

Molekülstruktur der Akarizide Chlortrineophylstannan, Chlortris[(dimethylphenylsilyl)methyl]stannan und Trineophyl(1,2,4-triazol-1-yl)stannan-hemihydrat sowie des 2,5-Dimethyl-2,5-diphenylhexans (Bineophyl)

Dietmar Schomburg*

GBF (Gesellschaft für Biotechnologische Forschung), Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig (B.R.D.)

Matthias Link, Haryanto Linoth und Reinhold Tacke*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30, D-3300 Braunschweig (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. Juni 1987)

Abstract

The crystal and molecular structures of the acaricides chlorotrineophylstannane (**1a**), chlorotris[(dimethylphenylsilyl)methyl]stannane (**1b**), and trineophyl(1,2,4-triazol-1-yl)stannane hemihydrate (**2a** · 0.5H₂O), have been determined by single-crystal X-ray diffraction studies. The structure of 2,5-dimethyl-2,5-diphenylhexane (**4**) was also investigated for comparison.

Binding of three very bulky neophyl ligands around tin causes serious distortion of the tetrahedral geometry [**1a**: C–Sn–C 117.2°, C–Sn–Cl 99.7°; **2a** · 0.5H₂O: C–Sn–C 116.9° (mean), C–Sn–N 100.2° (mean)]. Replacement of the central carbon atoms in the neophyl substituents of **1a** by silicon atoms leads to a decrease in steric strain and hence to a much smaller distortion of the tetrahedral geometry [**1b**: C–Sn–C 113.3° (mean), C–Sn–Cl 105.3° (mean)].

Zusammenfassung

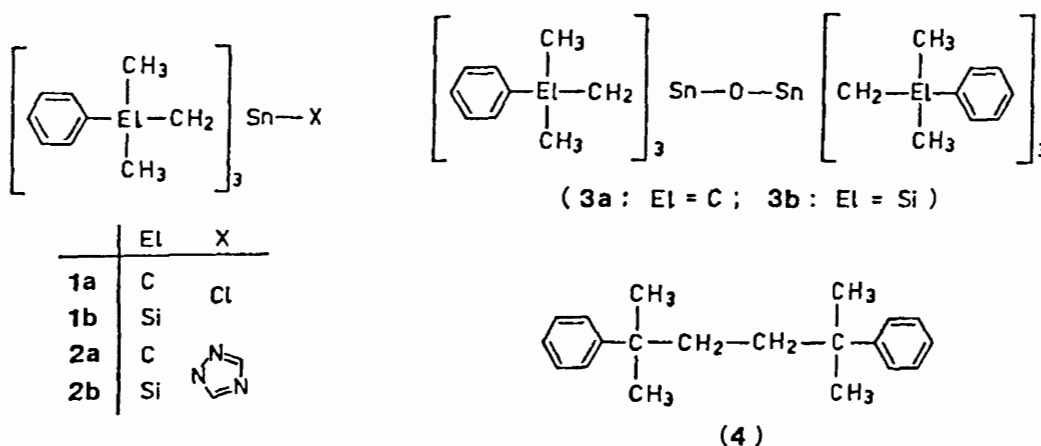
Die Kristall- und Molekülstrukturen der Akarizide Chlortrineophylstannan (**1a**), Chlortris[(dimethylphenylsilyl)methyl]stannan (**1b**) und Trineophyl(1,2,4-triazol-1-yl)stannan-hemihydrat (**2a** · 0.5H₂O) wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt. Zu Vergleichszwecken wurde ausserdem die Struktur des 2,5-Dimethyl-2,5-diphenylhexans (Bineophyl, **4**) untersucht.

Die Knüpfung von drei sehr raumerfüllenden Neophyl-Resten an ein Zinnatom führt zu einer deutlichen Verzerrung der tetraedrischen Geometrie [**1a**: C–Sn–C 117.2°, C–Sn–Cl 99.7°; **2a** · 0.5H₂O: C–Sn–C 116.9° (Mittelwert), C–Sn–N 100.2°

(Mittelwert)]. Austausch der zentralen Kohlenstoffatome in den Neophyl-Substituenten von **1a** durch Siliciumatome führt zu einer Verringerung des Raumbedarfs und dadurch zu einer erkennbaren Angleichung an die tetraedrische Geometrie [**1b**: C–Sn–C 113.3° (Mittelwert), C–Sn–Cl 105.3° (Mittelwert)].

Einleitung

Chlortrineophylstannan (**1a**) [1], Trineophyl(1,2,4-triazol-1-yl)stannan (**2a**) [2] und Hexaneophyldistannoxan (**3a**) [1] sind akarizid wirksame Verbindungen, von denen **3a** (Fenbutatinoxid; Vendex[®], Torque[®]) kommerziell genutzt wird. Im Rahmen von Studien zur C/Si-Bioisosterie wurden kürzlich die von **1a**, **2a** und **3a** abzuleitenden Sila-Analoga **1b**, **2b** und **3b** synthetisiert und vergleichend mit den entsprechenden Kohlenstoff-Verbindungen untersucht [3]: Die akarizide Potenz der Silicium-Verbindungen **1b**, **2b** und **3b** erwies sich als sehr ähnlich wie die der jeweiligen Kohlenstoff-Analoga **1a**, **2a** und **3a**.



Im Zusammenhang mit den in Lit. 3 beschriebenen Untersuchungen haben wir uns für die Molekülstruktur einiger der oben genannten Verbindungen interessiert, wobei der Einfluss der grossen Raumerfüllung des Neophyl- bzw. des sila-analogen [(Dimethylphenylsilyl)methyl]-Restes auf die Bindungsgeometrie am Zinnatom im Vordergrund des Interesses stand. Wir berichten hier über die Kristall- und Molekülstruktur von **1a**, **1b** und **2a** (als Hemihydrat, **2a** · 0.5H₂O) sowie über die Struktur des Bineophyls (**4**), die uns aus Vergleichsgründen interessierte [4*].

Ergebnisse und Diskussion

Als Element der 4. Hauptgruppe weist Zinn in den "normalen" tetrakoordinierten Verbindungen eine tetraedrische Bindungsgeometrie auf, zeigt allerdings im Gegensatz zu den leichteren Homologen eine starke Tendenz zur Erhöhung seiner

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

Mittlere Bindungsparameter der Verbindungen **1a**, **1b** und **2a** (im Hemihydrat **2a** · 0.5H₂O) (Bindungslängen in pm, Bindungs- und Torsionswinkel in °)

	1a	1b	2a
X	Cl	Cl	N
Y	C	Si	C
Sn-X	239.5	240.8	211.4
Sn-C	214.1	211.1	216.0
C-Sn-X	99.7	105.3	100.2
C-Sn-C	117.2	113.3	116.9
Sn-C-Y	117.2	121.0	117.2
X-Sn-C-Y	± 101.2	± 43.3	± 98.3
Sn-C-Y-C _{Ph}	± 62.0	± 41.6	± 59.9

Koordinationszahl. Ausserdem ist bekannt, dass auch die Bindungsgeometrie am tetrakoordinierten Zinnatom deutlich flexibler ist als die am Kohlenstoff- und Siliciumatom. Diese Flexibilität erlaubt es, mehrere stark raumerfüllende Substituenten gleichzeitig an ein Zinnatom zu binden (zur Strukturchemie des Zinns vgl. Lit. [5,6]). Die hier diskutierten Neophyl- bzw. [(Dimethylphenylsilyl)methyl]-Reste sind von ihrer Raumerfüllung her zu den grossen Liganden zu rechnen. Die Verknüpfung dreier solcher Substituenten mit einem Zinnatom führt zu starken Verzerrungen der Bindungsgeometrie sowohl am Liganden als auch am Zentralatom, wie aus den röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen von **1a**, **1b** und **2a** · 0.5H₂O hervorgeht.

Die Strukturuntersuchung von **4** zeigt, dass bereits eine direkte C-C-Verknüpfung zweier Neophyl-Reste nicht ohne Verzerrung der Bindungsgeometrie möglich ist. Obwohl die sperrigen PhMe₂C-Reste im Bineophyl (**4**) zur Minimierung nichtbindender Wechselwirkungen an der zentralen Ethylen-Gruppierung *anti* angeordnet sind (vgl. Fig. 4), wird vor allem aus den Vergrösserungen der C-C-C-Winkel an den Methylen-Gruppen auf 115.3° (idealer Tetraederwinkel: 109.5°) deutlich, dass in Verbindung **4** noch sterische Abstossungen wirksam sind. Wenn die Neophyl- oder die [(Dimethylphenylsilyl)methyl]-Gruppierung nun an ein Zinnatom mit zwei weiteren dieser Reste gebunden ist, so wird die sterische Belastung an den CH₂-Gruppen noch deutlich erhöht. Der Winkel am Methylen-Kohlenstoff erweitert sich beim Chlorstannan **1a** und beim Triazolylstannan **2a** auf 117.2°, und bei der Silicium-Verbindung **1b** sogar auf 121.0° (vgl. Tab. 1).

Strukturchemisch interessant ist bei den Stannanen **1a**, **1b** und **2a** · 0.5H₂O vor allem die sterische Anordnung der organischen Reste am Zinnatom. Die in ihrer Raumerfüllung stark anisotropen Neophyl- bzw. [(Dimethylphenylsilyl)methyl]-Liganden sind bei diesen Verbindungen propellerförmig am Zinnatom angeordnet (vgl. Fig. 1-3). Die beiden Chlorstannane **1a** und **1b** haben strikte (kristallographische) trigonale Symmetrie. Während bei dem [(Dimethylphenylsilyl)methyl]stannan (**1b**) die "Drehrichtung" des Propellers bei einem der drei kristallographisch unabhängigen Moleküle dem der beiden anderen entgegengesetzt ist, sind bei den Neophylstannanen **1a** und **2a** · 0.5H₂O (zentrosymmetrische Raumgruppe bzw. Spiegelebene) beide Drehsinne im Kristall gleich stark vertreten.

Ebenso wie innerhalb der Liganden selbst sind auch an den Zinnatomen der untersuchten Verbindungen starke Abweichungen von der Tetraedergeometrie zu

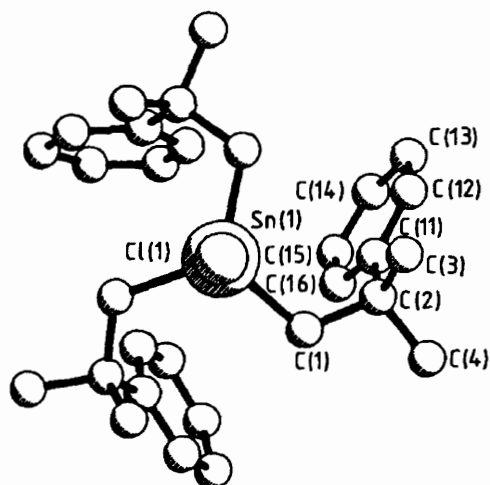


Fig. 1. Molekülstruktur von **1a** mit Angabe des Numerierungssystems.

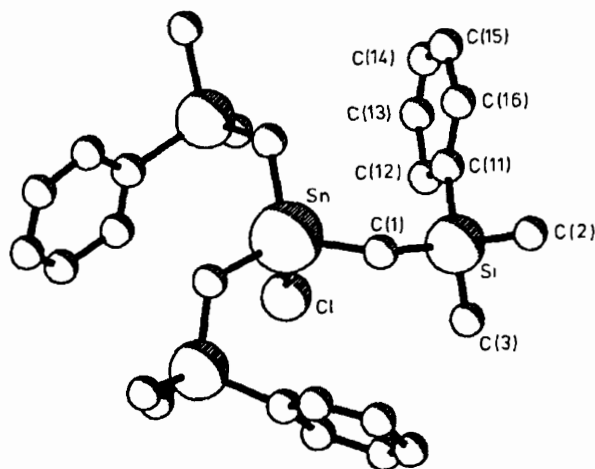


Fig. 2. Molekülstruktur von **1b** mit Angabe des Numerierungssystems.

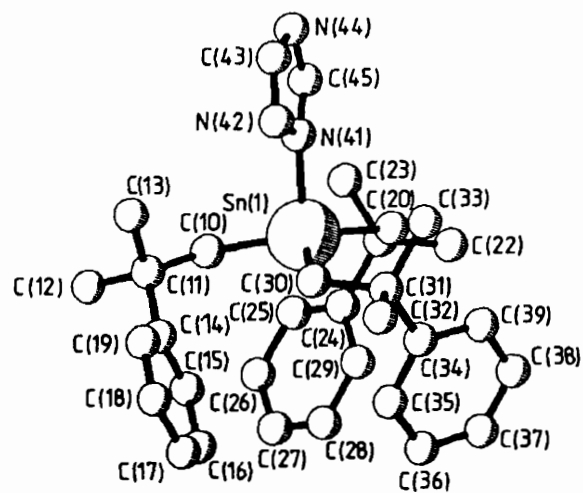


Fig. 3. Molekülstruktur von **2a·0.5H₂O** mit Angabe des Numerierungssystems

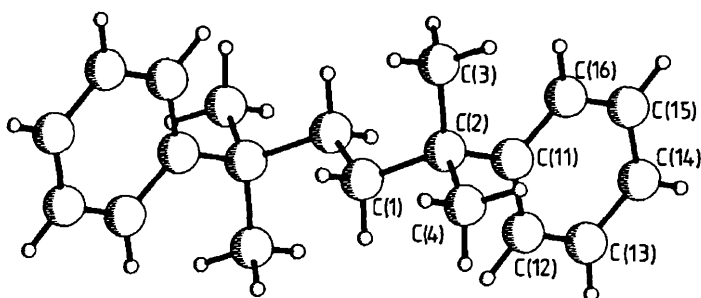


Fig. 4. Molekülstruktur von 4 mit Angabe des Numerierungssystems.

beobachten (vgl. Fig. 1–3 und Tab. 1). So liegt der Winkel zwischen zwei Sn–C-Bindungen bei Verbindungen **1a** bei 117.2° , bei Verbindung **2a** bei 116.9° (Mittelwert, Winkelbereich $116.0\text{--}117.6^\circ$). Die Winkel zwischen den Sn–C-Bindungen und den Sn–X-Bindungen (X = Cl bzw. N) sind auf 99.7° (**1a**) bzw. im Mittel auf 100.2° (Winkelbereich $98.1\text{--}103.3^\circ$) (**2a**) verkleinert; sie sind damit um ca. 10° kleiner als der ideale Tetraederwinkel. Bei **1a** und **2a** werden sehr ähnliche Anordnungen der drei Neophyl-Substituenten gefunden, deren Phenyl-Ringe direkt aneinander gepackt sind (vgl. Fig. 1 und 3). Die mittleren X–Sn–C–C-Torsionswinkel liegen bei $\pm 101.2^\circ$ (**1a**) und $\pm 98.3^\circ$ (**2a**), die mittleren Sn–C–C–C_{Ph}-Torsionswinkel bei $\pm 62.0^\circ$ (**1a**) bzw. $\pm 59.9^\circ$ (**2a**). Diese nur geringen Unterschiede in den jeweiligen Torsionswinkeln bei verschiedenen Verbindungen und Kristallgitterkräften deuten ebenso wie die weitgehende Einhaltung der lokalen trigonalen Symmetrie darauf hin, dass hier in beiden Fällen eine dichte Packung der Liganden erreicht ist, die nur geringfügige Abweichungen von der energetisch günstigsten Form zulässt. Ähnlich grosse C–Sn–C-Bindungswinkel wurden z.B. in (cyclo-C₆H₁₁)₃SnCl (Mittelwert 116.3°) [7*] beobachtet, in dem das Zinnatom von drei stark raumerfüllenden Cyclohexyl-Resten umgeben ist. Dagegen erlaubt die Anordnung in Ph₃SnCl C–Sn–C-Winkel von im Mittel 112.4° [8]. Bei Ph₂SnCl₂ ist der C–Sn–C-Winkel dagegen sogar auf 125.5° aufgeweitet, was darauf hindeutet, dass neben sterischen auch elektronische Effekte eine starke Verzerrung der Bindungswinkel am tetrakoordinierten Zinn bewirken können [9].

Ersatz der zentralen Kohlenstoffatome in den Neophyl-Resten von **1a** durch Siliciumatome führt zu einer deutlich veränderten Bindungssituation am Zinn. In **1b** wird mit 113.3° (Mittelwert, Winkelbereich: $111.9\text{--}114.1^\circ$) ein signifikant kleinerer C–Sn–C-Winkel als in **1a** (117.2°) beobachtet – bei gleichzeitiger Erhöhung des mittleren Cl–Sn–C-Winkels von 99.7° in **1a** auf 105.3° (Winkelbereich $104.3\text{--}106.9^\circ$) in **1b** (vgl. Tab. 1). Die im Vergleich zu den C–C-Abständen grösseren Si–C-Abstände (181–193 pm) ermöglichen eine andere Anordnung der Liganden, die die Phenyl-Ringe mehr an die Peripherie des Moleküls rücken lässt (vgl. Fig. 2). Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch der im Vergleich zu **1a** (118°C) deutlich niedrigere Schmelzpunkt von **1b** (49°C) – ein Befund, der sich im Sinne einer höheren Flexibilität des Ligandengerüsts in **1b** deuten liesse.

Während der Austausch von Kohlenstoff gegen Silicium zu einer “Normalisierung” der Bindungswinkel am Zinnatom führt, werden starke Verzerrungen an C(1) nötig (Sn–C–Si 121.0° !; Tab. 1). Die resultierenden Sn···Si-Abstände entsprechen mit 344–346 pm genau dem Wert, der sich aus den Glidewell’schen

Werten für "One-angle"-Radien ergibt. ("One-angle"-Radien sind Radien für X und Y in X–A–Y-Gruppen; 188 pm für Zinn und 155 pm für Silicium [10], Summe 343 pm). Hier sind die Verzerrungen also nicht auf sterische Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Liganden am Zinnatom, sondern auf lokale Wechselwirkungen am Kohlenstoffatom C(1) zurückzuführen.

Die Sn–C-Bindungslängen in **1a** (214.1 pm) und **2a** (Mittelwert 216.0 pm) sind signifikant länger als der entsprechende Wert in der mehr tetraedrisch aufgebauten Verbindung **1b** (Mittelwert 211.1 pm), deren Sn–C-Bindungslänge dem entsprechenden Wert in Ph₃SnCl (212.2 pm) [8] sehr ähnlich ist (vgl. Tab. 1). Die Verlängerung der Sn–C-Bindung in **1a** und **2a** ist wahrscheinlich ebenfalls auf die grosse Raumerfüllung des Neophyl-Liganden zurückzuführen. Dagegen haben die starken sterischen Wechselwirkungen in **1a**, **2a** und **4** keine Auswirkungen auf die C–C-Bindungslängen in den Neophyl-Resten.

Der mittlere Sn–Cl-Abstand in **1a** (239.5 pm) und **1b** (240.8 pm) ist dem entsprechenden Wert in (cyclo-C₆H₁₁)₃SnCl (241 pm) vergleichbar, aber deutlich länger als der Sn–Cl-Abstand in Ph₃SnCl (231.8 pm). Der Sn–N-Abstand in **2a** ist mit 211.4 pm (Mittelwert der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle) Literaturwerten sehr ähnlich (vgl. z.B. Sn–N 212.0 pm in 3,3-Di-*t*-butyl-*N*-4,5,6,7-pentaphenyl-1,2-dihydro-1,2,3-diazastannepine-1,2-dicarboximid-monohydrat [11]).

Die 1,2,4-Triazol-Ringe der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **2a** in dem Hemihydrat **2a** · 0.5H₂O sind über Wasserstoffbrückenbindungen zu dem gleichen Wassermolekül miteinander verknüpft [N(44) ··· O 293.5, O ··· N-(43)' 290.6 pm].

Experimentelles

(a) Synthesen

Chlortrineophylstannan (**1a**) [12], Chlortris[(dimethylphenylsilyl)methyl]stannan (**1b**) [3] und Trineophyl(1,2,4-triazol-1-yl)stannan (**2a**, als Hemihydrat **2a** · 0.5H₂O) [2] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. 2,5-Dimethyl-2,5-diphenylhexan (Bineophyl, **4**) wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung von **1a** durch Umsetzung von SnCl₄ mit PhMe₂CCH₂MgCl erhalten (zur gezielten Synthese von **4** vgl. Lit. [13]; siehe auch Lit. [14]).

(b) Röntgenstrukturanalysen

Verbindung 1a. **1a** (Schmp. 118°C) kristallisiert aus *n*-Hexan (langsames Abkühlen einer warmen Lösung von **1a** in *n*-Hexan) in der kubischen Raumgruppe *I*4̄3*d* mit den aus 15 Reflexen ($\pm hkl$) diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten *a* 22.5251(8) pm, *Z* = 16 und *d*_{ber} 1.287 g/cm³. Die Beugungsintensitäten wurden bei Raumtemperatur auf einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer (Typ P2₁) unter Verwendung von monochromatischer Mo-*K*_α-Strahlung (λ 71.069 pm) im θ -2*θ*-Betrieb ($3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$) gemessen. Die Messgeschwindigkeit variierte in Abhängigkeit von der Reflexintensität zwischen 2.93 und 29.30°/min.

Datenreduktion, Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten wie bei **2a** · 0.5H₂O (μ 0.912 mm⁻¹). Für die Verfeinerung wurden 972 der gemessenen 1693 Reflexe mit $F \geq 2.0\sigma(F)$ verwendet. Die Wasserstoffpositionen wurden geometrisch berechnet und mit den entsprechenden Kohlenstoffatomen gemeinsam verfeinert.

Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.049$ ($R_w = 0.033$). Eine abschliessende Differenz-Fourier-Synthese ergab für die grössten Elektronendichtemaxima Werte von $0.47 \times 10^6 \text{ e/pm}^3$.

Verbindung 1b. **1b** (Schmp. 49°C) kristallisiert aus n-Heptan (langsam Abkühlen einer warmen Lösung von **1b** in n-Heptan) in der trigonalen Raumgruppe $P3$ mit den aus 15 Reflexen ($\pm hkl$) diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten a 20.3408(11), c 6.3469(7) pm, $Z = 3$ und d_{ber} 1.318 g/cm³. Die Beugungsintensitäten wurden bei Raumtemperatur auf einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer (Typ P2₁) unter Verwendung von monochromatischer Mo- K_α -Strahlung (λ 71.069 pm) im θ - 2θ -Betrieb ($3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$) gemessen. Die Messgeschwindigkeit variierte in Abhängigkeit von der Reflexintensität zwischen 2.93 und 29.30°/min.

Datenreduktion, Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten wie bei **2a** · 0.5H₂O (μ 0.969 mm⁻¹). Für die Verfeinerung wurden 2392 der gemessenen 2918 Reflexe mit $F \geq 2.0\sigma(F)$ verwendet. Die Wasserstoffatompositionen wurden geometrisch berechnet und gemeinsam mit den entsprechenden Kohlenstoffatomen verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.048$ ($R_w = 0.058$). Eine abschliessende Differenz-Fourier-Synthese ergab für die grössten Elektronendichtemaxima Werte von $0.61 \times 10^6 \text{ e/pm}^3$.

Verbindung 2a · 0.5H₂O. **2a** · 0.5H₂O (Schmp. 132°C) kristallisiert aus Ether/THF in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den aus 15 Reflexen ($\pm hkl$) diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten a 18.4621(21), b 18.5784(17), c 18.1140(15) pm, β 101.426(10)°, $Z = 8$ und d_{ber} 1.318 g/cm³. Die Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer warmen, Wasserspuren enthaltenden Lösung von **2a** in Ether/THF (4/1) auf 0°C erhalten. Die Beugungsintensitäten wurden bei Raumtemperatur auf einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer (Typ P2₁) unter Verwendung von monochromatischer Mo- K_α Strahlung (λ 71.069 pm) im θ - 2θ -Betrieb ($3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$) gemessen. Die Messgeschwindigkeit variierte in Abhängigkeit von der Reflexintensität zwischen 2.93 und 29.30°/min.

Bei der Datenreduktion wurden die Lorentz-, Polarisations- sowie eine empirische Absorptionskorrektur (μ 0.391 mm⁻¹) durchgeführt. Für die Verfeinerung

Tabelle 2

Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **1a**

Cl-Sn	239.5(4)	C(1)-Sn	214.1(7)
C(2)-C(1)	156.6(9)	C(3)-C(2)	152.3(9)
C(4)-C(2)	153.7(9)	C(11)-C(2)	150.4(11)
C(12)-C(11)	141.3(12)	C(16)-C(11)	138.1(11)
C(13)-C(12)	139.4(17)	C(14)-C(13)	137.9(16)
C(15)-C(14)	134.6(13)	C(16)-C(15)	135.2(11)
C(1)-Sn-Cl	99.7(2)	C(2)-C(1)-Sn	117.2(5)
C(3)-C(2)-C(1)	107.2(7)	C(4)-C(2)-C(1)	106.0(7)
C(4)-C(2)-C(3)	108.3(7)	C(11)-C(2)-C(1)	111.9(7)
C(11)-C(2)-C(3)	114.8(9)	C(11)-C(2)-C(4)	108.3(6)
C(12)-C(11)-C(2)	124.1(11)	C(16)-C(11)-C(2)	120.2(10)
C(16)-C(11)-C(12)	115.7(10)	C(13)-C(12)-C(11)	123.4(13)
C(14)-C(13)-C(12)	113.0(14)	C(15)-C(14)-C(13)	128.0(15)
C(16)-C(15)-C(14)	115.6(12)	C(15)-C(16)-C(11)	124.3(11)

wurden 5726 der gemessenen 7928 Reflexe mit $F \geq 2.0\sigma(F)$ verwendet. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.049$ ($R_w = 0.048$). Im letzten Verfeinerungszyklus war das Verhältnis von Parameteränderung zu geschätzter Standardabweichung für alle Parameter kleiner als 1.0%. Eine abschliessende Differenz-Fourier-Synthese ergab für die grössten Elektronendichtemaxima Werte von $0.55 \times 10^6 \text{ e/pm}^3$.

Tabelle 3

Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von **1b**

Cl(2)–Sn(1)	242.4(4)	C(1)–Sn(1)	209.4(12)
Si–C(1)	183.4(16)	C(2)–Si	192.5(12)
C(3)–Si	185.0(10)	C(11)–Si	192.9(11)
C(12)–C(11)	149.8(11)	C(16)–C(11)	144.9(15)
C(13)–C(12)	145.4(17)	C(14)–C(13)	124.2(16)
C(15)–C(14)	156.8(13)	C(16)–C(15)	134.7(18)
Cl'–Sn'	240.5(3)	C(1)'–Sn'	211.4(6)
Si'–C(1)'	188.6(8)	C(2)'–Si'	188.5(10)
C(3)'–Si'	182.2(8)	C(11)'–Si'	190.0(13)
C(12)'–C(11)'	127.9(17)	C(16)'–C(11)'	131.5(11)
C(13)'–C(12)'	146.7(22)	C(14)'–C(13)'	137.4(12)
C(15)'–C(14)'	128.8(20)	C(16)'–C(15)'	136.5(20)
Cl''–Sn''	239.5(5)	C(1)''–Sn''	212.6(11)
Si''–C(1)''	182.2(12)	C(2)''–Si''	180.5(8)
C(3)''–Si''	190.5(13)	C(11)''–Si''	184.6(8)
C(12)''–C(11)''	149.5(10)	C(16)''–C(11)''	153.4(10)
C(13)''–C(12)''	130.5(13)	C(14)''–C(13)''	142.4(12)
C(15)''–C(14)''	135.0(13)	C(16)''–C(15)''	133.8(13)
C(1)–Sn(1)–Cl(2)	104.3(2)	Si–C(1)–Sn(1)	122.4(5)
C(2)–Si–C(1)	110.2(5)	C(3)–Si–C(1)	110.0(7)
C(3)–Si–C(2)	106.9(5)	C(11)–Si–C(1)	107.1(5)
C(11)–Si–C(2)	108.3(6)	C(11)–Si–C(3)	114.4(5)
C(12)–C(11)–Si	115.7(8)	C(16)–C(11)–Si	121.2(6)
C(16)–C(11)–C(12)	123.0(9)	C(13)–C(12)–C(11)	109.5(9)
C(14)–C(13)–C(12)	127.4(9)	C(15)–C(14)–C(13)	124.4(12)
C(16)–C(15)–C(14)	111.6(9)	C(15)–C(16)–C(11)	123.5(9)
C(1)'–Sn'–Cl'	106.9(2)	Si'–C(1)'–Sn'	119.5(4)
C(2)'–Si'–C(1)'	109.2(5)	C(3)'–Si'–C(1)'	108.5(4)
C(3)'–Si'–C(2)'	108.6(4)	C(11)'–Si'–C(1)'	110.0(4)
C(11)'–Si'–C(2)'	110.5(5)	C(11)'–Si'–C(3)'	109.9(5)
C(12)'–C(11)'–Si'	119.8(7)	C(16)'–C(11)'–Si'	123.1(9)
C(16)'–C(11)'–C(12)'	117.0(13)	C(13)'–C(12)'–C(11)'	120.7(8)
C(14)'–C(13)'–C(12)'	117.2(12)	C(15)'–C(14)'–C(13)'	119.6(16)
C(16)'–C(15)'–C(14)'	118.3(9)	C(15)'–C(16)'–C(11)'	125.8(11)
C(1)''–Sn''–Cl''	104.6(2)	Si''–C(1)''–Sn''	121.0(4)
C(2)''–Si''–C(1)''	108.7(6)	C(3)''–Si''–C(1)''	109.8(5)
C(3)''–Si''–C(2)''	111.0(5)	C(11)''–Si''–C(1)''	112.0(5)
C(11)''–Si''–C(2)''	110.4(4)	C(11)''–Si''–C(3)''	104.9(5)
C(12)''–C(11)''–Si''	120.5(5)	C(16)''–C(11)''–Si''	122.6(6)
C(16)''–C(11)''–C(12)''	116.5(6)	C(13)''–C(12)''–C(11)''	122.1(7)
C(14)''–C(13)''–C(12)''	119.9(9)	C(15)''–C(14)''–C(13)''	119.3(9)
C(16)''–C(15)''–C(14)''	128.5(8)	C(15)''–C(16)''–C(11)''	113.1(8)

Tabelle 4. Bindungswinkel (°) von 2a

C(20)–Sn(1)–C(10)	117.0(3)	C(30)–Sn(1)–C(10)	116.8(3)
C(30)–Sn(1)–C(20)	116.8(3)	N(41)–Sn(1)–C(10)	102.0(2)
N(41)–Sn(1)–C(20)	98.2(3)	N(41)–Sn(1)–C(30)	100.6(2)
C(11)–C(10)–Sn(1)	118.1(5)	C(12)–C(11)–C(10)	108.6(6)
C(13)–C(11)–C(10)	107.9(6)	C(13)–C(11)–C(12)	108.9(7)
C(14)–C(11)–C(10)	111.9(6)	C(14)–C(11)–C(12)	106.6(6)
C(14)–C(11)–C(13)	112.8(6)	C(15)–C(14)–C(11)	120.4(7)
C(19)–C(14)–C(11)	121.5(6)	C(19)–C(14)–C(15)	118.1(7)
C(16)–C(15)–C(14)	120.8(8)	C(17)–C(16)–C(15)	120.9(9)
C(18)–C(17)–C(16)	119.3(9)	C(19)–C(18)–C(17)	119.0(10)
C(18)–C(19)–C(14)	121.9(8)	C(21)–C(20)–Sn(1)	115.2(5)
C(22)–C(21)–C(20)	105.7(6)	C(23)–C(21)–C(20)	109.2(6)
C(23)–C(21)–C(22)	109.5(7)	C(24)–C(21)–C(20)	111.8(6)
C(24)–C(21)–C(22)	108.1(6)	C(24)–C(21)–C(23)	112.4(7)
C(25)–C(24)–C(21)	122.4(7)	C(29)–C(24)–C(21)	120.1(7)
C(29)–C(24)–C(25)	117.5(7)	C(26)–C(25)–C(24)	121.1(8)
C(27)–C(26)–C(25)	118.9(10)	C(28)–C(27)–C(26)	120.4(10)
C(29)–C(28)–C(27)	120.5(9)	C(28)–C(29)–C(24)	121.6(8)
C(31)–C(30)–Sn(1)	116.8(5)	C(32)–C(31)–C(30)	107.0(6)
C(33)–C(31)–C(30)	111.4(6)	C(33)–C(31)–C(32)	107.9(6)
C(34)–C(31)–C(30)	109.2(5)	C(34)–C(31)–C(32)	108.0(6)
C(34)–C(31)–C(33)	113.2(7)	C(35)–C(34)–C(31)	120.2(7)
C(39)–C(34)–C(31)	119.1(7)	C(39)–C(34)–C(35)	120.7(7)
C(36)–C(35)–C(34)	119.9(9)	C(37)–C(36)–C(35)	117.0(10)
C(38)–C(37)–C(36)	124.5(11)	C(39)–C(38)–C(37)	118.6(12)
C(38)–C(39)–C(34)	119.2(10)	N(42)–N(41)–Sn(1)	117.8(5)
C(45)–N(41)–Sn(1)	133.8(6)	C(45)–N(41)–N(42)	107.9(7)
C(43)–N(42)–N(41)	102.5(8)	N(44)–C(43)–N(42)	118.0(9)
C(45)–N(44)–C(43)	101.0(8)	N(44)–C(45)–N(41)	110.5(8)
C(20)'–Sn(2)–C(10)'	117.4(3)	C(30)'–Sn(2)–C(10)'	117.6(3)
C(30)'–Sn(2)–C(20)'	116.0(3)	N(40)–Sn(2)–C(10)'	98.9(3)
N(40)–Sn(2)–C(20)'	98.1(3)	N(40)–Sn(2)–C(30)'	103.3(3)
C(11)'–C(10)'–Sn(2)	119.0(5)	C(12)'–C(11)'–C(10)'	107.6(6)
C(13)'–C(11)'–C(10)'	106.9(6)	C(13)'–C(11)'–C(12)'	109.6(7)
C(14)'–C(11)'–C(10)'	112.0(6)	C(14)'–C(11)'–C(12)'	111.9(7)
C(14)'–C(11)'–C(13)'	108.8(6)	C(15)'–C(14)'–C(11)'	124.4(7)
C(19)'–C(14)'–C(11)'	119.2(7)	C(19)'–C(14)'–C(15)'	116.4(8)
C(16)'–C(15)'–C(14)'	122.0(9)	C(17)'–C(16)'–C(15)'	120.0(10)
C(18)'–C(17)'–C(16)'	119.3(11)	C(19)'–C(18)'–C(17)'	120.4(11)
C(18)'–C(19)'–C(14)'	121.8(9)	C(21)'–C(20)'–Sn(2)	116.2(5)
C(22)'–C(21)'–C(20)'	105.6(6)	C(23)'–C(21)'–C(20)'	110.4(7)
C(23)'–C(21)'–C(22)'	108.6(7)	C(24)'–C(21)'–C(20)'	110.4(6)
C(24)'–C(21)'–C(22)'	109.5(6)	C(24)'–C(21)'–C(23)'	112.0(7)
C(25)'–C(24)'–C(21)'	121.5(8)	C(29)'–C(24)'–C(21)'	119.3(8)
C(29)'–C(24)'–C(25)'	119.1(8)	C(26)'–C(25)'–C(24)'	118.6(10)
C(27)'–C(26)'–C(25)'	120.8(12)	C(28)'–C(27)'–C(26)'	120.2(13)
C(29)'–C(28)'–C(27)'	119.8(13)	C(28)'–C(29)'–C(24)'	121.4(10)
C(31)'–C(30)'–Sn(2)	117.8(5)	C(32)'–C(31)'–C(30)'	106.5(6)
C(33)'–C(31)'–C(30)'	109.9(7)	C(33)'–C(31)'–C(32)'	108.4(7)
C(34)'–C(31)'–C(30)'	112.4(7)	C(34)'–C(31)'–C(32)'	107.2(7)
C(34)'–C(31)'–C(33)'	112.1(7)	C(35)'–C(34)'–C(31)'	116.9(8)
C(39)'–C(34)'–C(31)'	121.0(9)	C(39)'–C(34)'–C(35)'	122.0(9)
C(36)'–C(35)'–C(34)'	115.5(14)	C(37)'–C(36)'–C(35)'	120.4(26)
C(38)'–C(37)'–C(36)'	121.0(24)	C(39)'–C(38)'–C(37)'	121.7(19)
C(38)'–C(39)'–C(34)'	119.2(13)	N(41)'–N(40)–Sn(2)	116.3(6)
C(44)'–N(40)–Sn(2)	136.5(6)	C(44)'–N(40)–N(41)'	106.8(8)
C(42)'–N(41)'–N(40)	102.3(8)	N(43)'–C(42)'–N(41)'	115.9(11)
C(44)'–N(43)'–C(42)'	100.8(11)	N(43)'–C(44)'–N(40)	114.1(9)

Verbindung 4. 4 (Schmp. 61°C) kristallisiert aus n-Hexan in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit den aus 15 Reflexen ($\pm hkl$) diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten a 12.253(3) pm, α 111.80(1)°, $Z = 3$ und d_{ber} 1.037 g/cm³. Die Beugungsintensitäten wurden bei Raumtemperatur auf einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer (Typ P2₁) unter Verwendung von monochromatischer Mo-K α -Strahlung (λ 71.069 pm) im θ -2 θ -Betrieb ($3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$) gemessen. Die Messgeschwindigkeit variierte in Abhängigkeit von der Reflexintensität zwischen 2.93 und 29.30°/min.

Bei der Datenreduktion wurden die Lorentz- und Polarisations-, aber keine Absorptionskorrektur (μ 0.028 mm⁻¹) durchgeführt. Für die Verfeinerung wurden

Tabelle 5

Bindungslängen (pm) von **2a**

C(10)–Sn(1)	219.0(7)	C(20)–Sn(1)	213.9(8)
C(30)–Sn(1)	214.4(7)	N(41)–Sn(1)	212.3(6)
C(11)–C(10)	151.8(11)	C(12)–C(11)	158.4(11)
C(13)–C(11)	152.6(11)	C(14)–C(11)	153.4(10)
C(15)–C(14)	137.1(11)	C(19)–C(14)	139.3(11)
C(16)–C(15)	139.6(12)	C(17)–C(16)	136.1(18)
C(18)–C(17)	140.9(19)	C(19)–C(18)	137.9(14)
C(21)–C(20)	154.1(10)	C(22)–C(21)	156.8(13)
C(23)–C(21)	154.6(11)	C(24)–C(21)	154.8(11)
C(25)–C(24)	140.6(12)	C(29)–C(24)	139.1(11)
C(26)–C(25)	144.1(14)	C(27)–C(26)	139.0(18)
C(28)–C(27)	137.3(15)	C(29)–C(28)	141.7(14)
C(31)–C(30)	156.9(11)	C(32)–C(31)	155.0(11)
C(33)–C(31)	155.8(10)	C(34)–C(31)	149.9(10)
C(35)–C(34)	142.0(11)	C(39)–C(34)	137.1(13)
C(36)–C(35)	140.2(15)	C(37)–C(36)	135.2(20)
C(38)–C(37)	138.6(20)	C(39)–C(38)	139.1(14)
N(42)–N(41)	134.8(10)	C(45)–N(41)	130.3(12)
C(43)–N(42)	130.7(13)	N(44)–C(43)	125.8(14)
C(45)–N(44)	137.3(12)	C(10)'–Sn(2)	217.7(7)
C(20)'–Sn(2)	216.0(7)	C(30)'–Sn(2)	215.0(8)
N(40)–Sn(2)	210.5(7)	C(11)'–C(10)'	157.9(9)
C(12)'–C(11)'	153.3(11)	C(13)'–C(11)'	158.1(12)
C(14)'–C(11)'	151.3(11)	C(15)'–C(14)'	138.6(12)
C(19)'–C(14)'	136.4(12)	C(16)'–C(15)'	137.8(14)
C(17)'–C(16)'	136.2(18)	C(18)'–C(17)'	135.1(17)
C(19)'–C(18)'	139.2(15)	C(21)'–C(20)'	151.9(11)
C(22)'–C(21)'	153.4(10)	C(23)'–C(21)'	153.0(12)
C(24)'–C(21)'	155.7(12)	C(25)'–C(24)'	142.4(13)
C(29)'–C(24)'	139.8(13)	C(26)'–C(25)'	144.5(16)
C(27)'–C(26)'	135.9(25)	C(28)'–C(27)'	142.0(22)
C(29)'–C(28)'	138.9(18)	C(31)'–C(30)'	155.0(10)
C(32)'–C(31)'	157.4(12)	C(33)'–C(31)'	157.6(13)
C(34)'–C(31)'	146.0(12)	C(35)'–C(34)'	142.7(17)
C(39)'–C(34)'	139.9(13)	C(36)'–C(35)'	147.7(26)
C(37)'–C(36)'	138.5(44)	C(38)'–C(37)'	136.3(47)
C(39)'–C(38)'	139.2(22)	N(41)'–N(40)	134.3(10)
C(44)'–N(40)	133.3(13)	C(42)'–N(41)'	135.7(18)
N(43)'–C(42)'	130.8(16)	C(44)'–N(43)'	131.1(16)

Tabelle 6

Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) von **4**

C(2)–C(1)	154.5(2)	C(1)–C(1)'	151.6(4)
C(3)–C(2)	152.3(3)	C(4)–C(2)	153.2(3)
C(11)–C(2)	152.5(2)	C(12)–C(11)	138.2(3)
C(16)–C(11)	138.6(2)	C(13)–C(12)	137.7(3)
C(14)–C(13)	137.6(3)	C(15)–C(14)	136.2(3)
C(16)–C(15)	137.1(3)		
C(3)–C(2)–C(1)	109.5(2)	C(4)–C(2)–C(1)	107.4(2)
C(4)–C(2)–C(3)	108.2(2)	C(11)–C(2)–C(1)	111.1(2)
C(11)–C(2)–C(3)	112.3(2)	C(11)–C(2)–C(4)	108.2(2)
C(12)–C(11)–C(2)	120.7(2)	C(16)–C(11)–C(2)	122.7(2)
C(16)–C(11)–C(12)	116.6(2)	C(13)–C(12)–C(11)	121.8(2)
C(14)–C(13)–C(12)	120.2(2)	C(15)–C(14)–C(13)	118.9(2)
C(16)–C(15)–C(14)	120.8(2)	C(15)–C(16)–C(11)	121.7(2)
C(1)'–C(1)–C(2)	115.3(2)		

1117 der gemessenen 1511 Reflexe mit $F \geq 1.25\sigma(F)$ verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Wasserstoffatompositionen wurden geometrisch berechnet und gemeinsam mit den entsprechenden Kohlenstoffatomen verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.059$ ($R_w = 0.043$). Eine abschliessende Differenz-Fourier-Synthese ergab für die grössten Elektronendichtemaxima Werte von $0.17 \times 10^6 \text{ e/pm}^3$.

Bei allen beschriebenen Strukturösungen wurde neben eigenen Programmen das Programm SHELX-76 [15] verwendet. Es wurden komplexe Atomformfaktoren [16] benutzt.

Die Bindungsparameter von **1a** sind in Tab. 2, von **1b** in Tab. 3, von **2a** in Tab. 4 und 5 und von **4** in Tab. 6 wiedergegeben. Es wurden die in den Fig. 1–4 angegebenen Numerierungsschemata verwendet.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 Shell Internationale Research Maatschappij N. V. (Erf. C.A. Horne), D.O.S. 2115666 (21.10.1971); Chem. Abstr., 76 (1972) 69178 a.
- 2 Bayer AG (Erf. K.-H. Büchel und I. Hammann), D.O.S. 2514670 (14.10.1976); Chem. Abstr., 86 (1977) 72883p.
- 3 R. Tacke, M. Link, H. Joppien und L. Ernst, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 1123.
- 4 Im Rahmen dieser Untersuchungen führten wir auch eine Röntgenstrukturanalyse des Hexaneophyldistannoxans (**3a**) durch. Die ermittelte Struktur wies eine nicht eindeutig zu interpretierende Fehlordnung am Ligandengerüst auf, die wahrscheinlichste Molekülgeometrie zeichnete sich aber ebenfalls durch sehr grosse C–Sn–C-Winkel aus. Die Frage, ob es sich bei der untersuchten Verbindung um das Distannoxan oder das entsprechende Stannol handelte, war eindeutig zugunsten des Distannoxans zu klären (experimentell bestimmter Sn \cdots Sn-Abstand 365 pm; vgl. hierzu auch Lit. [3]).
- 5 J.A. Zubieta und J.J. Zuckerman, Progr. Inorg. Chem., 24 (1978) 251.

- 6 A.G. Davies und P.J. Smith, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 1. Aufl., Bd. 2, Pergamon Press, Oxford/New York/Toronto/Sydney/Paris/Frankfurt 1982, S. 519–627.
- 7 S. Calogero, P. Ganis, V. Peruzzo und G. Tagliavini, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 145. - Die von uns angegebenen Werte sind verschieden von den in der Originalerarbeit zitierten, da letztere ganz offensichtlich nicht mit den in der genannten Arbeit publizierten Atomkoordinaten übereinstimmen. Die von uns angegebenen Werte wurden aus den Originalkoordinaten berechnet und sind identisch mit den vom *Cambridge Crystallographic Data Centre (University Chemical Laboratory, Cambridge CB2 1EW, Great Britain)* [17] angegebenen Daten.
- 8 N.G. Bokii, G.N. Zakharova und Yu.T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.*, 11 (1970) 895.
- 9 P.T. Greene und R.F. Bryan, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 2549.
- 10 C. Glidewell, *Inorg. Chim. Acta*, 12 (1975) 219.
- 11 H. Preut, R. Marx und W.P. Neumann, *Acta Cryst.*, C40 (1984) 1793.
- 12 H. Zimmer, O.A. Homberg und M. Jayawant, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 3857.
- 13 D.H. Richards und N.F. Scilly, *J. Chem. Soc. (C)*, (1969) 55.
- 14 B. Åkermark und A. Ljungqvist, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 47.
- 15 G.M. Sheldrick, unveröffentlicht.
- 16 D.T. Cromer und J.T. Waber, in *International Tables for Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974, S. 99 ff. und S. 149.
- 17 F.H. Allen, S. Bellard, M.D. Brice, B.A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B.G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W.D.S. Motherwell, J.R. Rodgers und D.G. Watson, *Acta Cryst.*, B35 (1979) 2331.