

## Polysulfonylamine

### LIII. \* Triphenylphosphinoxid-Komplexe von Organozinn(IV)-dimesylamiden: Darstellung und Festkörperstrukturen ionischer Komplexe des Typs $[R_3Sn(OPPh_3)_2]^+[(MeSO_2)_2N]^-$ und des Molekülkomplexes $[Me_2Sn\{OS(:O, Me)NSO_2Me\}_2(OPPh_3)_2]$

Ilona Lange, Jürgen Krahl, Peter G. Jones und Armand Blaschette

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig (Deutschland)

(Eingegangen den 4. Oktober 1993)

#### Abstract

By treating the corresponding organotin dimesylamides with the appropriate amounts of triphenylphosphine oxide in dichloromethane or acetonitrile, the following novel complexes were obtained:  $[R_3Sn(OPPh_3)_2]^+[(MeSO_2)_2N]^-$ , where R = Me (**3a**) or Ph (**4**);  $[Me_3Sn(OPPh_3)_2]^+[(MeSO_2)_2N]^- \cdot Ph_3PO$  (**3b**);  $[Me_2Sn\{N(SO_2Me)_2\}_2(OPPh_3)_2]$  (**6**). The crystallographic data (at  $-95^\circ C$ ) are for **3a**: triclinic, space group  $P\bar{1}$ ,  $a = 797.3(2)$ ,  $b = 1666.6(4)$ ,  $c = 1709.7(5)$  pm,  $\alpha = 66.22(2)$ ,  $\beta = 86.50(2)$ ,  $\gamma = 89.63(2)^\circ$ ,  $V = 2.0747$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ; for **3b**: triclinic, space group  $P\bar{1}$ ,  $a = 798.8(2)$ ,  $b = 1731.7(3)$ ,  $c = 2061.6(4)$  pm,  $\alpha = 99.14(2)$ ,  $\beta = 93.28(2)$ ,  $\gamma = 92.44(2)^\circ$ ,  $V = 2.8609$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ; for **6**: monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $a = 1245.2(3)$ ,  $b = 1591.8(3)$ ,  $c = 1161.7(2)$  pm,  $\beta = 99.42(2)^\circ$ ,  $V = 2.2716$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . As indicated above, **3a**, **3b** and **4** display ionic crystal structures. In **3b**, a non-coordinating third  $Ph_3PO$  molecule resides in a lattice cavity. The structure of **4** shows disorder of the anions and could not be satisfactorily refined. The tin atom in the  $[Me_3Sn(OPPh_3)_2]^+$  cation has a trigonal-bipyramidal geometry with axial  $Ph_3PO$  ligands. Important bond lengths (pm) and angles ( $^\circ$ ) are for **3a** (**3b**): Sn–C 210.9–212.1 (210.8–211.5), Sn–O 223.2 and 226.1 (221.9 and 228.4), O–P 150.4 and 151.2 (149.4 and 150.4 for coordinating, 148.3 for non-coordinating  $Ph_3PO$ ); O–Sn–O 177.3 (175.9), C–Sn–C 118.6–122.0 (119.3–121.4), C–Sn–O 86.6–92.5 (88.6–92.0), Sn–O–P 150.4 and 159.8 (156.5 and 166.1). In the centrosymmetric uncharged molecule **6**, where the dimesylamide groups act as monodentate O-ligands, the tin atom features an all-*trans* octahedral geometry with Sn–C 209.3, Sn–O(P) 221.1, Sn–O(S) 227.4, O–P 150.6 pm; *cis*-angles 86.7–93.3, Sn–O–P 165.4, Sn–O–S 137.2°.

#### Zusammenfassung

Die folgenden neuartigen Komplexe wurden durch Reaktion der ihnen zugrunde liegenden Organozinn-dimesylamide mit der entsprechenden Menge Triphenylphosphinoxid in Dichlormethan oder Acetonitril erhalten:  $[R_3Sn(OPPh_3)_2]^+[(MeSO_2)_2N]^-$  mit R = Me (**3a**) bzw. Ph (**4**);  $[Me_3Sn(OPPh_3)_2]^+[(MeSO_2)_2N]^- \cdot Ph_3PO$  (**3b**);  $[Me_2Sn\{N(SO_2Me)_2\}_2(OPPh_3)_2]$  (**6**). Die kristallographischen Daten (bei  $-95^\circ C$ ) sind für **3a**: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 797.3(2)$ ,  $b = 1666.6(4)$ ,  $c = 1709.7(5)$  pm,  $\alpha = 66.22(2)$ ,  $\beta = 86.50(2)$ ,  $\gamma = 89.63(2)^\circ$ ,  $V = 2.0747$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ; für **3b**: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 798.8(2)$ ,  $b = 1731.7(3)$ ,  $c = 2061.6(4)$  pm,  $\alpha = 99.14(2)$ ,  $\beta = 93.28(2)$ ,  $\gamma = 92.44(2)^\circ$ ,  $V = 2.8609$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ; für **6**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1245.2(3)$ ,  $b = 1591.8(3)$ ,  $c = 1161.7(2)$  pm,  $\beta = 99.42(2)^\circ$ ,  $V = 2.2716$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . **3a**, **3b** und **4** besitzen die oben formulierten ionischen Kristallstrukturen. Im Gitter von **3b** ist ein drittes, nichtkoordinierendes  $Ph_3PO$ -Molekül in einen Hohlraum eingebaut. Die Struktur von **4** ließ sich wegen Unordnung der Anionen nicht zufriedenstellend verfeinern. Das Zinnatom im  $[Me_3Sn(OPPh_3)_2]^+$ -Kation besitzt eine trigonal-bipyramidale Konfiguration mit axial angeordneten  $Ph_3PO$ -Liganden. Die wichtigsten Bindungslängen (pm) und -winkel

Correspondence to: Professor A. Blaschette or Professor P.G. Jones.

\* LII. Mitteilung siehe Lit. 1.

(°) sind für **3a** (**3b**): Sn–C 210.9–212.1 (210.8–211.5), Sn–O 223.2 und 226.1 (221.9 und 228.4), O–P 150.4 und 151.2 (149.4 und 150.4 für koordinierendes, 148.3 für nichtkoordinierendes Ph<sub>3</sub>PO); O–Sn–O 177.3 (175.9), C–Sn–C 118.6–122.0 (119.3–121.4), C–Sn–O 86.6–92.5 (88.6–92.0), Sn–O–P 150.4 und 159.8 (156.5 und 166.1). Das Zinnatom im zentrosymmetrischen Neutralkomplex **6** hat eine oktaedrische Bindungsgeometrie mit all-*trans*-Konfiguration, wobei die Dimesylamid-Gruppen als einzählige O-Liganden wirken: Sn–C 209.3, Sn–O(P) 221.1, Sn–O(S) 227.4, O–P 150.6 pm; *cis*-Winkel 86.7–93.3, Sn–O–P 165.4, Sn–O–S 137.2°.

**Key words:** Tin; Phosphine oxide; Dimesyl amide; X-ray diffraction; Crystal structure

## 1. Einleitung

Es sind bereits zahlreiche Komplexe beschrieben, in denen eine oder zwei Triorganophosphinoxid-Einheiten über (R<sub>3</sub>P=O → Sn)-Bindungen an ein Zinn(IV)-Zentrum geknüpft sind. Alle Komplexe dieser Art, deren Konstitutionen gegenwärtig durch Kristallstruktur-Bestimmungen gesichert sind, leiten sich von Organozinnhalogeniden oder -nitrat R<sub>n</sub>SnX<sub>4-n</sub> (X = Cl, Br, I, NO<sub>3</sub>; n = 3, 2) ab [2–24].

Bei den strukturell charakterisierten 1/1-Addukten des Typs R<sub>3</sub>SnX · OPR<sub>3</sub> mit X = Cl [2–7], Br [8–10] oder NO<sub>3</sub> [11,12] handelt es sich um Neutralkomplex-Komplexe mit trigonal-bipyramidal konfigurierten Zinnatomen. Die axialen Positionen werden jeweils vom Sauerstoffatom des Phosphinoxids und vom Halogenatom bzw. von einem Sauerstoffatom des einzähligen Nitrat-Liganden eingenommen. Im einzelnen untersucht sind Einkern-Komplexe mit Ph<sub>3</sub>PO [6,7,9,11] bzw. einzählig wirkendem OP(Ph)<sub>2</sub>CH=CH(Ph)<sub>2</sub>PO [2], ferner Zweikern-Komplexe mit den O,O'-verbrückenden difunktionellen Phosphinoxiden OP(Ph)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(Ph)<sub>2</sub>PO [3,12] und OP(Ph)<sub>2</sub>CH=CH(Ph)<sub>2</sub>PO [10], schließlich intramolekulare Chelatkomplexe, in welchen die PO-Funktion in einen organischen Substituenten der R<sub>3</sub>SnX-Einheit eingebaut ist [4,5,8].

Eine zweite Klasse strukturell charakterisierter Zinn(IV)-Triorganophosphinoxid-Addukte leitet sich von Diorganozinn-Verbindungen R<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub> mit X = Cl [13–19], Br [20], I [21] oder NO<sub>3</sub> [22–24] ab. Auch hier liegen generell Neutralkomplex-Komplexe vor. In der Mehrzahl der Fälle weist das Zinn eine mäßig oder auch stärker verzerrte oktaedrische Hexakoordination auf, so in den 1/2-Komplexen R<sub>2</sub>SnHal<sub>2</sub> · 2OPPh<sub>3</sub> [15,20,21] und in den 1/1-Komplexen von R<sub>2</sub>SnHal<sub>2</sub> mit difunktionellen Phosphinoxiden OP(Ph)<sub>2</sub>–A–(Ph)<sub>2</sub>PO (A = CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH=CH) [13,14,16,17]. Außerdem sind Festkörperstrukturen mit trigonal-bipyramidal pentakoordiniertem und pentagonal-bipyramidal heptakoordiniertem Zinn bekannt. Die erstere Konfiguration findet sich in zwei 1/1-Komplexen R<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · OPR'<sub>3</sub> mit sperrigen R'-Gruppen [18,19], die Heptakoordination in vier Phosphinoxid-Komplexen von Ph<sub>2</sub>Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, wobei eine oder auch beide Nitrat-Gruppen als zweizählige Liganden wirken [22–24].

Wie die vorstehende Übersicht belegt, sind durch Strukturbestimmungen bislang nur Additionen von Phosphinoxid-Liganden an R<sub>3</sub>SnX- und R<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub>-Einheiten nachgewiesen. Darüber hinausgehende Ligandsubstitutionen unter Ausbildung ionischer Strukturen, wie z.B. [R<sub>3</sub>Sn(OPR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>X<sup>–</sup> oder [R<sub>2</sub>Sn(OPR<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>(X<sup>–</sup>)<sub>2</sub>, wurden hingegen noch nicht beobachtet. Halogenid- und Nitrationen sind hierfür auch denkbar ungeeignet, da sie wegen ihres relativ geringen Volumens nicht in der Lage sein dürften, zusammen mit großen Organozinn(IV)-Komplekationen ein stabiles Ionengitter aufzubauen. Im Fall der Halogenidionen kommt hinzu, daß sie naturgemäß nicht über die Fähigkeit zur Ladungsdelokalisierung verfügen, die eine wichtige Voraussetzung für ein nicht bzw. schwach koordinierendes Anion darstellt [25].

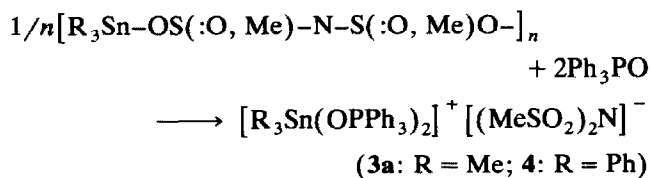
Nachdem wir durch Verwendung voluminöser und zur Ladungsdelokalisierung befähigter Disulfonylamid-Gegenionen (RSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>–</sup> bereits die ungewöhnlichen Komplexkationen [Me<sub>3</sub>Sn(L)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> mit L = H<sub>2</sub>O [26] bzw. NH<sub>3</sub> [27], [Me<sub>2</sub>Sn(L)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> mit L = H<sub>2</sub>O [28] bzw. DMSO [27] sowie *catena*-[Me<sub>3</sub>Sn(μ-4,4'-bipyridin)]<sub>n</sub><sup>+</sup> [29] röntgenstrukturanalytisch charakterisieren konnten, berichten wir in dieser Mitteilung über analoge Untersuchungen an den Systemen R<sub>3</sub>SnN(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>/Ph<sub>3</sub>PO (R = Me, Ph) und Me<sub>2</sub>Sn[N(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>/Ph<sub>3</sub>PO. Das wichtigste Ergebnis ist die erstmalige Darstellung von Kationen des Typs [R<sub>3</sub>Sn(OPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Aus Me<sub>2</sub>Sn[N(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und Triphenylphosphinoxid erhielten wir hingegen nur einen "normalen" 1/2-Komplex mit Neutralkomplex-Struktur.

In weiteren Arbeiten werden wir in Kürze die Darstellung und die Strukturen der als Dimesylamide isolierten Komplexkationen [R<sub>3</sub>Sn(L)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (L = HMPA, Ph<sub>3</sub>AsO, Methylharnstoff, N,N-Dimethylharnstoff, Imidazol) und [Me<sub>3</sub>Sn(OH<sub>2</sub>)(Pyridin-N-oxid)]<sup>+</sup> beschreiben.

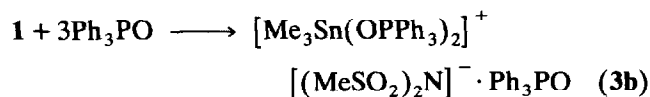
## 2. Darstellung und Charakterisierung der Komplexe

Die kristallinen Triorganozinn(IV)-dimesylamide R<sub>3</sub>SnN(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> mit R = Me (**1**) bzw. Ph (**2**) besitzen eine kettenpolymere Struktur mit (α-O, ω-O)-verbrückenden Dimesylamid-Liganden [1,30] und sind dementsprechend nur wenig löslich in schwach koordinierenden organischen Solventien. Versetzt man je-

doch eine Suspension von **1** in Dichlormethan bzw. von **2** in Acetonitril mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphinoxid, so entsteht rasch eine homogene Lösung. Dabei werden offensichtlich die Kettenmoleküle fragmentiert, die trigonal-planaren  $R_3Sn^+$ -Einheiten axial von zwei  $Ph_3PO$ -Molekülen koordiniert und die ursprünglichen  $\mu$ -Dimesylamid-Liganden als diskrete Anionen in Freiheit gesetzt. Aus den Lösungen lassen sich die kristallinen 1/2-Komplexe **3a** bzw. **4** isolieren:



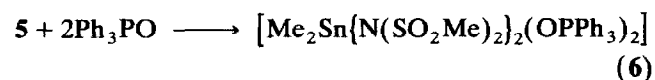
Setzt man **1** auf analoge Weise mit drei Äquivalenten Phosphinoxid um, so erhält man das kristalline 1/3-Addukt **3b**:



Weitere Addukte ließen sich aus **1** und  $Ph_3PO$  nicht herstellen. Aus Reaktionsansätzen im Stoffmengenverhältnis  $1/Ph_3PO = 1/1$  bzw.  $1/4$  entstand im ersten Fall **3a**, im zweiten Fall **3b**.

Wie unten ausführlich dargelegt wird, bestehen die Kristalle von **3a**, **3b** und **4** aus diskreten Dimesylamid-Anionen und komplexen Kationen mit trigonal-bipyramidal konfiguriertem Zinn bei axialer Anordnung der Phosphinoxid-Liganden. Im Kristall von **3b** ist pro Formeleinheit ein zusätzliches  $Ph_3PO$ -Molekül ohne stärkere Bindungswechselwirkungen in einen Gitterhohlraum eingebaut.

Dimethylzinn(IV)-bis(dimesylamid)  $Me_2Sn\{N(SO_2Me)_2\}_2$  (**5**) reagiert mit Triphenylphosphinoxid in Dichlormethan oder Acetonitril unabhängig davon, ob die Reaktanden im Verhältnis  $5/Ph_3PO = 1/2$  oder  $1/4$  eingesetzt werden, zum isolierbaren 1/2-Komplex **6**:



Anders als im System **5**/DMSO [27] ließen sich hier keine Anzeichen für die Bildung eines isolierbaren 1/4-Komplexes des ionischen Typs  $[Me_2Sn(L)_4]^{2+}[(MeSO_2)_2N^-]_2$  erkennen, wofür im Hinblick auf die relativ zu DMSO wesentlich sperrigeren  $Ph_3PO$ -Liganden an erster Stelle sterische Gründe verantwortlich sein dürften. Der Kristall des Komplexes **6** besteht aus Neutralmolekülen, in welchen das Zinnatom eine nahezu ideal-oktaedrische ( $C_2O_4$ )-Koordination mit all-*trans*-Konfiguration aufweist. Diese Konfiguration findet sich auch in den 1/2-Addukten

$Et_2SnBr_2 \cdot 2 OPPh_3$  [20],  $Et_2SnI_2 \cdot 2 OPPh_3$  [21] sowie in einem von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen im Kristall von  $Et_2SnCl_2 \cdot 2 OPPh_3$  [15]. Statt von zwei Halogenatomen wie in den vorstehenden Komplexen sind in **6** zwei *trans*-Positionen von Sulfonyl-Sauerstoffatomen der einzähnig wirkenden Dimesylamid-Liganden besetzt. In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich mit der Festkörperstruktur der Stammverbindung **5** von Interesse. Deren Kristallpackung besteht aus monomeren Molekülen, in welchen das Zinn primär mit stark verzerrter Tetraedergeometrie an zwei Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatome ( $Sn-N$  215 pm) gebunden ist und durch zwei zusätzliche intramolekulare 1,4-Wechselwirkungen ( $Sn \cdots O$  ca. 300 pm) eine unregelmäßige (4 + 2)-Koordination erreicht [31]. Bei der Anlagerung von zwei  $Ph_3PO$ -Liganden an **5** wird die Koordinationsgeometrie zu einem idealen Oktaeder umgebaut, wobei die zwei starken  $Sn-N$ -Bindungen gebrochen und die ursprünglich schwachen  $Sn \cdots O(S)$ -Wechselwirkungen zu starken koordinativen Bindungen ( $Sn-O$  227 pm) werden; gleichzeitig weitet sich der  $C-Sn-C$ -Winkel von  $129^\circ$  in **5** zu  $180^\circ$  in **6** auf. Indem die Dimesylamid-Liganden in **6** mit einem endständigen Sauerstoff- statt mit dem zentralen Stickstoffatom koordinieren, vermögen sie sich den sterischen Ansprüchen der sperrigen  $Ph_3PO$ -Liganden offensichtlich besser anzupassen.

Die neuen Komplexe wurden durch Elementaranalysen, NMR-Spektren und Röntgenstrukturanalysen eindeutig charakterisiert. Die in  $CD_3CN$  gemessenen  $\delta(^{119}Sn)$ -Werte von 28.3 für **3a**, 20.4 für **3b** und  $-327.7$  für **6** liegen in den Erwartungsbereichen für penta- bzw. hexakoordiniertes Zinn [32]; hingegen ist der Wert von  $-251.6$  für **4** ungewöhnlich weit zu höherem Feld verschoben. Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von **3a** im gleichen Solvens ( $\delta = 35.6$ ,  $\nu_{1/2} = 3.76$  Hz) ist eine gut aufgelöste Phosphor-Zinn-Kopplung mit  $^2J(^{31}P-^{117/119}Sn) = 106.8$  Hz zu erkennen, woraus zu schließen ist, daß der Komplex in Acetonitril-Lösung intakt bleibt. Das 1/3-Addukt **3b** ergibt unter den gleichen Bedingungen ein wesentlich breiteres  $^{31}P$ -Signal ( $\delta = 34.0$ ,  $\nu_{1/2} = 11.47$  Hz) ohne erkennbare Phosphor-Zinn-Kopplung. Diese Spektrenform resultiert auch, wenn zur Lösung von **3a** ein drittes Äquivalent  $Ph_3PO$  zugesetzt wird. Demnach findet bei Raumtemperatur in Acetonitril ein schneller Austausch zwischen freiem  $Ph_3PO$  und den koordinierenden  $Ph_3PO$ -Molekülen im Kation von **3a**/**3b** statt. Wider Erwarten konnte im  $^{31}P$ -Spektrum von **6** keine Phosphor-Zinn-Kopplung beobachtet werden, was auf einen schnellen intra- oder intermolekularen  $Ph_3PO$ -Austausch schließen läßt, obwohl das  $^{31}P$ -Signal sehr scharf ist ( $\delta = 29.6$ ,  $\nu_{1/2} = 2.98$  Hz). Der im Kristall ungeordnete Triphenylzinn-Komplex **4** ergab in  $CD_3CN$ -Lösung ein sehr breites  $^{31}P$ -Signal ( $\delta = 38.8$ ,

$\nu_{1/2} = 92$  Hz) ohne Anzeichen einer Phosphor–Zinn-Kopplung.

### 3. Kristall- und Molekülstrukturen

Von den Methylzinn-Komplexen **3a**, **3b** und **6** wurden vollständige Röntgenstrukturanalysen durchgeführt (Tabelle 1). Die Atomkoordinaten finden sich in den Tabellen 2–4, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in den Tabellen 5–7. Die Abbn. 1–3 zeigen die Molekülstrukturen der Gitterbausteine.

Im Fall des Triphenylzinn-Komplexes **4** konnte die Struktur, die eindeutig aus diskreten  $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ -Kationen und Dimesylamid-Anionen besteht, wegen Unordnung der Anionen sowie ausgeprägter Pseudosymmetrie nicht zufriedenstellend verfeinert werden. Die Verbindung kristallisiert mit 12 Formeleinheiten in einer C-zentrierten Zelle mit  $a = 3024.1(6)$ ,  $b = 1432.9(3)$ ,  $c = 3603.0(8)$  pm,  $\beta = 99.44(2)^\circ$  (bei  $-95^\circ\text{C}$ ); die wahrscheinliche Raumgruppe ist  $C2/c$ .

#### 3.1. Koordinationsgeometrien der Zinnatome

Die trigonal-bipyramidalen Bindungsgerüste der chemisch identischen  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ -Kationen in **3a** und **3b** unterscheiden sich nur geringfügig voneinander (Abb. 1 und 2, Tabellen 5 und 6). Der axiale O–Sn–O-Winkel unterschreitet den Idealwert von  $180^\circ$  jeweils um  $3\text{--}4^\circ$ . Die äquatorialen C–Sn–C-Winkel liegen im Bereich  $118.6\text{--}122.0^\circ$  (Winkelsumme in beiden Fällen  $360.0^\circ$ ), die C–Sn–O-Winkel im Bereich  $86.6\text{--}92.5^\circ$ . Die Zinn–Kohlenstoff-Abstände von  $210.8\text{--}212.1$  pm entsprechen dem Erwartungsbereich. Hinsichtlich der Sn–O-Abstände sind zwei Auffälligkeiten zu verzeichnen. Zum einen sind sie mit Werten von  $223.2/226.1$  pm für **3a** bzw.  $221.9/228.4$  pm für **3b** und einem Gesamtmittelwert von  $224.9$  pm signifikant kürzer als die entsprechenden Abstände in trigonal-bipyramidalen Neutralkomplexen des Typs  $[\text{R}_3\text{SnX}(\text{OPR}'_3)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), wo für acht verschiedene Strukturen axiale Sn–O-Abstände im Bereich  $230\text{--}240$  pm beobachtet wurden [2–10]. Als Hauptursache für die Sn–O-Bindungsverkürzung in **3a/3b** darf der kationi-

TABELLE 1. Kristalldaten der Verbindungen **3a**, **3b**, **6**

Verbindung	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>6</b>
Formel	$\text{C}_{41}\text{H}_{45}\text{NO}_6\text{P}_2\text{S}_2\text{Sn}$	$\text{C}_{59}\text{H}_{60}\text{NO}_7\text{P}_3\text{S}_2\text{Sn}$	$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{S}_4\text{Sn}$
$M_r$	892.5	1170.8	1049.7
Kristallhabitus	Farbloses Prisma	Farbloses Prisma	Farbloser Quader
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	$0.65 \times 0.25 \times 0.3$	$0.5 \times 0.25 \times 0.2$	$0.45 \times 0.45 \times 0.25$
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Temperatur (°C)	–95	–95	–95
Gitterkonstanten:			
$a$ (pm)	797.3(2)	798.8(2)	1245.2(3)
$b$ (pm)	1666.6(4)	1731.7(3)	1591.8(3)
$c$ (pm)	1709.7(5)	2061.6(4)	1161.7(2)
$\alpha$ (°)	66.22(2)	99.14(2)	
$\beta$ (°)	86.50(2)	93.28(2)	99.42(2)
$\gamma$ (°)	89.63(2)	92.44(2)	
$V$ (nm <sup>3</sup> )	2.0747	2.8609	2.2716
$Z$	2	2	2
$D_x$ (Mg m <sup>–3</sup> )	1.429	1.385	1.535
$F(000)$	916	1208	1076
$\mu$ (mm <sup>–1</sup> )	0.83	0.67	0.87
Durchlässigkeiten	0.84–0.88		0.70–0.81
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	55	50	55
Zahl der Reflexe:			
gemessen	11534	10721	8697
unabhängig	9539	9947	5240
$R_{\text{int}}$	0.015	0.022	0.015
$> 4\sigma(F)$	6931	7100	4439
$wR(F)$	0.033	0.036	0.031
$R(F)$	0.032	0.037	0.025
Zahl der Parameter	493	673	286
$S$	1.1	1.2	1.4
Max. $\Delta/\sigma$	0.69	0.05	0.001
Max. $\Delta\rho$ (e pm <sup>–3</sup> × 10 <sup>6</sup> )	0.73	0.49	0.66

TABELLE 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2$ ) für Verbindung **3a**

	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Sn	2558.0(3)	2429.1(1)	2756.8(1)	243(1)
P(1)	5483(1)	3096.9(5)	4001.4(5)	232(3)
P(2)	-262(1)	1821.9(5)	1493.0(5)	256(3)
O(1)	4599(2)	2887(1)	3352(1)	308(8)
O(2)	485(2)	1944(1)	2230(1)	340(8)
C(1)	1197(4)	1841(2)	3963(2)	390(13)
C(2)	2208(5)	3746(2)	1916(2)	439(14)
C(3)	4336(4)	1686(2)	2385(2)	414(14)
C(111)	7028(3)	3951(2)	3463(2)	239(10)
C(112)	8636(4)	3956(2)	3746(2)	325(12)
C(113)	9763(4)	4637(2)	3285(2)	386(14)
C(114)	9303(4)	5310(2)	2550(2)	386(13)
C(115)	7725(4)	5320(2)	2266(2)	393(13)
C(116)	6586(4)	4640(2)	2719(2)	324(12)
C(121)	6458(3)	2136(2)	4733(2)	258(11)
C(122)	7128(4)	2101(2)	5478(2)	327(12)
C(123)	7824(4)	1333(2)	6036(2)	396(13)
C(124)	7840(4)	599(2)	5849(2)	459(14)
C(125)	7163(4)	624(2)	5120(2)	463(15)
C(126)	6487(4)	1388(2)	4557(2)	355(12)
C(131)	4043(3)	3462(2)	4635(2)	244(10)
C(132)	2899(4)	2852(2)	5217(2)	332(12)
C(133)	1636(4)	3114(2)	5646(2)	364(13)
C(134)	1529(4)	3986(2)	5519(2)	363(13)
C(135)	2679(4)	4593(2)	4963(2)	371(13)
C(136)	3936(4)	4333(2)	4517(2)	312(11)
C(211)	-1648(3)	878(2)	1923(2)	258(11)
C(212)	-2676(4)	651(2)	1414(2)	327(12)
C(213)	-3792(4)	-54(2)	1786(2)	393(14)
C(214)	-3885(4)	-532(2)	2661(2)	453(15)
C(215)	-2863(5)	-311(2)	3167(2)	477(14)
C(216)	-1752(4)	396(2)	2804(2)	364(12)
C(221)	-1445(3)	2771(2)	892(2)	277(11)
C(222)	-2056(4)	3300(2)	1293(2)	381(13)
C(223)	-2958(5)	4036(2)	840(2)	476(15)
C(224)	-3239(4)	4245(2)	-9(2)	434(14)
C(225)	-2651(4)	3717(2)	-410(2)	379(13)
C(226)	-1756(4)	2981(2)	40(2)	329(12)
C(231)	1298(3)	1678(2)	762(2)	285(11)
C(232)	1546(4)	878(2)	707(2)	377(13)
C(233)	2845(4)	783(2)	175(2)	449(14)
C(234)	3896(4)	1483(2)	-299(2)	417(14)
C(235)	3665(4)	2287(2)	-255(2)	415(14)
C(236)	2362(4)	2387(2)	268(2)	378(13)
S(1)	6905(1)	3314.8(5)	7357.8(5)	283(3)
S(2)	8287(1)	1758.7(5)	8433.3(5)	295(3)
O(3)	8013(3)	3324(1)	6654(1)	411(9)
O(4)	6604(3)	4154(1)	7399(1)	402(9)
O(5)	7541(3)	1321(1)	7964(1)	481(10)
O(6)	8259(3)	1273(1)	9348(1)	399(9)
N	7481(3)	2684(2)	8272(1)	275(9)
C(4)	4932(4)	2915(2)	7236(2)	416(14)
C(5)	10413(4)	1964(3)	8083(2)	534(16)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

sche Charakter des Zinnzentrums vermutet werden. Zum anderen sind die axialen Sn–O–Abstände in den Kationen von **3a** und **3b** ohne augenfälligen Grund

ungleich lang (Differenz 3 pm in **3a**, 6.5 pm in **3b**). Die Problematik dieser in *tbp*-Komplexen des Typs  $[(X_{\text{äq}})_3A(Y_{\text{ax}})_2]$  gelegentlich zu beobachtenden axialen Verzerrung wurde bereits an anderer Stelle am Beispiel von  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2]^+[(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]^-$  erörtert [27].

Das Zinnatom des komplexen Neutralsmoleküls **6** liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum (Abb. 3 und Tabelle 7). Während die zwei O–Sn–O-Achsen des Oktaeders fast ideal senkrecht zueinander orientiert sind, ist die C–Sn–C-Achse relativ zu O(4)–Sn–O(4i) signifikant geneigt, so daß die O(4, 4i)–Sn–C-Winkel mit 93.3 bzw. 86.7° etwas stärker vom Idealwert 90° abweichen als die übrigen *cis*-Winkel (89–91°). Die Sn–C-Abstände sind mit 209.3 pm unauffällig. Trotz der höheren Koordinationszahl des Zinnatoms sind die Sn–O(P)-Abstände in **6** (221.1 pm) nicht länger als der durchschnittliche Sn–O-Abstand in **3a/3b** (224.9 pm); sie liegen an der unteren Grenze des Bereichs 223–226 pm, der für die chemisch äquivalenten Abstände in den all-*trans*-Komplexen  $[\text{Et}_2\text{SnX}_2(\text{OPPh}_3)_2]$  (X = Cl, Br, I) gefunden wurde [15,20,21]. Die Sn–O(Sulfonyl)-Abstände zu den einzähnigen Dimesylamid-Liganden sind um *ca.* 6 pm länger als die Sn–O(P)-Abstände und ähneln den Sn–O(S)-Abständen in den linearpolymeren Molekülen von **1** und **2** [1,30].

### 3.2. Dimesylamid-Anionen

Die diskreten Anionen in **3a** und **3b** (Abbn. 1 und 2, Tabellen 5 und 6) bedürfen keiner ausführlichen Diskussion, da sie bereits in anderen Ionenkristallen strukturell untersucht wurden [33]. Charakteristisch sind die kurzen N–S-Abstände im Bereich 158.5–159.1 pm, die S–O-Bindungen im Bereich 143.2–144.6 (Gesamtmittelwert 144.0 pm) und der S–N–S-Winkel von 121–122°. Im Vergleich zum diskreten Anion weist das Bindungsgerüst des koordinierenden Dimesylamids in **6** spezifische Veränderungen auf (Abb. 3 und Tabelle 7). Während die S–O-Abstände der nichtkoordinierenden Sauerstoffatome im üblichen Bereich liegen (143.3–144.2 pm, Mittelwert 143.9 pm), ist der Abstand S(2)–O(4) zum Donoratom mit 147.6 pm deutlich verlängert. Mit dieser Bindungsdehnung geht eine Verkürzung der S(2)–N-Bindung auf 157.1 pm einher, so daß die Gesamtbindungsordnung des Schwefels in der koordinierenden Mesylgruppe weitgehend unverändert bleibt. Der S–N-Abstand zur zweiten Mesylgruppe beträgt 161.0 pm, der S–N–S-Winkel 119.5°.

### 3.3. Triphenylphosphinoxid-Moleküle

Die O–P-Abstände der koordinierenden  $\text{Ph}_3\text{PO}$ -Moleküle in **3a**, **3b** und **6** liegen im Bereich 149.4–151.2 pm mit einem Gesamtmittelwert von 150.4(3) pm. Hingegen ist der O–P-Abstand des nichtkoordinieren-

TABELLE 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2$ ) für Verbindung **3b**

	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Sn	2281.6(3)	3258.6(2)	3106.2(1)	249(1)
P(1)	5047(1)	1755.4(6)	3508.4(5)	269(3)
P(2)	-681(1)	4802.4(5)	2794.2(5)	239(3)
O(1)	4296(3)	2500(2)	3372(1)	395(10)
O(2)	279(3)	4105(1)	2896(1)	302(9)
C(1)	2258(5)	2769(3)	2100(2)	398(15)
C(2)	3937(5)	4234(2)	3479(2)	417(16)
C(3)	622(5)	2779(3)	3714(2)	403(15)
C(111)	3496(4)	1045(2)	3671(2)	267(13)
C(112)	3484(5)	767(2)	4265(2)	316(13)
C(113)	2198(5)	253(2)	4376(2)	392(15)
C(114)	927(5)	19(3)	3904(2)	415(15)
C(115)	918(5)	289(2)	3310(2)	413(15)
C(116)	2196(5)	795(2)	3191(2)	368(14)
C(121)	6152(4)	1325(2)	2821(2)	281(13)
C(122)	6312(5)	525(2)	2667(2)	304(13)
C(123)	7210(5)	226(2)	2141(2)	345(14)
C(124)	7943(5)	716(3)	1765(2)	419(16)
C(125)	7801(5)	1514(3)	1910(2)	444(17)
C(126)	6897(5)	1825(2)	2438(2)	372(15)
C(131)	6513(4)	1988(2)	4215(2)	260(12)
C(132)	6525(5)	2724(2)	4595(2)	377(15)
C(133)	7675(6)	2934(3)	5125(2)	475(17)
C(134)	8845(5)	2421(2)	5272(2)	388(15)
C(135)	8860(5)	1690(2)	4899(2)	330(14)
C(136)	7705(4)	1470(2)	4369(2)	288(13)
C(211)	-1481(4)	5260(2)	3548(2)	249(12)
C(212)	-2067(5)	6012(2)	3621(2)	319(14)
C(213)	-2742(5)	6332(2)	4196(2)	404(15)
C(214)	-2827(5)	5910(3)	4709(2)	469(17)
C(215)	-2238(6)	5167(3)	4645(2)	475(17)
C(216)	-1571(5)	4841(2)	4068(2)	364(15)
C(221)	-2409(4)	4514(2)	2201(2)	222(12)
C(222)	-3789(4)	4971(2)	2137(2)	295(13)
C(223)	-5083(5)	4717(2)	1670(2)	336(14)
C(224)	-5007(5)	4006(2)	1257(2)	353(14)
C(225)	-3640(5)	3559(2)	1313(2)	393(15)
C(226)	-2351(5)	3804(2)	1784(2)	319(13)
C(231)	601(4)	5537(2)	2506(2)	258(12)
C(232)	326(5)	5743(2)	1881(2)	320(13)
C(233)	1424(5)	6281(2)	1668(2)	386(15)
C(234)	2793(5)	6602(2)	2072(2)	386(16)
C(235)	3078(5)	6401(2)	2689(2)	359(14)
C(236)	1973(5)	5881(2)	2905(2)	311(13)
S(1)	6489(1)	8783.3(6)	3773.3(5)	302(3)
S(2)	7480(1)	7986.0(6)	2598.6(5)	296(3)
O(4)	7504(4)	8297(2)	4117(1)	462(11)
O(5)	6519(3)	9600(1)	4066(1)	393(10)
O(6)	7469(3)	8140(2)	1932(1)	433(10)
O(7)	6564(3)	7287(2)	2697(1)	421(10)
N	6909(4)	8762(2)	3026(1)	306(11)
C(4)	4389(5)	8432(3)	3759(2)	547(18)
C(5)	9578(5)	7882(2)	2853(2)	383(15)
P(3)	10140(1)	2298.8(6)	143.4(5)	285(3)
O(3)	9057(3)	2483(2)	702(1)	403(10)
C(311)	11769(5)	1647(2)	301(2)	292(13)
C(312)	11273(6)	907(3)	399(3)	649(22)
C(313)	12453(7)	402(3)	582(3)	785(26)
C(314)	14115(6)	632(3)	667(2)	533(19)
C(315)	14608(5)	1360(3)	573(2)	484(17)

TABELLE 3. (Fortsetzung)

	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
C(316)	13444(5)	1867(3)	389(2)	423(16)
C(321)	8948(5)	1830(2)	-596(2)	307(13)
C(322)	9617(5)	1356(2)	-1097(2)	408(15)
C(323)	8640(7)	1022(3)	-1649(2)	583(20)
C(324)	6948(8)	1164(3)	-1694(3)	685(23)
C(325)	6265(6)	1643(3)	-1198(3)	630(22)
C(326)	7247(5)	1981(3)	-650(2)	453(17)
C(331)	11176(4)	3166(2)	-60(2)	271(12)
C(332)	12190(5)	3135(2)	-594(2)	358(14)
C(333)	12987(5)	3815(3)	-721(2)	420(16)
C(334)	12773(5)	4520(3)	-330(2)	460(17)
C(335)	11752(5)	4555(2)	186(2)	429(16)
C(336)	10955(5)	3878(2)	325(2)	345(14)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

den  $\text{Ph}_3\text{PO}$ -Moleküls im Kristall von **3b** mit 148.3(3) pm um 2 pm kürzer als der vorstehende Mittelwert. Dieser an sich geringfügige Unterschied scheint signifikant zu sein. Im übrigen stimmt der letztere Wert sehr gut mit denen aus neueren Strukturanalysen von orthorhombischem  $\text{Ph}_3\text{PO}$  überein: Bei Raumtemperatur wurde O–P 147.9(2) [34] und 148.7(3) pm [35], bei 100 K der erwartungsgemäß etwas größere Wert 149.1(1) pm [36] ermittelt.

Die Sn–O–P-Winkel in den Strukturen von **3a**, **3b** und **6** streuen im Bereich zwischen 150 und 165°, d.h. sie sind generell viel größer als der Erwartungswert von ca. 120° für ein  $sp^2$ -hybridisiertes Sauerstoffatom. Ähnlich große und breit streuende Sn–O–P-Winkel finden sich in vergleichbaren Komplexen des Typs  $[\text{R}_3\text{SnX}(\text{OPPh}_3)]$  (147–157° [6,7,9,11]) und des Typs  $[\text{R}_2\text{SnX}_2(\text{OPPh}_3)_2]$  (154–175° [15,20,21]). Im allgemeinen wird diese Winkeldisparität, die analog auch in  $\text{Ph}_3\text{PO}$ -Komplexen mit anderen Zentralatomen auftritt, dem Bestreben des sperrigen Liganden zugeschrieben, sich der Minimierung intramolekularer sterischer Hinderungen optimal anzupassen. Demgegenüber liefern die Strukturen der Komplexe **3a** und **3b**, die sich chemisch nur durch das "Gitter"- $\text{Ph}_3\text{PO}$  in **3b** voneinander unterscheiden, einen augenfälligen Beweis dafür, daß auch intermolekulare Wechselwirkungen (Kristallpackungseffekte) unter Umständen eine nicht geringe Auswirkung auf den Zentralatom–O–P-Winkel haben können. Tatsächlich stellen die erheblich differierenden Sn–O–P-Winkel in **3a** (150.4 und 159.8°) bzw. **3b** (156.5 und 166.1°) sowie die Konformationen der zugehörigen  $\text{Ph}_3\text{PO}$ -Moleküle den einzigen größeren Unterschied zwischen den beiden chemisch identischen  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ -Kationen dar. Die  $\text{Ph}_3\text{PO}$ -Konformationen in den Kristallen von **3a**, **3b** und **6** werden durch die in Tabelle 8 zusammengestellt-

TABELLE 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^5$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2$ ) für Verbindung 6

	x	y	z	$U_{eq}^a$
Sn	0	50000	50000	147(1)
P	16590(4)	58780(3)	29351(4)	181(1)
S(1)	34023(4)	37419(3)	85289(5)	271(2)
S(2)	25554(4)	42465(3)	63023(4)	195(1)
N	24715(13)	36816(10)	73930(15)	236(5)
O(1)	8882(11)	56433(9)	37550(12)	260(4)
O(2)	44714(13)	38735(12)	82387(15)	440(6)
O(3)	32717(14)	30229(10)	92356(14)	382(6)
O(4)	14822(12)	41714(9)	55521(13)	280(5)
O(5)	29030(12)	50995(9)	65648(13)	261(4)
C(1)	5379(17)	59205(13)	62485(18)	249(6)
C(2)	30580(28)	46297(16)	93018(23)	488(10)
C(3)	34824(18)	37830(15)	55044(19)	311(7)
C(11)	25247(16)	50208(12)	26813(17)	201(5)
C(12)	36379(17)	51177(13)	27002(20)	275(6)
C(13)	42799(18)	44321(14)	25318(21)	315(7)
C(14)	38108(18)	36461(14)	23343(19)	286(7)
C(15)	27014(18)	35447(13)	22867(20)	297(7)
C(16)	20567(18)	42242(13)	24542(19)	270(6)
C(21)	25433(15)	67311(12)	34873(17)	193(5)
C(22)	31196(17)	66855(13)	46236(18)	261(6)
C(23)	38259(18)	73266(14)	50534(19)	302(7)
C(24)	39534(17)	80153(14)	43599(19)	301(7)
C(25)	33846(17)	80680(13)	32387(19)	276(7)
C(26)	26776(17)	74260(12)	27942(18)	235(6)
C(31)	9232(16)	62200(12)	15631(17)	213(6)
C(32)	-1129(17)	65606(14)	15168(20)	298(7)
C(33)	-6326(20)	69283(16)	4944(23)	420(8)
C(34)	-1248(21)	69533(16)	-4809(23)	434(8)
C(35)	8863(21)	65966(16)	-4520(20)	391(8)
C(36)	14153(18)	62293(14)	5676(19)	289(7)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

TABELLE 5. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OPPh}_3)_2]^+[(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]^-$  (3a)

Sn–C(1)	212.1(3)	N–S(1)	158.6(2)
Sn–C(2)	211.2(3)	N–S(2)	159.1(3)
Sn–C(3)	210.9(4)	S(1)–O(3)	144.4(2)
Sn–O(1)	226.1(2)	S(1)–O(4)	144.6(3)
Sn–O(2)	223.2(2)	S(2)–O(5)	143.8(3)
O(1)–P(1)	150.4(3)	S(2)–O(6)	144.1(2)
O(2)–P(2)	151.2(3)	S(1)–C(4)	176.9(4)
		S(2)–C(5)	175.2(3)
C(1)–Sn–C(2)	122.0(1)	S(1)–N–S(2)	121.5(2)
C(1)–Sn–C(3)	119.4(1)	N–S(1)–O(3)	113.9(1)
C(2)–Sn–C(3)	118.6(1)	N–S(1)–O(4)	106.1(1)
O(1)–Sn–O(2)	177.3(1)	N–S(2)–O(5)	113.2(1)
C(1)–Sn–O(1)	90.7(1)	N–S(2)–O(6)	106.7(1)
C(2)–Sn–O(1)	89.1(1)	N–S(1)–C(4)	107.1(1)
C(3)–Sn–O(1)	89.7(1)	N–S(2)–C(5)	106.7(2)
C(1)–Sn–O(2)	86.6(1)	O(3)–S(1)–C(4)	106.5(2)
C(2)–Sn–O(2)	92.5(1)	O(4)–S(1)–C(4)	106.4(2)
C(3)–Sn–O(2)	91.5(1)	O(5)–S(2)–C(5)	108.1(2)
Sn–O(1)–P(1)	159.8(1)	O(6)–S(2)–C(5)	105.8(2)
Sn–O(2)–P(2)	150.4(1)	O(3)–S(1)–O(4)	116.3(1)
		O(5)–S(2)–O(6)	115.8(1)

TABELLE 6. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OPPh}_3)_2]^+[(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]^- \cdot \text{Ph}_3\text{PO}$  (3b)

Sn–C(1)	211.2(4)	N–S(1)	159.0(3)
Sn–C(2)	211.5(4)	N–S(2)	158.5(3)
Sn–C(3)	210.8(4)	S(1)–O(4)	143.2(3)
Sn–O(1)	221.9(3)	S(1)–O(5)	144.6(3)
Sn–O(2)	228.4(3)	S(2)–O(6)	144.0(3)
O(1)–P(1)	150.4(3)	S(2)–O(7)	143.6(3)
O(2)–P(2)	149.4(3)	S(1)–C(4)	175.7(4)
O(3)–P(3)	148.3(3)	S(2)–C(5)	175.2(4)
C(1)–Sn–C(2)	119.3(2)	S(1)–N–S(2)	121.2(2)
C(1)–Sn–C(3)	119.3(2)	N–S(1)–O(4)	113.8(2)
C(2)–Sn–C(3)	121.4(2)	N–S(1)–O(5)	106.5(2)
O(1)–Sn–O(2)	175.9(1)	N–S(2)–O(6)	105.9(2)
C(1)–Sn–O(1)	92.0(1)	N–S(2)–O(7)	114.0(2)
C(2)–Sn–O(1)	87.7(1)	N–S(1)–C(4)	106.3(2)
C(3)–Sn–O(1)	91.4(1)	N–S(2)–C(5)	106.8(2)
C(1)–Sn–O(2)	91.6(1)	O(4)–S(1)–C(4)	107.9(2)
C(2)–Sn–O(2)	88.8(1)	O(5)–S(1)–C(4)	105.9(2)
C(3)–Sn–O(2)	88.6(1)	O(6)–S(2)–C(5)	106.8(2)
Sn–O(1)–P(1)	156.5(2)	O(7)–S(2)–C(5)	106.4(2)
Sn–O(2)–P(2)	166.1(1)	O(4)–S(1)–O(5)	115.8(2)
		O(6)–S(2)–O(7)	116.3(2)

ten O–P–C–C-Torsionswinkel illustriert, denen zum Vergleich die entsprechenden Torsionswinkel des freien  $\text{Ph}_3\text{PO}$  beigefügt sind.

#### 4. Experimenteller Teil

Die Organozinndimesylamide 1 [30], 2 [1] und 5 [31] wurden nach früher beschriebenen Verfahren hergestellt. NMR-Spektren: Bruker AC 200 ( $^1\text{H}$ : 200 MHz, TMS als innerer Standard;  $^{31}\text{P}$ : 81 MHz, 85%ig.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als äußerer Standard;  $^{119}\text{Sn}$ : 74 MHz,  $\text{Me}_4\text{Sn}$  als

TABELLE 7. Ausgewählte unabhängige Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2)_2(\text{OPPh}_3)_2]$  (6)<sup>a</sup>

Sn–C(1)	209.3(2)	S(1)–O(2)	144.1(2)
Sn–O(1)	221.1(2)	S(1)–O(3)	143.3(2)
Sn–O(4)	227.4(1)	S(2)–O(4)	147.6(1)
O(1)–P	150.6(2)	S(2)–O(5)	144.2(1)
N–S(1)	161.0(2)	S(1)–C(2)	176.4(3)
N–S(2)	157.1(2)	S(2)–C(3)	175.7(2)
C(1)–Sn–C(1i)	180.0	S(1)–N–S(2)	119.5(1)
O(1)–Sn–O(1i)	180.0	N–S(1)–O(2)	112.7(1)
O(4)–Sn–O(4i)	180.0	N–S(1)–O(3)	106.7(1)
O(1)–Sn–O(4)	89.0(1)	N–S(2)–O(4)	104.9(1)
O(1)–Sn–O(4i)	91.0(1)	N–S(2)–O(5)	115.2(1)
O(1)–Sn–C(1)	89.5(1)	N–S(1)–C(2)	105.2(1)
O(1)–Sn–C(1i)	90.5(1)	N–S(2)–C(3)	108.7(1)
O(4)–Sn–C(1)	93.3(1)	O(2)–S(1)–C(2)	108.3(1)
O(4)–Sn–C(1i)	86.7(1)	O(3)–S(1)–C(2)	106.8(1)
Sn–O(1)–P	165.4(1)	O(4)–S(2)–C(3)	105.3(1)
Sn–O(4)–S(2)	137.2(1)	O(5)–S(2)–C(3)	107.9(1)
		O(2)–S(1)–O(3)	116.5(1)
		O(4)–S(2)–O(5)	114.4(1)

<sup>a</sup> Symmetriepoperator: (i) – x, 1 – y, 1 – z.

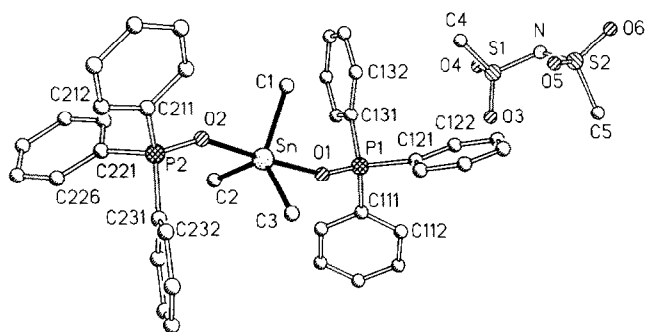


Abb. 1. Die Verbindung **3a** im Kristall. Radien sind willkürlich; H-Atome sind weggelassen.

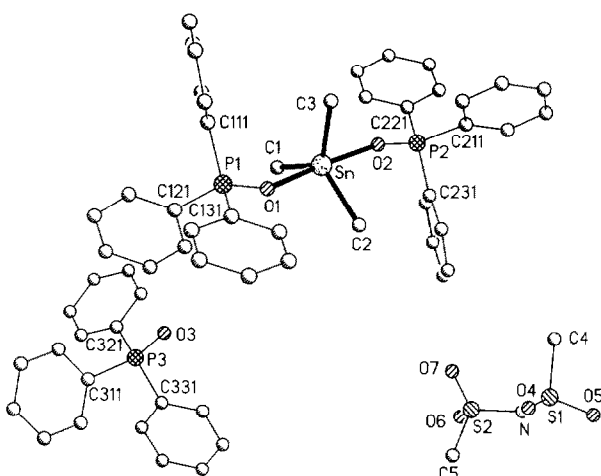


Abb. 2. Die Verbindung **3b** im Kristall. Radien sind willkürlich; H-Atome sind weggelassen.

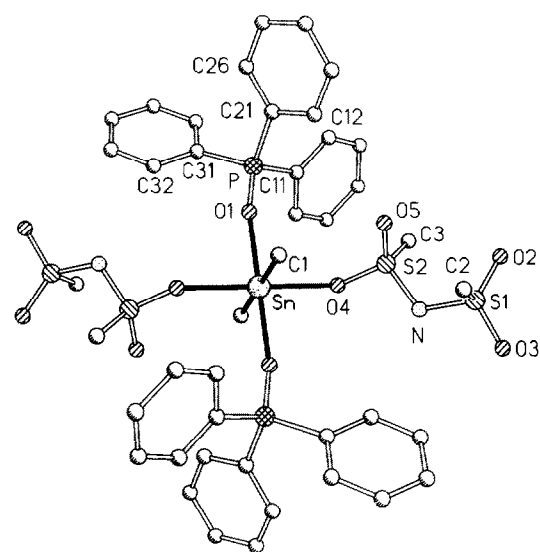


Abb. 3. Die Verbindung **6** im Kristall. Radien sind willkürlich; H-Atome sind weggelassen. Nur die asymmetrische Einheit ist nummeriert.

TABELLE 8. Torsionswinkel O–P–C–C (°) von **3a**, **3b** und **6**<sup>a</sup>

Verbindung <b>3a</b>	Verbindung <b>3b</b>		
O(1)–P(1)–C(121)–C(126)	8.4	O(1)–P(1)–C(131)–C(132)	12.0
O(1)–P(1)–C(111)–C(116)	41.0	O(1)–P(1)–C(121)–C(126)	30.7
O(1)–P(1)–C(131)–C(132)	69.5	O(1)–P(1)–C(111)–C(116)	58.1
O(2)–P(2)–C(211)–C(216)	–3.7	O(2)–P(2)–C(211)–C(216)	–17.5
O(2)–P(2)–C(221)–C(222)	–23.2	O(2)–P(2)–C(221)–C(226)	–19.4
O(2)–P(2)–C(231)–C(236)	–67.8	O(2)–P(2)–C(231)–C(236)	–62.1
Verbindung <b>6</b>		O(3)–P(3)–C(331)–C(336)	3.4
O(1)–P–C(31)–C(32)	25.9	O(3)–P(3)–C(321)–C(326)	25.5
O(1)–P–C(11)–C(16)	45.2	O(3)–P(3)–C(311)–C(312)	63.1
O(1)–P–C(21)–C(22)	50.6		

<sup>a</sup> Analoge Torsionswinkel für orthorhombisches Ph<sub>3</sub>PO: 22.2, 22.3, 58.0° bei Raumtemperatur [34] bzw. 20.8, 23.6, 59.8° bei 100 K [36], für monoklines Ph<sub>3</sub>PO bei 100 K [36]: 8.7, 18.8, 74.1°.

äußerer Standard). Schmelzpunkte: Gerät 530 der Firma Büchi. Elementaranalysen: analytischer Gaschromatograph der Firma Carlo Erba.

#### 4.1. Darstellung der Verbindungen

##### 4.1.1. Trimethyl-bis(triphenylphosphinoxid)zinn(IV)-dimesylamid (**3a**)

Zu einer Suspension von **1** (2.78 g, 8.27 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) tropft man eine Lösung von Ph<sub>3</sub>PO (4.60 g, 16.55 mmol) im gleichen Solvens (10 ml). Nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur entsteht eine klare Lösung. Das Lösemittel wird abgezogen und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute 6.73 g (91%); Fp. 131°C; sehr gut löslich in MeOH, MeCN, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CHCl<sub>3</sub>, mäßig löslich in Toluol, unlöslich in Petrolether, Cyclohexan und Et<sub>2</sub>O.

$\delta$ (H) (CD<sub>3</sub>CN): 0.47 (9 H, s, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>119</sup>Sn) 70.7 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>117</sup>Sn) 67.6 Hz, MeSn); 2.85 (6 H, s, MeS); 7.56–7.72 (30 H, H<sub>ar</sub>).  $\delta$ (<sup>31</sup>P) (CD<sub>3</sub>CN): 35.6 (s, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P–<sup>117/119</sup>Sn) 106.8 Hz).  $\delta$ (<sup>119</sup>Sn) (CD<sub>3</sub>CN): 28.3 (s). Elementaranalyse: Gef.: C, 55.50; H, 5.09; N, 1.58; P, 6.69. C<sub>41</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Sn (892.61) ber.: C, 55.17; H, 5.08; N, 1.57; P, 6.94%.

##### 4.1.2. Trimethyl-bis(triphenylphosphinoxid)zinn(IV)-dimesylamid-Triphenylphosphinoxid (1 / 1) (**3b**)

Wie oben beschrieben wird **1** (3.64 g, 10.83 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) mit Ph<sub>3</sub>PO (9.04 g, 32.49 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 ml) umgesetzt. Nach Abziehen des Solvens bleibt ein Öl zurück, das im dynamischen Feinvakuum zu einem farblosen Festkörper erstarrt. Dieser wird aus Toluol umkristalliert. Ausbeute 10.43 g (82%); Fp. 134–135°C.

$\delta$ (H) (CD<sub>3</sub>CN): 0.43 (9 H, s, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>119</sup>Sn) 70.8 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>117</sup>Sn) 67.7 Hz, MeSn); 2.82 (6 H, s, MeS); 7.52–7.71 (45 H, H<sub>ar</sub>).  $\delta$ (<sup>31</sup>P) (CD<sub>3</sub>CN): 34.0 (s, breit).  $\delta$ (<sup>119</sup>Sn) (CD<sub>3</sub>CN): 20.4 (s). Elementaranalyse: Gef.: C,



60.37; H, 5.16; N, 1.21; P, 7.91.  $C_{59}H_{60}NO_7P_3S_2Sn$  (1170.90) ber.: C, 60.52; H, 5.17; N, 1.20; P, 7.94%.

#### 4.1.3. Triphenyl-bis(triphenylphosphinoxid)zinn(IV)-dimesylamide (4)

Zu einer Suspension von **2** (2.02 g, 3.87 mmol) in siedendem MeCN (50 ml) tropft man eine Lösung von  $Ph_3PO$  (2.15 g, 7.74 mmol) in MeCN (20 ml). Es entsteht eine klare Lösung. Nach Abziehen des Lösemittels bleibt ein farbloses Öl zurück, das im dynamischen Feinvakuum zu einem Festkörper erstarrt. Dieser wird pulverisiert und aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute 3.91 g (94%); farblose, luftbeständige Kristalle; Fp. 164°C; gut löslich in MeCN, mäßig in Toluol.

$\delta(H)$  ( $CD_3CN/DMSO-d_6$ ): 2.78 (6 H, s, MeS); 7.22–7.60 (45 H,  $H_{ar}$ ).  $\delta(^{31}P)$  ( $CD_3CN$ ): 38.8 (s).  $\delta(^{119}Sn)$  ( $CD_3CN$ ): –251.6 (s). Elementaranalyse: Gef.: C, 62.78; H, 4.73; N, 1.33; P, 5.73.  $C_{56}H_{51}NO_6P_2S_2Sn$  (1078.82) ber.: C, 62.35; H, 4.76; N, 1.30; P, 5.74%.

#### 4.1.4. Dimethyl-bis(dimesylamido-O)-bis(triphenylphosphinoxid)zinn(IV) (6)

(a) **5** (1.99 g, 4.04 mmol) wird in MeCN (20 ml) suspendiert und mit einer Lösung von  $Ph_3PO$  (2.25 g, 8.08 mmol) in MeCN (10 ml) versetzt. Rühren bei Raumtemperatur führt zu einer homogenen, schwach gelben Lösung. Nach Abziehen des Solvens bleibt ein zähes Öl zurück, das im Feinvakuum aufschäumt und schließlich erstarrt. Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Petrolether (5/1) ergibt farblose Kristalle. Ausbeute 3.71 g (87%); Fp. 204–210°C; löslich in Aceton und  $CH_2Cl_2$ , wenig löslich in Wasser,  $Et_2O$  und Petrolether.

$\delta(H)$  ( $CD_3CN$ ): 0.90 (6 H, s,  $^2J(^1H-^{119}Sn)$  110.5 Hz,  $^2J(^1H-^{117}Sn)$  105.7 Hz, MeSn); 2.78 (12 H, s, MeS); 7.44–7.72 (30 H,  $H_{ar}$ ).  $\delta(^{31}P)$  ( $CD_3CN$ ): 29.6 (s).  $\delta(^{119}Sn)$  ( $CD_3CN$ ): –327.7 (s). Elementaranalyse: Gef.: C, 48.02; H, 4.63; N, 2.59; S, 12.18.  $C_{42}H_{48}N_2O_{10}P_2S_4Sn$  (1049.76) ber.: C, 48.05; H, 4.61; N, 2.67; S, 12.22%.

(b) Eine Suspension von **5** (2.17 g, 4.40 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (20 ml) wird bei 40°C mit einer Lösung von  $Ph_3PO$  (4.90 g, 17.60 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (40 ml) versetzt. Aus der klar gewordenen Lösung wird das Solvens abgezogen. Das zurückbleibende Öl erstarrt im dynamischen Feinvakuum. Durch Umkristallisation aus Toluol werden farblose Kristalle erhalten. Ausbeute 3.69 g (80%); Fp. 204–210°C; NMR-Daten wie unter (a); Elementaranalyse befriedigend.

## 4.2. Röntgenstrukturanalysen

### 4.2.1. Datensammlung und -reduktion

Die Kristalle wurden in Inertöl (Typ RS3000, Geschenk der Firma Riedel de Haën AG) auf

Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R3 mit LT-2-Tiefemperaturzusatz). Die Intensitäten wurden mit monochromatisierter  $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm) gemessen. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von ca. 50 Reflexen im  $2\theta$ -Bereich 20–23° verfeinert. Für **3a** und **6** wurde eine Absorptionskorrektur mittels  $\psi$ -Scans durchgeführt.

### 4.2.2. Strukturlösung und -verfeinerung

Es wurde das Programmsystem "Siemens SHELXTL-PLUS" verwendet. Die Strukturen wurden mit der Schweratommethode (**3a**, **3b**) bzw. mit direkten Methoden (**6**) gelöst und anisotrop auf  $F$  verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Es wurden Gewichtsschemata der Form  $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$  verwendet.

Weitere Einzelheiten (vollständige Bindungslängen und -winkel, H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter, Strukturaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CSD-57799 angefordert werden.

## Dank

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

## Literatur

- 1 A. Blaschette, I. Lange, J. Krahl, D. Koch und P.G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, 467 (1994) 169.
- 2 C. Pelizzi und G. Pelizzi, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 16 (1980) 451.
- 3 C. Pelizzi und G. Pelizzi, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) 411.
- 4 H. Hartung, D. Petrick, C. Schmoll und H. Weichmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 550 (1987) 140.
- 5 M. Dargatz, H. Hartung, E. Kleinpeter, B. Rensch, D. Schollmeyer und H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) 43.
- 6 S.W. Ng und V.G.K. Das, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 48 (1992) 1839.
- 7 H.J. Eppley, J.L. Ealy, C.H. Yoder, J.N. Spencer und A.L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.*, 431 (1992) 133.
- 8 H. Weichmann, C. Mügge, A. Grand und J.B. Robert, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) 343.
- 9 D.W. Allen, D.J. Derbyshire, I.W. Nowell und J.S. Brooks, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 263.
- 10 C. Wei, N.W. Kong, V.G.K. Das, G.B. Jameson und R.J. Butcher, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 46 (1990) 2034.
- 11 M. Nardelli, C. Pelizzi und G. Pelizzi, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 263.
- 12 M. Nardelli, C. Pelizzi und G. Pelizzi, *Inorg. Chim. Acta*, 33 (1979) 181.

- 13 P.G. Harrison, N.W. Sharpe, C. Pelizzi, G. Pelizzi und P. Tarasconi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 921.
- 14 P.G. Harrison, N.W. Sharpe, C. Pelizzi, G. Pelizzi und P. Tarasconi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1687.
- 15 A.I. Tursina, L.A. Aslanov, V.V. Chernyshev, S.V. Medvedev und A.V. Yatsenko, *Koord. Khim.*, 11 (1985) 1420; *Sov. J. Coord. Chem.*, 11 (1985) 818.
- 16 G. Pelizzi, P. Tarasconi, F. Vitali und C. Pelizzi, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 43 (1987) 1505.
- 17 G. Pelizzi, P. Tarasconi, C. Pelizzi, K.C. Molloy und P. Waterfield, *Main Group Met. Chem.*, 10 (1987) 353.
- 18 B.P. Friedrichsen, D.R. Powell und H.W. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8931.
- 19 M. Wada, T. Fujii, S. Iijima, S. Hayase, T. Erabi und G. Matsubayashi, *J. Organomet. Chem.*, 445 (1993) 65.
- 20 A.I. Tursina, S.V. Medvedev, A.V. Yatsenko und L.A. Aslanov, *Zh. Strukt. Khim.*, 28 (1987) 90; *J. Struct. Chem.*, 28 (1987) 75.
- 21 A.I. Tursina, L.A. Aslanov, V.V. Chernyshev, S.V. Medvedev und A.V. Yatsenko, *Koord. Khim.*, 11 (1985) 696; *Sov. J. Coord. Chem.*, 11 (1985) 398.
- 22 M. Nardelli, C. Pelizzi und G. Pelizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 131.
- 23 S. Dondi, M. Nardelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi und G. Predieri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 487.
- 24 S. Dondi, M. Nardelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi und G. Predieri, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 195.
- 25 S.H. Strauss, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 927.
- 26 A. Blaschette, D. Schomburg und E. Wieland, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 571 (1989) 75.
- 27 A. Blaschette, I. Hippel, J. Krahl, E. Wieland, P.G. Jones und A. Sebald, *J. Organomet. Chem.*, 437 (1992) 279.
- 28 I. Hippel, P.G. Jones und A. Blaschette, *J. Organomet. Chem.*, 448 (1993) 63.
- 29 I. Lange, E. Wieland, P.G. Jones und A. Blaschette, *J. Organomet. Chem.*, 458 (1993) 57.
- 30 A. Blaschette, D. Schomburg und E. Wieland, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 566 (1988) 103.
- 31 A. Blaschette, P.G. Jones, D. Koch, T. Hamann und J. Krahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 601 (1991) 111.
- 32 I. Omae, *Organotin Chemistry. J. Organomet. Chem. Libr.*, 21 (1989) 270–275.
- 33 A. Blaschette, T. Hamann, A. Michalides und P.G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) 49; dort Tabelle 6 und zugehörige Literaturangaben.
- 34 K.A. Al-Farhan, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 22 (1992) 687.
- 35 J.A. Thomas und T.A. Hamor, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 49 (1993) 355.
- 36 C.P. Brock, W.B. Schweizer und J.D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 6964.