

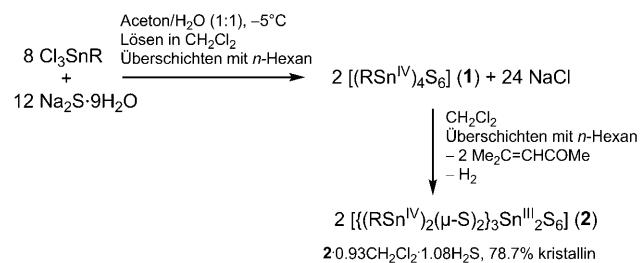
Knüpfung von Thiostannat-Sn-Sn-Bindungen in Lösung: In-situ-Bildung des gemischtvalenten funktionalisierten Komplexes [{(RSn^{IV})₂(μ-S)₂}₃Sn^{III}₂S₆]^{**}

Zohreh Hassanzadeh Fard, Christian Müller, Thomas Harmening, Rainer Pöttgen und Stefanie Dehnen*

In memoriam Joachim Strähle

Sn-Sn-Bindungen sind in der anorganischen^[1] und elementorganischen^[2] Chemie durchaus verbreitet. Neben homo- und heteroatomaren Zintl-Anionen haben inzwischen auch Varianten mit Übergangsmetallatomen, z.B. [Pd₂@Sn₁₈]⁴⁻^[3a] und [{(η⁵-C₆H₅Me)Nb}₂Sn₆]²⁻^[3b] wegen interessanter dynamischer Eigenschaften und ungewöhnlicher Bindungssituationen das Augenmerk auf sich gelenkt. Zudem wurden anhand von subvalenten Clustern wie [Sn₉{Sn(NR'R'')}₆] (R', R'' = SiMe₃, C₆H₃-2,6-iPr₂)^[4] außergewöhnliche elektronische Strukturen und eine Vielfalt möglicher Molekülstrukturen demonstriert. Ein großes Spektrum an elementorganischen Verbindungen – von Dimeren unterschiedlicher formaler Bindungsordnungen, Ladungen und Liganden,^[2,5] über Ketten,^[6] Cyclen^[7] und Heterocyclen^[8,9] zu Polycyclen^[7b,10] – trug zum Verständnis von Analogien und Gegensätzen im Vergleich mit homologen Kohlenstoffverbindungen bei, etwa im Bezug auf die Reaktivität der Sn-Sn-Bindung. An die Sn-Sn-Einheit können weitere Heteroatome gebunden sein, etwa B-Atome^[11] in [(SnB₁₀H₁₀)₂]²⁻^[11a] [(SnB₁₀H₁₂)₂]²⁻^[11b] P-Atome^[12] in [{Sn(μ-PCy)}₃]²⁻^[12b] oder Chalkogenatome.^[13] Von Letzteren gibt es allerdings nur wenige Vertreter; besonders selten sind Verbindungen mit mehr als einem Chalkogenidliganden, und bis heute kennt man keine Verbindung mit mehr als einem Schwefelatom pro Zinnatom im Molekülverband. Der Prototyp [Sn^{III}₂E₆]⁶⁻ wurde nur für E = Se, Te beschrieben.^[14]

Hier berichten wir über die In-situ-Umwandlung eines neuen, Doppeldecker-artigen Thiostannat-Derivats, [(RSn)₄S₆] (**1**, R = CMe₂CH₂COME), zu dem mehrkernigen Komplex [{(RSn^{IV})₂(μ-S)₂}₃Sn^{III}₂S₆]^{0.93}CH₂Cl₂·1.08H₂S (**2**·(CH₂Cl₂,H₂S), Schema 1). Wie durch ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektroskopie und quantenchemische Rechnungen nachge-



Schema 1. Synthese der Verbindungen **1** und **2**; R = CMe₂CH₂COME.

wiesen wurde, ist **2** eine gemischtvalente Verbindung, die Zinnatome der formalen Oxidationszahlen + III und + IV enthält. Beide Verbindungen enthalten funktionelle C=O-Gruppen, deren Reaktionspotential unser Interesse an Chalkogenidometallateinheiten mit funktionellen organischen Liganden erklärt. Umsetzungen von **1** zu verschiedenen Hydrazonen, z.B. zu [(H₂N-N=CMeCH₂CMe₂Sn)₄S₆], konnten dies bereits belegen.^[15] Die Komplexe wurden mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert;^[16] Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur beider Verbindungen. Experimentelle Details zur Synthese von **1** und **2** sowie vollständige Listen der Strukturparameter finden sich in den Hintergrundinformationen.

Das Sn/S-Gerüst von **1** bildet keinen Adamantan-artigen Käfig, sondern eine isomere, Doppeldecker-artige Topologie aus zwei parallelen μ-S-verbrückten Sn₂S₂-Ringen. Während man diese Anordnung für Si- und Ge-Verbindungen gut kennt,^[17a] ist sie in der Chalkogenidostannatchemie mit nur einem Vertreter bisher äußerst selten.^[17b] Die Liganden in **1** binden im Sinne einer Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zusätzlich über die Keto-Gruppen an die Sn-Atome, deren Koordinationszahl (c.n.) daraufhin 5 beträgt. ¹¹⁹Sn-NMR-Untersuchungen von **1** in Lösung (Abbildung 2) bestätigen die Dominanz des Doppeldecker-artigen Isomers ($\delta = 45.0, 95.5$ ppm) bei Raumtemperatur, während beim Erhitzen in Dunkelheit eine Umwandlung in die Adamantan-Topologie ($\delta = 97.9$ ppm) erfolgt. Quantenchemische Berechnungen relativier Stabilitäten mit DFT-Methoden^[18,19] bestätigen eine energetische Bevorzugung des Doppeldecker-artigen Sn/S-Käfigs (**DD**) um etwa 20 kJ mol⁻¹ gegenüber dem Adamantankäfig (**AD**). Die Berechnung von ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebungen aller möglichen Isomere mit N = 0...4 offenen neben 4-N geschlossenen Liganden (**DD^{0N}**)^[20] zeigt, dass **1** in

[*] M. Sc. Z. Hassanzadeh Fard, C. Müller, Prof. Dr. S. Dehnen
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-282-5653
E-Mail: dehnen@chemie.uni-marburg.de

Dipl.-Chem. T. Harmening, Prof. Dr. R. Pöttgen
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften und der NRW Graduate School of Chemistry unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200805719> zu finden.

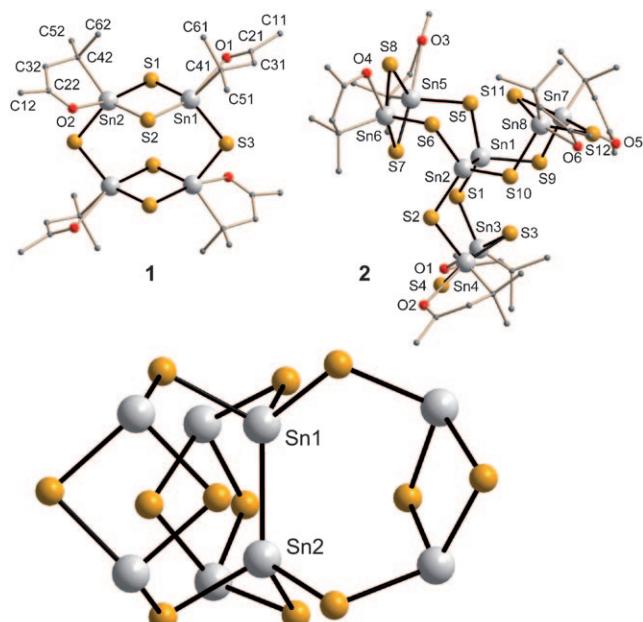


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **1** (oben links) und **2** (oben rechts); Aufsicht auf eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle; unten: Seitenansicht des Sn_8S_{12} -Gerüsts. H-Atome und fehlgeordnete C-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [pm]: **1**: Sn-S 238.92(15)–247.55(14), Sn-O 261.4(5)–267.2(4), Sn-C 217.9(5)–218.6(5); **2**: Sn-Sn 278.03(17)–280.39(17), Sn-S 239.7(5)–247.5(5), Sn-O 254.2(11)–272.9(25), Sn-C 213.2(16)–219.7(18).

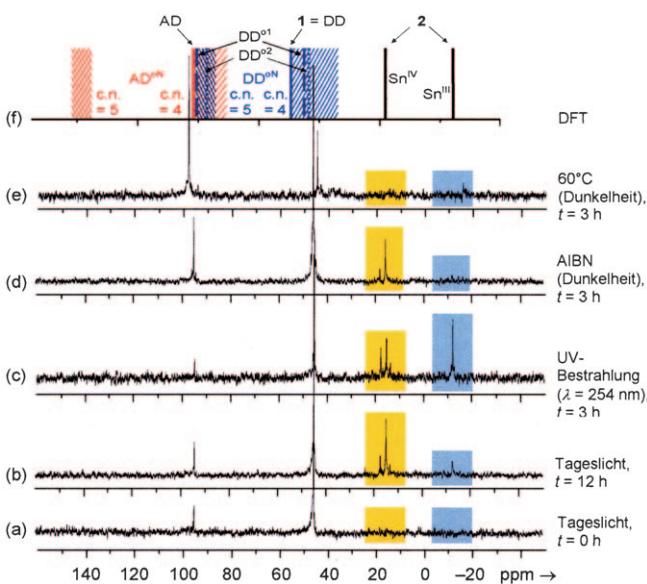


Abbildung 2. a–e) ^{119}Sn -NMR-Spektren während der Reaktion **1**→**2** unter verschiedenen Bedingungen und f) berechnete chemische Verschiebungen für **1** und **2**. Signalbereiche für Doppeldecker-Fragmente (gelb) und **2** (blau und gelb) sind hervorgehoben; Spektrum (e) wurde um 2 ppm nach rechts verschoben, um die Peakhöhe des Signals bei 45 ppm sichtbar zu machen. Im Spektrum (f) sind die Bereiche für die Signale verschiedener Doppeldecker- oder Adamantan-artiger Konformere **DD**^{o1} (rot) oder **AD**^{o1} (blau) mit N offenen (c.n. = 4) neben 4–N geschlossenen (c.n. = 5) Liganden angegeben. Beste Übereinstimmungen von Experiment und Rechnung sind durch dicke Linien hervorgehoben. AIBN = Azobisisobutyronitril.

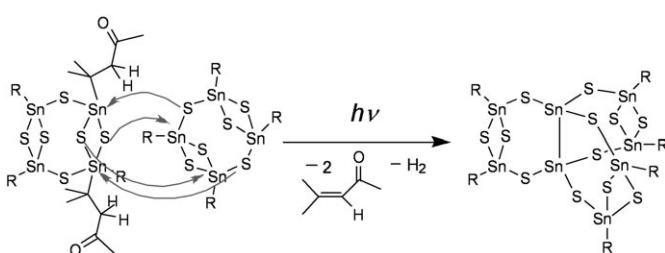
Lösung offenbar in verschiedenen Konformeren coexistiert; am wahrscheinlichsten sind Konformere mit 0, 1 oder 2 offenen Liganden (**DD**, **D**^{o1}, **D**^{o2}; Abbildung 2 f).

Isolierte Kristalle von **1** zeigen keine Reaktivität. Belässt man sie jedoch an Licht in der Mutterlösung, erfolgt eine allmäßliche Umwandlung zu Verbindung **2**: Die Lösung wird gelb, und innerhalb von drei Tagen bilden sich gelbe Kristalle von **2** und gelbes Pulver derselben Zusammensetzung, während die Ausgangsverbindung verschwindet. Nach zwei Wochen ist **1** nicht mehr nachweisbar. Zwei Hochfeldsignale im ^{119}Sn -NMR-Spektrum, die während der Reaktion auftreten ($\delta = -12.3$ ppm und ca. 15 ppm), lassen sich den Sn^{III} -Atomen bzw. den Sn^{IV} -Atomen in **2** zuordnen.^[20]

Die Molekülstruktur von **2** ist in der Chalkogenidostannat-Chemie bislang unbekannt. Eine homoleptische, Schaufelrad-artige Anordnung dreier $[(\text{RSn})_2(\mu\text{-S})_2]\text{S}_2$ -Gruppen umgibt eine zentrale $\text{Sn}_1\text{-Sn}_2$ -Hantel pseudo- C_{3h} -symmetrisch. Die Sn-Sn-Bindungslänge (Sn-Sn 278.03(17) pm, $\tilde{\nu}_{\text{Sn-Sn}} 174 \text{ cm}^{-1}$) rangiert im unteren Bereich bekannter Sn-Sn-Einfachbindungen.^[1–15, 21] Die Sn- und S-Atome der $[(\text{RSn})_2(\mu\text{-S})_2]$ -Einheiten bilden viergliedrige Ringe am Ende der drei Schaufelräder und sind Bestandteil dreier Paare siebengliedriger Ringe, die sich die Sn-Sn-Hantel teilen.

Obgleich die Struktur von **2** auf den ersten Blick „trimer“ erscheint, da drei Fragmente von **1** an die Sn-Sn-Einheit binden, zeigt ein Vergleich der Summenformeln, dass es sich bei **2** eindeutig um ein dimeres Kondensationsprodukt von **1** handelt. Der einzige Unterschied der Zusammensetzungen von $2 \times \mathbf{1}$ gegenüber **2** besteht im Verlust zweier Moleküle R, die sich in der Reaktionsmischung als 4-Methyl-3-penten-2-on (Mesityloxid) neben einem Äquivalent H_2 nachweisen ließen. Zeitabhängige NMR-Spektren (Abbildung S9 in den Hintergrundinformationen) belegen die Bildung von Mesityloxid im Verlauf der Reaktion; die H_2 -Entwicklung wurde mittels Absorption durch Pd und Reduktion von Molybdat(VI) mit Pd/H_2 nachgewiesen.^[22] Das Olefin ist das Oxidationsprodukt des Prozesses, während die zwei Sn-Atome der späteren Sn-Sn-Hantel in **2** sowie zwei Protonen mit vier Elektronen aus den Resten R zu Sn^{III} und H_2 reduziert wurden. Schema 2 illustriert die entsprechende Kondensationsreaktion.

Wie für mehrkernige Chalkogenidometallatkomplexe typisch, ist die Aufklärung des Bildungsmechanismus nicht trivial. Mit einer Reihe weiterer experimenteller und theoretischer Untersuchungen konnten jedoch einige Punkte geklärt



Schema 2. Kondensationsreaktion **1**→**2**: Die Reorganisation der Sn-S-Bindungen und die Sn-Sn-Bindungsbildung gehen mit der Spaltung von Sn-C-Bindungen und der Bildung von Mesityloxid und H_2 einher. R = $\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$.

werden. Neben der Identifizierung der Nebenprodukte verhalfen NMR-Untersuchungen zu gewissen Einblicken in den Reaktionsverlauf. Abbildung 2 zeigt ^{119}Sn -NMR-Spektren der Reaktionsmischung unter verschiedenen Bedingungen sowie berechnete chemische Verschiebungen.

Gemäß den NMR-Spektren (Abbildung 2a–e) fragmentiert Verbindung **1** in Lösung unter Lichteinfluss oder nach Zugabe von Radikalstarter, woraufhin **2** entsteht (Abbildung 2b,c) oder nicht (Abbildung 2d,e). Offensichtlich ist die Entstehung dieser Fragmente, die wie ihre Ge/S-Analoga vermutlich auf $(\text{RSn})_2\text{S}$ - oder $(\text{RSn})_2\text{S}_2$ -Einheiten basieren,^[23] keine notwendige Voraussetzung zur Bildung von **2**. Entsprechende ^{119}Sn -NMR-Signale ($\delta = 13.9\text{--}17.5$ ppm) überlappen mit denen des $\text{Sn}^{\text{IV}}_{2}\text{S}_2$ -Rings in **2**, was die Zuordnung verkompliziert. Das Hochfeldsignal von **2** bei $\delta = -12.3$ ppm, das bei der Reaktion im Tageslicht und verstärkt unter UV-Bestrahlung auftritt, lässt sich allerdings in Dunkelheit selbst nach Radikalstarter-Zugabe oder Erhitzen nicht/kaum beobachten; zudem fällt oder kristallisiert **2** aus keiner dieser Proben aus, d.h., **2** wird in Dunkelheit bzw. nach Verschieben des $[(\text{RSn})_4\text{S}_2]$ -Gleichgewichts auf die Seite des Adamantankäfigs nicht gebildet. Letzteres wird durch die strukturelle Ähnlichkeit von **2** zu **1** anstatt zur Adamantantopologie bekräftigt.

Auf Basis unserer Untersuchungen lässt sich zumindest innerhalb der NMR-Zeitskala ausschließen, dass ein Intermediat mit Sn-H-Bindungen (H aus der Abgangsgruppe R) gebildet wird, da direkte Sn-H-Kopplungen in keinem Fall zu beobachten sind ($^3J = 130\text{--}200$ Hz für alle Signale),^[24] dies ist im Einklang mit der Beobachtung, dass der Zusatz von Radikalstarter, der die Bildung intermediärer Sn-H-Bindungen hätte initiieren können, keine Entstehung von **2** zur Folge hat. Entsprechend lässt sich die Sn-Sn-Bindungsbildung ausgehend von zwei L_3SnH -Vorstufen – bekannt für $\text{L} = \text{Me}$, Bu, Ph, F nach AIBN-Zugabe oder Bestrahlung – ebenfalls ausschließen.^[25a,26] Ein Vergleich mit berechneten chemischen Verschiebungen bestätigt diese Schlussfolgerung und führt darüber hinaus zum Ausschluss eines stabilen, dimeren Zwischenprodukts mit RSn -Gruppen anstelle der Sn-Sn-Bindung an den Brückenkopfatomen in **2**. Wir nehmen an, dass der Mechanismus einen lichtinduzierten, kurzlebigen Übergangszustand mit geschwächten Bindungen passiert (z.B. infolge der in Schema 1 skizzierten, geeigneten gegenseitigen Orientierung zweier Moleküle von **1**), der eine schnelle und konzertierte Bindungsumordnung zulässt. Die große Kristallisationstendenz von Verbindung **2** tritt als zusätzliche Triebkraft auf. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse werden derzeit umfassende quantenchemische Untersuchungen zur Modellierung des Übergangszustands unter Berücksichtigung komplexer Sn/S-Käfige und Reaktanten-Aggregate durchgeführt.

Die DFT-Rechnungen ergeben eine Reaktionsenergie von $\Delta E_R = 22.60 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Reaktion gemäß Schema 2, entsprechend einer schwach endothermen Kondensation in der Gasphase. Eine Betrachtung der Bindungsbilanz macht dies verständlich, da außer unterschiedlichen Typen von Bindungen im Produkt zwei vierfach koordinierte Sn-Atome anstelle zweier fünffach koordinierter in den Reaktantmolekülen resultieren. Um die Bildung von **2** dennoch zu

verstehen, ist es daher nötig, eine entsprechend hohe Gitterenergie anzunehmen und zudem Lösungsmitteleinflüsse zu berücksichtigen.

Zur Bestätigung der verschiedenen, formalen Oxidationszahlen in **2** haben wir ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren verriebener Einkristalle von **1** (als Referenz) und **2** aufgenommen. Abbildung 3 zeigt die Spektren, Tabelle 1 listet die verfeinerten Mößbauer-spektroskopischen Parameter auf.

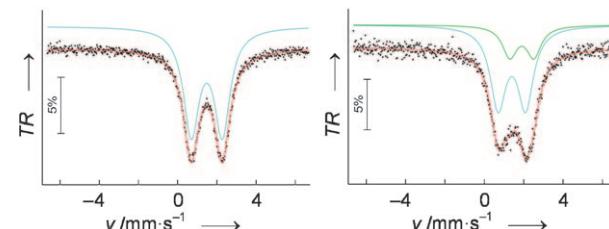


Abbildung 3: ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren von **1** (links) und **2**- $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2\text{S}$ (rechts) bei 77 K. Rote Linien stellen die Anpassung für Sn^{IV} in **1** und Sn^{IV} (74%) und Sn^{III} (26%) in **2** dar. Die Linien für die getrennten Sets sind grün und blau gezeichnet. TR = relative Transmission.

Tabelle 1: Ergebnisse der ^{119}Sn -Mößbauer-spektroskopischen Untersuchung verriebener Einkristalle von **1** und **2** bei 77 K.^[a]

	δ	ΔE_Q	Γ	formale Oxidationszahl	$I_R [\%]$
1	1.483(3)	1.58(4)	0.97(7)	+ IV	100
2	1.39(7)	1.39(7)	0.97 ^[b]	+ IV	74(1)
	1.9(1)	1.2(2)	0.9 ^[b]	+ III	26(1)

[a] δ : Isomerieverschiebung [mm s^{-1}]; ΔE_Q : elektrischer Quadrupolaufspaltungsparameter [mm s^{-1}]; Γ : experimentelle Linienbreite [mm s^{-1}]; I_R : relative Intensität. [b] Parameter während des Angleichs konstant gehalten.

Verbindung **1** erzeugt ein Quadrupol-aufgespaltenes Signal bei einer Isomerieverschiebung von $1.483(3) \text{ mm s}^{-1}$ (Abbildung 3, links), wie es für kovalent gebundene Sn^{IV} -Atome zu erwarten ist (vgl. SnS_2 : 1.3 mm s^{-1}).^[27] Geringfügige Unterschiede in der Ligandenanordnung um die Sn-Atome verursachen eine gewisse Linienverbreiterung (d.h. Überlagerung der Signale zweier kristallographisch unabhängiger Sn-Atome). Das Spektrum von **2** (Abbildung 3, rechts) lässt sich gut durch zwei Signale modellieren. Eines davon, mit 74 % Intensität, ähnelt dem in **1** und wird daher den zwölf fast gleichen, aber kristallographisch unabhängigen Sn-Atomen in den beiden unabhängigen Molekülen von **2** zugeordnet, an denen sich die chemische Umgebung während der Reaktion nicht verändert hat. Das zweite mit 26 % Intensität weist eine Isomerieverschiebung (1.9 mm s^{-1}) genau zwischen dem für kovalent gebundene Sn^{II} -Atome (vgl. SnS : 3.4 mm s^{-1})^[27] und dem für kovalent gebundene Sn^{IV} -Atome typischen Wert auf. Daher lassen sich die vier restlichen Sn-Atome, welche die inneren Sn-Sn-Hanteln der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle bilden, formal am besten als Sn^{III} beschreiben. Dies ist konsistent mit $[\text{LFeSnFeL}](\text{PF}_6)_2$,^[28] das eine Sn^{III} -Spezies mit einer Isomerieverschiebung von 2.00 mm s^{-1} enthält. Die starke Quadrupolaufspaltung beider

Signale von **2** resultiert aus der niedrigen Lagesymmetrie. Populationsanalysen (natural population analyses, NPA)^[29] der berechneten Komplexe **1** und **2** bestätigen die Ergebnisse: An den formal als Sn^{IV} betrachteten Atomen beider Verbindungen findet man eine natürliche Ladung von +1.36, während die Sn^{III}-Atome der Sn-Sn-Hantel in **2** nur 76% dieses Wertes erreichen (+1.04).

Die Bildung und Stabilisierung der bisher unbekannten Sn^{III}₂S₆-Einheit wird offensichtlich durch eine Verringerung der Ladung der S-Donoratome der angrenzenden Sn₂S₂-Ringe und durch eine signifikante Gitterenergie von **2** begünstigt. Derzeit erweitern wir unsere Arbeiten durch die Synthese verwandter RT/E-Systeme (T=Sn, Ge; E=S, Se, Te). Zudem untersuchen wir Reaktionen mit Übergangsmetallverbindungen, einen nucleophilen Angriff an der Sn-Sn-Einheit in **2** sowie Reaktionen mit organischen Molekülen mit komplementärer Funktionalität zur Fortsetzung des Weges in Richtung multinärer Hybridnetzwerke.

Eingegangen am 24. November 2008,
veränderte Fassung am 22. Dezember 2008
Online veröffentlicht am 12. März 2009

Stichwörter: Gemischvalente Verbindungen ·
Kristallstrukturanalyse · Mößbauer-Spektroskopie ·
Sn-Sn-Bindung · Thiostannate

- [1] a) J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383; b) T. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 347; c) R. Pöttgen, *Z. Naturforsch. B* **2006**, *61*, 677.
- [2] a) P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463; b) T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902; c) M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 39.
- [3] a) Z.-M. Sun, H. Xiao, J. Li, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9560; b) B. Kesani, J. Fettinger, B. Eichhorn, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2300.
- [4] M. Brynda, R. Herber, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Nowik, P. P. Power, A. V. Protchenko, A. Ruzicka, J. Steiner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4333.
- [5] Aktuelle Beispiele: a) R. Jambor, B. Kašná, K. N. Kirschner, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1650; b) E. Rivard, R. C. Fischer, R. Wolf, Y. Peng, W. A. Merrill, N. D. Schley, Z. Zhu, L. Pu, J. C. Fettinger, S. J. Teat, I. Nowik, R. H. Herber, N. Takagi, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16197; c) T. Fukawa, V. Ya. Lee, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11758.
- [6] a) K. Wiesler, N. Korber, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 188; b) H. Puff, B. Breuer, G. Gehrke-Brinkmann, P. Kind, H. Reuter, W. Schuh, W. Wald, G. Weidenbrück, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 265; c) S. Adams, M. Dräger, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1280; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1255.
- [7] a) S. P. Mallela, Y. Saar, S. Hill, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2957; b) L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7024; c) S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 630.
- [8] a) L. Baiget, H. Ranaivonjatovo, J. Escudie, H. Gornitzka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11792; b) C. Lee, J. Lee, S. W. Lee, S. O. Kang, J. Ko, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3084; c) A. Krebs, A. Jacobsen-Bauer, E. Haupt, M. Veith, V. Huch, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 603.
- [9] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1017.
- [10] a) N. Wiberg, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1103; b) L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1856.
- [11] a) D. Joosten, I. Pantenburg, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1103; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1085; b) J. A. Dopke, D. R. Powell, R. K. Hayashi, D. F. Gaines, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4160.
- [12] Aktuelle Beispiele: a) F. García, S. M. Humphrey, R. A. Kownicki, E. J. L. McInnes, C. M. Pask, M. McPartlin, J. M. Rawson, M. L. Stead, A. D. Woods, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3522; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3456; b) P. Alvarez-Bercedo, A. D. Bond, R. Haigh, A. D. Hopkins, G. T. Lawson, M. McPartlin, D. Moncrieff, M. E. G. Mosquera, J. M. Rawson, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2003**, 1288.
- [13] a) A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 962; b) P. Brown, M. M. Mahon, K. C. Molloy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1621; c) H. Puff, B. Breuer, W. Schuh, R. Sievers, R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 279; d) M. Dräger, B. Mathiasch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *470*, 45; e) H. Puff, B. Breuer, W. Schuh, R. Sievers, R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *248*, 61.
- [14] a) B. Friede, M. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, *55*, 282; b) C. Zimmermann, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1963; c) G. Dittmar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *453*, 68; d) S. Dehnen, M. Melullis, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1259; e) E. Ruzin, A. Kracke, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1018; f) S. Dehnen, C. Zimmermann, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2256.
- [15] Z. Hassanzadeh Fard, L. Xiong, C. Müller, M. Hołyńska, S. Dehnen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] Kristallographische Daten: **1**: monoklin, *P*2₁/n (Nr. 14), *a* = 1166.6(5) pm, *b* = 1270.1(4) pm, *c* = 1235.9(5) pm, β = 90.13(3)°, *V* = 1831.2(12) $\times 10^6$ pm³, *Z* = 2, *R*(int) = 0.0889, *R* (*I* > 2*σ*(*I*)), *wR* (alle Daten) = 0.040, 0.089; *S* (alle Daten): 1.093. **2**: monoklin, *P*2₁/c (Nr. 14), *a* = 2397.1(7) pm, *b* = 2441.5(7) pm, *c* = 2317.4(7) pm, β = 90.56(3)°, *V* = 13562(7) $\times 10^6$ pm³, *Z* = 8, *R*(int) = 0.0970, *R* (*I* > 2*σ*(*I*)), *wR* (alle Daten): 0.063, 0.190, *S* (alle Daten): 0.999. Software: G. M. Sheldrick, SHELXTL 5.1, Bruker AXS Inc., 6300 Enterprise Lane, Madison, WI 53719–1173, USA, **1997**. Weitere Details zur Kristallstrukturanalyse lassen sich den Hintergrundinformationen entnehmen. CCDC 709018 (**1**) und 709019 (**2**) enthalten 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 erhältlich.
- [17] a) M. Unno, Y. Kawai, H. Shioyama, H. Matsumoto, *Organometallics* **1997**, *16*, 4428; b) R. A. Varga, C. Silvestru, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *63*, m2789.
- [18] a) R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1988**; b) T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651; Genauigkeit der Strukturparameter Δd = 1.4–11.4 pm für **1**, 0.8–13.1 pm für **2**.
- [19] Turbomole V5.10, Turbomole GmbH, Karlsruhe **2008**.
- [20] Eine systematische Abweichung berechneter von beobachteten chemischen Verschiebungen ist typisch. Relative Verschiebungen sind in guter oder exzellenter Übereinstimmung mit dem Experiment: z. B. $\Delta(\Delta\delta)_{\text{exp/ber}} = 4$ ppm für Sn^{IV} in **1**⁰¹ gegenüber **2**; $\Delta(\Delta\delta)_{\text{exp/ber}} = 1$ ppm für Sn^{IV} und Sn^{III}-Signale in **2**.
- [21] a) U. C. Rodewald, R.-D. Hoffmann, Z. Wu, R. Pöttgen, *Z. Naturforsch. B* **2006**, *61*, 108; b) H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 694.
- [22] C. Zhengelis, *Z. Anal. Chem.* **1911**, *49*, 729. Experimentelle Details sind in den Hintergrundinformationen angegeben.

- [23] H. Puff, K. Braun, S. Franken, T. R. Kök, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 167.
- [24] B. Wrackmeyer in *Tin Chemistry—Fundamentals, Frontiers, and Applications* (Hrsg.: A. G. Davies, M. Gielen, K. H. Pannell, E. R. T. Tieckink), Wiley, Chichester, **2008**, S. 28.
- [25] a) C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2005**, S. 273; b) S. 174; c) S. 181.
- [26] a) A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 249; b) B. Mathiasch in *Inorganic Reactions and Methods*, Vol. 9/1 (Hrsg.: J. J. Zuckerman, A. P. Hagen), VCH, New York, **1991**, S. 77.
- [27] P. E. Lippens, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 4576; M. C. Hayes in *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy* (Hrsg.: V. I. Goldanskii, R. H. Herber), Academic Press, New York, **1968**, S. 314; A. J. Boyle, D. S. P. Bunburry, C. Edwards, *Proc. Phys. Soc. London* **1962**, *79*, 416.
- [28] T. Glaser, E. Bill, T. Weyhermüller, W. Meyer-Klaucke, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2632.
- [29] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735; „natural charges“ entsprechen nicht formalen Oxidationszahlen.