

## Zinn-Komplexe

### „Umgestülpte“ Distannene – Bis(stannylene) mit ungewöhnlichem Strukturmotiv\*\*

Frank Breher\* und Heinz Rüegger

Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen sind seit den bahnbrechenden Arbeiten von Lappert und West et al. über Distannene<sup>[1]</sup> und Disilene<sup>[2]</sup> Gegenstand aktueller Untersuchungen. Seither sind zahlreiche homo- und heteroleptische Olefin-Analoga der schweren Elemente der

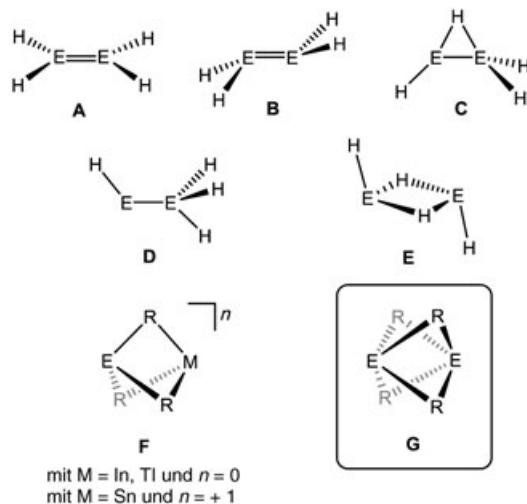
[\*] Dr. F. Breher, Dr. H. Rüegger  
Departement Chemie und  
Angewandte Biowissenschaften (D-CHAB)  
ETH Hönggerberg  
Wolfgang-Pauli Strasse, 8093 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-633-1032  
E-mail: breher@inorg.chem.ethz.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (SNF) und von der ETH Zürich unterstützt. Wir danken Dr. I. Krossing für seine Hilfe bei den quantenchemischen Rechnungen. F.B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium und Prof. H. Grützmacher für anregende Diskussionen und großzügige Unterstützung.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Gruppe 14 isoliert und charakterisiert worden,<sup>[3]</sup> allerdings blieben die Bindungsverhältnisse in den zuvor unbekannten, *trans*-abgewinkelten  $E_2R_4$ -Einheiten lange unverstanden. In den frühen 90er Jahren führte Trinquier umfassende quantenchemische Rechnungen an den Modellsystemen  $E_2H_4$  durch, um die Eigenschaften der Element-Element-Wechselwirkungen in diesen Systemen aufzuklären (Strukturen A–E in Schema 1 mit E=Element der Gruppe 14). Neben



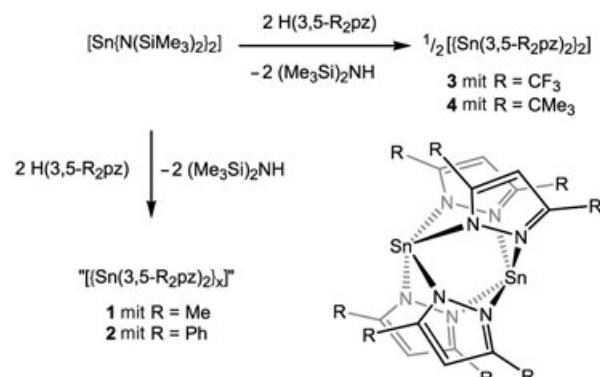
**Schema 1.** Mögliche Isomere A–E der Modellverbindungen  $E_2H_4$  (E=Element der Gruppe 14). Dreifach R-verbrückte Derivate (F) sind literaturbekannt, vierfach verbrückte (G) vorstellbar.

anderen wichtigen Ergebnissen dieser Studie ergaben insbesondere die Rechnungen zu den Zinnderivaten, dass alle vier Isomere B–E Minima auf der Potentialoberfläche von  $Sn_2H_4$  sind und sich lediglich um  $42\text{ kJ mol}^{-1}$  unterscheiden. Die vergleichsweise kleine Energiedifferenz ist nicht ungewöhnlich, denn die Energiedmulden in den Potentialoberflächen, die den unterschiedlichen Isomeren entsprechen, sind für die schweren Hauptgruppenelementverbindungen häufig viel flacher als für Kohlenwasserstoffe. Dadurch sollte eine substituentenabhängige Steuerung der Isomerenverteilung und die gegenseitige Umwandlung der Isomere möglich sein.

Dieses Konzept wurde erst kürzlich von Power und Mitarbeitern eindrucksvoll in die Praxis umgesetzt. Die Autoren isolierten mehrere arylsubstituierte Zinnderivate mit den unsymmetrisch<sup>[5]</sup> und zweifach H-verbrückten<sup>[6]</sup> Strukturmotiven D bzw. E<sup>[7]</sup> sowie eine einfach verbrückte Variante eines Alkenisomers (C).<sup>[8]</sup> Des Weiteren sind aus der Literatur einige neutrale und kationische dreifach R-verbrückte Hauptgruppenelementkäfige der allgemeinen Formel F bekannt.<sup>[9,10]</sup> Das vorstellbare Strukturmotiv G wurde unseres Wissens jedoch bislang weder beobachtet noch diskutiert. Wir berichten hier, wie durch zusätzliche Donorfunktionen im Sn-gebundenen Liganden zwei Zinn-Stickstoff-Käfigverbindungen stabilisiert und isoliert wurden, die formal als Analoga des vierfach R-verbrückten Alkenisomers G beschrieben werden können.

Nach einer bewährten Synthesestrategie wurde  $[Sn[N(SiMe_3)_2]_2]$  in einer Säure-Base-Reaktion<sup>[11]</sup> mit ver-

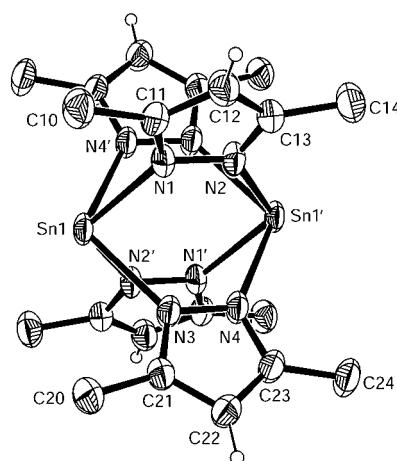
schiedenen 3,5-substituierten Pyrazolen, H(3,5-R<sub>2</sub>pz), in aliphatischen Lösungsmitteln umgesetzt (Schema 2). Während mit kleinen Substituenten (R=Me (**1**) oder Ph (**2**)) die Reaktion unter Ausfällung von farblosen, in organischen



**Schema 2.** Synthese von polymeren (**1**, **2**) und dimeren Pyrazolyl-stannylenen (**3**, **4**).

Lösungsmitteln unlöslichen Feststoffen vom Typ  $[(Sn(3,5-R_2pz)_2)_x]$  verläuft, konnten wir bei Verwendung von sterisch anspruchsvoller Pyrazolen die ersten neutralen homoleptischen Zinn(II)-pyrazolylen  $[(Sn(3,5-R_2pz)_2)_2]$  (R = CF<sub>3</sub> (**3**) oder CMe<sub>3</sub> (**4**)) in Ausbeuten von 70 bzw. 91 % isolieren. Die Titelverbindungen **3** und **4** fallen als farblose kristalline Substanzen an, die in aliphatischen und aromatischen Lösungsmittel mäßig, in Ethern wie THF sehr gut löslich sind. Sie sind relativ empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit, unter Ar aber bis 182 °C (**3**) und 190 °C (**4**) thermisch stabil.

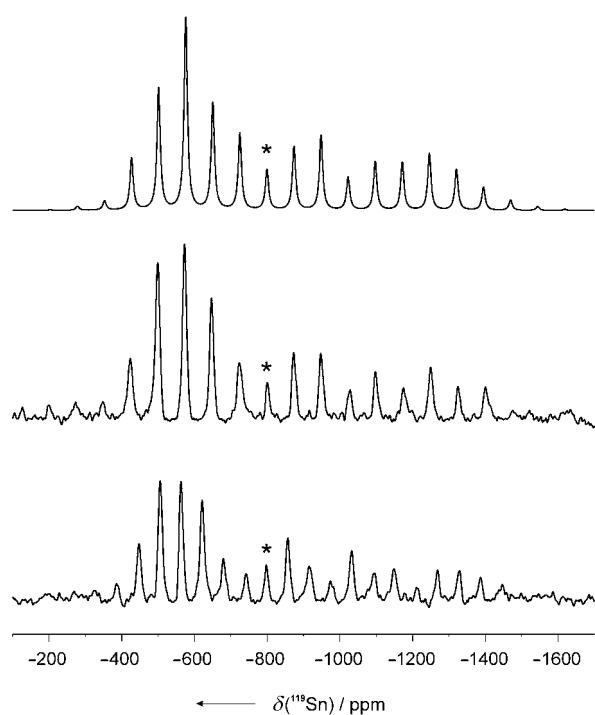
Eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[12]</sup> von **3** (Abbildung 1) bestätigte die Bildung einer neutralen dimeren Sn<sup>II</sup>-Verbindung,



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **3** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Fluoratome wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Sn...Sn' 385.1, Sn1-N1 235.3(4), Sn1-N3 235.9(4), Sn1-N2' 238.6(4), Sn1-N4' 233.9(4), N1-N2 135.7(5), N3-N4 135.4(5); N1-Sn1-N3 74.0(1), N1-Sn1-N4' 73.2(1), N3-Sn1-N2' 74.1(1), N2'-Sn1-N4' 73.7(1), Sn1-N1-N2 120.2(3), Sn1'-N1-N2 123.3(3), Sn1-N3-N4 121.9(3), Sn1'-N4-N3 122.2(3) (äquivalente Atome generiert durch  $-x+1, -y+2, -z$ ).

in der jedes Zinnatom pseudo-quadratisch-pyramidal von vier Pyrazolstickstoffatomen und einem freien Elektronenpaar umgeben ist. Obgleich der Sn-N-Käfig nahezu  $D_{4h}$ -symmetrisch ist, zeigt das Molekül im Kristall keine vierzählige Symmetrie, lediglich ein Inversionszentrum ist auf dem Mittelpunkt des Sn-Sn'-Vektors lokalisiert. Der intramolekulare Sn-Sn'-Abstand von 385.1 pm fällt in einen Bereich, der bereits bei anderen verbrückten Sn<sup>II</sup>-Verbindungen gefunden wurde.<sup>[7]</sup> Dies lässt den Schluss zu, dass nichtbindende Wechselwirkungen vorliegen, obwohl die Zinnatome in unmittelbarer räumlicher Nähe angeordnet sind und der Sn-Sn'-Abstand viel kleiner als der doppelte Van-der-Waals-Radius ist. Die Zinnatome befinden sich etwa 125 pm oberhalb der Ebenen, die durch die vier umgebenden Stickstoffatome aufgespannt werden.<sup>[13]</sup> Die Sn-N-Bindungslängen fallen in einen engen Bereich von 233.9 bis 238.6 pm und sind ungefähr 10 pm länger als die kürzesten beobachteten Sn-N-Bindungen in Zinn(II)-Polypyrazolylborat-Komplexen<sup>[14]</sup> oder im Kation der Käfigverbindung  $[\text{Sn}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\text{Sn}]^+[\text{SnCl}_3]^-$ .<sup>[10]</sup> Diese geringfügige Verlängerung kann auf sterische Wechselwirkungen der Trifluormethylsubstituenten des Heteroarens zurückgeführt werden. Beim *tert*-Butyl-substituierten Derivat **4** ist die sterische Abstoßung so stark, dass die Ebenen der Pyrazolringe um ca. 26° gegen den Sn-Sn'-Vektor geneigt sind und der Sn-N-Käfig aufgrund dieser gekippten Anordnung zu einer  $C_4$ -symmetrischen, schraubenartigen Einheit verdreht ist. Da die Röntgenstrukturanalyse von **4** wegen Fehlordnungen im Kristall keine ausreichende Qualität hat, wird von einer detaillierten Diskussion abgesehen.

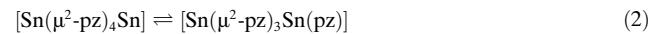
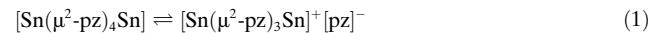
Das Festkörper-<sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum von **3** (Abbildung 2) zeigt eine einzelne Resonanz mit einer isotropen chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{iso}} = -800$  ppm und hoher Anisotropie, wobei das Signal nur wenig von der erwarteten axialen Symmetrie abweicht. Signalzahl, chemische Verschiebung und Anisotropie sind mit der durch Röntgenbeugung ermittelten zentrosymmetrischen Struktur im Festkörper in Einklang. Das Lösungsspektrum von **3** zeigt eine <sup>119</sup>Sn-NMR-Resonanz bei -720 ppm ( $w_{1/2} \approx 480$  Hz), die gegenüber den Festkörperuntersuchungen eine weniger starke Abschirmung anzeigt, aber in einem für Sn<sup>II</sup>-Kerne in Umgebungen höherer Konnektivitäten typischen Bereich liegt. Da keine messbaren Kopplungen zwischen den einzelnen Zinnisotopen detektiert wurden,<sup>[16]</sup> können allenfalls schwache Sn-Sn-Wechselwirkungen vorliegen. Eindimensionale <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren bei Raumtemperatur zeigen erwartungsgemäß nur einzelne Signale für äquivalente CF<sub>3</sub>- (**3**) oder CMe<sub>3</sub>- (**4**) und CH<sub>pz</sub>-Gruppierungen. Obwohl diese Beobachtungen mit der erwarteten symmetrischen Struktur der Moleküle vereinbar sind, kann nicht ausgeschlossen werden, dass weniger symmetrische Strukturmotive durch dynamische Prozesse ausgemittelt werden, was hinsichtlich der kleinen Abweichungen in den <sup>119</sup>Sn-NMR-Festkörper- und Lösungsspektren plausibel erscheint.<sup>[17]</sup> Die Beobachtung wird dadurch gestützt, dass a) bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ein etwas kleinerer hydrodynamischer Radius für **3** gefunden wurde als für eine dimere Struktur zu erwarten wäre<sup>[18]</sup> und b) NMR-Untersuchungen von **3** bei tiefer Temperatur etwas verbreiterte <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Signale sowie eine zu geringfügig



**Abbildung 2.** <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum (186.5 MHz) von **3**, aufgenommen mit MAS-Rotationsfrequenzen von 11 (unten) und 14 kHz (Mitte). Der obere Teil zeigt ein mit dem Programm SIMPSON<sup>[15]</sup> und den Parametern  $\delta_{11} = -430$ ,  $\delta_{22} = -530$  und  $\delta_{33} = -1450$  ppm simuliertes Spektrum. Das Sternchen markiert die Position der isotropen chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}$ .

niedrigeren Frequenzen verschobene <sup>119</sup>Sn-NMR-Resonanz ergaben. Dagegen zeigt der alkylsubstituierte Käfig **4** bei tiefer Temperatur sowohl ein vergleichsweise kompliziertes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als auch zwei <sup>119</sup>Sn-NMR-Resonanzen mit chemischen Verschiebungen von  $\delta = -351$  ( $w_{1/2} \approx 1100$  Hz) und  $-614$  ppm ( $w_{1/2} \approx 1100$  Hz).<sup>[19]</sup>

Zwei mögliche dynamische Prozesse in Lösung sind in Gleichung (1) und (2) gezeigt ( $\text{pz} = 3,5\text{-R}_2\text{pz}$ ), wobei für die unsymmetrische Struktur von  $[\text{Sn}(\mu^2\text{-pz})_3\text{Sn}(\text{pz})]$  zwei unterschiedliche <sup>119</sup>Sn-NMR-Resonanzen zu erwarten wären. Gleichwohl kann über die wahre Natur der Dynamik in Lösung nur spekuliert werden.



Die vorliegenden Zinn(II)-pyrazolyde sind in elektronischer Hinsicht mit Stannocen<sup>[20]</sup> und Zinn(II)-tripphospholyl-derivaten<sup>[21]</sup> verwandt, die allerdings überwiegend  $\eta^5$ -koordinierte Liganden enthalten. In unseren Systemen sind die flachen Pyrazolylgruppen jedoch ausschließlich  $\sigma$ -gebunden, und zwei Stannyleneinheiten bilden Dimere mit Kopf-Schwanz-Verknüpfung. Erste theoretische Untersuchungen ergaben, dass diese Art der Dimerisierung für das CF<sub>3</sub>-substituierte Derivat energetisch um ca. 100 kJ mol<sup>-1</sup> (ca. 44 kJ mol<sup>-1</sup> für R = H) günstiger ist als die zweifach verbrückte Form mit zwei terminalen und zwei verbrückenden

Liganden (weitere Details finden sich in den Hintergrundinformationen). Da die vorliegenden Käfigverbindungen über keine kovalenten Sn-Sn-Bindungen verfügen, können sie formal als umgestülpte Distanne beschrieben werden – die ersten strukturell charakterisierten vierfach R-verbrückten Olefin-Isomere eines schweren Elements der Gruppe 14.

## Experimentelles

Alle Operationen wurden unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden frisch von Natrium/Benzophenon (THF) oder von Natrium/Tetraglyme/Benzophenon (*n*-Hexan) destilliert. Die Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Methoden hergestellt.<sup>[22]</sup> H(3,5-Me<sub>2</sub>pz) wurde von Aldrich bezogen. Die Pyrazole wurden zuvor im Exsikkator unter Vakuum getrocknet. NMR-Spektren wurden auf Bruker-Avance-Spektrometern gemessen, und die chemischen Verschiebungen sind in Bezug auf TMS (¹H, <sup>13</sup>C), NH<sub>3</sub> (<sup>15</sup>N), CFCl<sub>3</sub> (<sup>19</sup>F) und TMSn (<sup>119</sup>Sn) angegeben.

**3** und **4**: Eine Lösung von [Sn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] (2.486 g, 5.656 mmol für **3**; 2.768 g, 6.298 mmol für **4**) in *n*-Hexan (30 mL) wird tropfenweise unter Röhren bei Raumtemperatur zu einer Lösung des entsprechenden Pyrazols H(3,5-R<sub>2</sub>pz) (R = CF<sub>3</sub>: 2.309 g, 11.315 mmol für **3**; R = CMe<sub>3</sub>: 2.271 g, 12.597 mmol für **4**) in *n*-Hexan (30 mL) gegeben. Die intensiv orangefarbene Lösung des Lappertschen Stannylens entfärbt sich sofort, und bei Zugabe zur Pyrazolyllösung fällt ein farbloser kristalliner Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wird auf etwa 50°C erhitzt, bis der Niederschlag wieder gelöst ist. Der Rührvorgang wird unterbrochen und die klare Lösung stufenweise zunächst auf Raumtemperatur und anschließend auf 0°C abgekühlt. Farblose, relativ luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle des Produkts werden isoliert und im Vakuum getrocknet. Eine zweite Fraktion kann durch Einengen der Mutterlauge zur Trockne und Kristallisation des Rückstandes aus *n*-Hexan bei –30°C isoliert werden. Ausbeuten: **3**: 2.070 g (70%), **4**: 2.735 g (91%). Charakterisierung von **3**: Schmp. (Argon, abgeschmolzene Kapillare): 182°C (Zers.); Elementaranalyse [%] ber. für C<sub>20</sub>H<sub>4</sub>N<sub>8</sub>F<sub>24</sub>Sn<sub>2</sub>: C 22.9, H 0.4, N 10.7; gef.: C 21.8, H 0.4, N 10.7; <sup>1</sup>H-NMR (500.2 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 7.12 ppm (s, CH<sub>pz</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 142.4 (q, <sup>2</sup>J(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C) = 37.7 Hz, pz C<sub>quar</sub>), 121.9 (q, <sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C) = 268.5 Hz, CF<sub>3</sub>), 104.7 ppm (sept, <sup>3</sup>J(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C) = 2.3 Hz, CH<sub>pz</sub>); <sup>15</sup>N-NMR (50.7 MHz, 203 K, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 300.5 ppm; <sup>19</sup>F-NMR (470.7 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = –60.99 ppm (s, CF<sub>3</sub>); <sup>119</sup>Sn-NMR (186.4 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = –722 ppm; IR (Feststoff, ATR): ν = 1540 m, 1502 m (ν (Pyrazolring)), 1346 m, 1253 vs, 1228 s, 1107 vs, 1082 (sh) vs, 1011 vs, 985 s (δ(CF<sub>3</sub>), ν(CC)), 824 m, 815 (sh) m, 759 s, 735 m, 717 w, 605 vw, 556 s, 537 cm<sup>–1</sup> s (ν(CC), δ(CC), ν(SnN)). Charakterisierung von **4**: Schmp. (Argon, abgeschmolzene Kapillare): 190°C (Zers.); Elementaranalyse [%] ber. für C<sub>44</sub>H<sub>76</sub>N<sub>8</sub>Sn<sub>2</sub>: C 55.4, H 8.0, N 11.7; gef.: C 55.4, H 8.1, N 11.6; <sup>1</sup>H-NMR (500.2 MHz, [D<sub>8</sub>]THF/[D<sub>8</sub>]Toluol): δ = 6.31 (s, 4H, CH<sub>pz</sub>), 1.39 ppm (s, 72H, CMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, [D<sub>8</sub>]THF/[D<sub>8</sub>]Toluol): δ = 163.5 (s, pz C<sub>quar</sub>), 102.2 (s, CH<sub>pz</sub>), 32.6 (s, CMe<sub>3</sub>), 31.7 ppm (s, CMe<sub>3</sub>); <sup>119</sup>Sn-NMR (186.5 MHz, 213 K, [D<sub>8</sub>]THF/[D<sub>8</sub>]Toluol): δ = –351, –614 ppm; IR (Feststoff, ATR): ν = 2951 vs, 2901 (sh) m, 2863 (sh) m (ν(CH, CH<sub>3</sub>)), 1516 m, 1496 w (ν(Pyrazolring)), 1461 m, 1435 m, 1358 s (δ(CH, CH<sub>3</sub>)), 1306 s, 1248 s, 1218 m, 1200 m, 1091 s, 1033 s, 1021 m, 1005 s (δ(CH, CH<sub>3</sub>), ν(CC)), 928 w, 778 vs, 711 s, 632 w, 564 w, 530 cm<sup>–1</sup> vw (ν(CC), δ(CC), ν(SnN))).

Eingegangen am 8. Juni 2004

**Stichwörter:** Carbenhomologe · Elemente der Gruppe 14 · Käfigverbindungen · N-Liganden · Zinn

- [1] a) P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 317; b) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261.
- [2] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343.
- [3] Übersichtsartikel: a) M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 39; b) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463; c) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 828; d) N. Tokitoh, R. Okasaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 251; e) M. F. Lappert, *Main Group Met. Chem.* **1994**, 17, 183; f) M. Weidenbruch, *Organometallics* **2003**, 22, 4348.
- [4] a) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2130; b) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 144; c) siehe auch: I. Ganzer, M. Hartmann, G. Frenking in *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **2002**, S. 169–282; d) Y. Apeloig, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5363.
- [5] a) A. D. Phillips, S. Hino, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7520; b) ein Beispiel eines intramolekularen donorstabilisierten Stannylstannylens RSnSnR<sub>3</sub>: C. J. Cardin, D. J. Cardin, S. P. Constantine, A. K. Todd, S. J. Teat, S. Coles, *Organometallics* **1998**, 17, 2144.
- [6] B. E. Eichler, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8785.
- [7] Beispiele für zweifach R-verbrückte Isomere: a) J. R. Babcock, C. Incarvito, A. L. Rheingold, J. C. Fettinger, L. R. Sita, *Organometallics* **1999**, 18, 5729; b) R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, 16, 1920; c) M. J. McGahey, K. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4051; d) M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 413; e) von zweifach verbrückten E<sub>2</sub>R<sub>4</sub>-Intermediaten wurde bereits angenommen, dass sie an einem alternativen Mechanismus für die 1,2-Diaryl-Umlagerung in Tetraaryldisilenen beteiligt sind: H. B. Yokelson, D. A. Siegel, A. J. Millevolte, J. Maxka, R. West, *Organometallics* **1990**, 9, 1005.
- [8] C. Stanciu, A. F. Richards, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4106.
- [9] a) M. Veith, J. Hans, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 878; b) M. Veith, K. Kunze, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 95; c) M. Veith, D. Käfer, J. Koch, P. May, L. Stahl, V. Huch, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1033, zit. Lit.
- [10] A. Steiner, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4846.
- [11] Beispieleweise führt die Reaktion von Zinn(ii)-amidoverbindungen mit primären Aminen zu Zinn(ii)-imido-Heterocubanstrukturen der allgemeinen Formel [[Sn(NR)<sub>4</sub>]]. Einige ausgewählte Beispiele: a) M. Veith, M. Opsölder, M. Zimmer, V. Huch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1143; b) D. R. Armstrong, F. Benevelli, A. D. Bond, N. Feeder, E. A. Harron, A. D. Hopkins, M. McPartlin, D. Moncrieff, D. Sáez, E. A. Quadrelli, A. D. Woods, D. S. Wright, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1492, zit. Lit.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **3**: Einkristalle wurden aus *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten: C<sub>20</sub>H<sub>4</sub>N<sub>8</sub>F<sub>24</sub>Sn<sub>2</sub>, monoklin, Raumgruppe P2(1)/n; *a* = 10.552(3), *b* = 9.282(3), *c* = 16.194(5) Å, β = 97.575(7)°, *V* = 1572.3(9) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 2.217 Mg m<sup>–3</sup>, Kristallabmessungen 0.48 × 0.50 × 0.50 mm. Diffraktometer Bruker SMART Apex, MoKα-Strahlung, 298 K, 2θ<sub>max</sub> = 49.40°, 8382 gemessene Reflexe, 2637 unabhängige Reflexe (*R*<sub>int</sub> = 0.0212), Direkte Methoden; empirische Absorptionskorrektur SADABS (ver. 2.03); Strukturverfeinerung: Vollmatrix-Least-Squares (gegen *F*<sup>2</sup>) mit SHELXTL (ver. 6.12) und SHELXL-97, 272 Parameter, *R*1 = 0.0353 und *wR*2 (alle Daten) = 0.0946, max./min. Restelektronendichte 0.569/–0.461 e Å<sup>–3</sup>. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit einem idealisierten Reitermodell verfeinert. Eine CF<sub>3</sub>-Gruppe einer SnR<sub>2</sub>-Einheit war fehlgeordnet und wurde auf zwei Positionen gesplittet und frei gegeneinander verfeinert.

(FVAR = 0.63). CCDC 241013 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://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 CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [13] Ausgewählte Beispiele von Sn<sup>II</sup>-Komplexen mit makrocyclischen N<sub>4</sub>-Liganden und quadratisch-pyramidaler Geometrie am Zinnatom ( $d_{\text{Sn-N}_4}$  gibt den Abstand von Sn zur makrocyclischen N<sub>4</sub>-Ebene an): a)  $d_{\text{Sn-N}_4} = 112$  pm: M. C. Kuchta, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8372; b)  $d_{\text{Sn-N}_4} = 115$  pm: D. A. Atwood, V. O. Atwood, A. H. Cowley, J. L. Atwood, E. Román, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3871; c)  $d_{\text{Sn-N}_4} = 113$  pm: R. Kubiak, J. Janczak, *J. Alloys Compd.* **1992**, *189*, 107; d)  $d_{\text{Sn-N}_4} = 102$  pm: J.-M. Barbe, C. Ratti, P. Richard, C. Lecomte, R. Gerardin, R. Guillard, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4126; e)  $d_{\text{Sn-N}_4} = 111$  pm: M. K. Friedel, B. F. Hoskins, R. L. Martin, S. A. Mason, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 400.
- [14] a) D. L. Reger, S. S. Mason, J. Takats, X. W. Zhang, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4345; b) A. H. Cowley, R. L. Geerts, C. M. Nunn, C. J. Carrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, C27; c) D. L. Reger, S. J. Knox, M. F. Huff, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1754.
- [15] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **2000**, *147*, 296.
- [16] Eine moderate  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante von 1340 Hz wurde für das Dimer  $\text{R}_2\text{SnSnR}_2$  [ $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ] angegeben (K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7236). Satelliten dieser Größenordnung wären in unserem Fall wegen der Linienbreite von 2 kHz verborgen.
- [17] Eine Diskussion der unterschiedlichen isotopen chemischen Verschiebungen in Lösung und Festkörper in <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren: B. E. Eichler, B. L. Phillips, P. P. Power, M. P. Augustine, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5450.
- [18] Diffusionskoeffizient  $D = 8.76 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  in THF bei Raumtemperatur; hydrodynamischer Radius aus <sup>1</sup>H-PGSE-NMR-Experimenten:  $r_{\text{H}}(\text{exp}) = 4.9 \text{ \AA}$ ; erwartet für das Dimer (Röntgenstrukturdaten):  $r_{\text{H}}(\text{Dimer}) = 5.7 \text{ \AA}$  (zu Details siehe Hintergrundinformation). Zu einer Übersicht bezüglich PGSE-Methoden in der Koordinationschemie siehe: P. S. Pregosin, E. Martínez-Viviente, P. G. A. Kumar, *Dalton Trans.* **2003**, 4007.
- [19] Keine detektierbare <sup>119</sup>Sn-NMR-Resonanz für **4** in Lösung bei Raumtemperatur.
- [20] a) E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Naturforsch. B* **1956**, *11*, 423; b) J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 925.
- [21] Es konnten keine Einkristalle hinreichender Qualität von Bis(triphospholyl)zinn(II) erhalten werden, jedoch wurden einige NMR-Untersuchungen sowie verwandte Verbindungen von Elementen der Gruppe 14 beschrieben: a) A. Elvers, F. H. Heinemann, B. Wrackmeyer, U. Zenneck, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3143; b) J. J. Durkin, M. D. Francis, P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 4057.
- [22] a)  $\text{H}[3,5-(\text{CMe}_3)_2\text{pz}]$ : A. Beck, A. Barth, E. Hübner, N. Burzlaff, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7182; b)  $\text{H}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{pz}]$ : P. P. K. Claire, P. L. Coe, C. J. Jones, J. A. McCleverty, *J. Fluorine Chem.* **1991**, *51*, 283; c)  $\text{H}(3,5-\text{Ph}_2\text{pz})$ : N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277; d)  $[\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ : D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 895.