

Synthesen und Strukturen organozinnsubstituierter Oxoanionen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II — Chemie und Physik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Diplom-Chemiker

TOBIAS HERNTRICH

geb. am 01.12.1976 in Nordhausen

Gutachter:

1. Prof. Dr. Kurt Merzweiler
2. Dr. Nicola Pinna

Halle (Saale), 12.03.2008

urn:nbn:de:gbv:3-000013593

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000013593>]

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Merzweiler in der Zeit von Mai 2004 bis Dezember 2007 an der Naturwissenschaftlichen Fakultät II — Chemie und Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg angefertigt.

5. Experimenteller Teil.....	107
5.1 Arbeitstechnik und spektroskopische Methoden	107
5.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	109
5.3 Darstellung von $\{[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{VO}_4]_6 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_6\}$ (1c)	109
5.4 Darstellung von $[(\text{Bz}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (2)	110
5.5 Darstellung von $\{[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{PO}_4)]_6 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6\}$ (3).....	111
5.6 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3]$ (4)	113
5.7 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O} \cdot 2 \{\text{As}(\text{OSnPh}_3)_3\}]$ (5).....	114
5.8 Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{FeAs}(\text{OSnPh}_3)_3]$ (6)	115
5.9 Darstellung von $\{[(\text{Ph}_3\text{Sn} \cdot \text{DMF})(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{Ph}_2\text{SnOH})\text{AsO}_4]_2\}$ (7)	117
5.10 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_3 \cdot \text{L}]$ (L = CHCl_3 : 8a, DMF : 8b)	118
5.11 Darstellung von <i>trans</i> - $[(\text{Ph}_3\text{SnO})_4\text{Te}(\text{OH})_2]$ (9a)	120
5.12 Darstellung von <i>trans</i> - $[(\text{Ph}_3\text{SnO})_2\text{Te}(\text{OMe})_4]$ (10).....	122
5.13 Darstellung von $[\text{Ti}(\text{OSnPh}_3)_4]$ (11)	123
5.14 Darstellung von $\{[\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{OSnPh}_3)]_2\text{O}\}$ (14)	125
5.15 Darstellung von $[\text{Pb}_6\text{O}_4(\mu_3\text{-OSnPh}_3)_4]$ (15)	127
5.16 Darstellung von $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{NSi}_2\text{Me}_6)\}_2(\mu\text{-OSnPh}_3)_4]$ (17).....	129
5.17 Darstellung von $[(\text{PhSn})_6(\text{Ph}_3\text{SnO})(\text{OMe})_9(\text{VO}_3)_2(\text{VO}_4)_2]$ (19).....	130
6. Kristallstrukturuntersuchungen	132
6.1 $\{[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{VO}_4]_6 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_6\}$ (1c).....	134
6.2 $[(\text{Bz}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (2).....	137
6.3 $\{[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{PO}_4)]_6 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\}$ (3)	139
6.4 $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3]$ (4)	142
6.5 $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O} \cdot 2 \{(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3\}]$ (5)	144
6.6 $[(\text{CO})_4\text{FeAs}(\text{OSnPh}_3)_3]$ (6)	146
6.7 $\{[(\text{Ph}_3\text{Sn} \cdot \text{DMF})(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{Ph}_2\text{SnOH})\text{AsO}_4]_2\}$ (7)	148
6.8 $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_3 \cdot \text{CHCl}_3]$ (8a)	150
6.9 $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_3 \cdot \text{DMF}]$ (8b)	152
6.10 <i>trans</i> - $[(\text{Ph}_3\text{SnO})_4\text{Te}(\text{OH})_2]$ (9a).....	154
6.11 <i>cis</i> - $[(\text{Ph}_3\text{SnO})_4\text{Te}(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$ (9b)	156
6.12 <i>trans</i> - $[(\text{Ph}_3\text{SnO})_2\text{Te}(\text{OMe})_4]$ (10)	158
6.13 $[\text{Ti}(\text{OSnPh}_3)_4]$ (11)	160
6.14 $\text{Ph}_3\text{SnO}^i\text{Pr}$ (12).....	162

6.15 [(MeO) ₂ Ti(acac) ₂] (13).....	164
6.16 [{(Ph ₃ SnO)Ti(acac) ₂] ₂ O] (14)	166
6.17 [Pb ₆ O ₄ (μ ₃ -OSnPh ₃) ₄] (15).....	168
6.18 Ph ₃ SnN(SiMe ₃) ₂ (16).....	170
6.19 [Co{Co(NSi ₂ Me ₆) ₂ (μ-OSnPh ₃) ₄] (17)	172
6.20 Ph ₃ SnO ^t Bu (18).....	174
6.21 [(PhSn) ₆ (Ph ₃ SnO)(OMe) ₉ (VO ₃) ₂ (VO ₄) ₂] (19).....	176
Anhang	179
A. Verwendete Abkürzungen.....	179
A.1 Bezeichnungen für Moleküle und Molekülgruppen.....	179
A.2 Indizierung der IR- und NMR-Spektren	179
A.3 Sonstige Abkürzungen	179
B. Verzeichnis der Verbindungen	180
C. Verzeichnis der Abbildungen.....	181
D. Verzeichnis der Tabellen	183
E. Literaturverzeichnis.....	184

1. Einleitung

1.1 Organozinnverbindungen mit Sn–O-Bindungen

Obwohl die metallorganische Chemie des Zinns mit Mono-, Di-, Tri- und Tetraorganozinnverbindungen schon ausgiebig untersucht wurde, sind relativ wenige Verbindungen mit einer Sn–O–E-Struktureinheit (E = Element), abgesehen von den Organozinnalkoholaten und -carboxylaten (E = Kohlenstoff), publiziert [1, 2]. Darüber hinaus sind auch einige Verbindungen dieses Typs mit E = Si, Sn bekannt.

Von den kristallographisch charakterisierten Verbindungen des Typs $(R_3SnO)_nEO_m$ werden nur etwa 40 Substanzen (10%) von heterobimetallischen Organozinnnoxoverbindungen (E = Metall) gestellt. Man kann dabei 15 verschiedene Metalle, welche über Sauerstoff an Organozinneinheiten gebunden sind, unterscheiden.

Untersuchungen an dieser Verbindungsklasse haben im Verlauf der letzten Jahre stark zugenommen. Ursächlich dafür sind die interessante Strukturchemie im akademischen Sinn, sowie die vielfältigen technischen Anwendungsmöglichkeiten [2].

Verbindungen mit $(R_nSn)_mOM$ -Einheiten, vor allem R_nSn -substituierte Oxometallate (M = Metall), zeigen mannigfaltige und komplexe Festkörperstrukturen. Das Spektrum reicht von polymeren, dreidimensionalen Netzwerken (z. B. $[(Me_2Sn)_4V_2O_9]$) [3] über Clusterverbindungen ($[(Me_2NH_2)\{(Mes_2Sn)_3W_3O_{12}(\mu_3-OH)\}] \cdot DMF$) [4] bis hin zu molekularen Verbindungen ($[(Mes_3Sn)_3MoO_4]$) [5].

Molekulare Verbindungen erhält man bei sperrigen Organogruppen am Sn-Atom, die eine weitere Koordination des Zinns verhindern. Polymere werden bei der Anwesenheit von Donoratomen (N, O, S etc.) gebildet, die Zinnatome koordinieren können. So kann beispielsweise durch eine geeignete Wahl der Organosubstituenten die Molekülgröße gesteuert werden. Weiterhin können in Clustern, Oligomeren und Polymeren wiederkehrende Teilstrukturen [6], beispielsweise Sn_2O_2 -Vierringe [7], beobachtet werden.

Besonders in der organischen Chemie finden Organozinnverbindungen vielfältigen Einsatz. Organozinnnoxoverbindungen werden in der homogenen und heterogenen Katalyse angewendet. Organozinnnoxometallate des Typs $[(R_3Sn)_2MoO_4] \cdot n H_2O$ (R = Me, ⁿBu, ^cHex, Ph, Bz), lassen sich für die Sulfoxidation von Benzothiophen und Epoxidierung von Olefinen

nutzen [8].

Weiterhin setzt man $[\{R_2SnOH(H_2O)_2\}(OTf)_2]$ ($R = nBu, tBu$) für Acetylierungen [9], $[tBu_2SnOH(Cl)]_2$ für die schonende Abspaltung von Acetyl-Schutzgruppen [10], $(MeO)_3Si(CH_2)_2SnHBu_2$ für Organozinnhydrid-katalysierte Hydrierungen [11], Me_2SnCl_2 für chemo- und stereoselektive Benzylierungen [12] und $PhSnBu_3$ für Kreuzkupplungsreaktionen [13] ein, um nur einige ausgewählte Beispiele zu nennen. Gemische aus $(tBu_2SnO)_3$ und $(p-MeOC_6H_4)_2TeO$ werden hingegen in Bezug auf ihr Potential zur CO_2 -Fixierung untersucht [14].

Des Weiteren sollte es möglich sein, heteroatomsubstituierte Organozinnnoxoverbindungen als Precursoren zur Gewinnung von Sn/M-Mischoxiden ($M = \text{Heteroatom}$) zu nutzen, wie es bereits bei analogen Pb/Zr-Alkoxiden des Typs $Pb_3ZrO(OtBu)_8$ gezeigt werden konnte [15]. Heteronukleare Mischoxide werden bereits weit verbreitet in technischen Prozessen eingesetzt. Bei den zinnhaltigen Mischoxiden spielen die elektronischen bzw. elektrooptischen Eigenschaften eine besondere Rolle [16] Ihre Darstellung erfolgt bisher über Sol-Gel-Verfahren [17, 18], MOCVD-Verfahren [19, 20], gemeinsame Fällung [21, 22] oder mechano-chemische Methoden [15, 23, 24].

Bei der thermischen Zersetzung heteronuklearer Organozinnoxide sollten Oxidgemische verbleiben, die im Hinblick auf ihre katalytische Aktivität, ihre speziellen elektrischen Eigenschaften sowie auf eine Kombination beider [25] untersucht werden können. Bisher sind Systeme für die NO-Reduktion - mit Zeoliten des Typs Sn-ZSM5 [26], zur Kohlenwasserstoffoxidation - durch Oxide der Zusammensetzung $V_xSn_{x-1}O_2$ [27] und zur selektiven Alkylierung von Phenolen - durch Sn/Re/Ce/O-Phasen [28] bekannt.

Bezüglich der thermischen Zersetzung heteroatomsubstituierter Organozinnnoxoverbindungen wurde häufig die Dotierung von TiO_2 durch Sn^{4+} untersucht, welche einen Einfluss auf die elektronische und photokatalytische Aktivität [29] zeigt. Anwendungen hierfür ergeben sich in der Luft- und Wasseraufbereitung [30, 31, 32, 33].

1.2 Strukturchemie der Organozinnverbindungen

In der Koordinationschemie des Zinns ist die Möglichkeit der Ausbildung unterschiedlicher Koordinationszahlen, die von zwei bis zwölf reichen, strukturell besonders interessant. Vor allem Sn(II)-Verbindungen zeigen hierbei ein sehr breites Spektrum. So enthält

$\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [34] zweifach koordiniertes Zinn und in $\text{Cp}_2\text{Sn}(\text{TMEDA})$ [35] liegt eine zwölfwache Koordination vor.

In $\text{Sn}(\text{IV})$ -Verbindungen des Typs $\text{R}_{4-n}\text{SnX}_n$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl; X} = \text{Halogen, OR, SR, etc.}$) liegt am häufigsten eine vier-, fünf- oder sechsfache Koordination vor. Dabei ergeben sich als Koordinationspolyeder das Tetraeder, die trigonale Bipyramide und das Oktaeder (Abb. 1).

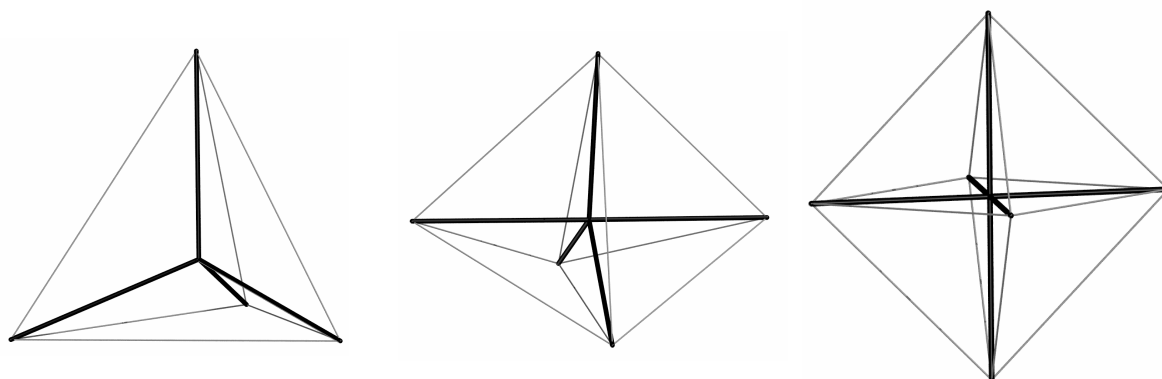


Abb. 1. Koordinationspolyeder für vier-, fünf- und sechsfach koordiniertes Zinn

Tetraedrisch koordiniertes Zinn ist hauptsächlich bei den monomeren Verbindungen des Typs R_4Sn , wie beispielsweise Me_4Sn [36] und Ph_4Sn [37] zu finden. Triorganozinnverbindungen des Typs R_3SnX zeigen dagegen bereits eine starke Tendenz zur intermolekularen Aggregation, wenn die Organogruppen R nicht zu sperrig sind und X gute Donoreigenschaften besitzt. So bildet Ph_3SnCl [38] isolierte Einheiten, wohingegen Me_3SnCl [39] und Ph_3SnF [40] als Kettenpolymere vorliegen.

Mono- und Diorganozinnverbindungen der Zusammensetzung RSnX_3 und R_2SnX_2 liegen fast ausschließlich als Polymere oder Cluster vor. Die Verknüpfung der RSnX_3 bzw. R_2SnX_2 -Einheiten kann dabei über elektrostatische Wechselwirkungen, van-der-Waals-Kräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{X} = \text{OH}$) erfolgen [41].

Betrachtet man speziell die Strukturen der bekannten Ph_3Sn -substituierten Oxoanionen so können sowohl monomere Verbindungen z. B. $[(\text{Ph}_3\text{SnCl})_2 \cdot \text{EtOPO}_2]\{\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{Et}\}$ [42], $[(\text{Ph}_3\text{SnCl})_2\{\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2(\text{O})\text{AsPh}_2\}]$ [43], Mehrkernverbindungen z. B. $[(\text{Ph}_2\text{PO}_4(\text{Ph}_3\text{Sn}))]$ [44], $[\text{Ph}_3\text{SnOP}(\text{O})(\text{OMe})(\text{Me})]$ [45] wie auch polymere Substanzen z. B. $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ [46], $[(\text{Ph}_3\text{SnO})\text{PhSeO}_2]$ [47] beobachtet werden.

1.3 Darstellung von heteronuklearen Organozinnnoxoverbindungen

Zur Darstellung von Organozinnverbindungen mit einer Sn–O–M-Einheit stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Ein Weg ist hierbei die gezielte Substitution an Organozinn-oxiden, -hydroxiden oder -alkoxiden. Andererseits ist es auch denkbar, die Sn–O-Bindung während der Reaktion auszubilden. In Laufe der eigenen Untersuchungen sollten vor allem zwei Reaktionsrouten eingeschlagen werden:

1) Umsetzung von Ph_3SnOH und $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$

Der erste Weg sollte über die Umsetzung von Ph_3SnOH oder $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ verlaufen. Speziell Ph_3SnOH , welches mit Basen (Gl. 1) und Säuren (Gl. 2) reagieren kann, sollte in einer Vielzahl von Untersuchungen als bevorzugter Ausgangsstoff eingesetzt werden.



1a) Umsetzungen im sauren Medium

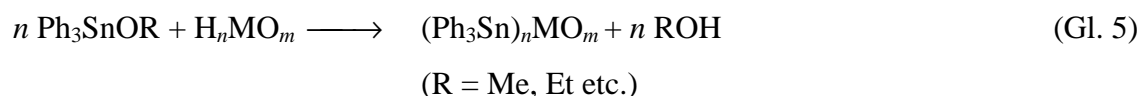
Ph_3SnOH lässt sich im sauren Milieu von Oxosäuren unter Wasserabspaltung zu den gewünschten Zielverbindungen nach Gl. 3 umsetzen. Beim Einsatz von $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ kommt es zunächst zu einer Hydrolyse die zu Ph_3SnOH führt (Gl. 4), das anschließend gemäß Gl. 3 weiterreagiert.



Beispielsweise ließen sich auf diesem Wege Ph_3SnOH mit H_2SeO_4 zu $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_4]$ [48] und mit H_2SO_4 zu $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ [46] umsetzen.

Im wasserfreien Medium spielen Triphenylzinnalkoxide eine wichtige Rolle als Ausgangssubstanzen, da sie ebenfalls für die Umsetzung mit Oxosäuren genutzt werden

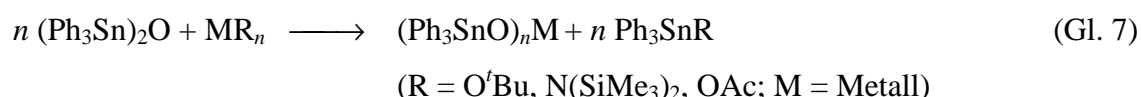
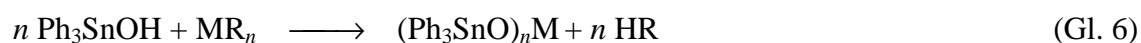
können (Gl. 5). Sie sind im Allgemeinen reaktiver als Ph_3SnOH , neigen aber selbst zur Hydrolyse.



1b) Umsetzung von Ph_3SnOH im basischen Medium

Ein weiterer Weg zur Umsetzung von Ph_3SnOH beruht auf der Deprotonierung der OH-Gruppe. Dies kann durch den Einsatz von Organometallverbindungen wie z. B. Alkoxiden, Amiden und Carboxylaten erfolgen (Gl. 6).

Auch ist an die entsprechende Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ zu denken (Gl. 7). Hierbei muss aber anstelle einer O–H-Bindung eine Sn–O-Bindung gespalten werden.



Die Umsetzungen von Ph_3SnOH und $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ mit basischen Reagenzien sind in der Literatur ebenso beschrieben wie die entsprechenden Umsetzungen mit protischen Reagenzien.

Beispielsweise konnte bereits in den 1960er Jahren über die Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ mit LiBu zu Ph_3SnOLi , welches einen interessanten Synthesebaustein darstellt, berichtet werden [49]. Ph_3SnOLi wurde aber nicht isoliert, sondern direkt in Lösung weiterverarbeitet, wobei eine kristallographische Charakterisierung ausblieb.

Allerdings gelang es 1994 OLIVER et al. ausgehend von Me_3Al und $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OSnPh}_3)]_2$ zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren [50].

1960 setzte COHEN Ph_3SnOH mit $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ um, wobei $[(\text{Ph}_3\text{SnO})_4\text{Ti}]$ als ein weißes Pulver isoliert wurde. Auch hier wurde keine strukturelle Charakterisierung vorgenommen [51].

Hingegen sind analoge Silicium- und Germaniumverbindungen beschrieben. So konnte im Jahr 2000 über die Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{MO})_4\text{Ti}$ aus $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ und Ph_3MOH (M = Si, Ge) berichtet werden [52]. In beiden Verbindungen ist das zentrale Ti-Atom von vier Ph_3MO -Gruppen umgeben.

Ferner wurde über die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ mit Ph_3SnOH zu $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{Ph}_3\text{SnOH})]_2$ berichtet. Es stellte sich heraus, dass es nicht zur Abspaltung der acac-Gruppen kommt, sondern eine Adduktbildung beobachtet wird [53].

Umsetzungen physiologisch relevanter Moleküle mit R_3MOH ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$) konnten ebenfalls untersucht werden. So wurden bereits 1983 verschiedene Triorganozinn- und Triorganoblei-substituierte Aminosäurederivate hergestellt und NMR- bzw. IR-spektroskopisch untersucht [54].

2) Umsetzung von Ph_3SnCl

Der zweite Reaktionsweg beruht auf der Umsetzung von Triorganozinnhalogeniden. Die meisten in der Literatur bekannten Synthesen für Organozinnnoxoverbindungen erfolgten durch Umsetzung von Organozinnhalogeniden mit Salzen von Oxoanionen oder den entsprechenden Säuren (Gl. 8).



Im wässrigen Medium werden die Alkali- oder Ammoniumsalze der MO_m^{n-} -Einheit eingesetzt. In organischen Lösungsmitteln können beispielsweise die entsprechenden Tetraalkylammoniumverbindungen genutzt werden.

Die Bildung von polymeren oder monomeren Strukturen ist dabei wieder speziell von der Organosubstitution am Zinn abhängig.

Die Darstellung von Verbindungen des Typs $(\text{R}_3\text{Sn})_x\text{MO}_y$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{M} = \text{V}$ [3, 55], Cr , Mo , W [56], Tc [57], Re [58]) unter Einsatz von Triorganozinnhalogeniden, wurde in der Literatur beschrieben.

Obwohl die Synthesewege zu den heterobimetallischen Oxoverbindungen nicht besonders schwierig erscheinen, konnten bisher nur wenige derartige Verbindungen strukturell charakterisiert werden. Ursache können ablaufende Nebenreaktionen sein, bei denen verschiedene Produkte entstehen können, die die Isolierung der Zielverbindungen erschweren [59, 60]. Außerdem liegen häufig komplizierte Struktur motive vor, deren Aufklärung meist von der Einkristallstrukturanalyse abhängt. NMR-Untersuchungen können bei der Strukturaufklärung nur hilfreich sein, wenn die Substanz ausreichend gut löslich ist und eindeutige Kopplungsmuster zu den NMR-aktiven Nachbarkernen messbar sind.

2. Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung sauerstoffverbrückter Organozinnverbindungen, in denen R_3Sn - und R_2Sn -Einheiten ($R = Ph, Bz$) mit Bausteinen des Typs EO_n^{m-} ($E = z. B. P, As, Se, Te$) zu molekularen oder supramolekularen Strukturen verknüpft sind. Des Weiteren wird über die Umsetzungen von Ph_3SnOH mit Silylamiden ($Pb[N(SiMe_3)_2]_2$, $Co[N(SiMe_3)_2]_2$ und Alkoxiden (z. B. $Ti(O^iPr)_4$, $V(O)(O^iPr)_3$) berichtet, wobei molekulare Strukturen als auch heterobimetallische Oxocluster gebildet werden. Die strukturelle Charakterisierung erfolgt dabei über die Kristallstrukturanalyse, IR- und NMR-Spektroskopie.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Umsetzungen von R_3SnCl mit Oxoanionen

Der am häufigsten beschriebene Weg zur Darstellung von R_3SnO -substituierten Verbindungen verläuft über die Umsetzung von R_3SnX ($X = \text{Halogen}$) mit den Alkalisalzen verschiedener Oxoanionen. Dabei kommt es unter Abspaltung von X^- zur Bildung von $R_3Sn-O-M$ -Struktureinheiten ($M = \text{z. B. P, V, Mo etc.}$). Den Schwerpunkt der im Folgenden beschriebenen Umsetzungen bilden die Reaktionen von R_3SnCl ($R = \text{Ph, Bz}$) mit PO_4^{3-} , VO_4^{3-} und MoO_4^{2-} .

3.1.1 Die Umsetzung von Ph_3SnCl mit Na_3VO_4

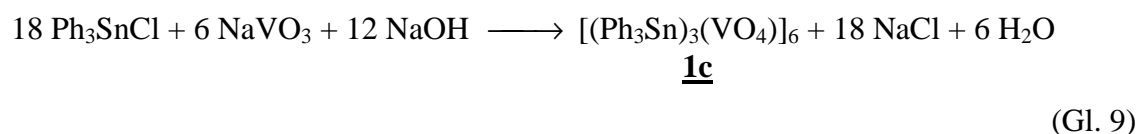
Wie in vorausgegangenen Untersuchungen [61] gezeigt werden konnte, reagiert Natriumorthovanadat mit Triphenylzinnchlorid in einem Wasser-Dichlormethan-Gemisch zu Triphenylzinnorthovanadat ($(Ph_3Sn)_3VO_4$ (**1**)), das als ein weißes, luftstabiles Pulver isoliert werden kann.

Bei der Kristallisation von **1** aus DMF bildet sich ein Solvat $[(Ph_3Sn)_3VO_4 \cdot DMF]$ (**1a**) [55]. **1a** liegt als Kettenpolymer vor, wobei ein Strang aus VO_4^{3-} -Anionen und Ph_3Sn^+ -Kationen gebildet wird. An den Vanadateinheiten befinden sich weiterhin je zwei terminale Ph_3Sn -Gruppen, von denen eine durch ein DMF-Lösungsmittelmolekül koordiniert wird. Hieraus ergibt sich eine Kette bestehend aus alternierend angeordneten C_3SnO_2 -Bipyramiden und VO_4 -Tetraedern, die über gemeinsame Ecken verknüpft sind. Zusätzlich sind die VO_4 -Tetraeder terminal mit einer C_3SnO_2 -Bipyramide und einem C_3SnO -Tetraeder verknüpft. Da die Löslichkeit von **1** im Lauf von Tagen abnimmt und es nur frisch synthetisiert in den gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist, liegt die Vermutung nahe, dass anfangs in Lösung kleinere, molekulare Einheiten vorliegen. Auch dies konnte schon durch ein einzelnes Ergebnis bestätigt werden [61]. So wurde neben der polymeren Kettenstruktur eine zyklische Modifikation nachgewiesen. Hierbei handelt es sich um das Oktamer $[(Ph_3Sn)_3VO_4]_8$ (**1b**), bei dem ein Ring aus jeweils acht alternierend angeordneten VO_4 -

Tetraedern und C_3SnO_2 -Bipyramiden gebildet wird. Jeder VO_4 -Tetraeder ist wiederum von zwei terminalen C_3SnO -Tetraedern koordiniert. Allerdings konnten bei der kristallographischen Strukturaufklärung von **1b**, aufgrund mangelnder Kristallqualität, lediglich die Positionen der Schweratome (Sn, V, O, C) des oligomeren Gerüsts gesichert werden. Um die Ringstruktur von **1b** noch eingehender zu charakterisieren, sollten weitere Untersuchungen folgen.

In den vorangegangenen Experimenten im Reagenzglasmaßstab konnten nur geringe Mengen an **1b** synthetisiert werden. Daher sollten Umsetzungen von Ph_3SnCl in Dichlormethan mit wässriger Na_3VO_4 -Lösung im Molverhältnis 3:1 folgen. Nach 6-stündiger Reaktion bei Raumtemperatur wurde das organische Lösungsmittel abdestilliert, der verbleibende Rückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Substanz konnte in den gängigen organischen Lösungsmitteln (außer Alkanen), zumindest in geringen Mengen, gelöst werden, und fällt nach einiger Zeit oder beim Abkühlen als weißes Pulver aus.

In den beschriebenen Versuchen **1b** zu reproduzieren, wurde das Hexamer $[(Ph_3Sn)_3(VO_4)]_6$ (**1c**) isoliert und strukturell charakterisiert (Gl. 9).



Das IR-Spektrum von **1c** ist identisch mit dem von **1b** und ähnelt auch dem von **1a**, wenn man von den Banden des DMF-Moleküls absieht. Die intensivste Bande befindet sich bei 852 cm^{-1} und kann der asymmetrischen VO-Valenzschwingung der VO_4 -Gruppe zugeordnet werden (**1a** = 837 cm^{-1}). Geht man bei der VO_4 -Einheit von einer lokalen C_{2v} Symmetrie aus, sollten theoretisch drei Banden sichtbar sein, die im IR-Spektrum von **1c** aber nicht aufgelöst werden, sondern zu einer breiten Bande verschmelzen. Die typischen Banden für die CH-Deformationsschwingungen der Phenylgruppen liegen bei 694 cm^{-1} und 726 cm^{-1} und die SnC-Valenzschwingung der Ph_3Sn -Gruppe ist bei 449 cm^{-1} gut zu erkennen (**1a** = $727, 695, 452\text{ cm}^{-1}$).

3.1.2 Die Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{VO}_4)]_6 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_6$ (**1c**)

Blassgelbe Kristalle von **1c** erhält man nach einigen Tagen aus einer gesättigten Lösung von $(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{VO}_4)$ in Benzol. Aufgrund fehlgeordneter Phenylgruppen konnte die Struktur von **1c** nur bis zu einem R1-Wert von 6,96 % (wR2 = 16,79 %) verfeinert werden. Bei der Strukturverfeinerung war es nicht möglich, die Positionen der Wasserstoffatome zu bestimmen, jedoch konnten alle übrigen Atome (C, O, V, Sn) lokalisiert werden.

1c kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Dabei wird ein 24-gliedriger Ring aus 6 Vanadium-, 12 Sauerstoff- und 6 Zinnatomen gebildet. Der Ringdurchmesser beträgt für gegenüberliegende V-Atome ca. 15,1 Å und für gegenüberliegende Sn-Atome ca. 12,7 Å.

In **1c** befinden sich die Ph_3Sn -Gruppen sowohl in terminalen, als auch verbrückenden Einheiten (Abb. 2). Man erkennt den gewellten, zentrosymmetrischen Sechsring, in welchem die praktisch linearen O–Sn–O-Gruppen die Seiten und die V-Atome die Eckpunkte bilden.

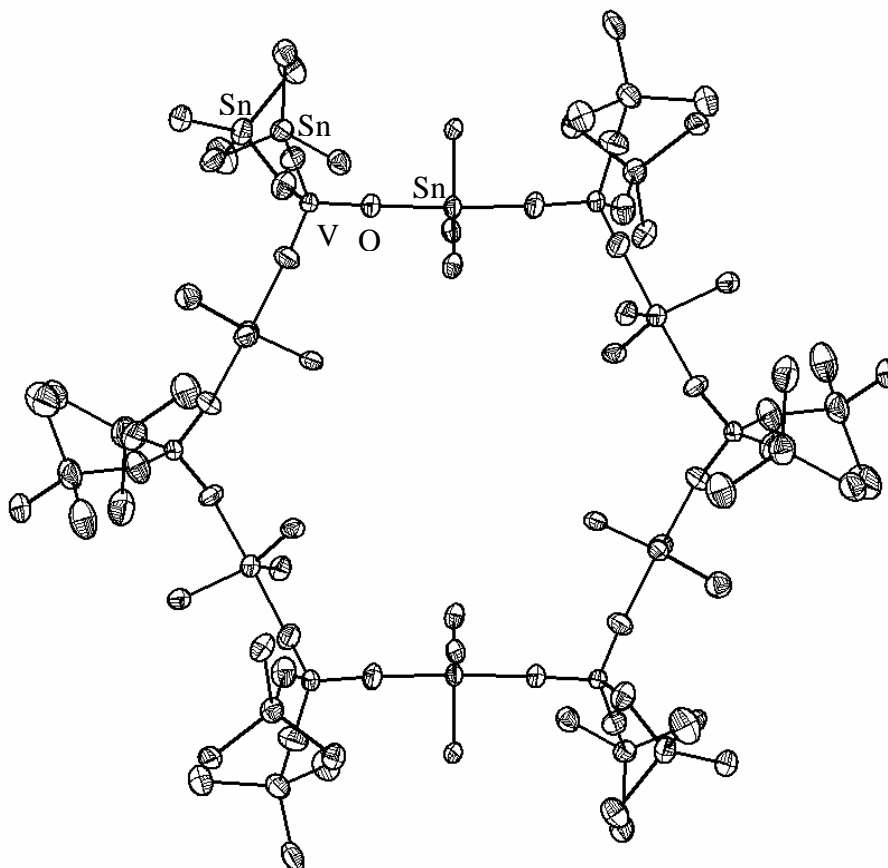


Abb. 2. Molekülstruktur von **1c** mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %; nur *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen dargestellt)

Bei alleiniger Betrachtung der Vanadiumatome, findet man einen Sechsring in einer Sesselkonformation mit entsprechend alternierenden Torsionswinkeln für die V-Atome von $\pm 16,8(1)^\circ$. Ein gleichartig strukturierter Sechsring wird auch aus den Zinnatomen der verbrückenden Segmente aufgebaut, wobei die Torsionswinkel hier $\pm 25,5(4)^\circ$ betragen.

Im Polyedermodell lässt sich die Ringstruktur von **1c** auf der Basis eckenverknüpfter VO_4 -Tetraeder und C_3SnO_2 -Bipyramiden beschreiben. Zusätzlich sind die VO_4 -Tetraeder in der Peripherie mit zwei terminalen Ph_3SnO -Tetraedern verknüpft. Die C_3SnO_2 -Bipyramiden zeigen nur eine geringfügige Abweichung von der idealen Geometrie. Eine gleichmäßige Ausrichtung der Phenylgruppen (z. B. eine Propelleranordnung) ist dabei allerdings nicht zu beobachten.

Da in **1c** sowohl verbrückende als auch terminale Ph_3Sn -Gruppen vorliegen, gibt es zwei Arten von Zinn-Sauerstoff- bzw. Vanadium-Sauerstoffabständen. Für die terminalen Gruppen liegen die Sn-O-Abstände zwischen $1,975(5) \text{ \AA}$ und $1,997(5) \text{ \AA}$; die V-O-Abstände zwischen $1,722(5) \text{ \AA}$ und $1,751(5) \text{ \AA}$. In den verbrückenden Segmenten betragen die Sn-O-Abstände $2,195(4) \text{ \AA}$ - $2,236(5) \text{ \AA}$ und die V-O-Abstände $1,6336(5) \text{ \AA}$ - $1,662(4) \text{ \AA}$. Diese Werte entsprechen denen, die für **1a** und **1b** bestimmt wurden. Es werden die kurzen Sn-O-Bindungen in den terminalen Gruppen und die längeren Sn-O-Bindungen entlang der Kette gefunden. Der umgekehrte Fall wird für die V-O-Bindungen realisiert.

Im Kettenstrang werden annähernd lineare O-Sn-O-Einheiten mit Winkeln von $176,5(2)^\circ$ bis $177,6(2)^\circ$ beobachtet. Die O-Sn-C-Winkel betragen $87,8(2)^\circ$ - $92,5(2)^\circ$ und die drei C-Sn-C-Winkel ergänzen jeweils zu 360° . Dies zeigt, dass sich die Zinnatome der verbrückenden Gruppen in einer Ebene befinden, welche durch die drei *ipso*-Kohlenstoffatome aufgespannt wird.

Die terminalen Sn-Atome der Ph_3SnO -Gruppen zeigen eine verzerrt tetraedrische Umgebung mit O-Sn-C-Winkel von $97,8(3)^\circ$ - $112,3(3)^\circ$.

Die O-V-O-Winkel liegen sowohl für die verbrückenden als auch für die terminalen Bindungen zwischen $106,9(3)^\circ$ und $111,3(4)^\circ$ und somit im Bereich der idealen Tetraederwinkel. Für die V- und die verbrückenden Sn-Atome variieren also die O-M-O-Winkel nur schwach untereinander.

Dagegen liegen die V-O-Sn-Winkel in den verbrückenden Segmenten zwischen $149,2(3)^\circ$ und $176,5(4)^\circ$ bzw. in den terminalen zwischen $140,0(4)^\circ$ und $157,2(4)^\circ$. Man erkennt also eine deutliche Flexibilität der Sn-O-V-Winkel.

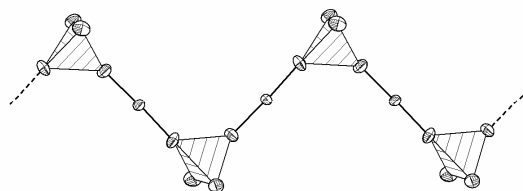
Die Ringbildung kann aber weder durch die Flexibilität der V-O-Sn-Winkel, noch durch

unterschiedliche Bindungsgeometrien, welche in Tab. 1 zusammengefasst sind, erklärt werden.

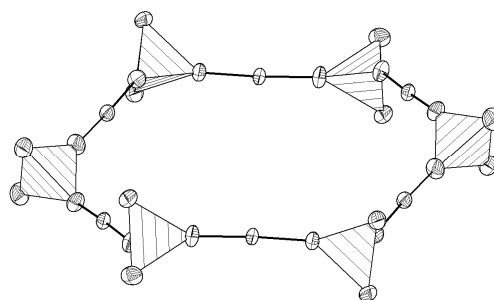
Tab. 1. Vergleich von Bindungswinkeln [°] in **1a** und **1c**

Segment	Bindungswinkel	
	Kettenpolymer (1a)	Ringstruktur (1c)
O–Sn–O(verbr.)	171,3(2)	176,4(2) - 177,6(2)
O–V–O(verbr.)	110,6(2)	107,7(3) - 111,3(4)
O–V–O(term.)	108,7(2)	106,9(3) - 109,4(3)
Sn–O–V(verbr.)	163,9(3) - 173,2(3)	149,2(3) - 176,5(4)
Sn–O–V(term.)	150,4(2) - 158,3(3)	140,0(4) - 157,2(4)

Allein durch die Drehung der VO₄-Gruppen wird die Richtung der Kettenbildung gesteuert. In Abb. 3 sind die Ausrichtungen der Tetraeder in der Ketten- sowie der Ringstruktur gegenübergestellt.



Strukturausschnitt von **1a**



Ringstruktur von **1c**

Abb. 3. Ausrichtung der VO₄-Tetraeder in **1a** und **1c** (O- und Sn-Atome mit Schwingungs-ellipsoiden; Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

Sind die terminalen Gruppen entlang der Kette immer auf der gleichen Seite so wird eine Ringstruktur gebildet, die den Strukturen der Cyclosilicate K₄SrSi₃O₉ [62] und Ca₃Y₂(Si₃O₉)₂ [63] ähnelt.

Folgt man beispielsweise der Ringstruktur im Uhrzeigersinn findet man die terminalen Gruppen stets auf der Außenseite des Rings. Auch an den V–V–V–V-Torsionswinkeln können

die unterschiedlichen Verknüpfungsmuster verdeutlicht werden, wenn man die Struktur auf die V-Atome reduziert. Im idealisierten Fall einer planaren Kettenstruktur sollten sie 180° betragen und in einer planaren Ringstruktur bei 0° liegen.

Somit ist das Tris(triphenylzinn)-orthovanadat eine Modells substanz in Bezug auf eine Ring- bzw. Kettenbildung und die damit verbundene Oligomer- bzw. Polymerstruktur.

3.1.3 Die Umsetzung von Bz_3SnCl mit Na_3VO_4 und Na_2MoO_4

Da für **1** sowohl Ring- als auch polymere Kettenstrukturen gefunden wurden und die analoge Mesitylverbindung $[(\text{Mes}_3\text{Sn})_3\text{VO}_4]$ [61] als Monomer vorliegt, sollte mehr über den Einfluss der Organylsubstituenten auf die Struktur von Organozinnvanadaten herausgefunden werden. Parallel zu diesen Untersuchungen wurden weitere Oxometallate, wie beispielsweise das WO_4^{2-} - oder das MoO_4^{2-} -Ion, untersucht. Hierbei ließen sich zwei Tribenzylzinn-derivate isolieren.

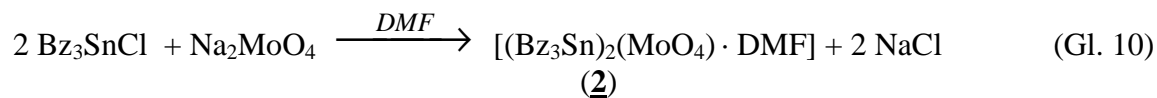
Analog zur Synthese von **1a** und **1c** wurde Tribenzylzinnchlorid mit Natriumorthovanadat umgesetzt. Als Produkt erhält man hierbei einen weißen, schwerlöslichen Feststoff, welcher im IR-Spektrum die zu erwartende intensive Bande für die Valenzschwingung der VO_4 -Einheit bei 820 cm^{-1} zeigt. Diese ist im Vergleich mit **1c** geringfügig zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Die CH-Deformationsschwingungen bei 725 und 694 cm^{-1} sowie die SnC-Valenzschwingung bei 453 cm^{-1} liegen im gleichen Bereich wie in **1c**. Auch die Elementaranalyse (Tab. 2) spricht für das zu erwartende $[(\text{Bz}_3\text{Sn})_3\text{VO}_4]$. Leider war es nicht möglich diese Verbindung zu kristallisieren und somit eine genaue Strukturaufklärung durchzuführen.

Tab. 2. Elementaranalysen von $[(\text{Bz}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (**2**) und $[(\text{Bz}_3\text{Sn})_3\text{VO}_4]$

	$[(\text{Bz}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (2)	$[(\text{Bz}_3\text{Sn})_3\text{VO}_4]$
C : ber. (gef.)	53,13 (53,18)	58,63 (55,60)
H : ber. (gef.)	5,85 (5,91)	4,92 (5,79)
N : ber. (gef.)	1,38 (1,70)	-

Bei einer zweiten Umsetzung von Bz_3SnCl mit Na_2MoO_4 in einem DMF-Wasser-Gemisch konnte $[(\text{Bz}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_6 \cdot \text{DMF}]$ (**2**) als weißes Pulver nach Gl. 10 synthetisiert werden.

Allerdings konnten von **2** nur einige Kristalle mit einem Zersetzungspunkt von 115 °C, durch Überschichtung einer wässrigen Natriummolybdatlösung mit einer Lösung von Tribenzylzinnchlorid in DMF, gewonnen werden.



Es galt nun herauszufinden, ob **2** entsprechend [$(^n\text{Bu}_4\text{N})\{(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2\}$] [4] polymer oder wie $[(\text{Mes}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$ [5] bzw. $[(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{MoO}_4(\text{PPh}_3)]$ [64] monomer vorliegt.

Im IR-Spektrum von **2** befinden sich neben der intensivsten Bande bei 824 cm^{-1} weitere, separierte Banden bei 879, 797, 755, 719, 695 und 626 cm^{-1} . Diese intensiven Banden im Bereich von $700 - 900 \text{ cm}^{-1}$ sind ein charakteristisches Merkmal der Valenzschwingungen von MoO_4 -Anionen [56]. Das Auftreten von mehreren Banden in diesem Bereich ist ein Indiz dafür, dass die lokale Symmetrie der MoO_4 -Gruppen von T_d abweicht. Im Fall der T_d -Symmetrie sind zwei Banden (ν_{as} , δ_{as}) zu beobachten. Die $\delta_{\text{as}}(\text{MoO})$ wäre hier bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen ($200 - 400 \text{ cm}^{-1}$) zu finden als die $\nu_{\text{as}}(\text{MoO})$ ($600 - 900 \text{ cm}^{-1}$). Diese Beobachtungen deuten also darauf hin, dass **2** als Kettenpolymer mit zwei unterschiedlichen Substituenten an der MoO_4 -Einheit vorliegt und man so theoretisch eine lokale C_s -Symmetrie erhält, wobei mit vier aktiven IR-Banden zu rechnen ist. Dies steht auch in guter Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum von **2**, jedoch ist eine genaue Zuordnung der Banden aufgrund von Überlappung mit den CH-Valenzschwingungen der Phenylgruppen nicht möglich.

Weiterhin lässt sich die Bande bei 450 cm^{-1} einer SnC-Valenzschwingung zuordnen und bei 2923 cm^{-1} wird eine Bande beobachtet, die den aliphatischen CH_2 -Valenzschwingungen zuzuschreiben ist. Die CO-Valenzschwingung des DMF-Moleküls befindet sich bei 1646 cm^{-1} . Sie ist im Vergleich zum freien DMF ($\nu_{\text{CO}} 1687 \text{ cm}^{-1}$) zu deutlich kleineren Wellenzahlen verschoben, was einer Schwächung der C–O-Bindung entspricht.

NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten aufgrund der zu geringen Löslichkeit von **2** nicht durchgeführt werden. Allerdings ließ sich der Aufbau von **2** durch eine Kristallstrukturanalyse aufklären.

3.1.4 Die Struktur von $[(\text{Bz}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}] (\underline{2})$

2 kristallisiert beim Überschichten einer wässrigen Na_2MoO_4 -Lösung mit Bz_3SnCl in DMF in Form rhombischer Kristalle in der Raumgruppe $F2dd$ mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die Struktur von 2 entspricht einer Kette, in der Ph_3Sn -Einheiten und MoO_4 -Gruppen zu einem Strang vernetzt sind. Zusätzlich ist ein O-Atom der MoO_4 -Einheit an eine terminale $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{DMF})$ -Gruppe gebunden und das vierte O-Atom verbleibt unkoordiniert (Abb. 4a).

Wie das Polyedermodell in Abb. 4 zeigt, werden in 2 MoO_4 -Tetraeder durch C_3SnO_2 -Bipyramiden zu einem Strang miteinander verbunden, wobei jedes MoO_4 -Tetraeder wiederum mit einer peripheren C_3SnO_2 -Bipyramide verknüpft ist und dabei eine Ecke des MoO_4 -Tetraeders unkoordiniert verbleibt.

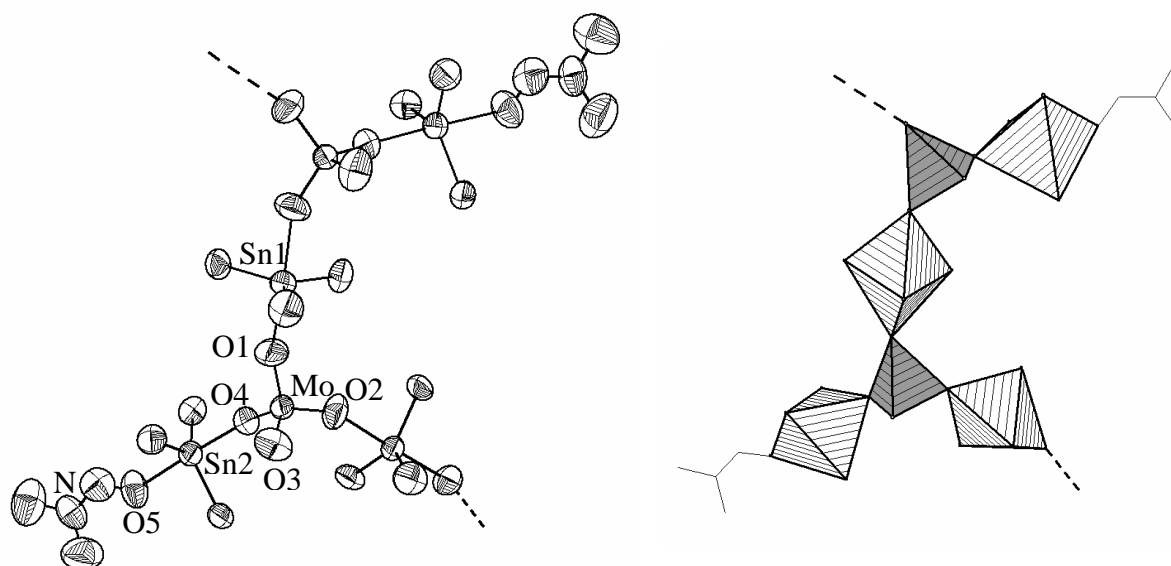


Abb. 4. Strukturausschnitt von 2

- mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %, ohne Phenylgruppen);
- Polyedermodell

In 2 sind die Mo-Atome und Sn-Atome der Kette praktisch coplanar angeordnet. Mit Blickrichtung entlang der Kettenachse erkennt man, dass die terminalen Ph_3Sn -Gruppen abwechselnd ober- und unterhalb der Kettenebene, welche aus den Mo- und verbrückenden Sn-Atomen aufgespannt wird, angeordnet sind.

Die Anordnung der einzelnen Stränge führt zur Ausbildung von Hohlräumen bzw. Kanälen. Wie in Abb. 5 dargestellt ist, verlaufen die Zickzack-Ketten jeweils parallel zur a-b-Flächendiagonalen in Richtung [110] bzw. [-110].

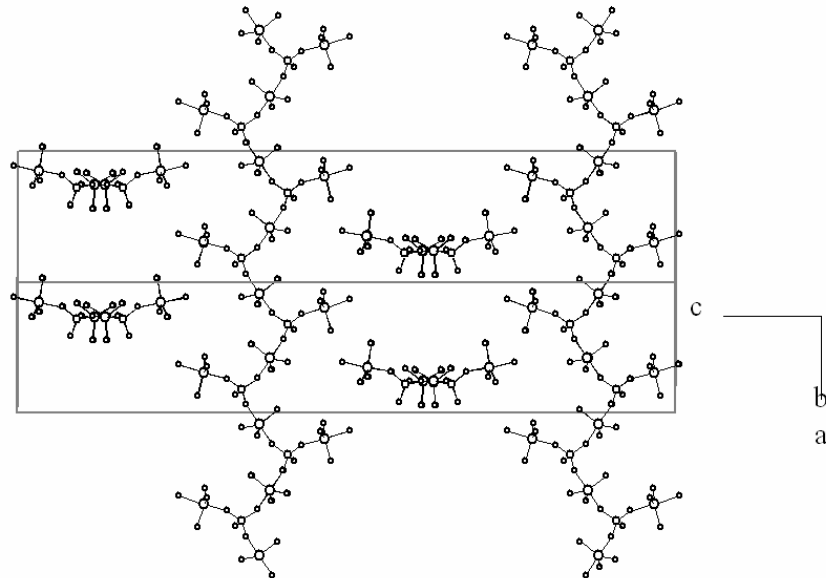


Abb. 5. Elementarzelle und Strukturausschnitt von 2 mit Blick in Richtung der ab-Flächendiagonalen (Darstellung ohne Phenylgruppen)

Hierbei bildet sich in a-Richtung ein Hohlräummotiv (Abb. 6), welches den erforderlichen Platz für die Benzylgruppen zur Verfügung stellt.

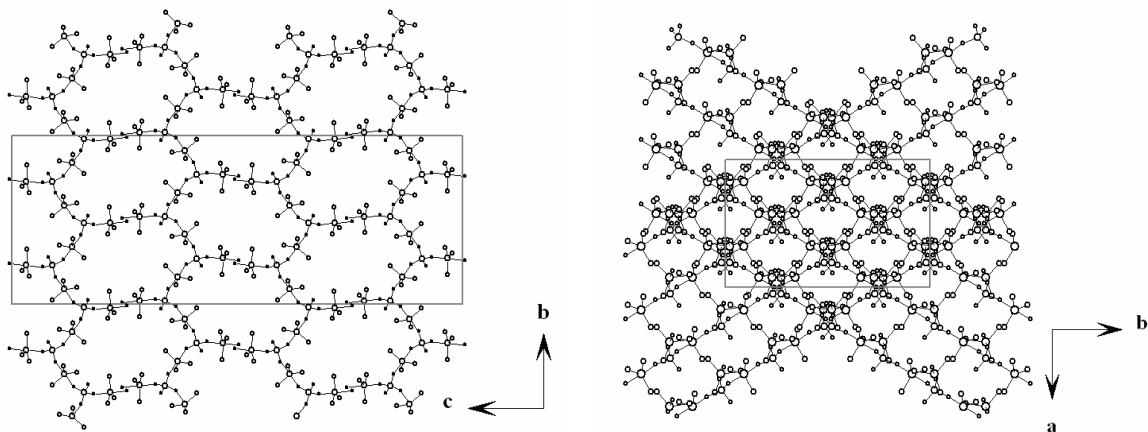


Abb. 6. Ausschnitt aus der Struktur von 2 mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a- bzw. c-Achse

In 2 betragen die Mo–O-Abstände entlang der Kette 1,718(4) Å bzw. 1,735(5) Å und zur

terminalen Bz_3SnO -Gruppe 1,764(5) Å (Abb. 4). Das unkoordinierte, terminale Sauerstoffatom ist mit einem Mo–O-Abstand von 1,682(6) Å deutlich kürzer gebunden.

Die Sn–O-Abstände entlang der Kette betragen 2,230(5) Å und 2,260(5) Å. Für die terminale Gruppe beträgt der Sn–O-Abstand 2,168(5) Å und zum koordinierenden DMF-Molekül 2,342(7) Å.

Die Sn–C-Abstände liegen in der terminale Einheit zwischen 2,155(8) Å und 2,171(8) Å und sind somit genauso lang wie in den verbrückenden Gruppen in denen man Bindungslängen zwischen 2,143(8) Å und 2,156(6) Å findet.

In $[\{\text{Bz}_{10}(\text{SnO}_3)(\text{SnOH})_2\}\text{HPO}_4]$ [65], welches in einer Ringstruktur mit verbrückenden, trigonal-bipyramidal koordinierten C_2SnO_3 -Gruppen vorliegt, finden sich mit 2,11(1) - 2,163(8) Å gleich lange Sn–C-Bindungen wie in 2.

Auch das Bz_3SnOH bildet eine Kettenstruktur mit Sn–C-Abständen zwischen 2,154(5) und 2,172(6) Å und Sn–O-Bindungslängen zwischen 2,191(4) und 2,283(5), welche in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten von 2 stehen [66].

In den MoO_4 -Gruppen betragen die O–Mo–O-Winkel $108,9(3)^\circ$ - $110,0(3)^\circ$ und liegen somit im Bereich der Tetraederwinkel. Entlang der Kette werden O–Sn–O-Winkel von $177,3(2)^\circ$ gemessen. Die O–Sn–C-Winkel liegen zwischen $88,3(3)^\circ$ und $91,4(3)^\circ$. Die C–Sn–C-Winkel betragen $122,9(3)^\circ$, $118,5(3)^\circ$ bzw. $118,5(3)^\circ$ und ergänzen damit zu 360° , woran die trigonal-bipyramidale Umgebung der verbrückenden Sn-Atome deutlich zum Ausdruck kommt.

Ähnliche Koordinationsverhältnisse finden sich auch in der terminalen Ph_3SnO -Gruppe. Der O–Sn–O-Winkel ist mit $177,2(2)^\circ$ nahezu linear, die O–Sn–C-Winkel liegen zwischen $89,5(3)^\circ$ bzw. $94,4(2)^\circ$ und die C–Sn–C-Winkel ergänzen mit $123,0(3)^\circ$, $121,0(3)^\circ$ und $115,9(3)^\circ$ ebenfalls zu 360° .

Bei der Betrachtung der CH_2 -Gruppe der Bz_3Sn -Einheiten lassen sich unterschiedliche Sn–C–C-Winkel in terminaler bzw. verbrückender Position feststellen. So liegen die Winkel in den verbrückenden Einheiten mit $113,6(1)^\circ$ - $114,4(2)^\circ$ enger beieinander als in den terminalen Positionen mit Werten zwischen $111,1(1)^\circ$ - $119,0(1)^\circ$. In den terminalen Positionen wird eine ungleichmäßige Ausrichtung der C_6 -Ringe festgestellt, was durch Koordination des Lösungsmittels erklärt werden kann. Man misst dabei O–Sn–C–C-Torsionswinkel von $64,7(2)^\circ$, $-173,2(2)^\circ$ und $-103,9(2)^\circ$ für die terminale Gruppe und $82,5(2)^\circ$, $86,2(2)^\circ$ und $87,2(2)^\circ$ für die verbrückende Gruppe. Neben diesen sehr ähnlichen Torsionswinkeln in der verbrückenden Einheit wird weiterhin eine propellerförmige Ausrichtung der Phenylgruppen beobachtet (Abb. 7).

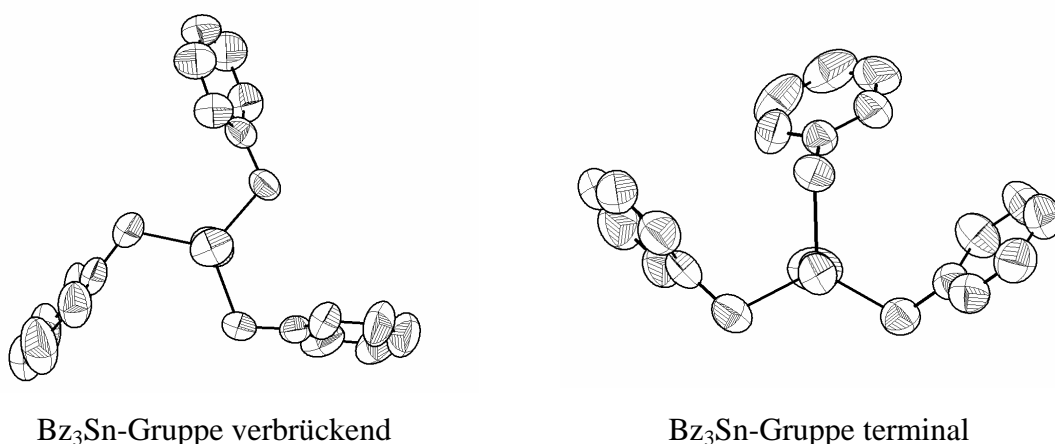


Abb. 7. Ausrichtung der Benzylgruppen in **2** mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %; Blick entlang der O–Sn-Bindung)

Vergleicht man **2** mit anderen Triorganozinnmolybdaten, kann der Einfluss des Benzylsubstituenten genauer untersucht werden. So sind bereits verschiedene alkyl- und arylsubstituierte Organozinnmolybdate strukturell bekannt.

Beim kleinsten Arylsubstituenten, der Phenylgruppe, wie beispielsweise in $[(n\text{Bu}_4\text{N})\{(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2\}]$ [4], wird ein ionisch aufgebautes Polymer mit R_4N^+ -Kationen und $\{(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2\}^-$ -Anionen gebildet. Dabei sind drei Sauerstoffatome der MoO_4 -Einheit von Organozinngruppen koordiniert und es kommt zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks, so dass ausschließlich verbrückende R_3Sn -Gruppen zu beobachten sind. Im Gegensatz dazu liegt das Mesitylderivat $[(\text{Mes}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$ als Monomer vor, in welchem ebenfalls zwei terminale O-Atome beobachtet werden, jedoch die R_3Sn -Gruppen ausschließlich in terminaler Position vorliegen [5].

Sowohl in der Phenyl- als auch in der Mesitylverbindung sind MoO_4 -Tetraeder zu erkennen. Das Polymer zeigt trigonal-bipyramidal koordinierte Zinnatome in den Brückensegmenten und beim Trimesitylzinnerivat werden ausschließlich tetraedrisch koordinierte Mes_3Sn -Gruppen in terminaler Position gefunden. Es zeigt sich also, dass der Benzylsubstituent, welcher im sterischen Anspruch zwischen Phenyl- und Mesitylgruppe einzuordnen ist, auch eine entsprechende Zwischenstruktur ausbildet. Die Bz_3Sn -Gruppen liegen dabei sowohl terminal als auch verbrückend vor.

Der Einfluss der Organogruppen auf die Strukturen von Organozinnmolybdaten kann auch an weiteren Substituenten untersucht werden. Kommt es, wie im $[(p\text{-Tol}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$, zur

Erweiterung des Raumbedarfs der Phenylgruppe durch eine Methylgruppe in *para*-Stellung zum Zinn, wird ebenfalls ein 3D-Netzwerk aufgebaut. Wie auch in **2** kann ein unsubstituiertes O-Atom der MoO₄²⁻-Einheit, sowie terminale *p*-Tol₃Sn-Gruppen festgestellt werden. Das [(2,6-Xyl₃Sn)₂MoO₄] dagegen bildet eine monomere Verbindung, die im Aufbau [(Mes₃Sn)₂MoO₄] gleicht.

Bei Trialkylzinnmolybdaten, wie z. B. [(Me₃Sn)₂MoO₄] [56], weist die MoO₄²⁻-Einheit erwartungsgemäß nur verbrückende Sauerstoffatome auf. [(Me₃Sn)₂MoO₄] liegt in einer Schichtstruktur vor. Dies ist auf den geringen Platzbedarf der Organozinngruppen zurückzuführen. Tab. 3 zeigt die Mo–O-Bindungslängen ausgesuchter Organozinnmolybdate im Vergleich.

Tab. 3. Mo–O-Bindungslängen ausgewählter Verbindungen [Å]

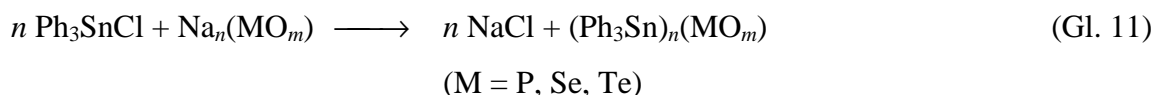
Verbindung	Mo–O _{term}	Mo–OSn
[(Bz ₃ Sn) ₂ MoO ₄ · DMF] (2)	1,683(5)	1,718(4); 1,735(5); 1,765(3)
[(Mes ₃ Sn) ₂ MoO ₄]	1,696(4)	1,811(3)
[(2,6-Xyl ₃ Sn) ₂ MoO ₄]	1,67(1); 1,69(1)	1,79(1); 1,82(1)
[(<i>p</i> -Tol ₃ Sn) ₂ MoO ₄]	1,669(5) - 1,677(9)	1,725(4) - 1,804(5)
[ⁿ Bu ₄ N{(Ph ₃ Sn) ₃ (MoO ₄) ₂ }]	1,704(7); 1,720(6)	1,754(6); 1,791(6)
[ⁿ Bu ₄ N(Ph ₃ SnMoO ₄)]	1,706(5) - 1,730(6)	1,785(5) - 1,805(5)
[ⁿ Bu ₄ N(Me ₃ SnMoO ₄)]	1,716(4); 1,731(4)	1,769(4); 1,791(3)
[(Me ₃ Sn) ₂ MoO ₄]	-	1,752(6); 1,755(8)

Aus Tab. 3 geht hervor, dass sich die Mo–O-Bindungslängen von terminalen und verbrückenden O-Atomen der MoO₄-Einheiten unterscheiden. Ebenfalls ist ersichtlich, dass in der MoO₄-Gruppe häufig unkoordinierte Sauerstoffatome verbleiben. Nur bei sehr kleinen Substituenten, wie z. B. der Me₃Sn-Gruppe, sind alle O-Atome an Zinn gebunden. Ab einer bestimmten Molekülgröße liegen die Triorganozinnmolybdate als Monomere vor, wie bereits das [(2,6-Xyl₃Sn)₂MoO₄] zeigt. [(Bz₃Sn)₂MoO₄ · DMF] (**2**) und [(*p*-Tol₃Sn)₂MoO₄] zeigen ähnliche Koordinationen der MoO₄-Einheit und auch vergleichbare Mo–O-Bindungslängen. Insgesamt belegen diese Untersuchungen, dass selbst kleine Änderungen im sterischen Anspruch der Organogruppen einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung verschiedener Struktur motive haben.

3.1.5 Die Umsetzung von Ph_3SnCl mit Phosphaten und Chalkogeniten

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Umsetzung von Oxoanionen der Nebengruppenelemente z. B. des Vanadiums, Chroms und Molybdäns mit Ph_3SnCl bevorzugt Polymere in Form von Ketten-, Schicht- oder Netzwerkstrukturen gebildet werden. Eindimensionale Kettenpolymere entstehen, wenn die Oxoanionen durch Organozinngruppen zu einem Strang verbunden werden und die terminalen Positionen der MO_x -Einheiten ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{etc.}$) unkoordiniert verbleiben. In 2D-Strukturen werden die Ketten zu einer Schichtstruktur miteinander verbunden und in 3D-Strukturen kommt es zu einer räumlichen Vernetzung der Ketten.

In den folgenden Untersuchungen sollten nun Oxoanionen der Hauptgruppenelemente, wie z. B. PO_4^{3-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , mit Organozinn-einheiten nach Gl. 11 substituiert werden.



Bereits 1974 konnte $[(\text{Me}_2\text{Sn})_3(\text{PO}_4)_2]$ [67], das durch Umsetzung von Me_2SnCl_2 mit Na_3PO_4 entsteht, strukturell charakterisiert werden. Auch $[(\text{Bz}_3\text{Sn})_2\text{HPO}_4]$ [65] ist seit 2004 bekannt. Ziel war es daher zunächst, ein analoges Ph_3Sn -Derivat herzustellen.

Dazu wurde Ph_3SnCl mit Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 oder $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ in Wasser-Toluol-, Wasser-Dichlormethan-Gemischen oder in Methanol bzw. 96 %igem Ethanol umgesetzt.

Schon nach wenigen Minuten Reaktionszeit bildete sich jeweils ein weißer Niederschlag. Dieser wurde, nachdem das organische Lösungsmittel eingeengt oder abdestilliert wurde, abfiltriert, gewaschen, im Vakuum getrocknet und IR-spektroskopisch untersucht. Die IR-Spektren wiesen dabei untereinander starke Ähnlichkeiten auf. Es waren zum Teil breite Banden zu erkennen von denen nur einige mit ausreichender Sicherheit zugeordnet werden konnten.

In den IR-Spektren lassen sich jeweils breite Banden im Bereich zwischen 920 bis 1120 cm^{-1} , welche für das Vorhandensein von Phosphaten sprechen, nachweisen. Auch konnten die Banden in einem Bereich zwischen 445 und 460 cm^{-1} jeweils den SnC-Valenzschwingungen und die Banden zwischen 690 und 730 cm^{-1} den CH-Gerüstschwingungen der Phenylgruppen zugeordnet werden.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Niederschläge wurden dadurch erschwert,

dass sich nur ein Teil der Substanz in Lösung bringen ließ. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum war nur $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ eindeutig zuzuordnen, dessen Bildung sich durch Hydrolyse des Ph_3SnCl erklären lässt (Gl. 12).

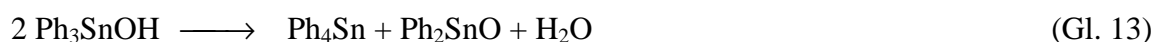


Im ^{31}P -NMR findet man breite Signale zwischen $\delta = -5$ bis $\delta = 10$ ppm, was möglicherweise auf das Vorliegen verschiedener Phosphatspezies zurückzuführen ist.

Bei den Elementaranalysen der Rohprodukte sowie der unlöslichen Feststoffe, die für die NMR-Untersuchungen nicht genutzt werden konnten, deuten die Messwerte jeweils auf einen Chlorid-Restgehalt von mindestens 1 % hin. Es schien sich also um Substanzgemische zu handeln, die nicht aufgetrennt und einzeln analysiert werden konnten. Die Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass erfolgreiche Umsetzungen mit Phosphaten möglich, aber die Analyseergebnisse für eine Charakterisierung der Substanzen noch nicht von ausreichender Qualität sind.

In analogen Umsetzungen, bei denen Ph_3SnCl , gelöst in CH_2Cl_2 oder Toluol, mit wässrigen Lösungen von K_2TeO_3 bzw. K_2SeO_3 umgesetzt wurde, konnten die Produkte ebenfalls nicht ausreichend charakterisiert werden. Bei den Umsetzungen war es meist nur möglich, die Ausgangsstoffe zurückzugewinnen bzw. $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ und Ph_4Sn als Nebenprodukte zu identifizieren.

Die Reaktionsprodukte lagen nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels als weiße Pulver vor und konnten nur teilweise wieder in Lösung gebracht werden. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt üblicherweise eine Anzahl von Signalen in einem Bereich zwischen $\delta = 50$ bis $\delta = -200$ ppm, wobei nur Ph_4Sn , $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$, Ph_2SnO und Ph_3SnCl eindeutig zugeordnet werden können. Es scheint also so, dass es in Lösung neben der Hydrolyse und anschließenden Kondensation des Ph_3SnCl auch zu Phenylgruppenübertragungen kommt, wobei neben Ph_4Sn auch Ph_2SnO entsteht (Gl. 13).



Das Problem dieser Art der Phenylgruppenübertragung bei Umsetzungen von Ph_3SnOH ist in der Literatur bekannt und auch schon in früheren Untersuchungen aufgetreten [59, 60].

Eine besonders ungewöhnliche Variante der Phenylgruppenübertragung konnte bei der

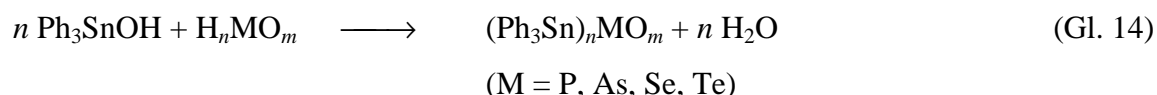
Umsetzung von Ph_3SnCl in CH_2Cl_2 mit wässriger K_2TeO_3 -Lösung im Molverhältnis 2:1 beobachtet werden. Hierbei bildete sich bei Raumtemperatur nach einer Woche Ph_3TeCl in kristalliner Form und in einer Ausbeute von etwa 25 %. Bisher können zum Reaktionsmechanismus und zur Art der gebildeten Zinnkomponenten keine Angaben gemacht werden. Es kann allerdings, bedingt durch die Hydrolyse des Ph_3SnCl , von einem sauren Milieu in Lösung ausgegangen werden. Weiterhin muss man unter diesen sauren Bedingungen eine Sn–C-Bindungsspaltung annehmen, wobei die Phenylreste direkt auf das Tellur übertragen werden.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Organozinnverbindungen zur Übertragung organischer Reste auf andere Verbindungen genutzt werden. Dies lässt sich auf die gut polarisierbare Sn–C-Bindung zurückführen [13].

Die bisherigen Untersuchungen, bei denen R_3SnCl ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bz}$) mit Na_nMO_m bzw. K_nMO_m ($\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{P}, \text{Se}, \text{Te}$) umgesetzt wurde, haben gezeigt, dass sich dieser Reaktionsweg für die Synthese von hydrolysestabilen Verbindungen anbietet, da im wässrigen Medium gearbeitet wird. Allerdings wurde auch das Auftreten komplexer Nebenreaktionen beobachtet, die nicht im Einzelnen aufgeklärt werden konnten. Weiterhin gestaltete sich die Strukturaufklärung durch das Ausfallen schwerlöslicher Niederschläge als recht problematisch, da die NMR-Spektroskopie nicht mehr uneingeschränkt genutzt werden konnte und auch das Umkristallisieren durch schlechte Löslichkeit nur bedingt möglich war. Zur Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen verblieben daher meist nur die IR-Spektroskopie sowie die Einkristallstrukturanalyse.

3.2 Umsetzungen von Ph₃SnOH mit Säuren

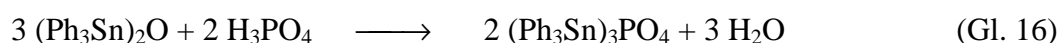
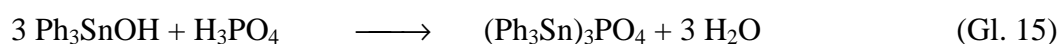
Im folgenden Abschnitt wird auf die Umsetzung von Ph₃SnOH mit Oxosäuren eingegangen. In einer Säure-Base-Reaktion kommt es nach Gl. 14, wie auch im vorangegangenen Abschnitt, zur formalen Bildung eines Ph₃Sn⁺-Kations.



Da bei dieser Reaktionsführung keine festen Nebenprodukte zu erwarten sind, sollte die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches im Vergleich zu den Umsetzungen aus Kapitel 3.1, bei der es zur Abscheidung von NaCl kommt, erleichtert sein.

3.2.1 Die Umsetzung von Ph₃SnOH mit H₃PO₄

Neben der Umsetzung von Ph₃SnCl mit Na₃PO₄ besteht eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von (Ph₃Sn)₃PO₄ in der Umsetzung von Ph₃SnOH bzw. (Ph₃Sn)₂O mit H₃PO₄ (Gl. 15 und 16).



Wird Ph₃SnOH bzw. (Ph₃Sn)₂O mit wässriger Phosphorsäure umgesetzt, kann die Bildung eines weißen, schwerlöslichen Niederschlags beobachtet werden. Das IR-Spektrum dieser Substanz entspricht dem der Verbindung, die bei der Umsetzung von Ph₃SnCl mit Na₃PO₄ erhalten wurde. Auch hier erwiesen sich weitere Versuche die Struktur aufzuklären als erfolglos. Dies entspricht den Untersuchungen, die im Jahr 1999 veröffentlicht wurden [68].

Die eigenen Untersuchungen haben hierbei gezeigt, dass zumindest die IR-Daten in relativ guter Übereinstimmung reproduzierbar waren und zudem ein Zersetzungspunkt von 160 °C bestimmt werden konnte. Versuche zur Gewinnung von Einkristallen blieben jedoch erfolglos.

Wird die Umsetzung dagegen mit wasserfreier Phosphorsäure in THF durchgeführt, bleibt die Reaktionslösung klar und aus einer Übersichtung der Reaktionslösung mit Heptan ist ein kristallines Produkt zu gewinnen. Ein gleichartiger Reaktionsverlauf ist auch bei der Umsetzung von H_3PO_4 mit Ph_3SnOMe zu beobachten, wobei ebenfalls $(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{PO}_4$ (**3**) entsteht.

Im IR-Spektrum von **3** beobachtet man Banden bei 993, 1020 und 1074 cm^{-1} , welche von einer breiten Bande im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1150 cm^{-1} überlagert werden. Diese lassen sich den P–O-Valenzschwingungen zuordnen und sprechen für eine C_{2v} -Symmetrie der PO_4 -Einheit.

Charakteristische Schwingungen der OSnPh_3 -Gruppe findet man bei 449, 693 und 730 cm^{-1} . Dabei kann die niederfrequente Bande der νSnC -Schwingung und die Banden bei höheren Wellenzahlen den δCH -Schwingungen zugeordnet werden.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ist nur ein Signal bei $\delta = -101,3\text{ ppm}$ zu finden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass **3** in Lösung als eine diskrete, monomere Verbindung vorliegt.

Auch das ^{31}P -NMR-Spektrum von **3** weist nur ein Signal bei $\delta = -192,9\text{ ppm}$ auf. Da allerdings keine Kopplungskonstanten zu finden sind, lassen sich die NMR-Spektren zur Charakterisierung nicht uneingeschränkt nutzen.

Allerdings konnte eine massenspektroskopische Untersuchung erfolgreich durchgeführt werden. Es werden Fragmente, die der Zusammensetzung $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{PO}_4]^+ = 1145$ entsprechen, beobachtet. Als weitere Fragmentierungsprodukte seien $(\text{Ph}_3\text{Sn})\text{PO}_4^+ = 444\text{ m/e}$, $(\text{Ph}_3\text{Sn})^+ = 351\text{ m/e}$ und $\text{Ph}^+ = 77\text{ m/e}$ genannt.

3.2.2 Die Struktur von $\{[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{PO}_4)]_6 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\}$ (**3**)

Ähnlich wie **1c** löst sich frisch synthetisiertes **3** in den gängigen organischen Lösungsmitteln wie Benzol, THF, Toluol, etc. gut. Die Löslichkeit nimmt allerdings mit zunehmendem Alter stark ab, wobei **3** nach einem Tag nur noch in DMSO oder DMF gelöst werden kann, aber nicht mehr zur Kristallisation zu bringen ist. Da Vanadate und Phosphate häufig ähnliche Strukturen ausbilden, wie es z. B. bei $[(\text{Ph}_3\text{Si})_3\text{VO}_4]$ [69] und $[(\text{Ph}_3\text{Si})_3\text{PO}_4]$ [70] der Fall ist, galt es nun herauszufinden, ob $(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{PO}_4$ analog zu $(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{VO}_4$ zyklische oder/und lineare Molekülstrukturen ausbildet.

Kompakte, säulenförmige Kristalle von **3** konnten aus einer konzentrierten Lösung in Benzol

erhalten werden. Hierbei kristallisiert **3** orthorhombisch in der Raumgruppe $Pcab$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Entsprechend **1c** liegt auch **3** als zyklisches Hexamer vor. Es bestätigt sich also die Vorhersage von DIOP et al., nach der $(Ph_3Sn)_3PO_4$ nicht in einer Schicht- oder Netzwerkstruktur, sondern in einer Kettenstruktur mit unterschiedlich koordinierten Zinnatomen vorliegt [68].

Obwohl mehrere Kristallisationsversuche durchgeführt wurden, konnten von **3** nur Kristalle in relativ schlechter Qualität erhalten werden. Dies ist auf fehlgeordnete Phenylgruppen und Benzolmoleküle zurückzuführen. Somit lassen sich auch nur ungefähre Strukturdaten angeben. Es war lediglich möglich, die Lagen des Schweratomgerüsts (Sn, P, O) sowie der *ipso*-Kohlenstoffatome anisotrop zu verfeinern. Einzelne Atome der Phenylgruppen, die Wasserstoffatome der Phenylgruppen sowie Lösungsmittelmoleküle waren nicht eindeutig zu lokalisieren. Die gesamte Struktur konnte somit nur bis zu einem R_1 -Wert von 17,98 % ($wR_2 = 34,89$ %) verfeinert werden.

Jedoch ist festzustellen, dass Ph_3Sn -Gruppen PO_4 -Anionen miteinander zu einem Strang verknüpfen und diese auch als terminale Gruppe koordinieren.

Wie Abb. 8 zeigt, sind PO_4 -Tetraeder und C_3SnO_2 -Bipyramiden zu einem 24-gliedrigen hexameren Ring miteinander verbunden, wobei die Phosphateinheiten, zusätzlich zwei terminale C_3SnO -Tetraeder koordinieren, was exakt der Struktur von **1c** entspricht.

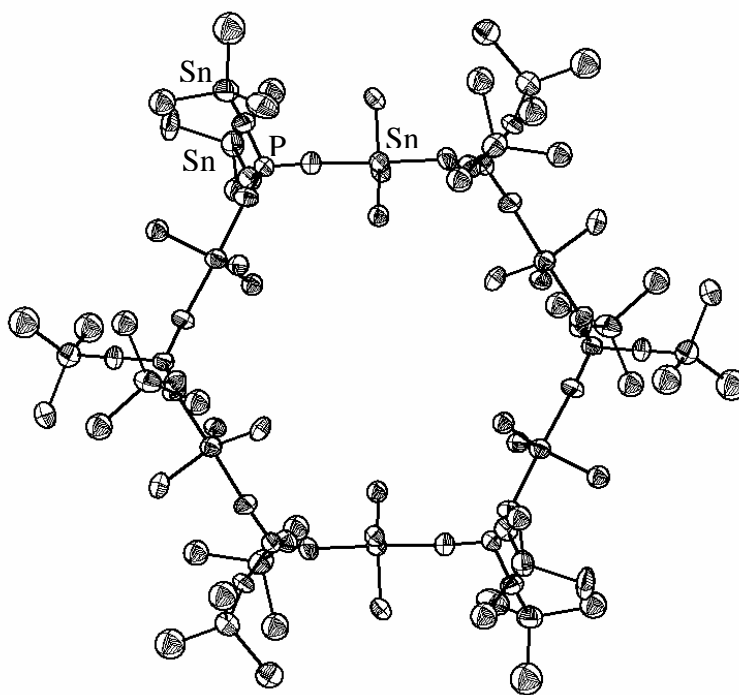


Abb. 8. Molekülstruktur von **3** mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %; nur *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen dargestellt)

Auch nach mehreren Kristallisationsversuchen war die Strukturlösung von **3** nicht weiter zu verbessern. Daher muss auf eine Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel verzichtet werden.

Allerdings sind aus der Literatur bereits einige Organozinnphosphate bekannt. So liegt $[(\text{Me}_2\text{Sn})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]$ in einer Bänderstruktur mit koordinierenden Wassermolekülen vor [71]. Die Zinnatome sind dabei oktaedrisch koordiniert und es werden P–O-Abstände von 1,52(2) Å - 1,56(2) Å gefunden. Die Sn–O-Bindungen liegen zwischen 2,04(2) Å und 2,18(4) Å, wobei Wassermoleküle die Sn-Atome zusätzlich im Abstand von 2,89(3) Å und 3,05(3) Å koordinieren.

Ähnliche Bindungssituationen können auch im $[\text{Ph}_3\text{SnOP}(\text{O})(\text{OPh})_2]$ [44] gefunden werden, welches wie **1c** und **3** als zyklisches Hexamer vorliegt. Der Ring wird dabei entsprechend **3** aus O_2SnC_3 -Bipyramiden und PO_4 -Tetraeder gebildet, wobei die terminalen Positionen der PO_4 -Tetraeder hierbei durch Phenylgruppen abgesättigt sind. Die durchschnittlichen O–Sn–O-Winkel betragen $177,0^\circ$ und es können annähernd gleiche Sn–O-Abstände von $2,234 \pm 0,015$ Å gemessen werden. Auch am Phosphor werden entlang der Kette mit $1,487 \pm 0,012$ Å etwa gleich lange P–O-Bindungslängen gemessen. Die Ringformation bedingt eine relativ starke Deformation der PO_4 -Tetraeder, was an den ringinternen O–P–O-Winkeln von ca. $118,5^\circ$ deutlich wird.

In Analogie zu **3** kann auch im $[\text{Ph}_3\text{SnOP}(\text{O})(\text{OPh})_2]$ beobachtet werden, dass sich alle terminalen Gruppen der PO_4 -Tetraeder auf der äußeren Ringseite befinden und somit die PO_4 -Tetraeder gleich ausgerichtet vorliegen. Auch in **3** befinden sich die terminalen Ph_3Sn -Gruppen immer auf der gleichen Seite des Rings und es ist vorstellbar, dass sich durch Drehung der PO_4 -Tetraeder eine lineare Struktur bilden kann.

Im Vergleich von **3** mit **1c** ist lediglich eine Substitution der P-Atome durch V-Atome zu beobachten, die sich in unterschiedlichen Atomradien ($V = 1,32$ Å; $P = 1,04$ Å) [72] und unterschiedlichen Elektronegativitäten ($V = 1,5$; $P = 2,1$) [73] äußert. Jedoch bleiben die Koordinationsverhältnisse in beiden Fällen gleich.

Wie in Abb. 9 dargestellt ist, zeigen die terminalen Ph_3Sn -Gruppen beider Verbindungen eine relativ starke Abweichung von einer Propellerausrichtung der Phenylgruppen. In den verbrückenden Segmenten ist die Ausrichtung der Phenylgruppen relativ genau vorgegeben, was eine einheitliche Orientierung hervorruft.

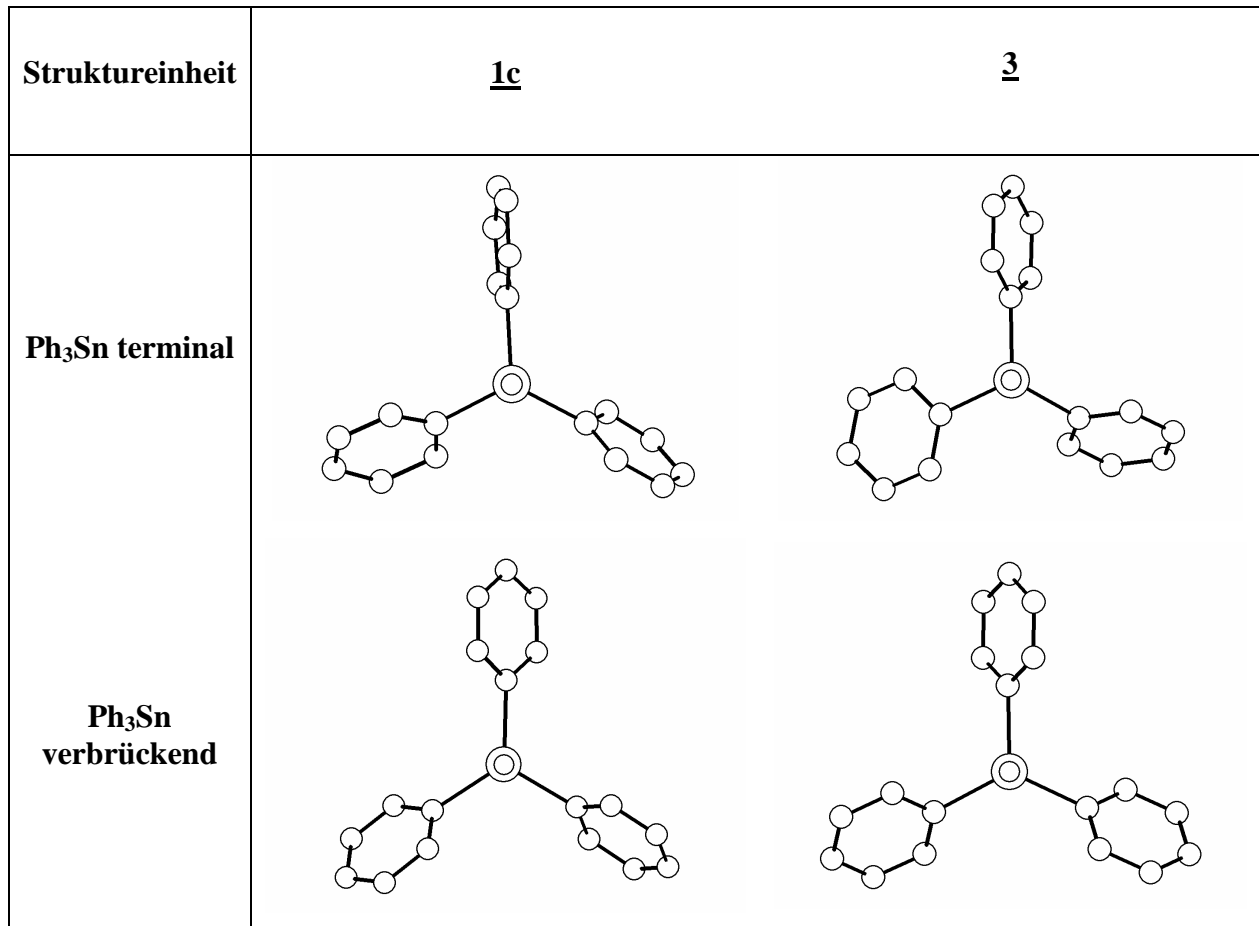
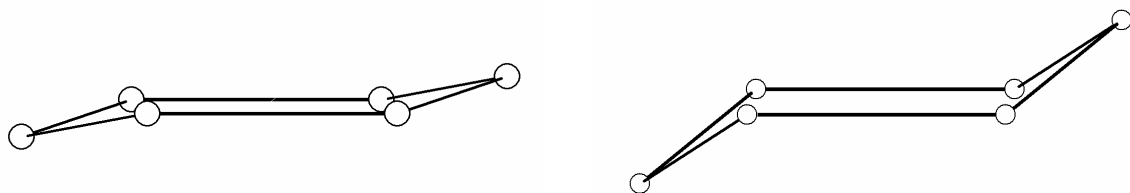


Abb. 9. Ausrichtung der Ph₃SnO-Gruppen in 1c und 3

Da die P–O–Sn–O–P-Einheiten in 3 wie auch die V–O–Sn–O–V-Einheiten in 1c als linear zu betrachten ist, lassen sich beide Strukturen auf die eines Sechsrings reduzieren. Betrachtet man lediglich den Sechsring der aus den Vanadium- bzw. Phosphoratomen aufgebaut wird (Abb. 10), kann jeweils eine Sesselkonformation ermittelt werden.



Vanadium-Gerüst aus 1c

Phosphor-Gerüst aus 3

Abb. 10. Vanadium- bzw. Phosphorgerüst in 1c und 3

Im Gegensatz zu den Ph_3Sn -substituierten Verbindungen liegen die analogen Siliciumverbindungen $[(\text{Ph}_3\text{Si})_3\text{VO}_4]$ bzw. $[(\text{Ph}_3\text{Si})_3\text{PO}_4]$ [69, 70] als diskrete Moleküle mit ausschließlich terminalen Ph_3Si -Gruppen vor. Dies kann durch die geringere Tendenz zur Erhöhung der Koordinationssphäre bei den Siliciumatomen erklärt werden.

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] in $[(\text{Ph}_3\text{Si})_3\text{VO}_4]$ und $[(\text{Ph}_3\text{Si})_3\text{PO}_4]$

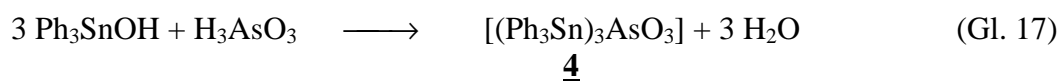
Bindung	$[(\text{Ph}_3\text{Si})_3\text{VO}_4]$	$[(\text{Ph}_3\text{Si})_3\text{PO}_4]$
Si–O	1,647(2) - 1,661(2)	1,659(2) - 1,669(2)
V–O bzw. P–O	1,572(2) - 1,745(2)	1,544(2) - 1,561(2)

Tab. 4 zeigt, dass sich im monomeren $[(\text{Ph}_3\text{Si})_3\text{VO}_4]$ und $[(\text{Ph}_3\text{Si})_3\text{PO}_4]$ die Si–O-Abstände im gleichen Bereich befinden und sich die P–O- bzw. V–O-Bindungslängen deutlich voneinander unterscheiden. Die V–O-Bindungslängen des $[(\text{Ph}_3\text{Si})_3\text{VO}_4]$ zeigen aber eine Übereinstimmung mit denen aus **1c**.

Die Ermittlung der exakten Bindungsparameter des $(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{PO}_4$ bleibt zukünftigen Untersuchungen vorbehalten, die sich dabei auf eine bessere Kristallqualität stützen müssen.

3.2.3 Die Umsetzung von Ph_3SnOH mit H_3AsO_3

In den folgenden Untersuchungen sollte nun geklärt werden, ob sich Oxosäuren des Arsens ebenfalls mit Ph_3SnOH umsetzen und die Produkte strukturell charakterisieren lassen. Vom Arsen kann man verschiedene Oxosäuren ableiten. So existieren beispielsweise stabile Oxonanionen des Typs AsO_3^{3-} und AsO_4^{3-} . Die Umsetzung von H_3AsO_3 mit Ph_3SnOH sollte unter Wasserabspaltung zu Verbindungen des Typs $(\text{Ph}_3\text{Sn})_n\text{H}_{3-n}\text{AsO}_3$ ($n = 1, 2, 3$) führen. Jedoch liefern die Umsetzungen im Molverhältnis 1:1, 1:2 und 1:3 jeweils nur die dreifach substituierte Arsenverbindung nach Gl. 17.



Zur Darstellung von **4** suspendiert man Arsenik in Wasser und setzt mit einer Lösung von Ph_3SnOH in Dichlormethan um. Innerhalb einiger Stunden bildet sich $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3]$ (**4**) in

quantitativer Ausbeute. **4** ist luftstabil, kann aus DMF umkristallisiert werden und schmilzt bei 184 - 186 °C.

In vorangegangenen Untersuchungen von SRIVASTAVA et al. zur Darstellung von Triorganozinnestern der Arsenigen Säure konnte $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3]$ aus der Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{SnO}^i\text{Pr}$ mit $\text{As}(\text{OCOCH}_3)_3$ erhalten werden, wobei keine Kristallstrukturanalyse durchgeführt wurde [74]. Die vergleichbare Umsetzung von Ph_3SnOH mit As_2O_3 in Toluol wird dagegen als ergebnislos beschrieben.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **4** ist ein Signal bei $\delta = -102,1$ ppm zu finden. Außerdem sind Satelliten mit Kopplungskonstanten von $\{^2J^{119}\text{Sn},^{13}\text{C}\} = 45$ Hz; $\{^3J^{119}\text{Sn},^{13}\text{C}\} = 62$ Hz und $\{^1J^{119}\text{Sn},^{13}\text{C}\} = 853$ Hz zu beobachten, die ungefähr im Verhältnis 2:2:1 vorliegen (Abb. 11). Dies entspricht nicht den Ergebnissen von SRIVASTAVA et al., die im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = -126,5$ ppm beobachten konnten.

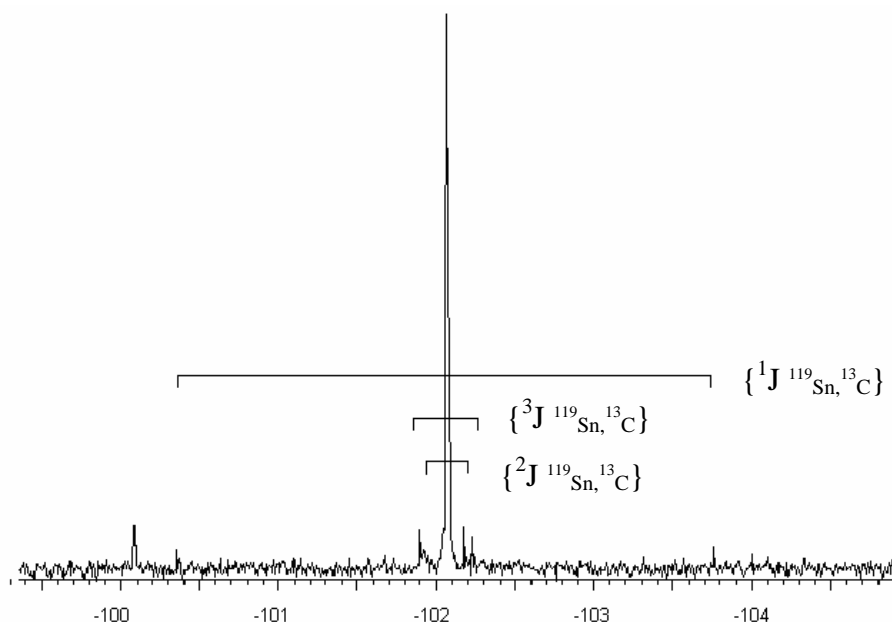


Abb. 11. ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **4** in C_6D_6

Untersucht man **4** IR-spektroskopisch, so lassen sich zwei intensive Banden bei 662 und 731 cm^{-1} den AsO-Valenzschwingungen (ν_s und ν_{as}) zuordnen. Diese stehen mit der erwarteten C_{3v} -Symmetrie in guter Übereinstimmung. Allerdings ist eine Überlagerung mit den Banden der γCH der Phenylgruppen, von denen nur eine bei 697 cm^{-1} erkennbar ist, beobachtbar. Die SnC-Valenzschwingung der OSnPh_3 -Gruppen liegt bei 448 cm^{-1} im zu erwartenden Bereich. Eine thermogravimetrische Untersuchung zeigt, dass **4** in einem Temperaturbereich zwischen 20 °C bis 500 °C einen Massenverlust von ca. 64 % aufweist. Wird die Temperatur weiter auf

650 °C erhöht, vermindert sich die Masse noch einmal um 4 % und bis 800 °C um weitere 7 %. Dies führt dazu, dass oberhalb von 800 °C noch ca. 22 % der Ausgangsmasse verbleiben.

Nach der DTG-Kurve liegen die Zersetzungspunkte bei 350 °C, 650 °C und 790 °C, was auch mit den Masseänderungen übereinstimmt (Abb. 12).

Als Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung erkennt man, dass nicht nur die organischen Bestandteile und flüchtige As-Verbindungen abgespalten werden, sondern auch flüchtige Sn-Verbindungen entstehen und thermisch abgetrennt werden. Bei den verbleibenden 22 % der Ausgangsverbindung konnte SnO₂ durch Pulverdiffraktometrie als einzige kristalline Phase nachgewiesen werden. Vermutlich liegen weitere amorphe Bestandteile vor, die allerdings nicht weiter charakterisiert werden konnten.

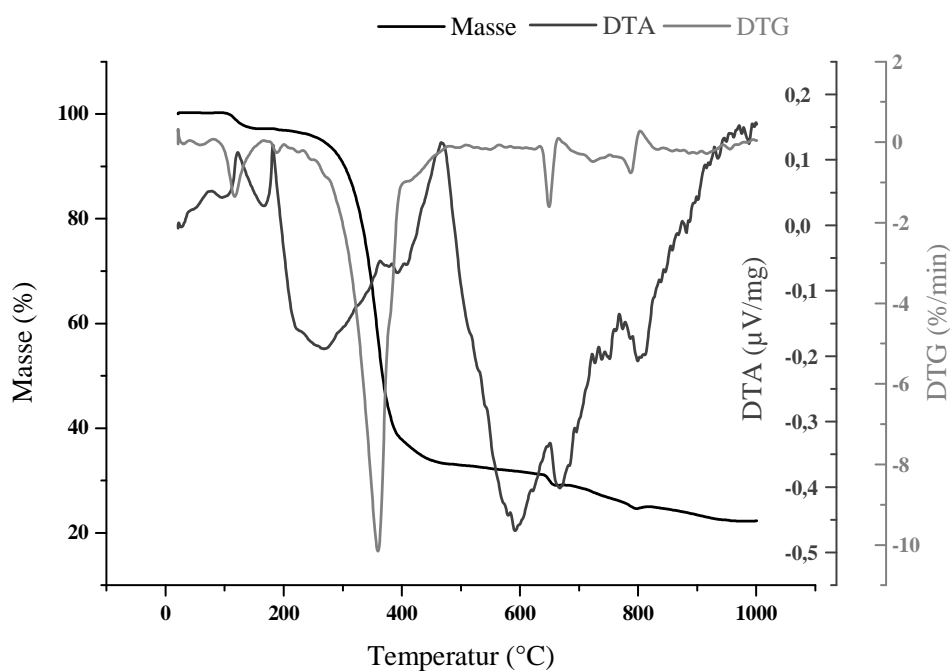
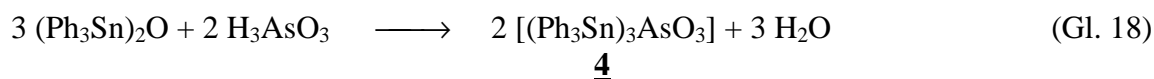


Abb. 12. DTA und DTG von **4**

Bei einem Versuch H₃AsO₃ mit (Ph₃Sn)₂O in einem Toluol-Wasser-Gemisch umzusetzen, wurde [(Ph₃Sn)₂O · 2 {(Ph₃Sn)₃AsO₃}] (**5**) als Produkt erhalten. So konnte gezeigt werden, dass **4** nicht nur aus Ph₃SnOⁱPr und Ph₃SnOH herstellbar ist, sondern (Ph₃Sn)₂O in gleicher Weise eingesetzt werden kann (Gl. 18).



5 kann aber auch direkt aus **4** und $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ hergestellt werden, indem beide Komponenten in Toluol gelöst, kurz erwärmt und anschließend eingengt werden.

Das ^{119}Sn -NMR-Experiment zeigt, dass in Lösung beide Einheiten isoliert vorliegen und keine koordinativen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen auftreten.

Auch im IR-Spektrum ist **5** nicht von einem Gemisch der Ausgangsstoffe zu unterscheiden.

Allein durch ein Röntgenbeugungsexperiment konnte der Aufbau von **5** aufgeklärt werden.

3.2.4 Die Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3]$ (**4**)

Aus DMF kristallisiert **4** orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wie Abb. 13 veranschaulicht, liegt **4** als monomere Verbindung vor, in der das zentrale As-Atom von Ph_3SnO -Gruppen pyramidal koordiniert wird.

Wird das freie Elektronenpaar mit einbezogen besetzt dies die Spitze einer trigonalen Pyramide, in deren Zentrum sich das As-Atom befindet und die Basis durch drei O-Atome aufgespannt wird. Das As-Atom weist dabei einen Abstand von ca. $0,820 \text{ \AA}$ zur Pyramidenebene auf.

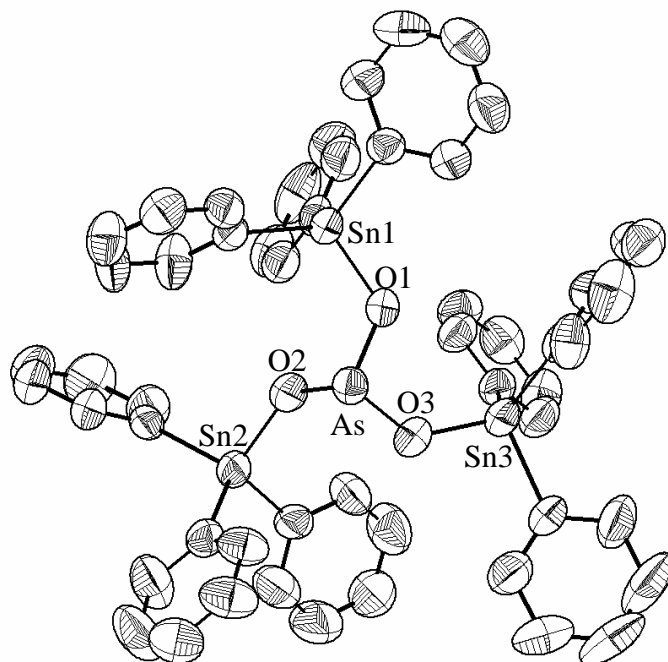


Abb. 13. Molekülstruktur von **4** (ohne H-Atome) mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

Die As–O-Bindungslängen betragen 1,710(3) - 1,748(3) Å. Dies entspricht den Werten einer isolierten AsO₃-Gruppe, wie man sie beispielsweise auch im Triacetoarsenit [75] beobachtet. Die Sn–O-Abstände liegen mit 1,977(3) - 1,992(4) Å in einem Bereich, der für tetraedrisch aufgebaute Ph₃SnO-Gruppen typisch ist. Für die Sn–C-Abstände werden Werte zwischen 2,121(5) - 2,145(4) Å gefunden.

Die As–O–Sn-Winkel betragen 123,8(2) - 133,5(2)° und die O–As–O-Winkel 97,3(2) - 101,5(2)°, welche damit kleiner sind als ideale Tetraederwinkel.

Die Triphenylsilyl-Verbindung [(Ph₃Si)₃AsO₃] ist analog zu **4** aufgebaut [76]. Es werden ähnliche As–O-Bindungslängen (1,728(2) - 1,761(2) Å) beobachtet, welche im Mittel um 0,014 Å länger sind als in **4**. Wie zu erwarten ist, sind auf Grund der geringeren Atomgröße die Si–O-Abstände immer kürzer als die Sn–O-Abstände. Die O–As–O-Winkel beim [(Ph₃Si)₃AsO₃] betragen 99,42(9)° - 98,26(8)° und befinden sich damit im gleichen Bereich wie in **4**. Gleiches trifft auch für die As–O–M-Winkel (M = Si, Sn), mit Werten zwischen 133,2(1)° und 146,9(1)°, zu.

Dies sind auch übliche Werte, wenn man mit dem [{SnPh₃NO₃]₂dpaoe} (dpaoe = 1,2-Bis(diphenylarsoryl)-ethylen) [77] vergleicht. Hier liegt der As–O–Sn-Winkel bei 140,2(3)°, mit einer Sn–OAs-Bindungslänge von 2,190(6) Å und einem damit einhergehenden As–O-Abstand von 1,666(6) Å. Die deutlichen Unterschiede in den As–O- und Sn–O-Bindungslängen, sowie der erhöhte Bindungswinkel sind hierbei vor allem auf die höhere Koordinationszahl des Zinns (KZ = 5) und auf die unterschiedlichen Substituenten am Arsen zurückzuführen.

Aus komplexchemischer Sicht ist **4** ein Neutralligand, der für die Koordination von Metallzentren eingesetzt werden kann. Umsetzungen des [(Ph₃Sn)₃AsO₃] oder [(Ph₃Si)₃AsO₃] sind in der Literatur allerdings noch nicht beschrieben.

3.2.5 Die Struktur von [(Ph₃Sn)₂O · 2 {(Ph₃Sn)₃AsO₃}] (**5**)

Aus einer konzentrierten Benzol- bzw. Toluollösung kristallisiert **5** in Form gut ausgeprägter, farbloser, klarer Prismen in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abb. 14 soll die Struktur von **5** veranschaulichen.

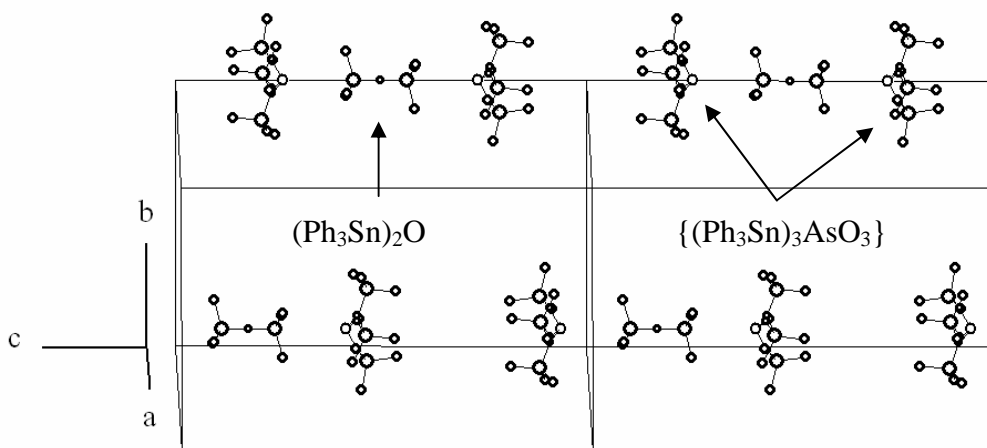


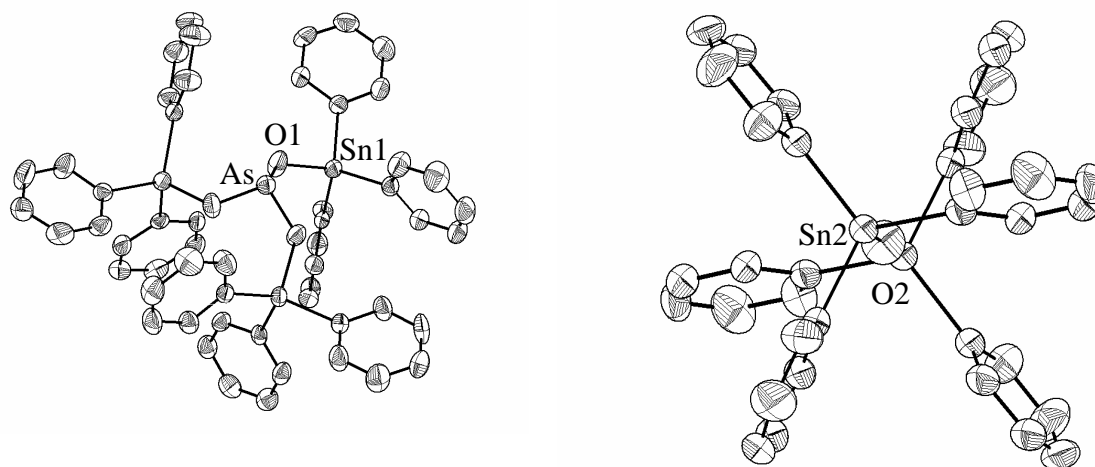
Abb. 14. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **5** mit 2 Elementarzellen (nur *ipso*-Kohlenstoffatome dargestellt)

Im Kristall arrangieren sich die einzelnen $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ - und $\{(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3\}$ -Bausteine so, dass entlang der linearen Sn–O–Sn-Bindung der $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ -Gruppe (**Einheit B**), welche sich parallel zur c-Achse erstreckt, beidseitig eine $\{(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3\}$ -Einheit (**Einheit A**) positioniert ist. Am Abstand zwischen den As- und Sn-Atom beider Einheiten (5,106(2) Å) erkennt man, dass es dabei zu keiner Wechselwirkung des As mit dem Sn-Atom aus **Einheit B** kommt (Abb. 14).

Co-Kristallisationen verschiedener Moleküle sind in der Literatur vielfältig beschrieben. Meist ergibt sich die gemeinsame Kristallisation verschiedener Stoffe aus einer Wirt-Gast-Beziehung, in der Gastmoleküle in das Gitter des Wirts eingelagert sind. Hierbei kommt es üblicherweise zu einer Veränderung des Wirts-Gitters, was durch Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrücken) der unterschiedlichen Moleküle verursacht wird. Ein Beispiel hierfür ist ein Co-Kristallat von Acetylen mit Aceton und DMSO [78], das über H-Brücken stabilisiert ist. In **5** werden allerdings keine koordinativen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Einheiten beobachtet. Offensichtlich werden $\{(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3\}$ und $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ allein durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten.

Beim Vergleich der Struktur des $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3]$ -Moleküls in **4** und **5** sind gleiche Koordinationen am Zinn und Arsen zu verzeichnen. Allerdings befindet sich das As-Atom in **5** auf einer 3-zähligen kristallographischen Achse, was zur Folge hat, dass man drei gleiche As–O-Bindungslängen mit 1,741(2) Å und drei gleich lange Sn–O-Bindungen mit 1,982(2) Å

erhält. Die Sn–C-Bindungen liegen zwischen 2,115(3) Å und 2,130(3) Å und somit im gleichen Bereich wie in **4**.



Strukturausschnitt von **5** Einheit A

Strukturausschnitt von **5** Einheit B

Abb. 15. Struktureinheiten von **5** (ohne H-Atome) mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

Für die $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ -Einheit in **5** betragen die Sn–O-Bindungslängen 1,924(1) Å und die Sn–C-Bindungen jeweils 2,135(3) Å, welche im Mittel etwas länger sind als die der $\{(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3\}$ -Gruppe.

Vergleicht man die Molekülstruktur von $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ in **5** mit der Kristallstruktur des reinen $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$, stellt man als erstes die starken Abweichungen im Sn–O–Sn-Winkel fest. In **5** ist die Sn–O–Sn-Einheit linear, während im Bis(triphenylzinn)-oxid Sn–O–Sn-Winkel von 137,3(1)° [79] bzw. 136,2(1)° [80] gefunden werden. Außerdem ergeben sich Abweichungen für die Sn–O-Bindungslängen, welche im $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ 1,952 Å und 1,958 Å bzw. 1,962 Å und 1,966 Å betragen. Aus der Linearisierung des Sn–O–Sn-Winkels ergibt sich also eine deutliche Verkürzung der Sn–O-Bindung. Allerdings muss man auch das relativ große Schwingungsellipsoid des Sauerstoffatoms in der $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ -Gruppe in **5** berücksichtigen. Dies spricht dafür, dass eine leicht gewinkelte, um die dreizählige Achse fehlgeordnete, Sn–O–Sn-Einheit vorliegt.

Die Phenylgruppen der $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ -Gruppe in **5** sind auf Lücke angeordnet und die O–Sn–C–C-Torsionswinkel betragen 7° (Abb. 15). Folgt man der Sn–O–Sn-Einheit, die sich parallel

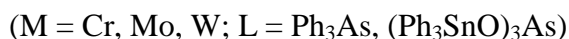
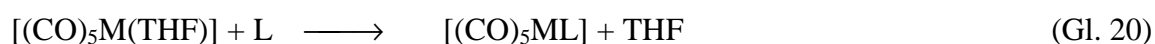
entlang der kristallographischen c-Achse erstreckt, stößt man auf ein As-Atom der $\{(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3\}$ -Einheit. Hierbei ist zu bemerken, dass die Ph_3SnO -Gruppen in **Einheit A** um ca. 60° gegen die Phenylgruppen aus **Einheit B** verdreht sind. So kann man eine lineare Anordnung von Atomen in der Reihenfolge —Sn—O—Sn—As— , entlang der c-Achse feststellen. Dabei sind die Bindungen zu den Substituenten (Sn—C bzw. As—O) aufeinander folgender Sn- bzw. As-Atome um jeweils 60° gegeneinander verdreht.

3.2.6 Die Umsetzungen von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3]$ mit Metallcarbonylen

Analog zu Phosphanen R_3P werden in der Komplexchemie auch häufig R_3As -Liganden ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) eingesetzt. Über vergleichbare $(\text{RO})_3\text{As}$ -Komplexe ist bisher allerdings wenig bekannt.

Durch Umsetzungen von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3]$ (**4**) mit Metallcarbonylen $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) sollten beispielsweise $(\text{Ph}_3\text{SnO})_3\text{As}$ -Komplexe des Typs $[(\text{CO})_5\text{ML}]$ ($\text{L} = (\text{Ph}_3\text{SnO})_3\text{As}$) zugänglich sein. Analoge Ph_3As -Komplexe, wie beispielsweise $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{AsPh}_3)]$, sind in der Literatur bereits beschrieben [81].

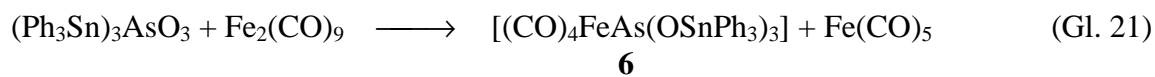
Zur Darstellung wird eine THF-Lösung des Metallcarbonyls mit UV-Licht bestrahlt. Dabei kommt es zur Bildung des $[\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}]$ -Komplexes. Anschließend wird der Ligand L ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{As, } (\text{Ph}_3\text{SnO})_3\text{As}$) zugegeben und es wird das THF-Molekül durch L substituiert (Gl. 19 und 20).



Die Umsetzung von $\text{M}(\text{CO})_6$ mit THF unter UV-Bestrahlung kann sehr gut über die Farbänderung der Reaktionslösung verfolgt werden. Nachdem die Komplexe $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{THF})]$ in Lösung als orange-gelb Verbindungen vorliegen, kommt es nach Zugabe von **4** bereits nach wenigen Minuten zu einem Farbumschlag. So verfärbte sich die Lösung der Chromverbindung stechend-grün, die der Molybdän- und Wolframverbindung jeweils gelb bis schwach grün. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und dem Trocknen im Vakuum kann jeweils ein Feststoff isoliert werden, welcher farblich der Reaktionslösung

entspricht. Auch unter Schutzgas und Dunkelheit entfärben sich die Substanzen über einen Zeitraum von Tagen weitgehend. Da es nicht mehr möglich war, die Verbindungen wieder vollständig in Lösung zu bringen und eine Kristallisation ausblieb, konnte keine einwandfreie Charakterisierung erfolgen.

Im Gegensatz dazu ergibt die Umsetzung von **4** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ einen eindeutigeren Reaktionsverlauf (Gl. 21).



Zur Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{FeAs}(\text{OSnPh}_3)_3]$ (**6**) wird eine Suspension von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF mit einer Lösung von **4** in THF für 2 h unter Rückfluss erhitzt wird. Im Anschluss daran werden unter reduziertem Druck die flüchtigen Bestandteile (THF, $\text{Fe}(\text{CO})_5$) entfernt. Im Kolben verbleibt ein gelbes Pulver, welches aus einem THF-Heptan-Gemisch umkristallisiert werden kann. Als Produkt erhält man **6** in Form eines gelben Pulvers bzw. hellgelber Kristallnadeln.

Neben der SnC-Valenzschwingung bei 444 cm^{-1} finden sich im IR-Spektrum von **6** zwischen 600 und 900 cm^{-1} mehrere Banden, die eine genaue Zuordnung der CH-Deformationsschwingungen und AsO-Valenzschwingungen nicht zulassen. Man beobachtet aber drei intensive νCO -Banden bei 1942 cm^{-1} , 1963 cm^{-1} und 2050 cm^{-1} . Die drei νCO -Banden sprechen für ein $(\text{CO})_4\text{FeL}$ -Fragment (L = Ligand) mit C_{3v} -Symmetrie. In der Literatur gibt es vielfältige Beispiele zu IR-spektroskopischen Untersuchungen an substituierten Eisencarbonylkomplexen. Tab. 5 zeigt die νCO -Frequenzen einiger ausgewählter Verbindungen im Vergleich mit **6**.

Hierzu wurde in **6** für das Eisenatom eine ideale trigonal-bipyramidale Koordination angenommen und die IR-Banden bei 2050 cm^{-1} , 1963 cm^{-1} und 1942 cm^{-1} der Rasse A_1'' , E bzw. A_1' zugeordnet.

Tab. 5. CO-Bandenlagen ausgewählter Verbindungen des Typs (CO)₄FeL

L	ν_{CO} in cm^{-1} (A_1'' , E, A_1')
P(OPh) ₃ [82]	2086, 1997, 1963
P(OMe) ₃ [83]	2065, 1992, 1966
PPh ₃ [84]	2052, 1979, 1947
As(OSnPh ₃) ₃ (6)	2050, 1963, 1942
P(NMe ₂) ₃ [85]	2048, 1973, 1936
As(<i>o</i> -Tol) ₃ [86]	2047, 1971, 1943
P(<i>o</i> -Tol) ₃ [86]	2043, 1975, 1947

In Tab. 5 wird deutlich, dass sich der As(OSnPh₃)₃-Komplex im Vergleich zu den Phosphan-Komplexen vor allem in den E und A₁'' CO-Valenzschwingungen merklich unterscheidet. Grund dafür ist möglicherweise der unterschiedliche Raumbedarf der Substituenten. Die A₁' Valenzschwingung spiegelt vor allem den Einfluss des Liganden auf die axiale CO-Gruppe und damit die π -Acidität wieder. Hierbei entspricht **6** in etwa den analogen P(Ph)₃-, P(*o*-Tol)₃- und As(*o*-Tol)₃-substituierten Verbindungen.

Der Vergleich der beiden As-Liganden in Tab. 5 ist schwierig, da sich durch die *ortho*-Substitution am Aromaten große sterische Wechselwirkungen ergeben. Auch der Vergleich der IR-Daten der PPh₃- und P(*o*-Tol)₃-Komplexe zeigen deutliche Unterschiede in den Bandenlagen. Jedoch ist anhand dieses Beispiels ersichtlich, dass sich der Substituenteneinfluss bei den Arsenverbindungen geringer auswirkt als bei den Phosphorverbindungen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Fe–P-Bindung kürzer und stärker ist als die entsprechende As–Fe-Bindung.

Insgesamt widerspiegeln die ν_{CO} -Frequenzen die Gesamtheit aller π - und σ -Bindungsanteile, sowie die sterischen Wechselwirkungen zwischen Ligand und Metallzentrum. Da in der Literatur nur begrenzt Vergleichsmöglichkeiten für As(OR)₃-substituierte Metallcarbonyle zu finden sind, ist eine genaue Zuordnung der einzelnen Ligandparameter und deren einzelner Einflüsse nicht möglich.

NMR-Untersuchungen von **6** zeigen im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = -91,4$ ppm, welches von Satellitenpaaren mit Kopplungskonstanten von $\{^2J \text{ }^{119}\text{Sn}, \text{}^{13}\text{C}\} = 48$ Hz; $\{^3J \text{ }^{119}\text{Sn}, \text{}^{13}\text{C}\} = 64$ Hz und $\{^1J \text{ }^{119}\text{Sn}, \text{}^{13}\text{C}\} = 400$ Hz flankiert wird. Weiterhin beobachtet man ein Satellitenpaar mit einem Intensitätsverhältnis von 11:107:11, welches vermutlich einer $\{^4J \text{ }^{119}\text{Sn}, \text{}^{117}\text{Sn}\} = 8,5$ Hz entspricht.

Das ^{13}C -NMR-Experiment zeigt im Vergleich zum $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3]$ (**4**) nur ein hinzugekommenes Signal bei $\delta = 214,7$ ppm, wobei dies den drei äquatorialen CO-Liganden gemeinsam zuzuordnen ist. Eine Aufspaltung bzw. ein separates Signal für den *trans*-Ligand kann allerdings nicht registriert werden und ist als häufiges Phänomen beschrieben [86].

3.2.7 Die Struktur von $[(\text{CO})_4\text{FeAs}(\text{OSnPh}_3)_3]$ (**6**)

Aus einem THF-Heptan-Gemisch kristallisiert **6** in Form blassgelber, kompakter Prismen in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **6** ist in Abb. 16 schematisch dargestellt.

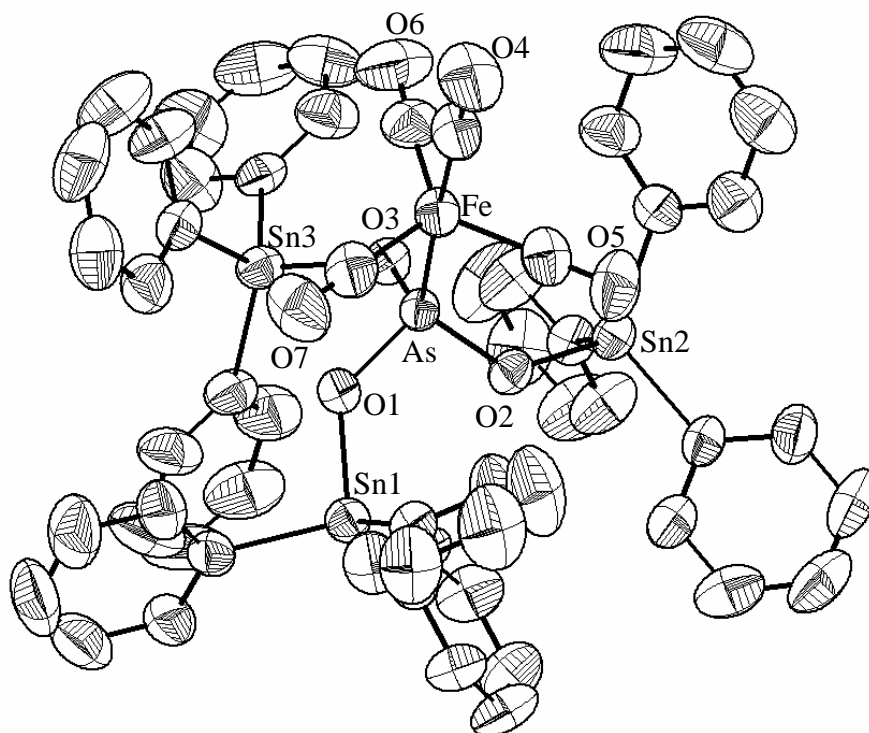


Abb. 16. Molekülstruktur von **6** mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

In **6** sind die $(\text{Ph}_3\text{SnO})_3\text{As}$ -Einheit und die $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe über eine As–Fe-Bindung mit einer Bindungslänge von $2,305(1)$ Å verbunden. Diese Bindung fällt kürzer aus als in $(\text{CO})_4\text{FeAs}(o\text{-Tol})_3$ mit $2,393(1)$ Å. Durch die Koordination der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe ergeben sich

in der $(\text{Ph}_3\text{SnO})_3\text{As}$ -Einheit im Vergleich mit **4** und **5** nur geringfügige Änderungen in den As–O-Abständen, die in **6** zwischen 1,721(3) Å und 1,738(3) Å liegen. Die Sn–O-Bindungslängen in **6** liegen zwischen 2,001(3) Å und 2,015(3) Å und sind damit um durchschnittlich 0,024 Å länger als in **4** und **5**. Die As–O–Sn-Bindungswinkel betragen $121,3(1)^\circ$ - $131,1(1)^\circ$ und stimmen ebenfalls mit den Werten aus **4** und **5** überein (Abb. 17).

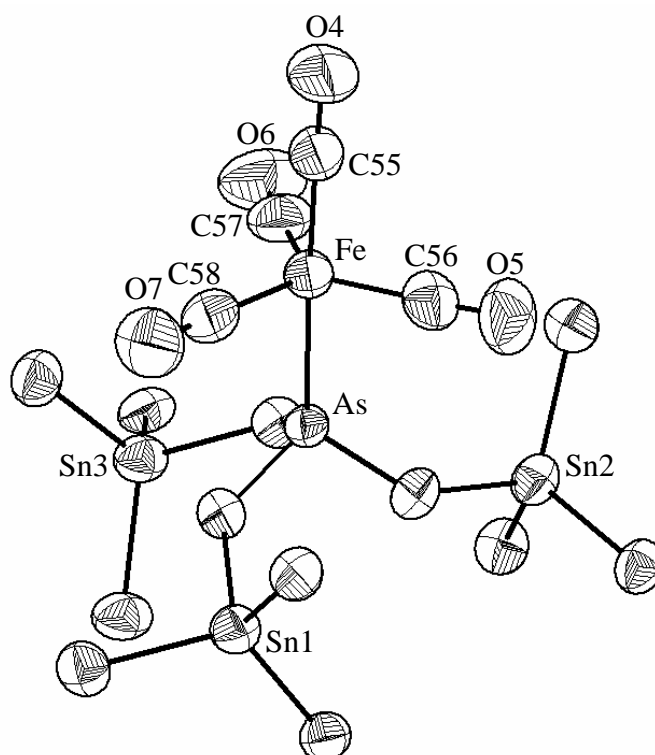


Abb. 17. Strukturausschnitt von **6** mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%; nur *ipso*-Kohlenstoffatome der Ph_3Sn -Gruppen)

Bei den CO-Gruppen am Eisen stellt man fest, dass der zum As *trans*-ständige Ligand mit 1,761(5) Å einen kleineren Fe–C-Abstand aufweist als die übrigen CO-Liganden in der äquatorialen Ebene. Hier liegen die Fe–C-Bindungslängen zwischen 1,780(5) Å und 1,795(6) Å. Der Einfluss des $\text{As}(\text{OSnPh})_3$ -Liganden auf die Carbonylgruppen der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit ist also im IR-Spektrum an der ν_{CO} -Frequenz gut zu erkennen und äußert sich ebenfalls deutlich in den Fe–C-Bindungslängen. Die C–O-Bindungslängen der axialen und äquatorialen Positionen sind allerdings weniger betroffen. So beträgt die Länge der axialen C–O-Bindung 1,148(5) Å und die äquatorialen C–O-Bindungslängen liegen zwischen 1,145(5) Å und 1,149(6) Å.

Als Koordinationspolyeder ergeben sich für die Sn-Atome jeweils C_3SnO -Tetraeder. Das As-Atom liegt im Zentrum einer trigonalen Pyramide, bei der die Grundfläche aus drei Sauerstoffatomen gebildet wird und die Spitze durch das Fe-Atom besetzt ist.

Das Fe-Atom befindet sich im Zentrum einer verzerrten trigonalen Bipyramide mit drei CO-Gruppen in äquatorialen Positionen, sowie dem As-Atom und der verbleibenden CO-Gruppe in axialen Positionen. Die trigonal-bipyramidale Koordination des Eisens ist gut an den C–Fe–C-Winkeln zu erkennen. Für die äquatorialen Kohlenstoffatome ergeben sich C–Fe–C-Winkel von $125,6(3)^\circ$, $114,1(3)^\circ$ und $120,2(2)^\circ$, die zusammen $359,9^\circ$ ergeben und somit für die Planarität dieser äquatorialen FeC_3 -Einheit sprechen. Die Winkel der axialen CO-Liganden zu den äquatorialen CO-Positionen liegen auch nahe bei 90° mit C–Fe–C-Winkeln von $88,8(2)^\circ$, $89,6(2)^\circ$ und $95,3(2)^\circ$. Auch kann der Winkel C–Fe–As entlang der idealisierten dreizähligen Achse mit $174,8(1)^\circ$ als nahezu linear bezeichnet werden.

Hinsichtlich der As–Fe-Bindung ist festzustellen, dass sich die äquatorialen Carbonylgruppen der $Fe(CO)_4$ -Gruppe in annähernd ekliptischer Position zu den As–O-Bindungen der $OSnC_3$ -Gruppen anordnen. Die O–As–Fe–C-Torsionswinkel betragen hierbei, $-6,3(2)^\circ$; $9(2)^\circ$ und $0,5(2)^\circ$. Ferner befinden sich die Ebenen, die sich aus drei Sauerstoffatomen am Arsen und den drei äquatorialen Kohlenstoffatomen am Eisen ausbilden, in fast paralleler Anordnung zueinander. Der Winkel zwischen den Ebenen beträgt dabei ca. $2,6^\circ$.

Im Vergleich der Bindungssituation von **6** mit ähnlichen Verbindungen aus der Literatur liegt mit $[(CO)_4FeAs(o-Tol)_3]$ nur ein relevantes Beispiel vor. Wie in **6** befindet sich das As-Atom in tetraedrischer Umgebung, ist aber nun nicht mehr von drei Sauerstoff-, sondern von drei Kohlenstoffatomen koordiniert. Weiterhin zeigt die Methylsubstitution am Aromaten der Arseneinheit einen deutlichen Einfluss auf die Fe–As-Bindung.

Dies kann am Beispiel von $[(CO)_4FeP(Ph)_3]$ und $[(CO)_4FeP(o-Tol)_3]$ verdeutlicht werden. Betrachtet man die Fe–P-Bindung liegt diese im Fall der PPh_3 -Verbindung bei $2,244(1) \text{ \AA}$. Durch die Einführung einer Methylgruppe steigt die Bindungslänge Fe–P auf $2,306(1) \text{ \AA}$ an. Dies muss auch beim Vergleich von **6** mit $[(CO)_4FeAs(o-Tol)_3]$ berücksichtigt werden, welches einen deutlich größeren Fe–As-Abstand und Fe– C_{ax} -Abstand aufweist.

Die an Arsen gebundenen Substituenten zeigen ihren Einfluss sowohl in den Fe–As- und Fe– C_{ax} -Bindungslängen, als auch in den νCO -Bandenlagen im IR-Spektrum.

Tab. 6. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von Verbindungen des Typs $[(\text{CO})_4\text{FeL}]$

L	Fe–M (M = P, As)	Fe–C _{ax}	Ø Fe–C _{äq}
Fe(CO) ₅ [87]	-	1,806(4)	1,833
P(Ph) ₃	2,244(1)	1,795(5)	1,795
(CO) ₄ FeP(NMe ₂) ₃	2,245(1)	1,793(6)	1,787
As(OSnPh ₃) ₃	2,301(1)	1,761(5)	1,784
P(<i>o</i> -Tol) ₃	2,306(1)	1,777(6)	1,763
As(As ₃ C ₄ ^t Bu ₄) [89]	2,370(1)	1,772(9)	1,794
As[(^t Bu)(As ₄ ^t Bu ₃) ₂] [88]	2,387(2)	1,717(11)	1,755
As(<i>o</i> -Tol) ₃	2,393(1)	1,772(7)	1,787

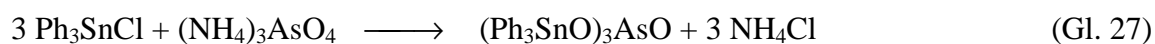
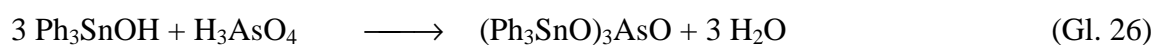
Aus Tab. 6 wird ersichtlich, dass sich bei allen aufgeführten Substituenten sowohl die axialen als auch äquatorialen Fe–C-Bindungen im Vergleich zum Fe(CO)₅ verkürzen. Die Abnahme der Bindungslängen kann sterischer und/oder elektronischer Natur sein. Dies ist daran zu erkennen, dass die Länge der Fe–M-Bindung nicht immer mit den Fe–C- und C–O-Abständen korreliert.

Im Vergleich mit anderen Eisencarbonylen, die eine Fe–As-Bindung aufweisen, wie $[(\text{CO})_5\text{FeAs}\{(\text{tBu})(\text{As}_4\text{tBu}_3)_2\}]$ und $[(\text{CO})_5\text{FeAs}(\text{As}_3\text{C}_4\text{tBu}_4)]$, ist die As–Fe-Bindung in **6** relativ kurz. Gründe dafür liegen in der höheren Elektronegativität des Sauerstoffatoms der OSn-Einheit, sowie im geringeren Platzbedarf der Ph₃SnO-Gruppe im Vergleich zu den ^tBu-Substituenten.

In Analogie zum Tolman-Kegelwinkel θ der PR₃-Substituenten sollte es auch bei AsR₃-Gruppen möglich sein, den räumlichen Platzbedarf der Gruppe durch einen entsprechenden Winkel widerzuspiegeln. Es ist leicht ersichtlich, dass Substituenten mit abnehmender Entfernung zum As sich zunehmend geringer im Winkel θ bemerkbar machen. So kann beispielsweise die Verlängerung einer Bindung durch ein zusätzliches Atom θ deutlich verkleinern. Dies konnte bereits im Vergleich von P(CH₃)₃ und P(OCH₃)₃ mit den Tolman-Winkeln 118° bzw. 107° gezeigt werden [90]. Daher sollte der sterische Anspruch des (Ph₃SnO)₃As-Liganden mit dem des (*o*-Tol)₃As-Liganden vergleichbar sein, obwohl sich beide Liganden in ihren Eigenvolumen stark voneinander unterscheiden.

3.2.8 Darstellung und Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{Sn} \cdot \text{DMF})(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{Ph}_2\text{SnOH})\text{AsO}_4]_2$ (**7**)

Wie sich gezeigt hat, konnte $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3]$ (**4**) in guter Ausbeute hergestellt und durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Um zu untersuchen, ob sich Arsensäure analog verhält, wurde Ph_3SnOH mit H_3AsO_4 in Ethanol bei RT umgesetzt (Gl. 26). Nach dem Einengen der Lösung fällt ein weißes Pulver aus, welches IR- und NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Das gleiche Produkt, jedoch in geringerer Ausbeute, konnte auch aus der Umsetzung von Ph_3SnCl mit $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$ erhalten werden (Gl.27), wobei allerdings Nebenreaktionen auftraten.

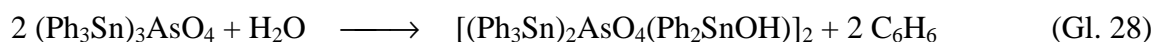


Die erhaltenen Pulver, welche luftstabil und in polaren Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO in der Wärme löslich sind, konnten NMR-spektroskopisch untersucht werden. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ist ein breites Signal bei $\delta = -287$ ppm ohne Kopplungsmuster zu beobachten. Daher ist davon auszugehen, dass nur eine zinnhaltige Spezies vorhanden ist. Das ^1H -NMR weist Signale im aromatischen Bereich zwischen $\delta = 7,2$ und $\delta = 7,8$ ppm auf.

Das IR-Spektrum zeigt eine intensive, dreifach aufgespaltete Bande bei 803, 852 und 897 cm^{-1} , was für eine C_{3v} -Symmetrie des AsO_4^{3-} -Ions spricht. Für die Ph_3SnO -Gruppen finden sich die üblichen Banden der γCH bei 728 und 696 cm^{-1} und die νSnC bei 448 cm^{-1} .

Bei Kristallisation des nach Gl. 26 und 27 erhaltenden Rohprodukts aus DMF, erhält man nicht $(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_4$, sondern einen zweikernigen, Ph_2Sn -verbrückten, dinuklearen Arsenatkomplex der Zusammensetzung $[(\text{Ph}_3\text{Sn} \cdot \text{DMF})(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{Ph}_2\text{SnOH})\text{AsO}_4]_2$ (**7**).

Da sich **7** beim Umkristallisieren fast quantitativ bildet und auch kein Ph_4Sn nachgewiesen werden kann, könnte die Bildung der Ph_2SnOH -Gruppe formal nach Gl. 28 erklärt werden.



7 kristallisiert aus einer gesättigten DMF-Lösung in Form gut ausgeprägter, separierter Nadeln in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Abb. 18 zeigt die Struktur von **7**.

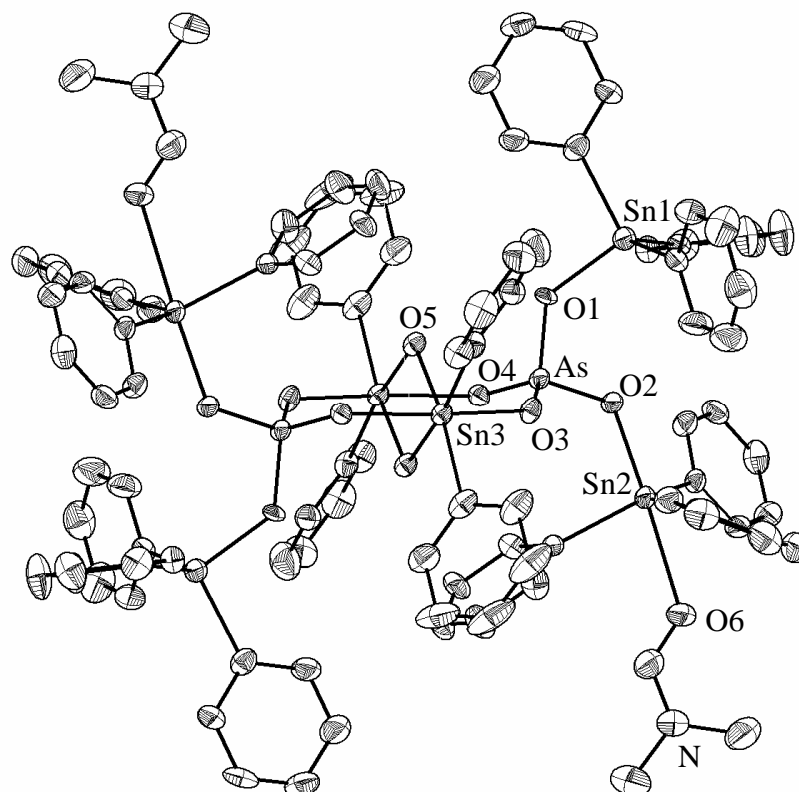


Abb. 18. Molekülstruktur von **7** (ohne H-Atome) mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

7 setzt sich aus zwei $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{AsO}_4$ -Einheiten, die über zwei Ph_2Sn -Gruppen miteinander verbunden sind und somit einen 8-gliedrigen $\text{As}_2\text{O}_4\text{Sn}_2$ -Ring aufbauen, zusammen. Dabei befindet sich im Mittelpunkt des Achtrings ein Symmetriezentrum.

Beide Ph_2Sn -Gruppen sind zusätzlich durch zwei OH-Gruppen verbrückt. Der somit vorliegende Sn_2O_2 -Vierring ist hierbei mit $87,8(2)^\circ$ fast senkrecht zur annähernd planaren O_4 -Ebene des $\text{As}_2\text{O}_4\text{Sn}_2$ -Achtrings angeordnet. Von den terminalen Ph_3Sn -Gruppen der AsO_4 -Gruppen ist jeweils eine Gruppe zusätzlich durch ein DMF-Molekül koordiniert.

In der Polyederbeschreibung für die Metallatome kann man von zwei zentralen C_2SnO_4 -Oktaedern mit *cis*-ständig angeordneten C-Atomen der Phenylgruppen ausgehen. Beide Oktaeder sind dabei über eine gemeinsame Kante, die aus zwei Sauerstoffatomen gebildet wird, miteinander verknüpft. Die apikalen Positionen der Oktaeder sind beidseitig durch bidentate AsO_4 -Tetraeder verbunden. Die AsO_4 -Tetraeder sind terminal mit jeweils einem C_3SnO -Tetraeder und einer C_3SnO_2 -Bipyramide verknüpft (Abb. 19).

Verbindungen mit zwei verbrückenden, kantenverknüpften O_4SnC_2 -Oktaedern sind in der

Literatur bekannt. Man findet monomere und polymere Verbindungen z. B. $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})(\text{OTf})(\text{H}_2\text{O})]_2$ [91] und $[\text{Bu}_2\text{Sn}\{(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OSO}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)\}]$ [92].

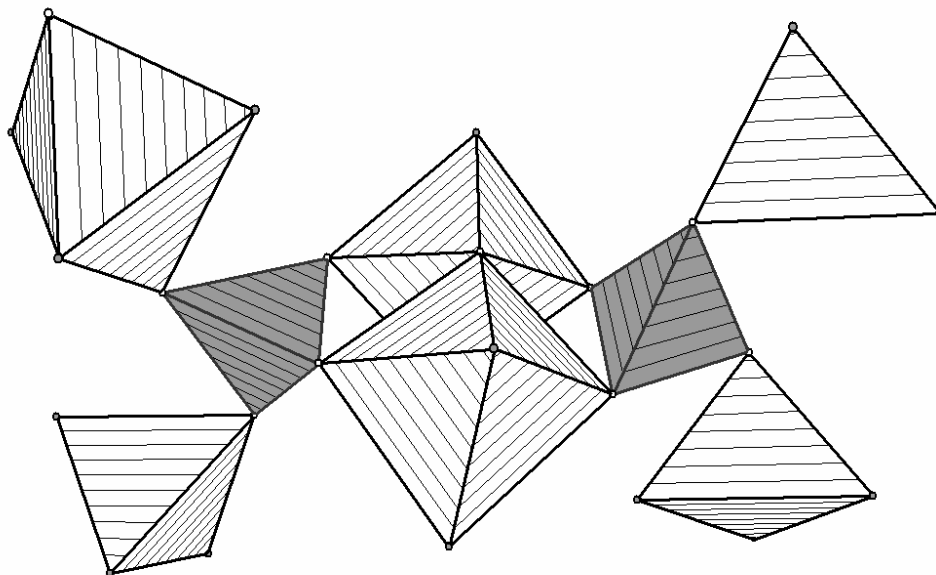


Abb. 19. Zentraleinheit von **7** in Polyederdarstellung (AsO_4 -Tetraeder dunkel; C_3SnO_2 -Tetraeder, C_3SnO_2 -Bipyramiden und C_2SnO_4 -Oktaeder hell)

In **7** existieren somit je zwei Zinnatome mit der Koordinationszahl vier (terminale Ph_3SnO -Einheiten), fünf (terminale $\text{OSnPh}_3 \cdot \text{DMF}$ -Einheiten) und sechs (zentrale O_4SnPh_2 -Gruppen). Da in **7** unterschiedlich koordiniert Zinnatome vorliegen, sollte sich dies in den Sn–O-Bindungslängen widerspiegeln (Abb. 20). Den kürzesten Sn–O-Abstand findet man für die unkoordinierte, terminale Ph_3SnO -Gruppe mit 1,994(3) Å. Die durch DMF koordinierte, terminale Ph_3SnO -Gruppe weist mit 2,088(2) Å schon einen deutlich größeren Sn–O-Abstand auf, wobei das DMF Molekül die Ph_3Sn -Gruppe mit einem Sn–O-Abstand von 2,546(3) Å koordiniert. Bei den verbrückenden Zinnatomen des Achtrings liegen die Sn–O-Abstände zu den an As gebundenen O-Atomen bei 2,140(2) Å und 2,150(2) Å und der Abstand zur OH-Gruppe beträgt 2,148(2) Å bzw. 2,158(2) Å. Der Anstieg der Bindungslängen spiegelt also die steigende Koordinationszahl der Zinnatome gut wider (Tab. 7).

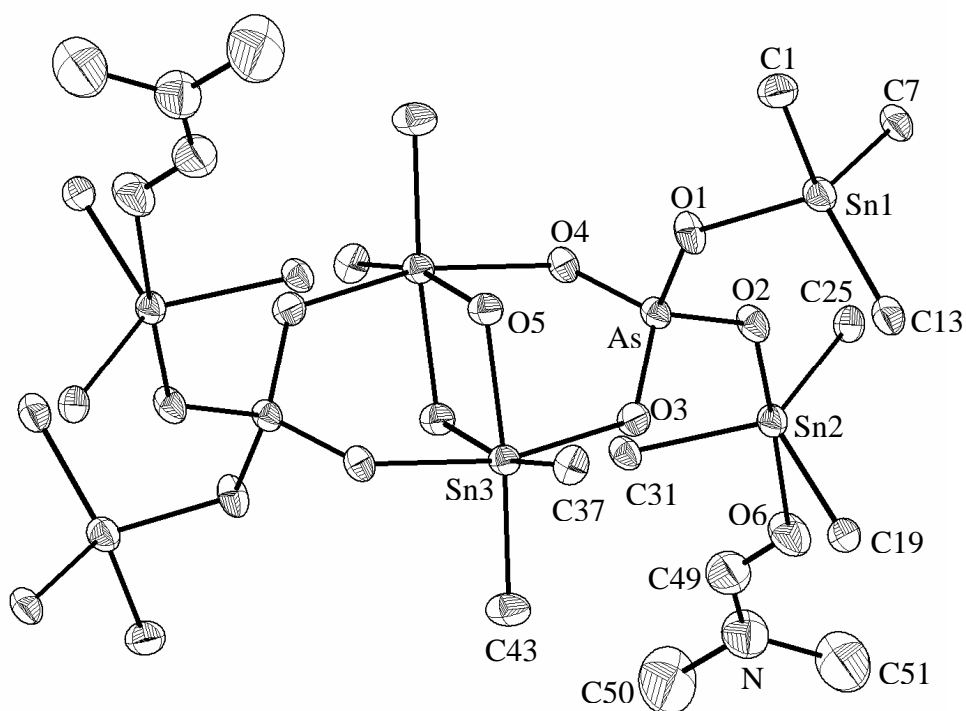


Abb. 20. Strukturausschnitt von **7** (ohne H-Atome) mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %; nur *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen)

Die As–O-Abstände lassen sich grob in drei kürzere und einen längeren einteilen. Die längste As–O-Bindung zur unkoordinierten, terminalen Gruppe (As–O1) beträgt 1,712(2) Å. Die kürzeren As–O-Abstände zu den verbrückenden Gruppen (As–O4, As–O3) liegen zwischen 1,672(2) Å und 1,677(2) Å und zur DMF-koordinierten Ph₃Sn-Gruppe beträgt der As–O-Abstand (As–O2) 1,688(2) Å. Mit steigender Koordinationszahl am Zinn werden die Sn–O-Abstände größer und die As–O-Abstände kleiner (Tab. 7).

Bei Betrachtung der Sn–C-Bindung stellt man fest, dass diese im Fall der Ph₂Sn-Gruppen mit 2,156(4) Å und 2,166(4) Å etwas länger ausfallen als bei den Triphenylzinnguppen mit Werten zwischen 2,118(3) Å und 2,140(3) Å.

Tab. 7. Sn–O-Bindungslängen [Å] entlang der Sn–O–As-Bindung im Vergleich

Fragment	OSnPh ₃	OSnPh ₃ (DMF)	O ₄ SnPh ₂
∅ Sn–O	1,994(3)	2,088(2)	2,145(3)

Die Summe der C–Sn–C-Bindungswinkel der Triphenylzinngruppen ergibt im Fall der unkoordinierten Ph_3Sn -Einheit (Sn1) $337,4^\circ$. Bei der durch DMF koordinierten Gruppe (Sn2) zeigt die Winkelsumme von $353,7^\circ$ die Tendenz einer trigonal-bipyramidalen Koordination.

Der C–Sn–C-Winkel der Diphenylzinngruppen beträgt $101,5(2)^\circ$. Dieser große Winkel (Idealfall am Oktaeder 90°) beruht auf dem größeren Platzbedarf der Phenylgruppen im Vergleich zu den an Zinn gebundenen Sauerstoffatomen. Der O–Sn–O-Winkel im Sn_2O_2 -Vierring beträgt $72,6(1)^\circ$ und die übrigen O–Sn–O-Winkel liegen zwischen $81,2(8)^\circ$ und $84,2(8)^\circ$.

Ein zu **7** analoges $\{(\text{Ph}_2\text{Sn})(\text{OH})(\text{MoO}_4)\}_2$ -Gerüst ist in $[(^n\text{Bu}_4\text{N})_2\{(\text{Ph}_2\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-MoO}_4)_2\}]$ zu erkennen [93], wobei hier $\{(\text{Ph}_2\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-MoO}_4)_2\}^{2-}$ -Anionen neben $^n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Kationen vorliegen. Wie auch in **7** findet man einen relativ großen C–Sn–C-Winkel ($109,2(2)^\circ$) für die Diphenylzinngruppen und einen kleinen Wert ($68,8(2)^\circ$) für den O–Sn–O-Winkel im Vierring. Die Sn–OMo-Bindungslängen betragen durchschnittlich $2,122 \text{ \AA}$ und die Sn–OH-Bindungslänge $2,182 \text{ \AA}$, welche mit den Werten in **7** vergleichbar sind.

Das $[(\text{Et}_4\text{N})\{(\text{SnMe}_3)_7(\text{HAsO}_4)_4\} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}]$ [94], welches zwar in einer komplexen, ionischen Netzwerkstruktur mit verbrückenden HAsO_4 -Gruppen und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydrogenarsenateinheiten vorliegt, zeigt ähnliche Strukturmerkmale wie **7**. Man findet AsO_4 -Tetraeder sowie zwei Arten von C_3SnO_2 -Bipyramiden. Die Me_3Sn -Gruppen verknüpfen AsO_4 -Tetraeder miteinander und liegen ebenfalls terminal, durch H_2O -Moleküle koordiniert, vor. Die As–O-Abstände zu den Me_3Sn -Gruppen betragen zwischen $1,655(2) \text{ \AA}$ und $1,696(2) \text{ \AA}$ und sind damit kürzer als die die As–O-Bindung zur OH-Gruppe mit $1,743(2) \text{ \AA}$ bzw. $1,726(2) \text{ \AA}$. Die Sn–O-Bindungslängen zur AsO_4 -Einheit variieren zwischen $2,172(2) \text{ \AA}$ und $2,357(2) \text{ \AA}$ und sind somit größer als in **7**. Die Sn–O-Bindung zur OH-Gruppe ist mit $2,367(2) \text{ \AA}$ ebenfalls relativ lang. Ursache hierfür ist der stärker ionische Charakter, welcher in **7** nicht so deutlich ausgeprägt ist.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum in von **7** DMSO- d_6 zeigt Signale ohne Kopplungsmuster bei $\delta = -127,8 \text{ ppm}$, sowie ein relativ breites Signal bei $\delta = -202,0 \text{ ppm}$. Im ^1H -NMR-Spektrum liegen die Signale für die Aromaten zwischen $\delta = 7,0$ und $\delta = 7,7 \text{ ppm}$ und die Signale für das DMF-Molekül bei $\delta = 2,74$ bzw. $\delta = 2,88 \text{ ppm}$ (CH_3) und bei $\delta = 7,95 \text{ ppm}$ (CH).

Im IR-Spektrum von **7** ist eine scharfe Bande bei 3589 cm^{-1} erkennbar, welche einer freien OH-Gruppe zuzuordnen ist. Weiterhin werden eine breite SnC-Valenzschwingung bei 449 cm^{-1} und die CO-Valenzschwingung des DMF-Moleküls bei 1654 cm^{-1} , welche im Vergleich zum freien DMF ($\nu\text{CO} = 1687 \text{ cm}^{-1}$) deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen

verschoben ist, beobachtet. Die intensive Bande bei 800 cm^{-1} mit einer Schulter bei 894 cm^{-1} kann der Valenzschwingung der AsO_4 -Einheit zugeordnet werden, welche nun in einer idealisierten C_5 - bzw. C_1 -Symmetrie vorliegt. Dies stimmt mit den Literaturwerten von Na_3AsO_4 und Me_3AsO_4 überein, bei denen die ν_{as} bei 818 cm^{-1} bzw. bei 975 cm^{-1} zu finden sind [95, 96].

Außerdem wurde von 7 eine thermogravimetrische Untersuchung durchgeführt (Abb. 21). Ein starker Massenverlust findet zwischen 200 °C und 400 °C statt, wobei insgesamt ca. 60 % der Ausgangsmasse verloren gehen. Erhöht man die Temperatur weiter bis auf 1000 °C verbleiben noch ca. 22 % der Ausgangsmasse. Dies spricht dafür, dass auch flüchtige Zinnkomponenten abgespalten werden. Der kristalline Anteil des Zersetzungsproduktes konnte durch ein Röntgenbeugungsexperiment als SnO_2 nachgewiesen werden.

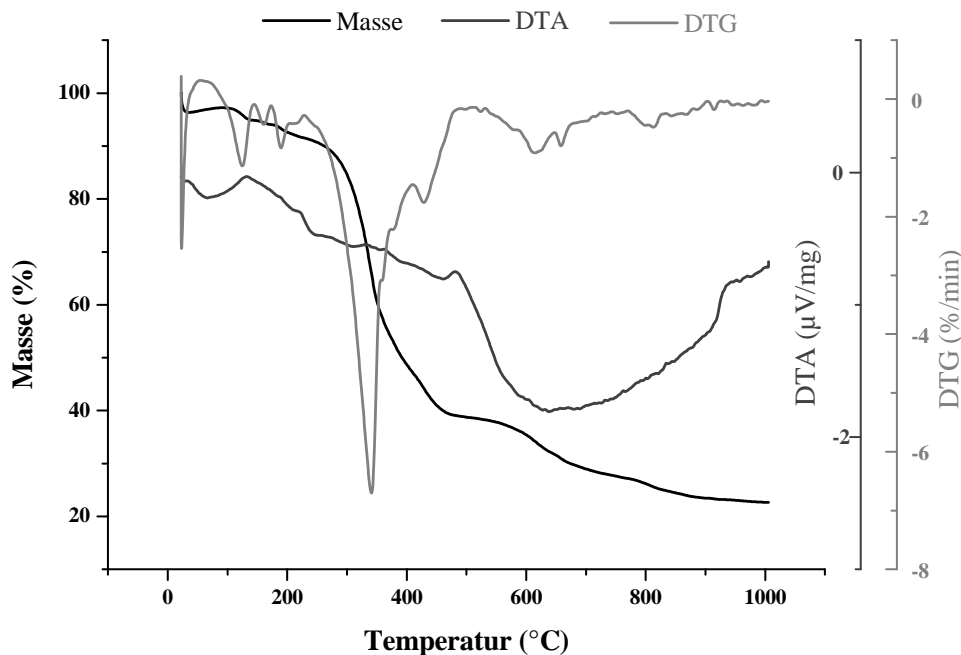


Abb. 21. Thermogravimetrische Untersuchung von 7

Entsprechende Untersuchungen des Rohprodukts (Abb. 22) zeigen ebenfalls einen starken Massenverlust (ca. 60 %) in einem Temperaturbereich von 200 bis 500 °C . Wird die Temperatur bis auf 1000 °C erhöht gehen weitere 15 % der Masse verloren, wobei insgesamt ca. 25 % der Ausgangsmasse verbleiben.

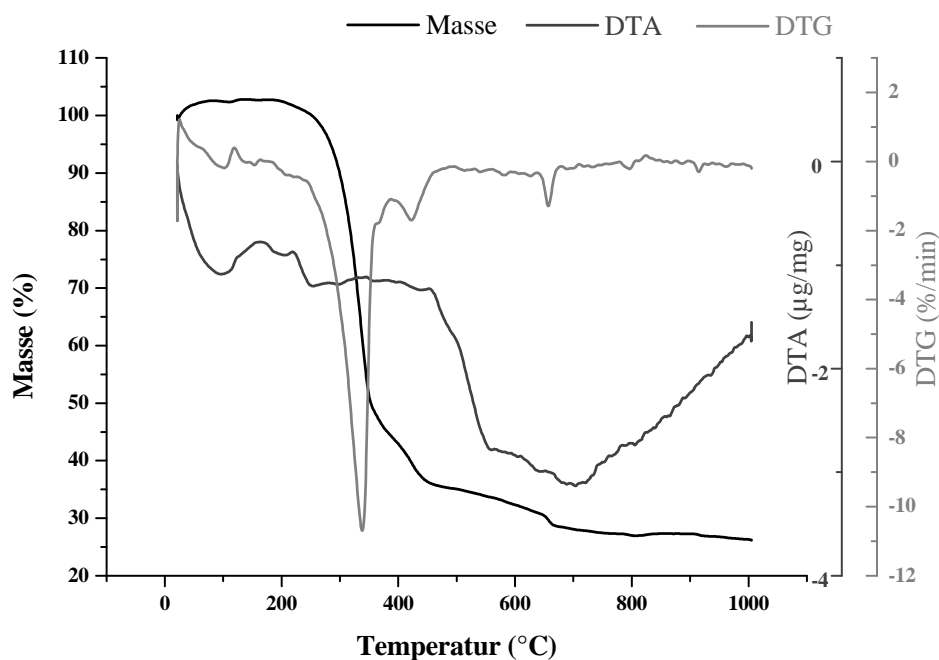


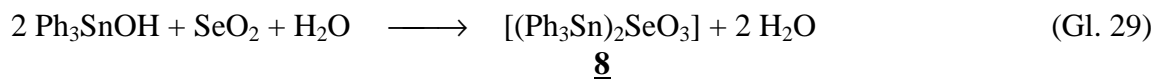
Abb. 22. Thermogravimetrische Untersuchung vom Rohprodukt der Umsetzung von Ph_3SnOH mit As_2O_5

Bei der Umsetzung von Ph_3SnCl mit $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$ konnten zwei Nebenprodukte isoliert werden. So erhält man aus der Reaktionslösung $[\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OSn}(\text{Ph}_2))]_2$, welches bereits 1993 durch die Hydrolyse von Ph_2SnCl_2 synthetisiert wurde [97].

Ein weiteres Nebenprodukt konnte lediglich NMR-spektroskopisch untersucht werden. Hier zeigt das ^{119}Sn -NMR (500 MHz, 27 °C, CDCl_3) zwei Signale bei $\delta = -145$ ppm und $\delta = -130$ ppm. Um das Signal bei $\delta = -145$ ppm findet man Satellitenpaare die einer $\{^2\text{J } ^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}\} = 46$ Hz, $\{^3\text{J } ^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}\} = 58$ Hz, $\{^1\text{J } ^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}\} = 438$ Hz sowie einer $\{^4\text{J } ^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}\} = 8,5$ Hz Kopplung entsprechen würden. Weiterhin wird eine sehr große Kopplungskonstante von 4600 Hz beobachtet, die einer $\{^2\text{J } ^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}\}$ zuzuordnen ist. Eine genauere Charakterisierung dieser Substanz war allerdings nicht möglich.

3.2.9 Darstellung und Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_3 \cdot \text{L}]$ ($\text{L} = \text{CHCl}_3, \text{DMF}$) (**8a**, **8b**)

Analog zur Reaktion der Arsenite und Arsenate, kann Ph_3SnOH auch mit einer Lösung von SeO_2 in Wasser umgesetzt werden, wobei es nach Gl. 29 zur Bildung von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_3]$ **8** kommt.



8 ist in organischen Lösungsmitteln wie DMF, CHCl_3 und C_6H_6 löslich. Dabei ist es möglich, verschiedene Solvate zu isolieren. Aus Chloroform kristallisiert $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_3 \cdot \text{CHCl}_3]$ (**8a**) und aus DMF $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_3 \cdot \text{DMF}]$ (**8b**).

Das IR-Spektrum von **8a** zeigt breite Banden bei 822 und 896 cm^{-1} , die den SeO-Valenzschwingungen zuzuordnen sind, welche aber mit den CH-Deformationsschwingungen (697 cm^{-1} und 730 cm^{-1}) der Phenylgruppen überlagern. Eine genaue Analyse der lokalen Symmetrie der SeO_3^{2-} -Einheit kann anhand des IR-Spektrums allerdings nicht erfolgen, da die Banden sehr breit ausfallen und eine eventuell zu erwartende Aufspaltung nicht erkennbar ist. Weiterhin kann eine Bande bei 447 cm^{-1} der SnC-Valenzschwingung zugeordnet werden und die Bande bei 2931 cm^{-1} der aliphatischen CH-Schwingung des CHCl_3 -Moleküls.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **8a** zeichnet sich durch ein relativ breites Signal bei $\delta = -98$ ppm aus, wobei keine Kopplungsmuster zu beobachten sind. Aus dem ^{77}Se -NMR-Experiment war aufgrund der geringen Löslichkeit keine weitere Information zu erhalten.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt mehrere Signale mit Bereich zwischen $\delta = 125$ ppm und $\delta = 142$ ppm. Auch hier fallen die Signale breit aus und überlappen teilweise, so dass eine genaue Zuordnung nicht möglich ist. Ein breites Signal bzw. Multiplett ist auch im ^1H -NMR-Spektrum zwischen $\delta = 7,1$ ppm und $\delta = 7,8$ ppm zu finden.

Nach den NMR-spektroskopischen Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass **8a** in Lösung nicht als monomere Verbindung vorliegt, sondern es zur Aggregation kommt, wobei vermutlich Oligomere bzw. Polymere entstehen.

Entsprechend verhält sich auch **8b**. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte ein Intensitätsvergleich der Protonensignale der DMF-Moleküle ($\delta_{\text{CH}_3} = 2,85$ ppm bzw. 2,92 ppm) mit den aromatischen Signalen erfolgen. So zeigt sich, dass formal etwa 1,5 Moleküle DMF pro Formeleinheit vorhanden sind, was auch durch die Resultate der Elementaranalyse bestätigt werden konnte.

Das ^{119}Sn - und ^{77}Se -NMR-Spektrum von **8b** gleicht dem von **8a**.

Im IR-Spektrum von **8b** finden sich zusätzliche Banden bei 1647, 1680 und 2926 cm^{-1} , welche dem DMF-Molekül zuzuordnen sind. Die Banden sind relativ breit, aber die Bande bei 1680 cm^{-1} lässt sich dem unkoordiniertem DMF und die bei 1647 cm^{-1} dem an die Ph_3Sn -Einheit gebundenen Molekül zuordnen. Die breite Bande der SeO-Valenzschwingung befindet sich im gleichen Bereich wie in **8a**.

Da von **8a** und **8b** Röntgeneinkristallstrukturanalysen durchgeführt werden konnten, ließ sich

die Voraussage bestätigen, nach der $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_3]$ im Festkörper genau wie $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{PO}_4]$ als Kettenpolymer vorliegt [68].

8a kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Weiterhin findet man Lösungsmittelmoleküle (CHCl_3) im Kristall. Die CHCl_3 -Moleküle sind jedoch fehlgeordnet und lassen sich deshalb nur schwierig lokalisieren. Eine Verfeinerung des Strukturmodells konnte bis zu einem R1-Wert von 8,55 % ($wR2 = 22,12$ %) erfolgen. Es lässt sich jedoch mit Sicherheit feststellen, dass ein Kettenpolymer gebildet wird, bei welchem Ph_3Sn -Gruppen SeO_3 -Einheiten zu einem Strang miteinander vernetzen und jede SeO_3 -Gruppe wieder eine terminale Ph_3Sn -Einheit koordiniert. Entlang der Kette sind die Se- und verbrückenden Sn-Atomen coplanar angeordnet und verlaufen in Richtung der kristallographischen b-Achse (Abb. 23).

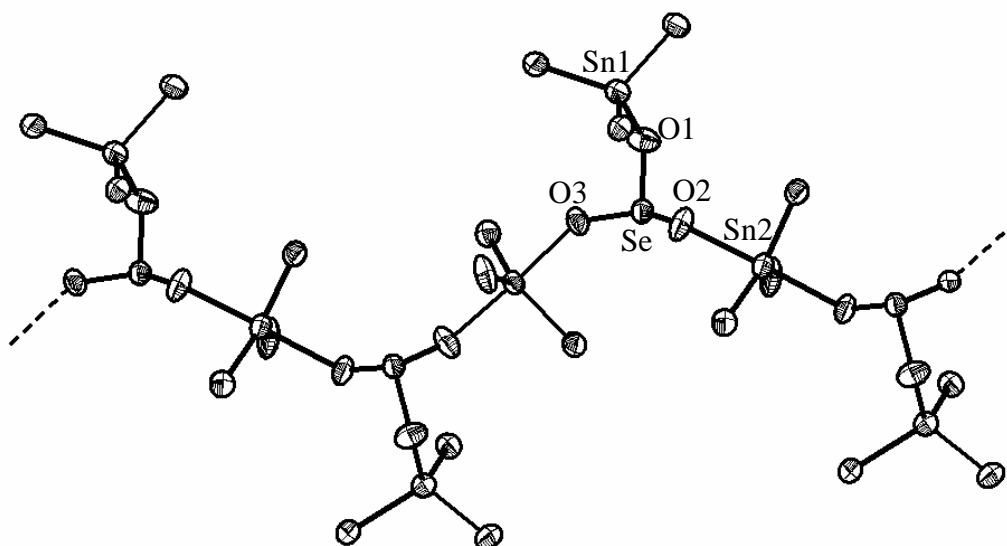


Abb. 23. Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **8a** mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %; nur *ipso*-Kohlenstoffatome)

Die Sn–O-Abstände in den verbrückenden Ph_3Sn -Gruppen betragen 2,219(6) Å und 2,241(6) Å, in der terminalen Ph_3Sn -Gruppe 2,037(7) Å. Die Se–O-Bindungen sind relativ ähnlich und liegen zwischen 1,670(6) Å und 1,721(7) Å. Die O–Sn–O-Bindungswinkel in den verbrückenden Einheiten betragen $174,8(2)^\circ$ und an den Se-Atomen liegen die O–Se–O-Winkel zwischen $99,5(3)^\circ$ und $101,7(3)^\circ$.

Hierbei ergibt sich eine strangförmige Verknüpfung von C_3SnO -Bipyramiden und trigonalen

SeO₃-Pyramiden über gemeinsame Ecken, wobei zusätzlich je ein terminales C₃SnO-Tetraeder mit der SeO₃-Pyramide verknüpft ist (Abb. 24).

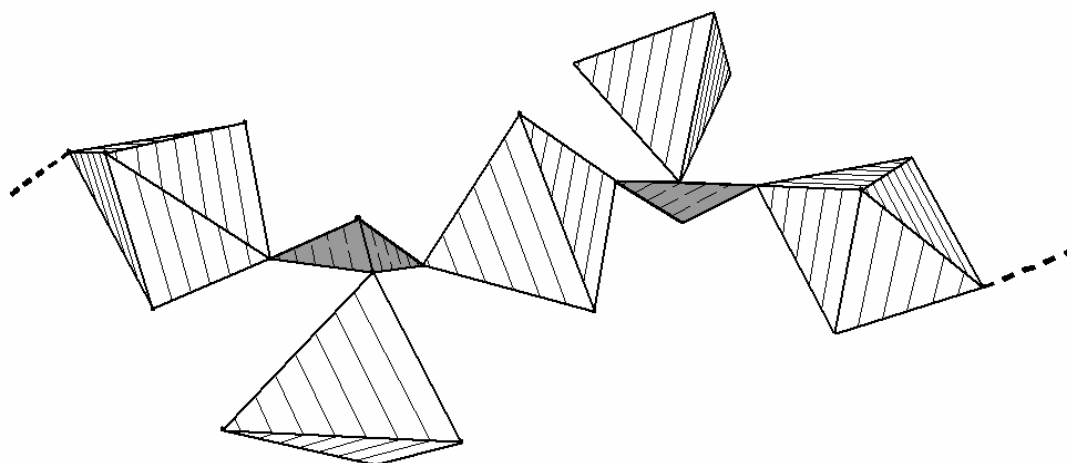


Abb. 24. Strukturausschnitt von **8a** in Polyederdarstellung (SeO₃-Pyramiden: dunkel, C₃SnO-Tetraeder und C₃SnO₂-Bipyramiden: hell)

Im Gegensatz dazu kristallisiert **8b** tetragonal in der Raumgruppe I4₁cd mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Entsprechend der Struktur von **8a** liegt auch **8b** als Kettenpolymer vor, in dem Ph₃Sn-Gruppen die SeO₃-Bausteine miteinander verknüpfen und auch in terminalen Positionen koordinieren.

Im Gegensatz zu **8a** ist die periphere Ph₃Sn-Gruppe in **8b** durch ein DMF-Molekül koordiniert. Die Auswirkungen auf die Sn–O- und Se–O-Bindungslängen im Vergleich zu **8a** sind relativ gering (Tab. 8), jedoch wird eine unterschiedliche Struktur ausgebildet.

Tab. 8. Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **8a** und **8b**

	Se–O(term.)	Se–O(verbr.)	Sn–O(term.)	Sn–O(verbr.)	Sn–O(DMF)
8a	1,721(7)	1,670(6); 1,683(6)	2,037(7)	2,219(6); 2,241(6)	-
8b	1,701(6)	1,666(5); 1,682(5)	2,119(5)	2,204(5); 2,222(5)	2,387(8)

In **8b** erfolgt die Ausrichtung der Kette entlang der kristallographischen c-Achse. Eine Translationseinheit der Kette beträgt ca. 20,706 Å, welches erwartungsgemäß der Gitterkonstanten in c-Richtung entspricht. Im Gegensatz zu **8a** sind die Se- und verbrückenden Sn-Atome nicht coplanar sondern helical angeordnet. (Abb. 25).

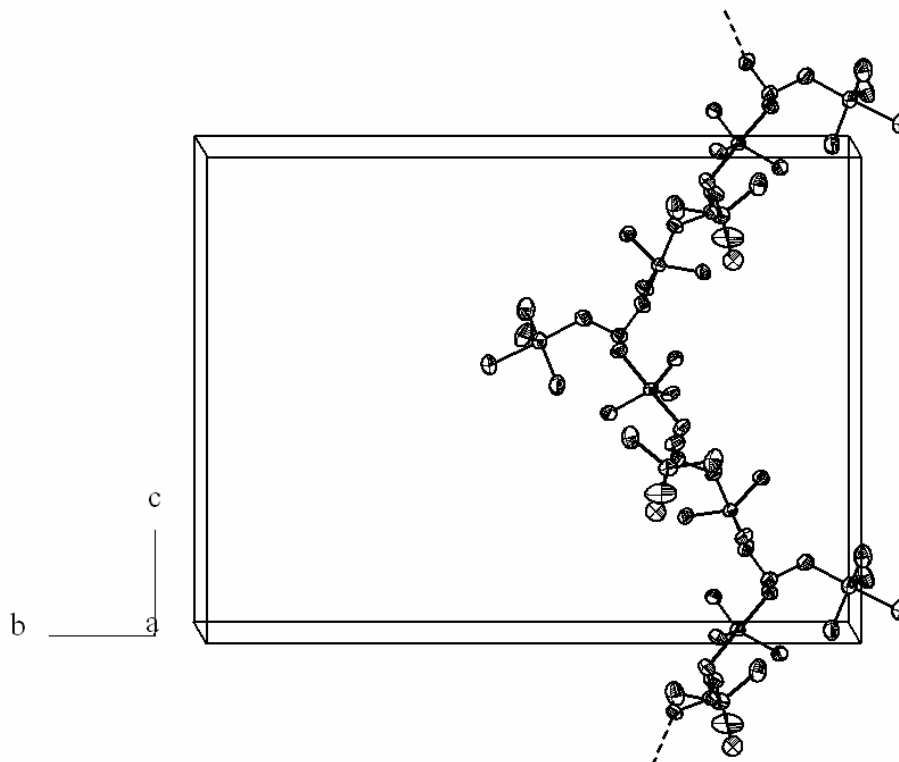


Abb. 25. Strukturausschnitt von **8b** mit eingezeichneter Elementarzelle und Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

Die Koordinationsgeometrie der Se- und Sn-Atome ist analog zu **8a**, wobei das Sn-Atom der terminalen $\text{Ph}_3\text{SnO}(\text{DMF})$ -Gruppe in trigonal-bipyramidaler Koordination vorliegt.

Sowohl in **8a** als auch in **8b** sind im Gegensatz zu **1** und **3** die Phenylgruppen der verbrückenden Ph_3Sn -Gruppen nicht propellerförmig angeordnet, was die jeweiligen OSnCC-Torsionswinkel (116° , 124° , 140° bzw. 38° , 48° , 89°) zeigen.

Im Vergleich der νCO -Schwingungen in den IR-Spektren von **8b**, **2** und **7** ist eine Korrelation zwischen der CO-Valenzschwingung und der Sn–O(DMF)-Bindungslänge in der terminalen $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{DMF})$ -Gruppe zu erkennen. Wie Tab. 9 zeigt, entspricht eine Verlängerung der Sn–O-Bindung einer Zunahme der Wellenzahl im IR-Spektrum.

Tab. 9. Sn–O(DMF)-Bindungslängen [Å] und ν_{CO} -Frequenzen [cm^{-1}] ausgewählter Verbindungen im Vergleich

Verbindung	Bindungslänge $\text{R}_3\text{Sn}\cdots\text{O}=\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{Me})_2$	ν_{CO}
$[(\text{Bz}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}] \underline{\mathbf{2}}$	2,342(7)	1646
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_3 \cdot \text{DMF}] \underline{\mathbf{8b}}$	2,387(8)	1647
$[(\text{Ph}_3\text{Sn} \cdot \text{DMF})(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{Ph}_2\text{SnOH})\text{AsO}_4]_2 \underline{\mathbf{7}}$	2,546(3)	1654
DMF(in CCl_4)	-	1687

Im Gegensatz zum $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3]$ bildet $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_3]$ eine polymere Kettenstruktur aus. Dies lässt sich auf ein freies Sauerstoffatom der $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_3$ -Gruppen zurückführen, welches eine weitere Ph_3Sn -Einheiten koordiniert und dadurch eine supramolekulare Struktur aufgebaut wird.

Entsprechend **8a** und **8b** liegt $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ [98] polymer vor und kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$. Gleichfalls wird eine Kettenstruktur mit verbrückenden und terminalen, durch H_2O koordinierten, Me_3Sn -Einheiten gebildet. Alle Sn-Atome zeigen damit eine trigonal-bipyramidale *trans*- C_3SnO_2 -Geometrie. Das Se-Atom liegt wie in **8** in einer pyramidalen Koordination vor. Die Sn–O-Bindungen in der Kette mit 2,263(6) Å und 2,293(6) Å liegen im gleichen Bereich wie in **8a** und **8b**. Der Sn–O-Abstand zum koordinierten H_2O -Molekül ist mit 2,660(7) Å etwas länger als der Sn–O-Abstand zum koordinierten DMF-Molekül in **8**. Hierbei ist allerdings zu bedenken, dass die Wassermoleküle je zwei Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen der SeO_3 -Einheit ausbilden, was sowohl Einfluss auf die Se–O- als auch Sn–O-Bindungen hat.

Die zu **8a** bzw. **8b** analoge Schwefelverbindung $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SO}_3]$ kristallisiert ebenfalls als Kettenpolymer in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ [99]. Es werden für die verbrückenden, trigonal-bipyramidal koordinierten Zinnatome Sn–O-Bindungslängen von 2,264(3) Å und 2,252(3) Å und für die terminale Gruppe 2,032(2) Å ermittelt. Man erkennt also, dass $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SO}_3]$ längere Sn–O-Abstände entlang der Kette enthält als $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_3$. Dies ist vermutlich auf den stärker ionischen Charakter des Sulfits zurückzuführen. Der Sn–O-Abstand in der terminalen Gruppe ist dagegen typisch für tetraedrisch koordinierte Ph_3SnO -Gruppen und steht mit dem aus **8a** in guter Übereinstimmung.

Die S–O-Bindungslängen sind mit Werten zwischen 1,511(3) Å und 1,519(3) Å in den verbrückenden bzw. 1,568(3) Å in den terminalen Segmenten deutlich kürzer als die Se–O-

Bindungslängen in **8a** und **8b**. Entsprechend den Erwartungen stellt man fest, dass eine Verkürzung der M–O-Abstände (M = S, Se) mit einer Verlängerung der Sn–O-Abstände einhergeht.

Bei analogen, Ph₃Sn-substituierten Verbindungen der Selensäure konnten bisher nur zwei Ph₄P⁺-Derivate kristallographisch untersucht werden, bei welchen es sich um [(Ph₄P){(Ph₃Sn)(Ph₃SnX)(SeO₄)}] (X = Cl, Br) handelt [48]. Neben polymeren, kettenförmigen {(Ph₃Sn)(Ph₃SnX)SeO₄}⁻-Anionen liegen Ph₄P⁺-Kationen vor, welche sich zwischen den Strängen anordnen. Es wird jeweils eine Kette aus C₃SnO₂-Bipyramiden und SeO₄-Tetraedern gebildet, wobei jedes SeO₄-Tetraeder eine terminale C₃Sn(O)X-Bipyramide koordiniert.

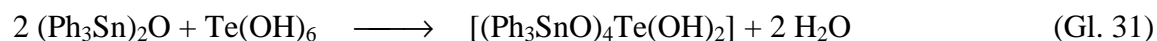
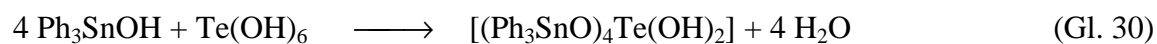
Obwohl die Verbindungen ionisch aufgebaut sind, findet man ähnliche Sn–O-Abstände im Vergleich zu **8a** und **8b**. So liegen bei beiden Selenaten die Sn–O-Bindungslängen in den verbrückenden Segmenten zwischen 2,208(7) Å und 2,215(3) Å und in der terminalen Gruppe bei 2,276(3) Å bzw. 2,313(7) Å.

Bisher konnte also gezeigt werden, dass die Oxoanionen des Selens bei Umsetzungen mit R₃Sn-Einheiten bevorzugt Kettenstrukturen ausbilden. Netzwerke können über Wasserstoffbrückenbindungen der Lösungsmittelmoleküle realisiert werden. In ionisch aufgebauten Verbindungen liegen separierte Kationen und Anionenstränge vor.

3.2.10 Die Umsetzung von Ph₃SnOH mit Te(OH)₆

Nachdem Ph₃SnOH erfolgreich mit H₂SeO₃ umgesetzt wurde, bestand nun die Aufgabe darin, Ph₃Sn-Derivate der Tellursäure zu synthetisieren. Von der Tellursäure lassen sich hierbei Anionen der formalen Zusammensetzung [TeO₆(H)_n]⁽⁶⁻ⁿ⁾⁻ ableiten. Da die Orthotellursäure als schwache Säure einzustufen ist (pK₁ = 7,70; pK₂ = 10,95), sollte es möglich sein, die Substitution der H-Atome durch Ph₃Sn-Gruppen sequenziell durchzuführen. Bei unvollständiger Substitution besteht die Möglichkeit zur Ausbildung supramolekularer Strukturen, wobei dies durch Koordination einer OH-Gruppen an das Sn-Atom einer anderen Einheit erfolgen könnte.

Die Umsetzungen von Ph₃SnOH bzw. (Ph₃Sn)₂O (Gl. 30 und 31) mit Te(OH)₆ im Sn-Te-Verhältnis 1:1 bis 6:1 resultierten aber immer in der Bildung der gleichen Verbindung, bei der es sich um [(Ph₃SnO)₄Te(OH)₂] **9** handelt.



9

Die Umsetzungen erfolgten in einem Dichlormethan-Wasser- bzw. Toluol-Wasser-Gemisch bei RT. Nachdem das organische Lösungsmittel abdestilliert wurde, konnte eine farblose, mikrokristalline Verbindung abfiltriert und aus Dichlormethan umkristallisiert werden. Dabei erhält man das *trans*-[(Ph₃SnO)₄Te(OH)₂] **9a** in Form prismatischer Stäbchen.

Ebenfalls konnte das entsprechende *cis*-[(Ph₃SnO)₄Te(OH)₂ · 3 H₂O] **9b** aus einem Überschichtungsexperiment erhalten werden. Hierzu wurde eine wässrige Lösung von Te(OH)₆ mit einer Lösung Ph₃SnOH in Toluol überschichtet. Nach ca. drei Wochen bildeten sich an der Phasengrenze der Lösungen farblose, kompakte Kristalle, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Obwohl eine Vielzahl an Versuchen durchgeführt wurde, konnte **9b** nicht reproduziert werden, so dass nur die Kristalle dieser einen Umsetzung zur Charakterisierung genutzt werden konnten.

Das IR-Spektrum von **9a** zeigt die intensivste Bande bei 734 cm⁻¹, welche der TeO-Valenzschwingung zugeordnet wird. Dies stimmt mit den Literaturwerten für eine TeO₆-Einheit gut überein. So liegen im Li₆TeO₆ die Banden für die ν_{as}-TeO bei 700 bzw. 640 cm⁻¹ [95].

In **9a** ist allerdings keine Aufspaltung der Bande erkennbar, da es in diesem Bereich zu einer Überlappung mit den γCH-Gerüstschwingungen der Phenylgruppen kommt und somit nur ein breites Signal beobachtet werden kann. Im IR-Spektrum von (Ph₃Sn)₂O beispielsweise liegen die Banden der γCH bei 695 und 723 cm⁻¹. In **9a** findet sich die niederfrequente Bande bei 697 cm⁻¹, wobei die Bande bei höheren Wellenzahlen nicht eindeutig zu identifizieren ist.

Für den Fall einer O_h-Symmetrie der TeO₆-Gruppe wären nur zwei IR-aktive Banden zu erwarten. Allerdings ist eine Symmetrierniedrigung zu D_{4h} anzunehmen, was im IR-Spektrum jedoch nicht zu erkennen ist. So kann die breite Bande bei 734 cm⁻¹ aus einer Überlagerung von zwei oder mehreren einzelnen Banden zusammengesetzt sein.

Die OH-Gruppen geben ein scharfes Signal bei 3553 cm⁻¹ und die Bande für die SnC-Valenzschwingung der Ph₃Sn-Gruppen liegt bei 446 cm⁻¹.

9a zeigt im ¹¹⁹Sn-NMR ein Signal bei δ = -114,2 ppm mit einer Kopplungskonstanten von {²J¹¹⁹_{Sn, ¹²⁵Te} = 379 Hz. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den publizierten Daten für}

trans-[(Bu₃SnO)₂{CH₂(Ph₂SnO)₂]₂Te] [100]. Die Verschiebung für den ¹¹⁹Sn-Kern liegt hier bei $\delta = 81,9$ ppm bzw. $\delta = 93,6$ ppm mit $\{^2J^{119}_{\text{Sn}}, ^{125}_{\text{Te}}\} = 434$ Hz und 504 Hz. Im ¹²⁵Te-NMR-Spektrum von **9a** ist nur ein Signal ohne Kopplungsmuster bei $\delta = 751,4$ ppm zu finden. Für *trans*-[(Bu₃SnO)₂{CH₂(Ph₂SnO)₂]₂Te wird eine Verschiebung von $\delta = 712,5$ ppm bestimmt. Die Resonanzen der Phenylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum liegen im Bereich zwischen $\delta = 7,1$ und $\delta = 7,8$ ppm und das Signal für die beiden OH-Gruppen findet sich bei $\delta = 1,24$ ppm. In den IR-spektroskopischen Untersuchungen von **9b** und **9a** konnten keine gravierenden Unterschiede festgestellt werden.

Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum von **9b** dagegen zeigt zwei Signale bei $\delta = -113,2$ ppm bzw. $\delta = -118,3$ ppm und Kopplungskonstanten mit $\{^2J^{119}_{\text{Sn}}, ^{125}_{\text{Te}}\} = 372$ Hz bzw. $\{^2J^{119}_{\text{Sn}}, ^{125}_{\text{Te}}\} = 375$ Hz. Das Signalverhältnis von 1:1 spricht für ein *cis*-Isomer in Lösung.

Im ¹²⁵Te-NMR (500 MHz, 27 °C, C₆D₆) findet man ein Signal bei $\delta = 754,8$ ppm, wobei hier keine Kopplungsmuster zu erkennen sind.

3.2.11 Die Strukturen von *trans*-[(Ph₃SnO)₄Te(OH)₂] (**9a**) und *cis*-[(Ph₃SnO)₄Te(OH)₂ · 3 H₂O] (**9b**)

Aus einer gesättigten Dichlormethanolösung kristallisiert **9a** triklin in Form kompakter Kristalle in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle.

In **9a** ist ein zentrales Te-Atom, welches sich auf einem kristallographischen Inversionszentrum befindet, zu erkennen. Es ist an vier Ph₃SnO-Gruppen und zwei, zueinander *trans*-ständige, OH-Gruppen gebunden (Abb. 26).

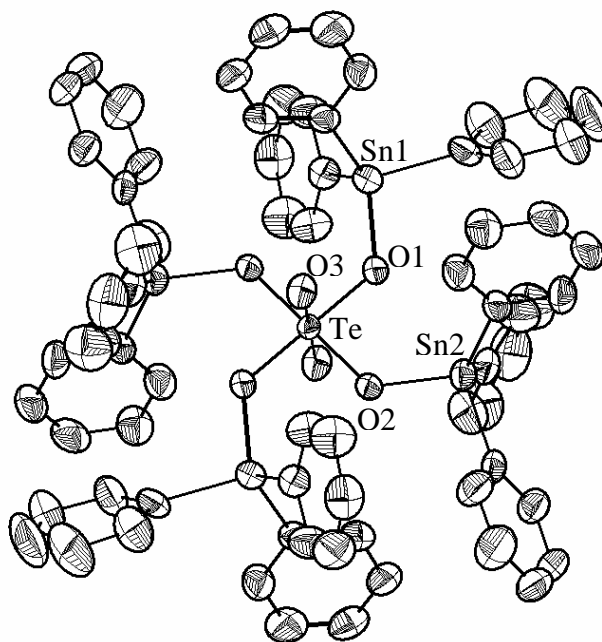


Abb. 26. Molekülstruktur von **9a** (ohne H-Atome) mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

Die Te–O-Abstände zu den OSnPh₃-Gruppen sind mit 1,905(2) Å gleich lang und zur OH-Gruppe beträgt der Te–O-Abstand 1,937(3) Å. Da die Te–O-Abstände zu den OH-Gruppen größer sind als zu den Ph₃SnO-Gruppen und alle *cis*-O–Te–O-Winkel im Bereich von 88,7(1)° bis 90,6(1)° liegen, kann man die TeO₆-Einheit also als gestrecktes TeO₆-Oktaeder beschreiben.

Die beobachteten Bindungslängen stimmen weitgehend mit Literaturwerten für eine isolierte TeO₆-Einheit überein, in welchen *trans*-ständige Liganden gleiche Bindungslängen aufweisen. So ergeben sich im [(Me₄Si₂O₃)₃Te] [101] Te–O-Abstände zwischen 1,878(7) Å und 1,927(7) Å. *Trans*-[(Bu₃SnO)₂{CH₂(Ph₂SnO)₂]₂Te] [100], welches die einzige weitere kristallographisch charakterisierte, organozinnsubstituierte Verbindung der Tellursäure ist, zeigt Te–O-Bindungslängen zwischen 1,907(3) Å und 1,915(3) Å.

Die Sn–O-Abstände in **9a** liegen zwischen 1,995(2) Å und 2,017(2) Å, so wie es für terminale Ph₃SnO-Gruppen üblich ist. In den Ph₃SnO-Einheiten werden variable O–Sn–C–C-Torsionswinkel beobachtet, wobei dies durch die Ausrichtung der OH-Gruppe der TeO₆-Einheit zu erklären ist. Die Sn–O–Te-Bindungswinkel liegen in einem engen Bereich zwischen 123,6(1)° - 126,6(1)°.

Im Gegensatz zur Tellursäure stellt sich in der Kristallstruktur von **9a** heraus, dass die einzelnen Moleküle untereinander nicht assoziiert sind, was für diese Verbindungsklasse ungewöhnlich ist. Erkennbar ist dies an den großen intermolekularen O···O-Abständen (6,713 Å) benachbarter Moleküle entlang der kristallographischen a-Achse (Abb. 27).

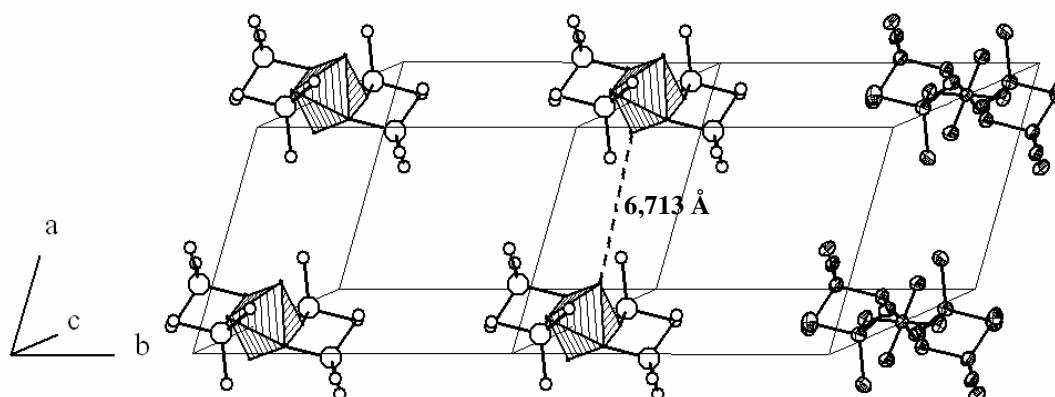


Abb. 27. Packung von **9a** im Kristall (nur *ipso*-Kohlenstoffatome) mit teilweise eingezeichneten TeO_6 -Oktaedern

Das entsprechende *cis*- $[(\text{Ph}_3\text{SnO})_4\text{Te}(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$ (**9b**), kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wie auch in **9a** beobachtet man ein zentrales Te-Atom, welches vier Ph_3SnO -Gruppen und zwei OH-Gruppen koordiniert (Abb. 28). Die beiden OH-Gruppen befinden sich in *cis*-Stellung und verzerren die TeO_6 -Einheit stärker als es in **9a** der Fall ist.

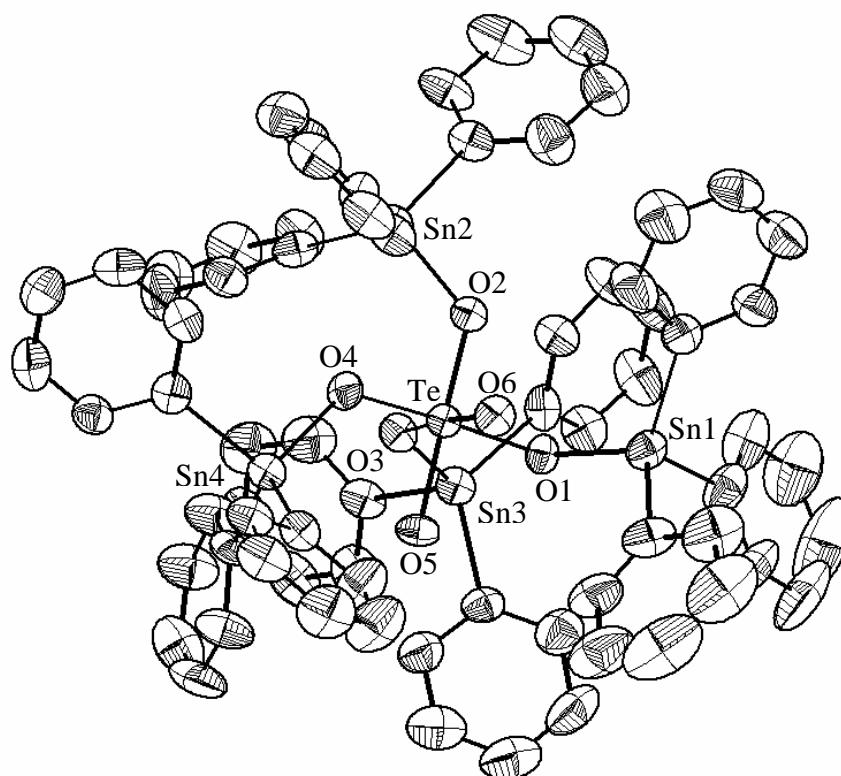


Abb. 28. Molekülstruktur von **9b** mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

Die *cis*-O–Te–O-Winkel liegen zwischen $85,7(3)^\circ$ und $95,6(3)^\circ$, wobei der kleinste Winkel von den Sauerstoffatomen der OH-Gruppen eingeschlossen wird und sich der größte Winkel zwischen den *trans* zu den OH-Gruppen stehenden OSnPh₃-Gruppen befindet. Die *trans*-O–Te–O-Winkel sind zwischen $172,8(2)^\circ$ und $178,1(3)^\circ$ nachzuweisen.

Die Te–O-Abstände können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Für die Te–O-Bindung in den Te–O–Sn-Einheiten findet man Werte zwischen $1,867(6) \text{ \AA}$ und $1,910(5) \text{ \AA}$, welche gut mit den Werten aus **9a** übereinstimmen. Die Te–O-Abstände zu den OH-Gruppen betragen $1,964(5) \text{ \AA}$ und $1,966(6) \text{ \AA}$. Daraus ergibt sich wieder eine Deformation des TeO₆-Oktaeders. Die Sn–O-Abstände sind etwa gleich lang und liegen zwischen $1,996(5) \text{ \AA}$ und $2,011(6) \text{ \AA}$. Für die Te–O–Sn-Winkel werden Werte zwischen $120,9(3)^\circ$ und $126,4(3)^\circ$ ermittelt, was den Erwartungen entspricht.

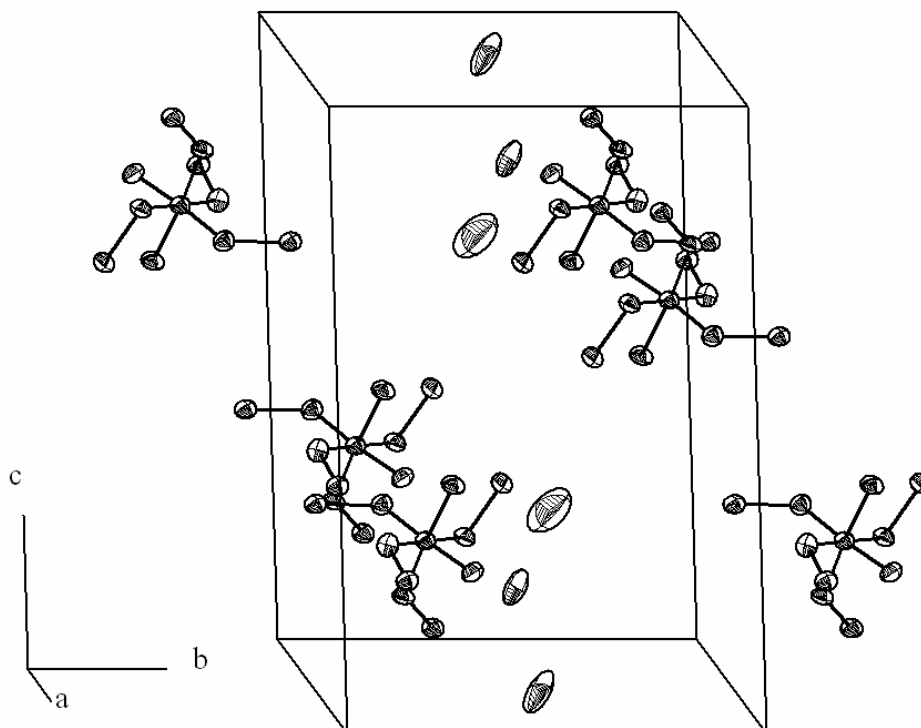
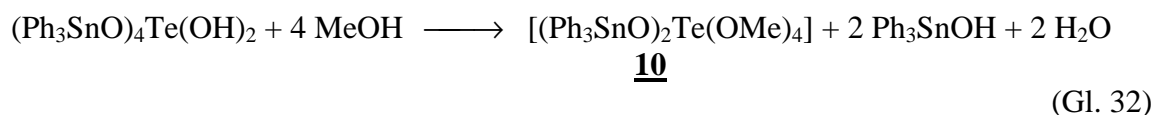


Abb. 29. Ausschnitt aus der Struktur von **9b** mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) und eingezeichneter Elementarzelle (nur Te-, Sn- und O-Atome)

In Analogie zu **9a** besteht die Kristallstruktur von **9b** wieder aus isolierten $\{(\text{Ph}_3\text{SnO})_4\text{Te}(\text{OH})_2\}$ -Einheiten, zwischen denen keine Wasserstoffbrücken zu beobachten sind (Abb. 29). Die drei Wassermoleküle koordinieren weder die Sn-Atome, noch sind Wechselwirkungen mit den OH-Gruppen der $\{(\text{Ph}_3\text{SnO})_4\text{Te}(\text{OH})_2\}$ -Einheiten zu beobachten. Die interatomaren Abstände der O-Atome der Wassermoleküle betragen untereinander O7–O8 2,58(2) und O8–O9 3,03(2) und es ist daher von H-Brücken zwischen den Wassermolekülen auszugehen.

3.2.12 Darstellung und Struktur von *trans*-[(Ph₃SnO)₂Te(OMe)₄] (**10**)

Bei Versuchen [(Ph₃SnO)₄Te(OH)₂] aus Methanol zu kristallisieren, wurde *trans*-[(Ph₃SnO)₂Te(OMe)₄] (**10**) in ca. 70 %iger Ausbeute nach Gl. 32 als farblose Substanz erhalten.



In methanolischer Lösung werden also nicht nur die beiden OH-Gruppen verestert, sondern es kommt auch zur Eliminierung von zwei Ph₃Sn-Gruppen.

10 war für spektroskopische Untersuchungen besser geeignet als **9a**. Es konnten NMR-spektroskopische Untersuchungen an den Kernen ¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn als auch ¹²⁵Te durchgeführt werden. Das ¹²⁵Te-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei δ = 747,3 ppm mit Kopplungskonstanten von {²J¹²⁵Te, ¹¹⁷Sn} = 567 Hz und {²J¹²⁵Te, ¹¹⁹Sn} = 593 Hz (Abb. 30). Die gleichen Kopplungskonstanten erhält man auch im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum, wobei eine Verschiebung für den ¹¹⁹Sn-Kern von δ = -106,7 ppm gemessen wird. Außerdem kann man weitere Satellitenpaare mit {²J¹¹⁹Sn, ¹³C} = 48 Hz und {³J¹¹⁹Sn, ¹³C} = 62 Hz beobachten.

Im ¹³C-NMR liegen die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome bei δ = 140,6 ppm, δ = 136,7 ppm, δ = 129,4 ppm bzw. δ = 128,2 ppm und das Signal für die Methylgruppen bei δ = 54,1 ppm. Das ¹H-NMR-Spektrum ergibt ein Signal für die Methylgruppen bei δ = 3,42 ppm. Die Phenylgruppen zeigen dazu im Bereich zwischen δ = 7,2 und δ = 7,8 ppm ein Multiplett.

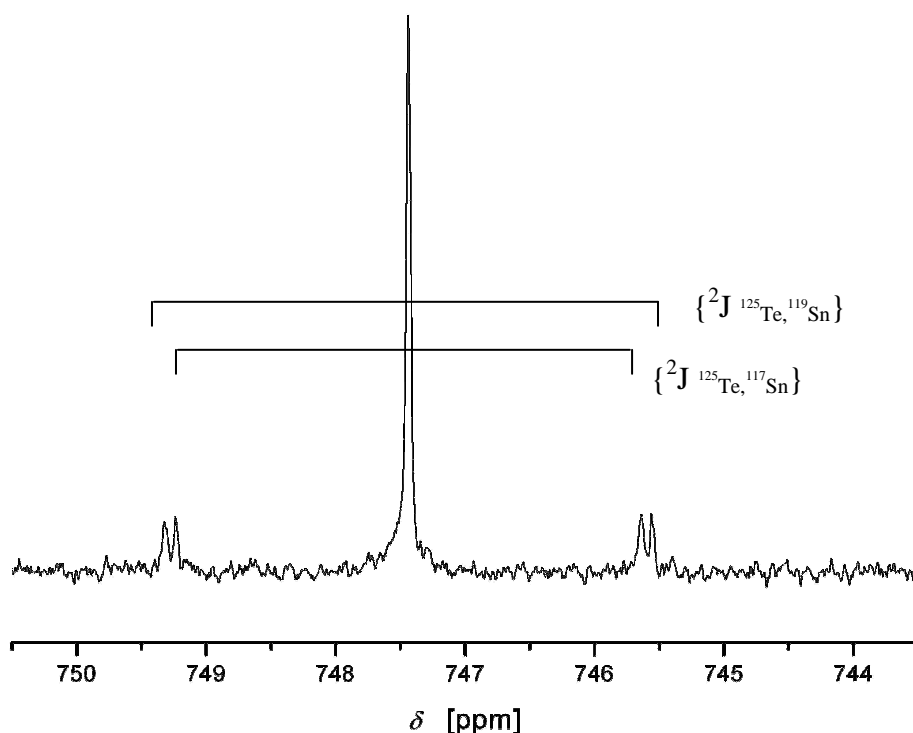


Abb. 30. ^{125}Te -NMR Spektrum von **10** in C_6D_6

Auch im IR-Spektrum von **10** stößt man wieder auf eine breite Bande für die TeO-Valenzschwingungen bei 764 cm^{-1} . Das Bandenpaar bei 736 cm^{-1} und 697 cm^{-1} kann den CH-Deformationsschwingungen der Phenylgruppen zugeordnet werden und die SnC-Valenzschwingung wird bei 447 cm^{-1} beobachtet. Weiterhin befindet sich im Bereich zwischen 250 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} eine Vielzahl an Banden, die jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.

Auch hier sollte die TeO_6 -Einheit in einer D_{4h} -Symmetrie vorliegen, wobei zwei IR-aktive Te–O-Valenzschwingungen im gleichen Frequenzbereich zu beobachten wären. Die einzelne, breite Bande in **10** kann so als eine Überlagerung von zwei eng beieinander liegenden Banden interpretiert werden, die nicht einzeln aufgelöst werden können.

In einer massenspektrometrischen Untersuchung von **10** fehlt das Signal bei $m/z = 984$, welches der Molekülmasse entsprechen würde. Die Signale mit dem größten m/z -Verhältnis findet man bei $m/z = 969, 953$ und 907 . Dies entspricht $[\text{M}^+ - \text{Me}]$, $[\text{M}^+ - \text{OMe}]$; $[\text{M}^+ - \text{Ph} - \text{Me}]$. Weitere charakteristische Signale liegen bei $m/z = 573$ $[\text{TeO}_6(\text{SnPh}_3)]^+$, 511 $[\text{TeO}_2(\text{SnPh}_3)]^+$ 351 $[\text{Ph}_3\text{Sn}]^+$, 274 $[\text{Ph}_2\text{Sn}]^+$, 197 $[\text{PhSn}]^+$, 154 $[\text{Ph}_2]^+$, 120 $[\text{Sn}]^+$ und 77 $[\text{Ph}]^+$.

Das Ergebnis einer thermogravimetrischen Untersuchung von **10** ist in Abb. 31 dargestellt.

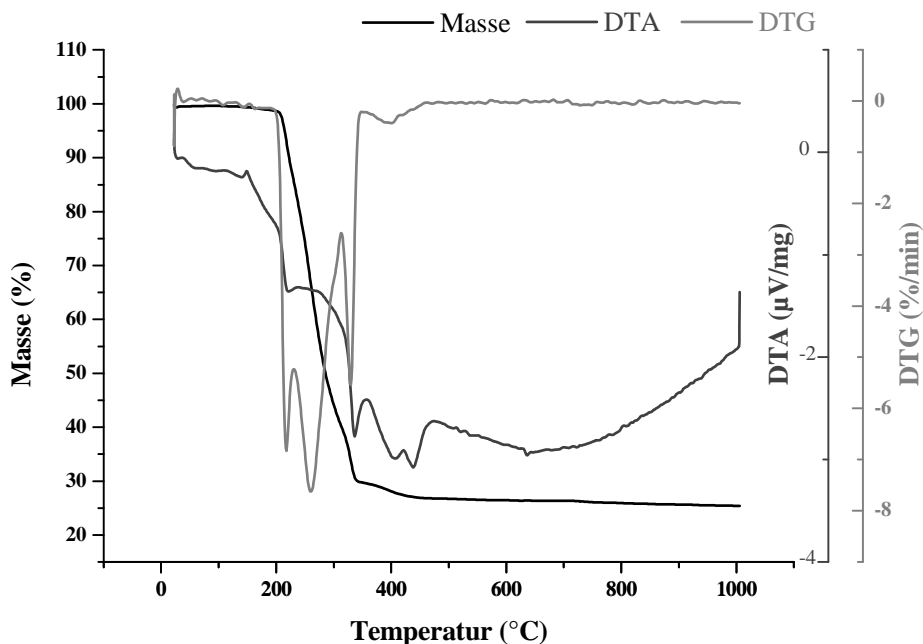


Abb. 31. Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung von **10**

Demnach ist **10** bis etwa 200 °C stabil. In einem Temperaturintervall zwischen 200 - 500 °C gehen ca. 73 % der Masse verloren, wobei kein Schmelzpunkt zu erkennen ist. Dies zeigt, dass auch flüchtige metallorganische Verbindungen (flüchtige Zinnverbindungen) abgespalten werden. Die verbleibenden 27 % bei einer Temperatur von 490 °C könnten einem Tellur-Zinn-Verhältnis von ungefähr 1:1 entsprechen, wobei noch ein O-Atom im Gemisch verbleiben sollte, was also einer Substanz der formalen Zusammensetzung SnTeO entspricht. Zinn(IV)-oxitelluride sind in der Literatur noch nicht beschrieben. Allerdings wurde eine Verbindung des Typs UTeO bereits 1964 durch Pulverdiffraktometrie untersucht [102]. Vergleichbare Verbindungen des Typs M_2O_2Te ($M = z. B. La-Nd, Sm-Ho$) sind dagegen aber häufiger zu finden [103].

Kristalle von **10** erhält man nach mehreren Tagen aus einer methanolischen Lösung von **9** in Form klarer, farbloser Plättchen. In der triklinen Elementarzelle (Raumgruppe $P\bar{1}$) befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, wobei sich die Te-Atome durch ihre speziellen Lagen auszeichnen (Abb. 32).

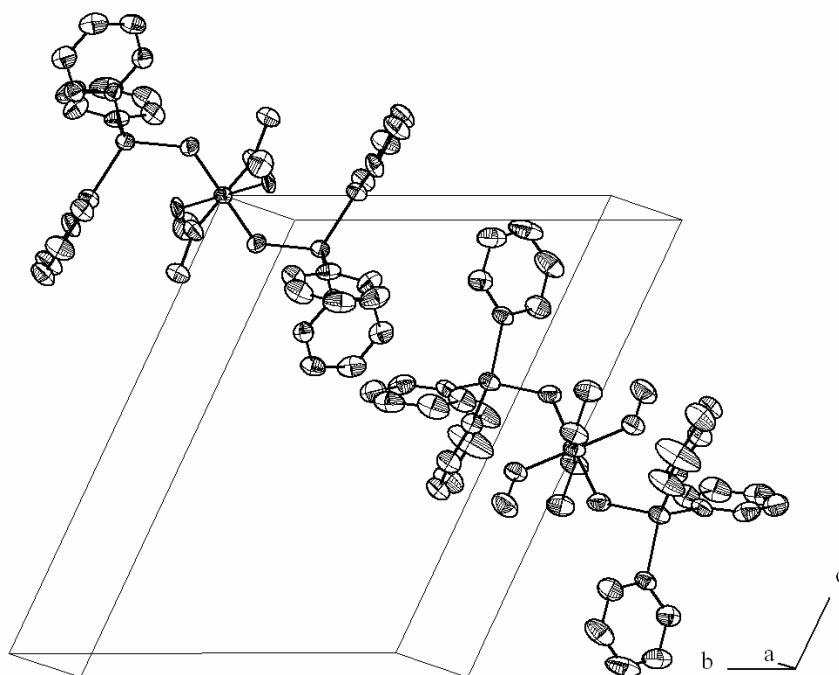


Abb. 32. Elementarzelle von **10** mit den zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen; Schwingungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

Die Te-Atome befinden sich jeweils auf einem kristallographischen Inversionszentrum und sind an vier MeO-Gruppen und zwei *trans*-ständige OSnPh₃-Einheiten koordiniert (Abb. 33). In **10** liegen die Te-O-Abstände zu den Methoxygruppen zwischen 1,922(3) Å und 1,945(4) Å. Der Abstand zum Sauerstoffatom der Ph₃SnO-Gruppen beträgt Te1–O1 1,879(3) Å bzw. Te2–O4 1,884(3) Å mit einem Sn–O-Abstand von Sn1–O1 2,006(3) Å bzw. Sn2–O4 2,014(3) Å, welches mit den Werten aus **9a** und **9b** übereinstimmt.

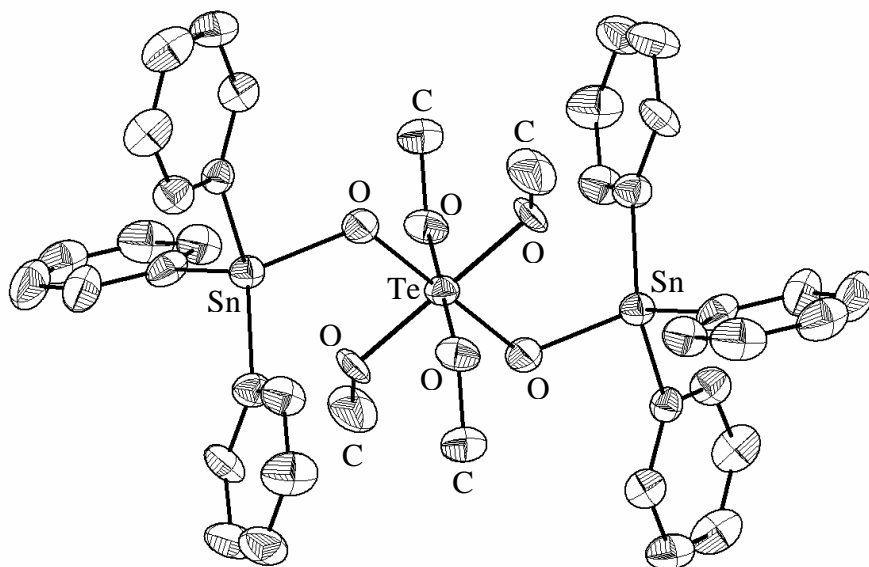


Abb. 33. Molekülstruktur von **10** mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

Im Vergleich der Te–O-Bindungslängen von **9a**, **9b** und **10**, ist festzustellen, dass die OH- bzw. MeO-Gruppen die längeren und die OSnPh₃-Gruppen die kürzeren Abstände aufweisen (Tab. 10).

Tab. 10. Ausgewählte Te–O-Abstände [Å] von **9a**, **9b** und **10**

Verbindung	Te–OH	Te–OMe	Te–OSnPh ₃
9a	1,937(2)	-	1,905(2)
9b	1,964(5) - 1,966(6)	-	1,867(6) - 1,910(5)
10	-	1,922(3) - 1,945(4)	1,879(3) - 1,884(3)

Bedingt durch die kristallographische $P\bar{1}$ -Symmetrie betragen die O–Te–O-Bindungswinkel für alle *trans*-ständigen Sauerstoffatome 180°, die Werte für die *cis*-O–Te–O-Winkel liegen zwischen 88,3(1)° und 91,8(1)°.

Man findet Te–O–Sn-Winkel von 119,6(3)° und 123,1(3)°. Die zueinander *trans*-ständigen OSnPh₃-Gruppen beeinflussen jeweils zwei MeO-Gruppen in ihrer Ausrichtung bezüglich der Ebene die aus den Sauerstoffatomen der Methoxygruppen aufgespannt wird. Hieraus ergeben sich zwei Paare von *cis*-ständigen MeO-Gruppen mit gleicher Ausrichtung ihrer Methylgruppe. *Trans*-ständige MeO-Einheiten zeigen eine anti-periplanare Ausrichtung der

Methylgruppen bezüglich der O–Te–O-Achse.

In der Kristallstruktur von **10** liegen zwei symmetrieunabhängige Moleküle vor. Sie weisen praktisch identische Bindungslängen und -winkel auf, unterscheiden sich jedoch in der Ausrichtung einer Ph₃Sn-Gruppe. Man erkennt die unterschiedliche Orientierung der C₆-Ringe an den O–Sn–C–C-Torsionswinkeln, die an Sn1 0,4(4)°; 53,1(4)° bzw. 95,0(4)° und an Sn2 5,0(4)°; 38,7(4)° bzw. 72,1(4)° betragen (Abb. 34).

Den Erwartungen gemäß stellt man fest, dass durch die Drehung eines Phenylrings die Bindungssituation gleichartiger Moleküle nur unwesentlich verändert wird.

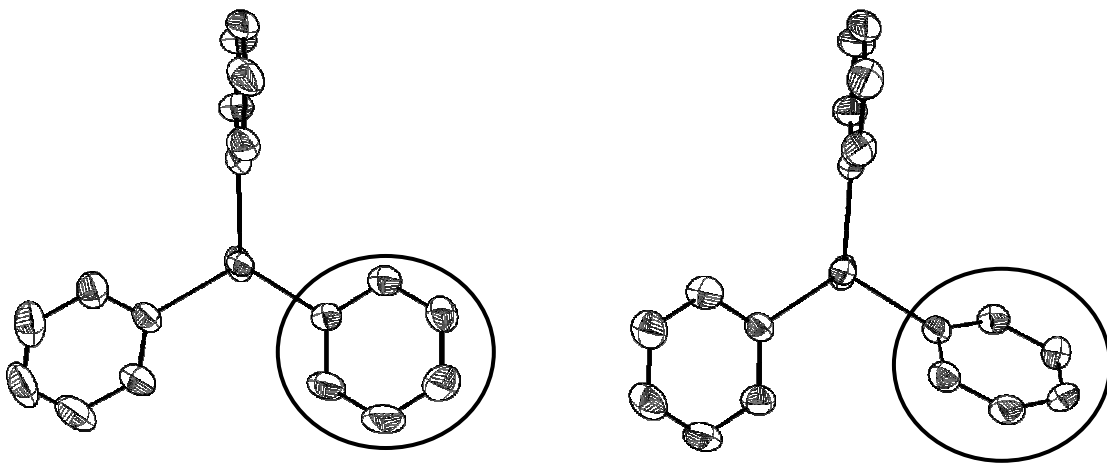


Abb. 34. Orientierung der Phenylgruppen in **10** (Blickrichtung entlang der Sn–O-Bindung)

Tab. 11. M–O-Bindungslängen [Å] (M = Si, Sn, Te) ausgewählter Verbindungen im Vergleich

Verbindung	M–O (M = Si, Sn)	Te–OM (M = Si, Sn)
$[(\text{Me}_4\text{Si}_2\text{O}_2)_3\text{Te}]$ [102]	1,648(7) - 1,708(7)	1,878(7) – 1,927(7)
<i>trans</i> - $[(\text{Bu}_3\text{SnO})_2\{\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{SnO})_2\}_2\text{Te}]$ [101]	1,982(3); 1,986(3); 2,015(3)	1,907(3) – 1,915(3)
<u>9a</u>	1,995(2); 2,017(2)	1,905(2)
<u>9b</u>	1,996(5); 2,011(6)	1,867(6); 1,910(5)
<u>10</u>	2,006(4); 2,014(3)	1,879(3); 1,884(3)

Der Vergleich von Verbindungen mit einer TeO_6 -Einheit (Tab. 11) untereinander zeigt, dass sich sowohl Sn–O- als auch Te–O-Abstände im gleichen Bereich befinden.

3.3 Umsetzungen von Ph₃SnOH mit Alkoxiden und Silylamiden

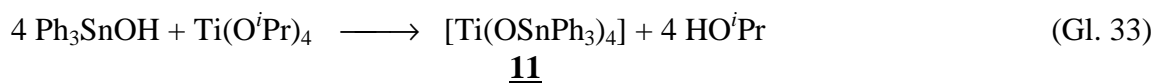
Im folgenden Abschnitt soll auf das Reaktionsverhalten von Ph₃SnOH gegenüber Verbindungen des Typs M(OR)_n (M = Ti, Fe, Cu; R = Me, ⁱPr, ^tBu) und M[N(SiMe₃)₂]₂ (M = Zn, Pb, Co) eingegangen werden.

Ph₃SnOH sollte durch die Umsetzung mit Metallalkoxiden (z. B. Ti(OⁱPr)₄) oder mit Metallamiden (z. B. Pb[N(SiMe₃)₂]₂) unter der Abspaltung von ROH oder HN(SiMe₃)₂ deprotoniert werden. Diese Reaktionen erfordern inerte Bedingungen in wasserfreien Lösungsmitteln, da sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Reaktionsprodukte stark hydrolyseempfindlich sind.

3.3.1 Die Umsetzung von Ph₃SnOH mit Ti(OⁱPr)₄

Bereits 1959 berichtete COHEN über die Synthese von [Ti(OSnPh₃)₄], das durch Umsetzung von Ph₃SnOH mit Ti(OⁿBu)₄ in Benzol entsteht [51]. Das Produkt wurde als ein weißes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 215 - 216 °C in 20 %iger Ausbeute erhalten. Weiterhin wurde eine Elementaranalyse durchgeführt, sowie der Ti- und Sn-Gehalt bestimmt.

Auf der Basis dieser Ergebnisse wurden eigene Untersuchungen durchgeführt, wobei Lösungsmittel und Reaktionsdurchführung optimiert wurden. Die Umsetzung von Ti(OⁱPr)₄ mit Ph₃SnOH in einem Hexan-THF-Gemisch liefert in guter Ausbeute [Ti(OSnPh₃)₄] **11** (Gl. 33). **11** wird als weißes, farbloses Pulver mit einem Schmelzpunkt von 227 - 230 °C erhalten. Es ist mäßig luftstabil und färbt sich nach einigen Wochen an der Luft leicht grau.



Der Reaktionsverlauf kann bei der Umsetzung nach Gl. 33 sehr gut NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung finden sich nach einer Reaktionszeit von 2 h bei RT oder unter Rückfluss die Signale von Isopropanol. Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum sind mehrere Signale zu erkennen, die unter anderem Ph₃SnOH (δ = -82 ppm) und (Ph₃Sn)₂O (δ = -83 ppm) zugeordnet werden konnten.

Dies zeigte, dass es nötig war die Reaktionsbedingungen weiter zu verbessern. Im Verlauf der Untersuchungen sollte sich herausstellen, dass die besten Synthesebedingungen gegeben sind,

wenn die Zinnkomponente langsam zu einer gekühlten Lösung der Titanverbindung in THF-Hexan zugetropft wird. Es ist weiterhin zu bemerken, dass die Reaktionslösung während der gesamten Durchführung farblos bleibt. Die Bildung brauner Niederschläge, wie bei COHEN beschrieben, wird nicht beobachtet.

Das ^{119}Sn -NMR (C_6D_6) von frisch synthetisiertem **11** zeigt nur ein Signal bei $\delta = -112,1$ ppm. Man erkennt im Spektrum Satellitensignale mit einer Kopplungskonstanten von $\{^2J^{119}\text{Sn},^{13}\text{C}\} = 45$ Hz; $\{^3J^{119}\text{Sn},^{13}\text{C}\} = 62$ Hz.

Die NMR-Spektren von **11** zeigen eine Lösungsmittelabhängigkeit. So beträgt die Verschiebung für den ^{119}Sn -Kern in Chloroform $\delta = -114,8$ ppm und in THF $\delta = -119,8$ ppm. In allen drei Fällen ist aber nach wenigen Stunden die Bildung von $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ zu beobachten, das NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Im ^{47}Ti -NMR-Spektrum (TiCl_4 in CCl_4 als Standard) von **11** ist ein Signal bei ca. $\delta = 330$ ppm zu beobachten (Abb. 35). Aufgrund des Quadrupolmoments von ^{47}Ti ($I = 5/2$) ist das Signal relativ breit. Weiterhin zeichnet sich der ^{47}Ti -Kern durch eine geringe Empfindlichkeit, mit einem gyromagnetischen Verhältnis von $\gamma = 1,508 \cdot 10^7$ rad $\text{T}^{-1}\text{s}^{-1}$ und einer natürlichen Häufigkeit von 7,4 %, aus [104].

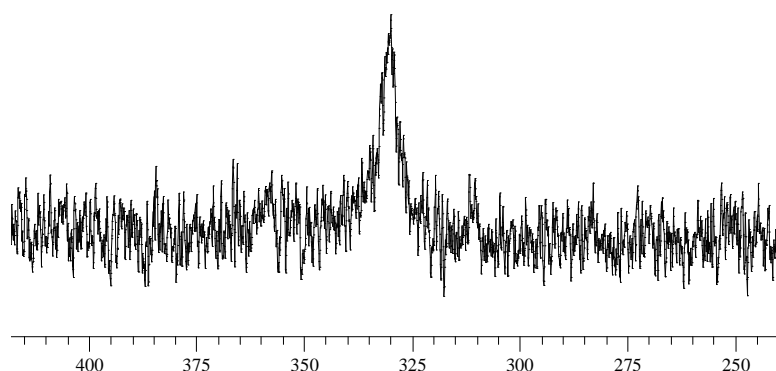


Abb. 35. ^{47}Ti -NMR Spektrum von **11**

11 zeigt im IR-Spektrum die intensivitätsstärkste Bande, die einer νTiO -Schwingung zugeordnet werden kann, bei 782 cm^{-1} mit einer Schulter bei 815 cm^{-1} . Ideale T_d -Symmetrie für die TiO_4 -Einheit sollte zu zwei aktiven IR-Banden der Rasse F_2 , einer Valenzschwingung (ν_{as}) bei größeren Wellenzahlen und eine Deformationsschwingung (δ_{as}) bei tieferen Wellenzahlen, führen. Aufgrund des IR-Spektrums also, könnte von einer tetraedrischen TiO_4 -Einheit ausgegangen werden, da nur eine Valenzschwingung zu beobachten ist. Die Deformationsschwingung ist aufgrund der Intensitätsschwäche häufig nicht zu beobachten.

Die Bande der νTiO -Schwingung in **11** ist allerdings im Vergleich zu den Titanalkoxiden $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{}^i\text{Pr}$; $\nu\text{TiO} : 625$ bzw. 619 cm^{-1}) und zu $[\text{Ti}(\text{OSiMe}_3)_4]$ ($\nu\text{TiO} : 517 \text{ cm}^{-1}$) zu höheren Wellenzahlen verschoben [105].

Weiterhin werden die CH-Deformationsschwingungen bei 697 und 733 cm^{-1} , sowie die νSnC -Schwingung bei 447 cm^{-1} beobachtet.

In einer thermogravimetrischen Untersuchung wurde festgestellt, dass sich **11** unter Abspaltung der Phenylgruppen zu einem weißgrauen Zinn-Titan-Oxidgemisch zersetzt. Im verbleibenden Pulver konnte Zinn(IV)-oxid neben anderen kristallinen Bestandteilen durch Pulverdiffraktometrie nachgewiesen werden. Der Massenverlust beträgt ca. 65 % und verläuft in zwei Stufen. Bis $240 \text{ }^\circ\text{C}$ findet man einen Massenverlust von 3%, anschließend folgt bis $440 \text{ }^\circ\text{C}$ die Abspaltung weiterer Bestandteile bis 35 % der Masse verbleiben, das etwa einem Zinn/Titan-Oxidgemisch entsprechen sollte. Ab $800 \text{ }^\circ\text{C}$ gehen weitere 4 % an Masse verloren, womit bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ nur noch 30 % der Ausgangsmasse vorliegen. In Abb. 36 ist das Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung abgebildet.

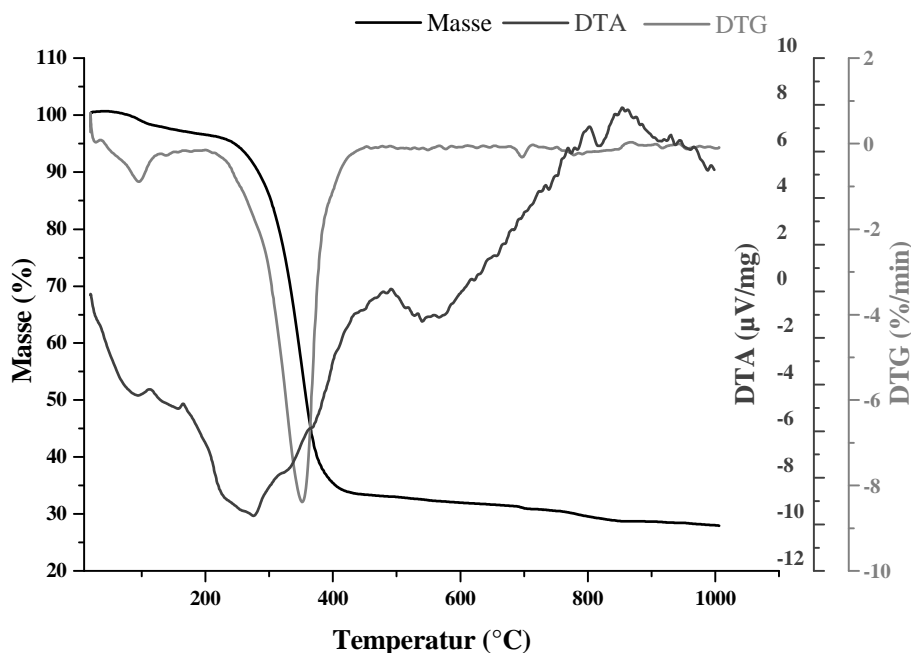


Abb. 36. Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung von **11**

In der Literatur sind bisher nur drei Verbindungen mit Ti–O–Sn-Strukturfragmenten kristallographisch untersucht wurden. Es handelt sich hierbei um die Sn(II)-Verbindungen $[\{\text{SnTi}_2(\text{O}^i\text{Pr})_9\}(\text{SnCl}_3)]$ [106] und $[(\mu\text{-ONep})_2\text{Sn}_3(\mu\text{-THME})_2\text{Ti}(\text{ONep})_2]$ (Nep = Neopentyl, THME = Tri(hydroximethyl)-ethan) [107], sowie die Sn(IV)-Verbindung $[\text{I}_2\text{Sn}\{\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_5\}_2]$

[108]. Die genannten Verbindungen wurden dabei durch Umsetzung von Zinnhalogeniden mit Titanalkoxiden synthetisiert.

3.3.2 Die Struktur von $[\text{Ti}(\text{OSnPh}_3)_4]$ (**11**)

11 kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit 6 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Kristall liegen diskrete Moleküle vor, die lediglich van-der-Waals-Kontakte aufweisen. Abb. 37 verdeutlicht, dass **11** ein zentrales Ti-Atom enthält, das von vier Ph_3SnO -Gruppen nahezu tetraedrisch koordiniert ist. Ti, Sn1 und O1 befinden sich dabei auf einer dreizähligen kristallographischen Drehachse.

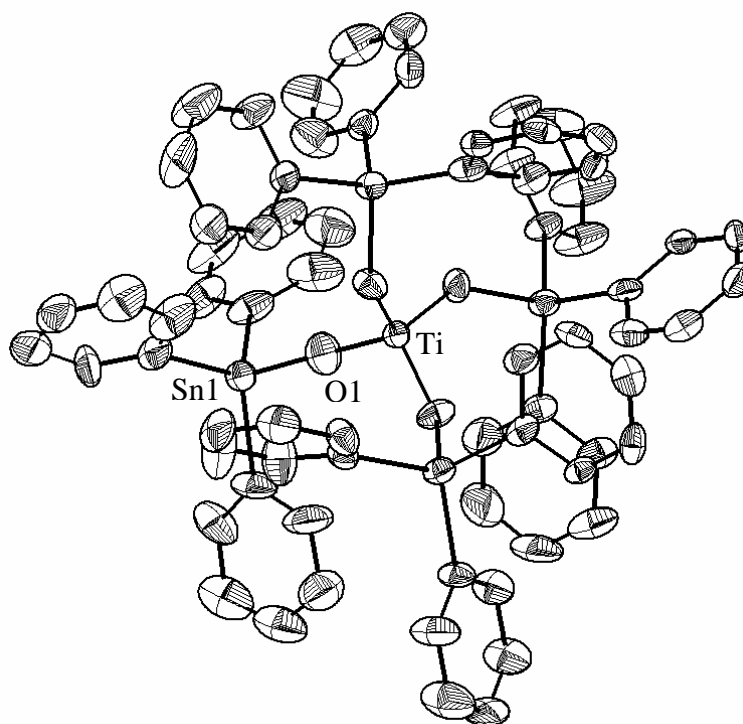


Abb. 37. Molekülstruktur von **10** (ohne H-Atome) mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

Dies bedingt, dass in **11** drei gewinkelte und eine lineare Ti–O–Sn-Einheit vorliegen. Beim Blick entlang der kristallographischen c-Achse erkennt man die Vorzugsrichtung in der TiO_4 -Einheit, welche durch die lineare Ti–O–Sn-Einheit (Ti–O1–Sn1) ausgezeichnet ist, wohingegen die übrigen drei Ti–O–Sn-Gruppen einen Ti–O–Sn-Winkel von ungefähr 137° einschließen.

Als Koordinationspolyeder für die Metallatome ergeben sich ein TiO_4 -Tetraeder und vier C_3SnO -Tetraeder. Aufgrund der Verzerrung des TiO_4 -Tetraeders kann man auch von der Geometrie einer trigonalen Pyramide sprechen, welche die Hauptachse entlang der kristallographischen c-Achse ausbildet und in deren Zentrum sich das Ti-Atom befindet. Entlang der linearen Ti–O–Sn-Einheit beträgt der Ti–O-Abstand 1,774(4) Å. Die drei übrigen Ti–O-Bindungen sind mit 1,795(2) Å gleich lang. Entsprechend beträgt ein Sn–O-Abstand (Sn1–O1) 1,927(4) Å und die drei weiteren 1,964(2) Å. Hierzu muss allerdings gesagt werden, dass das Schwingungsellipsoid des linear koordinierten O-Atoms überdurchschnittlich groß ausfällt, was auch auf eine Fehlordnung hinweisen könnte.

Die Sn–C-Bindungslängen betragen in den gewinkelten Einheiten 2,122(3) Å bis 2,132(3) Å und in der Gruppe mit linearer Ti–O–Sn-Anordnung 2,141(3) Å.

Die O–Ti–O-Winkel (109,46(8) - 109,49(8)°) liegen alle im Bereich des idealen Tetraederwinkels und es sind nur geringe Abweichungen der Werte untereinander zu beobachten.

11 ist isostrukturell zu der analogen Si- und Ge-Verbindung wie Tab. 12 zeigt [52].

Tab. 12. Ausgewählte Bindungsparameter von Verbindungen des Typs $\text{Ti}(\text{OMPh}_3)_4$ (M = Si, Ge, Sn)

	[Ti(OSiPh₃)₄]	[Ti(OGepH₃)₄]	11
Raumgruppe	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$
Zellparameter [a; c in [Å]]	18,930(5); 29,014(8)	19,131(2); 29,3810(14)	19,385(2); 29,809(5)
Ti–O-Abstände [Å]	3 × 1,782(4) 1 × 1,798(7)	3 × 1,796(5) 1 × 1,788(10)	3 × 1,795(2) 1 × 1,774(4)
M–O-Abstände [Å]	3 × 1,650(4) 1 × 1,613(7)	3 × 1,777(5) 1 × 1,752(9)	3 × 1,964(2) 1 × 1,927(4)
O–Ti–O-Winkel [°]	109,2(1) – 109,8(1)	109,2(2) - 109,7(2)	109,46(8) - 109,49(8)
M–O–Ti-Winkel [°]	3 × 148,2(3) 1 × 180	3 × 142,3(3) 1 × 180	3 × 136,8(1) 1 × 180

Entsprechend den von Si bis Sn zunehmenden Atomradien steigt auch die Größe der Elementarzelle an. Die drei Beispiele zeigen ähnliche Ti–O-Bindungslängen mit jeweils

einem linearen Ti–O–M-Bindungswinkel. Auch ist die M–O-Bindung entlang der linearen Baugruppe kürzer als in den gewinkelten Varianten.

Die TiO₄-Einheit ist in allen drei Verbindungen in Bezug auf die O–Ti–O-Winkel nahezu perfekt. Der M–O–Ti-Bindungswinkel in den gewinkelten Einheiten nimmt von der Si- über die Ge- bis hin zur Sn-Verbindung linear ab.

Festzustellen ist, dass sich **11** kristallographisch analog zu der entsprechenden Si- und Ge-Verbindung verhält und die Linearisierung einer Ti–O–M-Einheit möglicherweise auf sterische Wechselwirkungen der Phenylgruppen zurückzuführen ist. So werden lineare Ti–O–M-Einheiten auch beispielsweise in [(*c*-Hex)₇Si₇O₁₂TiOSiMe₃] [109] und in [N(C₂H₄O)₃TiOSiPh₃] [110] beobachtet. In beiden Fällen handelt es sich allerdings um Komplexe in denen das Titan an unterschiedliche Substituenten gebunden ist.

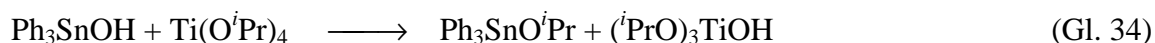
Liegen nur gleichartige Substituenten vor, zeigen tetraedrisch koordinierte Titanverbindungen eine gleichmäßigere Verteilung der Ti–O–M-Winkel. So werden im [{(NH₂)(^tBu)₂SiO}₄Ti] vier gleiche Ti–O–Si-Winkel von ca. 171° beobachtet [111]. Im [(^tBuPh₂SiO)₄Ti] liegen dagegen zwei unterschiedliche Ti–O–Si-Winkel mit 175,4(2)° und 166,5(2)° vor [112].

3.3.3 Die Struktur von Ph₃SnO^{*i*}Pr (**12**)

Ph₃SnO^{*i*}Pr ist eine literaturbekannte Verbindung und konnte unter anderem zur Darstellung von [(Ph₃Sn)₃AsO₃] [74] synthetisch genutzt werden.

Da aber noch keine Untersuchungen zur Kristallstruktur bekannt waren, konnte dies im Rahmen der eigenen Arbeit durchgeführt werden.

12 kristallisiert in der Raumgruppe P2₁cn mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Formal wird **12** als ein Nebenprodukt der Umsetzung von Ti(O^{*i*}Pr)₄ mit Ph₃SnOH (Gl. 34) gebildet.



Lässt man eine Lösung von Ti(O^{*i*}Pr)₄ in Hexan und eine Lösung von Ph₃SnOH in Benzol in einem dünnen Schlenkgefäß ineinander diffundieren, so erhält man nach ca. vier Tagen an der Grenzschicht der Lösungen säulenförmige Kristalle der Zusammensetzung Ph₃SnO^{*i*}Pr **12** (Abb. 38). Dabei befindet sich das Zinnatom erwartungsgemäß in tetraedrischer Umgebung.

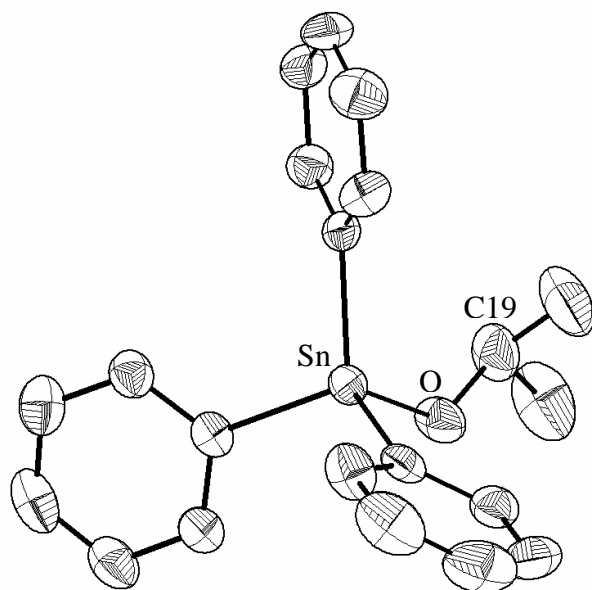


Abb. 38. Molekülstruktur von **12** mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

Im Gegensatz zum $[\text{Ph}_3\text{SnOMe} \cdot 1,5 \text{ MeOH}]$ [61] oder $[\text{Ph}_3\text{SnO}^i\text{Bu} \cdot ^i\text{BuOH}]$ [113], die eindimensionale Kettenpolymere bilden, liegen in **12** isolierte Moleküle vor. Dies muss auf die größere Raumerfüllung der $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe zurückzuführen sein.

Der Sn–O-Abstand beträgt $1,972(4) \text{ \AA}$ und befindet sich im zu erwartenden Bereich für eine terminale Ph_3SnO -Gruppe. Die O–C-Bindungslänge beträgt $1,399(8) \text{ \AA}$ und für den damit einhergehenden Sn–O–C-Winkel findet man einen Wert von $123,9(4)^\circ$. Weiterhin liegen die Sn–C-Bindungslängen im Bereich von $2,124(6) \text{ \AA}$ bis $2,137(5) \text{ \AA}$, was den Werten entspricht, die auch beim Ph_3SnOMe gefunden wurden.

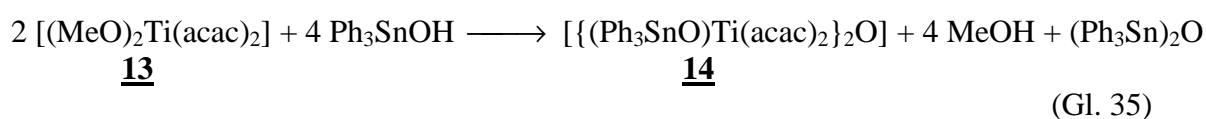
3.3.4 Die Umsetzung von Ph_3SnOH mit $[(\text{MeO})_2\text{Ti}(\text{acac})_2]$

Nachdem die Umsetzung von Ph_3SnOH mit $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ zu der monomeren Verbindung $[\text{Ti}(\text{OSnPh}_3)_4]$ (**11**) geführt hat, sollte nun versucht werden weitere Ph_3Sn -substituierte Ti-Komplexe darzustellen. Dazu wurde $[(^i\text{PrO})_2\text{Ti}(\text{acac})_2]$ bzw. $[(\text{MeO})_2\text{Ti}(\text{acac})_2]$ (**13**) mit Ph_3SnOH in THF umgesetzt. Da bereits Synthesen für **13**, ausgehend vom $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$,

beschrieben waren [114], aber die Struktur noch nicht aufgeklärt werden konnte, sollte dies im Verlauf der Untersuchungen geschehen.

Setzt man $[(\text{MeO})_2\text{Ti}(\text{acac})_2]$ oder $[(^i\text{PrO})_2\text{Ti}(\text{acac})_2]$ mit Ph_3SnOH um, kann in beiden Fällen der gebildete Alkohol (MeOH , $^i\text{PrOH}$) abdestilliert und NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Im Reaktionsgefäß verbleibt jeweils ein gelbes Öl, für welches im ^{119}Sn -NMR mehrere Signale zu beobachten sind.

Im Fall der Umsetzung nach Gl. 35 wurde die ölige Substanz in THF gelöst und es konnten nach zwei Wochen bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ hellgelbe, kompakte Kristallplättchen der Zusammensetzung $[\{(\text{Ph}_3\text{SnO})\text{Ti}(\text{acac})_2\}_2\text{O}]$ **14** isoliert werden.



Im IR-Spektrum von **14** findet sich eine Vielzahl an Banden die teilweise stark überlappen, was eine genaue Zuordnung schwierig macht. Die intensitätsstarken Banden bei 770 und 843 cm^{-1} könnten νTiO -Schwingungen zugeordnet werden. Die Acetylacetonatgruppen ergeben intensive νCO -Banden bei 1380 cm^{-1} , 1519 cm^{-1} und 1587 cm^{-1} . Die SnC-Valenzschwingung zeigt eine Bande bei 454 cm^{-1} .

NMR-spektroskopische Untersuchungen dieser kristallinen Verbindung stellten sich allerdings als ergebnislos heraus, da sowohl im ^{119}Sn -NMR als auch im ^{13}C -NMR mehrere Signale beobachtet wurden, wobei eine genaue Zuordnung nicht erfolgen konnte. So wurden beispielsweise bei Untersuchung des ^{119}Sn -Kerns mehrere Signale in einem Bereich zwischen $\delta = 50$ und $\delta = -220$ ppm beobachtet werden. Dies mag daran liegen, dass **14** schlecht zu kristallisieren ist und sich die Kristalle nicht vollständig von öligen Rückständen befreien ließen.

3.3.5 Die Struktur von $[(\text{MeO})_2\text{Ti}(\text{acac})_2]$ (**13**)

Häufig liegen Verbindungen der titanhaltigen Acetylacetonatkomplexe als Öle vor, aber in einem Fall war es möglich **13** durch Überschichten einer Toluol-Lösung mit Hexan in Form

gelber Stäbchen zu erhalten. Dabei kristallisiert **13** triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit drei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abb. 39).

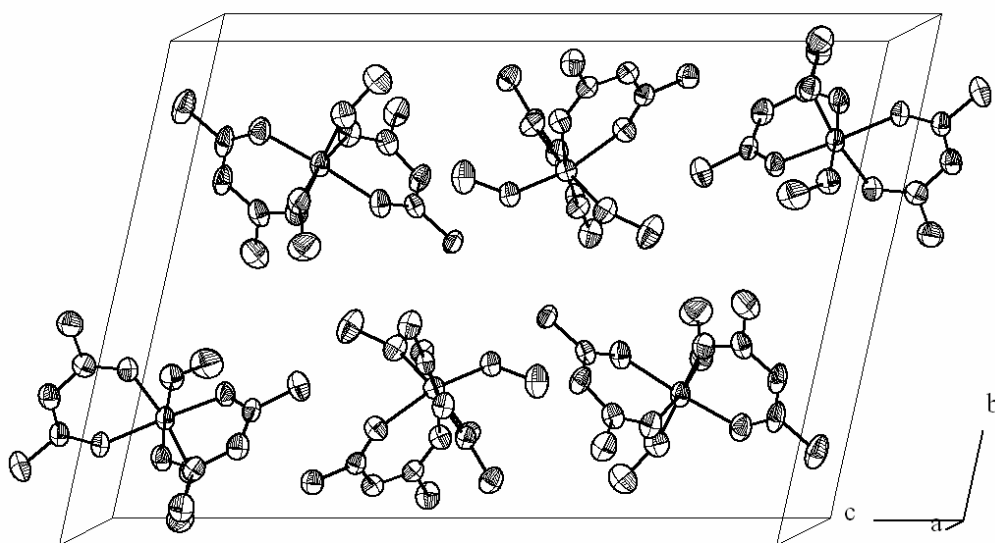


Abb. 39. Elementarzelle von **13** mit zwei Paaren von drei unabhängigen Molekülen mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

Die einzelnen Moleküle unterscheiden sich nur geringfügig in der Anordnung ihrer Substituenten, was sich in den Ausrichtungen der Methoxy- und Acetylacetonatgruppen äußert (Abb. 40).

Die Ti-Atome sind jeweils oktaedrisch von zwei Acetylacetonat- und zwei Methoxygruppen koordiniert. Bei der TiO_6 -Einheit liegen die O–Ti–O-Bindungswinkel für *cis*-ständige O-Atome zwischen 83° und 101° und für die entsprechende *trans*-Anordnung zwischen 167° und 171° . Die MeO-Gruppen ordnen sich in *cis*-Stellung zueinander an (Abb. 23) und weisen O–Ti–O-Winkel zwischen $98,3(1)^\circ$ und $100,3(1)^\circ$ auf. Dabei betragen die Ti–O-Abstände $1,783(3) \text{ \AA}$ - $1,808(3) \text{ \AA}$.

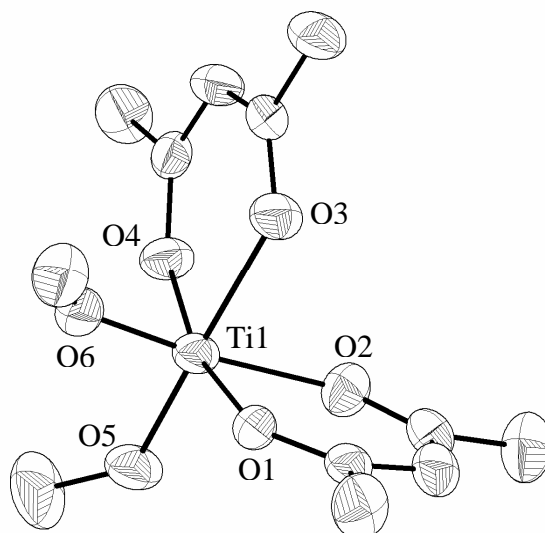


Abb. 40. Strukturmodell von **13** mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

Im Gegensatz dazu sind die Ti–O-Abstände zu den Acetylacetonatgruppen deutlich länger und liegen zwischen 1,977(4) Å und 2,085(3) Å. Für die Koordination der Acetylacetonatgruppen betragen die O–Ti–O-Winkel ca. 83°.

Die Ti–O-Bindungslängen zu den Acetylacetonatgruppen sind im Vergleich zum $[\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{acac})_2]$ (1,930(7) Å - 1,973(7) Å), welches ebenfalls in einer *cis*-Konformation vorliegt, etwas größer [115]. Dies ist auf den unterschiedlichen Einfluss von Cl- bzw. MeO-Substituenten zurückzuführen. Wie auch **13** ist $[\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{acac})_2]$ häufig als Öl angefallen und ließ sich nur schlecht kristallisieren.

Einkernige Verbindungen des Typs $[(\text{RO})_2\text{Ti}(\text{acac})_2]$ sind kristallographisch bisher nicht charakterisiert wurden, allerdings existieren dinukleare Komplexe des Typs $[\{\text{Ti}(\text{OR})_3(\text{acac})\}_2]$ (R = Me, Et, Pr) [114]. Im $[\{\text{Ti}(\text{OMe})_3(\text{acac})\}_2]$ beispielsweise werden zwei $\text{Ti}(\text{OMe})_2(\text{acac})$ -Einheiten durch zwei OMe-Gruppen miteinander verknüpft. Dabei ergibt sich das Strukturmotiv von zwei kantenverknüpften TiO_6 -Oktaedern. Die Ti–O-Abstände liegen dabei zwischen 1,804(1) Å und 2,017(1) Å, was den Werten von **13** entspricht.

3.3.6 Die Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{SnO})\text{Ti}(\text{acac})_2]_2\text{O}$ (**14**)

Wird eine Lösung von **14** in THF mit Heptan überschichtet, so bilden sich nach zwei Wochen bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ große, hellgelbe Kristalle in Form von dünnen, länglichen Plättchen. **14** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle.

14 besteht aus je zwei Ti-Atomen, die durch ein gemeinsames Sauerstoffatom, welches sich auf einem kristallographischen Inversionszentrum befindet, miteinander verbunden werden (Abb. 41). Zusätzlich ist jedes Ti-Atom an zwei Acetylacetonatgruppen und eine Ph_3SnO -Einheit gebunden.

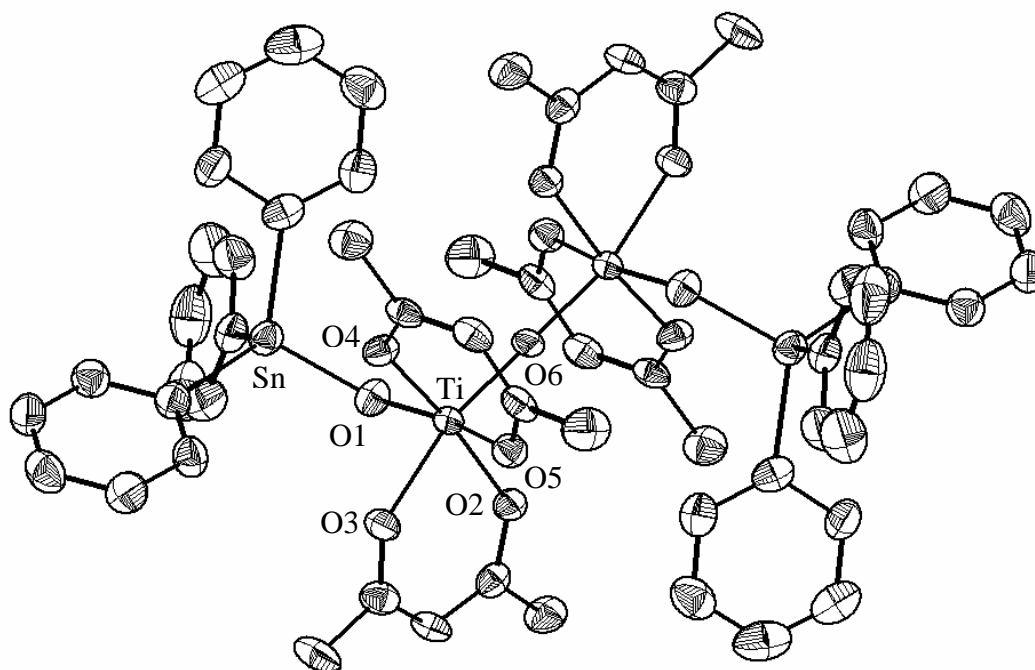


Abb. 41. Molekülstruktur von **14** mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

Bei der Betrachtung der Ti–O-Abstände zu den acac-Gruppen stellt man fest, dass diese mit $1,992(4)\text{ \AA}$ bis $2,098(4)\text{ \AA}$ denen aus **12** entsprechen. Der Ti–O-Abstand zum zentralen Sauerstoffatom beträgt $1,818(1)\text{ \AA}$ und das Sauerstoffatom der terminalen Organozinngruppen weist zum Titanatom einen deutlich kürzeren Abstand von $1,786(4)\text{ \AA}$ auf. Der Sn–O-Abstand von $1,979(4)\text{ \AA}$ und der Sn–O–Ti-Winkel von $136,6(2)^\circ$ liegen im üblichen Bereich. In der Ti–O–Sn-Brücke stimmt der Ti–O-Abstand mit dem in $[\text{Ti}(\text{OSnPh}_3)_4]$ (**11**) gut überein, obwohl das Ti-Atom in **10** tetraedrisch und in **14** oktaedrisch koordiniert ist. Der Sn–O-

Abstand ist in **10** allerdings etwas kürzer als in **14**, was wahrscheinlich auf sterische Einflüsse sowie die unterschiedliche Koordinationszahl des Ti zurückzuführen ist.

Die C–O-Abstände der acac-Gruppen liegen zwischen 1,267(7) Å und 1,298(7) Å und somit auch im üblichen Bereich.

Für den O–Ti–O-Winkel der Ti(acac)₂-Gruppen werden 82,6(2)° - 81,9(1)° gemessen, wobei diese mit den Literaturwerten für [{Ti(acac)₂O}{OSi(C₆H₅)₂}₃] [116] und mit **12** in guter Übereinstimmung stehen.

Das Polyedermodell von **14** zeigt zwei eckenverknüpfte TiO₆-Oktaeder, die über ein gemeinsames Sauerstoffatom miteinander verbunden sind (Abb. 42). Jeweils in *cis*-Stellung zum verbrückenden Sauerstoffatom wird eine Ph₃Sn-Gruppe in Form eines C₃SnO-Tetraeders koordiniert. Über die verbleibenden Koordinationsstellen der TiO₆-Oktaeder werden die Acetylacetonat-Gruppen koordiniert.

Die TiO₆-Oktaeder liegen allerdings recht stark verzerrt vor, wobei die Titanatome im Zentrum in Richtung der verbrückenden O-Atome verschoben sind.

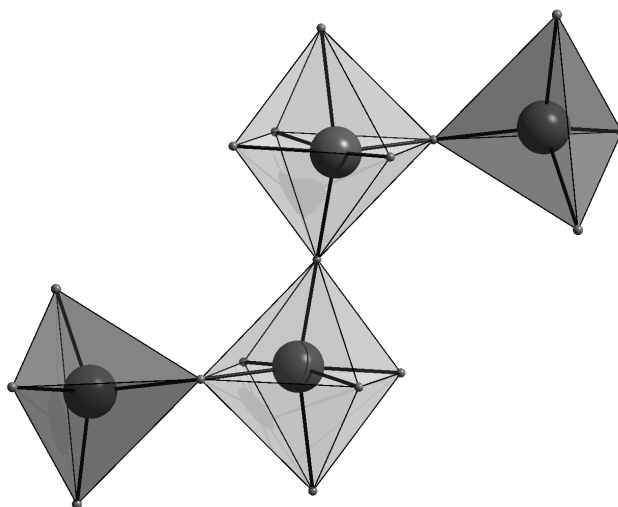


Abb. 42. Zentraleinheit von **14** in Polyederdarstellung (TiO₆-Oktaeder hell; C₃SnO-Tetraeder dunkel)

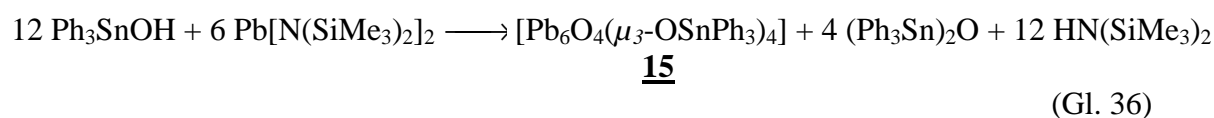
In den Verbindungen [{Ti(OⁿPr)₃(tmhd)}₂] (tmhd = 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dionat) und [{Ti(OMe)₃(acac)}₂] [114], welche beide ebenfalls als zweikernige Titankomplexe vorliegen, ergeben sich unterschiedliche Bindungssituationen im Vergleich zu **14**. Die Ti-Atome werden hier nicht durch ein gemeinsames O-Atom, sondern durch zwei μ -OMe- bzw. μ -OⁿPr-Gruppen miteinander verbunden. Dabei ergibt sich eine unterschiedliche Verknüpfung

der TiO_6 -Oktaeder, welche nun nicht über eine gemeinsame Ecke, sondern über eine gemeinsame Kante miteinander verbunden sind.

3.3.7 Darstellung und Struktur von $[\text{Pb}_6\text{O}_4(\mu_3\text{-OSnPh}_3)_4]$ (**15**)

In Analogie zu den Metallalkoholaten $\text{M}(\text{OR})_n$ lassen sich in einigen Fällen auch Silylamide $\text{M}\{\text{N}(\text{SiR}_3)_2\}_2$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Co}$) für die Deprotonierung von Ph_3SnOH einsetzen.

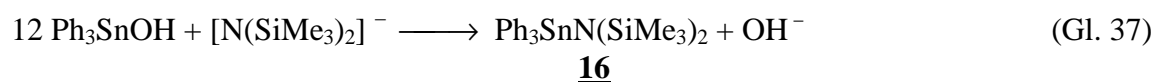
Setzt man $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit Ph_3SnOH um, kann nach Gl. 36 ein Blei-Oxo-Cluster der Zusammensetzung $[\text{Pb}_6\text{O}_4(\mu_3\text{-OSnPh}_3)_4]$ **15** isoliert werden.



Zur Darstellung von **15** wird eine Lösung von Ph_3SnOH in THF oder Benzol zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in Heptan langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird anschließend im Kältebad auf RT erwärmt, wobei ab -20°C ein Farbumschlag zu beobachten ist. Die anfangs tief gelb gefärbte Lösung beginnt sich allmählich zu entfärben, wobei aber kein Niederschlag beobachtet wird.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung kann die Bildung von $[\text{Ph}_3\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2]$ **16** am Signal bei $\delta = -112$ ppm im erkannt werden. Spuren von Ph_3SnOH bzw. $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ sind hierbei nicht zu finden. Wird das Lösungsmittel abdestilliert erhält man jedoch Kristalle unterschiedlicher Verbindungen. Zum einen bilden sich gelblich schimmernde Nadeln und gelbe Prismen, zum anderen farblose Plättchen.

Die kompakten, gelben Kristalle erwiesen sich als $[\text{Pb}_6\text{O}_4(\mu_3\text{-OSnPh}_3)_4]$ (**15**) und bei den nadelförmigen, gelben Kristallen handelte es sich um $[\text{Ph}_3\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**16**), welches nach Gl. 37 zugänglich ist und ebenfalls strukturell charakterisiert werden konnte.



Bei den farblosen Kristallen stellte sich heraus, dass es sich um das Nebenprodukt der Reaktion (Gl. 36), nämlich $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$, handelt.

Bei Versuchen **15** umzukristallisieren ist festzustellen, dass die Substanz nur noch geringe Löslichkeit in THF hat und sich in Lösung neben einem weißen Pulver $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ bildet, welches im ^{119}Sn -NMR-Spektrum gut zu identifizieren ist. **15** ist im festen Zustand unter Schutzgas einige Tage stabil, zersetzt sich aber an der Luft innerhalb weniger Minuten. Ab einer Temperatur von $68\text{ }^\circ\text{C}$ zerfällt **15** unter Bildung graubrauner Abbauprodukte.

15 kristallisiert bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ aus einem Benzol-Heptan-Gemisch hexagonal in der Raumgruppe $P6_3$ mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Nach dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse besitzt **15** eine Clusterstruktur, die aus sechs Pb-Atomen, vier O-Atomen und vier Ph_3SnO -Gruppen besteht (Abb. 43).

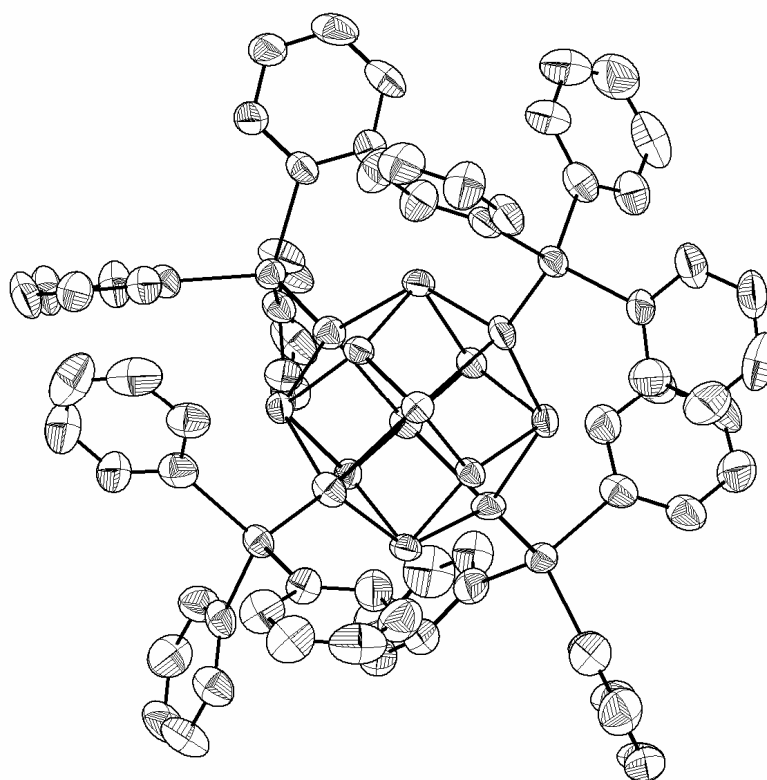


Abb. 43. Molekülstruktur von **15** mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

Die Pb-Atome definierten dabei die Ecken eines leicht verzerrten Oktaeders mit $\text{Pb}\cdots\text{Pb}$ -Abständen zwischen $3,657(1)\text{ \AA}$ und $3,672(1)\text{ \AA}$, was deutlich über dem doppelten Kovalenzradius des Bleis von $1,46\text{ \AA}$ liegt. Die Dreiecksflächen des Pb_6 -Oktaeders sind alternierend mit μ_3 -O-Atomen bzw. μ_3 -OSnPh₃-Gruppen überkappt (Abb. 44). Dabei weicht die Anordnung der acht O-Atome allerdings stark von der eines Würfels ab, so dass nur im weitesten Sinne von der Geometrie eines Pb_6O_8 -Kuboktaeders gesprochen werden kann.

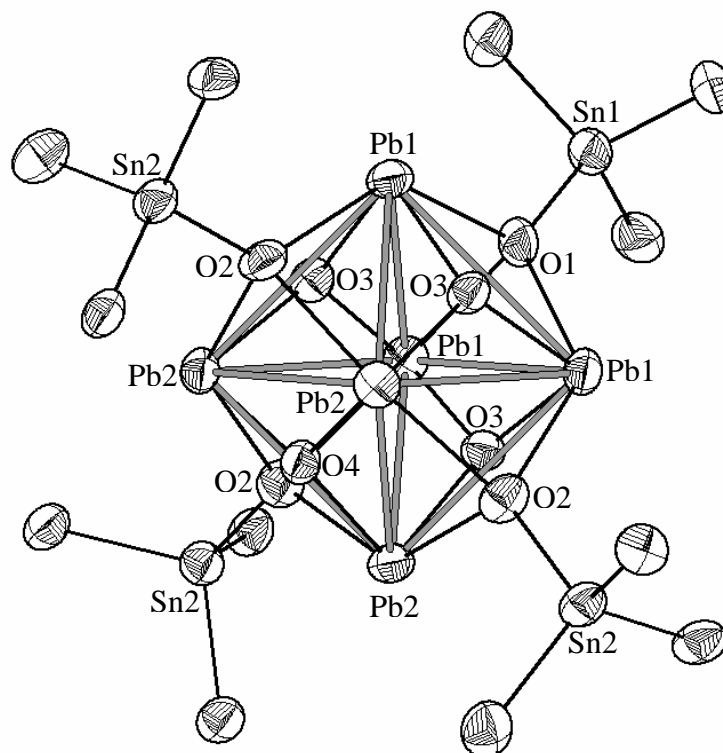


Abb. 44. Strukturausschnitt von **15** mit eingezeichnetem Pb_6 -Oktaeder (Schwingungsellipsoide, Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%; nur *ipso*-Kohlenstoffatome)

Die O-Atome der Ph_3SnO -Gruppen weisen einen Abstand von ca. 1,310 Å zu den Dreiecksflächen des Pb_6 -Oktaeders auf, die unkoordinierten μ_3 -Sauerstoffatome dagegen nur 0,485 Å.

In **15** besitzen die Sn-Atome eine verzerrt tetraedrische Umgebung, die aus einem O-Atom und drei C-Atomen der Phenylgruppen besteht. Die Pb-Atome sind von vier O-Atomen koordiniert und besetzen die Spitze einer tetragonalen Pyramide.

Die Pb–O-Abstände für die Sauerstoffatome der Ph_3SnO -Gruppen liegen zwischen 2,469(7) Å - 2,502(8) Å und für die unsubstituierten O-Atome zwischen 2,163(7) Å - 2,184(7) Å. Die Sn–O-Bindungslängen betragen 1,975(8) Å und 1,99(1) Å, welches typische Werte für terminale Ph_3SnO -Gruppen sind.

In der Literatur sind bereits verschiedene Pb_6 - Pb_4 - und Pb_3 -Oxocluster bekannt, wobei aber noch keine Beispiele mit Organozinns substituenten zu finden sind.

Das Strukturmerkmal eines $\text{Pb}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OR})_4$ -Clusters wurde bereits am Beispiel eines Isopropylates ($\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$) [117] beschrieben. In Analogie zu **15** wird auch die alternierende

Flächenüberkappung der Pb₆-Einheit durch Sauerstoffatome bzw. OR-Einheiten beobachtet. Außerdem befinden sich die Pb···Pb-Abstände mit 3,684(3) Å, 3,617(3) Å, 3,686(3) Å im gleichen Bereich wie in **15**.

Ein weiterer Pb₆-Oxocluster konnte aus der Umsetzung von RSi(OH)₃ mit Pb[N(SiMe₃)₂] erhalten werden, wobei [(PbO)₆(R₂Si₂O₃)₂] [R = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃N(SiMe₃)] gebildet wird [118]. Hier kommt es nicht zur Ausbildung eines Pb₆-Oktaeders, sondern das zentrale Strukturmotiv ist ein Pb₂O₂-Vierring in welchem die Bleiatome vierfach koordiniert sind. Außerdem liegen vier weitere Pb-Atome dreifach durch Sauerstoff koordiniert vor. Dies bedingt auch, dass Pb–O-Abstände zwischen 2,155(3) Å (KZ Pb = 3) und 2,546(3) Å (KZ Pb = 4) gefunden werden. Auch ist ein Ph₃SiO-substituierter Blei-Oxo-Cluster der Zusammensetzung [Pb₄(OSiPh₃)₆O] mit adamantanartigem Pb–O-Gerüst bekannt [119]. Die Sauerstoffatome der Ph₃SiO-Gruppen sind hier nur an je zwei Pb-Atome koordiniert und man findet ein zentrales μ₄-Sauerstoffatom. Die Koordination der Pb-Atome ähnelt der in **15**, wobei aber unterschiedliche Pb–O-Abstände gemessen werden. Das zentrale, vierfach koordinierte Sauerstoffatom weist Pb–O-Bindungslängen zwischen 2,25(1) Å und 2,31(1) Å auf. Die O-Atome der Ph₃SiO-Gruppen zeigen dagegen kürzere (2,28(1) Å - 2,32(1) Å) und längere (2,36(1) Å - 2,49(1) Å) Pb–O-Bindungen.

In [Pb₃(μ-O^tBu)₆] ist eine nahezu lineare Anordnung der drei Pb-Atome, wobei das zentrale Pb-Atom sechsfach und die terminalen Pb-Atome dreifach durch O-Atome koordiniert sind, zu sehen [120].

Die Bildung von Blei-Oxo-Clustern mit zusätzlichen O-Atomen lässt sich häufig bei der Synthese von Verbindungen des Typs R₂Pb (R = OSnPh₃, OⁱPr, OSiR₃ etc.) beobachten und ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit von Verunreinigungen, welche die Bildung von PbO-Clustern katalysieren, zurückzuführen [121]. Dies wird beispielsweise bei den Blei-Alkoxiden vermutet. So erhält man bei der Synthese von [Pb(O^tBu)₂]₂ nicht nur das Zielprodukt, sondern auch den tetranuklearen Cluster [Pb₄(O^tBu)₆O] nach Gl. 38 [122].



3.3.8 Die Struktur von $[\text{Ph}_3\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**16**)

Im Lauf der Untersuchungen konnte die Struktur von **16** aufgeklärt werden, welche zu diesem Zeitpunkt noch nicht publiziert war. Allerdings konnten 2006 BOCHMANN und Mitarbeiter **16** durch Umsetzung von $[\{\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2 \cdot \text{THF}]$ mit Ph_3SnF darstellen und kristallographisch charakterisieren [123]. Daher soll nur kurz auf die eigenen Ergebnisse eingegangen werden, bei denen **16** durch Umsetzung von Ph_3SnOH mit $\text{Pb}[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ nach Gl. 37 erhalten wurde.

16 kristallisiert in der Raumgruppe $\bar{P}1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abb. 45 dargestellt.

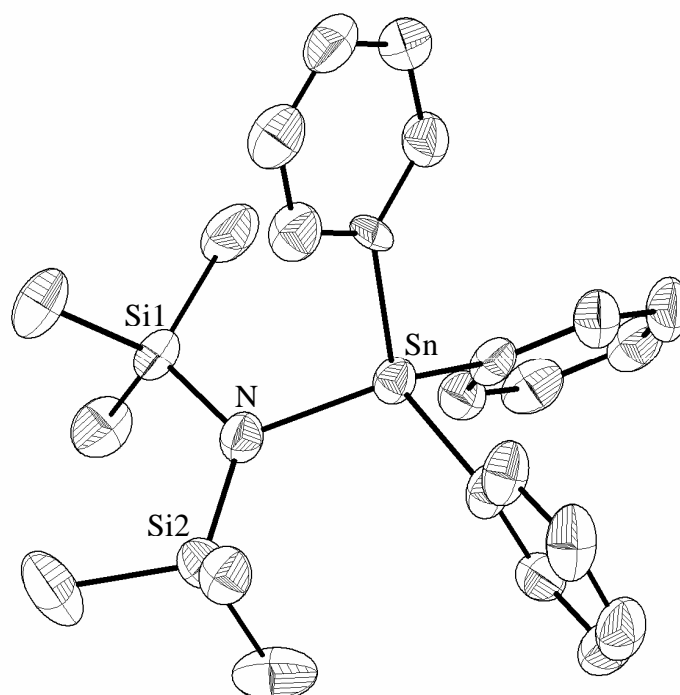


Abb. 45. Molekülstruktur von **16** mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

Wie für den sehr sperrigen $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten zu erwarten ist, liegt eine monomere Verbindung vor, in der das Zinn tetraedrisch durch ein N- und drei C-Atome koordiniert ist. In **16** beträgt der Sn–N-Abstand $2,068(4)$ Å und ist mit dem in $[(\text{Cp})(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSn}(\mu\text{-Cp})\text{Li-pmdeta}]$ ($\text{pmdeta} = [(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{NMe}]$ (Sn–N $2,183(2)$ Å) [124] vergleichbar, obwohl es sich hier um eine ionisch aufgebaute Sn(II)-Verbindung handelt und die Bindung so länger ist. Die

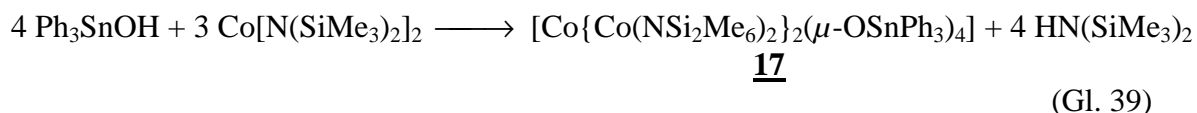
Sn–C-Abstände liegen in einem relativ engen Bereich zwischen 2,142(4) Å und 2,147(5) Å, was bei der Ph₃Sn-Gruppe übliche Werte sind.

Für die N–Si-Abstände in der N(SiMe₃)₂-Gruppe werden Werte von 1,737(5) Å - 1,744(4) Å gefunden, welche ebenfalls länger sind als im [(Cp)(Me₃Si)₂NSn(μ-Cp)Li-pmdeta] (N–Si = 1,710(2) Å).

3.3.9 Darstellung und Struktur von [Co{Co(NSi₂Me₆)₂}₂(μ-OSnPh₃)₄] (**17**)

Bei der Umsetzung von Co[N(SiMe₃)₂]₂ mit Ph₃SnOH wurde ein anderes Verhalten beobachtet als bei der entsprechenden Umsetzung von Ph₃SnOH mit Pb[N(SiMe₃)₂]₂.

Zur Durchführung der Reaktion wird eine tiefgrüne Lösung von Co[N(SiMe₃)₂]₂ in Hexan vorgelegt und Ph₃SnOH, gelöst in THF oder Benzol, bei –60 °C zugetropft (Gl. 39).



Hierbei ist zunächst kein Farbumschlag festzustellen. Erst beim Rühren bei RT färbt sich die Lösung allmählich braun. Nun wird die Reaktionslösung auf etwa 75% eingeeengt und mit Hexan überschichtet. Nach ca. 2 Wochen fällt bei –25 °C ein blassblaues kristallines Produkt, neben einem braunen Feststoff aus der Lösung aus. Die blaue Verbindung ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich oberhalb von 45 °C, wobei als Rückstand eine graue Substanz verbleibt. Die Einkristallstrukturanalyse der blauen Kristalle ergab, dass es sich um einen dreikernigen, sauerstoffverbrückten Kobaltkomplex der Zusammensetzung [Co{Co(NSi₂Me₆)₂}₂(μ-OSnPh₃)₄] (**17**) handelt.

BÜRGER und WANNAGAT beobachteten bei der Umsetzung von CoCl₂ mit NaN(SiMe₃)₂ ebenfalls die Bildung einer blauen und einer braunen Verbindung [125]. Hierbei wurde vermutet, dass es sich um das blaue [(Me₃Si)₂NCoCl · n THF] und um ein braunes Zersetzungsprodukt handelt.

Die Bildung der braunen Substanz könnte auf die Oxidationsempfindlichkeit von Co[N(SiMe₃)₂]₂ zurückzuführen sein, was auch schon POWER in seinen Untersuchungen vermutet hatte [126, 127].

Für eine Suszeptibilitätsmessung stand nicht genug Reinsubstanz von **17** zur Verfügung, um die vorliegenden Kobaltspezies genauer untersuchen zu können. Bei der Aufnahme eines IR-Spektrums zeigte sich, dass sich **17** an der Luft zersetzt und somit kein Spektrum aufgenommen werden konnte. NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten aufgrund des paramagnetischen Co-Kerns ebenfalls nicht erfolgreich durchgeführt werden. Somit konnte **17** allein durch die Kristallstrukturuntersuchung charakterisiert werden.

17 bildet blauschwarze, schichtartig aufgebaute Plättchen, die aus einem Benzol-Heptan-Gemisch, bei -25 °C über einen Zeitraum von drei Wochen kristallisiert werden können. Man findet ein orthorhombisches Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1cn$ und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ein vereinfachtes Strukturmodell von **17** ist in Abb. 46 dargestellt.

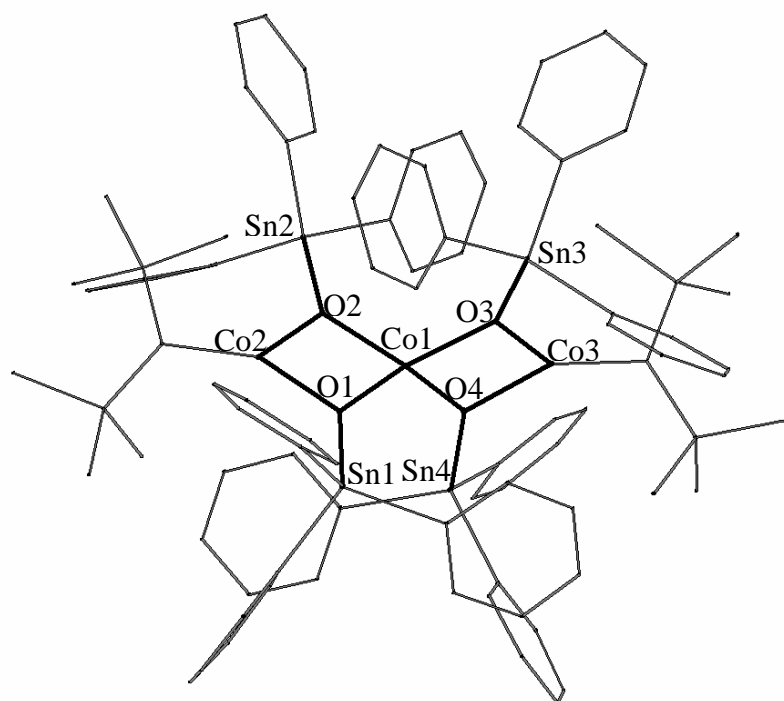


Abb. 46. Strukturmodell von **17** (Sn–O- und Co–O-Bindungen dunkel)

17 enthält ein zentrales Kobaltatom, das tetraedrisch von vier Ph_3SnO -Gruppen umgeben ist. Zusätzlich sind die verbrückenden Ph_3SnO -Gruppen paarweise an jeweils eine terminale $\text{CoN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Einheit koordiniert.

Hieraus ergibt sich für **17** ein spirocyclisches Co_3O_4 -Grundgerüst, in welchem die zwei eckenverknüpften Co_2O_2 -Ringe um ca. $84,8^\circ$ gegeneinander verdreht sind.

Im Molekül findet man $\text{Co}\cdots\text{Co}$ -Abstände von 2,858(2) Å und 2,861(1) Å, welche deutlich über dem doppelten Kovalenzradius (1,26 Å) liegen (Abb. 47). Die Co-O -Abstände an Co1 betragen 1,955(6) Å - 2,001(5) Å (Abb. 47).

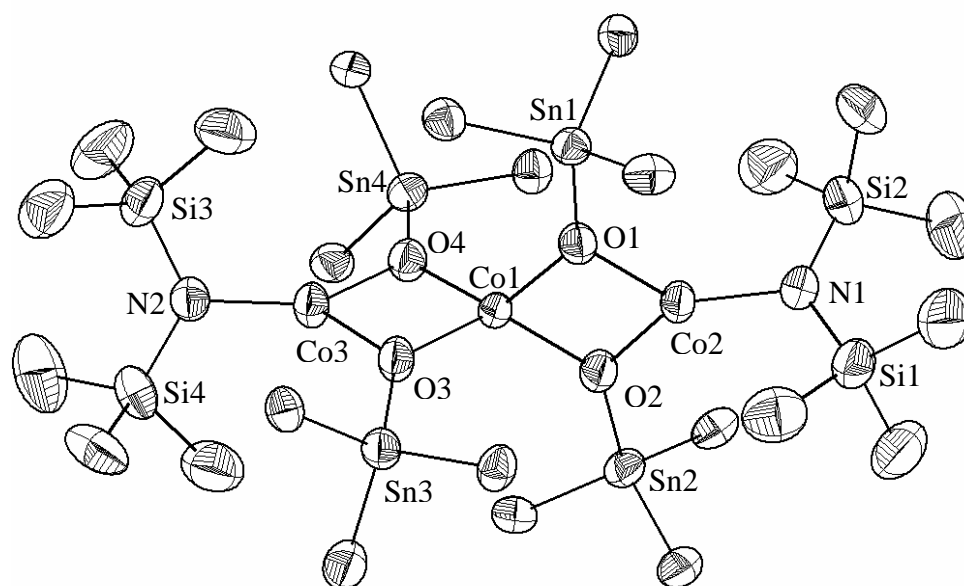


Abb. 47. Strukturausschnitt von **17** mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %; nur ipso-Kohlenstoffatome)

Die Co-O -Abstände der terminalen Gruppen liegen mit Werten zwischen 1,929(5) Å - 1,948(6) Å in einem engen Bereich. Obwohl die terminalen Co -Atome eine kleinere Koordinationszahl besitzen als das zentrale Atom, werden ähnliche Co-O -Bindungslängen gemessen. Die Co-N -Bindungslängen zu den $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Gruppen betragen hierbei 1,887(7) Å und 1,903(8) Å, welche mit denen von $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMePh}_2)_2]_2$ [128], $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ [127], sowie $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ [126] weitgehend übereinstimmen (Tab. 13).

Tab. 13. Co-N - und $\text{Co}\cdots\text{Co}$ -Abstände [Å] ausgewählter Verbindungen

	17	$\text{Co}[\text{N}(\text{SiMePh}_2)_2]_2$	$\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$	$[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$
Co-N	1,887(7); 1,903(8)	1,893(3); 1,904(3)	1,870(3)	1,910(5); 2,062(4)
$\text{Co}\cdots\text{Co}$	2,858(2); 2,861(1)	-	-	2,583(1)

Weiterhin können in **17** Sn–O-Bindungslängen in den terminalen Ph₃SnO-Gruppen zwischen 1,963(6) und 1,977(5) Å beobachtet werden, welche sich damit im zu erwartenden Bereich befinden.

In der Literatur sind bereits Co-Verbindungen mit Ph₃MO-Substituenten (M = C, Si), wie beispielsweise [$\{\text{Co}(\text{OCPh}_3)_2\}_2$]; $[(\text{Ph}_3\text{CO})_2\text{Co}(\text{THF})_2]$ und [$\{\text{Co}(\text{OSiPh}_3)_2(\text{THF})\}_2$], bekannt [129].

Die aufgeführten zweikernigen Co-Komplexe zeigen als gemeinsames Strukturmotiv zwei OMPH₃-Einheiten (M = C, Si, Sn), die zwei Kobaltzentren miteinander verbinden. Dabei wird jeweils ein Co₂O₂-Vierring aufgebaut. Außerdem liegen die Co-Atome in trigonal-planarer Koordination vor.

Für das zweikernige Alkoxid [$\{\text{Co}(\text{OCPh}_3)_2\}_2$] beträgt der Co···Co-Abstand 2,910(2) Å und ist damit wesentlich länger als bei [$\{\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\}_2$] (Tab. 16), aber nur geringfügig größer als in **17**. Außerdem findet man Co–O-Abstände zu den verbrückenden Sauerstoffatomen von durchschnittlich 1,969 Å, welche im Vergleich zu **17** nur geringfügig größer ausfallen.

Die zu [$\{\text{Co}(\text{OCPh}_3)_2\}_2$] analog aufgebaute Cyclohexylverbindung [$(\text{Co}\{\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_2)_2$] [129] enthält einen ähnlichen Co₂O₂-Vierring.

Das Silanolat [$\{\text{Co}(\text{OSiPh}_3)_2(\text{THF})\}_2$] ist nach dem gleichen Strukturmotiv aufgebaut, wobei aber die Koordination eines THF-Moleküls pro Kobaltatom beobachtet wird, wodurch sich jeweils CoO₄-Tetraeder ableiten. Auch hier findet man einen relativ großen Co···Co-Abstand von 2,916(2) Å. Weiterhin ist auch eine einkernige Co-Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{CO})_2\text{Co}(\text{THF})_2]$ [129] aus diesen Untersuchungen bekannt, wobei hier das Kobalt verzerrt tetraedrisch koordiniert ist.

Der auffälligste Unterschied zwischen **17** und den Verbindungen aus der Literatur ist das Vorliegen von verschiedenen koordinierten Co-Atomen in **17**, was Art und Anzahl der Koordinationspartner betrifft. Weiterhin ist **17** der einzige bekannte dreikernige Co-Komplex mit koordinierenden R_nSnO-Gruppen.

3.3.10 Die Umsetzungen von Ph₃SnOH mit Cu(O^tBu), Fe(O^tBu)₃ und OV(OⁿPr)₃

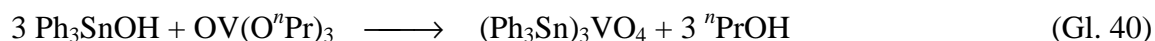
Neben der erfolgreichen Umsetzung von Ph₃SnOH mit dem Ti(OⁱPr)₄ sollte auch die Umsetzung mit anderen Alkoholaten nach dem gleichen Schema möglich sein. Hierzu wurden

Cu(O^tBu) und Fe(O^tBu)₃ mit Ph₃SnOH in verschiedenen Lösungsmitteln bei RT und in der Siedehitze umgesetzt.

Setzt man Fe(O^tBu)₃ mit Ph₃SnOH in Toluol, Benzol oder THF um, beobachtet man nach 6-stündigem Rühren die Bildung eines braunen Niederschlags, welcher abfiltriert wurde, sich jedoch nicht genauer charakterisieren ließ. Allerdings konnte in einem Fall ein Ligandenaustausch beobachtet werden, wobei Ph₃SnO^tBu (**18**) isoliert und charakterisiert werden konnte. Hierzu wurden beide Komponenten in Toluol unter Rückfluss für vier Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel komplett abdestilliert. Der verbliebene braune Rückstand wurde in THF aufgenommen, über Celite filtriert, aufkonzentriert und in einem Schlenkgefäß mit Hexan überschichtet. Hierbei erhält man **18** in ca. 30 %iger Ausbeute.

Ein ähnliches Reaktionsverhalten war bei der Umsetzung von Ph₃SnOH mit dem Cu(O^tBu) zu beobachten. So konnten nach einer Reaktionszeit von einigen Stunden unter Rückfluss oder bei RT und nach Abdestillieren des Lösungsmittels (THF, Toluol etc.) nur graue bis braune amorphe Rückstände isoliert werden, die nicht mehr rückstandsfrei in Lösung zu bringen waren. Ein kristallines Produkt konnte auch nach wiederholten Versuchen nicht erhalten werden.

Erfolgreich verlief allerdings die Umsetzung von Ph₃SnOH mit OV(OⁿPr)₃ in Acetonitril. Hierbei war gemäß Gl. 40 die Bildung von (Ph₃Sn)₃VO₄ zu erwarten.



Es wurde aber eine komplex aufgebaute Clusterverbindung der Zusammensetzung [(PhSn)₆(Ph₃SnO)(OMe)₉(VO₃)₂(VO₄)₂] **19** isoliert. **19** konnte sowohl über eine Elementaranalyse als auch durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse eindeutig charakterisiert werden.

Die Reaktionsführung erwies sich als außerordentlich kompliziert. In ersten Untersuchungen wurde versucht eine Lösung von Ph₃SnOH mit OV(OⁿPr)₃ zu überschichten oder beide Komponenten in Benzol, THF, Alkanen oder Toluol umzusetzen. Hierbei ließen sich nur gelbe bis rötliche Öle isolieren, die nicht zur Kristallisation zu bringen waren. Allerdings konnte bei einer Umsetzung nach erfolgter Reaktion in Acetonitril, das Rohprodukt in Methanol aufgenommen werden und nach einigen Wochen blassgelbe, kompakte Kristalle neben einem grünen Pulver isoliert werden.

Das Produkt zeigt im IR-Spektrum deutliche Unterschiede zu $(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{VO}_4$ (**1**). Im Bereich unterhalb 1100 Wellenzahlen lassen sich die Banden nicht genau zuordnen. Jedoch kann ein intensives Bandenpaar bei 822 cm^{-1} und 896 cm^{-1} erkannt werden. Diese sind vermutlich den VO-Valenzschwingungen zuzuordnen, da sie im gleichen Bereich liegen wie in **1a** und **1c**. Außerdem lassen sich die δCH - und νCH -Banden der MeO-Gruppen bei 1430 cm^{-1} und 2931 cm^{-1} beobachten. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung verblieb ergebnislos, da nicht genug Substanz in Lösung gebracht werden konnte.

3.3.11 Die Struktur von $\text{Ph}_3\text{SnO}^t\text{Bu}$ (**18**)

18 kristallisiert in Form farbloser, kompakter Stäbchen aus einem THF-Hexan-Gemisch in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abb. 48 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse.

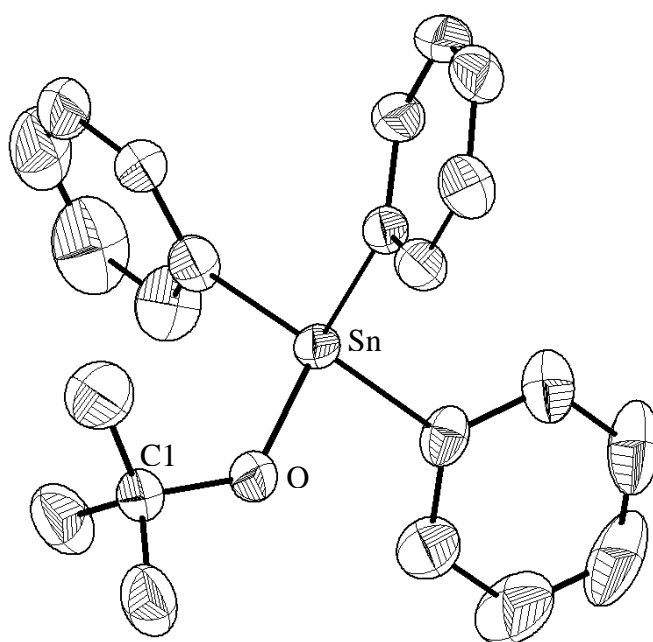


Abb. 48. Molekülstruktur von **18** mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)

18 enthält ein Sn-Atom, das von drei C- und einem O-Atom tetraedrisch koordiniert ist. Der Sn–O-Abstand beträgt $1,977(2)\text{ \AA}$ und die Sn–C-Abstände liegen zwischen $2,138(3)\text{ \AA}$ und $2,141(2)\text{ \AA}$. Die O–C Bindungslänge beträgt $1,428(3)\text{ \AA}$. Somit entsprechen die Sn–O- und

die C–O-Bindung in **18** denen in $\text{Ph}_3\text{SnO}^i\text{Pr}$. Der Sn–O–C-Winkel dagegen, welcher in **18** $129,6(2)^\circ$ beträgt, ist im Vergleich zu **12** mit $123,8(4)^\circ$ leicht erhöht.

Wie bei $\text{Ph}_3\text{SnO}^i\text{Pr}$ findet man auch in **18** isolierte Moleküle die keine Tendenz zur Assoziation zeigen. Dagegen bilden $[\text{Ph}_3\text{SnO}^i\text{Bu} \cdot ^i\text{BuOH}]$ [113] und $[\text{Ph}_3\text{SnOMe} \cdot 1,5 \text{ MeOH}]$ [61] eindimensionale Kettenstrukturen mit H-Brücken zwischen den einzelnen Molekülen.

3.3.12 Die Struktur von $[(\text{PhSn})_6(\text{Ph}_3\text{SnO})(\text{OMe})_9(\text{VO}_3)_2(\text{VO}_4)_2]$ (**19**)

19 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Es wird ein bimetallischer Oxocluster mit vier Vanadium- und sieben Zinnatomen, die durch Sauerstoffatome bzw. Methoxygruppen miteinander verbunden sind, beobachtet (Abb. 49).

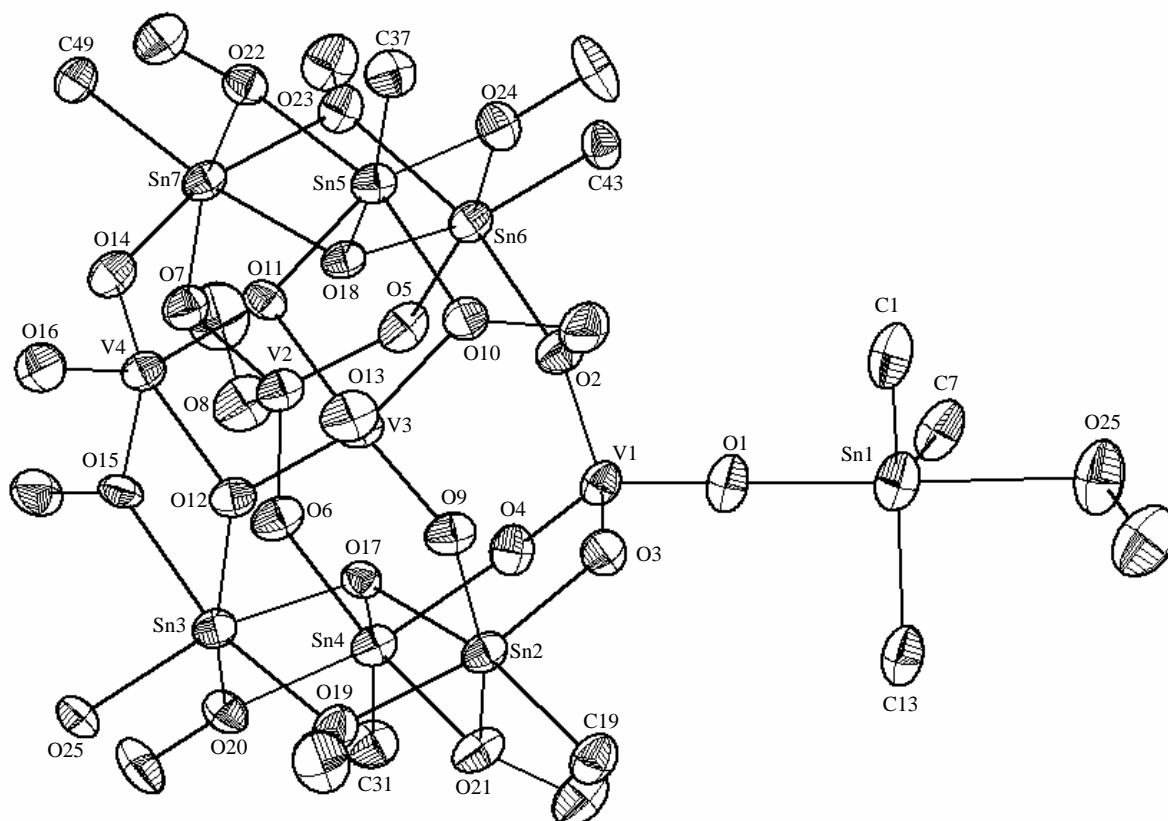
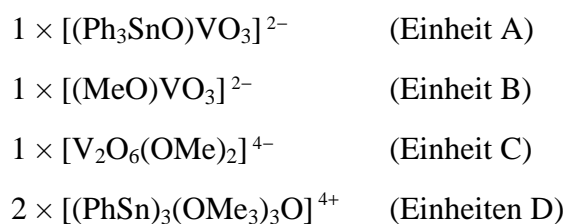


Abb. 49. Strukturmodell von **19** mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %; C19, 25, 31, 37, 43, 49: *ipso*-C-Atome der PhSn -Gruppen)

Wenn man von ionischen Einheiten ausgeht um die Struktur von **19** zu beschreiben, kann das Gerüst des Clusters in fünf Teile zerlegt werden:



Die Vanadateinheiten (Einheit A, B, C) arrangieren sich in der zentralen Clusterebene, die durch die vier V-Atome aufgespannt wird. Auf beiden Seiten dieser Ebene wird eine $[(\text{PhSn})_3(\text{OMe}_3)_3\text{O}]^{4+}$ -Gruppe (Einheit D) koordiniert, so dass man von einer Sandwich-Struktur sprechen kann (Abb. 50).

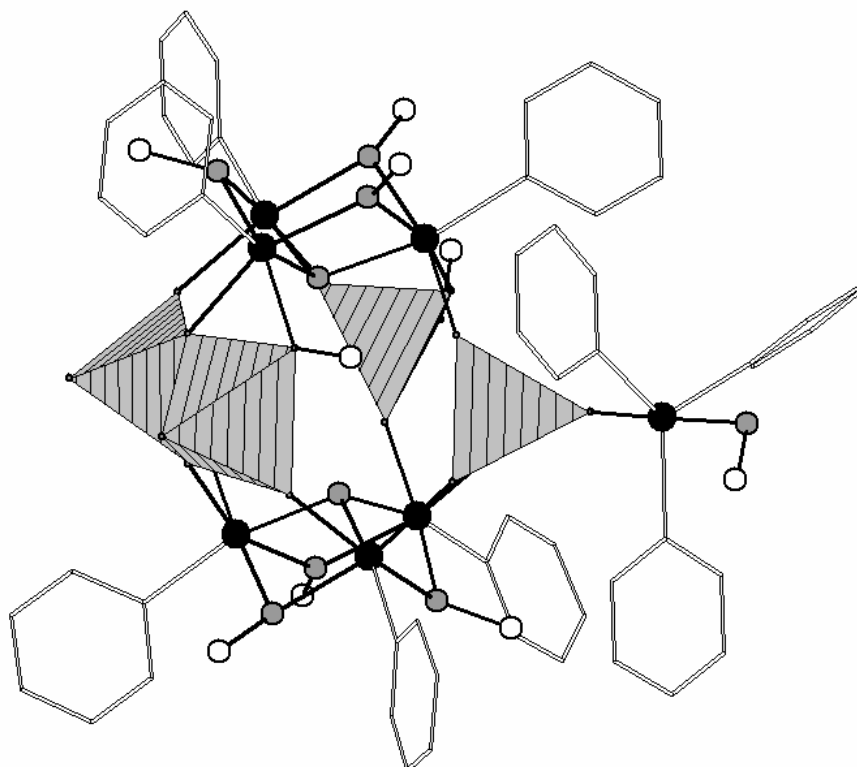


Abb. 50. Strukturmodell von **19** (V-Atome in Polyederdarstellung; Sn Schwarz; O Grau; C Weiß)

Die einzelnen Einheiten sind dabei über verbrückende O-Atome bzw. MeO-Gruppen miteinander verbunden. Einheit A (V1) und B (V2) koordinieren je eine Einheit D bidentat über ein O-Atom und eine MeO-Gruppe und die zweite monodentat über ein O-Atom. Einheit C (V3, V4) verbrückt die beiden Einheiten D über je zwei O-Atome und eine MeO-Gruppe.

Hierbei ergibt sich für die VO_4 -Gruppen (Einheit A und B) eine tetraedrische Koordination für das Vanadium. In Einheit C sind zwei pyramidal koordiniert VO_5 -Gruppen über eine gemeinsame Kante miteinander verbunden, wobei es zur Bildung eines V_2O_2 -Vierungs und der daraus hervorgehenden V_2O_8 -Struktureinheit kommt.

Die Einheiten D bestehen aus drei Sn-Atomen, die oktaedrisch durch fünf O-Atome und ein C-Atom koordiniert sind. Dabei ist jedes CSnO_5 -Oktaeder über Kanten so an zwei Nachbaroktaeder gebunden, dass jeweils ein O-Atom (O17 bzw. O18) das Zentrum der $[(\text{PhSn})_3(\text{OMe})_3\text{O}]^{4+}$ -Gruppe bildet. Die CSnO_5 -Oktaeder sind dabei so aufgebaut, dass sich das gemeinsame O-Atom jeweils in *trans*-Position zum C-Atom der Phenylgruppe befindet (Abb. 51). Definiert man nun die Vorzugsachse der Oktaeder entlang dieser O–Sn–C-Bindung befinden sich unterschiedliche Substituenten in den äquatorialen Positionen. Alle drei Oktaeder weisen in der äquatorialen Ebene zwar zwei *cis*-ständige (μ -OMe)-Gruppen auf, aber die beiden verbleibenden Positionen sind unterschiedlich besetzt. Bei Sn1, Sn2, Sn4, und Sn6 findet man jeweils ein Paar von (μ -O)-Atomen. Bei Sn3 und Sn5 sind diese Positionen dagegen durch ein (μ_3 -O)-Atom und eine (μ -OMe)-Gruppe besetzt.

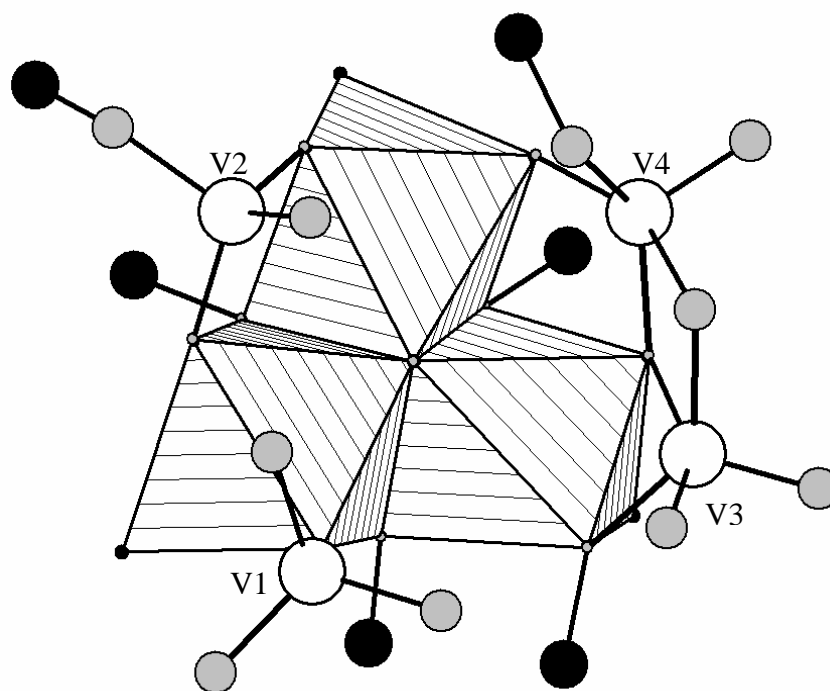


Abb. 51. Strukturausschnitt von **19** (Sn-Atome in Polyederdarstellung; V Weiß; O Grau; C Schwarz)

Bei genauerer Betrachtung der einzelnen Fragmente ist festzustellen, dass die (μ -O)-Atome (O2, O3, O4; O5, O6, O7) der VO₄-Gruppen (Einheit A und B) und die O-Atome O9 und O14 der [V₂O₆(OMe)₂]⁴⁻-Gruppe einfach zwischen V- und Sn-Atomen verbrücken. Die O-Atome (O11, O12) des V₂O₂-Vierrings, sowie die zentralen O-Atome der [(PhSn)₃(OMe)₃O]⁴⁺-Einheiten sind dagegen μ_3 -verbrückend. Bis auf die terminale OMe-Gruppe an Sn2 wirken die Methoxygruppen einfach verbrückend.

Die terminalen Positionen der VO₄-Gruppen sind bei Einheit A durch eine Ph₃Sn-Gruppe und in Einheit B durch eine Methylgruppe abgesättigt. In der Einheit D verbleiben zunächst zwei unkoordinierte O-Atome (O13, O16).

Wie auch in den Alkylestern der Vanadiumsäure, ist die Koordination der Vanadiumatome stark von den Substituenten abhängig. So zeigen OV(OMe)₃ sowie die zweikernigen Verbindungen [{(ROH)(RO)₂VO}₂(C₂O₄)] R = C₂H₅, C₃H₇) eine oktaedrische Koordination des Vanadiums. OV(O^tBu)₃ [130] und [(Ph₃Sn)₃VO₄] enthalten dagegen tetraedrisch koordiniertes Vanadium. In **19** werden sowohl VO₄-Tetraeder als auch VO₅-Pyramiden beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die [(PhSn)₃(OMe)₃O]-Gruppen die Koordinationssphäre des Vanadium noch stark einschränken, obwohl eine Tendenz zur Erhöhung der Koordinationszahl von vier auf fünf zu beobachten ist.

Die unterschiedlichen Koordinationen der Metallzentren haben natürlich Auswirkungen auf die Metall-Sauerstoff-Abstände (Abb. 52). An V1 liegen die V–O-Bindungslängen mit 1,693(4) Å - 1,718(4) Å relativ eng beieinander, da jeweils nur V–OSn-Bindungen existieren. An V2 dagegen findet man einen relativ langen V–O-Abstand von 1,772(2) Å zur Methoxygruppe und drei etwa gleich lange Abstände zwischen 1,690(5) Å und 1,696(4) Å entlang den V–O–Sn-Einheiten. Für die V–O-Bindungslängen der tetraedrisch koordinierten V-Atome werden also ähnliche Werte gefunden wie auch in [(Ph₃Sn)₃VO₄] (**1c**).

An V3 und V4 sind die V–O-Bindungen über einen weiten Bereich verteilt. Die kürzesten Bindungen, zu den terminalen Sauerstoffatomen, liegen bei 1,603(4) Å und 1,601(4) Å. Für die Sauerstoffatome der V–O–Sn-Gruppen betragen die V-O-Bindungslängen 1,721(4) Å und 1,716(4) Å. Die Bindungen zu den O-Atomen der verbrückenden Methoxygruppen betragen 1,966(5) Å und 1,961(4) Å. Die längsten V-O-Bindungen werden erwartungsgemäß zu den μ_3 -O-Atomen im V₂O₂-Vierring beobachtet, welche an V3 1,869(4) Å bzw. 2,025(4) Å und an V4 1,873(4) Å bzw. 2,027(4) Å betragen. In den VO₅-Gruppen ist die Streuung der V–O-Bindungslängen deutlich größer. Der Grund dafür liegt zum einen in der erhöhten Koordinationszahl und zum anderen in den unterschiedlichen Koordinationspartnern.

Die clusterinternen Sn–O-Bindungslängen lassen sich paarweise einteilen. So zeigen Sn2/Sn7; Sn3/Sn5 bzw. Sn4/Sn6 eine ähnliche Koordination der Vanadateinheiten, was sich in den Sn–O-Bindungslängen widerspiegelt (Tab. 14).

Tab. 14. Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **19**

	Sn2	Sn3	Sn4	Sn5	Sn6	Sn7
Sn–O	2,065(4)-	2,056(4)-	2,054(4)-	2,074(4)-	2,038(4)-	2,072(4)-
	2,152(5)	2,139(4)	2,175(4)	2,143(4)	2,186(4)	2,157(4)
Sn–C	2,144(6)	2,129(6)	2,120(6)	2,132(6)	2,145(6)	2,134(5)

Die clusterexterne Ph_3SnO -Gruppe zeigt einen Sn–O-Abstand von 2,096(4) Å. Hierbei ist weiterhin ein koordiniertes MeOH-Molekül mit einem Sn–O-Abstand von 2,501(4) Å zu beobachten.

Des Weiteren lässt sich in **19** erkennen, dass die einzelnen Oxocluster vermutlich über ein Wasserstoffbrückennetz, welches durch Methanol- und Wassermoleküle ausgebildet wird, miteinander verbunden vorliegen (Abb. 52). Dies kann aber zum derzeitigen Stand der Untersuchungen nur als Mutmaßung vorgeschlagen werden da die Lösungsmittelmoleküle sowie die gebundenen Wasserstoffatome nicht vollständig lokalisiert werden konnten.

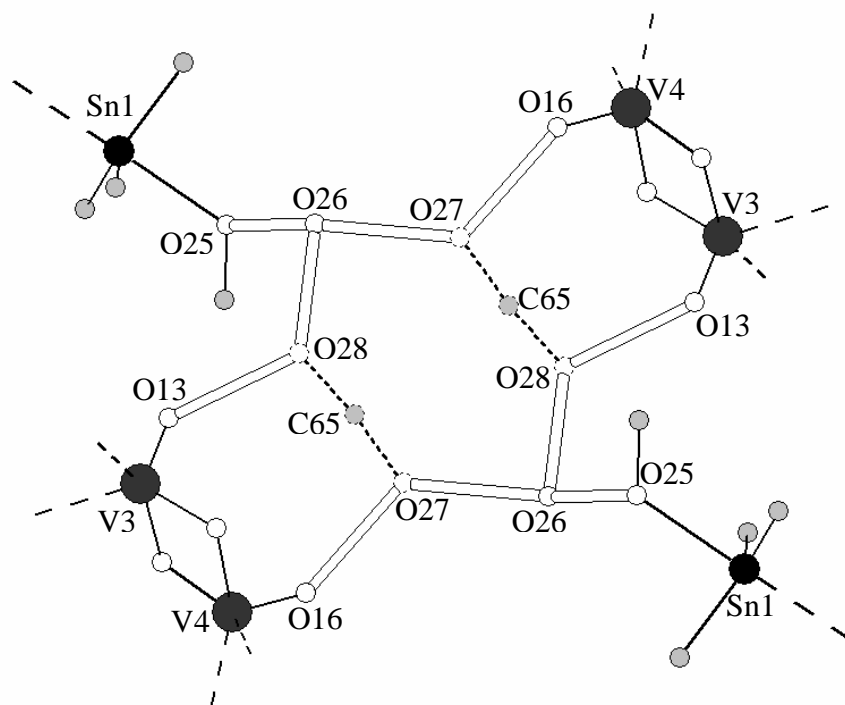


Abb. 52. Wasserstoffbrücken in **19** (C65, O27, O28: fehlgeordnetes Methanol)

Die Cluster in **19** arrangieren sich in einer Kettenstruktur mit isolierten Doppelsträngen (Abb. 53). Die Lösungsmittelmoleküle liegen fehlgeordnet vor und man kann nur die O···O-Abstände beurteilen. An der terminalen, clusterexternen Ph_3Sn -Einheit ist ein Methanolmolekül koordiniert, welches im Abstand von ca. $2,72(2) \text{ \AA}$ ein Sauerstoffatom (O26) eines Wassermoleküls über eine H-Brücke koordiniert. Dieses Wassermolekül ist wiederum an die O-Atome (O27, O28) von einem fehlgeordneten Methanolmolekül mit einem O···O-Abstand von ca. $2,88(2) \text{ \AA}$ bzw. $2,587(2) \text{ \AA}$ koordiniert. Dieses Methanolmolekül koordinieren wiederum zwei weitere Clustereinheiten über die terminalen O-Atome (O13, O16) ihrer $[\text{V}_2\text{O}_6(\text{OMe})_2]$ -Gruppen mit O···O-Abständen von ca. $2,82(2) \text{ \AA}$ bzw. $2,89(2) \text{ \AA}$.

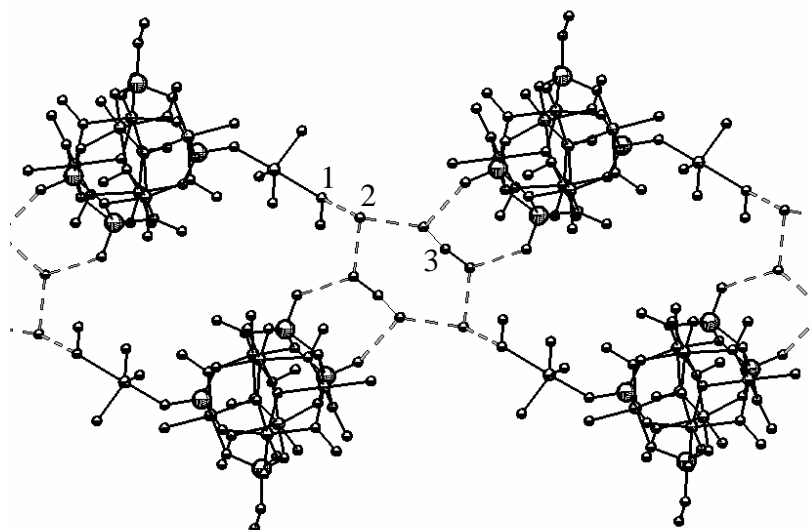


Abb. 53. Strukturausschnitt von **19** mit Wasserstoffbrückennetzwerk (grau) in (1 = koordiniertes MeOH, 2 = Wasser, 3 = fehlgeordnetes MeOH)

3.3.13 Die Umsetzung von Ph_3SnOH mit Me_2Zn

Analog den Synthesen die zu $[\{\text{R}_2\text{M}(\mu\text{-OSnPh}_3)\}_2]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) geführt haben [50], sollte auch Dimethylzink mit Ph_3SnOH bzw. $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ umgesetzt werden. Da hierbei nur mit der Abspaltung von CH_4 bzw. Ph_3SnMe zu rechnen war, schienen die Aussichten für eine erfolgreiche Umsetzung viel versprechend.

Wird bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von Me_2Zn in Hexan eine Lösung von Ph_3SnOH in THF oder Toluol zugetropft, kann beim allmählichen Erwärmen auf RT, eine kräftige Gasentwicklung beobachtet werden. Anfangs bleibt die Lösung klar und neben einem weißen Pulver beginnen sich, nach einem Tag bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$, Kristalle auszubilden, bei welchen es sich aber um $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ handelt. Das Pulver konnte nicht genauer charakterisiert werden, da die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln für eine NMR-Untersuchung nicht ausreichend war. Auch gibt ein IR-Spektrum keine weiteren Hinweise zur Aufklärung der Struktur und eine Indizierung der Ergebnisse eines Pulverbeugungsexperimentes war nicht möglich, obwohl es sich um eine kristalline Verbindung handelte.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung direkt im Anschluss an die Reaktion, sind mehrere Signale im Bereich zwischen $\delta = -60$ und $\delta = -270$ ppm zu beobachten. Nachdem das Lösungsmittel komplett abdestilliert und das Rohprodukt im Vakuum getrocknet wurde konnten IR-Untersuchungen des Rückstandes das Vorhandensein von Ph_3Sn -Gruppen ($\nu = 454, 700, 731, 1428\text{ cm}^{-1}$) belegen. Die Zuordnung der intensiven Banden bei 803, 1101 und 1260 cm^{-1} war nicht möglich.

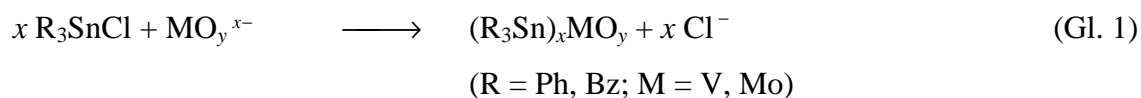
Sn und Zn konnten allerdings im Rohprodukt qualitativ nachgewiesen werden.

4. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und der strukturellen Charakterisierung organozinnsubstituierter Oxoanionen, insbesondere der Triphenylzinn-derivate. Die Zielverbindungen sind durch verschiedene Synthesemethoden zugänglich:

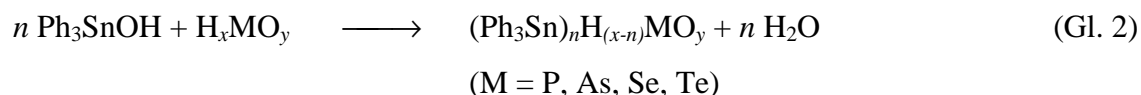
1) Umsetzung von R_3SnCl mit Oxoanionen

Triorganozinnhalogenide können mit Oxoanionen im wässrigen Medium nach Gl. 1 umgesetzt werden.



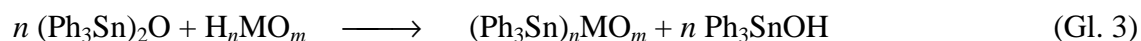
2) Umsetzung von Ph_3SnOH oder $(Ph_3Sn)_2O$ mit Oxosäuren

Formal verläuft die Umsetzung von Ph_3SnOH mit Oxosäuren schrittweise unter der Abspaltung von Wasser gemäß Gl. 2.



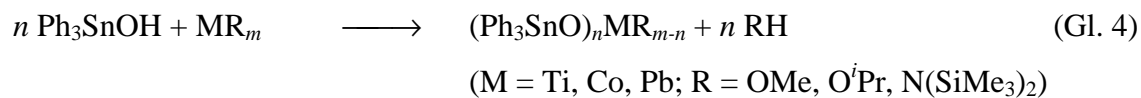
Nicht hydrolyseempfindliche Produkte werden im wässrigen Medium synthetisiert. Muss Wasser bei den Umsetzungen ausgeschlossen werden, wird Ph_3SnOH durch ein Alkoholat, wie beispielsweise Ph_3SnOMe , ersetzt.

$(Ph_3Sn)_2O$ reagiert zunächst unter Hydrolyse des Oxids (Gl. 3). Das dabei gebildete Ph_3SnOH reagiert gemäß Gl. 2.



3) Umsetzung von Ph_3SnOH mit Silylamiden und Alkoxiden

Bei der Umsetzung von Ph_3SnOH mit Alkoxiden oder Silylamiden ist es möglich die OH-Gruppe zu deprotonieren (Gl. 4).

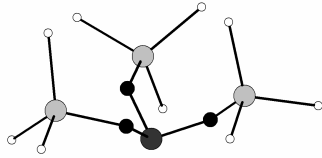
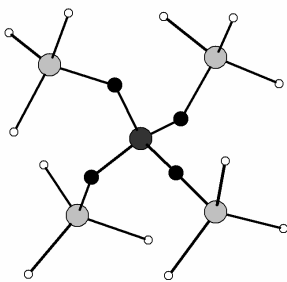


Die in der Arbeit untersuchten R_nSn -substituierten Oxoanionen ($\text{R} = \text{Ph, Bz}$) können nach strukturellen Gesichtspunkten in drei Gruppen unterteilt werden:

1. Organozinnsubstituierte Oxoanionen mit monomeren Strukturen

Monomere Komplexe des Typs $\text{M}(\text{OSnPh}_3)_n$ ($\text{M} = \text{As, Ti}$) werden erhalten, wenn die Anzahl der terminalen O-Atome der MO_y^{x-} -Einheit gleich der Ladung ist ($x = y$). So liegen $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3]$ (**4**) und $[\text{Ti}(\text{OSnPh}_3)_4]$ (**11**) als Monomere mit ausschließlich terminalen Ph_3SnO -Gruppen vor.

Tab. 1. Grundgerüst von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3]$ (**4**) und $[\text{Ti}(\text{OSnPh}_3)_4]$ (**11**) im Vergleich (Oxo-Einheiten: dunkel; Organozinn-Gruppen: hell)

Verbindung	4	11
Oxo-Einheit	AsO_3^{3-}	TiO_4^{4-}
Organozinnsubstituenten	$3 \times \text{terminal Ph}_3\text{Sn}$	$4 \times \text{terminal Ph}_3\text{Sn}$
Strukturmerkmal		

Triphenylzinnarsenit (**4**) zeigt außerdem Einsatzmöglichkeiten als Komplexligand. So konnte aus der Umsetzung von **4** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ein $(\text{Ph}_3\text{SnO})_3\text{As}$ -koordiniertes Eisencarbonyl der Zusammensetzung $[(\text{CO})_4\text{FeAs}(\text{OSnPh}_3)_3]$ (**6**) erhalten werden.

Die Tellurverbindungen *trans*-/*cis*- $[(\text{Ph}_3\text{SnO})_4\text{Te}(\text{OH})_2]$ (**9a**, **9b**) und *trans*- $[(\text{Ph}_3\text{SnO})_2\text{Te}(\text{OMe})_4]$ (**10**) liegen ebenfalls monomer, mit terminalen Ph_3Sn -Gruppen vor. Als zentrale Oxo-einheiten werden formal $\text{TeO}_4(\text{OH})_2^{4-}$ - bzw. $\text{TeO}_2(\text{OMe})_4^{2-}$ -Ionen beobachtet. Ähnliche Strukturmerkmale werden auch bei der zweikernigen Titanverbindung $[(\text{Ph}_3\text{SnO})(\text{acac})_2\text{Ti}]_2\text{O}$ (**13**) beobachtet. Desgleichen zeigen auch die Triphenylzinnalkoholate $\text{Ph}_3\text{SnO}^i\text{Pr}$ (**12**) und $\text{Ph}_3\text{SnO}^t\text{Bu}$ (**18**) einen monomeren Aufbau.

Bei Versuchen ein Triphenylzinnarsenat zu synthetisieren, wurde an der Organozinneinheit eine partielle Abspaltung von Phenylresten beobachtet. Dabei kommt es zur Bildung einer dimeren, Ph_2Sn - und Ph_3Sn -substituierten As(V)-Verbindung der Zusammensetzung $[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{Ph}_3\text{Sn} \cdot \text{DMF})(\text{Ph}_2\text{SnOH})\text{AsO}_4]_2$ (**7**). In **7** kann dabei zwischen terminalen Ph_3Sn -Gruppen und verbrückenden Ph_2Sn -Gruppen unterschieden werden.

2. Organozinnsubstituierte Oxoanionen mit polymeren Strukturen

Polymere Verbindungen des Typs $(\text{R}_3\text{Sn})_n\text{MO}_y$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bz}$; $\text{M} = \text{P}, \text{Se}, \text{V}, \text{Mo}$) entstehen, wenn die Oxoanionen zusätzliche Donorfunktionen enthalten. So verfügen MO_y^{x-} -Anionen, bei denen $y = x + 1$ bzw. $y = x + 2$ ist, über ein bzw. zwei zusätzliche O-Atome, die eine Vernetzung über Koordination von Ph_3Sn -Gruppen zulassen. Hierbei ist allerdings auch der sterische Anspruch der Organozinnguppen zu bedenken, welcher in Konkurrenz zu einer Vernetzung steht.

Kettenstrukturen werden beispielsweise in $[(\text{Bz}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (**2**) und $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_3 \cdot \text{L}]$ ($\text{L} = \text{CHCl}_3$: **8a**; DMF : **8b**) ausgebildet. Neben terminalen, einfach gebundenen R_3Sn -Gruppen ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bz}$) liegen auch verbrückende, zweifach durch Sauerstoff koordinierte, R_3Sn -Einheiten vor (Tab.2).

Tab. 2. [(Bz₃Sn)₂MoO₄ · DMF] (**2**) und [(Ph₃Sn)₂SeO₃ · DMF] (**8b**) im Vergleich (Oxo-Einheiten: dunkel; Organozinn-Gruppen: hell)

Merkmal	2	8b
Oxoeinheit	MoO ₄ ²⁻	SeO ₃ ²⁻
Strukturelle Funktion der R ₃ Sn-Einheiten	1 × verbrückend 1 × terminal	1 × verbrückend 1 × terminal
Strukturmerkmal		

Ferner konnten auch Polymere mit Ringstrukturen dargestellt werden. In [(Ph₃Sn)₃VO₄ · 6 C₆H₆] (**1**) und [(Ph₃Sn)₃PO₄ · 2 C₆H₆] (**3**) werden 24-gliedrige Sn₆O₁₂M₆-Ringe (M = V, P), mit terminalen und verbrückenden Ph₃Sn-Gruppen beobachtet.

Bei den verbrückenden Ph₃Sn- bzw. Bz₃Sn-Gruppen erfolgt die Koordination der Oxoeinheiten jeweils in den axialen Positionen einer trigonal-bipyramidalen O₂SnC₃-Einheit. Die terminalen Ph₃Sn-Gruppen liegen in Form von C₃SnO-Tetraedern vor. Kommt es zur Koordination von Lösungsmittelmolekülen wird die Koordinationssphäre des Zinns zu der einer trigonalen Bipyramide erweitert.

3. Clusterverbindungen

Weiterhin konnten Oxoclusterverbindungen der Zusammensetzung [Pb₆O₄(μ₃-OSnPh₃)₄] (**15**), [Co{Co(NSi₂Me₆)₂(μ-OSnPh₃)₄}] (**17**) und [(PhSn)₆(Ph₃SnO)(OMe)₉(VO₃)₂(VO₄)₂] (**19**) charakterisiert werden. **15** und **17** gehen aus der Reaktion von Ph₃SnOH mit Pb[N(SiMe₃)₂]₂ bzw. Co[N(SiMe₃)₂]₂ hervor (Abb. 1). In **15** liegt ein Pb₆-Oktaeder vor, dessen Dreiecksflächen alternierend mit μ₃-O-Atomen bzw. μ₃-OSnPh₃-Gruppen überkappt sind. **17** enthält dagegen einen dreikernigen Co-Komplex, in dem ein zentrales Co-Atom über je zwei μ-OSnPh₃-Gruppen mit zwei terminalen CoN(SiMe₃)₂-Einheiten verbunden ist. Hierbei befinden sich das zentrale Co-Atom in einer tetraedrischen und die terminalen Co-Atome in einer trigonal-planaren Umgebung. Sowohl in **15** als auch in **17** werden terminale, tetraedrisch aufgebaute Ph₃SnO-Einheiten beobachtet, die im Fall des [Pb₆O₄(μ₃-OSnPh₃)₄]

(**15**) über das O-Atom μ_3 -verbrückend und in (**17**) μ -verbrückend wirken.

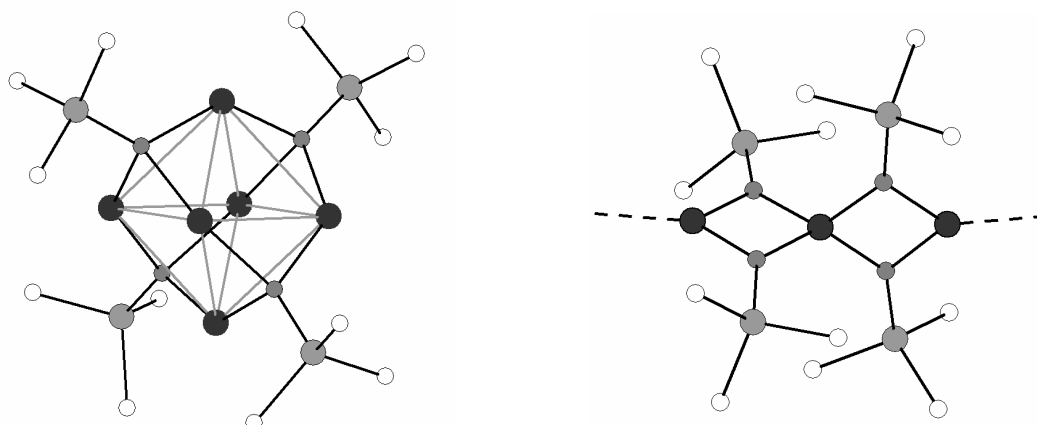


Abb. 1. Strukturausschnitte und verbrückende μ_3 - bzw. μ -OSnPh₃-Gruppen in **15** bzw. **17** (Pb- und Co-Atome: dunkel; C₃Sn-Gruppen: hell)

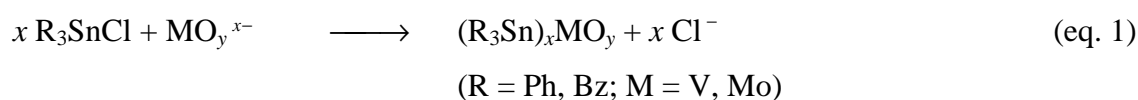
Die Vanadiumverbindung **19**, die durch Umsetzung von Ph₃SnOH mit OV(OⁿPr)₃ hergestellt wird, ist vergleichsweise kompliziert aufgebaut. In **19** liegen vier V-Atome nahezu in einer Ebene. Durch die Sauerstoffumgebung der V-Atome kann man hierbei zwei VO₄³⁻-Einheiten und eine V₂O₆⁴⁻-Einheit unterscheiden, wobei die VO₄-Tetraeder terminal durch eine Me-Gruppe bzw. SnPh₃-Gruppe koordiniert vorliegen. Dieser Vanadatkern wird sandwichartig von zwei [(PhSn)₃(OMe₃)₃O]⁴⁺-Gruppen koordiniert. Der Aufbau der [(PhSn)₃(OMe₃)₃O]⁴⁺-Gruppen entspricht dabei drei über Kanten verknüpften CSnO₅-Oktaedern, die ein gemeinsames Sauerstoffatom koordinieren.

Summary

The present thesis concerns the synthesis and structural characterization of organotin, particularly triphenyltin substituted oxo anions. Preparation of the target substances can be achieved by several ways:

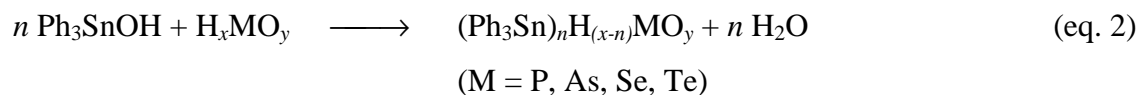
1) Reactions of R_3SnCl with oxo anions

Triorganotin halides react with oxo anions in an aqueous solution according to equation 1.



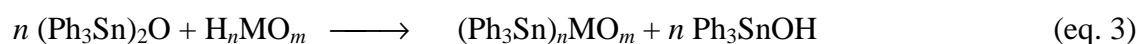
2) Reactions of Ph_3SnOH and $(Ph_3Sn)_2O$ with oxoacids

The reaction of Ph_3SnOH with acids formally proceeds with the elimination of water (eq. 2).



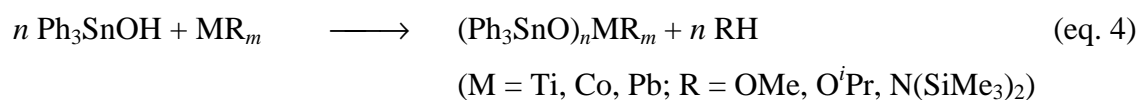
Therefore, substances not sensitive to water are synthesized in an aqueous solution. If water must be excluded from the reaction mixture Ph_3SnOH is replaced by an alkoxide, e. g. Ph_3SnOMe .

$(Ph_3Sn)_2O$ initially undergoes hydrolysis (eq. 3) and thereby generates Ph_3SnOH which reacts as shown in eq. 2.



3) Reaction of Ph_3SnOH with silylamides and alkoxides

Furthermore it is possible to deprotonate the OH group of Ph_3SnOH by using silylamides or alkoxides (eq. 4).

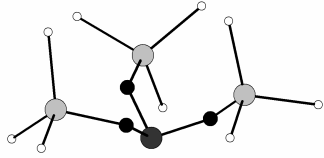
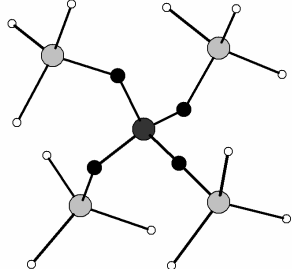


The investigated compounds can be divided into three groups:

1. Organotin substituted oxo anions with monomeric structures

Monomeric substances of the type M(OSnPh₃)_x (M = As, Ti) are obtained if the charge of the MO_y^{x-} unit equals the number of terminal O-atoms (x = y). This substitution pattern can be found in [(Ph₃Sn)₃AsO₃] (**4**) and [Ti(OSnPh₃)₄] (**11**) where only terminal Ph₃SnO groups exist.

Tab. 1. Central cores of [(Ph₃Sn)₃AsO₃] (**4**) and [Ti(OSnPh₃)₄] (**11**) (oxo unit: dark; organotin groups: grey)

Compound	4	11
Oxo unit	AsO ₃ ³⁻	TiO ₄ ⁴⁻
Organotin unit	3 × terminal Ph ₃ Sn	4 × terminal Ph ₃ Sn
Structural features		

The tris(triphenylstannyl) arsenite (**4**) can also serve as a complex ligand. Hence [(CO)₄FeAs(OSnPh₃)₃] (**6**) had been obtained by the reaction of **4** with Fe₂(CO)₉.

The Te-compounds *trans*- and *cis*-[(Ph₃SnO)₄Te(OH)₂] (**9a**, **9b**) and *trans*-[(Ph₃SnO)₂Te(OMe)₄] (**10**) are also monomeric with terminal Ph₃Sn groups only.

[(Ph₃SnO)(acac)₂Ti]₂O (**13**) a binuclear Ti-complex displays similar structural features. Likewise the triphenyltin alkoxides Ph₃SnOⁱPr (**12**) and Ph₃SnOⁱBu (**18**) are also monomers.

Attempts to synthesize (Ph₃Sn)₃AsO₄ failed but a partial cleavage of phenyl groups from the organotin unit was observed. The product, [{(Ph₃Sn)(Ph₃Sn · DMF)(Ph₂SnOH)AsO₄}₂] (**7**), a binuclear As(IV) compound with terminal Ph₃Sn groups and bridging Ph₂Sn groups, was

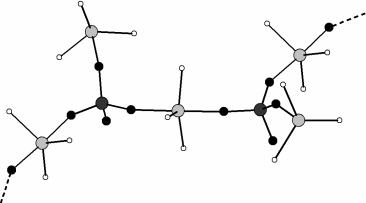
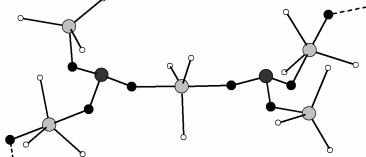
isolated.

2. Organotin substituted oxo anions with polymeric structures

Polymeric compounds of the type $(R_3Sn)_xMO_y$ ($R = Ph, Bz; M = P, Se, V, Mo$) arise if the oxo anion contains extra donor functions. MO_y^{x-} anions, with $y = x + 1$ or $y = x + 2$ have one or two additional O atoms which allow a crosslinking to other Ph_3Sn groups. However the steric demands of the organotin group must be considered because they can be the limiting factor in connection of units.

$[(Bz_3Sn)_2MoO_4 \cdot DMF]$ (**2**) and $[(Ph_3Sn)_2SeO_3 \cdot L]$ ($L = CHCl_3$: **8a**; DMF : **8b**) for example form chain polymers. Besides terminal and singly bonded R_3Sn groups ($R = Ph, Bz$) one can observe bridging R_3Sn units that are connected to two O atoms (Tab. 2).

Tab. 2. Polymeric framework of $[(Bz_3Sn)_2MoO_4 \cdot DMF]$ (**2**) and $[(Ph_3Sn)_2SeO_3 \cdot DMF]$ (**8b**) (oxo units: dark; organotin groups: grey)

Compound	2	8b
Oxo unit	MoO_4^{2-}	SeO_3^{2-}
Function of organotin units	1 × bridging 1 × terminal	1 × bridging 1 × terminal
Structural features		

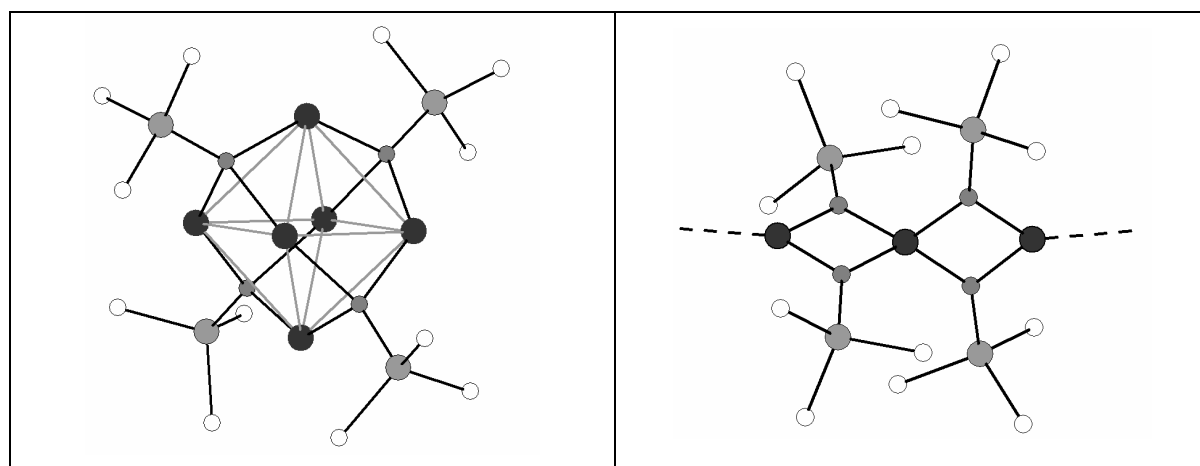
Furthermore polymers with cyclic structures have been prepared. $[(Ph_3Sn)_3VO_4 \cdot 6 C_6H_6]$ (**1**) and $[(Ph_3Sn)_3PO_4 \cdot 2 C_6H_6]$ (**3**) form 24 membered $Sn_6O_{12}M_6$ rings ($M = V, P$) with terminal and bridging Ph_3Sn groups.

All bridging Ph_3Sn and Bz_3Sn groups are connected to two oxo units with the O atoms in *trans* position that a trigonal bipyramidal C_3SnO_2 unit is formed. Terminal R_3Sn groups are connected by a single O atom such that the coordination leads to a C_3SnO tetrahedron. The geometry of the terminal organotin unit can only be extended to trigonal bipyramidal if solvent molecules are coordinated.

3. Cluster compounds

Oxocluster compounds like $[\text{Pb}_6\text{O}_4(\mu_3\text{-OSnPh}_3)_4]$ (**15**), $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{NSi}_2\text{Me}_6)\}_2(\mu\text{-OSnPh}_3)_4]$ (**17**) and $[(\text{PhSn})_6(\text{Ph}_3\text{SnO})(\text{OMe})_9(\text{VO}_3)_2(\text{VO}_4)_2]$ (**19**) were also characterized. Compounds **15** and **17** are produced by the reaction of Ph_3SnOH with $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ and $\text{Co}[\text{N}(\text{Si}(\text{Me}_3)_2)_2]$. **15** shows a Pb_6 octahedron, with the faces capped by alternating $\mu_3\text{-O}$ atoms and $\mu_3\text{-OSnPh}_3$ groups. **17** exists as a trinuclear Co complex, with a central Co atom connected by two $\mu\text{-OSnPh}_3$ groups to two $\text{CoN}(\text{SiMe}_3)_2$ units. The central Co atom exhibits a tetrahedral coordination and the terminal Co atoms have a trigonal planar arrangement. **15**, as well as **17** reveal only terminal, tetrahedral coordinated Ph_3SnO units which are in the case of **15** μ_3 -bridging and μ -bridging in **17**.

Tab. 3. Bridging μ_3 - and $\mu\text{-OSnPh}_3$ units in **15** and **17** (Pb, Co atoms: dark; C_3SnO groups: grey)



The vanadium compound **19**, which is formed by the reaction of Ph_3SnOH with $\text{OV}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ has a comparatively complex arrangement. **19** shows four V atoms arranged in a plane. Due to the different surroundings of the V atoms it is possible to distinguish between two VO_4^{3-} units and one $\text{V}_2\text{O}_6^{4-}$ unit with the VO_4^{3-} units are terminally coordinated by a Me and SnPh_3 group. The core, consisting of four V atoms, is surrounded by two $[(\text{PhSn})_3(\text{OMe})_3\text{O}]^{4+}$ units in a sandwich like arrangement. These units are formed by three CSnO_5 octahedra, connected along the edges and sharing one common O atom.

5. Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechnik und spektroskopische Methoden

Arbeitstechnik

Ein großer Teil der Umsetzungen erforderte inerte Bedingungen. Hierzu wurde unter Schutzgasatmosphäre (Ar) gearbeitet. Die Reaktionen fanden in Schlenkgefäßen, welche über Schlauchverbindungen an eine Hahnleiste angeschlossen wurden, statt.

Die Synthesen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Hierzu wurden Ether, THF, Toluol, Benzol über Natrium und Benzophenon; Acetonitril, Chloroform und Dichlormethan über Phosphorpentoxid sowie DMF über Calciumhydrid getrocknet und anschließend unter Argonatmosphäre destilliert und aufbewahrt.

Bei allen synthetisierten Verbindungen wurde besonders auf die Optimierung der Kristallisationsbedingungen geachtet. Die Kristalle sollten möglichst gut ausgebildet und von ausreichender Größe sein. So entstanden einige Kristalle über den Zeitraum von mehreren Wochen in überschichteten Lösungen. Hierzu wurde eine Komponente in einem Lösungsmittel höherer Dichte gelöst und mit einem Lösungsmittel geringerer Dichte, in welchem die Verbindung weniger löslich ist, überschichtet. Die Überschichtungen sollten eine möglichst kleine Grenzschicht und geringe Vermischung der Lösungsmittel aufweisen.

Spektroskopische Methoden

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahme von IR-Spektren stand ein 5000 FTIR Gerät der Firma Mattson zur Verfügung. Alle Spektren wurden in KBr- oder in CsBr-Verreibungen aufgenommen.

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden an einem Gemini 2000 und Unity 500 der Firma Varian aufgenommen. Dabei wurde für die ^1H - und ^{13}C -Spektren TMS, für die ^{31}P -Spektren H_3PO_4 , für die ^{119}Sn -Spektren Me_4Sn , für die ^{47}Ti -Spektren TiCl_4 in CCl_4 und für die ^{125}Te -Spektren eine wässrige $\text{Te}(\text{OH})_6$ -Lösung als Standard verwendet.

Massenspektrometrie

Massenspektren wurden an einem AMD 402 der Firma Intectra aufgenommen, wobei die Ionisierung durch Elektronenstoß erfolgte.

Elementaranalysen

Alle C-, H-, N- Analysen wurden an einem CHNS 932 Gerät der Firma LECO durchgeführt. Halogengehalte wurden durch Verbrennen der Substanz am Platinkontakt mit anschließender Titration mit Quecksilbernitrat gegen Diphenylcarbazid bestimmt.

Als Chromatographie-System wurde ein B-680 der Firma Büchi verwendet.

Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Die Röntgeneinkristallstrukturanalysen wurden an einem Flächendetektor Stoe-IPDS unter Verwendung von MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Grafitmonochromator) durchgeführt. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch.

Differential-Thermo-Gravimetrie

Die DTA- und TG-Analysen wurden an einem STA 409 der Firma Netzsch, bei einer Aufheizrate von 10 K / min in Korundtiegeln unter Luft, durchgeführt.

Schmelzpunkte

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde ein Melt Temp II der Firma Laboratory Devices genutzt.

5.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Ph_3SnCl , $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ZnMe_2 , $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, K_2TeO_3 , SeO_2 , As_2O_3 , As_2O_5 , K_2SeO_3 , $\text{OV}(\text{O}^n\text{Pr})$ und $\text{Te}(\text{OH})_6$ standen zur Verfügung.

Ph_3SnOH [60], Bz_3SnCl [131], $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$ [132], $[(\text{MeO})_2\text{Ti}(\text{acac})_2]$ [114], $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [133] und $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [125] und wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.

5.3 Darstellung von $\{[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{VO}_4]_6 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_6\}$ (**1c**)

2,31 g (6 mmol) Ph_3SnCl werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und mit 20 ml einer wässrigen Lösung von 0,37 g (2 mmol) Na_3VO_4 für 6 h kräftig gerührt. Anschließend wird das organische Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der verbleibende Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Um Kristalle von **1c** zu erhalten, wird das Rohprodukt in Benzol aufgenommen, über Celite filtriert und anschließend bis zur einsetzenden Trübung eingengt. Nach zwei Tagen bilden sich bei $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ blassgelbe, klare Kristallbüschel, welche sich über einen Zeitraum von einigen Stunden an der Luft langsam trüben.

Charakterisierung von **1c** (Kristalle):

Summenformel:	$[\text{C}_{360}\text{H}_{306}\text{O}_{24}\text{Sn}_{18}\text{V}_6]$
Molekulargewicht:	[7458,8]
Ausbeute:	0,4 g (> 15 % bezogen auf Ph_3SnCl)
Schmelzpunkt:	ab $210 \text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung)
Elementaranalyse:	ber. (%): C 57,97; H 4,14
	gef. (%): C 56,44; H 4,02

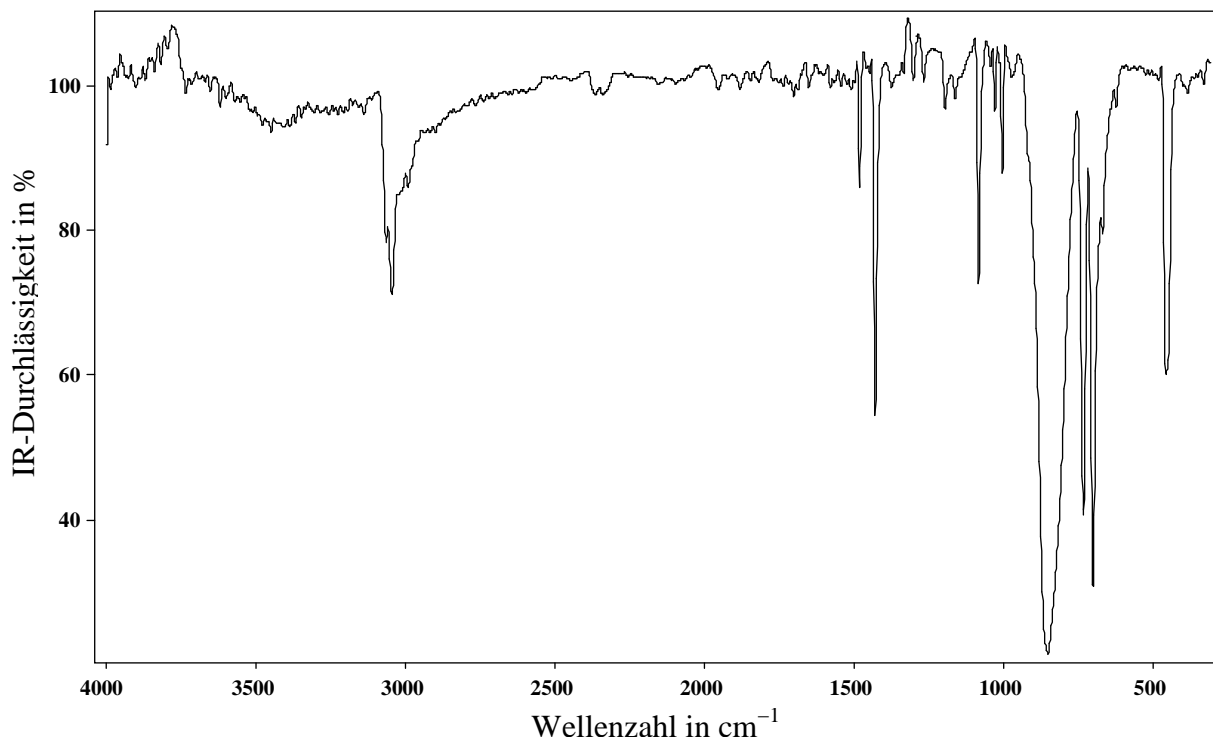


Abb. 54. IR-Spektrum von **1c**

Bandenlagen (ν in cm^{-1}): 449 m; 662 w; 694 s; 726 s; 852 s, br; 1075 m; 1427 m; 1478 w;
3043 m; 3063 w

5.4 Darstellung von $[(\text{Bz}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (**2**)

2,56 g (6 mmol) Bz_3SnCl werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und mit 20 ml einer wässrigen Lösung von 0,73 g (3 mmol) $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ für 6 h gerührt. Anschließend wird das organische Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Kristalle von **2** konnten lediglich aus einem Überschichtungsexperiment gewonnen werden. Hierzu wurden 0,06 g (0,25 mmol) $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,21 g (0,5 mmol) Bz_3SnCl in DMF überschichtet. Nach zwei Wochen bei RT bilden sich farblose Kristalle von **2** an der Grenzschicht der beiden Lösungen.

Charakterisierung von 2 (Kristalle):

Summenformel:	$C_{45}H_{49}MoNO_5Sn_2$
Molekulargewicht:	[1017,2]
Ausbeute:	einige Kristalle
Schmelzpunkt:	115 °C (Zersetzung)
Elementaranalyse:	ber. (%): C 53,13; H 5,85; N 1,38
	gef. (%): C 53,18; H 5,91; N 1,70

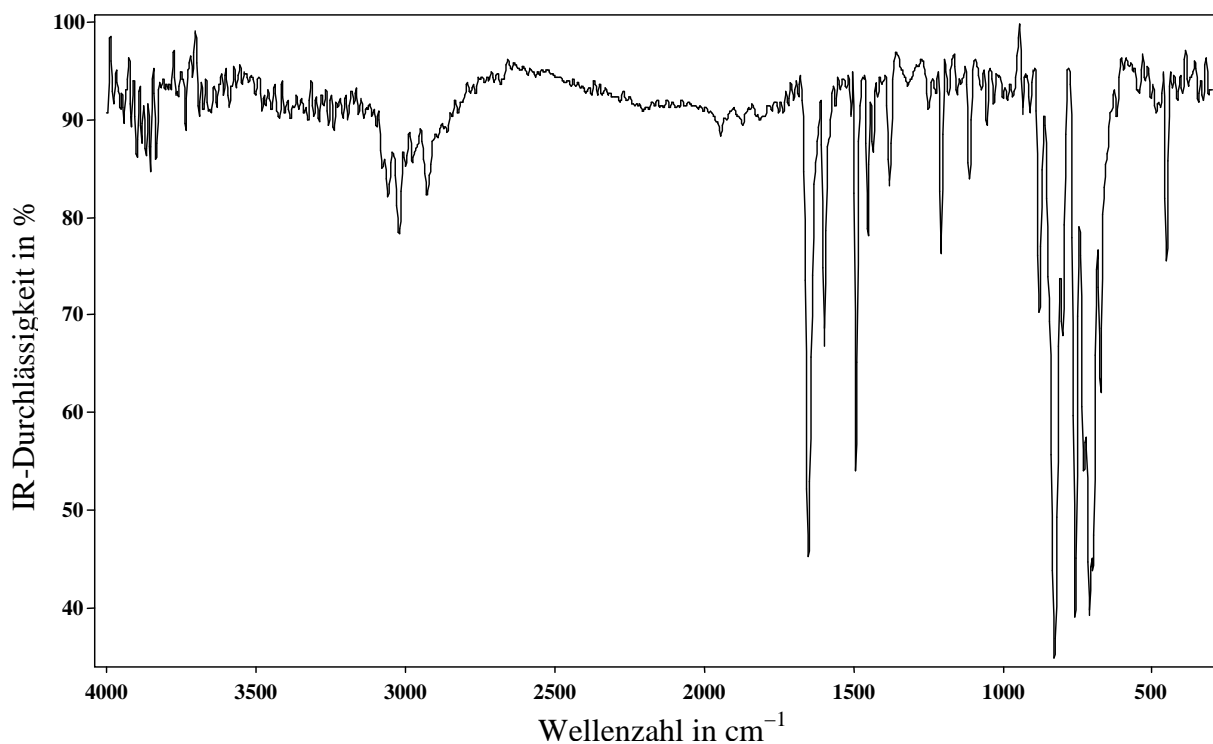


Abb. 55. IR-Spektrum von 2

Bandenlagen (ν in cm^{-1}): 450 m; 626 m; 695 s; 719 s; 797 sh, 755 s; 824 s; 879 m;
1450 m; 1490 m; 1596 m; 1646 s; 2923 w; 3055 w; 3076 w

5.5 Darstellung von $[(Ph_3Sn)_3(PO_4)]_6 \cdot 2 C_6H_6$ (3)

Eine Lösung von 5,50 g (15 mmol) Ph_3SnOH bzw. 1,50 g (3,5 mmol) $Ph_3SnOMe \cdot 1,5 MeOH$ in 25 ml THF wird zu 0,49 g (5 mmol) bzw. 0,11 g (1,17 mmol) wasserfreier H_3PO_4 , gelöst in 25 ml THF, langsam zugetropft und für 6 h bei RT gerührt. Die anfangs klare Lösung trübt

sich nach wenigen Stunden leicht ein. Es werden ca. 20 ml Lösungsmittel abdestilliert und anschließend kann **3** als weißes Pulver abfiltriert werden.

Die frisch hergestellte Verbindung ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln löslich und lässt sich aus Benzol in Form schichtartig angeordneter, klarer Plättchen kristallisieren.

Charakterisierung von **3**:

Summenformel: $[C_{336}H_{282}O_{24}P_6Sn_{18}]$

Molekulargewicht: [7026,6]

Ausbeute: 3,238 g (55 % bezogen auf Ph_3SnOH); ca. 0,5 g (25 % bezogen auf $Ph_3SnOMe \cdot 1,5 MeOH$)

Schmelzpunkt: ab 145 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse: ber. (%): C 57,43; H 4,04

gef. (%): C 58,01; H 4,17

(die gefundenen Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff würden für etwa 4 Lösungsmittelmoleküle sprechen)

NMR: ^{119}Sn -NMR (500 MHz, 27 °C, C_6D_6) $\delta = -101,3$ ppm

^{31}P -NMR (200 MHz, 27 °C, C_6D_6) $\delta = -192,9$ ppm

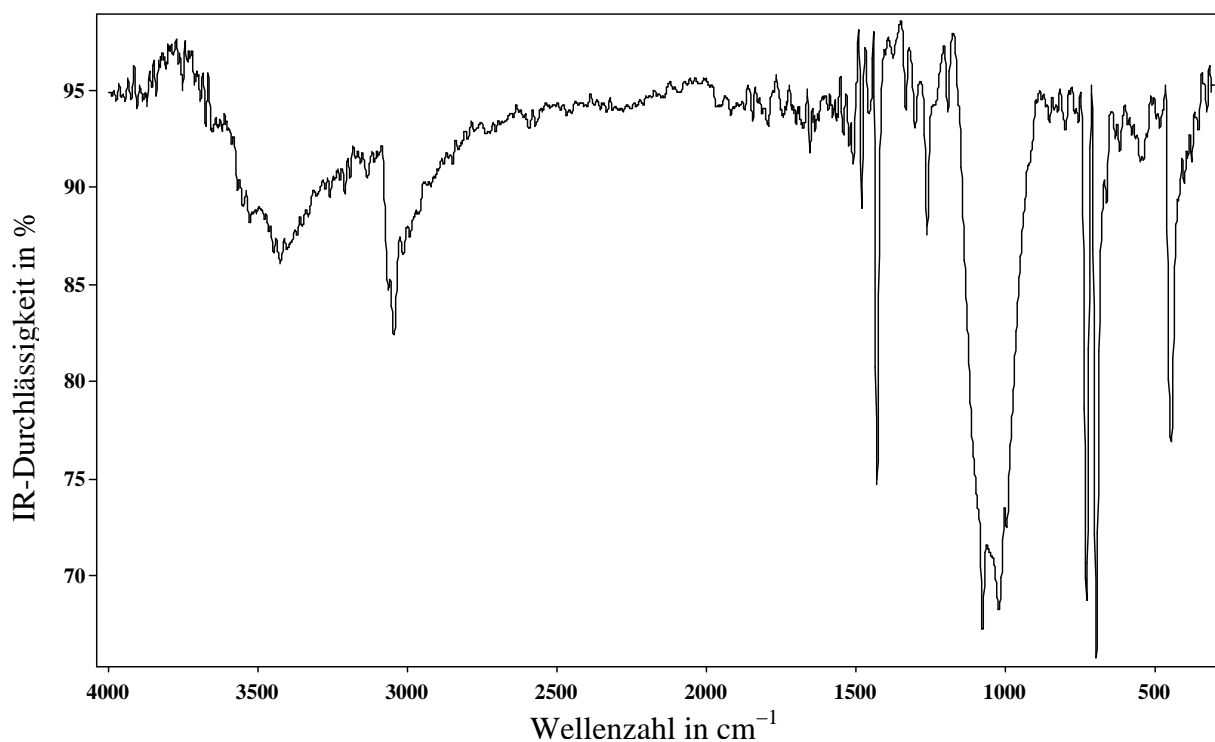


Abb. 56. IR-Spektrum von **3**

Bandenlagen (ν in cm^{-1}): 449 m; 693 s; 730 s; 993 s; 1020 s; 1074 s; 1428 m;
3047 m; 3491 br

5.6 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3]$ (**4**)

13,21 g (36 mmol) Ph_3SnOH werden in 100 ml Dichlormethan gelöst und mit einer Suspension von 1,13 g (6 mmol) As_2O_3 in 20 ml Wasser für 8 h kräftig gerührt, wobei allmählich ein weißer Niederschlag ausfällt. Anschließend wird bis zur Trockene eingengt und der verbleibende Feststoff aus heißem DMF umkristallisiert und über Celite filtriert. Über Nacht bilden sich stäbchenförmige, klare Kristalle, die auf einem Papierfilter gesammelt und mit Ether gewaschen werden.

Charakterisierung von **4**:

Summenformel: $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{AsO}_3\text{Sn}_3$
Molekulargewicht: [1173,0]
Ausbeute: 12,59 g (90 % bezogen auf Ph_3SnOH)
Schmelzpunkt: 184 - 186 °C
Elementaranalyse: ber. (%): C 55,29; H 3,87
gef. (%): C 55,28; H 3,90
NMR: ^{119}Sn -NMR-Spektrum (500 MHz, 27 °C, CDCl_3) $\delta = -102,1$ ppm $\{^2\text{J } ^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}\} = 45$ Hz; $\{^3\text{J } ^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}\} = 62$ Hz; $\{^1\text{J } ^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}\} = 853$ Hz
 ^{13}C -NMR-Spektrum (500 MHz, 27 °C, CDCl_3) $\delta = 128,8$ ppm $\{^3\text{J } ^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}\} = 60,8$ Hz; $\delta = 129,6$ ppm $\{^4\text{J } ^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}\} = 12,9$ Hz; $\delta = 137,2$ ppm $\{^2\text{J } ^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}\} = 46,1$ Hz; $\delta = 140,3$ ppm

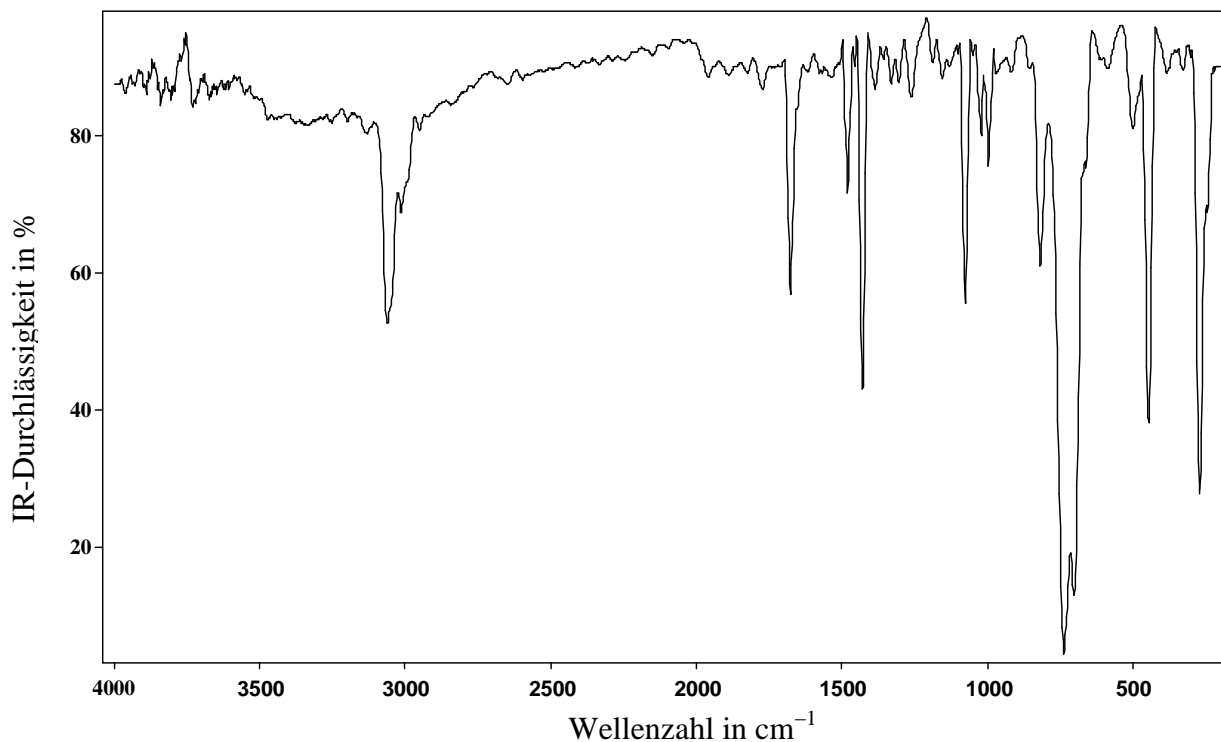


Abb. 57. IR-Spektrum von **4**

Bandenlagen (ν in cm^{-1}): 448 m; 493 m; 662 w; 697 s; 731 s; 994 w; 1024 w; 1072 m;
1258 w; 1382 w; 1426 m; 1479 m; 1677m; 3015 br

5.7 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O} \cdot 2 \{\text{As}(\text{OSnPh}_3)_3\}]$ (**5**)

In einem Rundkolben werden 0,72 g (1 mmol) $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ und 2,35 g (2 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3]$ in 100 ml Toluol gelöst. Anschließend wird soviel Heptan zugesetzt bis sich der ausfallende Niederschlag nur noch in der Wärme löst. Die Reaktionslösung wird für einige Tage bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt und es können klare, kompakte Kristallstäbchen isoliert werden.

Charakterisierung von **5**:

Summenformel: $\text{C}_{144}\text{H}_{120}\text{As}_2\text{O}_7\text{Sn}_8$

Molekulargewicht: [3062,1]

Ausbeute: 2,1 g (70 % bezogen auf $(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3$)

Schmelzpunkt: 150 - 154 °C (Zersetzung)

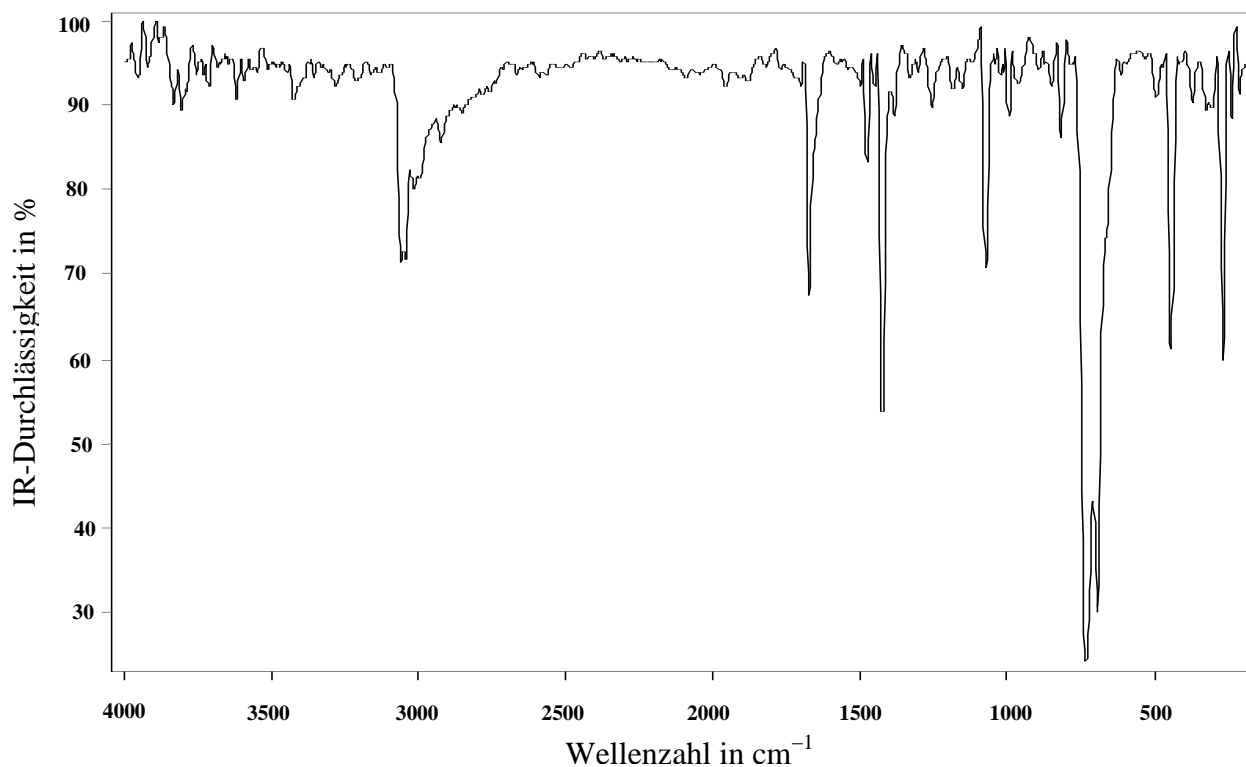


Abb. 58. IR-Spektrum von 5

Bandenlagen (ν in cm^{-1}): 441 m; 495 m; 694 s; 733 s; 1068 m; 1465 m; 1684m; 3031 br

5.8 Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{FeAs}(\text{OSnPh}_3)_3]$ (6)

Eine Lösung von 1,17g (1 mmol) $(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{AsO}_3$ in 25 ml THF wird langsam zu einer Suspension von 0,36 g (1 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 25 ml THF zugetropft, wobei sich die Lösung nach wenigen Minuten kräftig gelb färbt. Im Wasserbad wird für 2 h bei 50 °C Badtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel sowie das entstandene $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Vakuum abdestilliert. Der verbleibende, hellgelbe Rückstand wird in 25 ml Benzol aufgenommen, mit ca. 50 ml Heptan überschichtet und bei -25°C gelagert. Neben einem gelben Pulver bilden sich nach ca. 2 Wochen gelbe, kompakte Kristalle, welche abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden.

Charakterisierung von **(6)**:

Summenformel: $C_{58}H_{45}AsFeO_7Sn_3$

Molekulargewicht: [1340,9]

Ausbeute: 0,7 g (50 % bezogen auf $(Ph_3Sn)_3AsO_3$)

Schmelzpunkt: 70 - 75 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse: ber. (%): C 51,95; H 3,38

gef. (%): C 51,52; H 3,35

NMR: ^{119}Sn -NMR-Spektrum (500 MHz, 27 °C, $CDCl_3$) $\delta = -91,4$ ppm,
 $\{^2J^{119}_{Sn,^{13}C}\} = 48$ Hz; $\{^3J^{119}_{Sn,^{13}C}\} = 64$ Hz; $\{^1J^{119}_{Sn,^{13}C}\} = 400$ Hz;
 $\{^4J^{119}_{Sn,^{117}Sn}\} = 8,5$ Hz
 ^{13}C -NMR-Spektrum (500 MHz, 27 °C, $CDCl_3$) $\delta = 128,6$ ppm,
 129,1 ppm $\{^3J^{13}C,^{119}Sn\} = 64$ Hz, 130,5 ppm, 136,1 ppm $\{^2J^{13}C,^{119}Sn\} = 48,8$ Hz, 214,7 ppm

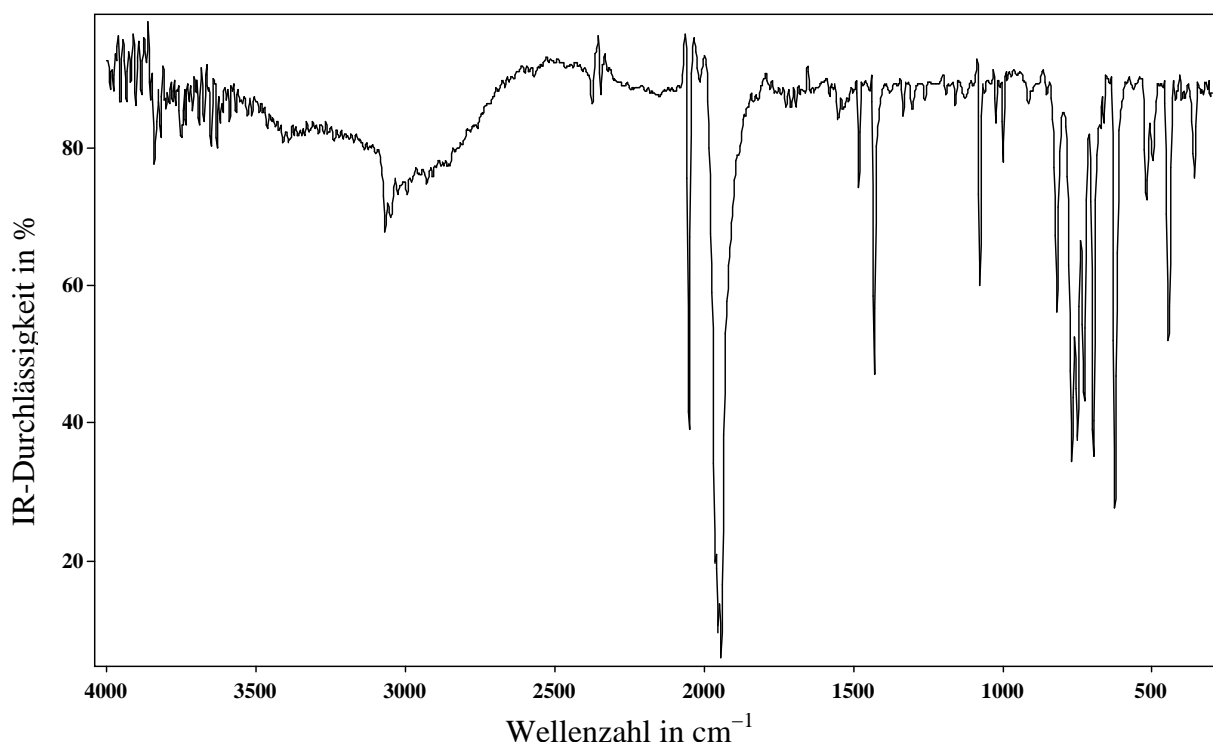


Abb. 59. IR-Spektrum von **6**

Bandenlagen (ν in cm^{-1}): 360 w; 444 m; 497 w; 518 w; 622 m; 695 m; 728 m; 751 m;
767 m; 818 m; 1075 m; 1428 m; 1942 s; 1963 s; 2050 m;
3063 w

5.9 Darstellung von $[\{(\text{Ph}_3\text{Sn} \cdot \text{DMF})(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{Ph}_2\text{SnOH})\text{AsO}_4\}_2]$ (**7**)

2,20 g (6 mmol) Ph_3SnOH werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und zu 0,23 g (1 mmol) As_2O_5 , gelöst in 20 ml Wasser, zugetropft. Es wird für 6 h kräftig gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Anschließend wird bis zur Trockene eingeeengt, der verbleibende Feststoff aus heißem DMF umkristallisiert und über Celite filtriert. Bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ bilden sich über Nacht stäbchenförmige, klare Kristalle, die auf einem Papierfilter gesammelt und mit Ether gewaschen werden.

In entsprechender Weise können auch 2,31 g (6 mmol) Ph_3SnCl mit 0,39 g (2 mmol) $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$ in 96 %igem Ethanol suspendiert und für 4 h unter Rückfluss erhitzt werden. Es wird ebenfalls ein weißer Feststoff erhalten, welcher sich nur in DMF umkristallisieren lässt und **7** wieder als DMF-Solvat anfällt.

Charakterisierung von **7**:

Summenformel:	$\text{C}_{102}\text{H}_{96}\text{As}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Sn}_6$
Molekulargewicht:	[2404,0]
Ausbeute:	1,9 g bzw. 1,4 g (ca. 80 % bezogen auf Ph_3SnOH ; ca. 60 % bezogen auf Ph_3SnCl)
Schmelzpunkt:	196 - 198 $^\circ\text{C}$
Elementaranalyse:	ber. (%): C 50,96; H 4,03; N 1,17 gef. (%): C 51,20; H 4,13; N 1,29

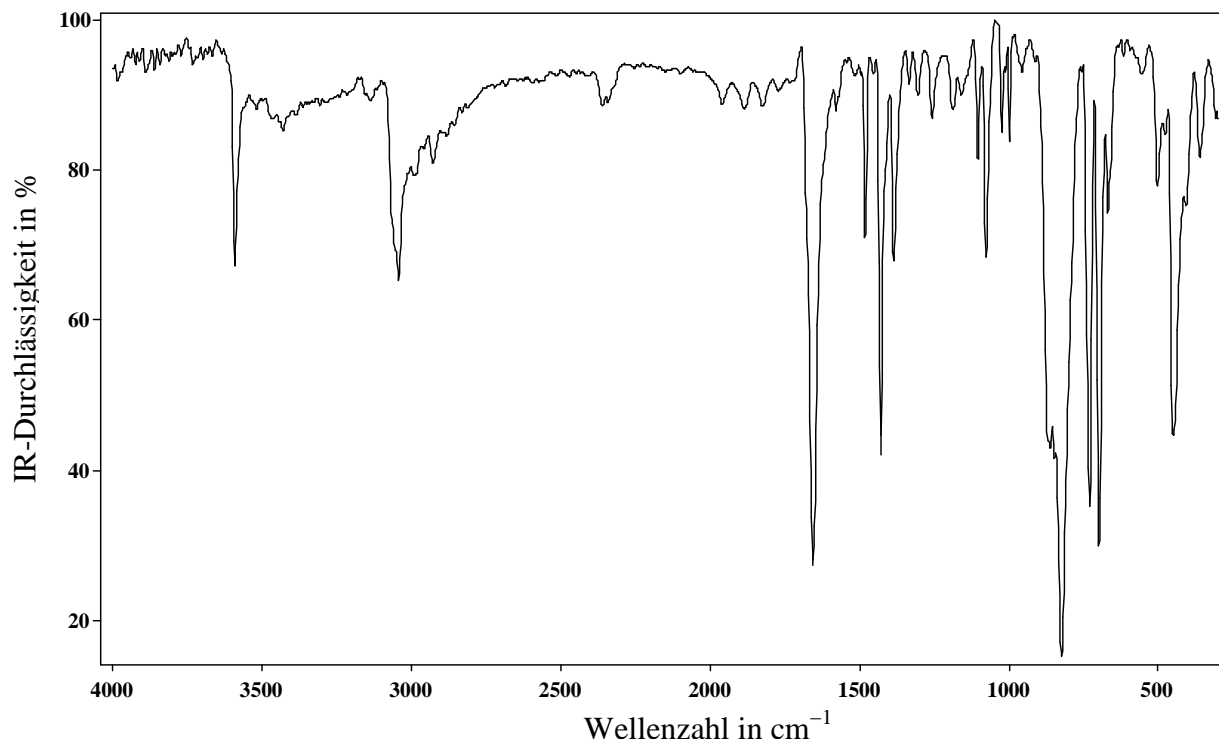


Abb. 60. IR-Spektrum von 7

Bandenlagen (ν in cm^{-1}): 380 w; 449 m; 501 w; 617 w; 670 w; 696 m; 730 m; 800 s;
852, 894 sh; 1103 m; 1187 m; 1383 m; 1429 s; 1481 m; 1654 s;
3024 m; 3589m

5.10 Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_3 \cdot \text{L}]$ ($\text{L} = \text{CHCl}_3$: 8a, DMF : 8b)

0,11 g (1 mmol) SeO_2 werden in 10 ml Wasser gelöst mit 0,73 g (2 mmol) Ph_3SnOH in 20 ml Dichlormethan umgesetzt. Es wird anschließend bis zur Trockene eingengt, wobei ein weißer Rückstand verbleibt, der in Toluol, Benzol, Chloroform etc. löslich ist. Kristalle bilden sich sowohl aus einer konzentrierten CHCl_3 -Lösung, als auch aus einer DMF-Lösung bei RT über den Zeitraum einiger Tage. Man erhält hierbei das CHCl_3 -Solvat $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_3 \cdot \text{CHCl}_3]$ 8a, sowie das DMF-Solvat $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{SeO}_3 \cdot \text{DMF}]$ 8b.

Charakterisierung von 8a:

Summenformel: $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{Cl}_3\text{O}_3\text{SeSn}_2$

Molekulargewicht: [946,4]
 Ausbeute: einige Kristalle
 Schmelzpunkt: ab 40 °C (Zersetzung)

Charakterisierung von **8b**:

Summenformel: $C_{39}H_{37}NO_4SeSn_2$
 Molekulargewicht: [900,0]
 Ausbeute: 0,7 g (40 % bezogen auf Ph_3SnOH)
 Schmelzpunkt: 125 - 129 °C (Zersetzung)
 Elementaranalyse: ber. (%) C 52,98; H 4,22; N 1,58
 gef. (%): C 51,62; H 4,55; N 2,16
 (der zu hohe Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff kann auf anhaftendes DMF zurückgeführt werden)

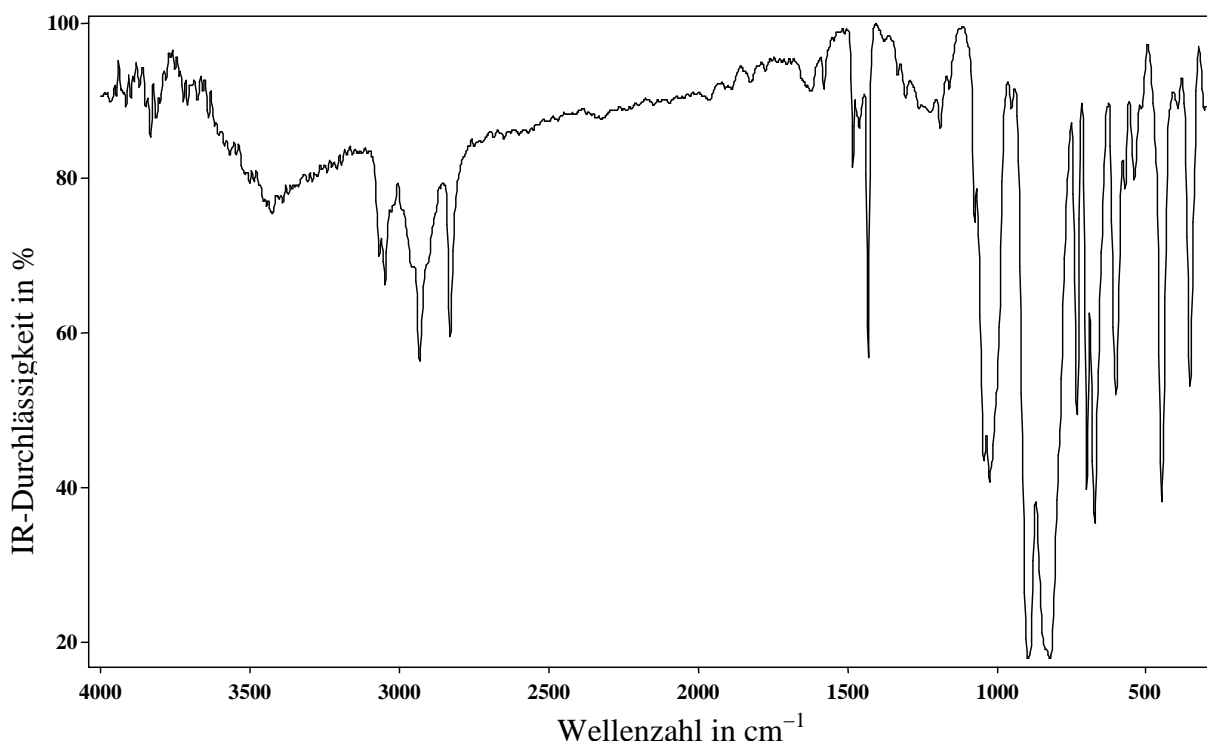


Abb. 61. IR-Spektrum von **8a**

Bandenlagen (ν in cm^{-1}): 447 m; 600 m; 672 m; 697 s; 730 m; 822 br; 896 br; 1023 m;
1042 m; 1074 sh; 1430 m; 2828 m; 2931 m; 3047 m; 3065 m



Abb. 62. IR-Spektrum von **8b**

Bandenlagen (ν in cm^{-1}): 380 w; 453 m; 617 w; 670 m; 696 s; 745 s; 1076 w; 1377 m;
1427 m; 1479 w; 1579 w; 1647 s; 1680 m; 2825 w; 2876 w;
2983 w; 3042 m

5.11 Darstellung von *trans*-[(Ph₃SnO)₄Te(OH)₂] (**9a**)

Zu einer Suspension von 4,40 g (12 mmol) Ph₃SnOH in 75 ml 96 %igem Ethanol gibt man 0,69 g (3 mmol) Te(OH)₆ und erhitzt dies für 6 h unter Rückfluss, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert wurde, kann dieser aus Dichlormethan, Benzol oder Toluol umkristallisiert werden, wobei **9a** jeweils in Form klarer, prismatischer Kristalle anfällt.

Kristalle von *cis*-[(Ph₃SnO)₄Te(OH)₂] (**9b**) bildeten sich in einem Überschichtungs-

experiment, wobei 0,08 g (0,2 mmol) Ph_3SnOH , gelöst in CH_2Cl_2 mit 0,01 g (0,05 mmol) $\text{Te}(\text{OH})_6$, gelöst in Wasser, in einem Reagenzglas überschichtet wurde. Innerhalb einer Woche konnten an der Phasengrenze kompakte, klare Kristalle beobachtet werden.

Charakterisierung von **9a**:

Summenformel: $\text{C}_{72}\text{H}_{62}\text{O}_6\text{Sn}_4\text{Te}$

Molekulargewicht: [1625,7]

Ausbeute: 2,92 g (60% bezogen auf Ph_3SnOH)

Schmelzpunkt: 204 - 208 °C

Elementaranalyse: ber. (%): C 53,20; H 3,84

gef. (%): C 53,09; H 3,92

NMR: ^{119}Sn (500 MHz, 27 °C, C_6D_6) $\delta = -114,2$ ppm $\{^2J_{^{119}\text{Sn},^{125}\text{Te}} = 379$ Hz

^{125}Te (500 MHz, 27 °C, C_6D_6) $\delta = 751,4$ ppm

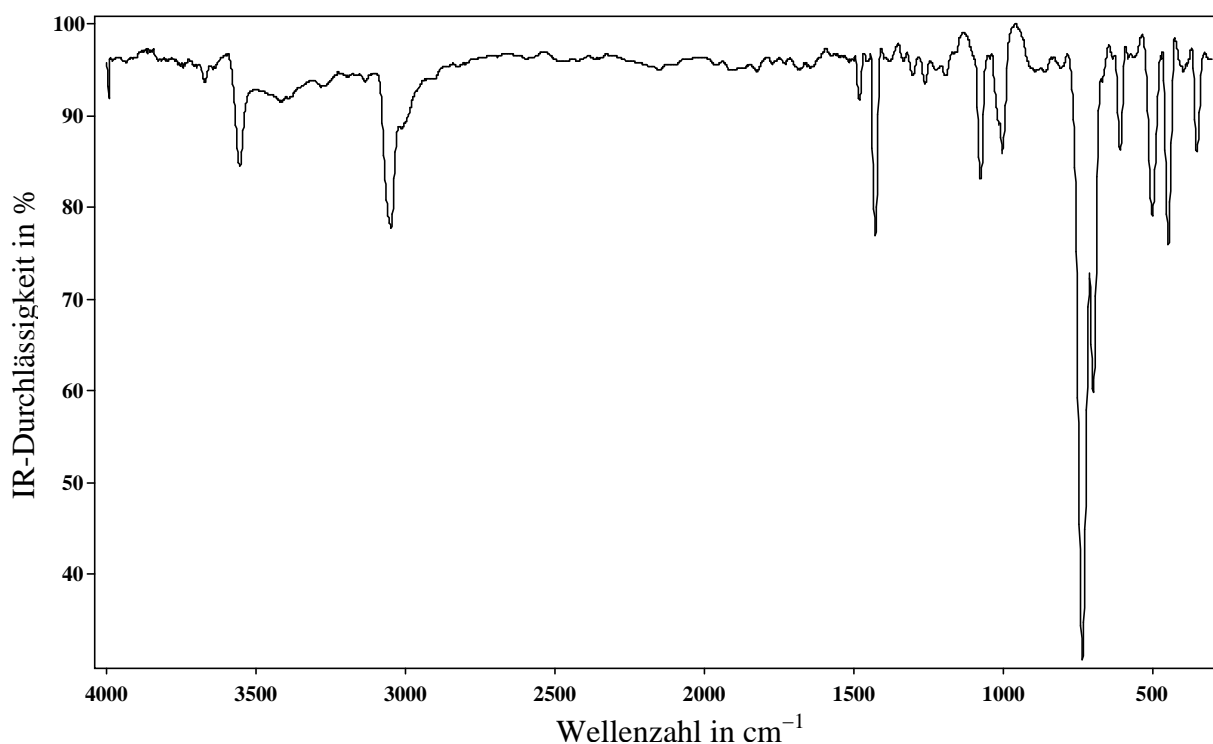


Abb. 63. IR-Spektrum von **9a**

Bandenlagen (ν in cm^{-1}): 350 w; 446 m; 500 m; 608 m; 697 m; 734 s; 1003 w; 1075 w; 1427 m; 1480 w; 3047 m; 3553 m

5.12 Darstellung von *trans*-[(Ph₃SnO)₂Te(OMe)₄] (**10**)

2,00 g (1,2 mmol) [(Ph₃SnO)₄Te(OH)₂] werden in 100 ml Methanol für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden ca. 50 ml Methanol abdestilliert. Nach einigen Tagen fällt **10** bei RT aus der Reaktionslösung in Form kompakter Kristalle aus, kann abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden.

Charakterisierung von **10**:

Summenformel: C₄₀H₄₂O₆Sn₂Te₁
Molekulargewicht: [983,8]
Ausbeute: 0,8 g (70 % bezogen auf [(Ph₃SnO)₄Te(OH)₂])
Schmelzpunkt: 140 - 142 °C
Elementaranalyse: ber. (%): C 48,81; H 4,30
gef. (%): C 50,01; H 4,49
NMR: ¹H (500 MHz, 27 °C, C₆D₆) δ = 3,42 ppm (CH₃), δ = 7,2 - 7,8 ppm (C₆H₅)
¹³C (500 MHz, 27 °C, C₆D₆) δ = 51,1 ppm (CH₃),
 δ = 140,6 ppm, δ = 136,7 ppm, δ = 129,4 ppm und δ = 128,2 ppm (C₆H₅)
¹¹⁹Sn (500 MHz, 27 °C, C₆D₆) δ = -106,7 ppm {²J ¹²⁵Te, ¹¹⁹Sn} = 593 Hz
¹²⁵Te (500 MHz, 27 °C, C₆D₆) δ = 747,3 ppm {²J ¹²⁵Te, ¹¹⁷Sn} = 567 Hz, {²J ¹²⁵Te, ¹¹⁹Sn} = 593 Hz

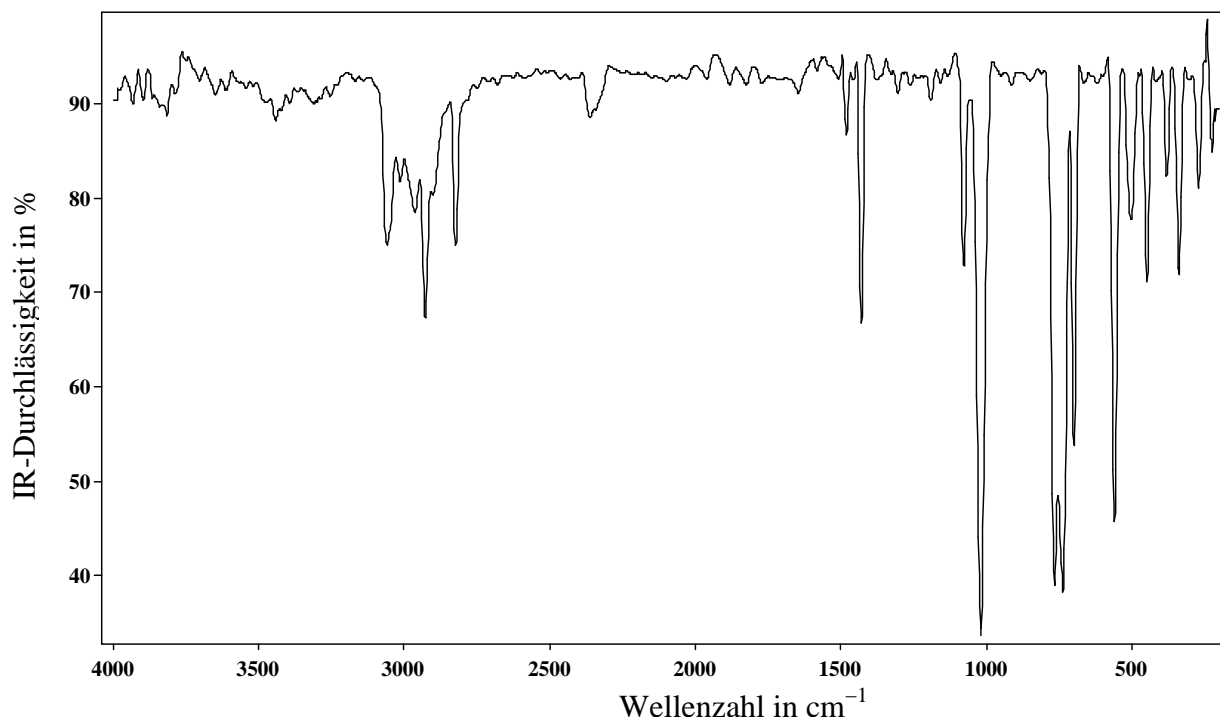


Abb. 64. IR-Spektrum von **10**

Bandenlagen (ν in cm^{-1}): 337 w; 447 m; 502 m; 558 m; 697 m; 736 s; 764 s;
 1018 s; 1077 m; 1428 m; 1479 w; 2823 m; 2900 sh;
 2927 m; 2963 m; 3014 w; 3059 m

5.13 Darstellung von $[\text{Ti}(\text{OSnPh}_3)_4]$ (**11**)

Zu einer Lösung von 1,48 ml (1,40 g, 5 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ in 50 ml Hexan werden bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 7,34 g (20 mmol) Ph_3SnOH , gelöst in 50 ml THF, über einen Zeitraum von 2 min zugetropft. Nach langsamer Erwärmung auf RT wird für weitere 3 h gerührt. Hiernach wird das Lösungsmittel abdestilliert und der ausfallende weiße Feststoff aus Benzol umkristallisiert, wobei **11** in Form klarer Kristallstäbchen anfällt.

Charakterisierung von **11**:

Summenformel: $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{Sn}_4\text{Ti}$

Molekulargewicht: [1511,9]

Ausbeute: 6,71 g (89 % bezogen auf $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$)
 Schmelzpunkt: 215 - 216 °C
 Elementaranalyse: ber. (%): C 56,95; H 4,00
 gef. (%): C 57,19; H 3,94
 NMR: ^{119}Sn (500 MHz, 27 °C, C_6D_6) $\delta = -112,1$ ppm $\{^2\text{J } ^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}\} = 45$ Hz; $\{^3\text{J } ^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}\} = 62$ Hz.

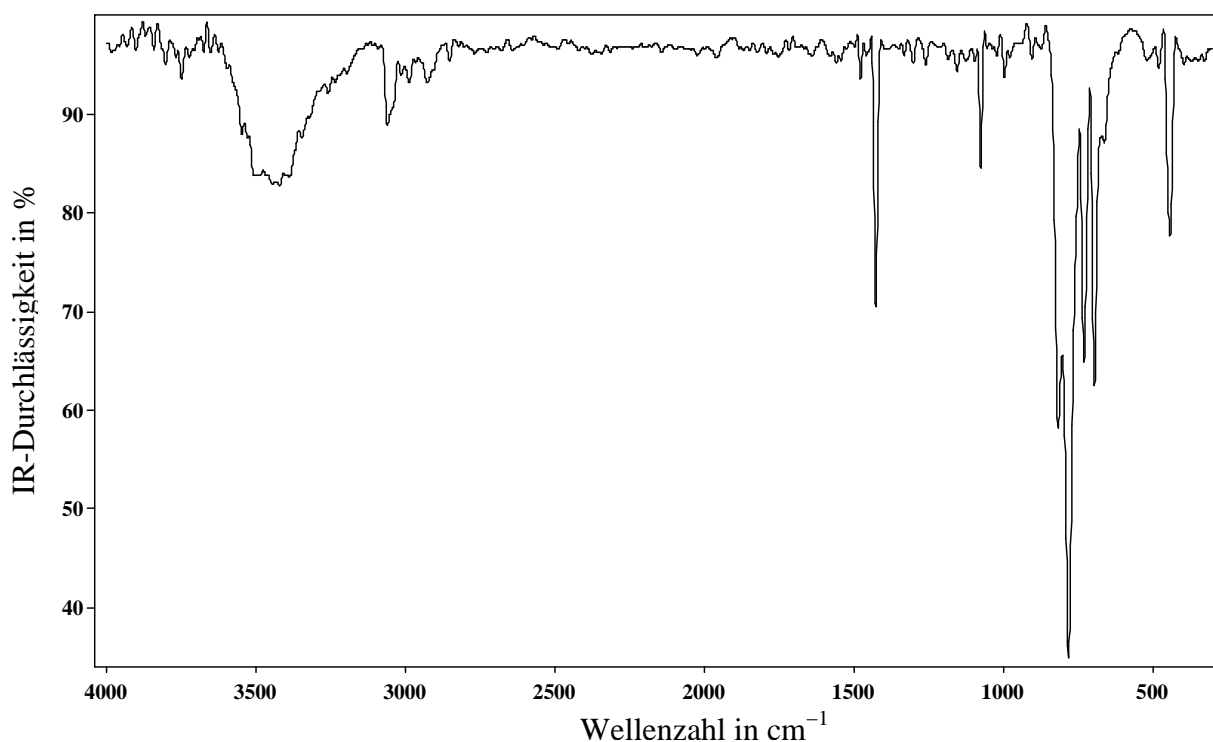


Abb. 65. IR-Spektrum von **11**

Bandenlagen (ν in cm^{-1}): 447 m; 661 m; 697 m; 733 m; 782 s; 815 m; 1021 w; 1076 m; 1428 m; 1479 m; 2975 w; 3052 m; 3427 br

Darstellung von $\text{Ph}_3\text{SnO}^i\text{Pr}$ **12** (Kristalle):

Wird die Reaktion dagegen so geführt, dass man beide Reaktanden in THF löst und für 3 h unter Rückfluss erwärmt, kann **12** nach der Filtration über Celite in Form von kleinen stäbchenförmigen Kristallen isoliert werden. **12** kristallisiert über einen Zeitraum von 1-2 Wochen bei -25 °C aus einer gelben, konzentrierten THF-Lösung, welche mit der 3-fachen

Menge Heptan überschichtet wird. Weiterhin fällt hierbei als Hauptprodukt eine gelbe, wachsartige Substanz an, die nicht weiter charakterisiert werden konnte.

Charakterisierung von **12**:

Summenformel:	$C_{21}H_{22}OSn$
Molekulargewicht:	[409,1]
Ausbeute:	einige Kristalle

5.14 Darstellung von $[Ti(acac)_2(OSnPh_3)]_2O$ (**14**)

Zu einer Lösung von 1,54 g (5 mmol) $[(MeO)_2Ti(acac)_2]$ in Hexan werden 3,67 g (10 mmol) Ph_3SnOH , gelöst in 25 ml THF, über einen Zeitraum von 2 min zugetropft und für 6 h bei RT gerührt. Anschließend werden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert, der ölige, gelbliche Rückstand in ca. 25 ml THF aufgenommen und mit Heptan überschichtet. **14** kristallisiert bei -25 °C über den Zeitraum von ein bis zwei Wochen in Form gelber, ineinander verwachsener Kristallplatten.

Charakterisierung von **14**:

Summenformel:	$C_{56}H_{58}O_{11}Sn_2Ti_2$
Molekulargewicht:	[1240,2]
Ausbeute:	2,5 g (40 % bezogen auf Ph_3SnOH)
Schmelzpunkt:	$> 80\text{ °C}$ (Zersetzung)
Elementaranalyse:	ber. (%): C 54,25; H 4,71
	gef. (%): C 55,47; H 4,93

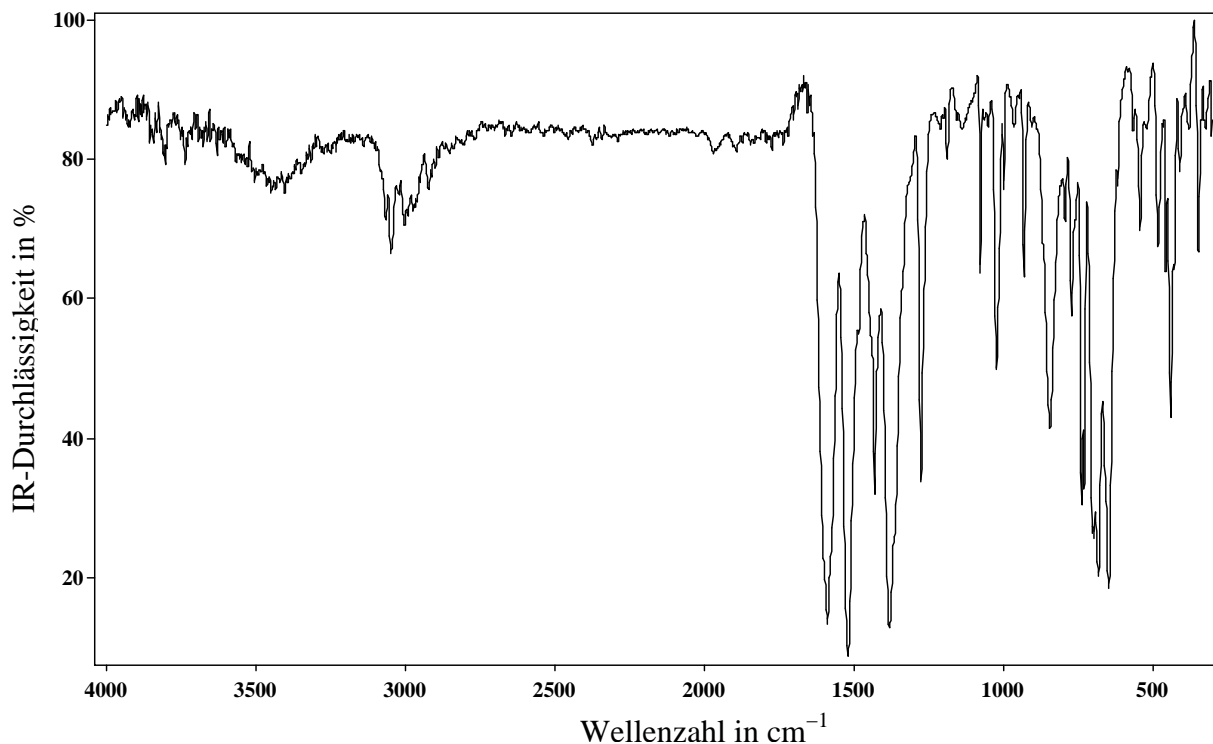


Abb. 66. IR-Spektrum von **14**

Bandenlagen (ν in cm^{-1}): 346 w; 454 m; 481 m; 646 s; 681 s; 698 s; 735 s; 770 m; 843 m;
 929 m; 1021 m; 1075 m; 1274 m; 1380 s; 1429 s; 1485 m;
 1519 s; 1587 s; 2973 w; 2991 w; 3002 w; 3047 m; 3064 w

Darstellung von **13** (Kristalle):

$[(\text{MeO})_2\text{Ti}(\text{acac})_2]$ wurde nach einer in der Literatur publizierten Synthese [114] hergestellt, wobei die Erzeugung von **13** in kristalliner Form gelang. Dazu wurde das Rohprodukt aus einem Toluol-Hexan-Gemisch umkristallisiert, wobei **13** in Form kompakter, gelber Stäbchen anfällt.

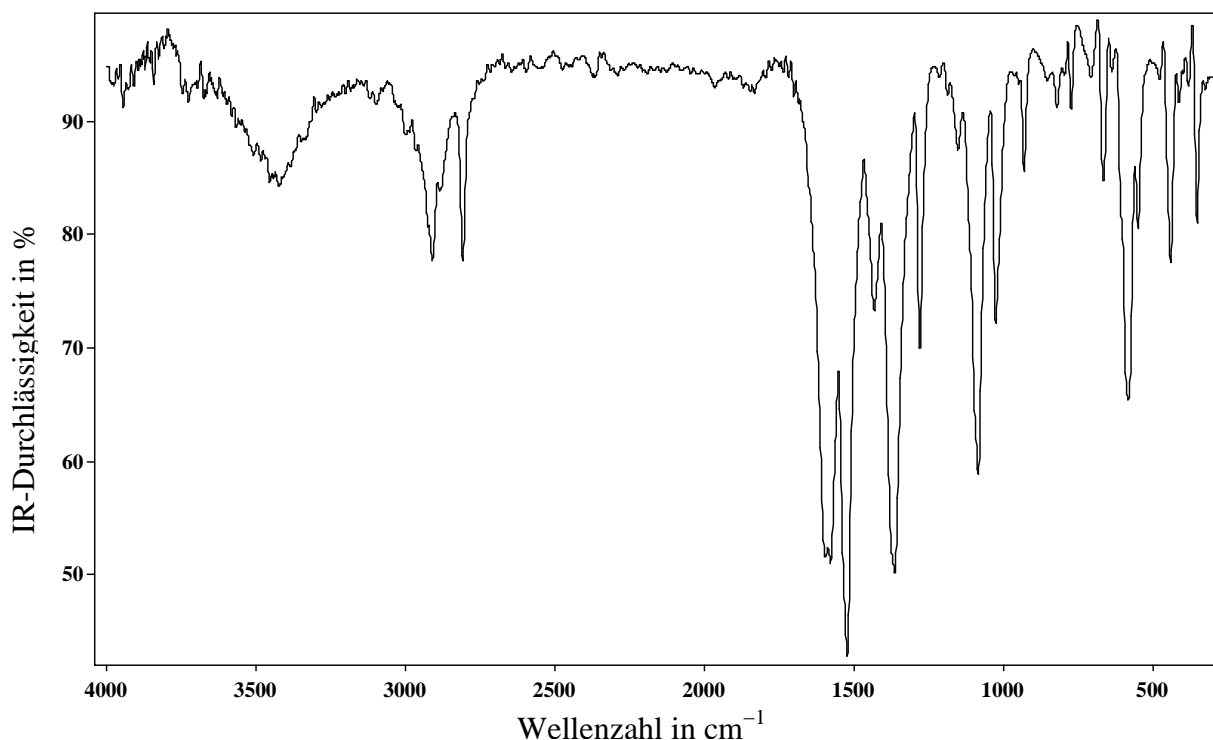


Abb. 67. IR-Spektrum von **13**

Bandenlagen (ν in cm^{-1}): 358 m; 429 w; 455 m; 502 m; 596 m; 638 m; 666 m; 777 m;
930 m; 1024 s; 1189 m; 1279 m; 1531 s;
1573 s; 2920 m;

5.15 Darstellung von $[\text{Pb}_6\text{O}_4(\mu_3\text{-OSnPh}_3)_4]$ (**15**)

Eine Lösung von 3,16 g (6 mmol) $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in Heptan wird auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 4,40 g (12 mmol) Ph_3SnOH , gelöst in 50 ml THF, langsam zutropft. Die Reaktionslösung wird im Kältebad auf RT gebracht und für weitere 3 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und aus Benzol oder THF umkristallisiert.

Um geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse zu gewinnen, wird die Reaktionslösung um etwa ein Drittel eingengt und mit der doppelten Menge Heptan in einem langen, dünnen Schlenkgefäß überschichtet. Über einen Zeitraum von einigen Tagen bilden sich bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ kompakte, blassgelbe Kristallnadeln sowie gelbliches Pulver und kristallines $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$.

Charakterisierung von **15**:

Summenformel:	$C_{72}H_{60}O_8Pb_6Sn_4$
Molekulargewicht:	[2771,2]
Ausbeute:	0,90 g (30% bezogen auf $Pb[N(SiMe_3)_2]_2$)
Schmelzpunkt:	ab 70 °C Zersetzung

Die Darstellung des $Pb[N(SiMe_3)_2]_2$ erfolgt nach [133]. Hierbei werden jedoch 10 g (36 mmol) $PbCl_2$ mit 13,25 g (72 mmol) $NaN(SiMe_3)_2$ unter denselben Bedingungen (100 ml THF) umgesetzt. Nach erfolgter Reaktion wird zuerst das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und anschließend im Hochvakuum $Pb[N(SiMe_3)_2]_2$ vom verbleibenden NaCl abgetrennt.

Summenformel:	$C_{12}H_{36}N_2PbSi_4$
Molekulargewicht:	527,974
Ausbeute:	12 g (63 % auf $PbCl_2$)

Darstellung von **16** (Kristalle):

Als ein Nebenprodukt bei dieser Reaktion bildet sich auch $Ph_3SnN(SiMe_3)_2$ (**16**), welches in Form kompakter Stäbchen mit schwach-gelblichem Schimmer gewonnen werden konnte. Darüber hinaus lies sich ein voluminöses, dunkelbraunes Pulver beobachten, welches sich sehr schlecht von den kristallinen Produkten abtrennen ließ und darum keine genaue Charakterisierung erfolgte.

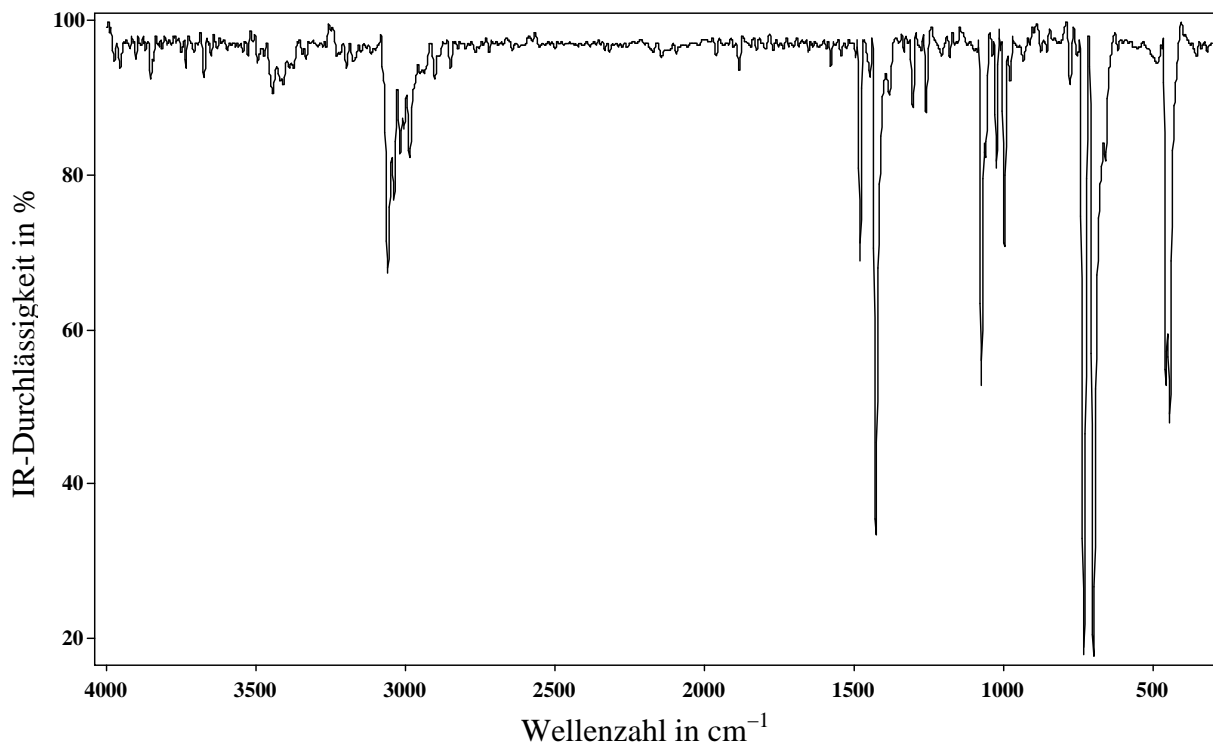


Abb. 68. IR-Spektrum von **16**

Bandenlagen (ν in cm^{-1}): 443 m; 454 m; 656 w; 697 s; 729 s; 775 w; 975 w; 995 m;
1022 w; 1058 w; 1072 m; 1257 w; 1301 w; 1380 m; 1426 s;
1478 m; 3058 m

5.16 Darstellung von $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{NSi}_2\text{Me}_6)\}_2(\mu\text{-OSnPh}_3)_4]$ (**17**)

Bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ wird zu einer hellgrünen Lösung von 2,85 g (7,5 mmol) $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in 25 ml Hexan eine Lösung von 5,5 g (15 mmol) Ph_3SnOH in 50 ml THF oder Benzol zugetropft. Eine Dunkelfärbung der Reaktionslösung kann bei langsamer Erwärmung beobachtet werden. Nach dem Rühren bei RT für weitere zwei Stunden erfolgte eine Übersichtung mit Hexan. Nach einigen Tagen bilden sich aus einer dunkelbraunen Lösung blassblaue, wachsartig erscheinende Kristalle von **17**.

Charakterisierung von **17**:

Summenformel:	$C_{84}H_{96}CO_3N_2O_4Si_4Sn_4$
Molekulargewicht:	[1961,7]
Ausbeute:	ca. 1 g (20 % bezogen auf Ph_3SnOH)
Schmelzpunkt:	Zersetzung bei RT

5.17 Darstellung von $[(PhSn)_6(Ph_3SnO)(OMe)_9(VO_3)_2(VO_4)_2]$ (**19**)

Ein Lösung von 0,97 g (4 mmol) $OV(O^iPr)_3$ in 30 ml Acetonitril wird zu 4,4 g (12 mmol) Ph_3SnOH , gelöst in 50 ml Acetonitril, zugetropft und für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das verbleibende gelb-rote Öl wird in wenig Methanol aufgenommen und bei -25 °C für mehrere Tage aufbewahrt. Über einen Zeitraum von Wochen bildet sich neben einem grünen Pulver eine gelb-grüne kristalline Verbindung. Diese Kristalle wurden in Mineralöl unter dem Mikroskop aussortiert und somit vom verbleibenden Pulver abgetrennt.

Charakterisierung von **19**:

Summenformel:	$C_{63}H_{72}O_{24}Sn_7V_4$
Molekulargewicht:	[2248,0]
Ausbeute:	einige Kristalle
Schmelzpunkt:	ab 53 °C Zersetzung

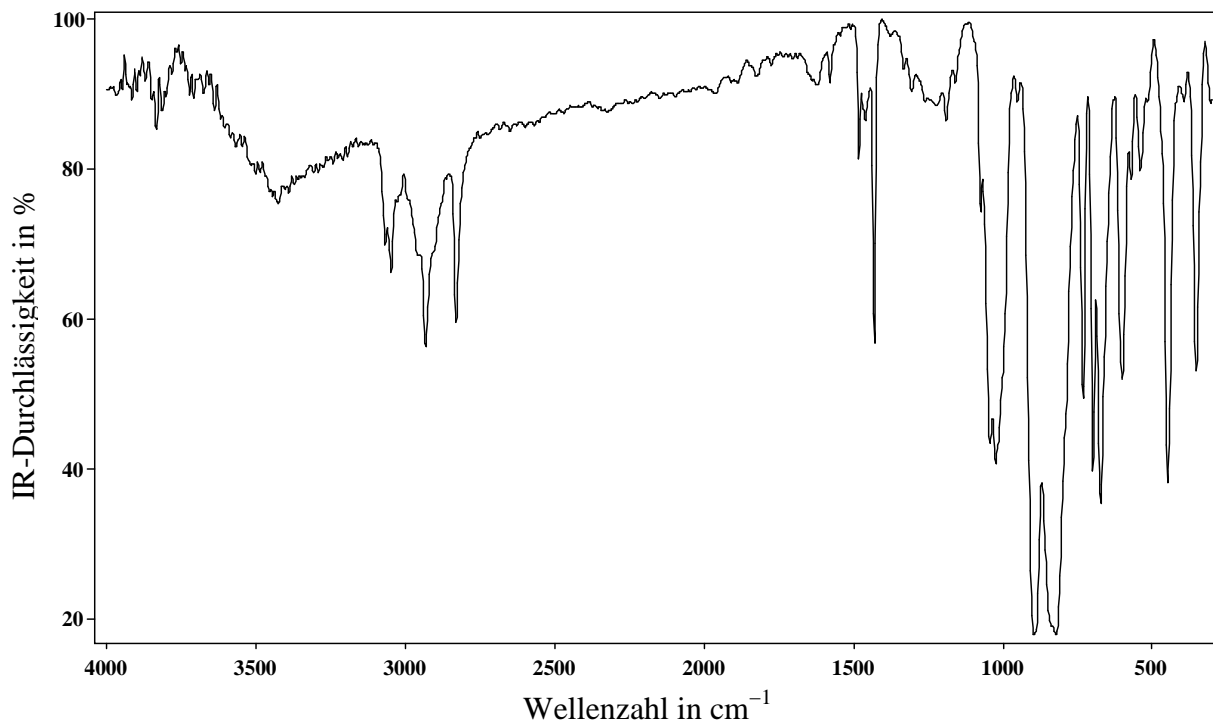


Abb. 69. IR-Spektrum von 19

Bandenlagen (ν in cm^{-1}): 353 m; 447 m; 600 m; 672 m; 697 m; 730 m; 822 s; 896 s;
1023 m; 1042 m; 1074 m; 1430 m; 2828 m; 2931 m; 3047m;
3065 m

6. Kristallstrukturuntersuchungen

Die Kristallstrukturuntersuchungen erfolgten an einem STOE IPDS am Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle-Wittenberg. Hierbei wurde für die Beugungsexperimente ein Flächendetektor benutzt. Alle Proben wurden mit Mo-K α -Strahlung unter Verwendung von Graphitmonochromatoren untersucht. Die Kristallstrukturen wurde mit den Programmen X-STEP32 und SHELX durch Nutzung direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt [134]. In allen erforderlichen Fällen erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur. Die Optimierung der Atomparameter erfolgte über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung folgender Gewichtungsfunktion:

$$\frac{1}{w} = \sigma^2(F_o)$$

Für die ermittelten Gütewerte gilt:

$$R_1 = \left(\frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \right)$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w \cdot (F_o^2)^2]}}$$

Die Atomformfaktoren f wurden aus den Atomformfaktoren der ruhenden Atome f_o über folgende Beziehung korrigiert:

$$f = f_o \exp \left(-B \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2} \right); B = 8 \pi^2 U$$

Hierbei ist U der Temperaturfaktor, welcher mit der Schwingungsamplitude des Atoms in

folgender Beziehung steht:

$$U = \frac{1}{u^2}$$

Die Koeffizienten U_{iso} und U_{ij} geben Auskunft über die isotropen bzw, anisotropen Schwingungstensoren T:

$$T = -\ln \left(\frac{f}{f_o} \right)$$

wobei

$$T_{\text{iso}} = 8 \pi^2 U_{\text{iso}} \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2} \quad \text{bzw,} \quad T_{\text{anis}} = 2 \pi^2 \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} m_i m_j a_i^* a_j^* \right)$$

mit	m_i / m_j	Miller'sche Indizes ($m_1 = h, m_2 = k, m_3 = l$)
	a_i / a_j	Gitterkonstanten ($a_1 = a, a_2 = b, a_3 = c$)
	a_i^* / a_j^*	reziproke Gitterkonstanten ($a_1^* = a^*, a_2^* = b^*, a_3^* = c^*$)

Der Koeffizient U_{eq} errechnet sich aus einem Drittel des orthogonalisierten Schwingungstensors U_{ij} .

Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programmes Diamond Version 3.1c erstellt [135].

6.1 $\{[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{VO}_4]_6 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_6\}$ (**1c**)

1c kristallisiert aus Benzol in Form blassgelber Nadeln.

Summenformel		$\text{C}_{360}\text{H}_{306}\text{O}_{24}\text{Sn}_{18}\text{V}_6$
Molekulargewicht [g/mol]		7458,8
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$\text{P}\bar{1}$
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]	19,456(2); 20,102(2); 22,995(3)
	$\alpha;\beta;\gamma$; [°]	78,02(1); 78,48(2); 87,69(1)
	V [Å ³]	8620 (2)
Formeleinheiten		2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]		1,432
Messtemperatur [K]		220
Kristallgröße [mm]		38 × 38 × 11
Messbereich 2 θ [°]		2,02 - 24,00
Gemessene Reflexe		55423
Unabhängige Reflexe		25484
Unabhängige Reflexe $F_O > 4\sigma(F_O)$		19242
Anzahl der verfeinerten Parameter		1784
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]		1,493
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]		1,957; -1,607
R_{int}		0,0521
R1 / wR2 (I > 2 σ (I))		0,0545 / 0,1619
R1 / wR2 (alle Daten)		0,0742 / 0,1876

Lageparameter ($\cdot 10^4$) und Koeffizienten U_{eq} [Å² · 10⁴]:

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	X	Y	Z	U_{eq}
C(1)	2923(5)	-662(4)	2074(4)	47(2)	C(103)	-782(4)	5071(5)	3836(4)	45(2)
C(2)	2693(7)	-1250(7)	1941(5)	75(3)	C(104)	-1336(5)	5481(6)	3672(5)	64(3)
C(3)	2985(8)	-1480(8)	1410(5)	91(4)	C(105)	-1836(6)	5721(7)	4095(6)	77(3)
C(4)	3546(11)	-1116(9)	1025(6)	122(6)	C(106)	-1782(6)	5533(6)	4717(5)	71(3)
C(5)	3774(10)	-537(9)	1136(7)	128(7)	C(107)	-1226(7)	5119(6)	4875(5)	76(3)
C(6)	3485(7)	-301(7)	1660(6)	92(4)	C(108)	-731(6)	4882(6)	4440(4)	62(3)
C(7)	1410(4)	-589(4)	3317(3)	36(2)	C(109)	-1149(4)	2987(4)	5131(3)	39(2)
C(8)	1222(5)	-1278(5)	3540(4)	50(2)	C(110)	-1320(5)	3142(5)	5705(4)	49(2)
C(9)	532(5)	-1432(5)	3876(4)	58(3)	C(111)	-801(6)	3361(6)	5967(5)	64(3)
C(10)	53(4)	-928(5)	3989(4)	54(2)	C(112)	-107(5)	3400(5)	5652(5)	64(3)
C(11)	254(5)	-243(5)	3773(5)	58(2)	C(113)	67(5)	3236(5)	5094(5)	57(2)
C(12)	923(4)	-82(5)	3439(4)	49(2)	C(114)	-454(4)	3043(5)	4819(4)	48(2)
C(13)	3012(4)	395(4)	3158(4)	40(2)	C(115)	-2775(4)	3297(4)	4512(3)	36(2)
C(14)	3180(5)	239(5)	3731(4)	56(2)	C(116)	-3480(4)	3083(5)	4697(4)	49(2)
C(15)	3573(6)	683(6)	3934(6)	78(3)	C(117)	-4012(5)	3498(6)	4533(4)	61(3)
C(16)	3809(6)	1294(7)	3555(6)	80(3)	C(118)	-3862(5)	4152(6)	4174(4)	65(3)
C(17)	3630(6)	1474(6)	2987(6)	77(3)	C(119)	-3168(5)	4371(5)	4002(4)	56(2)
C(18)	3247(5)	1022(5)	2785(4)	56(2)	C(120)	-2635(4)	3959(4)	4164(4)	43(2)
C(19)	1059(6)	-733(7)	1294(5)	75(3)	C(121)	-1819(4)	1591(4)	4597(3)	36(2)
C(20)	1275(9)	-1362(7)	1119(7)	105(5)	C(122)	-1740(4)	1091(4)	5094(4)	43(2)
C(21)	1103(12)	-1984(9)	1541(10)	132(7)	C(123)	-1609(5)	414(5)	5027(4)	56(2)
C(22)	730(10)	-1956(9)	2125(9)	115(6)	C(124)	-1557(4)	255(5)	4453(5)	56(2)
C(23)	536(8)	-1354(10)	2292(6)	104(5)	C(125)	-1637(4)	780(5)	3953(4)	49(2)
C(24)	725(6)	-731(7)	1870(5)	78(3)	C(126)	-1766(4)	1433(5)	4029(3)	44(2)
C(25)	2199(6)	96(5)	-72(4)	65(3)	C(127)	-5263(4)	854(4)	6686(4)	46(2)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(95)	1845(6)	3692(8)	3699(6)	84(4)	Sn(2)	1353(1)	183(1)	656(1)	61(1)
C(96)	1183(5)	3858(5)	3541(5)	60(2)	Sn(3)	2899(1)	2469(1)	872(1)	59(1)
C(97)	-144(4)	5361(5)	2298(4)	48(2)	Sn(4)	135(1)	1976(1)	2384(1)	35(1)
C(98)	-127(7)	6064(6)	2213(5)	72(3)	Sn(5)	-2273(1)	3917(1)	2203(1)	45(1)
C(99)	-234(9)	6470(7)	1671(6)	92(4)	Sn(6)	-35(1)	4731(1)	3148(1)	42(1)
C(100)	-364(7)	6157(7)	1216(5)	82(4)	Sn(7)	-1937(1)	2625(1)	4733(1)	33(1)
C(101)	-400(6)	5481(6)	1300(5)	71(3)	Sn(8)	-4825(1)	1675(1)	5975(1)	40(1)
C(102)	-297(5)	5068(6)	1841(4)	65(3)	Sn(9)	-3617(1)	3041(1)	7301(1)	43(1)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
Sn(1)-C(1)	2,104(9)	Sn(6)-C(103)	2,129(8)
Sn(1)-C(7)	2,122(7)	Sn(7)-C(109)	2,155(8)
Sn(1)-C(13)	2,122(8)	Sn(7)-C(115)	2,147(8)
Sn(2)-C(19)	2,121(12)	Sn(7)-C(121)	2,161(8)
Sn(2)-C(25)	2,130(11)	Sn(8)-C(127)	2,136(9)
Sn(2)-C(31)	2,124(12)	Sn(8)-C(133)	2,122(9)
Sn(3)-C(37)	2,131(13)	Sn(8)-C(139)	2,105(9)
Sn(3)-C(43)	2,121(10)	Sn(9)-C(145)	2,111(6)
Sn(3)-C(49)	2,195(10)	Sn(9)-C(151)	2,142(9)
Sn(4)-C(55)	2,143(8)	Sn(9)-C(157)	2,159(9)
Sn(4)-C(61)	2,124(7)	V(1)-O(1)	1,641(6)
Sn(4)-C(67)	2,149(7)	Sn(1)-O(1)	2,204(6)
Sn(5)-C(73)	2,112(9)	V(1)-O(2)	1,723(6)
Sn(5)-C(79)	2,118(11)	Sn(2)-O(2)	1,998(6)
Sn(5)-C(85)	2,122(9)	V(1)-O(3)	1,753(6)
Sn(6)-C(91)	2,144(8)	Sn(3)-O(3)	1,976(6)
Sn(6)-C(97)	2,140(9)	V(1)-O(4)	1,646(5)
Sn(1)-C(1)	2,104(9)	Sn(6)-C(103)	2,129(8)
		Sn(4)-O(4)	2,228(5)
		V(2)-O(5)	1,653(6)
		Sn(4)-O(5)	2,208(6)
		V(2)-O(6)	1,733(6)
		Sn(5)-O(6)	1,986(6)
		V(2)-O(7)	1,745(5)
		Sn(6)-O(7)	1,986(6)
		V(2)-O(8)	1,661(5)
		Sn(7)-O(8)	2,197(5)
		V(3)-O(9)	1,662(5)
		Sn(7)-O(9)	2,204(5)
		V(3)-O(10)	1,736(5)
		Sn(8)-O(10)	1,991(5)
		V(3)-O(11)	1,751(6)
		Sn(9)-O(11)	1,974(6)
		V(3)-O(12)	1,657(6)
		O(12)-#1Sn(1)	2,235(5)

Bindungswinkel			
V(1)-O(1)-Sn(1)	166,2(4)	O(6)-V(2)-O(7)	106,9(3)
V(1)-O(2)-Sn(2)	147,0(4)	O(12)-V(3)-O(9)	109,6(3)
V(1)-O(3)-Sn(3)	147,0(4)	O(12)-V(3)-O(10)	110,1(3)
V(1)-O(4)-Sn(4)	149,2(3)	O(9)-V(3)-O(10)	110,0(3)
V(2)-O(5)-Sn(4)	154,3(3)	O(12)-V(3)-O(11)	109,2(3)
V(2)-O(6)-Sn(5)	151,4(4)	O(9)-V(3)-O(11)	108,7(3)
V(2)-O(7)-Sn(6)	140,0(4)	O(10)-V(3)-O(11)	109,2(3)
V(2)-O(8)-Sn(7)	176,5(4)	C(1)-Sn(1)-O(1)	89,7(3)
V(3)-O(9)-Sn(7)	176,1(3)	C(13)-Sn(1)-O(1)	88,8(3)
V(3)-O(10)-Sn(8)	157,1(4)	C(7)-Sn(1)-O(1)	92,2(3)
V(3)-O(11)-Sn(9)	138,0(3)	C(1)-Sn(1)-O(12)#1	89,6(3)
V(3)-O(12)-Sn(1)#1	159,5(3)	C(13)-Sn(1)-O(12)#1	89,6(3)
O(1)-V(1)-O(4)	107,6(3)	C(7)-Sn(1)-O(12)#1	90,1(2)
O(1)-V(1)-O(2)	111,3(3)	O(1)-Sn(1)-O(12)#1	177,6(2)
O(4)-V(1)-O(2)	110,4(3)	O(2)-Sn(2)-C(19)	106,0(3)
O(1)-V(1)-O(3)	108,9(3)	O(2)-Sn(2)-C(31)	103,0(4)
O(4)-V(1)-O(3)	109,9(3)	O(2)-Sn(2)-C(25)	99,9(3)
O(2)-V(1)-O(3)	108,8(3)	O(3)-Sn(3)-C(43)	111,1(3)
O(5)-V(2)-O(8)	110,5(3)	O(3)-Sn(3)-C(37)	102,4(4)
O(5)-V(2)-O(6)	110,3(3)	O(3)-Sn(3)-C(49)	105,2(3)
O(8)-V(2)-O(6)	110,7(3)	C(61)-Sn(4)-O(5)	91,0(3)
O(5)-V(2)-O(7)	108,3(3)	C(55)-Sn(4)-O(5)	90,8(3)
O(8)-V(2)-O(7)	110,2(3)	C(67)-Sn(4)-O(5)	89,3(3)
		C(61)-Sn(4)-O(4)	91,3(2)
		C(55)-Sn(4)-O(4)	88,8(3)
		C(67)-Sn(4)-O(4)	88,7(3)
		O(5)-Sn(4)-O(4)	177,4(2)
		O(6)-Sn(5)-C(73)	105,1(3)
		O(6)-Sn(5)-C(79)	103,1(3)
		O(6)-Sn(5)-C(85)	108,1(3)
		O(7)-Sn(6)-C(103)	112,2(3)
		O(7)-Sn(6)-C(97)	104,1(3)
		O(7)-Sn(6)-C(91)	97,8(3)
		C(115)-Sn(7)-O(8)	87,7(2)
		C(109)-Sn(7)-O(8)	92,5(2)
		C(121)-Sn(7)-O(8)	90,6(2)
		C(115)-Sn(7)-O(9)	89,4(2)
		C(109)-Sn(7)-O(9)	90,8(2)
		C(121)-Sn(7)-O(9)	89,3(2)
		O(8)-Sn(7)-O(9)	176,4(2)
		O(10)-Sn(8)-C(139)	102,8(3)
		O(10)-Sn(8)-C(133)	105,4(3)
		O(10)-Sn(8)-C(127)	106,5(3)
		O(11)-Sn(9)-C(145)	105,0(3)
		O(11)-Sn(9)-C(151)	108,9(3)
		O(11)-Sn(9)-C(157)	105,7(3)

6.2 [(Bz₃Sn)₂MoO₄ · DMF] (2)

2 kristallisiert aus einer wässrigen DMF-Lösung in Form farbloser Rhomben.

Summenformel		C ₄₅ H ₄₉ MoNO ₅ Sn ₂
Molekulargewicht [g/mol]		1017,17
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		F2dd
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]	13,834(3); 21,978(6); 58,633(14)
	α;β;γ; [°]	90; 90; 90
	V [Å ³]	17827(7)
Formeleinheiten		16
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]		1,516
Messtemperatur [K]		220
Kristallgröße [mm]		60 × 30 × 15
Messbereich 2θ [°]		2,03 - 26,00
Gemessene Reflexe		20436
Unabhängige Reflexe		7488
Unabhängige Reflexe F _O > 4σ(F _O)		6185
Anzahl der verfeinerten Parameter		488
μ(Mo-Kα) [mm ⁻¹]		1,432
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]		0,462; -0,652
R _{int}		0,0411
R1 / wR2 (I > 2σ(I))		0,0344 / 0,0790
R1 / wR2 (alle Daten)		0,0453 / 0,0826

Lageparameter (·10⁴) und Koeffizienten U_{eq} [Å² · 10⁴]:

Atom	x	y	z	U _{eq}	Atom	x	y	z	U _{eq}
C(1)	3080(7)	-1370(3)	1145(2)	92(2)	C(28)	698(8)	-3673(4)	333(2)	104(3)
C(2)	3195(5)	-1870(3)	1318(2)	73(2)	C(29)	-1922(6)	-1643(3)	379(2)	80(2)
C(3)	3608(8)	-1780(4)	1522(2)	107(3)	C(30)	-1545(5)	-1018(3)	443(1)	66(2)
C(4)	3779(13)	-2256(8)	1677(3)	168(7)	C(31)	-1189(7)	-635(3)	275(2)	93(3)
C(5)	3455(14)	-2828(8)	1613(4)	166(8)	C(32)	-845(10)	-54(4)	342(2)	115(4)
C(6)	3022(9)	-2930(4)	1413(4)	138(6)	C(33)	-848(9)	125(3)	561(2)	103(3)
C(7)	2904(7)	-2459(3)	1264(2)	109(4)	C(34)	-1185(8)	-253(4)	723(2)	102(3)
C(8)	749(6)	-995(3)	1448(2)	82(2)	C(35)	-1539(7)	-829(3)	665(2)	91(2)
C(9)	-126(5)	-631(3)	1427(1)	67(2)	C(36)	661(6)	-1994(3)	226(1)	79(2)
C(10)	-113(7)	-15(4)	1481(2)	89(3)	C(37)	867(5)	-1873(3)	-17(1)	68(2)
C(11)	-956(11)	328(5)	1460(2)	125(4)	C(38)	914(6)	-1278(3)	-101(2)	86(2)
C(12)	-1757(11)	94(8)	1394(3)	137(5)	C(39)	1127(8)	-1175(5)	-327(2)	118(4)
C(13)	-1827(8)	-507(8)	1337(2)	134(4)	C(40)	1251(8)	-1648(7)	-476(2)	120(4)
C(14)	-988(7)	-874(5)	1350(2)	100(3)	C(41)	1190(8)	-2227(6)	-397(2)	116(4)
C(15)	1373(6)	-245(3)	903(1)	74(2)	C(42)	1013(7)	-2339(3)	-171(2)	88(2)
C(16)	2075(5)	-219(2)	715(1)	66(2)	C(43)	-1244(7)	-2126(5)	-232(2)	107(3)
C(17)	1854(8)	-436(3)	503(2)	88(2)	C(44)	-1699(12)	-2937(5)	-478(3)	161(6)
C(18)	2486(11)	-369(5)	319(2)	119(4)	C(45)	-1355(11)	-1943(7)	-629(3)	159(6)
C(19)	3363(11)	-109(5)	347(2)	114(4)	N	-1437(6)	-2328(4)	-434(2)	97(2)
C(20)	3602(8)	87(4)	559(2)	110(3)	O(1)	972(5)	-1600(2)	968(1)	98(2)
C(21)	2990(7)	29(3)	740(2)	83(2)	O(2)	-35(5)	-2625(2)	1137(1)	95(2)
C(22)	-995(6)	-3264(3)	338(1)	79(2)	O(3)	1384(4)	-2759(2)	805(1)	96(2)
C(23)	-170(6)	-3597(3)	229(1)	73(2)	O(4)	-367(4)	-2214(2)	680(1)	76(1)
C(24)	-275(8)	-3837(3)	15(2)	96(3)	O(5)	-1282(5)	-2403(3)	-55(1)	107(2)
C(25)	452(14)	-4127(4)	-94(2)	132(4)	Mo	498(1)	-2299(1)	899(1)	55(1)
C(26)	1322(12)	-4194(4)	17(4)	146(6)	Sn(1)	1733(1)	-884(1)	1169(1)	56(1)
C(27)	1447(9)	-3959(5)	227(3)	141(6)	Sn(2)	-776(1)	-2291(1)	324(1)	63(1)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
Sn(1)-C(1)	2,153(8)	N-C(45)	1,428(15)
Sn(1)-C(8)	2,143(8)	Mo-O(1)	1,718(4)
Sn(1)-C(15)	2,156(6)	Mo-O(2)	1,735(5)
Sn(2)-C(22)	2,162(6)	Mo-O(3)	1,682(6)
Sn(2)-C(29)	2,155(8)	Mo-O(4)	1,764(5)
Sn(2)-C(36)	2,171(8)	Sn(1)-O(1)	2,230(5)
O(5)-C(43)	1,206(13)	Sn(1)-O(2)	2,260(5)
N-C(43)	1,292(14)	Sn(2)-O(4)	2,168(5)
N-C(44)	1,411(12)	Sn(2)-O(5)	2,342(7)

Bindungswinkel					
Sn(1)-C(1)-C(2)	114,2(5)	O(3)-Mo-O(1)	109,7(3)	C(1)-Sn(1)-O(2)#2	90,6(3)
Sn(1)-C(8)-C(9)	113,6(5)	O(3)-Mo-O(2)	108,9(3)	C(15)-Sn(1)-O(2)#2	89,2(3)
Sn(1)-C(15)-C(16)	114,4(5)	O(1)-Mo-O(2)	110,0(3)	O(1)-Sn(1)-O(2)#2	177,3(2)
Sn(2)-C(22)-C(23)	111,1(4)	O(3)-Mo-O(4)	108,8(3)	C(29)-Sn(2)-C(22)	123,1(3)
Sn(2)-C(29)-C(30)	112,5(5)	O(1)-Mo-O(4)	109,6(2)	C(29)-Sn(2)-O(4)	89,8(3)
Sn(2)-C(36)-C(37)	119,0(5)	O(2)-Mo-O(4)	109,9(3)	C(22)-Sn(2)-O(4)	94,4(2)
O(5)-C(43)-N	127,3(10)	C(8)-Sn(1)-C(1)	122,9(3)	C(29)-Sn(2)-C(36)	121,0(3)
C(43)-N-C(44)	123,2(10)	C(8)-Sn(1)-C(15)	118,7(3)	C(22)-Sn(2)-C(36)	115,9(3)
C(43)-N-C(45)	120,9(10)	C(1)-Sn(1)-C(15)	118,5(3)	O(4)-Sn(2)-C(36)	89,5(3)
C(44)-N-C(45)	115,8(10)	C(8)-Sn(1)-O(1)	91,3(3)	C(29)-Sn(2)-O(5)	89,6(3)
Mo-O(1)-Sn(1)	159,3(4)	C(1)-Sn(1)-O(1)	91,4(3)	C(22)-Sn(2)-O(5)	83,7(3)
Mo-O(2)-Sn(1)#1	154,4(4)	C(15)-Sn(1)-O(1)	88,2(3)	O(4)-Sn(2)-O(5)	177,2(2)
Mo-O(4)-Sn(2)	150,2(3)	C(8)-Sn(1)-O(2)#2	89,1(3)	C(36)-Sn(2)-O(5)	93,1(3)
C(43)-O(5)-Sn(2)	138,7(7)				

6.3 $\{[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{PO}_4)]_6 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\}$ (**3**)

3 kristallisiert aus Benzol in Form farbloser Plättchen.

Summenformel		$\text{C}_{336}\text{H}_{282}\text{O}_{24}\text{P}_6\text{Sn}_{18}$
Molekulargewicht [g/mol]		7026,6
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		Pcab
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]	33,690(2); 33,797(2); 33,827(5)
	$\alpha;\beta;\gamma$; [°]	90; 90; 90
	V [Å ³]	38516(6)
Formeleinheiten		8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]		1,204
Messtemperatur [K]		220
Messbereich 2 θ [°]		1,71 - 24,07
Gemessene Reflexe		86350
Unabhängige Reflexe		29053
Unabhängige Reflexe $F_0 > 4\sigma(F_0)$		14242
Anzahl der verfeinerten Parameter		1246
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]		1,218
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]		2,505; -0,926
R_{int}		0,1329
R1 / wR2 ($I > 2\sigma(I)$)		0,1054 / 0,2940
R1 / wR2 (alle Daten)		0,1798 / 0,3489

Lageparameter ($\cdot 10^4$) und Koeffizienten U_{eq} [Å² · 10⁴]:

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	10888(4)	6445(5)	2547(4)	82(7)	C(97)	11440(5)	7551(3)	-889(4)	87(8)
C(2)	10886(5)	6855(5)	2577(4)	90(7)	C(98)	11851(5)	7587(4)	-877(5)	88(7)
C(3)	10784(5)	7034(4)	2933(5)	101(7)	C(99)	12024(5)	7944(5)	-769(5)	118(10)
C(4)	10686(6)	6804(5)	3259(4)	119(9)	C(100)	11786(7)	8266(4)	-672(6)	141(15)
C(5)	10688(6)	6393(5)	3228(4)	135(10)	C(101)	11375(7)	8230(4)	-684(6)	165(18)
C(6)	10789(5)	6214(4)	2872(5)	108(8)	C(102)	11202(4)	7873(5)	-793(6)	127(11)
C(7)	11096(5)	5528(3)	2136(4)	69(5)	C(103)	10529(4)	7133(4)	-1103(4)	74(6)
C(8)	11430(4)	5362(5)	2310(5)	100(7)	C(104)	10296(5)	7024(4)	-782(4)	87(6)
C(9)	11449(5)	4956(5)	2374(6)	144(12)	C(105)	9888(5)	7088(6)	-792(5)	133(10)
C(10)	11133(6)	4716(3)	2263(6)	132(10)	C(106)	9714(4)	7260(6)	-1122(7)	136(11)
C(11)	10798(5)	4882(5)	2089(6)	120(9)	C(107)	9947(6)	7368(6)	-1444(5)	163(13)
C(12)	10780(4)	5288(5)	2025(5)	98(7)	C(108)	10355(6)	7305(5)	-1434(4)	112(8)
C(13)	11681(3)	6354(4)	1895(4)	65(5)	C(109)	10858(3)	5653(3)	-1488(3)	44(4)
C(14)	11893(5)	6527(5)	2202(4)	134(10)	C(110)	10632(4)	5941(3)	-1300(3)	59(5)
C(15)	12288(5)	6632(6)	2147(5)	156(12)	C(111)	10324(3)	6126(3)	-1502(4)	76(6)
C(16)	12471(4)	6562(5)	1785(6)	121(9)	C(112)	10243(4)	6024(4)	-1892(4)	98(8)
C(17)	12259(4)	6389(5)	1478(4)	82(6)	C(113)	10470(4)	5737(4)	-2080(3)	90(7)
C(18)	11864(4)	6285(4)	1533(4)	88(6)	C(114)	10777(4)	5551(3)	-1878(3)	67(5)
C(19)	10127(6)	7597(5)	1918(6)	66(5)	C(115)	11906(3)	5451(3)	-1448(4)	53(4)
C(20)	10253(8)	7804(7)	2258(8)	99(8)	C(116)	12016(4)	5827(3)	-1571(4)	73(6)
C(21)	9970(12)	7941(8)	2540(10)	131(12)	C(117)	12386(4)	5887(3)	-1744(5)	93(7)
C(22)	9536(14)	7869(7)	2435(9)	137(13)	C(118)	12645(3)	5571(4)	-1793(5)	102(8)
C(23)	9454(8)	7668(7)	2103(8)	96(7)	C(119)	12534(4)	5195(3)	-1669(5)	93(8)
C(24)	9742(8)	7512(7)	1848(6)	84(6)	C(120)	12165(4)	5134(3)	-1497(4)	73(6)
C(25)	11134(6)	7708(6)	1712(7)	102(8)	C(121)	11212(3)	5098(3)	-631(2)	47(4)
C(26)	11209(9)	8110(6)	1666(10)	330(40)	C(122)	11441(3)	5162(3)	-295(3)	54(4)
C(27)	11562(11)	8271(7)	1804(12)	250(20)	C(123)	11337(4)	4983(4)	60(3)	68(5)
C(28)	11840(8)	8030(11)	1989(10)	240(20)	C(124)	11004(4)	4740(3)	80(3)	67(5)
C(29)	11766(7)	7629(11)	2036(8)	202(18)	C(125)	10775(3)	4676(3)	-256(4)	69(5)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen					
Sn(1)-C(1)	2,139(12)	Sn(6)-C(103)	2,090(13)	Sn(6)-O(7)	1,978(10)
Sn(1)-C(7)	2,102(11)	Sn(7)-C(109)	2,137(8)	Sn(7)-O(9)	2,216(10)
Sn(1)-C(13)	2,110(11)	Sn(7)-C(115)	2,129(9)	Sn(7)-O(8)	2,222(9)
Sn(2)-C(19)	2,13(2)	Sn(7)-C(121)	2,129(7)	Sn(8)-O(10)	1,982(10)
Sn(2)-C(25)	2,142(18)	Sn(8)-C(127)	2,138(10)	Sn(9)-O(11)	1,990(11)
Sn(2)-C(31)	2,150(12)	Sn(8)-C(133)	2,115(12)	P(1)-O(3)	1,487(11)
Sn(3)-C(37)	2,105(17)	Sn(8)-C(139)	2,120(11)	P(1)-O(4)	1,516(11)
Sn(3)-C(43)	2,105(16)	Sn(9)-C(145)	2,163(19)	P(1)-O(1)	1,575(11)
Sn(3)-C(49)	2,125(15)	Sn(9)-C(151)	2,11(2)	P(1)-O(2)	1,577(10)
Sn(4)-C(55)	2,114(17)	Sn(9)-C(157)	2,12(3)	P(2)-O(5)	1,500(11)
Sn(4)-C(61)	2,132(15)	Sn(1)-O(1)	1,984(10)	P(2)-O(8)	1,510(10)
Sn(4)-C(67)	2,120(16)	Sn(2)-O(2)	1,978(11)	P(2)-O(7)	1,571(11)
Sn(5)-C(73)	2,113(10)	Sn(3)-O(3)	2,199(10)	P(2)-O(6)	1,585(11)
Sn(5)-C(79)	2,169(18)	Sn(3)-O(12)	2,203(10)	P(3)-O(9)	1,494(10)
Sn(5)-C(85)	2,158(13)	Sn(4)-O(5)	2,194(10)	P(3)-O(12)	1,518(11)
Sn(6)-C(91)	2,128(11)	Sn(4)-O(4)	2,211(10)	P(3)-O(11)	1,565(11)
Sn(6)-C(97)	2,141(10)	Sn(5)-O(6)	1,950(11)	P(3)-O(10)	1,564(11)

Bindungswinkel					
O(1)-Sn(1)-C(7)	99,3(5)	O(7)-Sn(6)-C(103)	99,6(5)	O(5)-P(2)-O(7)	108,9(6)
O(1)-Sn(1)-C(13)	115,9(5)	O(7)-Sn(6)-C(91)	115,6(5)	O(8)-P(2)-O(7)	108,9(7)
O(1)-Sn(1)-C(1)	108,6(5)	O(7)-Sn(6)-C(97)	109,1(5)	O(5)-P(2)-O(6)	108,3(7)
O(2)-Sn(2)-C(19)	111,8(6)	C(121)-Sn(7)-O(9)	93,4(4)	O(8)-P(2)-O(6)	110,2(6)
O(2)-Sn(2)-C(25)	97,3(7)	C(115)-Sn(7)-O(9)	90,1(4)	O(7)-P(2)-O(6)	103,6(6)
O(2)-Sn(2)-C(31)	111,3(5)	C(109)-Sn(7)-O(9)	89,8(4)	O(9)-P(3)-O(12)	115,2(7)
C(37)-Sn(3)-O(3)	90,8(5)	C(121)-Sn(7)-O(8)	88,6(4)	O(9)-P(3)-O(11)	108,9(6)
C(43)-Sn(3)-O(3)	92,6(5)	C(115)-Sn(7)-O(8)	87,6(4)	O(12)-P(3)-O(11)	110,3(6)
C(49)-Sn(3)-O(3)	89,2(5)	C(109)-Sn(7)-O(8)	90,6(4)	O(9)-P(3)-O(10)	109,4(6)
C(37)-Sn(3)-O(12)#1	87,1(5)	O(9)-Sn(7)-O(8)	177,6(4)	O(12)-P(3)-O(10)	108,7(6)
C(43)-Sn(3)-O(12)#1	88,9(5)	O(10)-Sn(8)-C(133)	99,4(5)	O(11)-P(3)-O(10)	103,8(6)
C(49)-Sn(3)-O(12)#1	91,3(5)	O(10)-Sn(8)-C(139)	110,1(5)	P(1)-O(1)-Sn(1)	132,3(6)
O(3)-Sn(3)-O(12)#1	177,9(4)	O(10)-Sn(8)-C(127)	114,8(5)	P(1)-O(2)-Sn(2)	135,8(7)
C(55)-Sn(4)-O(5)	90,2(6)	O(11)-Sn(9)-C(151)	111,3(6)	P(1)-O(3)-Sn(3)	143,1(7)
C(67)-Sn(4)-O(5)	92,8(5)	O(11)-Sn(9)-C(157)	110,4(7)	P(1)-O(4)-Sn(4)	177,0(7)
C(61)-Sn(4)-O(5)	90,3(5)	O(11)-Sn(9)-C(145)	99,2(7)	P(2)-O(5)-Sn(4)	143,5(7)
C(55)-Sn(4)-O(4)	87,6(6)	O(3)-P(1)-O(4)	114,9(7)	P(2)-O(6)-Sn(5)	136,6(7)
C(67)-Sn(4)-O(4)	88,4(5)	O(3)-P(1)-O(1)	108,5(6)	P(2)-O(7)-Sn(6)	132,7(6)
C(61)-Sn(4)-O(4)	90,7(5)	O(4)-P(1)-O(1)	110,0(6)	P(2)-O(8)-Sn(7)	176,0(8)
O(5)-Sn(4)-O(4)	177,8(4)	O(3)-P(1)-O(2)	109,1(6)	P(3)-O(9)-Sn(7)	142,5(7)
O(6)-Sn(5)-C(73)	110,3(5)	O(4)-P(1)-O(2)	110,4(6)	P(3)-O(10)-Sn(8)	132,3(7)
O(6)-Sn(5)-C(85)	110,8(5)	O(1)-P(1)-O(2)	103,3(6)	P(3)-O(11)-Sn(9)	135,7(7)
O(6)-Sn(5)-C(79)	98,1(7)	O(5)-P(2)-O(8)	116,2(6)	P(3)-O(12)-Sn(3)#1	176,6(7)

6.4 [(Ph₃Sn)₃AsO₃] (4)
4 kristallisiert aus DMF in Form farbloser Stäbchen.

Summenformel		C ₅₄ H ₄₅ AsO ₃ Sn ₃
Molekulargewicht [g/mol]		1172,89
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]	9,804(2); 19,061(3); 25,857(8)
	α;β;γ; [°]	90; 90; 90
	V [Å ³]	4832(2)
Formeleinheiten		4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]		1,612
Messtemperatur [K]		220
Kristallgröße [mm]		18 × 18 × 38
Messbereich 2θ [°]		2,14 - 26,02
Gemessene Reflexe		37648
Unabhängige Reflexe		9386
Unabhängige Reflexe F ₀ > 4σ(F ₀)		7380
Anzahl der verfeinerten Parameter		730
μ(Mo-Kα) [mm ⁻¹]		2,260
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]		0,899; -0,372
R _{int}		0,0518
R1 / wR2 (I > 2σ(I))		0,0297 / 0,0543
R1 / wR2 (alle Daten)		0,0457 / 0,0585
Flack-Parameter		-0,0083

Lageparameter (·104) und Koeffizienten U_{eq} [Å² · 10⁴]:

Atom	x	y	z	U _{eq}	Atom	x	y	z	U _{eq}
C(1)	11312(5)	3385(3)	1385(2)	61(1)	C(32)	9112(8)	5505(3)	2535(2)	84(2)
C(2)	11649(8)	2748(4)	1594(3)	102(2)	C(33)	9990(8)	5392(4)	2946(2)	92(2)
C(3)	12949(10)	2487(5)	1527(4)	127(3)	C(34)	10925(8)	5864(4)	3082(2)	90(2)
C(4)	13899(8)	2852(4)	1247(3)	97(2)	C(35)	11048(7)	6469(4)	2800(2)	81(2)
C(5)	13564(7)	3476(3)	1039(3)	93(2)	C(36)	10189(6)	6590(3)	2388(2)	67(1)
C(6)	12263(6)	3740(3)	1108(2)	75(1)	C(37)	6151(6)	5117(2)	-116(2)	60(1)
C(7)	8129(6)	3189(2)	812(2)	60(1)	C(38)	5470(7)	5300(3)	336(2)	66(1)
C(8)	8365(10)	2492(4)	706(3)	104(3)	C(39)	4106(7)	5195(3)	385(2)	73(2)
C(9)	7679(10)	2157(4)	311(3)	113(3)	C(40)	3349(8)	4908(3)	-9(3)	79(2)
C(10)	6758(10)	2504(4)	21(3)	102(2)	C(41)	4009(8)	4714(4)	-459(3)	82(2)
C(11)	6500(8)	3190(4)	125(3)	96(2)	C(42)	5375(8)	4822(3)	-511(2)	74(2)
C(12)	7183(7)	3525(3)	514(2)	75(2)	C(43)	8295(6)	6471(3)	-363(2)	59(1)
C(13)	8332(5)	3503(2)	2151(2)	55(1)	C(44)	7116(8)	6837(3)	-422(2)	76(2)
C(14)	9087(7)	3536(3)	2594(2)	71(2)	C(45)	7077(10)	7543(3)	-536(3)	93(2)
C(15)	8504(11)	3379(4)	3066(2)	90(2)	C(46)	8255(11)	7899(4)	-582(3)	95(2)
C(16)	7195(10)	3187(3)	3098(3)	93(2)	C(47)	9454(12)	7544(5)	-522(3)	106(3)
C(17)	6419(10)	3149(4)	2662(3)	103(2)	C(48)	9504(8)	6831(4)	-417(2)	84(2)
C(18)	6980(7)	3309(3)	2178(2)	80(2)	C(49)	9107(6)	4815(3)	-876(2)	64(1)
C(19)	7786(5)	7446(2)	1484(2)	57(1)	C(50)	9930(8)	4246(3)	-813(3)	83(2)
C(20)	7372(7)	7895(3)	1868(2)	77(2)	C(51)	10525(9)	3928(4)	-1244(4)	108(3)
C(21)	7277(7)	8603(3)	1779(3)	93(2)	C(52)	10255(10)	4179(7)	-1724(3)	121(3)
C(22)	7596(8)	8875(3)	1310(3)	94(2)	C(53)	9501(11)	4734(8)	-1781(3)	141(4)
C(23)	8054(8)	8440(3)	925(3)	88(2)	C(54)	8899(9)	5057(5)	-1365(2)	108(3)
C(24)	8130(7)	7731(3)	1004(2)	70(1)	Sn(1)	9228(1)	3702(1)	1409(1)	55(1)
C(25)	5912(6)	5884(3)	1710(2)	61(1)	Sn(2)	7881(1)	6340(1)	1618(1)	55(1)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(26)	5705(8)	5175(3)	1780(2)	68(1)	Sn(3)	8235(1)	5368(1)	-238(1)	61(1)
C(27)	4419(8)	4910(4)	1864(2)	83(2)	As	9881(1)	5335(1)	917(1)	55(1)
C(28)	3326(9)	5356(6)	1882(2)	99(3)	O(1)	9029(4)	4724(2)	1303(1)	74(1)
C(29)	3506(8)	6065(5)	1810(3)	93(2)	O(2)	8674(5)	6001(2)	957(1)	73(1)
C(30)	4786(7)	6311(4)	1723(2)	77(2)	O(3)	9507(5)	5033(2)	310(1)	84(1)
C(31)	9213(6)	6117(2)	2252(2)	54(1)					

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
Sn(1)-C(1)	2,132(5)	Sn(3)-C(49)	2,137(5)
Sn(1)-C(7)	2,121(5)	Sn(1)-O(1)	1,977(3)
Sn(1)-C(13)	2,145(4)	Sn(2)-O(2)	1,986(3)
Sn(2)-C(19)	2,138(4)	Sn(3)-O(3)	1,992(4)
Sn(2)-C(25)	2,131(6)	As-O(3)	1,710(3)
Sn(2)-C(31)	2,138(5)	As-O(2)	1,739(4)
Sn(3)-C(37)	2,122(6)	As-O(1)	1,748(3)
Sn(3)-C(43)	2,127(5)		

Bindungswinkel			
O(1)-Sn(1)-C(7)	107,68(17)	O(3)-Sn(3)-C(49)	98,05(18)
O(1)-Sn(1)-C(1)	111,68(18)	O(1)-As-O(2)	97,27(17)
O(1)-Sn(1)-C(13)	104,94(14)	O(1)-As-O(3)	101,48(19)
O(2)-Sn(2)-C(25)	108,57(18)	O(2)-As-O(3)	98,89(18)
O(2)-Sn(2)-C(31)	110,84(17)	As-O(1)-Sn(1)	133,53(19)
O(2)-Sn(2)-C(19)	101,50(16)	As-O(2)-Sn(2)	123,79(17)
O(3)-Sn(3)-C(37)	115,07(18)	As-O(3)-Sn(3)	132,7(2)
O(3)-Sn(3)-C(43)	114,06(18)		

6.5 [(Ph₃Sn)₂O · 2 (Ph₃Sn)₃AsO₃] (5)

5 kristallisiert aus Benzol in Form farbloser Prismen.

Summenformel		C ₁₄₄ H ₁₂₀ As ₂ O ₇ Sn ₈
Molekulargewicht [g/mol]		3062,06
Kristallsystem		trigonal
Raumgruppe		R $\bar{3}$
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]	19,263(3); 19,263(3); 29,553(5)
	α ; β ; γ ; [°]	90; 90; 120
	V [Å ³]	9497(2)
Formeleinheiten		3
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]		1,606
Messtemperatur [K]		220
Messbereich 2 θ [°]		2,54 - 25,85
Gemessene Reflexe		16211
Unabhängige Reflexe		7488
Unabhängige Reflexe F _O > 4 σ (F _O)		3603
Anzahl der verfeinerten Parameter		323
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]		2,125
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]		1,040; -1,050
R _{int}		0,0509
R1 / wR2 (I > 2 σ (I))		0,0293 / 0,0548
R1 / wR2 (alle Daten)		0,0344 / 0,0552

Lageparameter ($\cdot 10^4$) und Koeffizienten U_{eq} [Å² · 10⁴]:

Atom	x	y	z	U _{eq}	Atom	x	y	z	U _{eq}
Sn(1)	8475(1)	4328(1)	1219(1)	31(1)	C(11)	8956(2)	6782(2)	993(2)	52(1)
Sn(2)	13333	6667	2318(1)	37(1)	C(12)	8837(2)	6061(2)	1182(1)	41(1)
As	6667	3333	712(1)	32(1)	C(13)	8343(2)	4372(2)	1932(1)	29(1)
O(1)	7490(1)	3383(1)	988(1)	51(1)	C(14)	7733(2)	4488(2)	2112(1)	35(1)
O(2)	13333	6667	1667	71(2)	C(15)	7662(2)	4543(2)	2570(1)	42(1)
C(1)	9392(2)	4061(2)	1075(1)	32(1)	C(16)	8196(2)	4499(2)	2862(1)	44(1)
C(2)	9239(2)	3275(2)	1026(1)	44(1)	C(17)	8794(2)	4376(2)	2692(1)	44(1)
C(3)	9861(3)	3127(3)	962(2)	55(1)	C(18)	8859(2)	4311(2)	2227(1)	39(1)
C(4)	10640(2)	3739(3)	941(1)	50(1)	C(19)	14355(2)	6574(2)	2503(1)	41(1)
C(5)	10792(3)	4511(3)	971(2)	67(1)	C(20)	14787(2)	6443(2)	2169(2)	51(1)
C(6)	10181(2)	4673(2)	1035(2)	54(1)	C(21)	15469(3)	6416(2)	2277(2)	58(1)
C(7)	8643(2)	5404(2)	915(1)	33(1)	C(22)	15726(3)	6498(3)	2702(2)	69(1)
C(8)	8566(3)	5467(2)	456(1)	54(1)	C(23)	15319(3)	6626(3)	3039(2)	77(2)
C(9)	8681(3)	6175(3)	268(2)	68(1)	C(24)	14624(3)	6662(3)	2947(1)	60(1)
C(10)	8868(3)	6825(3)	539(2)	58(1)					

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
Sn(1)-O(1)	1,982(2)	Sn(2)-O(2)	1,9244(5)
Sn(1)-C(1)	2,115(3)	Sn(2)-C(19)	2,135(3)
Sn(1)-C(13)	2,129(3)	As-O(1)	1,741(2)
Sn(1)-C(7)	2,130(3)		

Bindungswinkel			
O(1)-Sn(1)-C(1)	103,85(11)	O(2)-Sn(2)-C(19)	104,82(9)
O(1)-Sn(1)-C(13)	107,45(11)	O(1)-As-O(1)#2	99,96(11)
C(1)-Sn(1)-C(13)	109,86(11)	As-O(1)-Sn(1)	129,68(13)
O(1)-Sn(1)-C(7)	110,98(11)	Sn(2)-O(2)-Sn(2)#2	180,0

6.6 [(CO)₄FeAs(OSnPh₃)₃] (6)

2 kristallisiert aus einem THF–Heptan–Gemisch in Form blass-gelber Prismen.

Summenformel		C ₅₈ H ₄₅ AsFeO ₇ Sn ₃
Molekulargewicht [g/mol]		1340,78
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		P2 ₁ /n
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]	22,423(5); 11,126(2); 23,530(5)
	α;β;γ; [°]	90; 111,46(2); 90
	V [Å ³]	5463(2)
Formeleinheiten		4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]		1,630
Messtemperatur [K]		220
Kristallgröße [mm]		41 × 10 × 08
Messbereich 2θ [°]		2,05 - 26,06
Gemessene Reflexe		41712
Unabhängige Reflexe		10601
Unabhängige Reflexe F _O > 4σ(F _O)		6604
Anzahl der verfeinerten Parameter		631
μ(Mo–Kα) [mm ⁻¹]		2,267
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]		0,433, -0,321
R _{int}		0,0725
R1 / wR2 (I > 2σ(I))		0,0329 / 0,0507
R1 / wR2 (alle Daten)		0,0744 / 0,0576

Lageparameter (·10⁴) und Koeffizienten U_{eq} [Å² ·10⁴]:

Atom	x	y	z	U _{eq}	Atom	x	y	z	U _{eq}
C(1)	3481(2)	5135(4)	5859(2)	53(1)	C(36)	189(2)	1796(5)	4683(2)	82(2)
C(2)	3987(3)	5905(5)	5958(2)	78(2)	C(37)	3366(2)	760(5)	3996(2)	55(1)
C(3)	4403(3)	6173(6)	6541(3)	102(2)	C(38)	3633(3)	-354(6)	4033(2)	83(2)
C(4)	4323(3)	5649(7)	7030(3)	117(3)	C(39)	4274(3)	-478(7)	4161(3)	111(2)
C(5)	3814(4)	4897(7)	6939(2)	121(3)	C(40)	4650(3)	504(9)	4238(3)	102(2)
C(6)	3394(3)	4645(6)	6354(2)	87(2)	C(41)	4392(3)	1641(7)	4198(2)	91(2)
C(7)	3312(2)	5337(4)	4343(2)	54(1)	C(42)	3746(2)	1757(6)	4082(2)	77(2)
C(8)	2991(3)	6070(5)	3851(2)	72(1)	C(43)	1857(2)	-703(4)	3423(2)	51(1)
C(9)	3292(4)	6479(6)	3473(3)	103(2)	C(44)	1662(3)	-776(6)	2801(2)	91(2)
C(10)	3910(5)	6173(8)	3590(4)	120(3)	C(45)	1288(3)	-1721(7)	2483(3)	112(2)
C(11)	4233(3)	5445(7)	4068(3)	102(2)	C(46)	1090(3)	-2587(6)	2776(3)	98(2)
C(12)	3936(2)	5029(5)	4440(2)	73(2)	C(47)	1286(3)	-2549(5)	3389(3)	93(2)
C(13)	1903(2)	5167(4)	4736(2)	49(1)	C(48)	1672(3)	-1612(5)	3714(2)	76(2)
C(14)	1416(2)	4409(5)	4408(2)	65(1)	C(49)	1849(2)	2325(5)	3318(2)	59(1)
C(15)	788(2)	4688(5)	4297(2)	81(2)	C(50)	2128(3)	3268(5)	3133(2)	77(2)
C(16)	643(3)	5745(6)	4517(3)	86(2)	C(51)	1759(4)	4149(6)	2739(3)	105(2)
C(17)	1121(3)	6509(5)	4841(3)	86(2)	C(52)	1122(4)	4071(7)	2533(3)	109(2)
C(18)	1746(2)	6228(5)	4948(2)	67(1)	C(53)	829(3)	3154(7)	2706(3)	106(2)
C(19)	1905(2)	6(4)	6232(2)	50(1)	C(54)	1199(3)	2287(6)	3103(2)	87(2)
C(20)	2089(3)	-998(5)	5998(2)	74(1)	C(55)	4273(2)	77(5)	6547(2)	65(1)
C(21)	2384(3)	-1967(5)	6370(3)	102(2)	C(56)	3384(2)	1394(5)	6576(2)	62(1)
C(22)	2483(3)	-1931(6)	6974(3)	103(2)	C(57)	3403(2)	-518(5)	5579(2)	70(1)
C(23)	2304(3)	-966(7)	7211(3)	98(2)	C(58)	4158(2)	1890(5)	5798(2)	66(1)
C(24)	2020(2)	11(5)	6847(2)	74(2)	Sn(1)	2875(1)	4713(1)	4949(1)	48(1)
C(25)	1244(2)	2933(4)	6176(2)	49(1)	Sn(2)	1493(1)	1543(1)	5685(1)	45(1)
C(26)	1395(2)	4116(5)	6108(2)	69(1)	Sn(3)	2379(1)	866(1)	3850(1)	48(1)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(27)	1237(3)	5037(5)	6427(3)	90(2)	As	2766(1)	1744(1)	5265(1)	39(1)
C(28)	916(3)	4775(7)	6808(3)	93(2)	Fe	3646(1)	863(1)	5993(1)	49(1)
C(29)	761(3)	3620(7)	6877(2)	92(2)	O(1)	2898(1)	2919(3)	4842(1)	49(1)
C(30)	919(2)	2711(5)	6560(2)	72(1)	O(2)	2205(1)	2368(3)	5517(1)	49(1)
C(31)	744(2)	1185(4)	4840(2)	51(1)	O(3)	2307(1)	810(3)	4676(1)	48(1)
C(32)	792(2)	315(6)	4442(2)	86(2)	O(4)	4669(2)	-465(4)	6907(2)	96(1)
C(33)	295(3)	89(7)	3901(3)	107(2)	O(5)	3242(2)	1760(4)	6964(2)	90(1)
C(34)	-257(3)	728(7)	3749(2)	94(2)	O(6)	3259(2)	-1419(4)	5328(2)	106(1)
C(35)	-317(3)	1569(6)	4130(3)	101(2)	O(7)	4493(2)	2567(4)	5699(2)	98(1)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
Sn(1)-C(1)	2,126(4)	Fe-C(56)	1,780(5)
Sn(1)-C(7)	2,121(4)	C(57)-O(6)	1,149(6)
Sn(1)-C(13)	2,111(4)	Fe-C(57)	1,793(6)
Sn(2)-C(19)	2,137(4)	C(58)-O(7)	1,145(5)
Sn(2)-C(25)	2,124(4)	Fe-C(58)	1,795(6)
Sn(2)-C(31)	2,119(4)	Sn(1)-O(1)	2,015(3)
Sn(3)-C(37)	2,115(4)	Sn(2)-O(2)	2,001(3)
Sn(3)-C(43)	2,137(4)	Sn(3)-O(3)	2,010(2)
Sn(3)-C(49)	2,127(5)	As-O(2)	1,721(3)
C(55)-O(4)	1,148(5)	As-O(1)	1,733(3)
Fe-C(55)	1,761(5)	As-O(3)	1,738(3)
C(56)-O(5)	1,147(5)	As-Fe	2,3045(9)

Bindungswinkel			
O(4)-C(55)-Fe	177,8(5)	O(2)-As-Fe	116,85(9)
O(5)-C(56)-Fe	176,9(4)	O(1)-As-Fe	117,90(9)
O(6)-C(57)-Fe	178,1(5)	O(3)-As-Fe	115,77(9)
O(7)-C(58)-Fe	177,0(5)	C(55)-Fe-C(56)	89,6(2)
O(1)-Sn(1)-C(13)	106,17(15)	C(55)-Fe-C(57)	88,8(2)
O(1)-Sn(1)-C(7)	101,61(14)	C(56)-Fe-C(57)	125,6(2)
O(1)-Sn(1)-C(1)	107,97(14)	C(55)-Fe-C(58)	95,3(2)
C(13)-Sn(1)-C(1)	114,25(16)	C(56)-Fe-C(58)	114,1(2)
O(2)-Sn(2)-C(31)	108,40(14)	C(57)-Fe-C(58)	120,2(2)
O(2)-Sn(2)-C(25)	99,28(15)	C(55)-Fe-As	174,78(17)
O(2)-Sn(2)-C(19)	106,61(13)	C(56)-Fe-As	89,82(14)
O(3)-Sn(3)-C(37)	106,92(13)	C(57)-Fe-As	87,35(15)
O(3)-Sn(3)-C(49)	111,52(14)	C(58)-Fe-As	89,65(14)
O(3)-Sn(3)-C(43)	101,84(14)	As-O(1)-Sn(1)	131,12(14)
O(2)-As-O(1)	101,14(13)	As-O(2)-Sn(2)	128,25(16)
O(2)-As-O(3)	102,76(12)	As-O(3)-Sn(3)	121,28(14)
O(1)-As-O(3)	99,69(12)		

6.7 $\{[(\text{Ph}_3\text{Sn} \cdot \text{DMF})(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{Ph}_2\text{SnOH})\text{AsO}_4]_2\}$ (**7**)

7 kristallisiert aus DMF in Form farbloser Nadeln.

Summenformel		$\text{C}_{102}\text{H}_{96}\text{As}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Sn}_6$
Molekulargewicht [g/mol]		2404,0
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$\text{P}\bar{1}$
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]	13,384(3); 14,131(3); 14,590(3)
	$\alpha;\beta;\gamma$; [°]	84,28(3); 73,25(3); 63,30(3)
	V [Å ³]	2359,2(9)
Formeleinheiten		2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]		1,692
Messtemperatur [K]		220
Kristallgröße [mm]		38 × 34 × 30
Messbereich 2 θ [°]		2,21 - 25,00
Gemessene Reflexe		18475
Unabhängige Reflexe		7701
Unabhängige Reflexe $F_0 > 4\sigma(F_0)$		7017
Anzahl der verfeinerten Parameter		563
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]		2,321
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]		0,969; -0,932
R_{int}		0,0361
R1 / wR2 ($I > 2\sigma(I)$)		0,0251 / 0,0645
R1 / wR2 (alle Daten)		0,0294 / 0,0760

Lageparameter ($\cdot 10^4$) und Koeffizienten U_{eq} [Å² · 10⁴]:

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	2825(3)	569(3)	-2340(2)	27(1)	C(32)	-669(3)	7369(3)	-2426(2)	30(1)
C(2)	3227(4)	-336(3)	-2918(3)	35(1)	C(33)	-1588(3)	8141(3)	-1771(3)	34(1)
C(3)	3083(4)	-1218(3)	-2548(3)	41(1)	C(34)	-1368(4)	8653(4)	-1149(3)	38(1)
C(4)	2540(4)	-1220(4)	-1591(3)	41(1)	C(35)	-240(4)	8354(4)	-1142(3)	41(1)
C(5)	2116(5)	-327(4)	-1015(3)	48(1)	C(36)	671(3)	7582(4)	-1794(3)	37(1)
C(6)	2259(4)	559(4)	-1385(3)	41(1)	C(37)	2712(3)	3453(3)	483(2)	26(1)
C(7)	2888(3)	2070(3)	-4328(2)	28(1)	C(38)	3255(3)	2557(3)	-127(3)	36(1)
C(8)	3851(4)	1751(4)	-5128(3)	43(1)	C(39)	4234(4)	1672(4)	-9(3)	53(1)
C(9)	3716(4)	1762(4)	-6025(3)	49(1)	C(40)	4697(4)	1677(4)	724(3)	48(1)
C(10)	2634(4)	2093(4)	-6145(3)	46(1)	C(41)	4175(4)	2562(4)	1332(3)	44(1)
C(11)	1671(4)	2405(4)	-5364(3)	40(1)	C(42)	3194(3)	3438(4)	1216(3)	35(1)
C(12)	1808(3)	2391(3)	-4452(3)	34(1)	C(43)	1730(4)	6088(3)	431(2)	32(1)
C(13)	4680(3)	1842(3)	-2827(2)	30(1)	C(44)	931(4)	7074(4)	860(3)	41(1)
C(14)	4858(4)	2748(4)	-2948(4)	45(1)	C(45)	1287(6)	7835(4)	980(3)	57(2)
C(15)	5862(4)	2733(4)	-2856(4)	58(1)	C(46)	2448(6)	7604(5)	680(4)	65(2)
C(16)	6701(4)	1803(5)	-2633(3)	53(1)	C(47)	3252(6)	6635(6)	262(4)	65(2)
C(17)	6534(4)	916(5)	-2521(4)	56(1)	C(48)	2904(4)	5871(4)	136(3)	45(1)
C(18)	5534(4)	923(4)	-2618(3)	41(1)	C(49)	1072(4)	8775(4)	-3822(3)	43(1)
C(19)	3523(3)	5897(3)	-3479(2)	27(1)	C(50)	277(6)	10692(5)	-3692(5)	88(2)
C(20)	4276(3)	6120(3)	-4261(3)	34(1)	C(51)	2047(6)	9629(5)	-4983(4)	74(2)
C(21)	5298(4)	6075(4)	-4175(3)	45(1)	N	1115(4)	9657(3)	-4156(3)	47(1)
C(22)	5580(4)	5830(4)	-3319(4)	49(1)	O(1)	1776(2)	3023(2)	-2035(2)	26(1)
C(23)	4833(4)	5627(4)	-2540(3)	42(1)	O(2)	1894(2)	4638(2)	-3117(2)	25(1)
C(24)	3814(3)	5648(3)	-2619(3)	33(1)	O(3)	1880(2)	4704(2)	-1261(2)	24(1)
C(25)	1664(3)	5937(3)	-4947(2)	22(1)	O(4)	-133(2)	4942(2)	-1703(2)	22(1)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(26)	1781(3)	6613(3)	-5692(2)	30(1)	O(5)	371(2)	3996(2)	7(2)	22(1)
C(27)	1595(4)	6504(3)	-6554(3)	35(1)	O(6)	1764(3)	7886(2)	-4162(2)	40(1)
C(28)	1290(3)	5723(3)	-6692(2)	32(1)	As	1320(1)	4365(1)	-1992(1)	19(1)
C(29)	1195(3)	5036(3)	-5974(3)	32(1)	Sn(1)	3112(1)	1887(1)	-2930(1)	24(1)
C(30)	1386(3)	5141(3)	-5110(2)	26(1)	Sn(2)	1897(1)	6083(1)	-3585(1)	21(1)
C(31)	479(3)	7085(3)	-2461(2)	23(1)	Sn(3)	1241(1)	4861(1)	267(1)	19(1)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen					
Sn(1)-C(1)	2,118(4)	C(49)-O(6)	1,224(5)	As-O(3)	1,677(2)
Sn(1)-C(7)	2,118(3)	C(49)-N	1,311(6)	Sn(3)-O(3)	2,140(2)
Sn(1)-C(13)	2,120(4)	C(50)-N	1,463(7)	As-O(4)	1,672(2)
Sn(2)-C(19)	2,122(3)	C(51)-N	1,453(6)	Sn(3)-O(5)	2,148(2)
Sn(2)-C(25)	2,140(3)	As-O(1)	1,712(2)	Sn(3)-O(5)#1	2,158(3)
Sn(2)-C(31)	2,133(4)	Sn(1)-O(1)	1,994(3)	Sn(2)O(6)	2,546(3)
Sn(3)-C(37)	2,156(4)	As-O(2)	1,688(2)	Sn(3)-O(4)#1	2,150(2)
Sn(3)-C(43)	2,166(4)	Sn(2)-O(2)	2,088(2)		

Bindungswinkel					
O(6)-C(49)-N	125,1(4)	O(4)-As-O(1)	107,39(12)	O(3)-Sn(3)-O(4)#1	162,44(8)
C(49)-N-C(51)	120,4(4)	O(3)-As-O(1)	111,56(13)	O(5)-Sn(3)-O(4)#1	84,38(9)
C(49)-N-C(50)	122,1(4)	O(2)-As-O(1)	104,12(12)	O(3)-Sn(3)-C(37)	93,61(12)
C(51)-N-C(50)	117,4(4)	O(1)-Sn(1)-C(13)	108,81(13)	O(5)-Sn(3)-C(37)	93,78(12)
As-O(1)-Sn(1)	131,20(13)	O(1)-Sn(1)-C(1)	98,89(12)	O(4)#1-Sn(3)-C(37)	97,35(11)
As-O(2)-Sn(2)	126,69(13)	O(1)-Sn(1)-C(7)	110,69(13)	O(3)-Sn(3)-O(5)#1	84,27(10)
As-O(3)-Sn(3)	125,44(12)	O(2)-Sn(2)-C(19)	102,84(13)	O(5)-Sn(3)-O(5)#1	72,61(11)
As-O(4)-Sn(3)#1	124,46(12)	O(2)-Sn(2)-C(31)	98,24(11)	O(4)#1-Sn(3)-O(5)#1	81,85(9)
Sn(3)-O(5)-Sn(3)#1	107,39(11)	O(2)-Sn(2)-O(6)	176,26(10)	C(37)-Sn(3)-O(5)#1	166,39(11)
C(49)-O(6)-Sn(2)	130,1(3)	C(19)-Sn(2)-O(6)	80,89(13)	O(3)-Sn(3)-C(43)	96,29(11)
O(4)-As-O(3)	114,43(12)	C(31)-Sn(2)-O(6)	79,89(11)	O(5)-Sn(3)-C(43)	164,61(13)
O(4)-As-O(2)	111,41(12)	C(25)-Sn(2)-O(6)	84,21(12)	O(4)#1-Sn(3)-C(43)	94,90(12)
O(3)-As-O(2)	107,46(11)	O(3)-Sn(3)-O(5)	81,24(8)	O(5)#1-Sn(3)-C(43)	92,05(13)

6.8 [(Ph₃Sn)₂SeO₃ · CHCl₃] (8a)

8a kristallisiert aus Chloroform in Form farbloser, kompakter Stäbchen.

Summenformel		C ₃₇ H ₃₁ Cl ₃ O ₃ SeSn ₂
Molekulargewicht [g/mol]		946,31
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		C2/c
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]	26,081(2); 12,4187(7); 26,619(2)
	α;β;γ; [°]	90; 114,36(1); 90
	V [Å ³]	7854(1)
Formeleinheiten		8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]		1,601
Messtemperatur [K]		220
Kristallgröße [mm]		30 × 12 × 06
Messbereich 2θ [°]		2,17 - 25,99
Gemessene Reflexe		29957
Unabhängige Reflexe		7620
Unabhängige Reflexe F ₀ > 4σ(F ₀)		5573
Anzahl der verfeinerten Parameter		415
μ(Mo-Kα) [mm ⁻¹]		2,435
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]		4,653; -1,195
R _{int}		0,0705
R1 / wR2 (I > 2σ(I))		0,0633 / 0,2038
R1 / wR2 (alle Daten)		0,0855 / 0,2212

Lageparameter (·10⁴) und Koeffizienten U_{eq} [Å² · 10⁴]:

Atom	x	y	z	U _{eq}	Atom	x	y	z	U _{eq}
Sn(1)	3804(1)	5028(1)	4244(1)	35(1)	C(15)	4552(5)	4893(9)	3024(4)	51(3)
Sn(2)	2541(1)	7371(1)	2419(1)	32(1)	C(16)	4963(4)	5682(9)	3212(4)	50(2)
Se	2571(1)	4975(1)	3165(1)	30(1)	C(17)	5031(4)	6288(9)	3664(4)	52(2)
Cl(1)	4696(2)	9643(4)	1711(2)	88(1)	C(18)	4692(4)	6095(8)	3949(4)	44(2)
Cl(2)	3483(2)	9736(4)	1217(2)	105(1)	C(19)	3155(4)	8317(7)	3050(4)	37(2)
Cl(3)	4093(3)	7971(4)	1962(3)	127(2)	C(20)	3011(4)	9129(8)	3318(4)	54(3)
O(1)	2950(3)	5163(6)	3863(3)	46(2)	C(21)	3426(6)	9747(10)	3740(6)	77(4)
O(2)	2872(3)	5888(5)	2913(3)	47(2)	C(22)	3998(6)	9533(9)	3873(5)	75(4)
O(3)	2870(2)	3827(5)	3083(3)	40(2)	C(23)	4141(4)	8723(9)	3609(5)	61(3)
C(1)	3957(4)	3462(7)	4619(4)	41(2)	C(24)	3747(4)	8113(9)	3209(4)	47(2)
C(2)	4407(4)	2842(8)	4611(4)	48(2)	C(25)	2779(4)	6728(7)	1798(4)	37(2)
C(3)	4534(6)	1859(9)	4891(5)	75(4)	C(26)	2554(5)	7115(9)	1263(4)	52(2)
C(4)	4216(6)	1502(9)	5173(5)	68(4)	C(27)	2754(7)	6681(12)	879(6)	81(4)
C(5)	3786(6)	2111(11)	5174(5)	73(4)	C(28)	3134(6)	5891(12)	1015(6)	81(4)
C(6)	3660(5)	3091(9)	4900(4)	57(3)	C(29)	3351(5)	5489(10)	1549(6)	68(3)
C(7)	3969(4)	6254(7)	4854(4)	39(2)	C(30)	3173(4)	5893(8)	1934(4)	47(2)
C(8)	3850(5)	7325(8)	4703(4)	52(2)	C(31)	1739(4)	7160(7)	2449(5)	52(3)
C(9)	3968(5)	8134(10)	5102(6)	67(3)	C(32)	1279(4)	6920(10)	1977(8)	92(6)
C(10)	4206(5)	7846(11)	5658(5)	70(4)	C(33)	736(7)	6803(17)	1971(15)	173(14)
C(11)	4323(5)	6797(12)	5813(4)	65(3)	C(34)	741(15)	6990(20)	2520(30)	260(30)
C(12)	4205(4)	5994(9)	5418(4)	50(2)	C(35)	1199(13)	7270(17)	2959(15)	165(15)
C(13)	4266(4)	5305(7)	3755(4)	35(2)	C(36)	1672(8)	7310(12)	2917(9)	100(6)
C(14)	4201(4)	4706(8)	3293(4)	43(2)	C(37)	4102(6)	9310(12)	1828(7)	83(4)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen					
Sn(1)-O(1)	2,037(7)	Sn(2)-O(2)	2,219(6)	Sn(2)-O(3)	2,241(6)
Sn(1)-C(1)	2,148(9)	Sn(2)-C(25)	2,146(9)	Se-O(1)	1,721(7)
Sn(1)-C(7)	2,136(9)	Sn(2)-C(31)	2,142(9)	Se-O(3)	1,683(6)
Sn(1)-C(13)	2,134(9)	Sn(2)-C(19)	2,131(8)	Se-O(2)	1,670(6)

Bindungswinkel					
C(19)-Sn(2)-O(2)	90,5(3)	O(2)-Sn(2)-O(3)#1	174,8(2)	O(2)-Se-O(1)	100,7(3)
C(31)-Sn(2)-O(2)	91,4(3)	O(1)-Sn(1)-C(13)	117,4(3)	O(3)-Se-O(1)	99,5(3)
C(25)-Sn(2)-O(2)	88,9(3)	O(1)-Sn(1)-C(7)	99,0(3)	Se-O(3)-Sn(2)#2	128,9(3)
C(19)-Sn(2)-O(3)#1	92,5(3)	O(1)-Sn(1)-C(1)	105,2(3)	Se-O(1)-Sn(1)	123,3(3)
C(31)-Sn(2)-O(3)#1	83,5(3)	O(2)-Se-O(3)	101,7(3)	Se-O(2)-Sn(2)	132,0(3)
C(25)-Sn(2)-O(3)#1	93,4(3)				

6.9 [(Ph₃Sn)₂SeO₃ · DMF] (8b)
8b kristallisiert aus DMF in Form farbloser Quader.

Summenformel		C ₃₉ H ₃₇ NO ₄ SeSn ₂
Molekulargewicht [g/mol]		900,04
Kristallsystem		tetragonal
Raumgruppe		I4 ₁ cd
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]	27,783(2); 27,783(2); 20,706 (1)
	α;β;γ; [°]	90; 90; 90
	V [Å ³]	15983(2)
Formeleinheiten		16
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]		1,496
Messtemperatur [K]		220
Kristallgröße [mm]		60 × 60 × 22
Messbereich 2θ [°]		2,07 - 25,96
Gemessene Reflexe		59791
Unabhängige Reflexe		7744
Unabhängige Reflexe F ₀ > 4σ(F ₀)		6816
Anzahl der verfeinerten Parameter		400
μ(Mo-Kα) [mm ⁻¹]		2,197
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]		2,302; -0,467
R _{int}		0,0887
R1 / wR2 (I > 2σ(I))		0,0440 / 0,1135
R1 / wR2 (alle Daten)		0,0525 / 0,1179
Flack-Parameter		-0,0103

Lageparameter (·10⁴) und Koeffizienten U_{eq} [Å² ·10⁴]:

Atom	x	y	z	U _{eq}	Atom	x	y	z	U _{eq}
C(1)	7128(3)	2352(3)	2519(4)	47(2)	C(25)	5411(2)	1862(2)	2691(3)	61(2)
C(2)	6940(6)	2015(4)	2103(7)	108(5)	C(26)	5573(5)	1393(3)	2608(5)	179(11)
C(3)	7125(9)	1573(6)	2039(9)	142(7)	C(27)	5717(6)	1236(3)	2000(6)	330(30)
C(4)	7510(7)	1427(4)	2338(7)	110(5)	C(28)	5700(5)	1548(3)	1476(4)	184(11)
C(5)	7718(5)	1742(5)	2783(9)	107(5)	C(29)	5538(3)	2018(3)	1560(3)	88(4)
C(6)	7515(4)	2194(4)	2872(6)	81(3)	C(30)	5394(3)	2175(2)	2167(3)	76(3)
C(7)	6172(3)	3244(3)	2149(4)	46(2)	C(31)	4884(3)	2750(2)	3749(4)	74(3)
C(8)	5785(3)	3437(3)	2474(4)	57(2)	C(32)	4516(3)	2945(4)	3377(4)	120(6)
C(9)	5373(3)	3580(4)	2160(6)	75(3)	C(33)	4394(4)	3428(4)	3443(7)	206(15)
C(10)	5344(4)	3512(5)	1485(6)	89(4)	C(34)	4639(5)	3715(3)	3882(10)	390(40)
C(11)	5714(3)	3312(5)	1157(5)	81(3)	C(35)	5007(5)	3520(4)	4255(10)	410(40)
C(12)	6129(3)	3181(4)	1477(4)	61(2)	C(36)	5129(3)	3038(4)	4188(6)	193(14)
C(13)	7179(3)	3520(3)	3303(3)	43(2)	C(37)	4264(4)	1685(5)	2645(8)	95(4)
C(14)	7340(3)	3358(3)	3898(4)	58(2)	C(38)	3769(11)	1218(7)	1953(16)	310(30)
C(15)	7271(3)	3992(3)	3127(4)	56(2)	C(39)	3417(6)	1681(16)	2953(15)	320(30)
C(16)	7528(4)	4288(3)	3547(5)	70(3)	N	3846(5)	1496(5)	2501(8)	155(7)
C(17)	7712(4)	4117(4)	4127(5)	71(3)	O(1)	6335(2)	2783(2)	3432(2)	43(1)
C(18)	7601(4)	3674(4)	4299(4)	73(3)	O(2)	5802(2)	2162(2)	4072(3)	55(1)
C(19)	4940(3)	1469(3)	4225(6)	68(2)	O(3)	6704(2)	2284(2)	4360(2)	46(1)
C(20)	4462(4)	1317(4)	4323(6)	75(3)	O(4)	4369(3)	1922(4)	3106(4)	97(3)
C(21)	4376(5)	918(5)	4711(8)	105(4)	Se	6351(1)	2216(1)	3715(1)	41(1)
C(22)	4740(6)	672(5)	5039(8)	115(5)	Sn(1)	6815(1)	3045(1)	2649(1)	35(1)
C(23)	5172(5)	821(5)	4953(8)	116(5)	Sn(2)	5135(1)	2049(1)	3601(1)	50(1)
C(24)	5299(4)	1214(4)	4571(6)	88(4)					

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
Sn(1)-C(1)	2,130(7)	N-C(39)	1,60(4)
Sn(1)-C(7)	2,138(7)	Se-O(1)	1,682(5)
Sn(1)-C(13)	2,143(7)	Sn(1)-O(1)	2,222(5)
Sn(2)-C(19)	2,136(10)	Se-O(2)	1,701(6)
Sn(2)-C(25)	2,100(6)	Sn(2)-O(2)	2,119(5)
Sn(2)-C(31)	2,093(6)	Se-O(3)	1,666(5)
O(4)-C(37)	1,197(17)	Sn(1)-O(3) #1	2,204(5)
N-C(37)	1,309(14)	Sn(2)-O(4)	2,387(7)
N-C(38)	1,39(3)		

Bindungswinkel			
O(4)-C(37)-N	128,3(16)	C(1)-Sn(1)-O(1)	92,4(2)
C(37)-N-C(38)	123(2)	C(7)-Sn(1)-O(1)	86,3(2)
C(37)-N-C(39)	113,4(19)	C(13)-Sn(1)-O(1)	91,4(2)
C(38)-N-C(39)	122,8(17)	O(3)#2-Sn(1)-O(1)	178,9(2)
Se-O(1)-Sn(1)	123,0(3)	C(31)-Sn(2)-O(2)	94,9(3)
Se-O(2)-Sn(2)	126,7(3)	C(25)-Sn(2)-O(2)	97,5(3)
Se-O(3)-Sn(1)#1	135,5(3)	C(31)-Sn(2)-O(4)	84,4(3)
C(37)-O(4)-Sn(2)	129,9(8)	C(25)-Sn(2)-O(4)	84,5(3)
O(3)-Se-O(1)	100,9(3)	O(2)-Sn(2)-O(4)	178,0(2)
O(3)-Se-O(2)	100,9(3)	C(19)-Sn(2)-O(4)	85,6(4)
O(1)-Se-O(2)	102,1(3)		

6.10 *trans*-[(Ph₃SnO)₄Te(OH)₂] (9a**)**
9a kristallisiert aus Dichlormethan in Form farbloser Prismen.

Summenformel		C ₇₂ H ₆₂ O ₆ Sn ₄ Te
Molekulargewicht [g/mol]		1625,72
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		P $\bar{1}$
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]	9,966(2); 13,654(3); 13,682(3)
	α ; β ; γ ; [°]	71,15(2); 71,48(2); 74,81(3)
	V [Å ³]	1782,7(7)
Formeleinheiten		2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]		1,642
Messtemperatur [K]		220
Kristallgröße [mm]		38 × 23 × 19
Messbereich 2 θ [°]		2,37 - 26,00
Gemessene Reflexe		10349
Unabhängige Reflexe		5909
Unabhängige Reflexe F _O > 4 σ (F _O)		5009
Anzahl der verfeinerten Parameter		380
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]		1,986
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]		0,559; -1,071
R _{int}		0,0270
R1 / wR2 (I > 2 σ (I))		0,0245 / 0,0582
R1 / wR2 (alle Daten)		0,0328 / 0,0604

Lageparameter ($\cdot 10^4$) und Koeffizienten U_{eq} [Å² · 10⁴]:

Atom	x	y	z	U _{eq}	Atom	x	y	z	U _{eq}
C(1)	1531(3)	827(2)	1496(2)	40(1)	C(22)	2824(7)	3578(4)	4635(6)	91(2)
C(2)	1274(4)	1859(3)	1557(3)	52(1)	C(23)	2855(6)	3330(4)	3742(5)	88(2)
C(3)	2124(5)	2560(3)	845(3)	63(1)	C(24)	1631(5)	3097(4)	3661(4)	69(1)
C(4)	3257(5)	2244(3)	56(3)	63(1)	C(25)	-3352(4)	2754(2)	5591(2)	42(1)
C(5)	3509(5)	1237(4)	-31(3)	70(1)	C(26)	-3978(4)	3723(3)	5838(3)	56(1)
C(6)	2652(4)	527(3)	680(3)	58(1)	C(27)	-5263(5)	3842(3)	6610(3)	66(1)
C(7)	848(4)	-1658(3)	1964(3)	51(1)	C(28)	-5943(5)	3002(4)	7138(3)	66(1)
C(8)	2197(5)	-2306(3)	2008(3)	66(1)	C(29)	-5358(5)	2044(3)	6904(3)	66(1)
C(9)	2600(7)	-3225(4)	1667(4)	93(2)	C(30)	-4073(4)	1916(3)	6135(3)	56(1)
C(10)	1658(10)	-3465(5)	1243(6)	117(3)	C(31)	-1930(4)	3544(2)	2879(3)	42(1)
C(11)	376(10)	-2813(6)	1165(5)	116(2)	C(32)	-1300(5)	4412(3)	2243(3)	56(1)
C(12)	-43(6)	-1920(4)	1536(4)	75(1)	C(33)	-1682(6)	4984(3)	1298(3)	70(1)
C(13)	-2054(4)	356(3)	2502(3)	43(1)	C(34)	-2661(7)	4721(3)	995(3)	76(2)
C(14)	-3186(4)	251(3)	3406(3)	60(1)	C(35)	-3292(7)	3866(4)	1600(4)	80(1)
C(15)	-4590(5)	624(4)	3336(4)	73(1)	C(36)	-2917(5)	3283(3)	2540(3)	64(1)
C(16)	-4893(5)	1082(4)	2364(4)	69(1)	Sn(1)	149(1)	-251(1)	2512(1)	37(1)
C(17)	-3787(5)	1215(4)	1466(4)	74(1)	Sn(2)	-1434(1)	2651(1)	4356(1)	38(1)
C(18)	-2378(5)	853(3)	1527(3)	62(1)	O(1)	414(2)	-795(2)	3991(2)	38(1)
C(19)	384(4)	3099(2)	4467(3)	48(1)	O(2)	-840(2)	1215(2)	4079(2)	37(1)
C(20)	369(6)	3370(4)	5364(4)	72(1)	O(3)	1871(2)	411(2)	4353(2)	43(1)
C(21)	1583(8)	3613(5)	5442(5)	97(2)	Te	0	0	5000	29(1)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
Sn(1)-C(1)	2,127(3)	Sn(1)-O(1)	1,995(2)
Sn(1)-C(7)	2,153(4)	Sn(2)-O(2)	2,017(2)
Sn(1)-C(13)	2,136(4)	Te-O(1)	1,905(2)
Sn(2)-C(19)	2,120(4)	Te-O(2)	1,905(2)
Sn(2)-C(25)	2,119(3)	Te-O(3)	1,937(2)
Sn(2)-C(31)	2,131(3)		

Bindungswinkel					
O(1)-Sn(1)-C(1)	112,79(12)	O(2)-Sn(2)-C(25)	111,76(11)	O(1)-Te-O(2)	91,35(9)
O(1)-Sn(1)-C(7)	101,64(11)	O(2)-Sn(2)-C(31)	111,76(11)	O(2)-Te-O(3)	90,64(10)
O(1)-Sn(1)-C(13)	112,16(11)	Te-O(1)-Sn(1)	126,55(10)	O(1)-Te-O(3)	89,38(10)
O(2)-Sn(2)-C(19)	108,82(11)	Te-O(2)-Sn(2)	123,57(11)		

6.11 *cis*-[(Ph₃SnO)₄Te(OH)₂ · 3 H₂O] (9b)

2 kristallisiert aus einem Wasser-Dichlormethan-Gemisch in Form farbloser Quader.

Summenformel	C ₇₂ H ₆₈ O ₉ Sn ₄ Te
Molekulargewicht [g/mol]	1679,77
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]
	13,785(3); 14,073(3); 18,992(4)
	α ; β ; γ ; [°]
	96,90(3); 90,49(3); 108,66(3)
	V [Å ³]
	3461(1)
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,610
Messtemperatur [K]	220
Kristallgröße [mm]	34 × 34 × 26
Messbereich 2 θ [°]	2,04 - 26,01
Gemessene Reflexe	25811
Unabhängige Reflexe	12453
Unabhängige Reflexe F _O > 4 σ (F _O)	8567
Anzahl der verfeinerten Parameter	783
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	1,893
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]	3,004; -2,076
R _{int}	0,0626
R1 / wR2 (I > 2 σ (I))	0,0608 / 0,1551
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0900 / 0,1779

Lageparameter ($\cdot 10^4$) und Koeffizienten U_{eq} [Å² · 10⁴]:

Atom	x	y	z	U _{eq}	Atom	x	y	z	U _{eq}
C(1)	10190(6)	56(6)	2558(5)	39(2)	C(44)	8071(7)	484(8)	4384(5)	48(2)
C(2)	9798(7)	-460(7)	3119(5)	45(2)	C(45)	8682(8)	276(9)	4912(5)	59(3)
C(3)	9844(7)	-1441(7)	3175(6)	52(2)	C(46)	8581(8)	-698(9)	5000(6)	59(3)
C(4)	10301(9)	-1890(8)	2643(6)	57(3)	C(47)	7898(9)	-1489(9)	4576(7)	68(3)
C(5)	10686(9)	-1371(9)	2082(6)	63(3)	C(48)	7295(8)	-1305(8)	4041(5)	50(2)
C(6)	10646(8)	-424(7)	2028(5)	48(2)	C(49)	6596(7)	-759(6)	2093(5)	43(2)
C(7)	10155(7)	1737(7)	1349(5)	43(2)	C(50)	5775(8)	-1050(8)	1577(5)	56(3)
C(8)	9361(10)	1123(9)	865(5)	67(3)	C(51)	5856(10)	-1562(10)	915(6)	70(3)
C(9)	9422(11)	1262(10)	139(6)	75(3)	C(52)	6693(12)	-1767(9)	759(6)	78(4)
C(10)	10243(11)	1955(12)	-94(6)	77(4)	C(53)	7537(10)	-1499(9)	1263(7)	73(4)
C(11)	11001(10)	2593(11)	375(7)	75(4)	C(54)	7454(7)	-1003(7)	1919(5)	50(2)
C(12)	10948(8)	2476(9)	1105(6)	62(3)	C(55)	6432(11)	5097(8)	3101(6)	64(3)
C(13)	11297(7)	2602(7)	3137(5)	43(2)	C(56)	6937(14)	6072(8)	2937(7)	86(4)
C(14)	11477(9)	3629(8)	3241(8)	74(4)	C(57)	6420(20)	6601(11)	2597(9)	123(8)
C(15)	12321(10)	4279(9)	3665(8)	87(4)	C(58)	5380(20)	6154(17)	2424(10)	151(11)
C(16)	12993(9)	3901(10)	3955(7)	75(4)	C(59)	4894(16)	5188(14)	2580(9)	114(6)
C(17)	12841(8)	2877(9)	3861(6)	62(3)	C(60)	5400(11)	4664(10)	2913(7)	77(4)
C(18)	11987(7)	2209(8)	3452(5)	49(2)	C(61)	8756(9)	5348(7)	3918(6)	57(3)
C(19)	8126(8)	4046(7)	1184(5)	43(2)	C(62)	8822(12)	5955(10)	4576(7)	87(4)
C(20)	8005(10)	4951(8)	1450(6)	65(3)	C(63)	9719(18)	6685(12)	4832(9)	114(7)
C(21)	8814(13)	5857(8)	1419(8)	83(4)	C(64)	10592(15)	6762(13)	4428(12)	119(8)
C(22)	9720(12)	5848(10)	1148(8)	84(4)	C(65)	10530(12)	6191(10)	3790(12)	107(6)
C(23)	9819(11)	4933(10)	903(7)	81(4)	C(66)	9566(10)	5470(8)	3522(8)	73(4)
C(24)	9033(9)	4027(8)	909(6)	58(3)	C(67)	6451(8)	3566(7)	4430(4)	44(2)
C(25)	6888(7)	1776(7)	207(5)	44(2)	C(68)	5628(8)	3837(8)	4663(6)	56(3)
C(26)	6550(10)	731(9)	88(6)	69(3)	C(69)	5131(10)	3462(10)	5240(7)	73(3)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(27)	6493(11)	188(10)	-587(7)	83(4)	C(70)	5427(10)	2776(10)	5578(6)	70(3)
C(28)	6762(10)	718(11)	-1147(6)	72(4)	C(71)	6216(11)	2468(11)	5338(6)	79(4)
C(29)	7117(10)	1743(11)	-1072(6)	74(4)	C(72)	6737(11)	2851(10)	4767(6)	74(4)
C(30)	7179(9)	2290(9)	-393(5)	63(3)	O(1)	8693(4)	1312(4)	2804(3)	39(1)
C(31)	5456(7)	2477(7)	1542(5)	43(2)	O(2)	7564(4)	1828(4)	1822(3)	37(1)
C(32)	5058(7)	1985(7)	2117(5)	48(2)	O(3)	6903(4)	1483(4)	3182(3)	38(1)
C(33)	4049(8)	1838(10)	2294(6)	63(3)	O(4)	7436(4)	3352(4)	2746(3)	35(1)
C(34)	3455(8)	2238(10)	1875(6)	67(3)	O(5)	8581(5)	2928(4)	3748(3)	43(2)
C(35)	3846(9)	2733(10)	1317(6)	66(3)	O(6)	9342(4)	3204(4)	2472(3)	40(1)
C(36)	4836(8)	2861(8)	1132(5)	53(3)	O(7)	12406(18)	6203(13)	2409(11)	211(9)
C(37)	4912(7)	-285(7)	3358(5)	45(2)	O(8)	12780(6)	5286(6)	1244(5)	78(3)
C(38)	4655(9)	396(9)	3838(7)	69(3)	O(9)	13868(18)	4760(11)	-103(8)	211(13)
C(39)	3642(10)	292(11)	3983(8)	80(4)	Sn(1)	10098(1)	1525(1)	2448(1)	37(1)
C(40)	2879(9)	-524(11)	3619(7)	74(4)	Sn(2)	6962(1)	2604(1)	1225(1)	39(1)
C(41)	3107(9)	-1215(12)	3148(6)	79(4)	Sn(3)	6476(1)	-32(1)	3125(1)	36(1)
C(42)	4120(8)	-1115(9)	3008(5)	60(3)	Sn(4)	7294(1)	4294(1)	3582(1)	45(1)
C(43)	7386(7)	-321(7)	3940(5)	42(2)	Te	8046(1)	2315(1)	2780(1)	31(1)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
Sn(1)-C(1)	2,146(8)	Sn(4)-C(67)	2,158(10)
Sn(1)-C(7)	2,142(9)	Te-O(1)	1,899(5)
Sn(1)-C(13)	2,150(9)	Sn(1)-O(1)	2,000(6)
Sn(2)-C(19)	2,159(9)	Te-O(2)	1,900(5)
Sn(2)-C(25)	2,117(8)	Sn(2)-O(2)	2,007(5)
Sn(2)-C(31)	2,124(9)	Te-O(3)	1,867(6)
Sn(3)-C(37)	2,129(9)	Sn(3)-O(3)	2,011(6)
Sn(3)-C(43)	2,139(8)	Te-O(4)	1,910(5)
Sn(3)-C(49)	2,133(9)	Sn(4)-O(4)	1,996(5)
Sn(4)-C(55)	2,148(11)	Te-O(5)	1,964(5)
Sn(4)-C(61)	2,123(11)	Te-O(6)	1,966(6)

Bindungswinkel					
Te-O(1)-Sn(1)	120,9(3)	O(3)-Sn(3)-C(49)	113,2(3)	O(2)-Te-O(4)	88,4(2)
Te-O(2)-Sn(2)	122,4(3)	O(3)-Sn(3)-C(43)	105,4(3)	O(3)-Te-O(5)	87,8(3)
Te-O(3)-Sn(3)	126,4(3)	O(4)-Sn(4)-C(61)	109,5(4)	O(1)-Te-O(5)	91,5(2)
Te-O(4)-Sn(4)	125,0(3)	O(4)-Sn(4)-C(55)	100,7(3)	O(2)-Te-O(5)	175,4(3)
O(1)-Sn(1)-C(7)	111,9(3)	O(4)-Sn(4)-C(67)	114,9(3)	O(4)-Te-O(5)	88,4(2)
O(1)-Sn(1)-C(1)	97,7(3)	O(3)-Te-O(1)	89,4(3)	O(3)-Te-O(6)	172,8(2)
O(1)-Sn(1)-C(13)	113,8(3)	O(3)-Te-O(2)	95,6(3)	O(1)-Te-O(6)	87,7(2)
O(2)-Sn(2)-C(25)	101,0(3)	O(1)-Te-O(2)	91,6(2)	O(2)-Te-O(6)	91,1(3)
O(2)-Sn(2)-C(31)	109,2(3)	O(3)-Te-O(4)	92,4(2)	O(4)-Te-O(6)	90,4(2)
O(2)-Sn(2)-C(19)	106,8(3)	O(1)-Te-O(4)	178,1(3)	O(5)-Te-O(6)	85,7(3)
O(3)-Sn(3)-C(37)	97,4(3)				

6.12 *trans*-[(Ph₃SnO)₂Te(OMe)₄] (10)

10 kristallisiert aus Methanol in Form farbloser Kristallplättchen.

Summenformel		C ₄₀ H ₄₂ O ₆ Sn ₂ Te
Molekulargewicht [g/mol]		983,72
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		P $\bar{1}$
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]	10,128(1); 14,224(2); 16,181(2)
	α ; β ; γ ; [°]	100,44(1); 107,92(1); 110,66(1)
	V [Å ³]	1962,2(4)
Formeleinheiten		2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]		1,665
Messtemperatur [K]		220
Kristallgröße [mm]		34 × 34 × 22
Messbereich 2 θ [°]		2,20 - 25,92
Gemessene Reflexe		15026
Unabhängige Reflexe		6983
Unabhängige Reflexe F _O > 4 σ (F _O)		6117
Anzahl der verfeinerten Parameter		445
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]		2,045
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]		1,212; -1,301
R _{int}		0,0344
R1 / wR2 (I > 2 σ (I))		0,0334 / 0,0930
R1 / wR2 (alle Daten)		0,0396 / 0,1089

Lageparameter ($\cdot 10^4$) und Koeffizienten U_{eq} [Å² · 10⁴]:

Atom	x	y	z	U _{eq}	Atom	x	y	z	U _{eq}
C(1)	4487(5)	1985(4)	-4692(3)	36(1)	C(26)	403(6)	3364(4)	-348(3)	43(1)
C(2)	5568(9)	1604(7)	-4540(5)	77(2)	C(27)	2149(5)	3631(3)	2137(3)	29(1)
C(3)	6181(12)	1437(9)	-5178(6)	110(4)	C(28)	2192(5)	4624(4)	2143(3)	39(1)
C(4)	5694(8)	1652(6)	-5985(5)	65(2)	C(29)	2189(6)	5287(4)	2882(4)	48(1)
C(5)	4618(7)	2031(5)	-6144(4)	48(1)	C(30)	2110(6)	4955(5)	3626(3)	50(1)
C(6)	4027(6)	2216(5)	-5500(4)	47(1)	C(31)	2013(6)	3964(5)	3622(3)	46(1)
C(7)	4869(5)	2400(4)	-2355(3)	36(1)	C(32)	2024(5)	3301(4)	2881(3)	38(1)
C(8)	5150(6)	1549(5)	-2183(4)	52(1)	C(33)	4595(5)	2681(4)	1423(3)	39(1)
C(9)	5935(7)	1605(6)	-1293(5)	67(2)	C(34)	4783(6)	1771(5)	1519(4)	45(1)
C(10)	6453(7)	2517(7)	-573(4)	73(2)	C(35)	6253(7)	1803(6)	1774(4)	58(2)
C(11)	6187(7)	3356(6)	-723(4)	62(2)	C(36)	7510(6)	2708(6)	1940(4)	60(2)
C(12)	5395(6)	3303(5)	-1621(3)	47(1)	C(37)	7333(6)	3603(6)	1851(4)	65(2)
C(13)	2714(6)	3434(4)	-3838(3)	38(1)	C(38)	5880(6)	3595(4)	1590(4)	49(1)
C(14)	1196(7)	3226(5)	-3999(4)	53(1)	C(39)	1371(7)	-517(4)	1629(3)	46(1)
C(15)	676(8)	3995(6)	-4118(4)	62(2)	C(40)	2287(8)	95(5)	-802(5)	61(2)
C(16)	1654(9)	4976(5)	-4070(4)	66(2)	O(1)	1716(4)	917(3)	-3905(2)	43(1)
C(17)	3165(9)	5200(5)	-3918(4)	66(2)	O(2)	1332(4)	-475(3)	-5403(2)	50(1)
C(18)	3690(7)	4432(5)	-3800(4)	54(1)	O(3)	469(4)	1125(3)	-5541(2)	42(1)
C(19)	1237(7)	-600(5)	-6322(4)	55(1)	O(4)	889(4)	1252(2)	1007(2)	36(1)
C(20)	-701(7)	1254(6)	-6204(4)	63(2)	O(5)	1630(4)	665(2)	-371(2)	35(1)
C(21)	1622(5)	3077(4)	-156(3)	34(1)	O(6)	1214(4)	-599(3)	698(2)	39(1)
C(22)	2327(6)	3068(4)	-771(4)	42(1)	Sn(1)	3512(1)	2248(1)	-3726(1)	33(1)
C(23)	1790(7)	3294(6)	-1571(4)	58(2)	Sn(2)	2361(1)	2667(1)	1047(1)	29(1)
C(24)	571(7)	3561(5)	-1755(4)	53(1)	Te(1)	0	0	-5000	35(1)
C(25)	-122(7)	3597(5)	-1150(4)	57(2)	Te(2)	0	0	0	30(1)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
Sn(1)-C(1)	2,135(5)	Te(1)-O(2)	1,930(3)
Sn(1)-C(7)	2,143(4)	Te(1)-O(3)	1,945(4)
Sn(1)-C(13)	2,125(4)	Te(2)-O(4)	1,884(3)
Sn(1)-O(1)	2,006(4)	Te(2)-O(5)	1,922(3)
Sn(2)-C(21)	2,124(4)	Te(2)-O(6)	1,935(3)
Sn(2)-C(27)	2,145(4)	O(2)-C(19)	1,435(6)
Sn(2)-C(33)	2,147(4)	O(3)-C(20)	1,425(6)
Sn(2)-O(4)	2,014(3)	O(5)-C(40)	1,432(6)
Te(1)-O(1)	1,879(3)	O(6)-C(39)	1,442(6)

Bindungswinkel			
Te(1)-O(1)-Sn(1)	128,08(19)	O(4)-Sn(2)-C(21)	114,39(16)
C(19)-O(2)-Te(1)	120,7(3)	O(4)-Sn(2)-C(27)	96,95(15)
C(20)-O(3)-Te(1)	122,4(4)	O(4)-Sn(2)-C(33)	107,37(17)
Te(2)-O(4)-Sn(2)	123,16(16)	O(1)-Te(1)-O(2)	88,63(15)
C(40)-O(5)-Te(2)	123,3(3)	O(1)-Te(1)-O(3)	89,00(15)
C(39)-O(6)-Te(2)	119,6(3)	O(2)-Te(1)-O(3)	89,67(16)
O(1)-Sn(1)-C(13)	107,40(17)	O(4)-Te(2)-O(5)	88,29(14)
O(1)-Sn(1)-C(1)	111,33(16)	O(4)-Te(2)-O(6)	91,77(14)
O(1)-Sn(1)-C(7)	94,80(16)	O(5)-Te(2)-O(6)	90,03(14)

6.13 [Ti(OSnPh₃)₄] (**11**)

11 kristallisiert aus Benzol in Form farbloser Kristallstäbchen.

Summenformel		C ₇₂ H ₆₀ O ₄ Sn ₄ Ti
Molekulargewicht [g/mol]		1511,86
Kristallsystem		trigonal
Raumgruppe		R $\bar{3}$
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]	19,385(2); 19,385(2); 29,809(5)
	α ; β ; γ ; [°]	90; 90; 120
	V [Å ³]	9701(2)
Formeleinheiten		6
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]		1,553
Messtemperatur [K]		220
Kristallgröße [mm]		60 × 53 × 18
Messbereich 2 θ [°]		2,05 - 25,86
Gemessene Reflexe		25302
Unabhängige Reflexe		4192
Unabhängige Reflexe F _O > 4 σ (F _O)		3604
Anzahl der verfeinerten Parameter		324
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]		1,688
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]		0,848; -1,060
R _{int}		0,0762
R1 / wR2 (I > 2 σ (I))		0,0299 / 0,0852
R1 / wR2 (alle Daten)		0,0357 / 0,0880

Lageparameter ($\cdot 10^4$) und Koeffizienten U_{eq} [Å² · 10⁴]:

Atom	x	y	z	U _{eq}	Atom	x	y	z	U _{eq}
Sn(1)	0	0	1229(1)	35(1)	C(11)	1190(2)	-2255(2)	2710(2)	59(1)
Sn(2)	-874(1)	-1927(1)	2912(1)	32(1)	C(12)	561(2)	-2192(2)	2896(1)	46(1)
Ti	0	0	2471(1)	29(1)	C(13)	-698(2)	-1750(2)	3617(1)	33(1)
O(1)	0	0	1876(1)	65(1)	C(14)	18(2)	-1131(2)	3784(1)	40(1)
O(2)	941(1)	157(1)	2672(1)	47(1)	C(15)	156(2)	-1027(2)	4234(1)	46(1)
C(1)	1022(2)	-105(2)	1075(1)	51(1)	C(16)	-410(2)	-1538(2)	4538(1)	49(1)
C(2)	1218(3)	-241(2)	656(2)	67(1)	C(17)	-1131(2)	-2155(2)	4382(1)	48(1)
C(3)	1937(3)	-279(3)	593(2)	82(2)	C(18)	-1272(2)	-2255(2)	3924(1)	39(1)
C(4)	2396(3)	-188(3)	952(2)	80(1)	C(19)	-2043(2)	-2831(2)	2738(1)	36(1)
C(5)	2221(3)	-56(3)	1368(2)	83(1)	C(20)	-2658(2)	-2668(2)	2695(1)	52(1)
C(6)	1529(2)	-18(3)	1435(2)	68(1)	C(21)	-3426(2)	-3278(3)	2601(2)	66(1)
C(7)	68(2)	-2048(2)	2626(1)	38(1)	C(22)	-3586(2)	-4042(3)	2548(2)	68(1)
C(8)	220(3)	-1967(3)	2175(1)	69(1)	C(23)	-2984(3)	-4202(3)	2582(2)	96(2)
C(9)	842(3)	-2031(4)	1993(2)	89(2)	C(24)	-2220(2)	-3606(2)	2676(2)	78(1)
C(10)	1325(3)	-2174(3)	2268(2)	68(1)					

Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

Bindungslängen			
Sn(1)-C(1)	2,141(3)	Sn(1)-O(1)	1,927(4)
Sn(2)-C(7)	2,132(3)	Sn(2)-O(2)	1,964(2)
Sn(2)-C(13)	2,130(3)	Ti-O(1)	1,774(4)
Sn(2)-C(19)	2,122(3)	Ti-O(2)	1,795(2)

Bindungswinkel			
O(1)-Sn(1)-C(1)	102,5(1)	O(1)-Ti-O(2)	109,46(8)
O(2)-Sn(2)-C(19)	104,,7(1)	O(2)-Ti-O(2)#1	109,49(8)
O(2)-Sn(2)-C(13)	113,1(1)	Ti-O(1)-Sn(1)	180,0
O(2)-Sn(2)-C(7)	107,3(1)	Ti-O(2)-Sn(2)	136,8(1)

6.14 Ph₃SnOⁱPr (12)

12 kristallisiert aus Benzol in Form farbloser Stäbchen.

Summenformel		C ₂₁ H ₂₂ OSn
Molekulargewicht [g/mol]		409,08
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		P2 ₁ cn
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]	7,3544(16); 15,716(3); 16,286(3)
	α;β;γ; [°]	90; 90; 90
	V [Å ³]	1882,4(6)
Formeleinheiten		4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]		1,443
Messtemperatur [K]		220
Kristallgröße [mm]		24 × 15 × 09
Messbereich 2θ [°]		2,50 - 25,92
Gemessene Reflexe		15171
Unabhängige Reflexe		3617
Unabhängige Reflexe F ₀ > 4σ(F ₀)		2704
Anzahl der verfeinerten Parameter		292
μ(Mo-Kα) [mm ⁻¹]		1,359
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]		0,760; -0,853
R _{int}		0,1053
R1 / wR2 (I > 2σ(I))		0,0360 / 0,0659
R1 / wR2 (alle Daten)		0,0592 / 0,0719
Flack-Parameter		0,0098

Lageparameter (·10⁴) und Koeffizienten U_{eq} [Å² ·10⁴]:

Atom	x	y	z	U _{eq}	Atom	x	y	z	U _{eq}
C(1)	-6138(8)	-2847(3)	-1554(4)	32(1)	C(13)	-6163(7)	-4577(4)	-2997(4)	35(1)
C(2)	-5892(9)	-2809(4)	-713(4)	43(2)	C(14)	-7350(9)	-5147(4)	-2620(5)	51(2)
C(3)	-6878(10)	-2256(4)	-222(5)	52(2)	C(15)	-8323(11)	-5713(5)	-3104(7)	71(2)
C(4)	-8131(10)	-1718(5)	-592(5)	57(2)	C(16)	-8154(12)	-5727(5)	-3934(7)	75(3)
C(5)	-8398(10)	-1732(4)	-1423(5)	53(2)	C(17)	-6979(12)	-5174(5)	-4303(5)	61(2)
C(6)	-7412(8)	-2291(4)	-1898(5)	43(1)	C(18)	-5990(9)	-4600(4)	-3839(4)	43(2)
C(7)	-2544(7)	-4301(3)	-1581(3)	32(1)	C(19)	-1740(9)	-2807(5)	-3278(5)	56(2)
C(8)	-2423(10)	-5181(4)	-1563(4)	42(2)	C(20)	-1463(16)	-2092(7)	-3861(8)	83(3)
C(9)	-1127(10)	-5589(5)	-1076(5)	57(2)	C(21)	-799(16)	-3585(7)	-3545(8)	86(3)
C(10)	45(10)	-5117(5)	-604(4)	49(2)	O	-3600(5)	-2941(3)	-3154(3)	49(1)
C(11)	-54(8)	-4250(5)	-617(4)	48(2)	Sn	-4602(1)	-3694(1)	-2298(1)	31(1)
C(12)	-1352(8)	-3836(4)	-1098(4)	42(1)					

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
Sn-C(1)	2,124(6)	O-C(19)	1,399(8)
Sn-C(7)	2,137(5)	Sn-O	1,972(4)
Sn-C(13)	2,131(6)		

Bindungswinkel					
O-C(19)-C(21)	112,3(7)	C(19)-O-Sn	123,9(4)	C(1)-Sn-C(13)	115,2(2)
O-C(19)-C(20)	109,8(7)	O-Sn-C(1)	103,06(19)	O-Sn-C(7)	112,95(18)
C(21)-C(19)-C(20)	112,0(7)	O-Sn-C(13)	102,4(2)	C(1)-Sn-C(7)	110,2(2)

6.15 [(MeO)₂Ti(acac)₂] (13)
13 kristallisiert aus einem Toluol-Hexan-Gemisch in Form gelber Stäbchen,

Summenformel		C ₁₂ H ₂₀ O ₆ Ti
Molekulargewicht [g/mol]		308,2
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		P $\bar{1}$
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]	7,867(1); 14,662(3); 20,950(4)
	α ; β ; γ ; [°]	99,99(2); 94,40(2); 104,62(2)
	V [Å ³]	2284,5(8)
Formeleinheiten		6
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]		1,344
Messtemperatur [K]		220
Messbereich 2 θ [°]		1,99 - 26,00
Gemessene Reflexe		15445
Unabhängige Reflexe		8272
Unabhängige Reflexe F _O > 4 σ (F _O)		5549
Anzahl der verfeinerten Parameter		514
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]		0,579
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]		0,778; -0,839
R _{int}		0,0902
R1 / wR2 (I > 2 σ (I))		0,0656 / 0,1749
R1 / wR2 (alle Daten)		0,0959 / 0,2030

Lageparameter ($\cdot 10^4$) und Koeffizienten U_{eq} [Å² · 10⁴]:

Atom	x	y	z	U _{eq}	Atom	x	y	z	U _{eq}
Ti(1)	-3544(1)	7364(1)	-2229(1)	39(1)	C(9)	-5218(7)	6957(4)	-814(2)	49(1)
Ti(2)	2311(1)	7622(1)	938(1)	35(1)	C(10)	-3203(8)	8515(5)	-179(3)	69(2)
Ti(3)	6632(1)	7250(1)	4303(1)	32(1)	C(11)	-2435(7)	9096(4)	-2843(3)	62(2)
O(1)	-4420(4)	6540(2)	-3126(2)	44(1)	C(12)	-1537(9)	5838(5)	-2396(4)	80(2)
O(2)	-5735(4)	7848(2)	-2402(2)	42(1)	C(13)	1287(6)	7888(3)	-418(2)	37(1)
O(3)	-5428(5)	6310(2)	-1925(2)	54(1)	C(14)	-567(6)	6421(3)	-163(2)	41(1)
O(4)	-3257(5)	8031(3)	-1306(2)	52(1)	C(15)	1703(7)	8545(4)	-891(3)	56(1)
O(5)	-2243(4)	8403(2)	-2492(2)	48(1)	C(16)	-112(6)	7066(3)	-579(2)	43(1)
O(6)	-1899(4)	6717(3)	-2157(2)	51(1)	C(17)	-2037(7)	5522(4)	-386(3)	58(1)
O(7)	2320(4)	8146(2)	118(1)	36(1)	C(18)	-307(5)	8483(3)	1669(2)	39(1)
O(8)	240(4)	6547(2)	407(2)	42(1)	C(19)	901(5)	7387(3)	2209(2)	35(1)
O(9)	330(4)	8304(2)	1141(2)	43(1)	C(20)	-1404(7)	9192(4)	1687(3)	54(1)
O(10)	1731(4)	7114(2)	1742(2)	41(1)	C(21)	-57(6)	8054(3)	2193(2)	44(1)
O(11)	3898(4)	8736(2)	1341(2)	44(1)	C(22)	1031(7)	6914(4)	2785(3)	53(1)
O(12)	3829(4)	6890(2)	806(2)	47(1)	C(23)	4181(8)	9710(4)	1334(3)	61(1)
O(13)	4142(3)	6392(2)	4190(2)	35(1)	C(24)	5229(8)	6697(5)	1156(4)	76(2)
O(14)	5672(4)	8107(2)	4977(2)	40(1)	C(25)	2683(5)	6538(3)	4363(2)	34(1)
O(15)	8830(3)	8346(2)	4394(2)	38(1)	C(26)	4067(5)	8100(3)	5066(2)	35(1)
O(16)	5614(4)	8001(2)	3686(2)	41(1)	C(27)	1046(6)	5704(4)	4139(3)	48(1)
O(17)	7060(4)	6486(2)	3610(2)	42(1)	C(28)	2590(5)	7383(3)	4753(2)	39(1)
O(18)	7660(4)	6831(2)	4953(2)	39(1)	C(29)	3879(7)	8928(4)	5567(3)	50(1)
C(1)	-5800(6)	6413(3)	-3525(2)	37(1)	C(30)	9265(5)	9038(3)	4091(2)	33(1)
C(2)	-6984(5)	7605(3)	-2871(2)	40(1)	C(31)	6315(5)	8729(3)	3471(2)	32(1)
C(3)	-5968(6)	5696(3)	-4158(2)	42(1)	C(32)	11175(6)	9625(4)	4246(3)	49(1)
C(4)	-7094(6)	6895(4)	-3426(2)	46(1)	C(33)	8107(5)	9260(3)	3650(2)	37(1)
C(5)	-8381(6)	8139(4)	-2811(3)	54(1)	C(34)	5154(6)	9037(3)	2995(2)	43(1)
C(6)	-5932(6)	6263(4)	-1368(2)	45(1)	C(35)	6253(8)	6015(5)	2973(3)	68(2)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(7)	-3954(7)	7788(4)	-802(2)	50(1)	C(36)	8379(7)	7213(5)	5608(3)	59(1)
C(8)	-7400(8)	5380(4)	-1342(3)	64(2)					

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
Ti(1)-O(1)	2,016(4)	O(1)-C(1)	1,272(5)
Ti(1)-O(2)	2,053(3)	O(2)-C(2)	1,269(5)
Ti(1)-O(3)	2,078(3)	O(3)-C(6)	1,270(5)
Ti(1)-O(4)	1,977(4)	O(4)-C(7)	1,290(6)
Ti(1)-O(5)	1,806(3)	O(5)-C(11)	1,384(6)
Ti(1)-O(6)	1,800(3)	O(6)-C(12)	1,406(6)
Ti(2)-O(7)	1,999(3)	O(7)-C(13)	1,272(5)
Ti(2)-O(8)	2,048(4)	O(8)-C(14)	1,268(6)
Ti(2)-O(9)	2,085(3)	O(9)-C(18)	1,264(5)
Ti(2)-O(10)	1,996(3)	O(10)-C(19)	1,280(5)
Ti(2)-O(11)	1,808(3)	O(11)-C(23)	1,390(6)
Ti(2)-O(12)	1,803(3)	O(12)-C(24)	1,391(6)
Ti(3)-O(13)	2,014(3)	O(13)-C(25)	1,288(5)
Ti(3)-O(14)	2,042(3)	O(14)-C(26)	1,288(5)
Ti(3)-O(15)	2,013(3)	O(15)-C(30)	1,277(5)
Ti(3)-O(16)	2,075(3)	O(16)-C(31)	1,247(5)
Ti(3)-O(17)	1,783(3)	O(17)-C(35)	1,411(7)
Ti(3)-O(18)	1,804(3)	O(18)-C(36)	1,404(6)

Bindungswinkel					
O(6)-Ti(1)-O(5)	99,62(15)	O(12)-Ti(2)-O(8)	91,98(15)	O(15)-Ti(3)-O(16)	83,25(12)
O(6)-Ti(1)-O(4)	98,25(15)	O(11)-Ti(2)-O(8)	167,94(14)	O(13)-Ti(3)-O(16)	85,41(12)
O(5)-Ti(1)-O(4)	93,92(16)	O(10)-Ti(2)-O(8)	89,36(14)	O(14)-Ti(3)-O(16)	81,13(13)
O(6)-Ti(1)-O(1)	88,12(14)	O(7)-Ti(2)-O(8)	83,37(13)	C(1)-O(1)-Ti(1)	132,9(3)
O(5)-Ti(1)-O(1)	96,82(15)	O(12)-Ti(2)-O(9)	171,66(14)	C(2)-O(2)-Ti(1)	132,5(3)
O(4)-Ti(1)-O(1)	166,44(14)	O(11)-Ti(2)-O(9)	87,47(14)	C(6)-O(3)-Ti(1)	130,9(4)
O(6)-Ti(1)-O(2)	168,89(16)	O(10)-Ti(2)-O(9)	83,31(12)	C(7)-O(4)-Ti(1)	132,6(4)
O(5)-Ti(1)-O(2)	88,22(13)	O(7)-Ti(2)-O(9)	85,05(12)	C(11)-O(5)-Ti(1)	140,8(3)
O(4)-Ti(1)-O(2)	88,98(14)	O(8)-Ti(2)-O(9)	83,13(13)	C(12)-O(6)-Ti(1)	142,4(4)
O(1)-Ti(1)-O(2)	83,11(13)	O(17)-Ti(3)-O(18)	100,22(15)	C(13)-O(7)-Ti(2)	132,5(3)
O(6)-Ti(1)-O(3)	91,61(16)	O(17)-Ti(3)-O(15)	98,20(13)	C(14)-O(8)-Ti(2)	132,7(3)
O(5)-Ti(1)-O(3)	168,75(14)	O(18)-Ti(3)-O(15)	89,06(13)	C(18)-O(9)-Ti(2)	129,6(3)
O(4)-Ti(1)-O(3)	83,66(15)	O(17)-Ti(3)-O(13)	88,84(13)	C(19)-O(10)-Ti(2)	131,8(3)
O(1)-Ti(1)-O(3)	84,21(14)	O(18)-Ti(3)-O(13)	100,96(13)	C(23)-O(11)-Ti(2)	137,0(3)
O(2)-Ti(1)-O(3)	80,76(14)	O(15)-Ti(3)-O(13)	166,59(12)	C(24)-O(12)-Ti(2)	138,6(4)
O(12)-Ti(2)-O(11)	98,22(15)	O(17)-Ti(3)-O(14)	168,11(15)	C(25)-O(13)-Ti(3)	132,6(3)
O(12)-Ti(2)-O(10)	89,91(13)	O(18)-Ti(3)-O(14)	89,84(14)	C(26)-O(14)-Ti(3)	130,7(3)
O(11)-Ti(2)-O(10)	97,04(15)	O(15)-Ti(3)-O(14)	88,21(12)	C(30)-O(15)-Ti(3)	132,7(3)
O(12)-Ti(2)-O(7)	101,14(13)	O(13)-Ti(3)-O(14)	82,99(12)	C(31)-O(16)-Ti(3)	132,0(3)
O(11)-Ti(2)-O(7)	88,34(14)	O(17)-Ti(3)-O(16)	89,64(15)	C(35)-O(17)-Ti(3)	139,3(3)
O(10)-Ti(2)-O(7)	166,93(12)	O(18)-Ti(3)-O(16)	168,29(14)	C(36)-O(18)-Ti(3)	136,1(3)

6.16 $[(\text{Ph}_3\text{SnO})\text{Ti}(\text{acac})_2]_2\text{O}$ (**14**)

14 kristallisiert aus einem THF-Heptan-Gemisch in Form blassgelber Kristallplättchen.

Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{58}\text{O}_{11}\text{Sn}_2\text{Ti}$
Molekulargewicht [g/mol]	1240,20
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
Zelldimensionen	$a; b; c; [\text{Å}]$
	11,357(2); 12,117(2); 19,364(3)
	$\alpha; \beta; \gamma; [^\circ]$
	90; 93,26(2); 90
	$V [\text{Å}^3]$
	2660,5(7)
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,548
Messtemperatur [K]	220
Kristallgröße [mm]	$30 \times 09 \times 06$
Messbereich $2\theta [^\circ]$	1,98 - 25,95
Gemessene Reflexe	16789
Unabhängige Reflexe	5064
Unabhängige Reflexe $F_0 > 4\sigma(F_0)$	3297
Anzahl der verfeinerten Parameter	323
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	1,276
Maximale Restelektronendichte [$e^- / \text{Å}^3$]	1,899; -0,792
R_{int}	0,0959
$R1 / wR2 (I > 2\sigma(I))$	0,0489 / 0,1098
$R1 / wR2$ (alle Daten)	0,0874 / 0,1314

Lageparameter ($\cdot 10^4$) und Koeffizienten $U_{\text{eq}} [\text{Å}^2 \cdot 10^4]$:

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	3551(7)	13749(5)	557(3)	42(2)	C(19)	4394(10)	10713(7)	3903(4)	70(3)
C(2)	2992(6)	12635(4)	488(3)	29(1)	C(20)	5435(9)	10251(8)	4147(4)	68(3)
C(3)	1816(5)	12485(5)	605(3)	34(1)	C(21)	5910(8)	9425(9)	3804(4)	67(2)
C(4)	1240(6)	11467(5)	549(3)	34(1)	C(22)	5398(6)	9069(6)	3196(3)	50(2)
C(5)	-50(6)	11396(6)	648(4)	50(2)	C(23)	1777(6)	8473(5)	2022(3)	35(1)
C(6)	2786(7)	9515(7)	-1853(3)	53(2)	C(24)	899(6)	8699(5)	1516(3)	39(2)
C(7)	2966(5)	9278(5)	-1095(3)	32(1)	C(25)	-248(6)	8376(6)	1601(4)	45(2)
C(8)	3178(5)	8214(5)	-860(3)	34(1)	C(26)	-536(6)	7802(6)	2179(4)	47(2)
C(9)	3224(5)	7907(5)	-175(3)	30(1)	C(27)	333(7)	7559(5)	2683(3)	46(2)
C(10)	3340(7)	6718(5)	43(4)	44(2)	C(28)	1488(6)	7885(5)	2611(3)	40(2)
C(11)	4706(6)	7517(5)	1735(3)	36(2)	Sn	3605(1)	8893(1)	1948(1)	32(1)
C(12)	4447(6)	6497(5)	2029(3)	42(2)	Ti	3557(1)	10213(1)	341(1)	23(1)
C(13)	5166(8)	5595(6)	1936(4)	55(2)	O(1)	3785(4)	10073(3)	1257(2)	32(1)
C(14)	6125(8)	5695(7)	1571(4)	59(2)	O(2)	1762(3)	10570(3)	419(2)	31(1)
C(15)	6415(7)	6697(7)	1291(3)	52(2)	O(3)	3690(4)	11850(3)	315(2)	29(1)
C(16)	5698(6)	7594(6)	1362(3)	43(2)	O(4)	2904(4)	10108(3)	-693(2)	32(1)
C(17)	4346(6)	9522(5)	2918(3)	35(1)	O(5)	3164(4)	8597(3)	324(2)	32(1)
C(18)	3832(7)	10339(6)	3291(4)	53(2)	O(6)	5000	10000	0	28(1)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
Sn-O(1)	1,977(4)	C(9)-O(5)	1,283(7)
Sn-C(11)	2,138(6)	Ti-O(1)	1,786(4)
Sn-C(17)	2,152(6)	Ti-O(2)	2,098(4)
Sn-C(23)	2,151(7)	Ti-O(3)	1,991(4)
C(4)-O(2)	1,269(7)	Ti-O(4)	2,100(4)
C(2)-O(3)	1,294(7)	Ti-O(5)	2,007(4)
C(7)-O(4)	1,275(7)	Ti-O(6)	1,8192(10)

Bindungswinkel					
O(1)-Sn-C(11)	110,4(2)	O(1)-Ti-O(5)	86,72(16)	O(3)-Ti-O(4)	93,42(15)
O(1)-Sn-C(17)	106,54(19)	O(6)-Ti-O(5)	93,42(13)	O(5)-Ti-O(4)	81,91(15)
C(11)-Sn-C(17)	103,9(2)	O(3)-Ti-O(5)	171,32(17)	O(2)-Ti-O(4)	77,81(16)
O(1)-Sn-C(23)	110,7(2)	O(1)-Ti-O(2)	92,00(18)	Ti-O(1)-Sn	136,6(2)
C(11)-Sn-C(23)	113,9(2)	O(6)-Ti-O(2)	162,61(12)	C(4)-O(2)-Ti	131,1(4)
C(17)-Sn-C(23)	110,9(2)	O(3)-Ti-O(2)	82,61(16)	C(2)-O(3)-Ti	132,6(4)
O(1)-Ti-O(6)	105,30(15)	O(5)-Ti-O(2)	89,23(17)	C(7)-O(4)-Ti	126,9(4)
O(1)-Ti-O(3)	96,48(16)	O(1)-Ti-O(4)	164,78(18)	C(9)-O(5)-Ti	128,8(4)
O(6)-Ti-O(3)	93,50(13)	O(6)-Ti-O(4)	85,54(12)	Ti#1-O(6)-Ti	180

6.17 [Pb₆O₄(μ₃-OSnPh₃)₄] (15)

15 kristallisiert aus einem THF-Heptan-Gemisch in Form blaugelber Nadeln.

Summenformel	C ₇₂ H ₆₀ O ₈ Pb ₆ Sn ₄
Molekulargewicht [g/mol]	2771,10
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P6 ₃
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]
	16,328(2); 16,328(2); 17,567(3)
	α;β;γ; [°]
	90; 90; 120
	V [Å ³]
	4056(1)
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,269
Messtemperatur [K]	220
Kristallgröße [mm]	50 × 34 × 26
Messbereich 2θ [°]	2,73 - 25,91
Gemessene Reflexe	29869
Unabhängige Reflexe	5229
Unabhängige Reflexe F _O > 4σ(F _O)	4706
Anzahl der verfeinerten Parameter	271
μ(Mo-Kα) [mm ⁻¹]	13,656
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]	1,297; -0,780
R _{int}	0,0982
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0376 / 0,1032
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0433 / 0,1066
Flack-Parameter	-0,0036

Lageparameter (·10⁴) und Koeffizienten U_{eq} [Å² · 10⁴]:

Atom	x	y	z	U _{eq}	Atom	x	y	z	U _{eq}
C(1)	-3367(8)	-7920(8)	-5218(8)	42(3)	C(17)	-5392(13)	-11652(12)	-2528(12)	81(6)
C(2)	-2813(10)	-7824(9)	-5850(9)	59(4)	C(18)	-4843(10)	-10910(10)	-2018(9)	59(3)
C(3)	-2786(9)	-8591(9)	-6138(10)	67(4)	C(19)	-1554(9)	-8811(8)	-1488(7)	46(3)
C(4)	-3293(10)	-9460(11)	-5805(11)	72(5)	C(20)	-1093(10)	-8335(11)	-2155(8)	60(4)
C(5)	-3850(11)	-9558(9)	-5185(9)	62(4)	C(21)	-143(11)	-8082(13)	-2283(9)	71(4)
C(6)	-3887(9)	-8797(9)	-4886(7)	50(3)	C(22)	330(10)	-8294(12)	-1738(12)	77(5)
C(7)	-3389(9)	-9733(9)	-158(7)	44(3)	C(23)	-98(11)	-8731(12)	-1092(12)	75(5)
C(8)	-3506(12)	-10587(10)	69(9)	66(4)	C(24)	-1033(10)	-8992(9)	-964(9)	60(4)
C(9)	-3793(11)	-10920(11)	817(10)	72(4)	Sn(1)	-3333	-6667	-4798(1)	36(1)
C(10)	-3915(12)	-10398(15)	1324(9)	82(5)	Sn(2)	-3012(1)	-9295(1)	-1307(1)	39(1)
C(11)	-3769(14)	-9514(15)	1106(9)	82(5)	O(1)	-3333	-6667	-3665(8)	43(3)
C(12)	-3531(11)	-9202(11)	375(9)	65(4)	O(2)	-3213(5)	-8220(5)	-1516(5)	41(2)
C(13)	-3863(10)	-10396(9)	-2091(8)	54(3)	O(3)	-2143(5)	-6591(5)	-2434(5)	35(2)
C(14)	-3457(12)	-10624(11)	-2706(9)	65(4)	O(4)	-3333	-6667	-928(8)	35(3)
C(15)	-3989(16)	-11322(14)	-3201(11)	89(6)	Pb(2)	-1994(1)	-6581(1)	-1205(1)	38(1)
C(16)	-4943(19)	-11831(14)	-3133(12)	97(6)	Pb(1)	-3258(1)	-7921(1)	-2908(1)	38(1)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
Sn(1)-C(1)	2,150(12)	Pb(1)-O(2)	2,502(8)
Sn(2)-C(7)	2,126(11)	O(3)-Pb(1)#1	2,163(7)
Sn(2)-C(13)	2,136(14)	Pb(2)-O(3)	2,172(8)
Sn(2)-C(19)	2,125(12)	Pb(1)-O(3)	2,184(7)
Sn(1)-O(1)	1,991(14)	Pb(2)-O(4)	2,175(3)
Sn(2)-O(2)	1,975(8)	Pb(2)-Pb(1)#1	3,6574(7)
Pb(1)-O(1)	2,495(7)	Pb(2)-Pb(1)	3,6719(7)
Pb(2)-O(2)	2,469(7)	Pb(2)-Pb(2)#1	3,6723(8)
O(2)-Pb(2)#2	2,497(8)	Pb(1)-Pb(1)#1	3,6570(8)

Bindungswinkel			
O(1)-Sn(1)-C(1)	110,1(4)	O(3)-Pb(2)-Pb(2)#1	84,62(19)
O(2)-Sn(2)-C(19)	107,1(4)	O(4)-Pb(2)-Pb(2)#1	32,41(12)
O(2)-Sn(2)-C(7)	109,1(4)	O(2)-Pb(2)-Pb(2)#1	100,73(18)
Sn(1)-O(1)-Pb(1)	122,2(3)	O(2)#1-Pb(2)-Pb(2)#1	42,02(17)
Pb(1)-O(1)-Pb(1)#1	94,3(4)	Pb(1)#1-Pb(2)-Pb(2)#1	60,127(11)
Sn(2)-O(2)-Pb(2)	121,3(4)	Pb(1)-Pb(2)-Pb(2)#1	89,767(8)
Sn(2)-O(2)-Pb(2)#2	130,1(3)	Pb(2)#2-Pb(2)-Pb(2)#1	60,0
Pb(2)-O(2)-Pb(2)#2	95,4(3)	O(3)#2-Pb(1)-O(3)	97,3(4)
Sn(2)-O(2)-Pb(1)	113,0(4)	O(3)#2-Pb(1)-O(1)	75,6(3)
Pb(2)-O(2)-Pb(1)	95,2(2)	O(3)-Pb(1)-O(1)	75,3(3)
Pb(2)#2-O(2)-Pb(1)	94,0(3)	O(3)#2-Pb(1)-O(2)	75,4(3)
Pb(1)#1-O(3)-Pb(2)	115,1(3)	O(3)-Pb(1)-O(2)	74,3(3)
Pb(1)#1-O(3)-Pb(1)	114,5(4)	O(1)-Pb(1)-O(2)	134,4(3)
Pb(2)-O(3)-Pb(1)	114,9(3)	O(3)#2-Pb(1)-Pb(1)#1	85,0(2)
Pb(2)-O(4)-Pb(2)#1	115,2(2)	O(3)-Pb(1)-Pb(1)#1	32,6(2)
O(3)-Pb(2)-O(4)	96,7(4)	O(1)-Pb(1)-Pb(1)#1	42,87(18)
O(3)-Pb(2)-O(2)	75,2(3)	O(2)-Pb(1)-Pb(1)#1	100,11(17)
O(4)-Pb(2)-O(2)	74,9(2)	O(3)#2-Pb(1)-Pb(1)#2	32,9(2)
O(3)-Pb(2)-O(2)#1	75,4(3)	O(3)-Pb(1)-Pb(1)#2	84,68(19)
O(4)-Pb(2)-O(2)#1	74,3(2)	O(1)-Pb(1)-Pb(1)#2	42,87(18)
O(2)-Pb(2)-O(2)#1	134,1(3)	O(2)-Pb(1)-Pb(1)#2	100,97(18)
O(3)-Pb(2)-Pb(1)#1	32,40(18)	Pb(1)#1-Pb(1)-Pb(1)#2	60,0
O(4)-Pb(2)-Pb(1)#1	84,4(3)	O(3)#2-Pb(1)-Pb(2)#2	32,5(2)
O(2)-Pb(2)-Pb(1)#1	100,76(18)	O(3)-Pb(1)-Pb(2)#2	84,8(2)
O(2)#1-Pb(2)-Pb(1)#1	43,03(18)	O(1)-Pb(1)-Pb(2)#2	101,3(2)
O(3)-Pb(2)-Pb(1)	32,64(18)	O(2)-Pb(1)-Pb(2)#2	42,93(18)
O(4)-Pb(2)-Pb(1)	84,0(3)	Pb(1)#1-Pb(1)-Pb(2)#2	90,233(8)
O(2)-Pb(2)-Pb(1)	42,73(18)	Pb(1)#2-Pb(1)-Pb(2)#2	60,266(11)
O(2)#1-Pb(2)-Pb(1)	100,68(18)	O(3)#2-Pb(1)-Pb(2)	84,7(2)
Pb(1)#1-Pb(2)-Pb(1)	59,861(17)	O(3)-Pb(1)-Pb(2)	32,4(2)
O(3)-Pb(2)-Pb(2)#2	84,6(2)	O(1)-Pb(1)-Pb(2)	100,9(2)
O(4)-Pb(2)-Pb(2)#2	32,41(12)	O(2)-Pb(1)-Pb(2)	42,04(17)
O(2)-Pb(2)-Pb(2)#2	42,61(18)	Pb(1)#1-Pb(1)-Pb(2)	59,872(11)
O(2)#1-Pb(2)-Pb(2)#2	100,16(16)	Pb(1)#2-Pb(1)-Pb(2)	90,005(8)
Pb(1)#1-Pb(2)-Pb(2)#2	89,993(8)	Pb(2)#2-Pb(1)-Pb(2)	60,137(16)
Pb(1)-Pb(2)-Pb(2)#2	59,736(11)		

6.18 Ph₃SnN(SiMe₃)₂ (16)

2 kristallisiert aus einem THF-Heptan-Gemisch in Form farbloser Stäbchen.

Summenformel		C ₂₄ H ₃₃ NSi ₂ Sn
Molekulargewicht [g/mol]		510,38
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		P $\bar{1}$
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]	9,417(2); 11,855(3); 12,182(3)
	α ; β ; γ ; [°]	84,41(3); 84,22(3); 72,57(3)
	V [Å ³]	1287,8(6)
Formeleinheiten		2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]		1,316
Messtemperatur [K]		220
Kristallgröße [mm]		30 × 18 × 15
Messbereich 2 θ [°]		2,27 - 26,14
Gemessene Reflexe		10140
Unabhängige Reflexe		4672
Unabhängige Reflexe F _O > 4 σ (F _O)		3904
Anzahl der verfeinerten Parameter		254
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]		1,094
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]		1,298; -2,174
R _{int}		0,0533
R1 / wR2 (I > 2 σ (I))		0,0364 / 0,0945
R1 / wR2 (alle Daten)		0,0488 / 0,1134

Lageparameter ($\cdot 10^4$) und Koeffizienten U_{eq} [Å² · 10⁴]:

Atom	x	y	z	U _{eq}	Atom	x	y	z	U _{eq}
C(1)	-386(7)	1582(6)	492(5)	56(2)	C(15)	-3503(6)	3344(6)	4342(5)	52(2)
C(2)	2721(7)	812(6)	-571(5)	62(2)	C(16)	-4138(6)	4300(5)	3634(5)	50(2)
C(3)	876(7)	3398(5)	-785(5)	54(2)	C(17)	-3342(6)	4562(5)	2676(5)	49(1)
C(4)	4569(8)	2881(8)	-36(5)	80(2)	C(18)	-1889(5)	3868(5)	2432(4)	39(1)
C(5)	5029(5)	1882(5)	2258(4)	45(1)	C(19)	2055(5)	2173(5)	4279(4)	38(1)
C(6)	2917(7)	4376(5)	1824(7)	68(2)	C(20)	1673(6)	3294(5)	4639(4)	42(1)
C(7)	1302(5)	-29(4)	2922(4)	30(1)	C(21)	2248(7)	3530(6)	5572(5)	58(2)
C(8)	142(6)	-488(5)	3203(4)	44(1)	C(22)	3192(6)	2607(7)	6172(5)	58(2)
C(9)	328(7)	-1688(5)	3171(5)	53(1)	C(23)	3560(6)	1477(6)	5852(4)	58(2)
C(10)	1707(7)	-2433(5)	2856(5)	52(2)	C(24)	2995(6)	1248(5)	4915(4)	47(1)
C(11)	2885(7)	-1990(5)	2570(5)	54(2)	N	2048(4)	2283(4)	1383(3)	37(1)
C(12)	2704(6)	-789(5)	2588(5)	49(1)	Si(1)	1359(2)	2029(1)	184(1)	37(1)
C(13)	-1219(5)	2896(4)	3136(4)	36(1)	Si(2)	3562(2)	2837(1)	1372(1)	39(1)
C(14)	-2045(5)	2650(5)	4095(4)	43(1)	Sn	1054(1)	1835(1)	2887(1)	32(1)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
Si(1)-C(1)	1,865(6)	Sn-C(7)	2,147(5)
Si(1)-C(2)	1,867(5)	Sn-C(13)	2,142(4)
Si(1)-C(3)	1,878(6)	Sn-C(19)	2,147(4)
Si(2)-C(4)	1,879(7)	N-Si(2)	1,737(5)
Si(2)-C(5)	1,865(5)	N-Si(1)	1,744(4)
Si(2)-C(6)	1,862(6)	Sn-N	2,068(4)

Bindungswinkel			
Si(2)-N-Si(1)	123,3(2)	C(6)-Si(2)-C(5)	110,3(3)
Si(2)-N-Sn	118,9(2)	N-Si(2)-C(4)	112,7(3)
Si(1)-N-Sn	117,8(2)	C(6)-Si(2)-C(4)	107,6(4)
N-Si(1)-C(1)	111,8(2)	C(5)-Si(2)-C(4)	103,9(3)
N-Si(1)-C(2)	111,9(2)	N-Sn-C(13)	112,07(18)
C(1)-Si(1)-C(2)	106,5(3)	N-Sn-C(19)	113,17(18)
N-Si(1)-C(3)	111,6(2)	C(13)-Sn-C(19)	102,76(17)
C(1)-Si(1)-C(3)	106,3(3)	N-Sn-C(7)	106,47(17)
C(2)-Si(1)-C(3)	108,4(3)	C(13)-Sn-C(7)	113,37(19)
N-Si(2)-C(6)	109,8(3)	C(19)-Sn-C(7)	109,12(19)
N-Si(2)-C(5)	112,2(2)		

6.19 [Co{Co(NSi₂Me₆)₂(μ-OSnPh₃)₄] (17)

2 kristallisiert aus einem THF-Hexan-Gemisch in Form blassblauer Kristallplättchen.

Summenformel		C ₈₄ H ₉₆ Co ₃ N ₂ O ₄ Si ₄ Sn ₄
Molekulargewicht [g/mol]		1961,54
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		P2 ₁ cn
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]	15,035(1); 23,963(2); 29,793(3)
	α;β;γ; [°]	90; 90; 90
	V [Å ³]	10734(1)
Formeleinheiten		4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]		1,214
Messtemperatur [K]		220
Messbereich 2θ [°]		2,10 - 26,14
Gemessene Reflexe		72892
Unabhängige Reflexe		20786
Unabhängige Reflexe F _O > 4σ(F _O)		14597
Anzahl der verfeinerten Parameter		910
μ(Mo-Kα) [mm ⁻¹]		1,450
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]		0,909; -0,889
R _{int}		0,0709
R1 / wR2 (I > 2σ(I))		0,0497 / 0,1349
R1 / wR2 (alle Daten)		0,0802 / 0,1547
Flack-Parameter		-0,0163

Lageparameter (·10⁴) und Koeffizienten U_{eq} [Å²·10⁴]:

Atom	x	y	z	U _{eq}	Atom	x	y	z	U _{eq}
Sn(1)	6558(1)	7518(1)	-222(1)	37(1)	C(35)	4741(13)	9174(5)	1946(5)	109(5)
Sn(2)	4103(1)	7431(1)	1614(1)	42(1)	C(36)	4570(9)	8680(4)	1704(4)	75(3)
Sn(3)	3579(1)	8839(1)	100(1)	42(1)	C(37)	2418(8)	8998(4)	498(3)	59(2)
Sn(4)	3504(1)	6095(1)	118(1)	38(1)	C(38)	1827(8)	9414(6)	384(4)	87(4)
Co(1)	4458(1)	7468(1)	383(1)	34(1)	C(39)	1111(11)	9528(9)	648(6)	127(7)
Co(2)	6013(1)	7454(1)	934(1)	45(1)	C(40)	941(11)	9210(12)	1014(6)	154(10)
Co(3)	2997(1)	7466(1)	-232(1)	44(1)	C(41)	1498(13)	8794(9)	1126(6)	127(6)
Si(1)	7376(2)	7966(1)	1582(1)	62(1)	C(42)	2268(10)	8677(6)	884(4)	86(4)
Si(2)	7613(2)	6763(1)	1262(1)	60(1)	C(43)	3456(6)	9184(3)	-562(3)	42(2)
Si(3)	2277(2)	7202(1)	-1181(1)	56(1)	C(44)	3673(8)	9735(4)	-623(4)	67(3)
Si(4)	1069(2)	7756(1)	-483(1)	58(1)	C(45)	3577(9)	10007(4)	-1019(4)	78(3)
O(1)	5746(4)	7497(2)	298(2)	42(1)	C(46)	3246(8)	9718(5)	-1384(4)	72(3)
O(2)	4743(4)	7436(2)	1039(2)	44(1)	C(47)	3005(8)	9166(4)	-1340(3)	68(3)
O(3)	3732(4)	8026(2)	62(2)	45(1)	C(48)	3125(8)	8907(4)	-928(3)	60(3)
O(4)	3667(4)	6913(2)	95(2)	42(1)	C(49)	4716(6)	9225(3)	397(3)	47(2)
N(1)	7068(5)	7390(3)	1283(2)	52(2)	C(50)	4566(7)	9665(3)	702(3)	52(2)
N(2)	2063(5)	7472(3)	-656(2)	47(2)	C(51)	5264(9)	9981(4)	858(4)	71(3)
C(1)	7539(6)	8159(4)	-118(3)	50(2)	C(52)	6141(8)	9872(5)	710(4)	69(3)
C(2)	8094(7)	8165(4)	250(4)	62(2)	C(53)	6276(7)	9445(4)	427(4)	68(3)
C(3)	8751(8)	8550(5)	280(4)	78(3)	C(54)	5586(6)	9124(4)	256(4)	60(3)
C(4)	8888(8)	8940(5)	-30(6)	86(4)	C(55)	3807(6)	5770(3)	-535(3)	41(2)
C(5)	8321(11)	8949(5)	-403(6)	102(5)	C(56)	4591(7)	5940(5)	-755(3)	59(2)
C(6)	7664(8)	8558(4)	-457(4)	72(3)	C(57)	4787(8)	5703(6)	-1168(4)	74(3)
C(7)	5901(6)	7681(4)	-842(3)	46(2)	C(58)	4220(13)	5327(5)	-1365(4)	94(5)
C(8)	6055(7)	7316(5)	-1191(3)	59(2)	C(59)	3469(11)	5153(5)	-1141(4)	85(4)
C(9)	5779(10)	7447(5)	-1634(4)	79(4)	C(60)	3248(8)	5379(4)	-727(3)	59(3)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(10)	5318(9)	7928(5)	-1717(3)	75(3)	C(61)	4341(6)	5697(3)	599(3)	41(2)
C(11)	5154(9)	8298(5)	-1369(4)	80(3)	C(62)	4251(8)	5768(4)	1056(3)	58(2)
C(12)	5450(8)	8182(4)	-932(3)	65(3)	C(63)	4714(8)	5424(4)	1350(3)	68(3)
C(13)	7155(6)	6705(4)	-265(3)	44(2)	C(64)	5301(8)	5028(5)	1197(4)	70(3)
C(14)	7974(6)	6655(4)	-476(4)	56(2)	C(65)	5429(7)	4957(4)	738(4)	61(3)
C(15)	8364(8)	6134(4)	-515(4)	72(3)	C(66)	4951(6)	5301(4)	439(3)	47(2)
C(16)	7943(7)	5676(5)	-351(5)	80(4)	C(67)	2139(6)	5952(3)	297(3)	45(2)
C(17)	7129(9)	5732(4)	-140(4)	76(3)	C(68)	1954(7)	5609(4)	664(4)	59(3)
C(18)	6750(6)	6235(4)	-98(3)	50(2)	C(69)	1108(9)	5480(5)	780(5)	80(4)
C(19)	4557(7)	6747(4)	2010(3)	52(2)	C(70)	401(7)	5702(5)	518(4)	70(3)
C(20)	5436(7)	6612(4)	2072(3)	56(2)	C(71)	560(7)	6054(5)	176(4)	67(3)
C(21)	5683(10)	6157(5)	2341(4)	78(4)	C(72)	1441(6)	6175(4)	64(3)	57(2)
C(22)	5100(11)	5860(5)	2559(4)	75(4)	C(73)	6876(10)	8605(5)	1299(5)	89(4)
C(23)	4190(12)	5976(5)	2516(3)	85(4)	C(74)	6974(10)	7943(6)	2173(4)	91(4)
C(24)	3913(8)	6419(4)	2243(3)	65(3)	C(75)	8616(8)	8071(7)	1598(5)	101(4)
C(25)	2709(6)	7339(4)	1536(3)	51(2)	C(76)	6787(10)	6216(5)	1096(4)	84(4)
C(26)	2163(8)	7549(6)	1879(4)	89(4)	C(77)	8091(11)	6568(6)	1821(5)	102(5)
C(27)	1243(10)	7438(7)	1865(6)	105(5)	C(78)	8555(7)	6764(6)	861(4)	83(4)
C(28)	877(8)	7148(5)	1531(4)	77(3)	C(79)	1858(12)	7659(6)	-1656(4)	95(5)
C(29)	1386(7)	6953(5)	1198(4)	65(3)	C(80)	3514(9)	7140(6)	-1241(4)	87(4)
C(30)	2298(6)	7048(4)	1192(3)	53(2)	C(81)	1751(11)	6496(5)	-1252(4)	97(5)
C(31)	4400(7)	8199(4)	1945(3)	51(2)	C(82)	1027(11)	7731(6)	145(4)	90(4)
C(32)	4395(9)	8218(4)	2412(3)	68(3)	C(83)	951(9)	8513(5)	-661(5)	86(4)
C(33)	4588(11)	8703(6)	2630(4)	90(4)	C(84)	81(9)	7356(7)	-707(6)	106(5)
C(34)	4811(14)	9175(5)	2400(4)	112(6)					

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen					
Sn(1)-O(1)	1,972(6)	Sn(4)-C(67)	2,147(9)	Si(1)-C(75)	1,882(13)
Sn(1)-C(7)	2,132(9)	Co(1)-O(1)	1,955(6)	Si(1)-C(73)	1,904(14)
Sn(1)-C(13)	2,148(9)	Co(1)-O(2)	2,001(5)	Si(2)-N(1)	1,713(8)
Sn(1)-C(1)	2,151(9)	Co(1)-O(3)	1,973(6)	Si(2)-C(78)	1,853(11)
Sn(2)-O(2)	1,965(6)	Co(1)-O(4)	1,980(5)	Si(2)-C(76)	1,872(14)
Sn(2)-C(25)	2,120(10)	Co(1)-Co(2)	2,8572(15)	Si(2)-C(77)	1,873(13)
Sn(2)-C(19)	2,131(10)	Co(2)-N(1)	1,903(8)	Si(3)-N(2)	1,724(8)
Sn(2)-C(31)	2,136(9)	Co(2)-O(2)	1,935(6)	Si(3)-C(80)	1,875(13)
Sn(3)-O(3)	1,963(6)	Co(2)-O(1)	1,940(6)	Si(3)-C(81)	1,878(12)
Sn(3)-C(49)	2,136(9)	Co(1)-Co(3)	2,8609(15)	Si(3)-C(79)	1,899(12)
Sn(3)-C(37)	2,146(11)	Co(3)-N(2)	1,887(7)	Si(4)-N(2)	1,722(8)
Sn(3)-C(43)	2,148(8)	Co(3)-O(4)	1,929(5)	Si(4)-C(82)	1,871(13)
Sn(4)-O(4)	1,977(5)	Co(3)-O(3)	1,948(6)	Si(4)-C(84)	1,889(14)
Sn(4)-C(61)	2,131(8)	Si(1)-N(1)	1,706(8)	Si(4)-C(83)	1,897(12)
Sn(4)-C(55)	2,147(8)	Si(1)-C(74)	1,861(12)		

Bindungswinkel					
N(1)-Co(2)-O(2)	137,1(3)	Co(2)-O(2)-Co(1)	93,1(2)	O(3)-Co(1)-O(4)	85,0(2)
N(1)-Co(2)-O(1)	135,3(3)	Sn(2)-O(2)-Co(1)	138,3(3)	O(1)-Co(1)-O(2)	85,2(2)
O(2)-Co(2)-O(1)	87,4(2)	Co(3)-O(3)-Sn(3)	130,0(3)	O(3)-Co(1)-O(2)	128,1(2)
N(1)-Co(2)-Co(1)	175,7(2)	Co(3)-O(3)-Co(1)	93,7(2)	O(4)-Co(1)-O(2)	121,8(2)
O(2)-Co(2)-Co(1)	44,37(16)	Sn(3)-O(3)-Co(1)	135,1(3)	O(1)-Co(1)-Co(2)	42,61(17)
O(1)-Co(2)-Co(1)	43,02(17)	Co(2)-O(1)-Co(1)	94,4(3)	O(3)-Co(1)-Co(2)	137,63(17)
N(2)-Co(3)-O(4)	137,0(3)	Co(2)-O(1)-Sn(1)	129,8(3)	O(4)-Co(1)-Co(2)	137,12(16)
N(2)-Co(3)-O(3)	135,8(3)	Co(1)-O(1)-Sn(1)	135,7(3)	O(2)-Co(1)-Co(2)	42,55(17)
O(4)-Co(3)-O(3)	87,1(2)	Co(3)-O(4)-Sn(4)	129,4(3)	O(1)-Co(1)-Co(3)	132,66(17)
N(2)-Co(3)-Co(1)	177,8(2)	Co(3)-O(4)-Co(1)	94,1(2)	O(3)-Co(1)-Co(3)	42,80(16)
O(4)-Co(3)-Co(1)	43,64(16)	Sn(4)-O(4)-Co(1)	136,5(3)	O(4)-Co(1)-Co(3)	42,25(16)
O(3)-Co(3)-Co(1)	43,50(16)	O(1)-Co(1)-O(3)	117,5(2)	O(2)-Co(1)-Co(3)	142,19(18)
Co(2)-O(2)-Sn(2)	128,6(3)	O(1)-Co(1)-O(4)	124,2(2)	Co(2)-Co(1)-Co(3)	175,15(5)

6.20 Ph₃SnO^tBu (18)

18 kristallisiert aus einem THF-Hexan-Gemisch in Form farbloser Stäbchen.

Summenformel	C ₂₂ H ₂₄ OSn
Molekulargewicht [g/mol]	423,10
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]
	10,106(2); 21,016(4); 10,445(2)
	α;β;γ; [°]
	90; 111,34(2); 90
	V [Å ³]
	2066,3(7)
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,360
Messtemperatur [K]	220
Kristallgröße [mm]	41 × 21 × 21
Messbereich 2θ [°]	2,37 - 25,89
Gemessene Reflexe	15589
Unabhängige Reflexe	3926
Unabhängige Reflexe F ₀ > 4σ(F ₀)	3462
Anzahl der verfeinerten Parameter	314
μ(Mo-Kα) [mm ⁻¹]	1,241
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]	1,091 / -0,951
R _{int}	0,0774
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0284 / 0,0708
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0330 / 0,0730

Lageparameter (·10⁴) und Koeffizienten U_{eq} [Å² · 10⁴]:

Atom	x	y	z	U _{eq}	Atom	x	y	z	U _{eq}
Sn	8206(1)	1588(1)	5500(1)	33(1)	C(12)	10860(4)	2362(1)	5657(3)	54(1)
C(1)	7608(3)	442(1)	7064(3)	41(1)	C(13)	12297(5)	2484(2)	5988(5)	76(1)
C(2)	6099(4)	660(2)	6720(6)	80(1)	C(14)	13273(5)	2012(3)	6537(5)	92(1)
C(3)	8250(5)	217(2)	8553(3)	66(1)	C(15)	12834(5)	1424(3)	6754(6)	91(1)
C(4)	7692(5)	-87(1)	6110(4)	70(1)	C(16)	11399(4)	1295(2)	6430(4)	64(1)
C(5)	7136(3)	2405(1)	5876(2)	35(1)	C(17)	7011(3)	1205(1)	3515(2)	43(1)
C(6)	7209(3)	2563(1)	7196(3)	41(1)	C(18)	5564(3)	1328(1)	2907(3)	52(1)
C(7)	6517(3)	3103(1)	7412(3)	49(1)	C(19)	4788(5)	1103(2)	1601(4)	73(1)
C(8)	5741(4)	3481(1)	6307(4)	52(1)	C(20)	5464(7)	755(2)	900(4)	92(2)
C(9)	5677(4)	3335(1)	4993(3)	52(1)	C(21)	6883(8)	616(2)	1498(5)	94(2)
C(10)	6385(3)	2798(1)	4782(3)	44(1)	C(22)	7675(5)	842(2)	2807(4)	65(1)
C(11)	10399(3)	1766(1)	5881(3)	41(1)	O	8482(2)	964(1)	6992(2)	44(1)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
Sn-O	1,9768(16)	Sn-C(17)	2,141(2)
Sn-C(5)	2,140(2)	C(1)-O	1,428(3)
Sn-C(11)	2,138(3)		

Bindungswinkel			
O-Sn-C(11)	97,44(9)	O-Sn-C(17)	112,46(8)
O-Sn-C(5)	108,88(8)	C(1)-O-Sn	129,66(15)

6.21 [(PhSn)₆(Ph₃SnO)(OMe)₉(VO₃)₂(VO₄)₂] (19)

2 kristallisiert aus Methanol in Form von gelb-grünen Stäbchen.

Summenformel		C ₆₅ H ₈₂ O ₂₈ Sn ₇ V ₄
Molekulargewicht [g/mol]		2345,90
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		P $\bar{1}$
Zelldimensionen	a;b;c; [Å]	13,884(1); 16,079(2); 20,389(2)
	α ; β ; γ ; [°]	100,42(1); 104,00(1); 102,84(1)
	V [Å ³]	4171,8(7)
Formeleinheiten		2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]		1,868
Messtemperatur [K]		220
Kristallgröße [mm]		38 × 38 × 30
Messbereich 2 θ [°]		2,12 - 25,89
Gemessene Reflexe		32404
Unabhängige Reflexe		14999
Unabhängige Reflexe F _O > 4 σ (F _O)		12752
Anzahl der verfeinerten Parameter		922
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]		2,554
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]		1,825; -1,979
R _{int}		0,0447
R1 / wR2 (I > 2 σ (I))		0,0450 / 0,1248
R1 / wR2 (alle Daten)		0,0539 / 0,1385

Lageparameter ($\cdot 10^4$) und Koeffizienten U_{eq} [Å² · 10⁴]:

Atom	x	y	z	U _{eq}	Atom	x	y	z	U _{eq}
C(1)	-1362(7)	4033(4)	1639(3)	42(2)	C(53)	253(6)	11972(4)	4215(4)	40(2)
C(2)	-2079(7)	4459(5)	1811(4)	49(2)	C(54)	229(6)	11156(4)	3829(3)	34(1)
C(3)	-2762(7)	4701(5)	1301(4)	57(2)	C(55)	-1368(9)	1627(6)	1191(5)	65(3)
C(4)	-2742(8)	4512(6)	619(4)	63(2)	C(56)	3710(7)	5147(4)	3053(4)	45(2)
C(5)	-2035(9)	4101(6)	446(4)	67(3)	C(57)	4761(7)	7161(5)	1347(4)	49(2)
C(6)	-1361(8)	3866(5)	946(4)	59(2)	C(58)	52(6)	6382(4)	998(4)	41(2)
C(7)	-966(6)	3488(4)	3302(3)	40(2)	C(59)	263(6)	10356(4)	2042(3)	38(2)
C(8)	-337(7)	3968(4)	3977(3)	43(2)	C(60)	-1902(6)	7021(5)	1695(4)	45(2)
C(9)	-693(8)	3874(5)	4555(4)	57(2)	C(61)	-354(6)	9066(5)	4197(3)	41(2)
C(10)	-1652(9)	3335(6)	4471(5)	66(3)	C(62)	4433(6)	10052(4)	3713(3)	39(2)
C(11)	-2262(9)	2863(6)	3825(5)	67(3)	C(63)	2240(8)	9222(6)	5747(4)	58(2)
C(12)	-1932(7)	2944(5)	3230(4)	56(2)	C(64)	5938(6)	8537(5)	4143(3)	40(2)
C(13)	862(6)	3126(4)	2339(3)	40(2)	C(65)	4180(20)	9480(20)	497(15)	200(10)
C(14)	1312(9)	3200(7)	1818(5)	69(3)	Sn(1)	-402(1)	3648(1)	2437(1)	36(1)
C(15)	2172(9)	2879(7)	1804(5)	69(3)	Sn(2)	3089(1)	6244(1)	1999(1)	26(1)
C(16)	2546(7)	2473(6)	2280(5)	59(2)	Sn(3)	4420(1)	8338(1)	2625(1)	25(1)
C(17)	2121(9)	2404(7)	2807(6)	78(3)	Sn(4)	3743(1)	7118(1)	3701(1)	26(1)
C(18)	1281(8)	2731(6)	2837(5)	60(2)	Sn(5)	167(1)	8367(1)	1738(1)	25(1)
C(19)	3252(6)	5126(4)	1327(3)	35(2)	Sn(6)	-1(1)	7551(1)	3125(1)	25(1)
C(20)	2385(7)	4545(5)	825(3)	45(2)	Sn(7)	1161(1)	9661(1)	3327(1)	24(1)
C(21)	2473(8)	3801(5)	387(4)	55(2)	V(1)	1243(1)	5855(1)	2842(1)	26(1)
C(22)	3414(7)	3662(5)	443(4)	55(2)	V(2)	2376(1)	8536(1)	4402(1)	26(1)
C(23)	4269(8)	4226(6)	935(6)	69(3)	V(3)	2048(1)	7792(1)	1241(1)	26(1)
C(24)	4190(7)	4960(5)	1381(5)	57(2)	V(4)	2850(1)	9574(1)	2298(1)	25(1)
C(25)	5816(5)	9111(4)	2531(3)	28(1)	O(1)	565(4)	4913(3)	2965(2)	38(1)
C(26)	5857(6)	9914(5)	2346(4)	39(2)	O(2)	462(4)	6526(3)	2685(2)	32(1)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(27)	6753(7)	10395(5)	2254(4)	54(2)	O(3)	1705(4)	5633(3)	2139(2)	30(1)
C(28)	7601(7)	10083(5)	2348(4)	49(2)	O(4)	2268(4)	6345(3)	3567(2)	32(1)
C(29)	7599(7)	9309(6)	2548(4)	53(2)	O(5)	1211(4)	7781(3)	4053(2)	34(1)
C(30)	6705(5)	8830(4)	2627(4)	35(1)	O(6)	3347(4)	8199(3)	4171(2)	32(1)
C(31)	4547(6)	6881(4)	4642(3)	36(2)	O(7)	2254(4)	9462(3)	4143(2)	31(1)
C(32)	4428(10)	7284(9)	5274(4)	89(4)	O(8)	2737(4)	8789(3)	5326(2)	42(1)
C(33)	4949(11)	7142(11)	5911(5)	102(5)	O(9)	2345(4)	6812(3)	1263(2)	30(1)
C(34)	5518(9)	6531(7)	5898(5)	78(3)	O(10)	645(4)	7296(3)	1287(2)	30(1)
C(35)	5676(8)	6164(6)	5298(5)	69(3)	O(11)	1621(3)	8855(3)	1635(2)	25(1)
C(36)	5185(7)	6323(6)	4668(4)	55(2)	O(12)	3295(3)	8550(3)	1850(2)	26(1)
C(37)	-801(6)	8530(4)	812(3)	33(1)	O(13)	1971(4)	7888(3)	462(2)	37(1)
C(38)	-1761(6)	8685(5)	789(4)	45(2)	O(14)	2330(4)	10080(3)	2886(2)	30(1)
C(39)	-2310(8)	8922(6)	215(4)	60(2)	O(15)	3926(3)	9420(3)	3052(2)	25(1)
C(40)	-1902(9)	9007(7)	-326(5)	74(3)	O(16)	3365(4)	10344(3)	1986(2)	36(1)
C(41)	-974(9)	8853(7)	-317(4)	71(3)	O(17)	3265(3)	7381(2)	2744(2)	23(1)
C(42)	-406(7)	8624(6)	253(4)	53(2)	O(18)	962(3)	8397(2)	2758(2)	24(1)
C(43)	-1268(5)	6792(4)	3386(3)	29(1)	O(19)	4467(4)	7153(3)	1976(2)	31(1)
C(44)	-2190(6)	7012(5)	3301(4)	41(2)	O(20)	5038(3)	8042(3)	3583(2)	29(1)
C(45)	-3039(7)	6459(6)	3397(4)	55(2)	O(21)	3909(4)	6035(3)	2967(2)	34(1)
C(46)	-2957(7)	5702(5)	3599(4)	52(2)	O(22)	160(3)	9606(3)	2337(2)	26(1)
C(47)	-2038(7)	5485(5)	3695(4)	47(2)	O(23)	-106(4)	8845(3)	3561(2)	28(1)
C(48)	-1203(6)	6023(4)	3586(3)	34(1)	O(24)	-926(4)	7590(3)	2104(2)	30(1)
C(49)	1136(5)	10902(4)	3898(3)	27(1)	O(25)	-1570(5)	2143(3)	1783(3)	57(2)
C(50)	2043(6)	11458(4)	4354(3)	42(2)	O(26)	3634(8)	8072(6)	-1265(5)	111(3)
C(51)	2063(7)	12276(5)	4739(4)	51(2)	O(27)	4540(30)	10620(30)	1011(19)	409(18)
C(52)	1151(7)	12518(4)	4662(3)	44(2)	O(28)	3890(30)	8430(30)	50(20)	400(18)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen					
Sn(1)-C(1)	2,119(7)	Sn(2)-O(17)	2,080(4)	Sn(7)-O(18)	2,072(4)
Sn(1)-C(7)	2,128(6)	Sn(2)-O(21)	2,150(4)	Sn(7)-O(14)	2,083(4)
Sn(1)-C(13)	2,142(8)	Sn(2)-O(19)	2,152(5)	Sn(7)-O(7)	2,089(4)
Sn(2)-C(19)	2,144(6)	Sn(3)-O(17)	2,056(4)	Sn(7)-O(22)	2,129(4)
Sn(3)-C(25)	2,129(6)	Sn(3)-O(12)	2,071(4)	Sn(7)-O(23)	2,157(4)
Sn(4)-C(31)	2,120(6)	Sn(3)-O(20)	2,119(4)	V(1)-O(1)	1,693(4)
Sn(5)-C(37)	2,132(6)	Sn(3)-O(15)	2,127(4)	V(1)-O(4)	1,702(4)
Sn(6)-C(43)	2,145(6)	Sn(3)-O(19)	2,139(4)	V(1)-O(2)	1,708(4)
Sn(7)-C(49)	2,134(5)	Sn(4)-O(17)	2,054(4)	V(1)-O(3)	1,718(4)
C(55)-O(25)	1,460(10)	Sn(4)-O(4)	2,072(5)	V(2)-O(5)	1,690(5)
C(56)-O(21)	1,444(8)	Sn(4)-O(6)	2,079(4)	V(2)-O(6)	1,696(4)
C(57)-O(19)	1,438(8)	Sn(4)-O(20)	2,155(4)	V(2)-O(7)	1,696(4)
C(58)-O(10)	1,449(8)	Sn(4)-O(21)	2,175(4)	V(2)-O(8)	1,772(4)
C(59)-O(22)	1,437(7)	Sn(5)-O(11)	2,073(4)	V(3)-O(13)	1,603(4)
C(60)-O(24)	1,412(8)	Sn(5)-O(18)	2,092(4)	V(3)-O(9)	1,721(4)
C(61)-O(23)	1,425(7)	Sn(5)-O(24)	2,113(4)	V(3)-O(12)	1,870(4)
C(62)-O(15)	1,440(7)	Sn(5)-O(10)	2,117(4)	V(3)-O(10)	1,966(5)
C(63)-O(8)	1,409(9)	Sn(5)-O(22)	2,143(4)	V(3)-O(11)	2,025(4)
C(64)-O(20)	1,428(8)	Sn(5)-Sn(7)	3,2945(8)	V(3)-V(4)	3,0458(14)
C(65)-O(28)	1,68(4)	Sn(6)-O(2)	2,038(4)	V(4)-O(16)	1,601(4)
C(65)-O(27)	1,83(4)	Sn(6)-O(18)	2,060(4)	V(4)-O(14)	1,716(4)
Sn(1)-O(1)	2,096(4)	Sn(6)-O(5)	2,116(4)	V(4)-O(11)	1,875(4)
Sn(2)-O(3)	2,065(4)	Sn(6)-O(23)	2,161(4)	V(4)-O(15)	1,961(4)
Sn(2)-O(9)	2,078(4)	Sn(6)-O(24)	2,186(4)	V(4)-O(12)	2,027(4)

Bindungswinkel					
O(28)-C(65)-O(27)	178(3)	C(37)-Sn(5)-O(22)	92,07(19)	O(9)-V(3)-V(4)	131,45(14)
O(1)-Sn(1)-C(1)	96,6(2)	O(11)-Sn(5)-Sn(7)	84,32(11)	O(12)-V(3)-V(4)	40,49(12)
O(1)-Sn(1)-C(7)	92,7(2)	O(18)-Sn(5)-Sn(7)	37,48(10)	O(10)-V(3)-V(4)	105,11(12)
C(1)-Sn(1)-C(7)	115,9(3)	O(24)-Sn(5)-Sn(7)	88,35(11)	O(11)-V(3)-V(4)	36,92(12)
O(1)-Sn(1)-C(13)	93,3(2)	O(10)-Sn(5)-Sn(7)	127,85(12)	O(16)-V(4)-O(14)	104,6(2)
C(1)-Sn(1)-C(13)	125,3(3)	C(37)-Sn(5)-Sn(7)	131,42(16)	O(16)-V(4)-O(11)	109,4(2)
C(7)-Sn(1)-C(13)	117,2(3)	O(22)-Sn(5)-Sn(7)	39,39(10)	O(14)-V(4)-O(11)	98,9(2)

Kristallstrukturuntersuchungen

O(3)-Sn(2)-O(9)	91,56(17)	O(2)-Sn(6)-O(18)	90,14(16)	O(16)-V(4)-O(15)	108,5(2)
O(3)-Sn(2)-O(17)	91,80(15)	O(2)-Sn(6)-O(5)	89,54(17)	O(14)-V(4)-O(15)	91,44(18)
O(9)-Sn(2)-O(17)	87,06(15)	O(18)-Sn(6)-O(5)	90,07(17)	O(11)-V(4)-O(15)	136,51(17)
O(3)-Sn(2)-C(19)	97,6(2)	O(2)-Sn(6)-C(43)	97,5(2)	O(16)-V(4)-O(12)	101,6(2)
O(9)-Sn(2)-C(19)	100,3(2)	O(18)-Sn(6)-C(43)	166,9(2)	O(14)-V(4)-O(12)	153,18(18)
O(17)-Sn(2)-C(19)	167,9(2)	O(5)-Sn(6)-C(43)	100,6(2)	O(11)-V(4)-O(12)	77,10(17)
O(3)-Sn(2)-O(21)	89,80(18)	O(2)-Sn(6)-O(23)	164,33(18)	O(15)-V(4)-O(12)	75,08(16)
O(9)-Sn(2)-O(21)	162,55(15)	O(18)-Sn(6)-O(23)	75,09(15)	O(16)-V(4)-V(3)	112,38(17)
O(17)-Sn(2)-O(21)	75,51(15)	O(5)-Sn(6)-O(23)	85,37(16)	O(14)-V(4)-V(3)	131,83(16)
C(19)-Sn(2)-O(21)	96,7(2)	C(43)-Sn(6)-O(23)	97,99(19)	O(11)-V(4)-V(3)	40,46(12)
O(3)-Sn(2)-O(19)	166,66(15)	O(2)-Sn(6)-O(24)	91,32(16)	O(15)-V(4)-V(3)	104,39(12)
O(9)-Sn(2)-O(19)	84,04(17)	O(18)-Sn(6)-O(24)	73,78(16)	O(12)-V(4)-V(3)	36,79(13)
O(17)-Sn(2)-O(19)	75,44(15)	O(5)-Sn(6)-O(24)	163,82(17)	V(1)-O(1)-Sn(1)	143,0(3)
C(19)-Sn(2)-O(19)	95,6(2)	C(43)-Sn(6)-O(24)	95,3(2)	V(1)-O(2)-Sn(6)	144,8(2)
O(21)-Sn(2)-O(19)	90,70(18)	O(23)-Sn(6)-O(24)	89,53(15)	V(1)-O(3)-Sn(2)	129,3(2)
O(17)-Sn(3)-O(12)	87,19(16)	O(18)-Sn(7)-O(14)	87,28(15)	V(1)-O(4)-Sn(4)	131,7(2)
O(17)-Sn(3)-O(20)	73,61(16)	O(18)-Sn(7)-O(7)	89,39(15)	V(2)-O(5)-Sn(6)	133,0(2)
O(12)-Sn(3)-O(20)	156,06(17)	O(14)-Sn(7)-O(7)	89,21(17)	V(2)-O(6)-Sn(4)	144,1(3)
O(17)-Sn(3)-O(15)	95,72(15)	O(18)-Sn(7)-O(22)	77,08(15)	V(2)-O(7)-Sn(7)	131,4(2)
O(12)-Sn(3)-O(15)	70,76(15)	O(14)-Sn(7)-O(22)	84,04(16)	C(63)-O(8)-V(2)	125,5(5)
O(20)-Sn(3)-O(15)	96,58(15)	O(7)-Sn(7)-O(22)	165,12(15)	V(3)-O(9)-Sn(2)	137,8(2)
O(17)-Sn(3)-C(25)	166,58(19)	O(18)-Sn(7)-C(49)	171,8(2)	C(58)-O(10)-V(3)	124,6(4)
O(12)-Sn(3)-C(25)	102,9(2)	O(14)-Sn(7)-C(49)	99,8(2)	C(58)-O(10)-Sn(5)	128,5(4)
O(20)-Sn(3)-C(25)	98,5(2)	O(7)-Sn(7)-C(49)	94,84(19)	V(3)-O(10)-Sn(5)	106,57(19)
O(15)-Sn(3)-C(25)	95,95(19)	O(22)-Sn(7)-C(49)	99,36(19)	V(4)-O(11)-V(3)	102,61(19)
O(17)-Sn(3)-O(19)	76,21(16)	O(18)-Sn(7)-O(23)	74,94(15)	V(4)-O(11)-Sn(5)	130,6(2)
O(12)-Sn(3)-O(19)	93,42(16)	O(14)-Sn(7)-O(23)	162,13(15)	V(3)-O(11)-Sn(5)	106,05(18)
O(20)-Sn(3)-O(19)	95,65(16)	O(7)-Sn(7)-O(23)	92,34(17)	V(3)-O(12)-V(4)	102,73(19)
O(15)-Sn(3)-O(19)	162,79(17)	O(22)-Sn(7)-O(23)	90,13(16)	V(3)-O(12)-Sn(3)	131,3(2)
C(25)-Sn(3)-O(19)	94,2(2)	C(49)-Sn(7)-O(23)	97,8(2)	V(4)-O(12)-Sn(3)	106,92(17)
O(17)-Sn(4)-O(4)	90,71(16)	O(18)-Sn(7)-Sn(5)	37,92(10)	V(4)-O(14)-Sn(7)	135,0(2)
O(17)-Sn(4)-O(6)	90,38(15)	O(14)-Sn(7)-Sn(5)	79,46(11)	C(62)-O(15)-V(4)	124,6(4)
O(4)-Sn(4)-O(6)	88,89(18)	O(7)-Sn(7)-Sn(5)	125,92(11)	C(62)-O(15)-Sn(3)	126,8(4)
O(17)-Sn(4)-C(31)	167,7(2)	O(22)-Sn(7)-Sn(5)	39,71(10)	V(4)-O(15)-Sn(3)	107,23(18)
O(4)-Sn(4)-C(31)	100,0(2)	C(49)-Sn(7)-Sn(5)	139,07(16)	Sn(4)-O(17)-Sn(3)	109,57(18)
O(6)-Sn(4)-C(31)	95,9(2)	O(23)-Sn(7)-Sn(5)	85,26(10)	Sn(4)-O(17)-Sn(2)	106,53(16)
O(17)-Sn(4)-O(20)	72,90(15)	O(1)-V(1)-O(4)	108,2(2)	Sn(3)-O(17)-Sn(2)	106,09(16)
O(4)-Sn(4)-O(20)	163,11(15)	O(1)-V(1)-O(2)	109,7(2)	Sn(6)-O(18)-Sn(7)	106,93(16)
O(6)-Sn(4)-O(20)	87,19(18)	O(4)-V(1)-O(2)	111,4(2)	Sn(6)-O(18)-Sn(5)	108,13(19)
C(31)-Sn(4)-O(20)	96,7(2)	O(1)-V(1)-O(3)	110,6(2)	Sn(7)-O(18)-Sn(5)	104,59(16)
O(17)-Sn(4)-O(21)	75,50(15)	O(4)-V(1)-O(3)	108,4(2)	C(57)-O(19)-Sn(3)	121,0(4)
O(4)-Sn(4)-O(21)	87,15(18)	O(2)-V(1)-O(3)	108,5(2)	C(57)-O(19)-Sn(2)	122,5(4)
O(6)-Sn(4)-O(21)	165,27(16)	O(5)-V(2)-O(6)	113,5(2)	Sn(3)-O(19)-Sn(2)	100,78(18)
C(31)-Sn(4)-O(21)	98,8(2)	O(5)-V(2)-O(7)	106,8(2)	C(64)-O(20)-Sn(3)	128,8(4)
O(20)-Sn(4)-O(21)	92,51(17)	O(6)-V(2)-O(7)	110,9(2)	C(64)-O(20)-Sn(4)	124,2(4)
O(11)-Sn(5)-O(18)	85,17(16)	O(5)-V(2)-O(8)	111,0(2)	Sn(3)-O(20)-Sn(4)	103,57(18)
O(11)-Sn(5)-O(24)	155,01(16)	O(6)-V(2)-O(8)	106,0(2)	C(56)-O(21)-Sn(2)	118,0(4)
O(18)-Sn(5)-O(24)	74,68(16)	O(7)-V(2)-O(8)	108,5(2)	C(56)-O(21)-Sn(4)	122,4(4)
O(11)-Sn(5)-O(10)	71,56(16)	O(13)-V(3)-O(9)	104,8(2)	Sn(2)-O(21)-Sn(4)	100,01(16)
O(18)-Sn(5)-O(10)	93,62(15)	O(13)-V(3)-O(12)	109,2(2)	C(59)-O(22)-Sn(7)	121,2(4)
O(24)-Sn(5)-O(10)	94,75(16)	O(9)-V(3)-O(12)	98,14(19)	C(59)-O(22)-Sn(5)	119,4(3)
O(11)-Sn(5)-C(37)	101,3(2)	O(13)-V(3)-O(10)	108,3(2)	Sn(7)-O(22)-Sn(5)	100,90(16)
O(18)-Sn(5)-C(37)	167,2(2)	O(9)-V(3)-O(10)	91,8(2)	C(61)-O(23)-Sn(7)	122,8(4)
O(24)-Sn(5)-C(37)	101,5(2)	O(12)-V(3)-O(10)	137,03(17)	C(61)-O(23)-Sn(6)	123,2(4)
O(10)-Sn(5)-C(37)	98,9(2)	O(13)-V(3)-O(11)	101,12(19)	Sn(7)-O(23)-Sn(6)	100,51(17)
O(11)-Sn(5)-O(22)	93,84(16)	O(9)-V(3)-O(11)	153,71(17)	C(60)-O(24)-Sn(5)	126,3(4)
O(18)-Sn(5)-O(22)	76,33(14)	O(12)-V(3)-O(11)	77,26(17)	C(60)-O(24)-Sn(6)	128,0(4)
O(24)-Sn(5)-O(22)	95,54(16)	O(10)-V(3)-O(11)	75,72(17)	Sn(5)-O(24)-Sn(6)	102,90(19)
O(10)-Sn(5)-O(22)	163,14(17)	O(13)-V(3)-V(4)	111,92(17)		

Anhang

A. Verwendete Abkürzungen

A.1 Bezeichnungen für Moleküle und Molekülgruppen

Bz	Benzyl	$-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$
^t Bu	tertiär-Butyl	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
c-Hex	Cyclohexyl	$-\text{C}_6\text{H}_{11}$
Mes	Mesityl	$-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$
Me	Methyl	$-\text{CH}_3$
Nep	Neopentyl	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$
Ph	Phenyl	$-\text{C}_6\text{H}_5$
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
<i>o</i> -Tol	<i>ortho</i> -Tolyl	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$
<i>p</i> -Tol	<i>para</i> -Tolyl	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$
DMF	N,N-Dimethylformamid	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$
DMSO	Dimethylsulfoxid	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$
THF	Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

A.2 Indizierung der IR- und NMR-Spektren

IR	Infrarot
NMR	Kernmagnetische Resonanz
ν	Valenzschwingung
γ	Deformationsschwingung aus der Ebene
δ	Deformationsschwingung (Beugungsschwingung)
w	schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
sh	Schulter

A.3 Sonstige Abkürzungen

[X]	Literaturstelle
(X)	Reaktionsgleichung
Smp.	Schmelzpunkt
RT	Raumtemperatur

B. Verzeichnis der Verbindungen

- 1** [(Ph₃Sn)₃VO₄]
1c [(Ph₃Sn)₁₈(VO₄)₆ · 6 C₆H₆]
2 [(Bz₃Sn)₂MoO₄ · DMF]
3 [(Ph₃Sn)₁₈(PO₄)₆ · 2 C₆H₆]
4 (Ph₃Sn)₃AsO₃
5 [(Ph₃Sn)₃AsO₃ · (Ph₃Sn)₂O]
6 [(CO)₄FeAs(OSnPh₃)₃]
7 [(Ph₃Sn)₂(Ph₂SnOH)AsO₄]₂
8a [(Ph₃Sn)₂SeO₃ · CHCl₃]
8b [(Ph₃Sn)₂SeO₃ · DMF]
9a *trans*-[(Ph₃SnO)₄Te(OH)₂]
9b *cis*-[(Ph₃SnO)₄Te(OH)₂]
10 *trans*-[(Ph₃SnO)₂Te(OMe)₄]
11 [Ti(OSnPh₃)₄]
12 Ph₃SnO^{*i*}Pr
13 [(MeO)₂Ti(acac)₂]
14 [(Ph₃SnO)Ti(acac)₂]₂O
15 [Pb₆O₄(μ₃-OPh₃Sn)₄]
16 Ph₃SnN(SiMe₃)₂
17 [Co{Co(NSi₂Me₆)₂(μ-OSnPh₃)₄]
18 Ph₃SnO^{*i*}Bu
19 [(PhSn)₆(Ph₃SnO)(OMe)₉(VO₃)₂(VO₄)₂]

C. Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1.	Koordinationspolyeder für vier-, fünf- und sechsfach koordiniertes Zinn.....	3
Abb. 2.	Molekülstruktur von 1c mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %; nur <i>ipso</i> -Kohlenstoffatome der Phenylgruppen dargestellt)...	10
Abb. 3.	Ausrichtung der VO ₄ -Tetraeder in 1a und 1c (O- und Sn-Atome mit Schwingungsellipsoiden; Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %).....	12
Abb. 4.	Strukturausschnitt von 2	15
Abb. 5.	Elementarzelle und Strukturausschnitt von 2 mit Blick in Richtung der ab-Flächendiagonalen (Darstellung ohne Phenylgruppen)	16
Abb. 6.	Ausschnitt aus der Struktur von 2 mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a- bzw. c-Achse.....	16
Abb. 7.	Ausrichtung der Benzylgruppen in 2 mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %; Blick entlang der O–Sn-Bindung)	18
Abb. 8.	Molekülstruktur von 3 mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %; nur <i>ipso</i> -Kohlenstoffatome der Phenylgruppen dargestellt).....	25
Abb. 9.	Ausrichtung der Ph ₃ SnO-Gruppen in 1c und 3	27
Abb. 10.	Vanadium- bzw. Phosphorgerüst in 1c und 3	27
Abb. 11.	¹¹⁹ Sn-NMR-Spektrum von 4 in C ₆ D ₆	29
Abb. 12.	DTA und DTG von 4	30
Abb. 13.	Molekülstruktur von 4 (ohne H-Atome) mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)	31
Abb. 14.	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 5 mit 2 Elementarzellen (nur <i>ipso</i> -Kohlenstoffatome dargestellt)	33
Abb. 15.	Struktureinheiten von 5 (ohne H-Atome) mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %).....	34
Abb. 16.	Molekülstruktur von 6 mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)	38
Abb. 17.	Strukturausschnitt von 6 mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%; nur <i>ipso</i> -Kohlenstoffatome der Ph ₃ Sn-Gruppen)	39
Abb. 18.	Molekülstruktur von 7 (ohne H-Atome) mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)	43
Abb. 19.	Zentraleinheit von 7 in Polyederdarstellung (AsO ₄ -Tetraeder dunkel; C ₃ SnO-Tetraeder, C ₃ SnO ₂ -Bipyramiden und C ₂ SnO ₄ -Oktaeder hell)	44
Abb. 20.	Strukturausschnitt von 7 (ohne H-Atome) mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %; nur <i>ipso</i> -Kohlenstoffatome der Phenylgruppen).....	45
Abb. 21.	Thermogravimetrische Untersuchung von 7	47
Abb. 22.	Thermogravimetrische Untersuchung vom Rohprodukt der Umsetzung von Ph ₃ SnOH mit As ₂ O ₅	48
Abb. 23.	Ausschnitt aus der Kettenstruktur von 8a mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %; nur <i>ipso</i> -Kohlenstoffatome).....	50
Abb. 24.	Strukturausschnitt von 8a in Polyederdarstellung (SeO ₃ -Pyramiden: dunkel, C ₃ SnO-Tetraeder und C ₃ SnO ₂ -Bipyramiden: hell)	51
Abb. 25.	Strukturausschnitt von 8b mit eingezeichneter Elementarzelle und Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %).....	52
Abb. 26.	Molekülstruktur von 9a (ohne H-Atome) mit Schwingungsellipsoiden.....	57
Abb. 27.	Packung von 9a im Kristall (nur <i>ipso</i> -Kohlenstoffatome) mit teilweise eingezeichneten TeO ₆ -Oktaedern.....	58

Abb. 28. Molekülstruktur von 9b mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)	59
Abb. 29. Ausschnitt aus der Struktur von 9b mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %) und eingezeichneter Elementarzelle (nur Te-, Sn- und O-Atome).....	60
Abb. 30. ¹²⁵ Te-NMR Spektrum von 10 in C ₆ D ₆	62
Abb. 31. Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung von 10	63
Abb. 32. Elementarzelle von 10 mit den zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen; Schwingungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)	64
Abb. 33. Molekülstruktur von 10 mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)	65
Abb. 34. Orientierung der Phenylgruppen in 10 (Blickrichtung entlang der Sn–O-Bindung)	66
Abb. 35. ⁴⁷ Ti-NMR Spektrum von 11	69
Abb. 36. Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung von 11	70
Abb. 37. Molekülstruktur von 10 (ohne H-Atome) mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)	71
Abb. 38. Molekülstruktur von 12 mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)	74
Abb. 39. Elementarzelle von 13 mit zwei Paaren von drei unabhängigen Molekülen mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %).....	76
Abb. 40. Strukturmodell von 13 mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)	77
Abb. 41. Molekülstruktur von 14 mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)	78
Abb. 42. Zentraleinheit von 14 in Polyederdarstellung (TiO ₆ -Oktaeder hell; C ₃ SnO-Tetraeder dunkel).....	79
Abb. 43. Molekülstruktur von 15 mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)	81
Abb. 44. Strukturausschnitt von 15 mit eingezeichnetem Pb ₆ -Oktaeder (Schwingungsellipsoide, Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%; nur <i>ipso</i> -Kohlenstoffatome)	82
Abb. 45. Molekülstruktur von 16 mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)	84
Abb. 46. Strukturmodell von 17 (Sn–O- und Co–O-Bindungen dunkel)	86
Abb. 47. Strukturausschnitt von 17 mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %; nur <i>ipso</i> -Kohlenstoffatome).....	87
Abb. 48. Molekülstruktur von 18 mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)	90
Abb. 49. Strukturmodell von 19 mit Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %; C19, 25, 31, 37, 43, 49: <i>ipso</i> -C-Atome der PhSn-Gruppen) ..	91
Abb. 50. Strukturmodell von 19 (V-Atome in Polyederdarstellung; Sn Schwarz; O Grau; C Weiß)	92
Abb. 51. Strukturausschnitt von 19 (Sn-Atome in Polyederdarstellung; V Weiß; O Grau; ...	93
Abb. 52. Wasserstoffbrücken in 19 (C65, O27, O28: fehlgeordnetes Methanol).....	95
Abb. 53. Strukturausschnitt von 19 mit Wasserstoffbrückennetzwerk (grau) in (1 = koordiniertes MeOH, 2 = Wasser, 3 = fehlgeordnetes MeOH)	96
Abb. 54. IR-Spektrum von 1c	110
Abb. 55. IR-Spektrum von 2	111
Abb. 56. IR-Spektrum von 3	112

Abb. 57. IR-Spektrum von 4	114
Abb. 58. IR-Spektrum von 5	115
Abb. 59. IR-Spektrum von 6	116
Abb. 60. IR-Spektrum von 7	118
Abb. 61. IR-Spektrum von 8a	119
Abb. 62. IR-Spektrum von 8b	120
Abb. 63. IR-Spektrum von 9a	121
Abb. 64. IR-Spektrum von 10	123
Abb. 65. IR-Spektrum von 11	124
Abb. 66. IR-Spektrum von 14	126
Abb. 67. IR-Spektrum von 13	127
Abb. 68. IR-Spektrum von 16	129
Abb. 69. IR-Spektrum von 19	131

D. Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1. Vergleich von Bindungswinkeln [°] in 1a und 1c	12
Tab. 2. Elementaranalysen von [(Bz ₃ Sn) ₂ MoO ₄ · DMF] und [(Bz ₃ Sn) ₃ VO ₄]	13
Tab. 3. Mo–O-Bindungslängen ausgewählter Verbindungen [Å].....	19
Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [Å] in [(Ph ₃ Si) ₃ VO ₄] und [(Ph ₃ Si) ₃ PO ₄].....	28
Tab. 5. CO-Bandenlagen ausgewählter Verbindungen des Typs LFe(CO) ₄	37
Tab. 6. Ausgewählte Bindungslängen [Å] von Verbindungen des Typs [(CO) ₄ FeL].....	41
Tab. 7. Sn–O-Bindungslängen [Å] entlang der Sn–O–As-Bindung im Vergleich	45
Tab. 8. Ausgewählte Bindungslängen [Å] in 8a und 8b	51
Tab. 9. Sn–O(DMF)-Bindungslängen [Å] und νCO-Frequenzen [cm ⁻¹] ausgewählter Verbindungen im Vergleich	53
Tab. 10. Ausgewählte Te–O-Abstände [Å] von 9a , 9b und 10	65
Tab. 11. M–O-Bindungslängen [Å] (M = Si, Sn, Te) ausgewählter Verbindungen im Vergleich	67
Tab. 12. Ausgewählte Bindungsparameter von Verbindungen des Typs (Ph ₃ MO) ₄ Ti (M = Si, Ge, Sn)	72
Tab. 13. Co–N- und Co···Co-Abstände [Å] ausgewählter Verbindungen	87
Tab. 14. Ausgewählte Bindungslängen [Å] in 19	95

E. Literaturverzeichnis

- [1] V. Chandrasekhar, S. Nagendran, V. Daskar, *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, 235, 1.
- [2] H. W. Roesky, I. Haiduc, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2579.
- [3] F. Rosenland, K. Merzweiler *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 629(10), 2403.
- [4] M. Kondrazka, Dissertation, Martin Luther Universität Halle/Saale, **2004**.
- [5] M. Kondrazka, T. Hertrich, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1798.
- [6] V. Chandrasekhar, V. Baskar, R. Boomishankar, K. Gopal, S. Zacchini, J. F. Bickley, A. Steiner, *Organometallics* **2003**, 22, 3710.
- [7] R. O. Day, V. Chandrasekhar, K. C. Kumara Swamy, J. M. Holmes, S. D. Burton, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2887.
- [8] M. Abrantes, A. A. Valente, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, J. Rocha, C. C. Romão, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2685.
- [9] K. Sakamoto, Y. Hamada, H. Akashi, A. Orita, J. Otera, *Organometallics*. **1999**, 18, 18, 3555.
- [10] A. Orita, Y. Hamada, T. Nakano, S. Toyoshima, J. Otera, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 15, 3321.
- [11] Q. J. Fu, A. M. Steele, S. C. Tsang, *Green Chemistry*. **2001**, 3, 71.
- [12] F. Iwasaki, T. Maki, O. Onomura, W. Nakashima, Y. Matsumura, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 996.
- [13] J. H. Li, B. X. Tang, L. M. Tao, Y. X. Xie, Y. Liang, M. B. Zhang, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 7488.
- [14] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, N. A. Lewcenko, C. Mitchell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6683.
- [15] D. J. Teff, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4030.
- [16] L. C. Klein, Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibres, Preforms, Electronics and Speciality Shapes; Noyes Publications; Park Ridge, NJ, **1988**.
- [17] M. M. Oliveira, D. C. Schnitzler, A. J. G. Zarbin, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1903.
- [18] S. Mahanty, S. Roy, S. Sen, *J. Cryst. Growth* **2004**, 261, 77.
- [19] S. K. Zheng, T. M. Wang, W. C. Hao, R. Shen, *Vacuum* **2002**, 65, 155.
- [20] Y. Cao, W. Yang, W. Zhang, G. Liu, P. Yue, *New J. Chem.* **2004**, 28, 218.
- [21] J. Lin, C. Yu, D. Lo, S. K. Lam, *J. Catal.* **1999**, 183, 368.
- [22] S. K. Kulshreshtha, R. Sasikala, V. Sudarsan, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 930.
- [23] P. R. Santos, M. R. Cassia-Santos, L. G. P. Simoes, J. W. Gomes, E. Longo, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, 85, 225.
- [24] L. B. Kong, J. Ma, H. Huang, *J. Alloys Compd.* **2002**, 336, 315.
- [25] A. Ovenston, D. Sprinceana, J. R. Walls, M. Caldararu, *Journal of Material Science*, **1994**, 29, 4946.
- [26] Y. Hirao, C. Yokoyama, M. Misono, *Chem. Commun.* **1996**, 597.
- [27] S. Bordoni, F. Castellani, F. Cavani, F. Trifiro, M. Gazzano, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 90, 2981.
- [28] R. Klimkiewicz, H. Grabowska, H. Teterycz, *App. Catalysis, A: General.* **2003**, 246(1), 125.
- [29] F. Fresno, D. Tudela, J. M. Coronado, M. Fernández-Carcía, A. B. Hungría, J. Soria,

- Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2421.
- [30] J. Lin, C. Yu, D. Lo, S. K. Lam, *J. Catal.* **1999**, 183, 368.
- [31] S. K. Zheng, T. M. Wang, W. C. Hao, R. Shen, *Vacuum* **2002**, 65, 155.
- [32] Y. Cao, W. Yang, W. Zhang, G. Liu, P. Yue, *New J. Chem.* **2004**, 28, 218.
- [33] Y. Hirao, C. Yokoyama, M. Misono, *Chem. Commun.* **1996**, 597.
- [34] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *Chem. Commun.* **1983**, 639.
- [35] D. R. Armstrong, M. A. Beswick, N. L. Cromhout, C. N. Harmer, D. Moncrieff, C. A. Russell, P. R. Raithby, A. Steiner, A. E. H. Wheatley, D. S. Wright, *Organometallics*, **1998**, 17, 3176.
- [36] B. Krebs, G. Henkel, M. Dartmann, *Acta Cryst. Sec. C* **1989**, 45, 1010.
- [37] P. C. Chieh, J. Trotter, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 911.
- [38] N. G. Bokii, G. N. Zakharova, Yu. T. Struchov, *Zh. Strukt. Khim.* **1970**, 11, 895.
- [39] B. Hossain, J. L. Lefferts, K. C. Molloy, D. van der Helm, J. J. Zuckermann, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 36, L409.
- [40] D. Tudela, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1069.
- [41] K. C. Molloy, *Chemistry of Tin*, Ed. P.J. Smith, Chapman & Hall **1998**, London, 138.
- [42] E. V. Grigoriev, N. S. Yashina, V. S. Petrosyan, L. Pellerito, A. Gianguzza, A. Pellerito, E. V. Avtomonov, J. Lorberth, A. A. Prischenko, M. V. Livantsov, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 577, 113.
- [43] C. Pelizzi, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 4, 847.
- [44] K.C. Molloy, F. A. K. Nasser, C. L. Barnes, D. van der Helm. J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 960.
- [45] J. G. Masters, J. A. K. Nasser, M. B. Hossain, A. P. Hagen, D. van der Helm, J. J. Zuckerman. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 385, 39.
- [46] C. A. Diop, L. Diop, A. R. Toscano, *Main Group Metal Chem.* **2002**, 25, 327.
- [47] V. Chandrasekhar, M. G. Muralidhara, K. R. J. Thomas, E. R. T. Tiekink. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4707.
- [48] C. A. Diop, L. Diop, U. Russo, A. Sánchez-Díaz, A. Castiñeiras, *Z. Naturforschung* **2001**, 233.
- [49] H. Schumann, P. Jutzi, A. Roth, P. Schwabe, E. Schauer, *J. Organometal. Chem.* **1967**, 10, 71.
- [50] S. U. Ghazi, R. Kumar, M. J. Heeg, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 411.
- [51] Cohen, H. J. *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 154.
- [52] B. F. G. Johnson, M. C. Klunduk, C. M. Martin, G. Sankar, S. J. Teate, J. M. Thomas. *Inorg. Chem.* **2000**, 596, 221.
- [53] M. Döring, G. Hahn, *Organometallics* **1997**, 16, 1879.
- [54] G. Roge, F. Huber, H. Preut, A. Silvestri, R. Barbieri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 595.
- [55] T. Hertrich, K. Merzweiler. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2341.
- [56] F. Rosenland. Dissertation, Universität (TH) Karlsruhe (1994).
- [57] B. Kanellakopoulos, K. Raptis, B. Nuber, M. L. Ziegler. *Z. Naturforsch. Teil B* **1991**, 46, 15.
- [58] E. Herdtweck, P. Kiprof, W. A. Hermann, J. G. Kuchler, I. Degnan. *Z. Naturforsch. Teil B* **1990**, 379, 223.
- [59] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, C. Mitchell, F. Ribot, J. B. d'Espinoise de la Caillerie, B. Revel, *App. Organomet. Chem.* **2004**, 18, 353.
- [60] B. Kushlefsky, I. Simmons, A. Ross, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 187.
- [61] T. Hertrich. *Diplomarbeit*, Universität Halle/Saale (**2004**).

- [62] V. Kahlenberg, R. Kaindl, D. M. Töbrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2037.
- [63] H. Yamane, T. Nagasawa, M. Shimada, T. Endo, *Acta Cryst., Sec. C: Crystal Structure Communication* **1997**, C53, 1533.
- [64] M. Huang, C. W. DeKock, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2287.
- [65] C. Ma, J. Zhang, Q. Jiang, R. Zhang, *Inorganica Chimica Acta* **2004**, 357, 2791.
- [66] H. Reuter, *Z. Kristallogr.* **2004**, 219, 487.
- [67] J. P. Ashmore, T. Chivers, K. A. Kerr, J. H. G. Van Roode, *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, **1974**, 653.
- [68] C. A. K. Diop, L. Diop, U. Russo, *Main Group Metal Chem.* **1999**, 22, 217.
- [69] G. Ferguson, B. J. O'Leary, T. R. Spalding, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2005**, 61, o906.
- [70] F. J. Feher, J. F. Walzer, *Inorg. Chem.* **1991**, 30(8), 1690.
- [71] J. P. Ashmore, T. Chivers, K. A. Kerr, J. G. van Rode, *Inorg. Chem.* **1977**, 6, 191.
- [72] J. H. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, W. de Gryter, 2. Auflage, **1995**, 335.
- [73] J. H. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, W. de Gryter, 2. Auflage, **1995**, 215.
- [74] J. N. Pandey, G. Srivastava, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 122, 185.
- [75] ^{a)} B. Kamenar, M. Bruvo, J. Butumovic, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 943. ^{b)} R. E. Marsh, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1997**, 53, 317.
- [76] G. Ferguson, J. W. Pollock, B. O'Leary, T. R. Spalding, *Acta Cryst., Sec. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, C52, 619.
- [77] S. Dondi, M. Nardelli, C. Pellizzi, G. Pellizzi, G. Predieri, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 195.
- [78] R. Boese, M. T. Kirchner, W. E. Billups, L. R. Norman, *Angewandte Chemie* **2003**, 115(17), 2005.
- [79] C. Glidewell, D. C. Liles, *Acta Cryst., Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1978**, 34, 1693.
- [80] M. Nieger, H. Hupfer, D. Hanssger, W. Ross, *Private Communication* **1999**.
- [81] A. J. Carty, N. J. Taylor, A. W. Coleman, M. F. Lappert, *Chem. Comm.* **1979**, 639.
- [82] M. van Rentergem, G. P. van der Kelen, E. C. Claeys, *J. Mol. Struct.* **1982**, 80, 317.
- [83] C. A. Udovich, R. J. Clark, H. Haas, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1066.
- [84] ^{a)} P. E. Riley, R. E. Davis, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 159. ^{b)} T. S. Barnard, M. R. Mason, *Inorg. Chem.* **2001**, 40(19), 5001.
- [85] A. H. Cowley, R. E. Davis, K. Remadna, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 20(7), 2146.
- [86] J. A. S. Howell, M. G. Palin, P. McArdle, D. Cunningham, Z. Goldschmidt, H. E. Gottlieb, D. Hezroni-Langerman, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3493.
- [87] B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, P. M. Pinder, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst., Sec. B* **1969**, 25, 737.
- [88] K. Mast, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1475.
- [89] P. B. Hitchcock, J. A. Johnson, J. F. Nixon, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32(1), 103.
- [90] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [91] K. Sakamoto, Y. Hamada, H. Akashi, A. Orita, J. Otera, *Organometallics* **1999**, 18, 3555)
- [92] R. Kapoor, A. Gupta, P. Kapoor, P. Venugopalan, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 619, 157.
- [93] B. Krebs, B. Lettmann, H. Pohlmann, R. Frohlich, *Z. Kristallogr.* **1991**, 196, 231.
- [94] A. Diassé-Sarr, A. H. Barry, T. Jouini, L. Diop, B. Mahieu, M. F. Mahon, K. C.

- Molloy, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2087.
- [95] a) J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I* **1981**, G. Thime Verlag, Stuttgart.
- [96] F. K. Vansant, B. J. van der Veken, *J. Mol. Struct.* **1974**, 22, 173.
- [97] M. J. Cox, E. R. T. Tiekink, *Zeitschr. für Kristallographie* **1993**, 209, 622.
- [98] A. Diasse-Sarr, L. Diop, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *Main Group Met. Chem.* **1997**, 20(4), 223.
- [99] M. Herberhold, S. Gerstmann, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 1278.
- [100] J. Beckmann, D. Dakternieks, J. O'Connell, K. Jurkschat, M. Schürmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1484.
- [101] M. Driess, C. von Haenisch, K. Merz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 493.
- [102] A. J. Klein, H. Jellinek, F. Jellinek, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26(1), 1127.
- [103] F. A. Weber, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1833.
- [104] R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, UK, 1979, 5.
- [105] C. G. Barraclough, D. C. Bradley, J. Lewis, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2601.
- [106] M. Veith, S. Mathur, V. Huch, *Chem. Commun.* **1997**, 2197.
- [107] T. J. Boyle, J. M. Segall, T. M. Alam, M. A. Rodriguez, J. M. Santana, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6904.
- [108] M. Veith, S. Mathur, C. Mathur, V. Huch, *Organometallics*, **1998**, 17, 1044
- [109] M. Crocker, R. H. M. Herold, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **1997**, 2411.
- [110] W. M. P. B. Menge, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4628.
- [111] S. Kliem, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 99.
- [112] D. Mansfeld, M. Schürmann, M. Mehring, *Appl. Organometal. Chem.* **2005**, 19, 1185.
- [113] H. Reuter, D. Schröder, *Acta Cryst. Sec. C.* **1993**, 49, 954.
- [114] R. J. Errington, J. Ridland, W. Clegg, R. A. Coxall, J. M. Sherwood, *Polyhedron* **1998**, 17, 659.
- [115] G. Ferguson, C. Glidewell, *Acta Cryst. Sec. C.* **2001**, C57, 264.
- [116] D. Hoebbel, M. Nacken, H. Schmidt, V. Huch, M. Veith, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8(1), 171.
- [117] A. I. Yanovsky, N. Ya. Turova, E. P. Turevskaya, Yu. T. Struchkov, *Koord. Khim.* **1982**, 8, 153.
- [118] U. N. Nehete, V. Chandrasekhar, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **2004**, 23, 5372.
- [119] C. Gaffney, P. G. Harrison, T. J. King, *Chem. Comm.* **1980**, 1251.
- [120] S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4640.
- [121] C. S. Weinert, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, L. R. Sita, *Organometallics* **1998**, 17, 498.
- [122] R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. C. Massiani, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 165, 1.
- [123] Y. Sarazin, S. J. Coles, D. L. Hughes, M. B. Hursthouse, M. Bochmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3211.
- [124] M. A. Paver, C. A. Russell, D. Stalke, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1349.
- [125] H. Bürger, U. Wannagat, *Mh. Chem.* **1963**, 94, 1008.
- [126] B. D. Murray, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4584.
- [127] J. J. Ellison, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8044.
- [128] R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7563.
- [129] G. A. Sigel, R. A. Bartlett, D. Decker, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.*

- 1987**, 26, 1773.
- [130] J. Spandl, I. Brüdgam, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2125.
- [131] K. Sisido, Y. Takeda, Z. Kinugawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 538.
- [132] G. Brauer. *Handbuch der Präp. Anorg. Chem.* Bd.1, 3. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**, 580.
- [133] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2004.
- [134] G. Sheldrick, *X-STEP32 : Stoe & Cie Darmstadt*, **1997**, University Cambridge, England.
- [135] K. Brandenburg Diamond Version 3.1e, **1997-2007**, Crystal Impact GbR, Bonn, Deutschland.

Bedanken möchte ich mich an erster Stelle bei meiner Familie, die mich zu jeder Zeit uneingeschränkt unterstützt hat und bei meiner Freundin für ihr aufrichtiges Vertrauen in mich.

Mein besonderer Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr. K. Merzweiler, der mich stets freundlich, mit großem Engagement durch mein Studium begleitet hat und durch sein Interesse sowie die zahlreichen fachlichen Diskussionen wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Weiterhin möchte ich mich bedanken bei:

- Dr. Ch. Wagner und den Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die Unterstützung, die sehr gute Zusammenarbeit und das nette Klima.

- meinen Freunden Benjamin Glettner und Ronald Lindner für die gute Zeit während des Studiums.

- Dr. D. Ströhl und Mitarbeiterinnen für die gute Zusammenarbeit bei der Anfertigung und Aufklärung der NMR-Spektren.

- Dr. T. Müller für die Durchführung der thermogravimetrischen Untersuchungen und die freundliche Zusammenarbeit.

- Frau E. Leißring und Herrn Dr. H. Schmidt für die Aufnahme der Massenspektren und die nützlichen Beiträge zum Thema.

- Frau R. Ziehn für die Durchführung der Elementaranalysen.

- den Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie, besonders Frau Dr. A. Sorkau, für die kontinuierliche Motivation während des Studiums.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Tobias Hertrich
Geburtsdatum: 01.12.1976
Geburtsort: Nordhausen

Schulbildung:

1983 - 1991 Polytechnische Oberschule, Wipperdorf
1991 - 1996 Schiller-Gymnasium, Bleicherode
Abschluss: Abitur
1993 - 1994 Auslandsaufenthalt in den USA (Vermillion, S.D.) mit
High School Abschluss
1996 - 1997 Zivildienst: AWO Kurheim, Bad Sachsa

Studium

1997 - 1999 Wirtschaftsinformatik, Berufsakademie Heidenheim
1999 - 2004 Chemiestudium, Martin-Luther-Universität Halle/Saale
Abschluss: Diplom
seit 2004 Promotion in der Anorganischen Chemie unter Anleitung
von Prof. Dr. K. Merzweiler zum Thema „Synthesen und
Strukturen organozinns substituierter Oxoanionen“

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle / Saale, den 13.12.2007