. Fox, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5731–5742.
- [4] T. Bach, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 433–435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 417–419.
- [5] D. A. Evans, J. M. Janey, N. Magomedov, J. S. Tedrow, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1936–1940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1884–1888.
- [6] Den Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren waren keine Hinweise auf die Konfiguration der Verbindungen zu entnehmen. Die einzigen Hinweise erhielten wir aus NOE-Experimenten. Beim Einstrahlen auf das Methylsignal des *syn*-Triols **1a** wurde ein deutlicher Kern-Overhauser-Effekt für das Signal bei $\delta = 4.6$ (PhCHOH) gefunden. Dagegen wurde durch Einstrahlen auf das Methylsignal von **2a** kein Intensitätszuwachs für das Signal bei $\delta = 4.93$ (PhCHOH) beobachtet. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass im letzteren Experiment die *anti*-Verbindung untersucht wurde. In Übereinstimmung damit ist die Richtung der Äquilibration von **1a** zu **2a** und nicht umgekehrt.
- [7] Die gemessenen *ee*-Werte der Diole **2a**, **2b** und **2c** sind unabhängig von der Reaktionszeit. Die absoluten Konfigurationen von **2a**, **2b**, **2c** und **4** sind zurzeit unbekannt.
- [8] Äquilibrationen von Aldoladdukten: R. Mahrwald, B. Gündogan, *Chem. Commun.* **1998**, 2273–2274; R. Mahrwald, B. Gündogan, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4543–4544; R. Mahrwald, B. Costisella, B. Gündogan, *Synthesis* **1998**, 262–264.
- [9] W. Nagata, K. Okada, T. Aoki, *Synthesis* **1979**, 365–368.
- [10] G. Dyker, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 117–119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 103–105.
- [11] Zur Herstellung des Diols **3a** siehe D. Behnke, L. Henning, M. Findeisen, P. Welzel, D. Müller, M. Thormann, H.-J. Hoffmann, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1081–1095; P. V. Ramachandran, Z.-H. Lu, H. C. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 761–764; ausgewählte Beispiele für C-H-Aktivierung: J. Moore, W. R. Pretzer, T. J. O'Connell, J. Harris, L. La Bounty, L. Chou, S. S. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5888–5890; H. M. L. Davies, P. Ren, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2070–2071; J. A. Johnson, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6321–6322; S. Doye, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3455–3457; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3351–3353.

Röntgenkristallographisch aufgeklärte Struktur einer Monoorganozinnssäure**

Jörg Janssen, Jörg Magull und Herbert W. Roesky*

Professor Sir John Meurig Thomas
zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Hydrolyse von Monoorganozinntrihalogeniden ist seit langem ein viel beachteter Forschungsbereich der Zinnchemie. Bereits 1922 wurde die Methylzinnssäure $[\text{MeSn}(\text{OH})\text{O}]$ in der Literatur erwähnt.^[1] Es wurde angenommen, dass Monoorganozinnssäuren entweder als cyclische Trimere oder in Form kettenförmiger Hydroxyzinnether vorliegen.^[2] Diese Strukturelemente konnten jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden. Funktionalisierte Organozinnverbindungen werden in der organischen Synthese und bei katalytischen Reaktionen eingesetzt.^[3, 4] Erst vor kurzem gelang Chandrasekhar et al. durch Umsetzung von *n*-Butylzinnssäure mit Ferrocenmonocarbonsäure die Synthese eines Hexaferrocen-Zinn-Sauerstoff-Clusters, welcher die Grundstruktur eines *cyclo*-Tristannoxans aufweist.^[5] Auch durch basische Hydrolyse von Diorganozinnchloriden werden Zinn-Sauerstoff-Heterocyclen erhalten,^[6, 7] die außer den organischen Resten keine zusätzlichen Substituenten am Ring enthalten. Eine weitere Derivatisierung dieser Verbindungen ist wegen der stabilen Zinn-Kohlenstoff-Bindung^[8] meist nicht möglich.

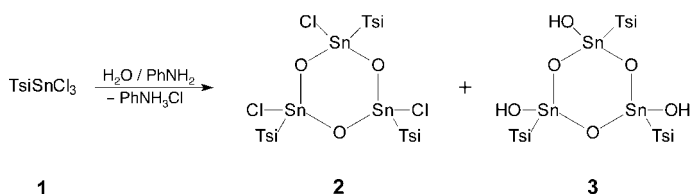
Die erste Synthese formaler Hydrolyseprodukte von Monoorganozinntrihalogeniden gelang 1999: Die Umsetzung von TsiSnBr_3 ($\text{Tsi} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$) mit Na_2O in flüssigem Ammoniak ergab ein Produkt der Zusammensetzung $[(\text{TsiSn})_4\text{O}_6]$ mit heteroadamantanartigem Grundgerüst. In dieser Verbindung sind die Zinnatome tetraedrisch koordiniert.^[9] Dagegen liefert die basische Hydrolyse von $n\text{BuSnCl}_3$ amorphe Produkte. Für diese wurde eine polymere Struktur mit ausschließlich vierfach koordinierten Zinnatomen der Zusammensetzung $[(n\text{BuSn}(\text{OH})\text{O})_n]$ vorgeschlagen.^[10] Die von Davies et al. durchgeführten Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen tetraedrisch koordinierte Zinnatome.^[11] ^{119}Sn -MAS-NMR-Messungen zeigten jedoch, dass die Zinnatome in $[n\text{BuSn}(\text{OH})\text{O}]$ nur zu etwa 80 % tetraedrisch vorliegen und zu ca. 20 % trigonal-bipyramidal koordiniert sind.^[12]

Ausgehend von TsiSnCl_3 **1**^[13] versuchten wir, kontrollierte Hydrolysen unter milden Bedingungen in Abwesenheit von Alkalien durchzuführen, da letztere zu Zersetzungen der siliciumsubstituierten organischen Liganden führen.^[6] Zum Abfangen der hierbei entstehenden Salzsäure wurde schwach basisches Anilin eingesetzt, sodass Komplexierungsreaktionen zwischen der stickstoffhaltigen Base und dem Lewis-sauren Zinnatom ausblieben. Überraschenderweise liefert die

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. J. Janssen, Prof. Dr. J. Magull
Institut für Anorganische Chemie
Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Germany)
Fax: (+49) 551-39-3373
E-mail: hroesky@gwdg.de

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

Reaktion von **1** mit Wasser das trimere Zinnsäurechlorid $[\text{TsiSn}(\text{O})\text{Cl}]_3$ **2** als Hauptprodukt, die erwartete Zinnsäure $[\text{TsiSn}(\text{OH})\text{O}]_3$ **3** entsteht nur als Nebenprodukt (Schema 1).



Schema 1. Reaktion von **1** mit Wasser in Gegenwart von Anilin. Tsi = $(\text{SiMe}_3)_3\text{C}$.

Die tetraedrische Koordination des Zinns in **2** und **3** ließ sich durch die charakteristischen Verschiebungen in den ^{119}Sn -NMR-Spektren belegen (**2**: $\delta = -133$, $\delta = -141$; **3**: $\delta = -156$). Diese Daten stimmen mit den ^{119}Sn -NMR-Signalen ähnlich koordinierter Verbindungen überein.^[14] Einkristalle des Amin-Adduktes von **3** wurden aus einer Lösung des Rohprodukts in *n*-Pentan:Neopentyltrimethylamin (4:1) erhalten und röntgenkristallographisch charakterisiert.^[15, 16]

Die Reaktion von **1** mit Wasser liefert **3** in einer Ausbeute von etwa 2 %. Dies deutet auf eine hydrolyseunempfindliche Zinn-Chlor-Bindung in **2** hin. Die Ausbeute von **3** lässt sich durch Reaktion von **2** mit LiOH in *n*-Hexan unter Rückfluss auf 50 % steigern [Gl. (1)].



Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von **2** und **3** zeigen, dass die funktionalisierten *cyclo*-Tristannoxane in unterschiedlichen Konformationen vorliegen. So sind für **2** in allen NMR-Spektren zwei Signale für die jeweiligen Kerne (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn) zu beobachten. **2** ist thermisch stabil und lagert sich bei höheren Temperaturen nicht um, wie ein bei 80 °C aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum bestätigt.

3·*t*BuCH₂NMe₂ liegt in einer idealen Sesselkonformation vor (Abbildung 1). Die drei Liganden sind äquatorial an den Sn₃O₃-Heterocyclus gebunden. Die drei axial positionierten Hydroxygruppen sind in *cis*-Stellung angeordnet. Das Amin befindet sich zwischen zwei organischen Liganden (nicht dargestellt). Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Amin *t*BuCH₂NMe₂ und **3** konnten nicht festgestellt werden. **2** und **3** wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Anders als bei **2** weisen die NMR-Spektren lediglich ein Signal für die relevanten Kerne (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn) auf. Die Zinn-Sauerstoff-Abstände (1.958 bis 1.970 Å) im sechsgliedrigen Grundgerüst von **3**·*t*BuCH₂NMe₂ entsprechen denen in bekannten Sn₃O₃-Heterocyclen.^[6, 7] Die Abstände zwischen den Zinn- und den axial gebundenen Sauerstoffatomen (1.968 bis 1.977 Å) stimmen mit denen von hydroxysubstituierten Zinn-Sauerstoff-Clustern überein.^[18] Die Zinn-Kohlenstoff-Abstände (2.145 bis 2.156 Å) liegen in einem für Tpsi-Zinn-Verbindungen (Tpsi = $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{C}$) üblichen Bereich.^[13a]

Durch die hier vorgestellte Synthese und Kristallstrukturanalyse der trimeren Monoorganozinnsäure $[\text{TsiSn}(\text{OH})\text{O}]_3$

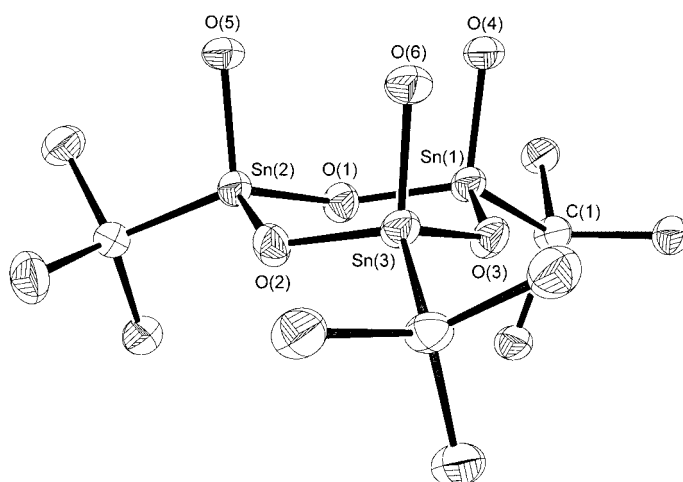


Abbildung 1. Struktur von **3**·*t*BuCH₂NMe₂ im Kristall (ORTEP^[20] 50 %-Ellipsoide). Die Wasserstoffatome, die Methylgruppen und das Amin wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn(1)-O(3) 1.965, Sn(1)-O(4) 1.968, Sn(1)-C(1) 2.156; O(3)-Sn(1)-O(1) 104.99, O(3)-Sn(1)-O(4) 106.06, O(3)-Sn(1)-C(1) 114.4, O(4)-Sn(1)-C(1) 110.5.

3 konnte die Grundstruktur dieser Verbindungsklasse aufgeklärt werden. Die Struktur stimmt im Hinblick auf die tetraedrische Koordination der Zinnatome mit den ^{119}Sn -MAS-NMR-Untersuchungen von $[\text{nBuSn}(\text{OH})\text{O}]$ überein. Wir erwarten durch die Substitution der Sauerstoff-gebundenen Protonen eine Vielzahl von neuen Produkten.

Experimentelles

1: Bei –78 °C wurden 40.91 g (157.0 mmol) SnCl₄ langsam zu 1500 mL Et₂O gegeben. Zu dieser frisch hergestellten SnCl₄-Ether-Suspension wurde tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 40.00 g (104.5 mmol) TsiLi·2THF in 1500 mL Et₂O gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 5 h gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden alle flüchtigen Bestandteile durch Vakuumdestillation entfernt und der Rückstand in 2000 mL *n*-Pentan aufgenommen. Die erhaltene Lösung wurde filtriert und im Vakuum eingedunstet. Dabei kristallisierte **1** als farbloser Feststoff aus (43.42 g, 95.1 mmol, 91 %). Die Charakterisierung steht in Einklang mit den von Eaborn et al. angegebenen Daten.^[13a]

2: 35.00 g (76.6 mmol) **1** wurden in 1000 mL *n*-Pentan gelöst und mit 8.70 g (482.6 mmol) Wasser sowie 25.83 g (277.3 mmol) Anilin versetzt. Die Reaktionslösung wurde 21 d unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile durch Vakuumdestillation entfernt und der Rückstand in 1000 mL *n*-Pentan aufgenommen. Die erhaltene Lösung wurde filtriert und unter Schutzgas eingedunstet. Dabei kristallisierte **2** in großen, farblosen Kristallen aus (23.14 g, 19.2 mmol, 75 %). Schmp. 295–300 °C; ^1H -NMR (C_6D_6 , 300 K, 500 MHz): $\delta = 0.47$ (s, 54 H; $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}[\text{Sn}(1,2)]$), 0.50 (s, 27 H; $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}[\text{Sn}(3)]$); ^1H -NMR (C_6D_6 , 353 K, 500 MHz): $\delta = 0.47$ (s, 54 H; $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}[\text{Sn}(1,2)]$), 0.50 (s, 27 H; $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}[\text{Sn}(3)]$); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 300 K, 125 MHz): $\delta = 5.32$ (s; $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}[\text{Sn}(3)]$), 5.36 (s; $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}[\text{Sn}(1,2)]$), 26.71 (s; $\text{CSn}(1,2)$), 26.99 (s; $\text{CSn}(3)$); ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 300 K, 100 MHz): $\delta = 0.61$ (s; $\text{Si}[\text{Sn}(1,2)]$), $^2J(^{29}\text{Si}, ^{119}\text{Sn}) = 81.3$, $^2J(^{29}\text{Si}, ^{117}\text{Sn}) = 77.8$ Hz), 0.76 (s, $\text{Si}[\text{Sn}(3)]$), $^2J(^{29}\text{Si}, ^{119}\text{Sn}) = 81.3$, $^2J(^{29}\text{Si}, ^{117}\text{Sn}) = 77.8$ Hz); ^{119}Sn -NMR (C_6D_6 , 300 K, 186 MHz): $\delta = -141.0$ (Sn(3), $^2J(^{117}\text{Sn}, ^{119}\text{Sn}) = 829$ Hz), -133.0 (Sn(1,2), $^2J(^{117}\text{Sn}, ^{119}\text{Sn}) = 822$ Hz); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{81}\text{Cl}_3\text{O}_3\text{Si}_6\text{Sn}_3$: C 29.90, H 6.77, Cl 8.83; gef.: C 30.56, H 6.87, Cl 9.19; IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 599$ w, 619 w, 661 w, 680 w, 756 vs, 768 vs, 856 vs, 1023 w, 1096 w, 1256 vs, 1269 vs, 1867 w, 1934 w, 2902 s, 2951 s, 2981 s cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z : 1205 [M^+], 1190 [$M^+ - \text{Me}$], 944 [$M^+ - (\text{TMS})_3\text{C} - 2\text{Me}$].

3: Zu einer Suspension von 50.0 mg (1.98 mmol) LiOH in 50 mL *n*-Hexan wurde eine Lösung von 400.0 mg (0.33 mmol) **2** in 50 mL *n*-Hexan gegeben. Die Reaktionslösung wurde 28 d unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile durch Vakuumdestillation entfernt. Der Rückstand wurde 5 h mit *n*-Pentan (75 mL) extrahiert. Die erhaltene Lösung wurde filtriert und eingeeengt. Fraktionierende Kristallisation bei -26°C lieferte **3** als farblosen Feststoff (195 mg, 0.17 mmol, 50%). Schmp. $145-147^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 K, 500 MHz): $\delta = 0.28$ (s, 81 H; $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 300 K, 125 MHz): $\delta = 5.19$ (s; $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$), 26.55 (s; CSn); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 300 K, 100 MHz): $\delta = 0.26$ (s, ^{29}Si); $^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6 , 300 K, 186 MHz): $\delta = -156.3$ (s, ^{119}Sn); ^{117}Sn (^{117}Sn) = 70.4 Hz); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{84}\text{O}_6\text{Si}_3\text{Sn}_3$: C 31.34, H 7.36; gef.: C 30.92, H 7.41; IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 629$ w, 662 w, 682 w, 981 w, 1013 s, 1098 s, 1550 vs, 1734 w, 1867 w, 1936 w, 2905 s, 2957 s, 2986 s, 3588 cm^{-1} .

Eingegangen am 31. Oktober 2001 [Z18139]

- [1] H. Lambourne, *J. Chem. Soc.* **1922**, 121, 2533.
- [2] F. Glockling, N. G. Wee Kong, *J. Chem. Res. (S)* **1980**, 230.
- [3] a) I. Shibata, T. Yoshida, T. Kawakami, A. Baba, H. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4049; b) K. Nozaki, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron* **1989**, 45, 923; c) S. Hanessian, R. Léger, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3115; d) E. Nakamura, K. Tanaka, S. Aoki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9715; e) L. Plamondon, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2066; f) M. Ochiai, S. Iwaki, T. Ukita, Y. Matsuura, M. Shiro, Y. Nagao, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4606; g) J. W. Herndon, C. Wu, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6461; h) B. M. Trost, S. A. King, T. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5902; i) N. Nagashima, M. Ohno, *Chem. Pharm. Bull.* **1991**, 39, 1972; j) T. Sato, Y. Wakahara, J. Otera, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1991**, 47, 9773.
- [4] a) R. L. E. Furlan, E. G. Mata, O. A. Mascaretti, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2257; b) O. A. Mascaretti, R. L. E. Furlan, C. J. Salomon, E. G. Mata, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**, 150, 89.
- [5] V. Chandrasekhar, S. Nagendran, S. Bansal, M. A. Kozee, D. R. Powell, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1903; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1833.
- [6] V. K. Belsky, N. N. Zemlyansky, I. V. Borisova, N. D. Kolosova, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 254, 189.
- [7] a) H. Puff, W. Schuh, R. Sievers, W. Wald, R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 260, 271; b) J. Beckmann, K. Jurkschat, S. Rabe, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2413; c) B. Zobel, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **1998**, 17, 4096; d) M. A. Edelman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1116.
- [8] J. G. A. Luitjen, G. J. M. van der Kerk, *Organometallic Compounds of the Group IV Elements, Vol. 1*, Marcel Dekker, New York, **1968**, S. 91.
- [9] K. Wraage, T. Pape, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 869.
- [10] J. G. A. Luitjen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1966**, 85, 873.
- [11] A. G. Davies, L. Smith, P. J. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 39, 279.
- [12] a) D. Dakternieks, H. Zhu, E. R. T. Tiekink, R. Colton, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 476, 33; b) C. Eychenne-Baron, F. Ribot, N. Steunou, C. Sanchez, F. Fayon, M. Biesemans, J. C. Martins, R. Willem, *Organometallics* **2000**, 19, 1940.
- [13] a) S. S. Al-Juaid, M. Al-Rawi, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 564, 215; b) durch Abwandlung der Originalvorschrift gelang eine vereinfachte Synthese der Ausgangsverbindung TsiSnCl_3 .
- [14] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1999**, 38, 203.
- [15] Einkristallröntgenstrukturanalyse: Strukturlösung mit Direkten Methoden und Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (SHELX97^[17]); **3**· $t\text{BuCH}_2\text{NMe}_2$: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 14.5001(12)$, $b = 15.0469(12)$, $c = 16.1130(13)$ Å, $\alpha = 82.092(6)$, $\beta = 73.207(6)$, $\gamma = 63.248(6)^{\circ}$, $V = 3005.3(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.395$ Mg m⁻³, $T = 133(2)$ K, 30607 gemessene, 7863 kristallographisch unabhängige und 6575 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\theta_{\text{max}} = 22.50^{\circ}$, numerische Absorptionskorrektur ($\mu = 1.452$ mm⁻¹), $wR = 0.0529$, $wR2 = 0.1208$ (alle Daten). Die Sauerstoff-gebundenen Protonen konnten wegen mangelnder Qualität der Einkristalle nicht lokalisiert werden. CCDC-173057 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [16] Eine Aufklärung der Struktur von **3** (ohne Amin) war wegen der starken Fehlernungen der organischen Substituenten nicht möglich.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELX97, Programs for Crystal Structure Analysis, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, **1998**.
- [18] J. Beckmann, K. Jurkschat, U. Kaltenbrunner, S. Rabe, M. Schürmann, D. Dakternieks, A. Duthie, D. Müller, *Organometallics* **2000**, 19, 4887.
- [19] Die Sauerstoff-gebundenen Protonen können im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wegen der geringen Intensität verglichen mit der der Liganden-gebundenen Protonen (1:27) nicht zugeordnet werden.
- [20] ORTEP3 for Windows: L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.