

Polysulfonylamine LXXV. ¹ Komplexierung eines dimeren Diorganozinn(IV)-(amid)hydroxids mit Neutralliganden: Synthese von $[Me_2Sn(\mu-OH)\{N(SO_2Me)_2\}(L)]_2$ ($L = HMPA, Ph_3PO, Ph_3AsO$) und Kristallstrukturen der Komplexe mit $L = HMPA$ und Ph_3PO

Andreas Wirth, Dagmar Henschel, Peter G. Jones ^{*}, Armand Blaschette ^{*}

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany

Eingegangen 18 März 1996

Abstract

A new synthesis of the known dimeric hydroxide $[Me_2Sn(\mu-OH)(NM_2S)_2]_2$ (1; $M_2S = MeSO_2$) in good yield involved treating Me_2SnO with HNM_2S . The reaction of 1 with two equivalents of the appropriate uncharged ligands in refluxing MeCN afforded the novel complexes $[Me_2Sn(\mu-OH)(NM_2S)(hmpa)]_2$ (2), $[Me_2Sn(\mu-OH)(NM_2S)(OPPh_3)]_2 \cdot 2MeCN$ (3) and $[Me_2Sn(\mu-OH)(NM_2S)(OAsPh_3)]_2 \cdot 2MeCN$. The crystal structures of 2 (monoclinic, space group $P2_1/c$) and 3 (triclinic, $\bar{P}\bar{1}$) were determined by low-temperature X-ray diffraction and compared with the known structure of 1. The centrosymmetric molecules of 2 and 3 (MeCN in lattice cavities) display a four-membered $[SnO(H)]_2$ ring and hepta-coordinated tin atoms in a distorted pentagonal-bipyramidal environment. The apical positions are occupied by the methyl groups ($C-Sn-C$ 151.1° for 2, 159.9° for 3). The approximately co-planar equatorial positions are occupied by the OH oxygen atoms ($Sn-O$ 206.1 and 213.2 pm for 2, 208.5 and 212.1 pm for 3), the donor atom of the OPZ_3 ligand ($Sn-O$ 222.5 pm for 2, 232.6 pm for 3), and the nitrogen and one oxygen atom of the M_2N^- chelating ligand ($Sn-N/Sn-O$ 289.3/308.7 pm for 2, 267.3/297.9 pm for 3). The values of the endocyclic $O-Sn-O'$ and $Sn-O-Sn'$ angles are 70.0 and 110.0° for 2, 71.2 and 108.8° for 3. In both molecules, the OH groups are hydrogen bonded to an oxygen atom of the M_2N^- ligands.

Zusammenfassung

Das bekannte dimere Hydroxid $[Me_2Sn(\mu-OH)(NM_2S)_2]_2$ (1; $M_2S = MeSO_2$) wurde auf neue Weise und mit guter Ausbeute durch Neutralisation von Me_2SnO mit HNM_2S erhalten. Reaktion von 1 mit zwei Äquivalenten der entsprechenden ungeladenen Liganden in siedendem MeCN lieferte die neuartigen Komplexe $[Me_2Sn(\mu-OH)(NM_2S)(hmpa)]_2$ (2), $[Me_2Sn(\mu-OH)(NM_2S)(OPPh_3)]_2 \cdot 2MeCN$ (3) und $[Me_2Sn(\mu-OH)(NM_2S)(OAsPh_3)]_2 \cdot 2MeCN$. Die Kristallstrukturen von 2 (monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$) und 3 (triklin, $\bar{P}\bar{1}$) wurden durch Tieftemperatur-Röntgenbeugung bestimmt und mit der bekannten Struktur von 1 verglichen. Die inversionssymmetrischen Moleküle 2 und 3 (MeCN in Gitterhohlräumen) enthalten einen $[SnO(H)]_2$ -Vierring und siebenfach koordinierte Zinnatome mit einer verzerrt pentagonal-bipyramidalen Umgebung. Die Methylgruppen besetzen die apikalen Positionen ($C-Sn-C$ 151.1° für 2, 159.9° für 3). In den annähernd koplanaren äquatorialen Positionen befinden sich die Sauerstoffatome der OH-Gruppen ($Sn-O$ 206.1 und 213.2 pm für 2, 208.5 und 212.1 pm für 3), das Donoratom des OPZ_3 -Liganden ($Sn-O$ 222.5 pm für 2, 232.6 pm für 3) sowie das Stickstoff und ein Sauerstoffatom des M_2N^- -Chelatliganden ($Sn-N/Sn-O$ 289.3/308.7 pm für 2, 267.3/297.9 pm für 3). Die Werte der endocyclischen Winkel $O-Sn-O'$ und $Sn-O-Sn'$ betragen 70.0 und 110.0° für 2, 71.2 und 108.8° für 3. In beiden Molekülen bilden die OH-Gruppen je eine Wasserstoffbrücke zu einem Sauerstoffatom der M_2N^- -Liganden aus.

Keywords: Tin; Dimesylamide; Hydroxide; Phosphorus; Arsenic; Crystal structure

^{*} Corresponding authors.

¹ LXXIV. Mitteilung siehe Lit. [1].

1. Einleitung

Vor einiger Zeit beschrieben wir die Bildung und die Kristallstruktur der Verbindung $[Me_2Sn(\mu-OH)-\{NMs_2\}]_2$ (**1**; Ms = Mesyl = $MeSO_2$) [2]. Dabei handelt es sich um das erste strukturell charakterisierte Beispiel eines dimeren Diorganozinn(IV)-hydroxids mit einer Amidgruppe als anionischem Substituenten. Erwartungsgemäß tritt im inversionssymmetrischen Molekül von **1** der charakteristische $[SnO(H)]_2$ -Vierring auf, wie er zuvor mit kaum variierender Geometrie in vielen analogen $[R_2Sn(\mu-OH)X]_2$ -Spezies beobachtet wurde, die als Substituenten X[−] ein Halogenid-Anion oder einen anionischen O-Donor enthalten [3]. (Weitere Literaturhinweise siehe Tabelle 1 in Lit. [2]). In **1** wirkt das Dimesylamid-Anion als zweizähniger Chelatligand und ist über eine auffällig lange Sn–N-Bindung (248 pm) und eine sehr schwache Sn–O-Wechselwirkung (291 pm) an das Zinnzentrum koordiniert. Die Sn–N-Bindungslänge übertrifft sogar den Sn–O(Cl)-Abstand (243 pm) zum generell schwach koordinierenden Perchlorat-Anion im Komplex $[^nBu_2Sn(\mu-OH)(OCIO_3)]_2$

[4]. Da Di(organosulfonyl)amid-Anionen sich bereits mehrfach als nichtkoordinierende Gegenionen für die Stabilisierung einkerniger Organozinn-Komplexe $[R_3Sn(L)_2]^+$ und $[R_2Sn(L)_4]^{2+}$ (L = einzähniger Neutralligand) bewährt haben [5,6], erschien es nicht aussichtslos, die offensichtlich nur locker gebundenen Dimesylamid-Anionen im Molekül **1** durch ungeladene Donoren L zu substituieren und neuartige Zweikern-Kationen des Typs $[Me_2Sn(\mu-OH)(L)]_2^{2+}$ zu erzeugen. Dieses Ziel wurde in einem Fall mit der Isolierung des 1,10-Phenanthrolin-Dichelats $[Me_2Sn(\mu-OH)(phen)]_2^{2+}(Ms_2N^-)_2$ erreicht [7,8], über dessen Struktur wir in Bälde berichten. In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir zunächst Komplexe des Typs $[Me_2Sn(\mu-OH)\{NMs_2\}(L)]_2$, die sich von **1** nicht durch einen Substitutionsvorgang, sondern durch Addition ungeladener Donor-Moleküle an die Zinnzentren des Dimers herleiten. Unseres Wissens wurde dieser Komplexierungsmodus eines $[R_2Sn(\mu-OH)X]_2$ -Systems anderweitig noch nicht beobachtet. Seit längerem bekannt und in Einzelfällen durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert sind verwandte Zweikern-Komplexe der

Tabelle 1
Kristallographische Daten der Verbindungen **2** und **3**

Verbindung	2	3
Formel	$C_{20}H_{62}N_8O_{12}P_2S_4Sn_2$	$C_{48}H_{62}N_4O_{12}P_2S_4Sn_2$
M, %	1034.34	1314.58
Kristallhabitus	farbloses Prisma	farbloser Quader
Kristallgröße (mm ³)	0.9 × 0.8 × 0.6	0.65 × 0.4 × 0.4
Temperatur (°C)	–130	–100
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{T}$
Glitterkonstanten:		
a (pm)	845.0(2)	867.54(6)
b (pm)	2038.7(4)	1089.51(6)
c (pm)	1271.2(3)	1594.51(10)
α (°)	90	96.335(6)
β (°)	101.55(3)	104.231(6)
γ (°)	90	93.341(6)
U (nm ³)	2.1456	1.4462
Z	2	1
D _x (Mg m ^{−3})	1.601	1.509
μ (mm ^{−1})	1.5	1.12
Durchlässigkeit	0.64–0.73	0.79–0.86
F(000)	1056	668
2θ _{max} (°)	50	50
Zahl der Reflexe:		
gemessen	3974	7312
unabhängig	3796	5074
R _{int}	0.019	0.010
wR (F ² , alle Refl.)	0.068	0.048
R (F, > 4σ(F))	0.024	0.018
Zahl der Parameter	230	334
S	1.11	1.03
max. Δ/σ	0.004	0.002
max. Δρ (e nm ^{−3})	539	365

allgemeinen Konstitution $[\text{Hal}_3\text{Sn}(\mu\text{-OH})(\text{L})_2]$ [9–11] und $[\text{R}(\text{Hal})_2\text{Sn}(\mu\text{-OH})(\text{L})_2]$ [12,13].

2. Synthesen

Ursprünglich erhielten wir das dimere Amidhydroxid **1** durch Hydrolyse von Dimethylzinn(IV)-bis(dimesylamid) in Acetonitril als Medium [2]:

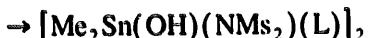


Die Trennung der Reaktionsprodukte, die sehr ähnliche Löseeigenschaften besitzen, erwies sich als schwierig, so daß reines **1** nur mit mäßigen Ausbeuten von ca. 30% zu erhalten war. Wie wir jetzt gefunden haben, kann die Verbindung einfacher und mit guter Ausbeute (> 80%) aus Dimethylzinnoxid und Dimesylamin in siedendem Acetonitril dargestellt werden, wobei naturgemäß kein Koppelprodukt auftritt:

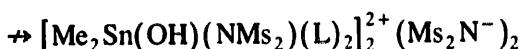


In der Literatur sind analoge Umsetzungen in wässrigem Medium beschrieben, die zu hydratisierten Produkten der formalen Zusammensetzung $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OH})(\text{NTs}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$; $\text{Ts} = \text{Tosyl}$) führen [14]; über die Struktur dieser Substanzen, bei denen es sich möglicherweise um Aquazinn(IV)-Komplexe handelt, ist nichts bekannt.

Versetzt man eine Suspension von **1** in siedendem Acetonitril mit zwei Äquivalenten $\text{L} = \text{Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA), Triphenylphosphinoxid oder Triphenylarsanoxid}$, so geht der Feststoff rasch in Lösung und aus der homogenen Reaktionsmischung können die kristallinen Additionsprodukte isoliert werden:



Aus Acetonitril kristallisiert der HMPA-Komplex $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OH})(\text{NMs}_2)(\text{hmpa})]_2$ (**2**) solvensfrei, die beiden anderen Verbindungen bilden kristalline Disolvate $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OH})(\text{NMs}_2)(\text{OEPh}_3)]_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (**3**: $\text{E} = \text{P}$; **4**: $\text{E} = \text{As}$). Die Röntgenstrukturbestimmungen von **2** und **3** stellen sicher, daß es sich um ungeladene Komplexe und nicht um ionische Verbindungen des Typs $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OH})(\text{L})_2]^{2+}(\text{Ms}_2\text{N}^-)_2$ handelt. Versuche, das Dimesylamid-Anion unter den genannten Bedingungen durch überschüssiges L aus der Koordinationssphäre des Zinns zu verdrängen, führten nicht zum Ziel; die Komplexe **2–4** wurden unverändert zurückhalten:



3. Beschreibung der Kristall- und Molekülstrukturen und Diskussion der Komplexbildung unter strukturellen Gesichtspunkten

Die Festkörperstrukturen von **2** und **3** wurden durch Tieftemperatur-Röntgenbeugung ermittelt (Kristalldaten in Tabelle 1, Atomkoordinaten in den Tabellen 2 und 3, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 4). Die in Abb. 1 und 2 dargestellten Moleküle besitzen kristallographische Inversionssymmetrie. In der Kristallpackung von **3** zeigen die in Gitterhohlräume eingesetzten Acetonitril-Moleküle keine auffällig kurzen Abstände zu Atomen des Komplex-Moleküls und auch sonst keine geometrischen Besonderheiten.

Die Molekülstrukturen der Komplexe unterscheiden sich nicht grundlegend von der ebenfalls inversionssymmetrischen Struktur der Stammverbindung **1** [2]. In den drei Fällen bilden die Zinnatome und die Sauerstoffatome der Hydroxidgruppen einen planaren Vierring mit paarweise ungleich langen Sn–O(H)-Abständen in den Bereichen 206–209 und 212–215 pm, O–Sn–O'-Winkeln im Bereich 70–72° und Sn–O–Sn'-Winkeln im Bereich 108–110°. Auch die in **1** auftretende intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der $\mu\text{-OH}$ -Gruppe und einem Sauerstoffatom des Dimesylamid-Liganden bleibt bei der Bildung von **2** und **3** erhalten (geometrische Parameter der H-Brücken in Tabelle 4).

Tabelle 2
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **2**

	x	y	z	U_{eq}
Sn	3968.9(2)	5073.3(1)	3696.3(1)	28.9(1)
O(5)	4555(3)	5531.1(10)	5233(2)	50.9(7)
C(3)	1646(4)	4762(2)	3800(3)	46.9(8)
C(4)	5536(4)	5604(2)	2936(3)	47.0(7)
N(1)	2332(3)	6326.9(11)	3519(2)	31.2(5)
S(1)	1919.0(8)	6790.0(3)	4437.8(5)	30.6(2)
S(2)	1190.3(10)	6322.5(4)	2354.9(6)	38.4(2)
O(2)	1308(3)	7424.5(9)	4060(2)	40.0(5)
O(1)	3334(3)	6793.3(10)	5286(2)	45.6(5)
O(3)	1764(3)	5780.4(11)	1806(2)	49.7(6)
O(4)	–494(3)	6323.9(13)	2384(2)	60.4(7)
C(1)	398(4)	6391(2)	4954(3)	48.2(8)
C(2)	1603(6)	7047(2)	1704(3)	69.2(12)
P	3861.1(8)	3815.9(3)	1641.4(5)	26.6(2)
O(6)	4110(2)	4216.0(10)	2636.1(15)	37.2(4)
N(11)	5480(3)	3850.9(12)	1129(2)	37.8(5)
N(21)	3401(3)	3076.1(12)	1958(2)	47.2(6)
N(31)	2418(3)	4041.5(12)	657(2)	36.6(5)
C(12)	7055(4)	3890(2)	1865(3)	52.3(8)
C(13)	5566(5)	3605(2)	61(3)	51.4(8)
C(22)	3181(6)	2880(2)	2995(3)	87(2)
C(23)	3182(7)	2556(2)	1155(4)	93(2)
C(32)	746(4)	3953(2)	789(3)	58.2(9)
C(33)	2581(4)	4628(2)	23(3)	45.4(7)

U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tabelle 3
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **3**

	x	y	z	U_{eq}
Sn	1211.3(1)	4162.2(1)	5693.2(1)	18.8(1)
C(3)	-524(2)	2928(2)	5934.5(13)	28.0(4)
C(4)	3452(2)	4929(2)	5639.4(13)	32.2(4)
O(5)	-7(2)	4235.8(13)	4374.9(8)	29.3(3)
N(1)	2224(2)	2172.9(14)	4922.9(10)	24.2(3)
S(1)	1956.7(6)	1616.6(4)	3921.8(3)	29.5(1)
S(2)	3253.7(6)	1488.5(5)	5686.7(3)	27.0(1)
O(1)	1292(2)	2556.0(14)	3410.4(9)	41.3(4)
O(2)	3366(2)	1147(2)	3746.6(11)	65.9(6)
O(3)	3075(2)	2178.6(15)	6482.5(9)	39.3(4)
O(4)	2838(2)	174.0(14)	5568.2(10)	40.4(4)
C(1)	494(5)	384(3)	3707(2)	81.5(11)
C(2)	5276(3)	1718(2)	5686.5(15)	40.3(5)
P	2931.9(5)	5010.9(4)	8079.3(3)	19.1(1)
O(6)	1851.7(15)	4891.8(12)	7175.0(8)	23.5(3)
C(11)	2231(2)	3928(2)	8706.4(11)	21.6(4)
C(12)	1870(2)	2689(2)	8328.6(13)	28.7(4)
C(13)	1237(3)	1837(2)	8763.0(14)	36.9(5)
C(14)	966(3)	2191(2)	9565.1(15)	39.0(5)
C(15)	1318(3)	3413(2)	9944.3(13)	36.9(5)
C(16)	1947(2)	4283(2)	9516.1(12)	28.0(4)
C(21)	2933(2)	6540(2)	8635.1(11)	22.6(4)
C(22)	1575(2)	7165(2)	8379.9(13)	26.7(4)
C(23)	1463(3)	8314(2)	8823.1(14)	32.7(5)
C(24)	2703(3)	8837(2)	9509.4(14)	37.0(5)
C(25)	4070(3)	8229(2)	9757.9(14)	38.8(5)
C(26)	4188(3)	7081(2)	9325.9(13)	31.1(4)
C(31)	4962(2)	4751(2)	8087.9(11)	23.9(4)
C(32)	5814(2)	5581(2)	7731.3(14)	37.2(5)
C(33)	7316(3)	5337(3)	7635(2)	53.1(7)
C(34)	7975(3)	4290(3)	7900(2)	55.4(7)
C(35)	7158(3)	3475(3)	8273(2)	50.8(7)
C(36)	5657(2)	3696(2)	8360.9(14)	34.7(5)
C(90)	3621(4)	383(3)	1859(2)	55.3(7)
C(91)	5269(3)	471(3)	2350(2)	66.3(8)
N(90)	2327(4)	319(3)	1462(2)	84.0(9)

U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Das Koordinationspolyeder der siebenfach koordinierten Zinnatome ist jeweils eine mäßig verzerrte pentagonale Bipyramide mit den Methylgruppen in apikaler Position und C–Sn–C-Winkeln im Bereich 150–160°. Zwei benachbarte Ecken der äquatorialen Flächen sind mit den Sauerstoffatomen der Hydroxidgruppen, zwei weitere mit dem Stickstoff und einem Sauerstoffatom des zweizähnig wirkenden Dimesylamid-Chelatliganden besetzt. Die fünfte äquatoriale Position wird in den Komplex-Molekülen **2** und **3** vom Donoratom des OPZ₃-Liganden eingenommen, im Kristall der unkomplizierten Verbindung **1** hingegen von einem Sulfonyl-Sauerstoffatom eines Nachbarmoleküls. Diese intermolekularen Sn–O(S)-Wechselwirkungen führen zur Ausbildung polymerer Schichten und bedingen offenbar die nur spärliche Löslichkeit der Substanz **1** in schwach koordinierenden Solventien wie Acetonitril. Durch geeignete Liganden L werden die zweidimensionalen

Assoziate depolymerisiert und es bilden sich die weitaus besser löslichen dimeren Komplexe **2**–**4** (siehe Sektion 2 und die Versuchsbeschreibungen in Sektion 4).

Ähnlich wie bei **1** sind die pentagonalen Flächen der Moleküle **2** und **3** annähernd planar, wobei die relativ größere Verzerrung für **3** beobachtet wird. So betragen die Abstände der Atome O(6), O(3) und N(1) von der Ebene des zentralen Vierringes nur 6, 1 und 4 pm für **2**, aber 11, 18 und –20 pm für **3**. Wegen des kleinen Bißwinkels des anionischen Chelatliganden (47° in **2**, 50° in **3**) sind einige Winkel zwischen benachbarten äquatorialen Bindungen erheblich größer als der Idealwert für pentagonalplanare Geometrie (72°). Dem Idealwert am nächsten kommen die endocyclischen Winkel O(5)–Sn–O(5') beider Moleküle und der O(5)–Sn–N(1)-Winkel von **2** (alle im Bereich 70–73°). Die übrigen äquatorialen Winkel sind auf Beträge zwischen 77 und 90° aufgeweitet.

Tabelle 4
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **2** und **3**^a

Parameter	2	3
Sn–C(3)	209.2(3)	209.4(2)
Sn–C(4)	209.0(3)	209.6(2)
Sn–O(5)	213.2(2)	212.06(13)
Sn–O(5')	206.1(2)	208.52(13)
Sn–O(6)	222.5(2)	232.63(12)
Sn–N(1)	289.3(2)	267.3(1)
Sn–O(3)	308.7(2)	297.9(1)
N(1)–S(1)	159.4(2)	159.9(2)
N(1)–S(2)	159.6(2)	160.6(2)
P–O(6)	148.4(2)	150.14(13)
C(3)–Sn–C(4)	151.08(14)	159.86(8)
C(3)–Sn–O(5)	97.11(13)	95.09(7)
C(3)–Sn–O(5')	103.22(13)	100.26(7)
C(3)–Sn–O(6)	87.96(10)	86.99(5)
C(3)–Sn–N(1)	80.38(10)	86.20(6)
C(3)–Sn–O(3)	76.29(11)	76.22(6)
C(4)–Sn–O(5)	98.31(13)	97.61(7)
C(4)–Sn–O(5')	105.01(13)	98.60(7)
C(4)–Sn–O(6)	90.63(11)	88.86(6)
C(4)–Sn–N(1)	81.02(10)	80.71(7)
C(4)–Sn–O(3)	74.81(11)	83.64(7)
O(5')–Sn–O(5)	69.99(9)	71.23(6)
O(5)–Sn–N(1)	72.82(7)	80.00(5)
N(1)–Sn–O(3)	47.33(6)	50.19(4)
O(3)–Sn–O(6)	89.57(7)	77.57(4)
O(6)–Sn–O(5')	80.30(8)	81.48(5)
Sn–O(5)–Sn'	110.01(9)	108.77(6)
Sn–O(6)–P	158.82(13)	151.91(8)
S(1)–N(1)–S(2)	120.15(14)	120.61(9)
Sn–N(1)–S(1)	129.59(11)	132.41(8)
Sn–N(1)–S(2)	104.97(10)	106.97(7)
Sn–O(3)–S(2)	100.95(10)	98.35(7)
N(1)–S(2)–O(3)	104.69(13)	104.22(8)
H(5)···O(1)	219(4)	211(3)
O(5)···O(1)	277.8(3)	273.1(2)
O(5)–H(5)···O(1)	162(5)	161(3)

^a Symmetriekoeffizient für **2**: (i) –x + 1, –y + 1, –z + 1; für **3**: –x, –y + 1, –z + 1.

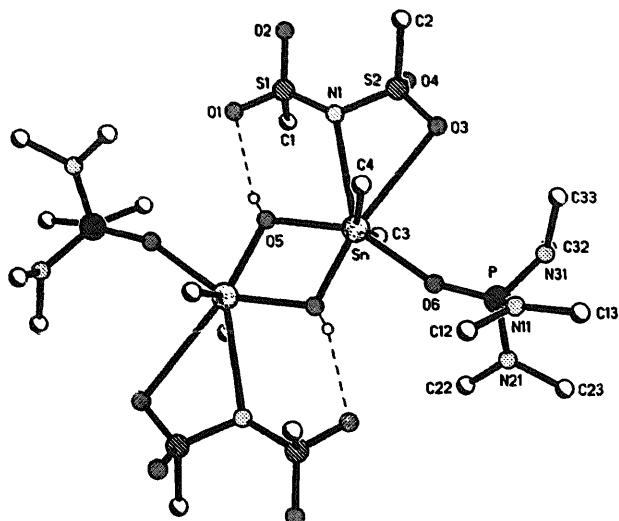


Abb. 1. Formeleinheit von **2** im Kristall mit Numerierung der asymmetrischen Einheit (willkürliche Atomradien, Methylgruppen ohne H-Atome). Die Wasserstoffbrücken sind mit gestrichelten Linien dargestellt.

Eine nähere Betrachtung zeigt, daß die Umwandlung von **1** in die Komplexe trotz der beschriebenen Analogien mit spezifischen Veränderungen in den Bindungssystemen der Zinnzentren und der Dimesylamid-Liganden verbunden ist. Auf diese Effekte wird im folgenden eingegangen, wobei als Bezugsgrößen für die Bewertung der Sn-X-Bindungsstärken die Summen der Kovalenzradien (Sn-O und Sn-N 214 pm) und die akzeptierten von der Waals-Abstände (Sn ··· O 369 pm, Sn ··· N 372 pm) benutzt werden [15]. Zur Illustration dienen die Angaben in Tabelle 5.

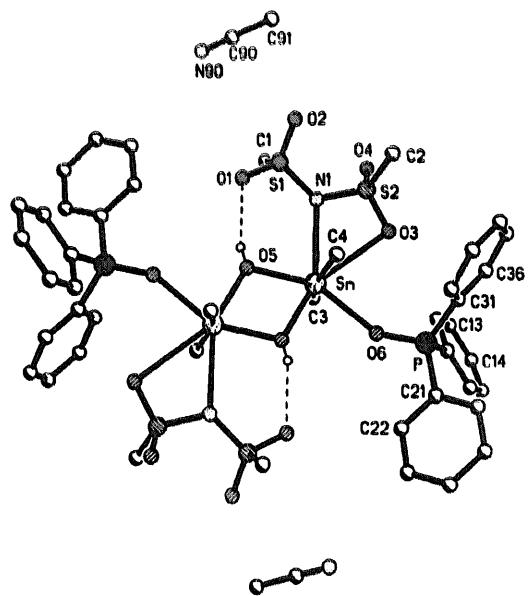


Abb. 2. Formeleinheit von **3** im Kristall mit Numerierung der asymmetrischen Einheit (willkürliche Atomradien, Methyl und Phenylgruppen ohne H-Atome, Numerierung der Ring-C-Atome ist sinngemäß zu ergänzen). Die Wasserstoffbrücken sind mit gestrichelten Linien dargestellt.

Tabelle 5

Vergleich der Molekülgeometrien der Komplexe **2** und **3** mit der Geometrie des dimeren Hydroxids **1** (Abstände in pm, Winkel in °, Mittelwerte durch spitze Klammern gekennzeichnet)

Parameter	1 ^a	2	3
Sn–O(S') ^b	215.1	206.1	208.5
$\langle C-Sn-O(S') \rangle$	96.5	104.1	99.5
Sn–O(5) ^b	207.3	213.2	212.1
$\langle C-Sn-O(5) \rangle$	102.6	97.7	96.4
Sn–O(<i>n</i>) ^b	267.7	222.5	232.6
$\langle C-Sn-O(n) \rangle$	80.8	89.3	87.9
Sn–N(1) ^b	247.5	289.3	267.3
$\langle C-Sn-N(1) \rangle$	88.8	80.7	83.5
Sn–O(3) ^b	290.6	308.7	297.9
$\langle C-Sn-O(3) \rangle$	79.2	75.6	80.0
$\langle N(1)-S \rangle$	161.6	159.5	160.3
S(1)–N(1)–S(2)	121.0	120.2	120.6
C(1)–S(1)–N(1)–S(2)	89.5	79.6	77.7
C(2)–S(2)–N(1)–S(1)	72.0	75.6	72.6
O(1)–S(1)–N(1)–S(2)	–156.6	–167.3	–168.4
O(3)–S(2)–N(1)–S(1)	–173.1	–170.7	–173.9
O(2)–S(1)–N(1)–S(2)	–28.6	–38.7	–40.3
O(4)–S(2)–N(1)–S(1)	–46.0	–42.7	–46.2

^a Lit. [2].

^b Für **2** und **3** ist O(*n*) das Donatoratom O(6) des Z₃PO-Liganden, für **1** das Sulfonyl-Sauerstoffatom O(4") eines Nachbarmoleküls (siehe Text).

Die in der Stammverbindung schichtbildend wirkende intermolekulare Wechselwirkung überschreitet mit ihrem Sn–O(S)-Abstand von 268 pm die Summe der Kovalenzradien um 25% und ist demnach als verhältnismäßig schwach einzustufen. An ihre Stelle treten in den Komplex-Molekülen die erheblich kürzeren und stärkeren dativen Sn–O(P)-Bindungen. Diese Substitution hat Auswirkungen auf die Geometrie des zentralen Vierringes und auf die Festigkeit der Wechselwirkungen zwischen Zinn und dem anionischen Chelatliganden. Im Molekül **1** ist der schwachen intermolekularen Sn–O(S)- die kürzere Sn–O(H)-Bindung benachbart, umgekehrt steht in den Komplexen die starke Sn–O(P)- neben der längeren Sn–O(H)-Bindung; folgerichtig enthält der Sechsring, der durch die Wasserstoffbrücke geschlossen wird, in **1** die kürzere und in **2** und **3** die längere Sn–O(H)-Bindung. Ferner ruft die mit der Komplexierung verbundene Erhöhung der Elektronendichte an den Zinnzentren eine deutliche Lockerung der Bindungen zum Dimesylamid-Liganden hervor, und zwar ausgeprägter im Komplex **2**, dessen Sn–O(P)-Bindung um 10 pm kürzer ist als die chemisch äquivalente Bindung in **3**. Stellt man in Rechnung, daß in der HMPA-Verbindung **2** der Sn–N- und der Sn–O(S)-Abstand schon rund 80% des von der Waals-Abstands erreichen, so erscheint es durchaus möglich, mit

Hilfe anderer einzähniger Liganden L als der hier benutzten das Dimesylamid-Anion komplett aus der Koordinationssphäre der Zinnatome von **1** zu verdrängen.

Die erheblich differierenden Stärken der äquatorialen Sn–X-Bindungen liefern auch eine einfache Erklärung für die Nichtlinearität der axialen Einheiten der pentagonalen Bipyramiden (Winkel C–Sn–C in **1**: 154°, in **2**: 151°, in **3**: 160°). Ausweislich der Daten im oberen Teil von Tabelle 5 folgt die Abstufung der C–Sn–X_{aq}-Winkel von Werten > 90° zu Werten < 90° in den drei Fällen strikt der Reihenfolge abnehmender Stärke (zunehmender Länge) der Sn–X_{aq}-Wechselwirkungen.

Im unteren Teil von Tabelle 5 sind einige metrische Parameter der Ms₂N[−]-Liganden in den Verbindungen **1–3** aufgeführt. Den Werten der Torsionswinkel ist zu entnehmen, daß mit fortschreitender Lockerung der Zinn-Anion-Bindungen in der Reihenfolge **1** > **3** > **2** die Konformation des Anions sich der charakteristischen C₂-Symmetrie des nichtkoordinierenden Ions [16] immer stärker annähert. Die in gleicher Reihenfolge zu verzeichnende Kontraktion der N–S-Bindungen und des S–N–S-Winkels ist zwar geringfügig, entspricht aber immerhin der Erwartung (Erhöhung der Elektronendichte am N-Atom). Hinsichtlich der Umgebung der Stickstoffatome, die mit Valenzwinkelsummen von 358.8° für **1**, 354.7° für **2** und 360.0° für **3** annähernd trigonal-planar koordiniert sind, fällt die in Dimesylamidkomplexen mit 1,4-Wechselwirkungen des Typs [E · · · O = — S = — N] generell zu beobachtende [17] Diskrepanz der Sn–N–S-Winkel auf (ca. 105° endocyclisch, ca. 130° exocyclisch). Schließlich ist noch bemerkenswert, daß die Sn=O(3)-Bindung und die O–H · · · O(1)-Wasserstoffbrücke sterisch optimal von denjenigen Sauerstoffatomen des Anions ausgebildet werden, die mit der NS₂-Sequenz nahezu koplanar angeordnet sind (Abbs. 1 und 2, Torsionswinkel in Tabelle 5).

4. Experimenteller Teil

Dimethylzinnoxid [18] und Dimesylamin [19] wurden nach Literaturangaben erhalten. ¹H-NMR-Spektren (200 MHz); Bruker AC-200. Schmelzpunkte (nicht korr.): Büchi 530. Elementaranalysen: analytische Gaschromatographen Carlo Erba und Elementar Vario EL.

4.1. Darstellung der Verbindungen

4.1.1. Di-μ-hydroxobis(dimesylamido)dimethylzinn(IV) (1)

Eine Suspension von Dimethylzinnoxid (12.40 g, 75.25 mmol) und Dimesylamin (13.04 g, 75.28 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (150 ml) wird 3 h zum Sieden erhitzt, wobei sich ein flockiger farbloser Feststoff

bildet. Dieser wird abgetrennt und bei 20 °C im dynamischen Feinvakuum getrocknet (23.7 g, Rohausbeute 93%). Zur Abtrennung von nicht umgesetzten Me₂SnO-Resten wird im Soxhlet-Apparat mit Acetonitril extrahiert (150 ml, 5 Tage). Das Produkt fällt als weißer amorpher Feststoff an, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 20.5 g (80%); Fp. 210–215 °C (amorph), 236 °C (kristallin). ¹H-NMR-Spektrum identisch mit dem einer authentischen Probe [2]. Elementaranalyse: Gef.: C, 14.19; H, 3.90; N, 3.99; S, 18.99. C₈H₂₆N₂O₁₀S₄Sn₂ (675.98). Ber.: C, 14.21; H, 3.88; N, 4.14; S, 18.97%.

4.1.2. Di-μ-hydroxobis(dimesylamido)(hexamethylphosphorsäuretriamid)dimethylzinn(IV) (2)

Zu einer Suspension von **1** in wasserfreiem Acetonitril (1.00 g, 1.48 mmol; 50 ml MeCN) tropft man unter Rühren die im gleichen Solvens gelöste doppelte Stoffmenge HMPA (0.53 g, 2.96 mmol; 10 ml MeCN), wobei sich eine nahezu klare Lösung bildet. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluß wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der farblose Rückstand aus MeCN umkristallisiert. Ausbeute 1.30 g (85%); Fp. 148–155 °C; farblose Kristalle.

δ (H) (CD₃CN, TMS int.): 0.74/0.89 und 0.99 (12H, d + s, Me₂Sn); 2.60 (36H, d, ³J(H–³¹P) 9.8 Hz, MeN); 2.89 (12H, s, MeS); δ (OH) nicht detektiert. Elementaranalyse: Gef.: C, 23.24; H, 6.07; N, 10.94; S, 12.20. C₂₀H₆₂N₈O₁₂P₂S₄Sn₂ (1034.34). Ber.: C, 23.22; H, 6.04; N, 10.83; S, 12.40%.

4.1.3. Di-μ-hydroxobis(dimesylamido)(triphenylphosphinoxid)dimethylzinn(IV)-Acetonitril (1/2) (3)

Zu einer Suspension von **1** in wasserfreiem Acetonitril (1.50 g, 2.22 mmol; 40 ml MeCN) tropft man unter Rühren die im gleichen Solvens gelöste doppelte Stoffmenge Ph₃PO (1.24 g, 4.46 mmol; 25 ml MeCN). Binnen weniger Minuten entsteht eine fast feststofffreie gelbe Lösung. Man erwärmt 4 h unter Rückfluß, filtriert eventuell noch vorhandene feste Bestandteile aus der heißen Lösung ab und läßt das Filtrat langsam abkühlen. Im Verlauf einiger Tage wachsen klare farblose Kristalle. Ausbeute 1.98 g (68%); Kristalle werden ab 150 °C trüb und schmelzen im Bereich 175–180 °C.

δ (H) (DMSO-d₆, Restprotonen als innerer Standard): 0.60/0.68 und 0.85 (12H, d + s, Me₂Sn); 2.07 (6H, s, MeCN); 2.72 (12H, s, MeS); 7.50–7.70 (30H, H_{ar}); δ (OH) nicht detektiert. Elementaranalyse: Gef.: C, 43.80; H, 4.74; N, 4.06; S, 10.11. C₄₈H₆₂N₄O₁₂P₂S₄Sn₂ (1314.58). Ber.: C, 43.85; H, 4.75; N, 4.26; S, 9.76%.

4.1.4. Di-μ-hydroxobis(dimesylamido)(triphenylarsinoxid)dimethylzinn(IV)-Acetonitril (1/2) (4)

Analog **3** aus **1** (1.00 g, 1.48 mmol; 30 ml MeCN) und zwei Äquivalenten Ph₃AsO (0.95 g, 2.96 mmol;

15 ml MeCN). Ausbeute 0.89 g (43%); Fp. 155–165 °C; farblose Kristalle.

δ (H) (CD_3CN , TMS int.): 0.61/0.71 und 0.78 (12H, d + s, Me_2Sn); 1.93 (6H, s, MeCN); 2.79 (12H, s, MeS); 7.40–7.70 (30H, H_{ar}); δ (OH) nicht detektiert. Das Acetonitril wird im Vakuum rasch abgegeben; Elementaranalyse für die MeCN-freie Verbindung: Gef.: C, 39.69; H, 4.43; N, 2.08; S, 9.70. $C_{44}H_{56}As_2N_2O_{12}S_4^-Sn_2$ (1320.44). Ber.: C, 40.02; H, 4.27; N, 2.12; S, 9.71%.

4.2. Röntgenstrukturanalysen (Tabelle 1)

4.2.1. Datensammlung und -reduktion

Die aus MeCN-Lösungen gezüchteten Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (2: Stoe STADI-4, 3: Siemens P4; jeweils mit Siemens LT-2-Tieftemperaturzusatz). Die Gitterkonstanten wurden für 2 aus $\pm \omega$ -Winkeln von 56 Reflexen ($2\theta = 20$ – 23°) und für 3 aus Diffraktometerwinkeln von 63 Reflexen ($2\theta = 9$ – 25°) verfeinert. Absorptionskorrekturen basierten auf Psi-Scans.

4.2.2. Strukturlösung und -verfeinerung

Struktur 2 wurde mit der Schweratommethode, 3 mit direkten Methoden gelöst; anschließend wurde anisotrop gegen F^2 verfeinert (Programm: SHELXL93, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen). H-Atome wurden mit einem Riding-Modell oder mit starren Methylgruppen berücksichtigt (Ausnahme: OH frei verfeinert). Gewichtsschemata waren von der Form $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Vollständige Einzelheiten wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können von dort unter Angabe des Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CSD-404855 (für 2) oder CSD-404886 (für 3) angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Dalluhn, H.H. Pröhl, D. Henschel, A. Blaschette und P.G. Jones, *Phosphorus Sulfur Silicon*, 114 (1996) 149.
- [2] I. Lange, P.G. Jones und A. Blaschette, *J. Organomet. Chem.*, 485 (1995) 179.
- [3] V.B. Mokal, V.K. Jain und E.R.T. Tiekkink, *J. Organomet. Chem.*, 471 (1994) 53.
- [4] J.B. Lambert, B. Kuhlmann und C.L. Stern, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 49 (1993) 887.
- [5] I. Lange, D. Henschel, A. Wirth, J. Krahl, A. Blaschette und P.G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, 503 (1995) 155.
- [6] I. Lange, J. Krahl, P.G. Jones und A. Blaschette, *J. Organomet. Chem.*, 474 (1994) 97; dort Hinweise auf vorhergehende Publikationen.
- [7] I. Lange, *Dissertation*, TU Braunschweig, 1994.
- [8] A. Wirth und A. Blaschette, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] J.C. Barnes, H.A. Sampson und T.J.R. Weakley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980) 949.
- [10] D. Tudela, V. Fernández und A. Vegas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1986) 883.
- [11] S.D. Chappell, L.M. Engelhardt, C.L. Raston und A.H. White, *Aust. J. Chem.*, 41 (1988) 1123.
- [12] J. Vicente, M.T. Chicote, M.C. Ramirez-de-Arellano und P.G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1992) 1839.
- [13] W. Chen, *J. Organomet. Chem.*, 471 (1994) 69.
- [14] V.I. Shcherbakov, N.E. Stolyarova, O.S. D'yachkovskaya und T.I. Chulkova, *Zh. Obshch. Khim.*, 52 (1982) 2273; *J. Gen. Chem. USSR*, 52 (1982) 2023.
- [15] I. Omae, *J. Organomet. Chem. Libr.*, 21 (1989) 238.
- [16] A. Weitze, D. Henschel, A. Blaschette und P.G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 621 (1995) 1746.
- [17] A. Blaschette, P.G. Jones, A. Michalides und K. Linoh, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 392; dort weitere Literaturhinweise.
- [18] M.M. McGrady und R.S. Tobias, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1909.
- [19] B. Helferich und H. Grünert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 73 (1940) 1131.