

# [{2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}Sn]<sub>2</sub>: ein intramolekular koordiniertes Diorganodistannin\*\*

Roman Jambor,\* Blanka Kašná, Karl N. Kirschner,\* Markus Schürmann und Klaus Jurkschat\*

Professor Jaroslav Holecek zum 75. Geburtstag gewidmet

Untersuchungen zur Natur der chemischen Bindung stehen nach wie vor im Zentrum der Grundlagenforschung, wie es kürzlich durch ein Sonderheft des *Journal of Computational Chemistry*<sup>[1]</sup> einschließlich eines begleitenden Kommentars in den *Chemical and Engineering News*<sup>[2]</sup> dokumentiert wurde. Eine erfolgreiche Strategie, um das Verständnis intramolekularer Bindungs Kräfte zu vertiefen, ist das Studium von schweren Carbenanalogen ( $R_2E$ ), ihren Übergangsmetallkomplexen ( $L_nM\equiv ER_2$ ) und von Verbindungen, die Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen aufweisen (wie  $R_2E\equiv ER_2$ ,<sup>[3-7]</sup>  $RE\equiv ER$ <sup>[8-19]</sup> und  $L_nM\equiv ER$ <sup>[20-22]</sup> mit  $E = Si, Ge, Sn, Pb$ ). In einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel von Power werden die theoretischen und experimentellen Beiträge zum Verständnis der Bindung zwischen Elementen der 14. Gruppe zusammengefasst.<sup>[23]</sup> In den letzten Jahren haben Verbindungen der Typen  $RE\equiv ER$  und  $L_nM\equiv ER$  besonderes Interesse hervorgerufen und einen vorläufigen Höhepunkt in der Synthese von  $\{[(Me_3Si)_2CH]_2(iPr)SiSi\}_2$  erreicht.<sup>[12]</sup> Diese Verbindung komplettiert die Serie schwerer Alkin-Analoger von Elementen der Gruppe 14 mit der Oxidationszahl +1.

[\*] Dr. R. Jambor, Dr. B. Kašná

Department of General and Inorganic Chemistry  
Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice  
Čs. legí 565, 53210, Pardubice (Tschechische Republik)  
Fax: (+420) 466-037-068  
E-Mail: roman.jambor@upce.cz

Dr. K. N. Kirschner

Center for Molecular Design, Department of Chemistry  
Hamilton College, Clinton, NY 13323 (USA)  
E-Mail: kkirschn@hamilton.edu

Dr. M. Schürmann, Prof. Dr. K. Jurkschat

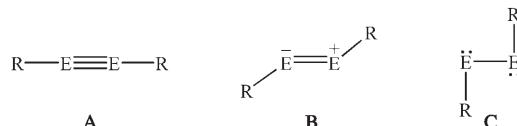
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II  
Technische Universität Dortmund, 44221 Dortmund (Deutschland)  
Fax: (+49) 231-755-5048  
E-Mail: klaus.jurkschat@uni-dortmund.de

[\*\*] Wir danken dem Ministerium für Bildung der Tschechischen Republik (Projekte VZ0021627501 und LC523), der Technischen Universität Dortmund und dem Hamilton College für die Förderung dieser Studien. Die Arbeit wurde in Teilen unterstützt durch das NIH-Projekt 1R15A115524-01 und durch die NSF-Projekte CHE-0116435 und CHE-0521063 als Teil des MERCURY-Hochleistungscomputerkonsortiums (<http://mercury.chem.hamilton.edu>). Wir danken George C. Shields für hilfreiche Diskussionen zu den Molekülorbitalrechnungen und einem anonymen Gutachter für wertvolle Kommentare.

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

Die zwei allgemeinen Synthesemethoden zur Herstellung von  $RSn\equiv SnR$ - und  $RPb\equiv PbR$ -Verbindungen sind a) die Reduktion heteroleptischer Stannylen  $RSnCl$  mit Alkalimetallen und b) die Reaktion von  $RPbBr$  mit  $LiAlH_4$ .<sup>[8]</sup> Interessanterweise wurde im ersten Fall eine Mischung bestehend aus Mono- und Dianionen,  $[RSnSnR]^-$  und  $[RSnSnR]^{2-}$ , und der neutralen Verbindung  $RSnSnR$  erhalten.<sup>[16]</sup>

Ein wesentlicher Strukturunterschied zwischen Alkinen,  $RC\equiv CR$ , und ihren schweren Element-Analogen  $RE\equiv ER$  ( $E = Si, Ge, Sn, Pb$ ) besteht darin, dass die  $RE\equiv ER$ -Verbindungen eine *trans*-gewinkelte Geometrie aufweisen, während Alkine linear sind (Schema 1). Nach wie vor ist es nicht ein-

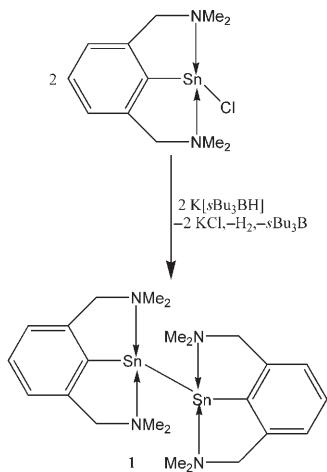


**Schema 1.** Mesomere Grenzstrukturen für Verbindungen des Typs  $REER$ .

deutig geklärt, ob die Alkin-Analogen der Elemente der Gruppe 14 eine echte Dreifachbindung (A), eine Doppelbindung (B) oder eine stark *trans*-gewinkelte Geometrie (C) aufweisen.<sup>[24-27]</sup> Auf der Basis einer <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Studie wird für das Silicium-Analogon die Dreifachbindung favorisiert.<sup>[28]</sup> UV/Vis-Absorptionen und Molekülorbitalrechnungen deuten darauf hin, dass Verbindungen des Typs  $Ar'MMAr'$  ( $M = Ge, Sn$ ;  $Ar' = C_6H_5-2,6-(C_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ ) Mehrfachbindungen in Lösung aufweisen.<sup>[27]</sup>

Die erfolgreiche Synthese der genannten Verbindungen ist assoziiert mit der Verwendung sterisch sehr anspruchsvoller Substituenten, z.B. substituierter Aryl- und Organosilylgruppen, die ihrerseits eine kinetische Stabilisierung bewirken. Ein anderes Konzept zur Stabilisierung von z.B. schweren Carbenanalogen ist die Verwendung von intramolekulär koordinierenden „built-in“-Liganden. Bekannte Vertreter sind N,C,N- und O,C,O-koordinierende Zangenliganden, die unter anderem zur Synthese der heteroleptischen Stannylen  $\{2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3\}SnCl$ ,<sup>[29]</sup>  $\{2,6-\{P(O)-OR\}_2-4-tBuC_6H_2\}SnCl$  ( $R = Et, iPr$ )<sup>[30,31]</sup> und  $\{2,6-(RO-CH_2)_2C_6H_3\}SnCl$  ( $R = Me, tBu$ )<sup>[32]</sup> verwendet wurden.

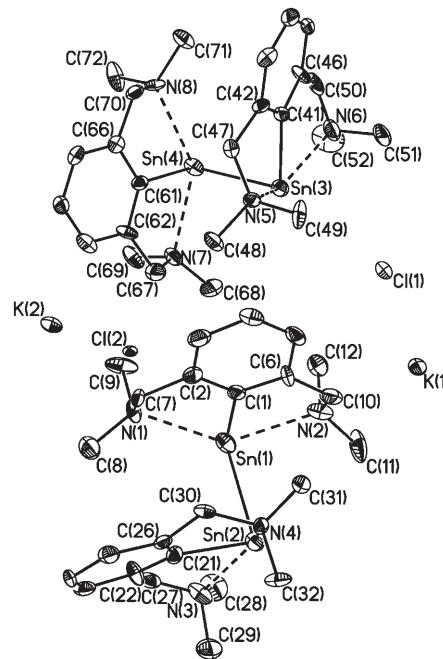
Im Rahmen systematischer Untersuchungen zur Reaktivität dieser Verbindungen und ihrer Übergangsmetallkomplexe berichten wir hier über die Synthese der Organozinn(I)-Verbindung  $\{[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]Sn\}_2$  und diskutieren auf der Basis einer Einkristallröntgenstrukturanalyse und von MO-Rechnungen den Einfluss der intramolekularen N $\rightarrow$ Sn-Koordination auf die Sn-Sn-Bindung.

**Schema 2.** Synthese von **1**.

Die Reaktion von  $\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnCl}$ <sup>[29]</sup> mit  $\text{K}[\text{sBu}_3\text{BH}]$  in THF bei  $0^\circ\text{C}$  ergab eine tiefrote Lösung (Schema 2). Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation des Rückstands aus *n*-Hexan lieferte dunkelrote luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, die sich als Cokristallat von  $\{[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Sn}\}_2$  mit  $\text{KCl}$ , **1**· $\text{KCl}$ , erwiesen. Die Gegenwart von Kalium in den Kristallen wurde eindeutig durch Flammenfärbung nachgewiesen.

Die Reduktion von  $\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnCl}$  verläuft sehr wahrscheinlich über die intermedäre Bildung des entsprechenden Organozinn(II)-hydrids  $\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{-SnH}$ , das seinerseits reduktiv Wasserstoff eliminiert und die Dizinnverbindung **1** bildet. Von Organozinn(IV)-hydriden ist bekannt, dass Amine die Bildung von Sn-Sn-Bindungen unter Freisetzung von Wasserstoff katalysieren.<sup>[33]</sup> Versuche zur Isolierung von  $\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnH}$  waren nicht erfolgreich. Kristalle von **1**· $\text{KCl}$  sind bei Raumtemperatur stabil, wie auch Lösungen unterhalb  $-30^\circ\text{C}$ .

Die Molekülstruktur von **1**· $\text{KCl}$  ist in Abbildung 1 gezeigt. Die Elementarzelle enthält zwei nahezu identische kristallographisch unabhängige Moleküle; nachfolgend werden die Bindungsparameter eines dieser Moleküle diskutiert. Der Sn(1)-Sn(2)-Abstand von  $2.9712(12)$  Å liegt zwischen den Werten, die für die verwandten Verbindungen  $\text{Ar}'\text{SnSnAr}'$  ( $2.668(1)$  Å) und  $\text{Ar}^*\text{SnSnAr}^*$  ( $3.066(1)$  Å) gefunden wurden ( $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6-(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6-i\text{Pr}_2)_2$ ,  $\text{Ar}^* = \text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,6-(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6-i\text{Pr}_2)_2\text{-}4\text{-SiMe}_3$ ).<sup>[9,15]</sup> Die intramolekularen Sn-N-Abstände variieren zwischen  $2.585(9)$  Å für Sn(2)-N(3) und  $2.631(9)$  Å für Sn(1)-N(1). Diese sind mit den für das heteroleptische Organostannylen  $\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnCl}$  dokumentierten Sn-N-Abständen von  $2.525(8)$  und  $2.602(8)$  Å vergleichbar;<sup>[29]</sup> offensichtlich sind die Lewis-Aciditäten der Zinnatome in  $\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnCl}$  und in **1**· $\text{KCl}$  sehr ähnlich. Die C(1)-Sn(1)-Sn(2)- und C(21)-Sn(2)-Sn(1)-Winkel betragen  $94.3(3)$  bzw.  $94.1(3)^\circ$ . Sie sind kleiner als die entsprechenden Winkel von  $125.24(7)^\circ$  in  $\text{Ar}'\text{SnSnAr}'$  und von  $99.25(14)^\circ$  in  $\text{Ar}^*\text{SnSnAr}^*$  ( $94.26^\circ$ ).<sup>[8]</sup> Unsere C-Sn-Sn-Winkel deuten darauf hin, dass in **1**· $\text{KCl}$  eine Sn-Sn-Einfachbindung vorliegt. Diese Winkel sind nahezu identisch mit dem C(1)-Sn-Cl-Winkel von  $95.0(3)^\circ$  im heteroleptischen



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **1**· $\text{KCl}$  (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle; Ellipsoide: 30%). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [ $^\circ$ ] und Torsionswinkel [ $^\circ$ ] eines Moleküls: Sn(1)-Sn(2)  $2.9712(12)$ , Sn(1)-N(1)  $2.631(9)$ , Sn(1)-N(2)  $2.593(10)$ , Sn(2)-N(3)  $2.585(9)$ , Sn(2)-N(4)  $2.612(7)$ , Sn(1)-C(1)  $2.180(11)$ , Sn(2)-C(21)  $2.193(10)$ ; C(1)-Sn(1)-Sn(2)  $94.3(3)$ , C(21)-Sn(2)-Sn(1)  $94.1(2)$ , N(1)-Sn(1)-N(2)  $138.6(3)$ , N(3)-Sn(2)-N(4)  $138.8(3)$ , C(1)-Sn(1)-Sn(2)-C(21)  $82.7(4)$ .

Organostannylen  $\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnCl}$ .<sup>[29]</sup> Dieses ist ein Hinweis auf den sehr ähnlichen s-Charakter des freien Elektronenpaares in beiden Verbindungen. Ein interessantes Strukturmerkmal von **1**· $\text{KCl}$  ist der C(1)-Sn(1)-Sn(2)-C(21)-Torsionswinkel von  $82.7(4)^\circ$ , der kleiner ist als der entsprechende Winkel in  $\text{Ar}^*\text{SnSnAr}^*$ .

Die Strukturlösung von **1**· $\text{KCl}$  zeigte vier Peaks mit Restelektronendichte. Eine zufriedenstellende Verfeinerung wurde durch Besetzung dieser Positionen mit Kalium- und Chloratomen erreicht. Das Kaliumchlorid ist Teil einer endlosen Kette des Typs  $\cdots\text{K}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Sn}-\text{Sn}\cdots\text{K}\cdots\text{Cl}\cdots$  mit  $\text{Sn}\cdots\text{K}$ ,  $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$  und  $\text{K}\cdots\text{Cl}$ -Abständen von  $4.298(4)/4.264(4)$ ,  $4.295(4)/4.293(4)$  bzw.  $2.977(5)/2.963(5)$  Å.

Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}, 186.5$  MHz) von **1**· $\text{KCl}$  zeigte eine breite Resonanz bei  $\delta = 612$  ppm ( $\nu_{1/2} 97$  Hz), für die jedoch keine  $^{119}\text{Sn}$ - $^{117}\text{Sn}$ -Kopplung nachgewiesen werden konnte. Bei  $230\text{ K}$  wurde eine weitere Signalverbreiterung ( $\nu_{1/2} 225$  Hz) und Verschiebung des Signals nach  $\delta = 582$  ppm beobachtet. Es ist dies das erste Mal, dass ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal für eine Verbindung des Typs  $\text{RSnSnR}$  beobachtet wurde. Diese Tatsache könnte darauf beruhen, dass die Anisotropie der chemischen Verschiebung des Zinnatoms durch die Koordination der Stickstoffatome erniedrigt wird.<sup>[17]</sup> Das UV/Vis-Spektrum von **1**· $\text{KCl}$  in *n*-Hexan zeigte eine Absorption bei  $\lambda_{\text{max}} = 367$  nm und eine Schulter bei  $436$  nm, aber keine Absorption bei höherer Wellenlänge. In Übereinstimmung mit Takagi und Nagase<sup>[27]</sup> deutet diese Beobachtung auf eine Sn-Sn-Einfachbindung in **1**· $\text{KCl}$  hin.

Mithilfe der in Gaussian03 enthaltenen B3PW91- und BHandHLYP-Funktionalen wurden MO-Rechnungen für die Gasphase durchgeführt.<sup>[34]</sup> In Übereinstimmung mit anderen theoretischen Studien an ähnlichen Systemen<sup>[35]</sup> wurde in allen Rechnungen der LANL2DZ-Basisatz verwendet. Zusätzlich wurden zwei Sn-Basisfunktionen (Exponenten 0.253 und 0.078) addiert, um den Orbitalraum der Sn-Atome besser zu beschreiben.<sup>[27]</sup> Daraus ergaben sich 364 Basisfunktionen, zusammengesetzt aus 900 primitiven Funktionen. Sofern nicht anders vermerkt, beziehen sich alle Rechnungen auf neutrale Spezies mit einer Spinnmultiplizität von eins. Laut der Einkristallröntgenstrukturanalyse hat **1** nahezu  $C_2$ -Symmetrie; es wurden folglich Rechnungen für  $C_{1\text{-}}$  als auch für  $C_2$ -Symmetrie durchgeführt. Frequenzberechnungen wurden durchgeführt, um zu verifizieren, dass die optimierten Geometrien Minima auf der Potentialfläche sind, und um die Schwingungsfrequenzen zu erhalten. Eine NBO-Analyse, die die Berechnung der natürlichen Populationen für jedes Atom sowie der Wiberg-Bindungsindexmatrix einschloss, wurde zur Bestimmung der Molekülorbitale erstellt. Die Optimierung der  $C_1$ -Geometrie in der Gasphase konvergiert zur  $C_2$ -Geometrie; somit konzentriert sich die nachfolgende Diskussion auf die  $C_2$ -Geometrie.

Die DFT-Rechnungen mit den B3PW91- und BHandHLYP-Funktionalen reproduzieren die im Kristall gefundenen Bindungslängen und -winkel (Tabelle 1). Der Torsionswinkel C1-Sn1-Sn2-C21 von  $93.2^\circ$  (B3PW91) bzw.  $91^\circ$  (BHandHLYP), der die relativen Orientierungen der Zinnfragmente bestimmt, ist dagegen deutlich kleiner als der experimentell bestimmte Wert von  $82.7^\circ$ . Diese Diskrepanz wird auf Kristallpackungskräfte zurückgeführt. Die nach B3PW91 und BHandHLYP optimierten Sn-Sn-Abstände betragen 3.045 bzw. 3.036 Å. Sie sind folglich mit der nach B3PW91 berechneten Bindungslänge für ähnliche Strukturen vergleichbar, für die man eine Sn-Sn-Einfachbindung annimmt.<sup>[27]</sup> Das höchste besetzte NBO ist ein bindendes Orbital, das in der Sn-Sn-Bindung zentriert ist. Der Bindungsindex dieser Bindung ist 0.91, was die Interpretation als Einfachbindung stützt. Die berechneten C-Sn-Sn-Winkel von  $97.9^\circ$  (B3PW91) und  $97.7^\circ$  (BHandHLYP) sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten von  $94.1(3)$  bzw.  $94.3(3)$ . Wie kürzlich von Power dargelegt wurde, ist der all-

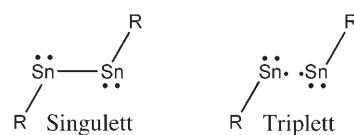
gemeine Trend für solche Moleküle der, dass der C-E-E-Winkel in dem Maße in Richtung  $90^\circ$  kleiner wird, wie die E-E-Bindungsordnung sich in Richtung eins verkleinert.<sup>[23]</sup> Sowohl die experimentell bestimmten als auch die berechneten Geometrien folgen diesem Trend.

Das niedrigste leere Orbital, das aus der optimierten Wellenfunktion erhalten wurde, ist antibindend. Es befindet sich zwischen den Zinnatomen und ist über die aromatischen Ringe delokalisiert. Für die einelektronenreduzierte Spezies (Multiplizität 2, Ladung  $-1$ ) wurden eine um  $0.29$  Å längere Sn-Sn-Bindung ( $3.34$  Å) und eine gerinfüge Veränderung des C-Sn-Sn-Winkels berechnet. Dieses Resultat ist im Einklang mit den experimentellen Daten für die Einelektronenreduktion von  $\text{Ar}'\text{SnSnAr}'$  und  $\text{Ar}^*\text{SnSnAr}^*$ , die eine Vergrößerung des Sn-Sn-Abstands von  $0.13$  bis  $0.15$  Å zeigen.<sup>[16]</sup> Power et al. geben eine andere Erklärung für die Vergrößerung des Sn-Sn-Abstands in diesen Molekülen – der Grund ist demzufolge ein Anstieg des p-Orbital-Charakters, der wiederum aus einer Verkleinerung des C-Sn-Sn-Winkels resultiert.

MO-Rechnungen für das neutrale Molekül mit einer Multiplizität von drei ergeben einen Bruch der Sn-Sn-Bindung. Mit einer Multiplizität von eins haben die beiden bindenden Elektronen (eins von jedem Sn-Atom) im höchsten besetzten NBO gegensätzliche Spins und können somit daselbe Orbital besetzen. Mit einer Multiplizität von drei haben die Elektronen den gleichen Spin, sodass entsprechend dem Pauli-Prinzip eine Besetzung desselben Bindungssorbitals verboten ist und das Molekül in zwei identische Fragmente dissoziiert (Schema 3). Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Sn-Sn-Bindung eine Einfachbindung ist.

Die als Teil des NBO-Algorithmus durchgeführte Populationsanalyse ergab für die vier Stickstoff- und die zwei Zinnatome partielle Atomladungen von  $-0.56$  au (N) und  $+0.54$  au (Sn), was eine anziehende Wechselwirkung zwischen diesen Atomen anzeigt. Der Bindungsindex für die Sn-N-Wechselwirkung von  $0.15$  spricht für einen nur sehr geringen kovalenten Anteil dieser Bindung. Sowohl die partiellen atomaren Ladungen als auch der Bindungsindex sind Indizien dafür, dass die Anziehung zwischen den Zinn- und Stickstoffatomen hauptsächlich elektrostatischer Natur ist.

Schlussfolgernd ist festzustellen, dass die Stabilisierung von Diorganodistanninen nicht nur mithilfe sterisch anspruchsvoller Substituenten gelingt, sondern auch intramolekulare N→Sn-Wechselwirkungen hierzu genutzt werden können. Offensichtlich wird Elektronendichte von den Lewisbasischen Stickstoffatomen in leere p-Orbitale der Zinnatome übertragen und stabilisiert so deren Elektronenkonfiguration. Wir untersuchen zurzeit, welche Rolle die Art des Donoratoms (P=O, O, P=S, S, P) für die Stabilisierung von Diorganodistanninen spielt.



**Schema 3.** Links: Bildung der Sn-Sn-Bindung in **1** bei einer Spinnmultiplizität von eins. Rechts: Bei einer Spinnmultiplizität kann keine Sn-Sn-Bindung gebildet werden.

**Tabelle 1:** Vergleich experimenteller und berechneter Abstände, Winkel und Torsionswinkel.

	1-KCl	B3PW91	BHandHLYP	B3PW91 <sup>[a]</sup>
Symmetrie:		$C_2$	$C_2$	$C_2$
Sn(1)-Sn(2)	2.9712(12)	3.045	3.036	3.337
Sn(1)-N(1)	2.59338	2.586	2.594	2.626
Sn(1)-N(2)	2.63097	2.630	2.639	2.645
Sn(2)-N(3)	2.61195	2.630	2.639	2.645
Sn(2)-N(4)	2.58473	2.586	2.594	2.626
C(1)-Sn(1)-Sn(2)	94.3(3)	97.9	97.7	98.5
C(21)-Sn(2)-Sn(1)	94.1(3)	97.9	97.7	98.5
C(1)-Sn(1)-Sn(2)-C(21)	82.7(4)	93.2	91.0	-90.4

[a] Einelektronenreduziert.

## Experimentelles

Synthese von **1**: Eine Lösung von  $[2,6-(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{SnCl}$  (0.5 g, 1.5 mmol) in THF wurde bei  $0^\circ\text{C}$  unter magnetischem Rühren mit einer 1M Lösung (1.5 mL) von  $\text{K}[\text{sBu}_3\text{BH}]$  in THF versetzt. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt, anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere drei Stunden gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in 40 mL *n*-Hexan suspendiert und die Suspension 10 min gerührt. Der Feststoff wurde filtriert, das Filtrat auf etwa 10 mL eingeeignet und über Nacht bei  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Es resultierten 0.09 g (20%) tiefrote Kristalle von **1-KCl** (Schmp.: 123°C, Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.18 MHz):  $\delta = 2.28$  (br.s, 12 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.29 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.61 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.90–6.99 ppm (komplexes Aufspaltungsmuster, 3 H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.77 MHz):  $\delta = 47.5$  ( $\text{NCH}_3$ ), 68.6 ppm ( $\text{CH}_2\text{N}$ ),  $\text{SnC}_6\text{H}_3$ , 122.9, 123.9, 144.0 ppm ( $\text{SnC}_6\text{H}_3$ ) (C(1) nicht beobachtet).  $^{119}\text{Sn-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 186.49 MHz):  $\delta = 612$  ppm. UV/Vis (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 367 (4300), 436 (Schulter).

Die Kristallstrukturanalyse eines tiefroten Kristalls von **1-KCl** ( $0.22 \times 0.20 \times 0.16 \text{ mm}^3$ ) wurde mit einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer bei  $173(1)$  K durchgeführt. Kristalldaten für **1-KCl**:  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Sn}_2 \cdot 0.63 \text{ KCl}$ ,  $M = 666.93 \text{ g mol}^{-1}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.0368(11)$ ,  $b = 14.010(2)$ ,  $c = 17.608(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 112.459(5)$ ,  $\beta = 99.898(9)$ ,  $\gamma = 90.052(8)$ ,  $V = 2696.0(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.031 \text{ mm}^{-1}$ , 31814 unabhängige Reflexe ( $\theta_{\min} = 3.14$ ,  $\theta_{\max} = 25.41$ ), 4998 mit  $I \geq 2\sigma(I)$ ,  $R_1 = 0.065$ ,  $wR2$  (alle Daten) = 0.1941; Restelektronendichte (max./min.): 1.590–0.790 e  $\text{\AA}^{-3}$ . Nach Mittlung symmetriäquivalenter Reflexe und Absorptionskorrektur mit dem Programm Scalepack ( $T_{\min} = 0.662$ ,  $T_{\max} = 0.737$ ) wurde ein interner *R*-Wert von 0.052 erhalten. Die Besetzungen der Kalium- und Chloridionen (K(1), K(2), Cl(1), Cl(2)) wurden mit 0.628(6) verfeinert. CCDC 661781 (**1**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Eingegangen am 8. Oktober 2007

Online veröffentlicht am 22. Januar 2008

**Stichwörter:** Elemente der Gruppe 14 · Hauptgruppenelemente · Intramolekulare Koordination · NMR-Spektroskopie · Organozinnverbindungen

- [1] Special Issue: 90 Years of Chemical Bonding, Wiley (Hrsg.: G. Frenking, S. Shaik), *J. Comp. Chem.* **2007**, 28, 1.
- [2] S. K. Ritter, *Chem. Eng. News* **2007**, 85(5), 37.
- [3] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 317.
- [4] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261.
- [5] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- [6] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343.
- [7] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 191.
- [8] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3524.
- [9] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5930.
- [10] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1785.
- [11] N. Wiberg, S. K. Vasisht, G. Fischer, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1823.

- [12] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, 305, 1755.
- [13] Y. Sugiyama, T. Sasamori, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Takagi, S. Nagase, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1023.
- [14] P. P. Power, *Chem. Commun.* **2003**, 2091.
- [15] R. C. Fischer, L. Pu, J. C. Fettinger, M. A. Brynda, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11366.
- [16] L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11626.
- [17] G. H. Spikes, J. R. Giuliani, M. P. Augustine, I. Nowik, R. H. Herber, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9132.
- [18] D. Danovich, F. Ogliaro, M. Karni, Y. Apeloig, D. L. Cooper, S. Shaik, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4146; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4023.
- [19] Y. Chen, M. Hartmann, M. Diedenhofen, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2051.
- [20] a) R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11966; b) A. C. Filippou, G. Schnakenburg, A. I. Philippopoulos, N. Weidemann, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6133; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5979.
- [21] N. Takagi, K. Yamayaki, S. Nagase, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, 24, 832.
- [22] G. Balázs, L. J. Gregoriades, M. Scheer, *Organometallics* **2007**, 26, 3058.
- [23] P. P. Power, *Organometallics* **2007**, 26, 4362.
- [24] N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, 20, 5498.
- [25] M. Lein, A. Krapp, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6290.
- [26] Y. Jung, M. Brynda, P. P. Power, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7185.
- [27] N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2007**, 26, 469.
- [28] V. Kravchenko, R. Kinjo, A. Sekiguchi, M. Ichinohe, R. West, Y. S. Balazs, A. Schmidt, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14472.
- [29] J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, C. T. Knaap, A. M. M. Schreurs, J. Kroon, A. L. Spek, *Organometallics* **1986**, 5, 1551.
- [30] M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, F. Uhlig, K. Jurkschat, *Organometallics* **2000**, 19, 4613.
- [31] M. Henn, M. Schürmann, B. Mahieu, P. Zanello, A. Cinquantini, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1560.
- [32] B. Kašná, R. Jambor, M. Schürmann, K. Jurkschat, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [33] H. J. M. C. Creemers, J. G. Nolte, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1965**, 84, 382.
- [34] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Ravinder, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03 (Revision C.02)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [35] J. Fischer, M. Schürmann, M. Mehring, U. Zachwieja, K. Jurkschat, *Organometallics* **2006**, 25, 2886.