

Cyclische Diazastannylene, XXX [1]

Symmetrisch und asymmetrisch substituierte German- und Stannandiyle mit Amid-, Alkoholat- und Thiolat-Liganden, Teil I [2]

Cyclic Diazastannylenes, XXX [1]

Symmetrically and Asymmetrically Substituted Germane- and Stannanediyls with Amide, Alcoholate and Thiolate Ligands, Part I [2]

M. Veith*, P. Hobein und R. Rösler

Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

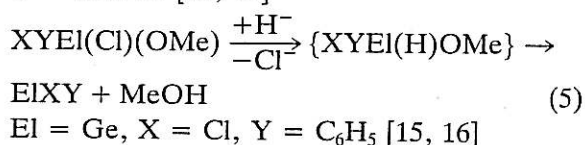
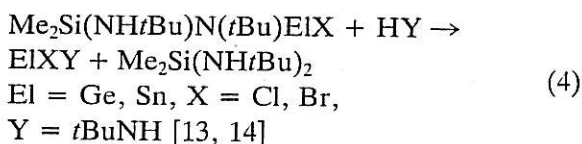
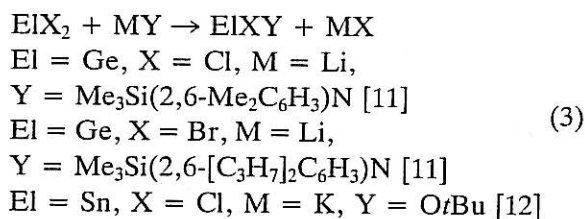
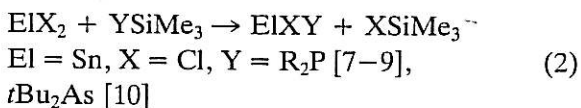
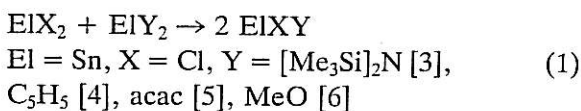
Z. Naturforsch. **44b**, 1067–1081 (1989); eingegangen am 2. März 1989

Syntheses, X-Ray, Symmetrically and Unsymmetrically Substituted Germane- and Stannanediyls, Chelates of Ge(II) and Sn(II)

Symmetrically and unsymmetrically substituted germane- and stannanediyls as well as chelated bis(amino)- or aminooxogermanium- and -tinmonohalides have been obtained from cyclic bis(amino)germane- and stannanediyls by treatment with *tert*-butylamine, *tert*-butanol and *tert*-butylmercaptane. The following compounds have been synthesized: GeX_2 ($\text{X} = \text{O}t\text{Bu}$ (5), $\text{S}t\text{Bu}$ (6)), $\text{Sn}(\text{S}t\text{Bu})_2$ (9), GeXCl ($\text{X} = \text{N}(\text{H})t\text{Bu}$ (21), $\text{O}t\text{Bu}$ (22)), SnXCl ($\text{X} = \text{N}(\text{H})t\text{Bu}$ (23), $\text{O}t\text{Bu}$ (24), $\text{S}t\text{Bu}$ (25), OMe (28)) and $\text{Sn}(\text{O}t\text{Bu})\text{Br}$ (27). In the series of the chelates $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{GeCl}$ (13), $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})(\text{O}t\text{Bu})\text{SnX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (18), OMe (19)) and the bischelate $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})(\text{O}t\text{Bu})]_2\text{Sn}$ (20) have been prepared. When 18 is allowed to react with aluminiumtrimethyl $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})(\text{O}t\text{Bu})\text{AlClMe}$ is formed, a compound with a center of chirality at the aluminium atom. X-ray structure determinations have been performed on single crystals of 6, 8, 9, 13, 22 and 24. 6, 8, 22 and 24 form molecular dimers with c.n. of 3 at the Ge or Sn atoms, resp. While the *t*Bu-S ligands are *syn* with respect to the central Ge_2S_2 ring in 6 (symmetry approaching C_{2v}), the *t*Bu-O ligands are *anti* to the central Sn_2O_2 ring in 8 (symmetry C_i). 9 forms a coordination polymer with all Sn atoms in a ψ -trigonal-bipyramidal and all S atoms in a ψ -tetrahedral environment. The germanium atom in 13 is coordinated by a chlorine, a λ^3 - and a λ^4 -nitrogen atom, the two nitrogen atoms being connected by a dimethylsilyl group. The hydrogen and chlorine atom of 13 are found at the same side of the four-membered chelate ring. The two unsymmetrically substituted, homologous compounds $\text{Ge}(\text{O}t\text{Bu})\text{Cl}$ (22) and $\text{Sn}(\text{O}t\text{Bu})\text{Cl}$ (24) are found to form dimers *via* $\text{O} \rightarrow \text{Ge}$ resp. $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ bonds. While the chlorine atoms in 22 are *syn* with respect to the four-membered ring, they are *anti* in the case of molecule 24.

Einleitung

Unsymmetrisch substituierte Verbindungen des zweiwertigen Germaniums und Zinns lassen sich im wesentlichen nach fünf unterschiedlichen Verfahren gewinnen (Gl. (1)–(5)):



Allerdings sind diese Synthesemethoden nicht beliebig auf alle möglichen Substituenten X und Y anwendbar: Besonders schwierig wird es, sind die Liganden X und Y von ähnlicher Basizität [17]. Wie

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Veith.

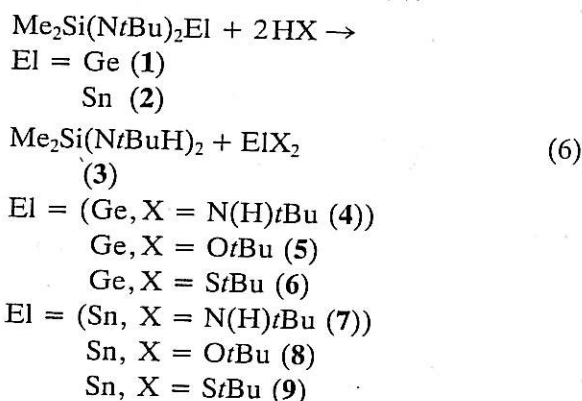
aus einer erst kürzlich beschriebenen Darstellung von $\text{ClSn}(\text{OtBu}) \cdot \text{THF}$ zu ersehen [12], ist auch die Wahl des Lösungsmittels wegen der ausgeprägten Elektrophilie des Germaniums und des Zinns nicht ganz unproblematisch.

Im folgenden Beitrag (wie auch in einem in Kürze erscheinenden [2]) befassen wir uns mit der Darstellung einer Reihe von symmetrisch sowie asymmetrisch substituierten Verbindungen des zweiwertigen Germaniums und Zinns, wobei wir von cyclischen Aminen oder Alkoxoaminen dieser Elemente ausgehen (vgl. auch [13]). Allen Verfahren gemeinsam ist die hohe Ausbeute sowie die einfache Art der Isolierung der Produkte. Im Blickpunkt unseres Interesses steht neben der Darstellung auch die Strukturchemie dieser Verbindungen, wobei wir vor allem die Derivate des Germaniums mit denjenigen des Zinns vergleichen.

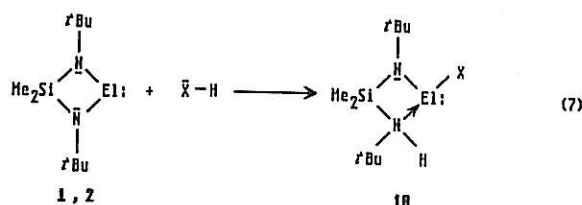
Ergebnisse und Diskussion

Zur Darstellung von Bis(*tert*-butylamino)-, Bis(*tert*-butoxi)- und Bis(*tert*-butylthio)germandiyl und -stannandiyl

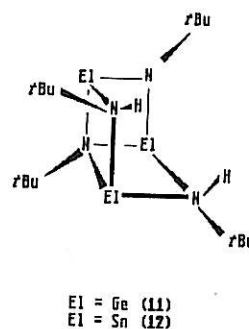
Setzt man das cyclische Bis(amino)germylen **1** bzw. -stannylene **2** [18, 19] mit protonenaktiven Verbindungen um, so kann man, bei entsprechendem Molverhältnis, das Germanium- bzw. Zinnatom auf die „Säure“-Reste übertragen (Gl. (6)).



Analog zu früheren, vergleichbaren Untersuchungen [13, 14, 20, 21], dürfte auch diese Reaktion in zwei Teilschritten verlaufen (auch wenn wir dies hier nicht genauer nachgeprüft haben). In einem ersten Schritt addiert sich HX an die polare El-N-Bindung unter Ausbildung der Zwischenverbindung **10** (Gl. (7)), die in einem zweiten Schritt durch weiteres HX zu den Produkten ElX_2 und **3** abgebaut wird.

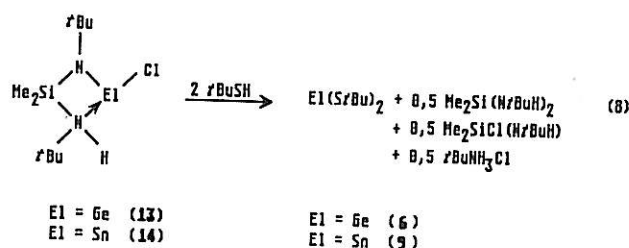


Die Verbindungen **4–9** lassen sich nur im Falle der *tert*-Butoxi- bzw. *tert*-Butylthioliganden isolieren. Ist *tert*-Butylamin dagegen Reaktionspartner von **1** und **2**, erhält man nicht wie erwartet die Verbindungen **4** bzw. **7**, sondern deren Kondensationsprodukte **11** und **12** [18, 22, 23].



Die Alkoholderivate **5** und **8** sind andernorts bereits beschrieben [20, 24, 25] und danach, wenn auch einfacher, so doch nach unseren Erfahrungen weniger rein darstellbar. Die Schwefelverbindungen **6** und **9** erhält man in Form reiner, farbloser bzw. gelber Kristalle. Während die Germaniumverbindung **6** sich bei Raumtemperatur nur langsam zersetzt, ist **9** selbst bei Lichteinwirkung über mehrere Monate haltbar – ein Ergebnis, das im Gegensatz zu einem kürzlich veröffentlichten Befund steht [26].

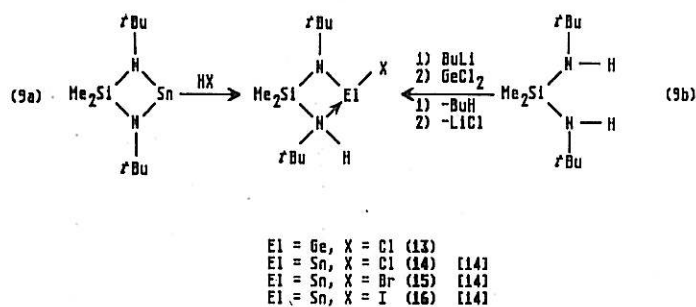
Außer über die direkte Thiolyse der Amine **1** und **2** lassen sich **6** und **9** auch aus den weiter unten beschriebenen Chelaten **13** und **14** durch Umsetzung mit *tert*-Butylmercaptan (nach Gl. (8)) in hohen Ausbeuten (90–95%) erhalten.



In Benzol als Lösungsmittel liegen (nach Molmassenbestimmungen) **5** und **8** [20] bzw. **6** und **9** jeweils als Dimere vor, wobei bei den Schwefelderivaten eine kleine Abweichung in Richtung monomerer Moleküle zu beobachten ist. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren findet man bei sämtlichen Verbindungen nur ein einziges Signal für die *tert*-Butylgruppen. Tieftemperatur-Untersuchungen an **6** und **8** in Toluol zeigen, daß bei 220 K (**8**: 250 K) das Singulett in zwei gleich große, breite Signale übergeht. Bindungsfluktuation und Monomer-Dimer-Gleichgewichte sind in Lösung nicht auszuschließen (vgl. auch Lit. [26]). Die Festkörperstrukturen von **6**, **8** und **9** sind weiter unten gesondert aufgeführt.

Asymmetrische „chelatisierte“ German- und Stannandiyle

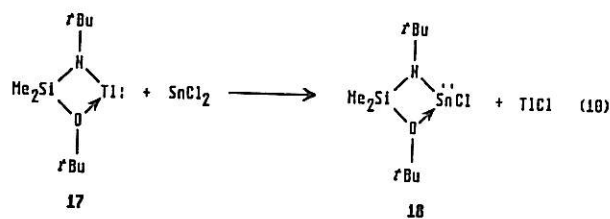
Verbindungen, bei denen das zweiwertige Germanium- bzw. Zinnatom durch einen Chelatliganden stabilisiert wird (vgl. auch Lit. [27]) und dabei gleichzeitig unterschiedliche Substituenten trägt, sind, wie wir vor kurzem zeigen konnten [14], aus dem cyclischen Bis(amino)stannylene **2** durch einfache Umsetzung mit Halogenwasserstoff zugänglich (Gl. (9a)).



Entsprechend Gl. (9b) kann man auch über eine Salzeliminierungsreaktion zu den Verbindungen **13**–**16** gelangen. Die neu dargestellte, farblose und in Lösung monomere Verbindung **13** entspricht nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dem Zinnhomologen **14** (der Koaleszenzpunkt für die Me_2Si -Gruppe liegt bei **13** bei 360 K und ist damit um 10 K höher als bei **14**) und sollte ebenso wie **14** in einem Enantiomerenpaar vorliegen [14], was im Festkörper durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden kann (siehe weiter unten).

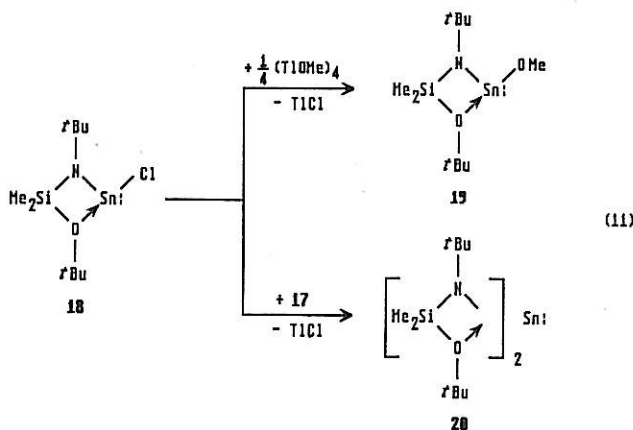
Zinn(II)-Chelate, bei denen nicht ein Stickstoff-, sondern ein Sauerstoffatom als stabilisierende Base

am Zinn fungiert, erhält man nach Gl. (10) sehr einfach aus Zinn(II)chlorid und aus der Thallium-Verbindung **17**, die im übrigen mit **1** bzw. **2** isoelektronisch ist.



Treibende Kraft dieser Reaktion scheint die Schwerlöslichkeit des Thalliumchlorids zu sein. Wie in den Verbindungen **13**–**16** besitzt das Zinnatom auch im Produkt **18** drei unterschiedliche Liganden. Trotz der Asymmetrie um das Zinnatom ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18** die Dimethylsilylgruppe bei Raumtemperatur nicht in zwei Resonanzsignale aufgespalten. Eine intramolekulare, dynamische Ligandenordnung in Lösung scheint hier, wie in anderen vergleichbaren Fällen [24, 28, 29], die Entartung der Signale zu verursachen.

Der Chlorligand in **18** läßt sich nach demselben Prinzip wie in Gl. (10) austauschen. Nach Gl. (11) erhält man hierbei nahezu quantitativ die Verbindungen **19** und **20**.



19 ist ein Vertreter eines Alkoxiaminostannandiyls, das durch eine intramolekulare Sauerstoffbrücke stabilisiert ist; in der Gasphase liegt **19** laut Massenspektrum monomer vor. **20** ist der Klasse der Bis(amino)stannandiyle zuzuordnen. Ähnlich wie bei Zinn(II)bis(acetylacetonat) [6] findet man in Abhängigkeit der Temperatur unterschiedliche ^1H -

Formeltyps **30** [29] beobachtet man bei Raumtemperatur im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **30** zwei Signale für die Methylgruppen am Siliciumatom. Wie dieser Befund verdeutlicht, ist der Chelatvierring – bezogen auf die NMR-Zeitskala – geschlossen. Bei den Gallium- und Indiumderivaten liegen die Koaleszenzpunkte für die Dimethylsilylgruppe niedriger, nämlich bei 288 bzw. $<200\text{ K}$ [29]. Das Aluminiumatom in **30** hat vier unterschiedliche Substituenten, ist demnach also ein Chiralitätszentrum. Fraglich bleibt jedoch, ob man die Verbindung **30** in Enantiomere auftrennen kann (vgl. Lit. [28, 29]). Das Methylzinn(II)chlorid läßt sich spektroskopisch nicht nachweisen; neben **29** könnte es jedoch als zweite Zwischenstufe in der Reaktion vorliegen.

Die Kristall- und Molekülstrukturen von **6, 8, 9, 13, 22 und 24**

Die wichtigsten Daten zu den Strukturbestimmungen an Einkristallen der Verbindungen **6, 8, 9, 13, 22 und 24** sind in Tab. I zusammengestellt. Die Ortskoordinaten der Atome sind im experimentellen Teil aufgeführt. Anisotrope Temperaturfaktoren und gefundene und berechnete F-Werte sind hinterlegt

[31]. Zur Berechnung der Strukturformfaktoren wurden die Atomformfaktoren des SHELX-Systems [32] bzw. der International Tables [33] verwendet.

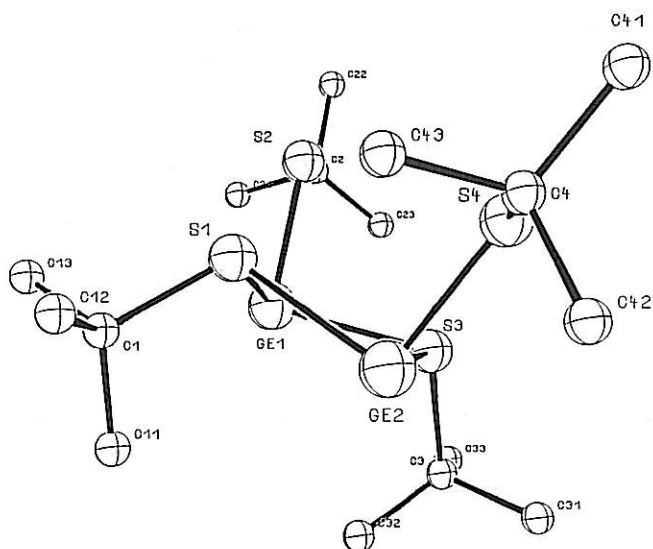
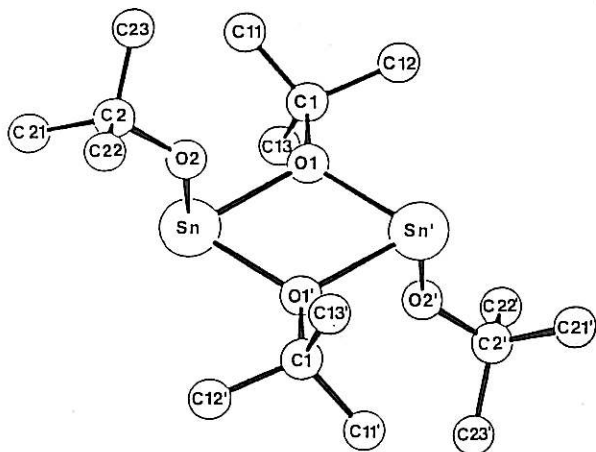
Die Molekül- bzw. Kristallstrukturen der symmetrisch substituierten German- und Stannandiyle **6, 8 und 9**

Während sowohl die Germaniumverbindung **6** als auch die Zinnverbindung **8** Kristallstrukturen ausbilden, die im wesentlichen als Packungen von definierten Molekülen ohne besonders kurze intermolekulare Abstände beschrieben werden können [34, 35], bildet **9** im Festkörper ein Koordinationspolymeres aus. Die Moleküle **6** und **8** bestehen aus den Dimeren der einfachen Formel und sind in Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **9** ist in Abb. 3 dargestellt. In **6** und **8** erreicht das Germanium- oder das Zinnatom jeweils die $\text{KZ} = 3$, wobei sich die Moleküle jedoch strukturell voneinander unterscheiden: während bei **6**, bezogen auf den Ge_2S_2 -Vierring, alle Substituenten eine *all-trans*-Konfiguration einnehmen, was zu einer *syn*-Stellung der *t*Bu-S-Gruppen führt, sind die *t*Bu-O-Gruppen, bezogen auf den Sn_2O_2 -Ring,

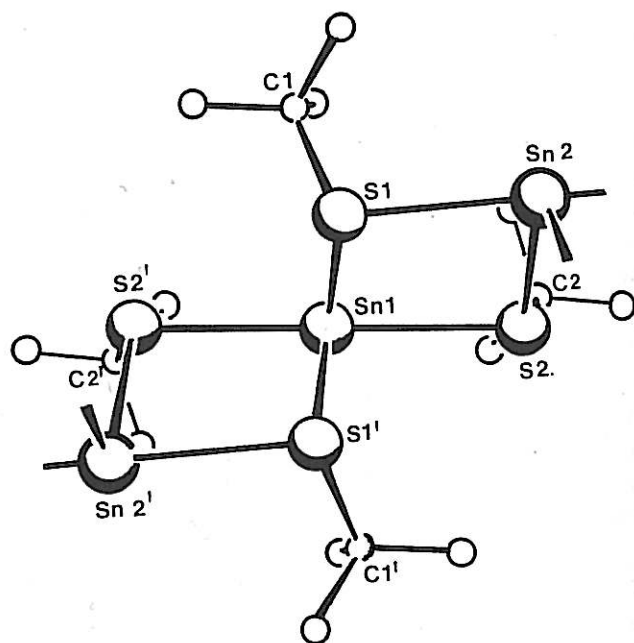
Tab. I. Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung für die Verbindungen **6, 8, 9, 13, 22 und 24**.

	6	8^a	9	13	22	24
Kristallsystem	monoklin	triklin	orth.-rhom.	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$Pnna$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<i>a</i> [pm]	993(2)	815(1)	1263(1)	1348,7(2)	1048,1(8)	949,5(5)
<i>b</i> [pm]	1159(2)	979(2)	1348(2)	749(1)	1154(1)	719,6(3)
<i>c</i> [pm]	2131(3)	841,1(9)	1460(2)	1638(2)	1275(1)	1123,7(6)
α [°]	90	114,55(4)	90	90	90	90
β [°]	94,1(1)	97,4(1)	90	99,1(1)	106,17(6)	104,57(4)
γ [°]	90	105,1(1)	90	90	90	90
Z	4 ^b	2 ^b	8 ^c	4 ^c	4 ^b	2 ^b
<i>D</i> _x (g/cm ³)	1,36	1,55	1,59	1,26	1,62	2,03
Diffraktometer	AED 2–4 Kr.	Stoe-4-Kr.	AED 2–4 Kr.	AED 2–4 Kr.	AED 2–4 Kr.	AED 2–4 Kr.
Mo-K α , LP-Korr.	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Verfeinerung der Gitterkonstanten	13 Reflexe	14 Reflexe	14 Reflexe	27 Reflexe	18 Reflexe	9 Reflexe
Scan	$19 < 2\theta < 23^\circ$	$16 < 2\theta < 30^\circ$	$19 < 2\theta < 23^\circ$	$15 < 2\theta < 25^\circ$	$18 < 2\theta < 23^\circ$	$18 < 2\theta < 23^\circ$
Absorptionskorr.	emp.	keine	emp.	emp.	emp.	emp.
Strukturlösung	Dir.Methoden	Patterson	Patterson	Patterson	Dir.Methoden	Patterson
Reflexe/Parameter	2495/239	1332/100	1276/120	1797/165	1702/146	923/74
Anisotrope Temp. fak.	alle	alle	alle	Ge, Cl, Si, N, C	alle	alle
Isotrope Temp. fak.	–	–	–	H	–	–
Gewichtsschema ^d <i>k</i> ₁	4,4385	1,00	0,6433	0,4209	2,299	1,00
Gewichtsschema ^d <i>k</i> ₂	0,000664	0,00521	0,00425	0,02023	0,000685	0,00666
R-Wert	0,060	0,046	0,044	0,050	0,036	0,044

^a Die Messung der Reflexintensitäten wurde bei 255 K durchgeführt; ^b bezieht sich auf das dimere Molekül; ^c bezieht sich auf die einfache Formel; ^d $k_1(\sigma(\text{F})^2 + k_2 \cdot \text{F}^2)^{-1}$.

Abb. 1. Die Molekülstruktur von $[(t\text{BuS})_2\text{Ge}]_2$ (6).Abb. 2. Die Molekülstruktur von $[(t\text{BuO})_2\text{Sn}]_2$ (8) [20].

in **8** *anti* eingestellt. Im ersten Fall findet man nahezu eine C_2 -Symmetrie (2) für das Molekül, wohingegen die Symmetrie des zweiten Moleküls kristallographisch bedingt C_2 ($\bar{1}$) ist. Diese Symmetrieunterschiede spiegeln sich in Details der Strukturen wider: Der Vierring von **6** ist gefaltet und zwar mit einem mittleren Diederwinkel von 153° . Der entsprechende Ring in **8** dagegen ist völlig eben. Die Ursache für die Planarität/Nichtplanarität der Ringe dürfte in den verbindenden Sauerstoff- und Schwefelatomen liegen, die in **6** trigonal-pyramidal, in **8** jedoch -planar koordiniert sind. In **9** sind die Zinnatome alle vierfach koordiniert, wobei die Umgebung der Metallatome

Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(t\text{BuS})_2\text{Sn}$ (9). Sn1 und Sn2 befinden sich auf zweizähligen Achsen, die orthogonal zueinander verlaufen.

als ψ -trigonalbipyramidal beschrieben werden kann (S(1) und S(1') äquatorial, S(2) und S(2') axial). Die sehr kleinen S–Sn–S-Winkel in der Äquatorebene ($80,1^\circ$ und $83,3^\circ$) lassen vermuten, daß die Elektronenkonfiguration am Zinnatom eher mit einer Linearkombination von p- und d-Orbitalen und einem s^2 -„inert pair“ zu beschreiben ist als mit einer sp^3d -Hybridisierung. Die Zinnatome innerhalb **9** bilden, für sich genommen, eine Helix aus. Abb. 4 vermittelt einen guten Eindruck von der Struktur in Blickrichtung $[0\ 1\ 0]$; sehr klar sind hier die beiden Stränge zu erkennen, die innerhalb einer Elementarzelle verlaufen. Sie sind durch *tert*-Butylgruppen völlig nach außen hin abgeschirmt. Die Schwefelatome sind alle dreifach koordiniert, und zwar mit Winkelsummen von $305,5^\circ$ (S(1)) und $307,2^\circ$ (S(2)), und können in erster Näherung als sp^3 -hybridisiert angesehen werden. Die im Verlauf der Kristallbildung entstehenden Sn_2S_2 -Vierecke weichen in ihrer Form nur wenig von Rechtecken ab.

In den Tabellen II, III und IV sind die Abstände und Winkel für die Verbindungen **6**, **8** und **9** enthalten. Erwartungsgemäß bedingen höhere Koordinationszahlen an gleichartigen Atomen längere Bindungsabstände. So findet man denn auch bei den dreifach koordinierten S- oder O-Atomen in **6** und **8** deutlich größere Abstände zu den Metallatomen als

S(1)–Ge(1)	238,0(2)	S(2)–Ge(1)	226,1(3)
S(3)–Ge(1)	246,7(3)	S(1)–Ge(2)	246,7(3)
S(3)–Ge(2)	239,2(2)	S(4)–Ge(2)	226,8(3)
C(1)–S(1)	186,4(9)	C(2)–S(2)	185(1)
C(3)–S(3)	186,3(9)	C(4)–S(4)	184,4(9)
C(11)–C(1)	152(1)	C(12)–C(1)	151(1)
C(13)–C(1)	152(1)	C(21)–C(2)	151(2)
C(22)–C(2)	152(1)	C(23)–C(2)	148(2)
C(31)–C(3)	153(1)	C(32)–C(3)	151(1)
C(33)–C(3)	151(1)	C(41)–C(4)	153(1)
C(42)–C(4)	150(1)	C(43)–C(4)	152(2)
S(2)–Ge(1)–S(1)	87,3(1)	S(3)–Ge(1)–S(1)	85,6(1)
S(3)–Ge(1)–S(2)	96,9(1)	S(3)–Ge(2)–S(1)	85,3(1)
S(4)–Ge(2)–S(1)	95,7(1)	S(4)–Ge(2)–S(3)	88,6(1)
Ge(2)–S(1)–Ge(1)	91,5(1)	C(1)–S(1)–Ge(1)	104,1(3)
C(1)–S(1)–Ge(2)	107,7(3)	C(2)–S(2)–Ge(1)	104,1(3)
Ge(2)–S(3)–Ge(1)	91,2(1)	C(3)–S(3)–Ge(1)	106,1(3)
C(3)–S(3)–Ge(2)	103,0(3)	C(4)–S(4)–Ge(2)	102,8(3)
C(11)–C(1)–S(1)	112,4(7)	C(12)–C(1)–S(1)	106,2(7)
C(12)–C(1)–C(11)	110,6(8)	C(13)–C(1)–S(1)	106,1(6)
C(13)–C(1)–C(11)	111,3(8)	C(13)–C(1)–C(12)	110,1(9)
C(21)–C(2)–S(2)	108,0(9)	C(22)–C(2)–S(2)	105,0(7)
C(22)–C(2)–C(21)	108(1)	C(23)–C(2)–S(2)	109,3(8)
C(23)–C(2)–C(21)	114(1)	C(23)–C(2)–C(22)	112(1)
C(31)–C(3)–S(3)	106,3(6)	C(32)–C(3)–S(3)	112,0(6)
C(32)–C(3)–C(31)	112,2(8)	C(33)–C(3)–S(3)	106,0(7)
C(33)–C(3)–C(31)	109,8(9)	C(33)–C(3)–C(32)	110,4(8)
C(41)–C(4)–S(4)	104,4(7)	C(42)–C(4)–S(4)	109,6(7)
C(42)–C(4)–C(41)	110,7(9)	C(43)–C(4)–S(4)	110,0(7)
C(43)–C(4)–C(41)	110,1(9)	C(43)–C(4)–C(42)	112(1)

Tab. II. Abstände [pm] und Winkel [°] in Verbindung 6.

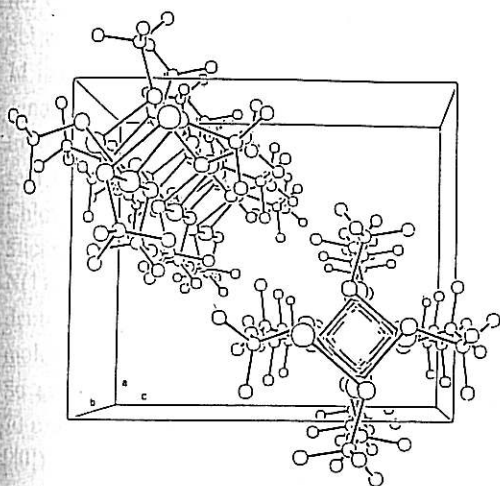


Abb. 4. Die eindimensionale Anordnung von $\text{Sn}(\text{SiBu})_2$ -Einheiten in der Kristallstruktur von 9. Es entstehen Kanäle aus Zinn (größere Kugeln) und Schwefelatomen, die nach außen durch die *tert*-Butylgruppen „abgeschirmt“ sind.

bei den entsprechenden zweibindigen Atomen. Die unterschiedlichen Ge–S-Abstände im Ge_2S_2 -Vierling deuten an, daß ein vollständiger Ladungsaustausch im Ring nicht stattgefunden hat. Die termina-

len Ge–S-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich von 225–234 pm [36]. Beim Zinndi(*tert*-butoxid) ist der Unterschied zwischen den entsprechenden Sn–O-Abständen im Vierring deutlich kleiner (Tab. III).

Von der Zinnverbindung 8 liegt zusätzlich eine Strukturbestimmung mit Elektronenbeugung in der

Tab. III. Abstände [pm] und Winkel [°] in Verbindung 8.

Sn–O(1)	212,8(4)	O(1)–Sn–O(2)	90,5(2)
Sn–O(2)	200,9(4)	O(1)–Sn–O(1')	73,2(2)
Sn–O(1')	216,5(4)	O(2)–Sn–O(1')	93,1(2)
O(1)–C(1)	142,9(7)	Sn–O(1)–Sn'	106,8(3)
O(2)–C(2)	140,6(7)	Sn–O(1)–C(1)	127,4(3)
C(1)–C(11)	150,5(9)	Sn'–O(1)–C(1)	123,8(3)
C(1)–C(12)	150,5(9)	Sn–O(2)–C(2)	129,8(4)
C(1)–C(13)	151,8(9)		
C(2)–C(21)	143(1)	Mittelwerte:	
C(2)–C(22)	141(1)	C–C(1)–O(1)	108,7(9)
C(2)–C(23)	145(1)	C–C(1)–C	110(3)
Nichtbindende Abstände:		C–C(2)–O(2)	110(3)
Sn...Sn'	344,6(1)	C–C(2)–C	108(3)

S(1)–Sn(1)	252,7(2)	S(2)–Sn(1)	303,3(2)
S(1)–Sn(2)	303,4(2)	S(2)–Sn(2)	252,9(2)
C(1)–S(1)	186,4(9)	C(2)–S(2)	185,9(9)
C(11)–C(1)	151(1)	C(12)–C(1)	151(1)
C(13)–C(1)	152(1)	C(21)–C(2)	151(1)
C(22)–C(2)	150(2)	C(23)–C(2)	151(2)
S(2)–Sn(1)–S(1)	86,0(1)	S(2)–Sn(2)–S(1)	86,0(1)
S(1)–Sn(1)–S(1')	83,3(1)	S(1)–Sn(2)–S(1')	179,6(1)
S(2)–Sn(1)–S(2')	179,3(1)	S(2)–Sn(2)–S(2')	80,1(1)
Sn(2)–S(1)–Sn(1)	93,4(1)	C(1)–S(1)–Sn(1)	107,8(3)
C(1)–S(1)–Sn(2)	104,4(3)	Sn(2)–S(2)–Sn(1)	93,3(1)
C(2)–S(2)–Sn(1)	104,1(3)	C(2)–S(2)–Sn(2)	109,9(3)
C(11)–C(1)–S(1)	111,9(7)	C(12)–C(1)–S(1)	108,0(7)
C(12)–C(1)–C(11)	113(1)	C(13)–C(1)–S(1)	106,6(7)
C(13)–C(1)–C(11)	108,4(9)	C(13)–C(1)–C(12)	108,8(9)
C(21)–C(2)–S(2)	108,7(7)	C(22)–C(2)–S(2)	111,8(7)
C(22)–C(2)–C(21)	110(1)	C(23)–C(2)–S(2)	106,3(8)
C(23)–C(2)–C(21)	111(1)	C(23)–C(2)–C(22)	109(1)

Tab. IV. Abstände [pm] und Winkel [°] in Verbindung **9**. Die gestrichenen Achsen ergeben sich aus den ungestrichenen durch C_2 -Operationen.

Gasphase vor [25]: danach ist Zinndi(*tert*-butoxid) wie im Kristall auch im Gas dimer und damit von gleicher Struktur. Der O(1)–Sn–O(1')-Winkel ist im Festkörper allerdings um 2,8° kleiner; die terminalen Sn–O-Abstände sind dagegen um 4 pm länger, während die Intraring-Sn–O-Abstände wiederum im Mittel um 1,4 pm kürzer sind.

Aus den Abständen in **9** schält sich deutlich die molekulare $(t\text{BuS})_2\text{Sn}$ -Einheit heraus (Tab. IV). In bezug auf die Sn_2S_2 -Vierringe und auf einige Bindungslängen und -winkel läßt sich die Zinn-Schwefelverbindung **9** recht gut mit der gemischtvalenten Verbindung $(\text{Sn}_2\text{S}_3)_n$ oder mit dem schon länger bekannten Zinn(II)sulfid vergleichen [37, 38]. Bei Zinn(II)arylthioverbindungen mit niederem Oligomerisierungsgrad fallen die Sn–S-Abstände wesentlich kürzer aus [39].

Die Molekülstruktur des Chelates **13**

Als Ausschnitt der Struktur ist die Elementarzelle von **13** in Abb. 5 dargestellt. In der Zellmitte kann man die beiden enantiomeren Moleküle erkennen, die über schwache Cl···H-Brücken (283 pm bei einem N–H-Abstand von 103 pm) aneinandergeschlüsselt sind. In Abb. 6 ist eines der Moleküle nochmals gesondert mit der Bezeichnung der Atome herausgezeichnet; die entsprechenden Bindungslängen und Winkel sind in Tab. V zusammengestellt. In der Kristallstruktur von **13** kommen keine kurzen intermolekularen Cl···Ge-Kontakte zustande: der kürzeste Abstand beträgt immerhin noch 532 pm.

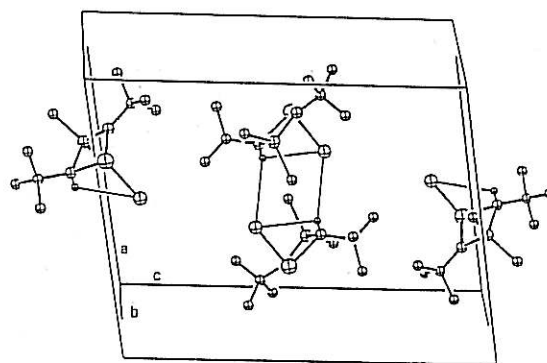


Abb. 5. Die Elementarzelle von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})(\text{N}t\text{Bu}(\text{H}))\text{GeCl}$ (**13**).

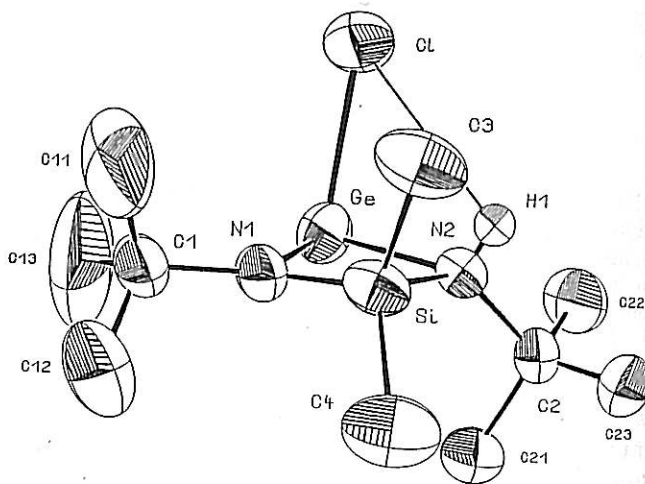


Abb. 6. Das Molekül $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})(\text{N}t\text{Bu}(\text{H}))\text{GeCl}$ (**13**).

Cl-Ge	237,4(1)	Si...Ge	216,6(1)
N(1)-Ge	189,4(3)	N(2)-Ge	209,6(3)
N(1)-Si	167,5(4)	N(2)-Si	180,4(4)
C(3)-Si	186,0(5)	C(4)-Si	187,0(5)
C(1)-N(1)	147,5(6)	H(1)-N(2)	67(4)
C(2)-N(2)	152,7(5)	C(11)-C(1)	144,0(9)
C(12)-C(1)	148,0(9)	C(13)-C(1)	148(1)
C(21)-C(2)	151,8(6)	C(22)-C(2)	151,6(7)
C(23)-C(2)	149,9(7)		
Si...Ge-Cl	93,5(0)	N(1)-Ge-Cl	101,3(1)
N(2)-Ge-N(1)	76,7(1)	N(2)-Ge-Cl	90,7(1)
N(2)-Si-N(1)	90,9(2)	C(3)-Si-Ge	117,3(2)
C(3)-Si-N(1)	118,6(2)	C(3)-Si-N(2)	105,9(2)
C(4)-Si-Ge	133,9(2)	C(4)-Si-N(1)	115,9(3)
C(4)-Si-N(2)	115,6(2)	C(4)-Si-C(3)	108,7(3)
Si-N(1)-Ge	101,4(2)	C(1)-N(1)-Ge	125,1(4)
C(1)-N(1)-Si	132,1(4)	Si-N(2)-Ge	90,0(1)
H(1)-N(2)-Ge	108(3)	H(1)-N(2)-Si	110(3)
C(2)-N(2)-Ge	115,9(3)	C(2)-N(2)-Si	129,3(3)
C(2)-N(2)-H(1)	103(3)	C(11)-C(1)-N(1)	110,1(5)
C(12)-C(1)-N(1)	111,3(5)	C(12)-C(1)-C(11)	108,9(9)
C(13)-C(1)-N(1)	109,6(6)	C(13)-C(1)-C(11)	109,9(9)
C(13)-C(1)-C(12)	107,1(7)	C(21)-C(2)-N(2)	108,5(3)
C(22)-C(2)-N(2)	106,7(4)	C(22)-C(2)-C(21)	110,3(4)
C(23)-C(2)-N(2)	109,6(4)	C(23)-C(2)-C(21)	110,9(4)
C(23)-C(2)-C(22)	110,8(4)		

Tab. V. Abstände [pm] und Winkel [°] in Verbindung 13.

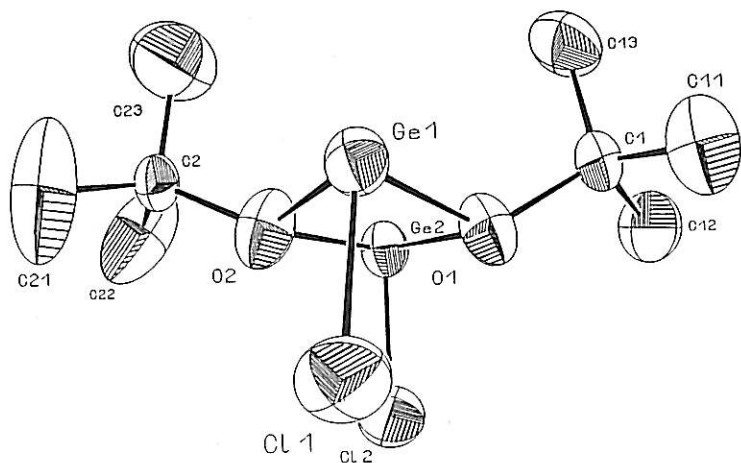
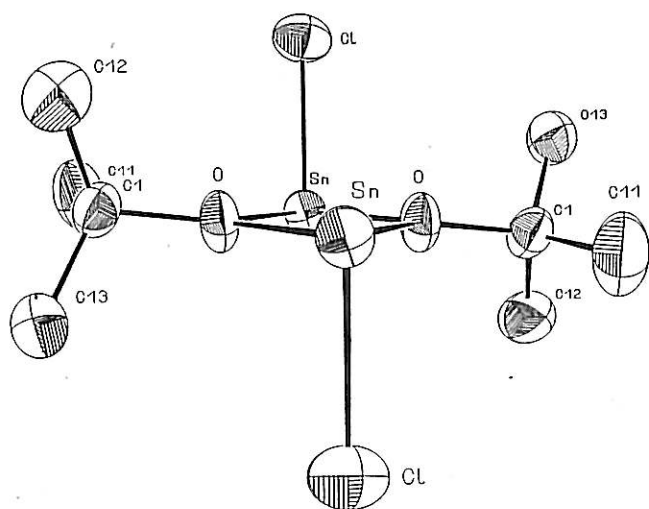
Das bestimmende Strukturelement im Molekül ist der GeN_2Si -Vierring mit einem mittleren Diederwinkel von 169° . **13** ist zum entsprechenden Zinnerivat **14** isostrukturell [14], da das Germaniumatom hier genauso wie das Zinnatom in **14** „chelatisert“ wird. Im Unterschied zu **14** ist jedoch der $\lambda^3\text{N-Si}$ -Abstand sehr kurz (bei **14**: 171,5 pm); hinzu kommt, daß das Chloratom sich sehr stark dem Wasserstoffatom des Stickstoffs N(2) „zuneigt“ (vgl. Winkel N(1)-Ge-Cl zu N(2)-Ge-Cl in Tab. V). Das bedeutet, daß man neben intermolekularen auch intramolekulare $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte berücksichtigen muß: So ergibt sich ein Wert von 292 pm (bei $\text{N-H} = 70$ pm) bzw. 283 pm (bei N-H korrigiert auf 103 pm [40]).

Das Germaniumatom in **13** ist an drei unterschiedliche Atome gebunden und bildet die Spitze einer Pyramide, deren mittlerer Winkel $89,5^\circ$ beträgt. Die Bindungssituation an diesem Atom läßt sich somit am besten mit einem Modell beschreiben, bei dem sich das einsame Elektronenpaar im s-Orbital und die bindenden Elektronenpaare in den p-Orbitalen befinden. Wegen des geringen s-Charakters ist der Ge-Cl-Abstand in **13** auch länger als gewöhnlich [41, 42].

Die Molekülstrukturen von $\text{Ge}_2(\text{OtBu})_2\text{Cl}_2$ (**22**) und $\text{Sn}_2(\text{OtBu})_2\text{Cl}_2$ (**24**)

Die „homologen“ Verbindungen **22** und **24** kristallisieren beide in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, sind aber weder isotyp noch isostrukturell. Das asymmetrisch substituierte Germandiyl liegt ebenso wie das entsprechende Stannandiyl dimer im Kristall vor. Wie aus den Abb. 7 und 8 zu ersehen, besitzt die Germaniumverbindung annähernd C_{2v} , die Zinnverbindung hingegen annähernd C_{2h} -Symmetrie. Bei **22** ist der Ge_2O_2 -Ring gefaltet (mittlerer Diederwinkel: 163°) und bei **24** der entsprechende Sn_2O_2 -Ring strikt eben (kristallographische Molekülsymmetrie: C_i). Der Hauptunterschied zwischen den beiden Strukturen besteht jedoch in der Stellung der Chlorsubstituenten an den Germanium- bzw. Zinnatomen. In bezug auf den jeweiligen Vierring nehmen sie in **22** eine *cis*-Stellung („syn“) und in **24** eine *trans*-Stellung („anti“) ein.

In den dimeren Molekülen **22** und **24** erreichen die Metallatome in einer trigonalen Pyramide jeweils die $\text{KZ} = 3$ und erlangen damit formal Edelgaskonfiguration (das nicht-bindende Elektronenpaar sollte sich wegen der nahezu orthogonalen Winkel der Pyramiden weitgehend im s-Orbital befinden). In den

Abb. 7. Die Molekülstruktur von $(t\text{BuO})_2\text{Ge}_2\text{Cl}_2$ (**22**).Abb. 8. Die Molekülstruktur von $(t\text{BuO})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ (**24**).

Vierringen tragen sie erwartungsgemäß die Hauptlast der Ringspannung, wie man aus dem Vergleich der Winkel O–Ge–O bzw. O–Sn–O mit Ge–O–Ge bzw. Sn–O–Sn (Tab. VI und VII) ersehen kann. Die Chlorsubstituenten sind jeweils nahezu senkrecht zu den Ge_2O_2 - und Sn_2O_2 -Ringen angeordnet, wobei die gefundenen Bindungslängen im erwarteten Bereich liegen (Ge–Cl [42], Sn–Cl [17, 43]). Die Ge–O- und Sn–O-Abstände innerhalb der Ringe unterscheiden sich kaum voneinander (siehe Tab. VI und VII), so daß eine Unterscheidung in „Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-“ und „Donor-Akzeptor“-Bindungen hier nicht angebracht ist. Die Bromverbindung **27** ist nach Röntgenbeugung am Einkristall mit der Chlorverbindung **24** isotyp (Exp. Teil).

Cl(1)–Ge(1)	226,2(2)	O(1)–Ge(1)	202,8(6)
O(2)–Ge(1)	198,6(6)	Cl(2)–Ge(2)	225,0(3)
O(1)–Ge(2)	202,4(6)	O(2)–Ge(2)	199,9(6)
C(1)–O(1)	148,0(9)	C(2)–O(2)	148,4(9)
C(11)–C(1)	153(1)	C(12)–C(1)	152(1)
C(13)–C(1)	151(1)	C(21)–C(2)	150(2)
C(22)–C(2)	149(1)	C(23)–C(2)	150(1)
O(1)–Ge(1)–Cl(1)	93,3(2)	O(2)–Ge(1)–Cl(1)	94,3(2)
O(2)–Ge(1)–O(1)	79,0(2)	O(1)–Ge(2)–Cl(2)	91,9(2)
O(2)–Ge(2)–Cl(2)	96,0(2)	O(2)–Ge(2)–O(1)	78,8(2)
Ge(2)–O(1)–Ge(1)	98,8(2)	C(1)–O(1)–Ge(1)	119,0(5)
C(1)–O(1)–Ge(2)	118,8(5)	Ge(2)–O(2)–Ge(1)	101,0(3)
C(2)–O(2)–Ge(1)	122,8(5)	C(2)–O(2)–Ge(2)	122,4(5)
C(11)–C(1)–O(1)	107,5(7)	C(12)–C(1)–O(1)	108,3(7)
C(12)–C(1)–C(11)	109,8(8)	C(13)–C(1)–O(1)	109,6(7)
C(13)–C(1)–C(11)	111,2(8)	C(13)–C(1)–C(12)	110,5(8)
C(21)–C(2)–O(2)	110,3(8)	C(22)–C(2)–O(2)	111,4(7)
C(22)–C(2)–C(21)	112(1)	C(23)–C(2)–O(2)	106,6(7)
C(23)–C(2)–C(21)	109(1)	C(23)–C(2)–C(22)	108(1)

Tab. VI. Abstände [pm] und Winkel [°] in Verbindung **22**.

Cl-Sn	249,3(2)	O-Sn	213,9(4)
C(1)-O	147,7(6)	C(11)-C(1)	151,1(9)
C(12)-C(1)	149,7(9)	C(13)-C(1)	150,4(7)
Sn...Sn'	345,0(1)		
O-Sn-Cl	92,9(1)	Sn'-O-Sn	107,4(3)
O'-Sn-O	72,6(2)	Sn'-O-C(1)	127,1(1)
O'-Sn-Cl	91,1(1)	Sn-O-C(1)	125,1(3)
C(12)-C(1)-O	107,2(5)	C(11)-C(1)-O	106,9(4)
C(13)-C(1)-O	107,2(5)	C(12)-C(1)-C(11)	110,4(5)
C(13)-C(1)-C(12)	113,6(5)	C(13)-C(1)-C(11)	111,2(5)

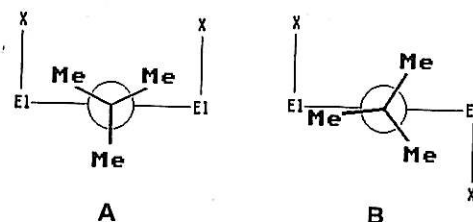
Tab. VII. Abstände [pm] und Winkel [°] in Verbindung **24**.

Im Vergleich zu $[t\text{BuOSnCl}]_2 \cdot 2 \text{ THF}$ [12] sind die Sn-O-Abstände in **24** (geringfügig) kürzer (214,0(3) zu 215,4(2) pm) und die Sn-Cl-Abstände länger (249,3(2) zu 245,9(1) pm). Sonst gleichen sich die Moleküle in vielen Details. Der gegenüber dem THF-Addukt aufgeweitete Sn-Cl-Abstand in **24** hat seine Ursache in der Kristallstruktur. In **24** sind nämlich die Moleküle über schwache Cl...Sn-Kontakte (361,9(2) pm) assoziiert, was zu einem zweidimensionalen Netzwerk führt [34]. Die Kristallstruktur von **22** ist dagegen durch reine van-der-Waals-Kontakte charakterisiert [34, 44].

Schlußbetrachtung

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß Moleküle des Typs El_2X_4 bzw. $\text{El}_2\text{X}_2\text{Y}_2$ strukturell in zwei Kategorien eingeteilt werden können: Entweder gehören sie wie die Verbindungen **6** und **22** der Punktsymmetrie C_{2v} an, was eine „cis“- bzw. „syn“-Stellung der Elementsubstituenten in bezug auf den Vierring bedingt, oder sie besitzen wie **8** und **24** C_{2h} -Symmetrie mit „trans“- bzw. „anti“-Stellung der Substituenten. Es fällt auf, daß die C_{2v} -Symmetrie immer bei den Germaniumderivaten, die alternative C_{2h} -Symmetrie hingegen bei den Zinnverbindungen gefunden wird. Eine Erklärung für diesen Befund läßt sich zwanglos mit dem folgenden Modell geben.

Nehmen wir der Einfachheit halber an, es sei ein quadratischer Vierring vorgegeben und die X-*t*Bu-Liganden in der Ringebene angeordnet, so kann man entlang der C-X-Achse, die mit der Raumdiagonalen des Vierrings identisch ist, auf die Moleküle blicken. Berücksichtigen wir die Informationen aus den Strukturbestimmungen an **6**, **8**, **22** und **24**, so ergeben sich die beiden „Newman-Projektionen“ **A** und **B**:



Wie man aus diesen Darstellungen entnehmen kann, können die Methylgruppen des *tert*-Butylsubstituenten in **A** zwanglos die Punktsymmetrie erfüllen und auf Lücke zu den anderen Substituenten stehen, während dieses bei **B** nicht möglich ist. Folglich sollte die Struktur **A** energetisch günstiger sein als **B**. Bei kleineren intramolekularen Abständen (Ge-Derivate) wird daher auch **A** gegenüber **B** bevorzugt. Bei längeren intramolekularen Abständen (wie in den Sn-Derivaten) ist der energetische Beitrag dieser Konformationswechselwirkungen offenbar nicht mehr so wichtig, und die Struktur **B** wird ebenso möglich.

Experimenteller Teil

Alle Manipulationen wurden in Vakuumapparaturen unter nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. ^1H -NMR-Spektren erhielten wir auf einem Bruker WP 80 (80 MHz) – angegeben sind δ -Werte, Lösungsmittel ist, wenn nicht anders spezifiziert, Benzol –, Massenspektren auf einem Varian MAT 311 (70 eV). Die Bestimmung des Metallgehaltes erfolgte komplexometrisch. Die C-, H-, N- und Cl-Analysen führte die Firma Beller, Göttingen, durch. Für die Einkristallaufnahmen benutzten wir Kameras der Firmen Stoe, Nonius und Huber und zu den Debye-Scherrer-Aufnahmen eine Kamera der Firma Philipps. Die verschiedenen Gitterkonstanten für die untersuchten Einkristalle sind in Tab. I, die Positionsparameter der Atome sowie die isotropen B-Werte in Tab. VIII enthalten.

Tab. VIII. Positionsparameter der Atome. Die isotropen B-Werte wurden, soweit nötig, aus den anisotropen u_{ij} -Werten der Atome [31] nach Hamilton [50] berechnet.

Atom	x	y	z	B [10^4 pm 2]
Verbindung 6:				
Ge(1)	0,1662(1)	0,44156(8)	0,12776(5)	3,90(5)
Ge(2)	0,1720(1)	0,30425(8)	0,27269(4)	3,58(5)
S(1)	0,0334(3)	0,4531(2)	0,2163(1)	3,6(1)
S(2)	0,2282(3)	0,6262(2)	0,1481(1)	5,0(1)
S(3)	0,3382(3)	0,3498(2)	0,2006(1)	3,6(1)
S(4)	0,2778(3)	0,4269(2)	0,3429(1)	4,3(1)
C(1)	-0,130(1)	0,3854(8)	0,1885(4)	3,9(5)
C(11)	-0,112(1)	0,2670(9)	0,1601(5)	5,2(6)
C(12)	-0,212(1)	0,377(1)	0,2455(5)	5,4(6)
C(13)	-0,197(1)	0,4680(9)	0,1407(5)	5,0(6)
C(2)	0,323(1)	0,6677(9)	0,0800(5)	5,2(6)
C(21)	0,227(2)	0,664(2)	0,0220(6)	10(1)
C(22)	0,364(1)	0,792(1)	0,0921(6)	6,9(7)
C(23)	0,442(2)	0,591(1)	0,0768(9)	10(1)
C(3)	0,375(1)	0,2070(8)	0,1655(4)	4,0(5)
C(31)	0,455(1)	0,1384(9)	0,2170(5)	5,4(6)
C(32)	0,248(1)	0,1456(8)	0,1413(4)	4,0(5)
C(33)	0,463(1)	0,232(1)	0,1121(5)	5,3(6)
C(4)	0,186(1)	0,4043(8)	0,4142(4)	4,3(5)
C(41)	0,256(1)	0,485(1)	0,4630(5)	6,5(7)
C(42)	0,200(2)	0,281(1)	0,4347(5)	6,4(7)
C(43)	0,039(1)	0,439(1)	0,4017(6)	6,7(7)
Verbindung 8:				
Sn	-0,0008(1)	0,1354(1)	-0,0806(1)	4,07(4)
O(1)	0,0796(5)	0,1175(4)	0,1587(5)	4,0(2)
O(2)	-0,2295(5)	0,1505(5)	-0,0236(6)	5,5(2)
C(1)	0,1307(8)	0,2412(7)	0,3423(8)	4,5(2)
C(11)	0,283(1)	0,225(1)	0,446(1)	8,2(2)
C(12)	0,199(1)	0,4014(8)	0,346(1)	6,4(2)
C(13)	-0,028(1)	0,227(1)	0,420(1)	8,3(2)
C(2)	-0,3422(7)	0,2214(7)	-0,0737(9)	5,5(2)
C(21)	-0,273(1)	0,305(2)	-0,169(2)	36,0(3)
C(22)	-0,357(2)	0,338(2)	0,088(2)	29,2(3)
C(23)	-0,518(1)	0,104(1)	-0,174(2)	16,1(3)
Verbindung 9:				
Sn(1)	0,87434(7)	0,2500(0)	0,2500(0)	3,47(4)
Sn(2)	0,7500(0)	0,0000(0)	0,36163(6)	3,48(4)
S(1)	0,7248(2)	0,2238(2)	0,3623(2)	3,3(1)
S(2)	0,8757(2)	0,0262(2)	0,2291(2)	3,5(1)
C(1)	0,7725(8)	0,2627(7)	0,4776(6)	3,9(5)
C(11)	0,8887(8)	0,239(1)	0,4912(7)	6,4(7)
C(12)	0,748(1)	0,3717(7)	0,4894(8)	6,2(6)
C(13)	0,709(1)	0,2037(8)	0,5473(7)	5,5(6)
C(2)	1,0121(7)	-0,0104(7)	0,2629(7)	4,1(4)
C(21)	1,027(1)	-0,1194(8)	0,242(1)	6,1(6)
C(22)	1,033(1)	0,009(1)	0,3627(9)	7,7(8)
C(23)	1,086(1)	0,052(1)	0,206(2)	10(1)
Verbindung 13:				
Ge	0,25145(5)	0,37144(9)	0,47128(4)	4,34(5)
Cl	0,3865(2)	0,3933(3)	0,3947(1)	6,7(1)
Si	0,2735(1)	0,7196(2)	0,5277(1)	4,16(9)
N(1)	0,1957(4)	0,6037(7)	0,4572(3)	4,5(3)
N(2)	0,3333(4)	0,5162(7)	0,5689(3)	3,5(3)
H(1)	0,382(4)	0,516(7)	0,564(3)	2(1)
C(1)	0,1188(5)	0,660(1)	0,3878(5)	7,0(5)

Tab. VIII. Fortsetzung.

Atom	x	y	z	B [10^4 pm 2]
C(11)	0,1648(9)	0,760(3)	0,3284(9)	20(1)
C(12)	0,0413(8)	0,773(2)	0,4168(8)	11,5(9)
C(13)	0,067(1)	0,501(2)	0,3478(9)	15(1)
C(2)	0,3378(5)	0,435(1)	0,6549(3)	4,6(3)
C(21)	0,2314(5)	0,399(1)	0,6698(5)	5,2(4)
C(22)	0,3953(6)	0,261(1)	0,6546(5)	6,5(4)
C(23)	0,3906(6)	0,561(1)	0,7185(4)	7,1(5)
C(3)	0,3741(6)	0,856(1)	0,4924(6)	6,5(5)
C(4)	0,2126(7)	0,855(1)	0,6019(6)	7,0(5)
Verbindung 22:				
Ge(1)	0,32357(5)	0,22675(5)	0,33020(4)	3,45(4)
Ge(2)	0,25170(6)	0,17128(5)	0,08469(4)	3,77(4)
Cl(1)	0,2817(2)	0,0571(1)	0,4030(1)	5,23(9)
Cl(2)	0,1961(2)	-0,0174(2)	0,0795(2)	6,6(1)
O(1)	0,4037(4)	0,1480(3)	0,2212(3)	4,7(2)
O(2)	0,1662(4)	0,2158(4)	0,2007(3)	5,4(3)
C(1)	0,5396(5)	0,1802(4)	0,2190(4)	3,7(3)
C(2)	0,0532(5)	0,2982(5)	0,1804(4)	3,5(3)
C(11)	0,6331(6)	0,1537(7)	0,3318(5)	5,9(4)
C(12)	0,5768(7)	0,1062(6)	0,1332(5)	5,7(4)
C(13)	0,5433(7)	0,3074(6)	0,1916(6)	5,9(4)
C(21)	-0,005(1)	0,299(1)	0,2749(7)	9,9(7)
C(22)	-0,048(1)	0,272(1)	0,0758(7)	9,7(7)
C(23)	0,1093(9)	0,4162(7)	0,171(1)	10,0(7)
Verbindung 24:				
Sn	0,04526(4)	0,28851(5)	0,94761(3)	3,10(5)
Cl	0,1206(2)	0,4349(3)	0,7722(2)	4,8(1)
O	-0,1296(5)	0,4807(6)	0,9359(3)	3,4(2)
C(1)	-0,2828(6)	0,4469(9)	0,8702(6)	3,4(3)
C(11)	-0,3698(8)	0,610(1)	0,8979(8)	5,4(4)
C(12)	-0,329(1)	0,271(1)	0,9207(8)	5,3(5)
C(13)	-0,2887(8)	0,437(1)	0,7353(6)	4,3(4)

Bis(tert-butoxi)germandiyl (5), Bis(tert-butylthio)germandiyl (6), Bis(tert-butoxi)stannandiyl (8), Bis(tert-butoxi)stannandiyl (9)

Methode a) (8 vgl. Lit. [20]): Zu einer auf -20 °C gekühlten Lösung von 2,18 g **1** [18] bzw. 2,55 g **2** [19] (jeweils 8,0 mmol) in 20 ml Toluol werden 0,016 mol *tert*-Butanol bzw. *tert*-Butylmercaptan tropfenweise zugegeben. Die Lösungen entfärben sich dabei kontinuierlich. Nach Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile verbleiben feinkristalline Pulver, die durch Sublimation bzw. Umkristallisation aus Toluol gereinigt werden. Ausbeuten: **5**: 1,61 g (92%), **6**: 1,83 g (91%) und **9**: 2,26 g (95%).

Methode b): In eine Lösung von 1,24 g (4,0 mmol) **13** bzw. 1,42 g (4,0 mmol) **14** (Darstellungen siehe weiter unten bzw. Lit. [14]) in 10 ml Toluol tropft man 1 ml (0,8 g; 8,9 mmol) 2-Methyl-2-propanthiol unter Rühren. Nach Abfiltrieren von *tert*-Butylammoniumchlorid werden die flüchtigen Bestandteile im

Hochvakuum abkondensiert. Die Rückstände werden in 5 ml Hexan (**6**) bzw. 5 ml Diethylether (**9**) aufgenommen, woraus in der Kälte 0,93 g (93%) farblose Kristalle von **6** bzw. 1,16 g (98%) gelbe Kristalle von **9** auskristallisieren.

$C_{16}H_{36}Ge_2O_4$ (**5**) (437,62): Fp.: 52 °C. Sublp.: 45 °C/10⁻³ Torr. Massenspektrum: Peak höchster Masse: 438 (M⁺), ber. für $C_{16}H_{36}^{72}Ge^{74}GeO_4$. ¹H-NMR (Toluol): 1,41 (36H, s, O-C(CH₃)₃) ppm.

Ber. C 43,91 H 8,29,

Gef. C 43,76 H 7,94.

$C_{16}H_{36}Ge_2S_4$ (**6**) (501,90): Fp.: 118 °C. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef.: 484. ¹H-NMR (Toluol): 1,49 (36H, s, S-C(CH₃)₃) ppm. Koaleszenzpunkt: T_c = 220 K.

Ber. C 38,29 H 7,23 S 25,55,

Gef. C 38,64 H 7,32 S 25,36.

$C_8H_{18}S_2Sn$ (**9**) (297,07): Fp.: 104 °C (Zers.). Löslich in Benzol, Hexan und Diethylether. Unter Schutzgas unbegrenzt haltbar (vgl. Lit. [26]). ¹H-NMR: 1,53 (18H, s, S-C(CH₃)₃) ppm.

Ber. C 32,34 H 6,11,

Gef. C 32,12 H 6,08.

Darstellung von $Me_2Si(NtBu)(NtBuH)GeCl$ (**13**)

Zu 3,2 g (15,75 mmol) Bis(*tert*-butylamino)dimehtylsilan [45] in 10 ml Hexan werden bei -10 °C 6,9 ml (15,75 mmol) *n*-Butyllithium/Hexan langsam getropft; anschließend wird das Gemisch 4 h bei R.T. gerührt. Diese Reaktionslösung wird bei 0 °C auf eine Suspension von 3,65 g (15,75 mmol) des Dioxan-komplexes von Germanium(II)chlorid [46, 47] in 15 ml Toluol gegeben. Nach 12 h Rühren werden die festen Bestandteile abfiltriert und die Lösung auf -50 °C gekühlt, wobei 3,8 g (78%) große Nadeln (**13**) kristallisieren.

$C_{10}H_{25}ClGeN_2Si$ (**13**) (309,45): Fp.: 67 °C. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef.: 310. Massenspektrum: Peak höchster Masse: 310 (M⁺), ber. für $C_{10}H_{25}N_2^{28}Si^{74}Ge^{35}Cl$. ¹H-NMR: 0,24 (3H, s, Si-CH₃), 0,43 (3H, s, Si-CH₃), 1,04 (9H, s, C(CH₃)₃), 1,20 (9H, s, C(CH₃)₃) ppm; 360 K, Toluol: 0,335 (6H, s, Si-CH₃), 1,03 (9H, s, C(CH₃)₃), 1,20 (9H, s, C(CH₃)₃) ppm.

Ber. C 38,81 H 8,14 N 9,05 Cl 11,46,

Gef. C 38,85 H 7,95 N 8,87 Cl 11,51.

1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-4-chloro-1,3,2,4λ³-oxoniaazasilastannataetid (18)

2,44 g der Thalliumverbindung **17** [48] werden bei 0 °C auf eine Suspension von Zinn(II)chlorid in 15 ml Diethylether getropft, wobei die charakteristische Farbe von **17** beim Eintropfen verschwindet.

Nach Filtration von ausgefallenem Thalliumchlorid und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt eine ölige Flüssigkeit, die unter reduziertem Druck fest wird. Beim Sublimieren erhält man 1,71 g (80%) farbloses **18**, das sich sehr gut in Benzol, Hexan und Diethylether löst.

$C_{10}H_{24}ClNOSiSn$ (**18**) (356,56): Fp.: 65 °C. Sublp.: 60 °C/10⁻³ Torr. Massenspektrum: Peak höchster Masse: 342 (M-15)⁺, ber. für $C_9H_{21}^{35}ClNO^{28}Si^{120}Sn$. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef.: 356. ¹H-NMR: 0,30 (6H, s, Si-CH₃), 1,07 (9H, s, N-C(CH₃)₃), 1,19 (9H, s, O-C(CH₃)₃) ppm.

Ber. C 33,69 H 6,78 N 3,93 Sn 39,29,

Gef. C 33,84 H 6,98 N 3,82 Sn 39,06.

1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-4-methoxy-1,3,2,4λ³-oxoniaazasilastannataetid (19)

Auf 0,23 g (1 mmol) Thalliummethoxid [49] in 10 ml Diethylether wird eine Lösung von 0,36 g (1 mmol) **18** in 10 ml Diethylether zugetropft, wobei zunächst ein brauner Niederschlag auftritt, der sich nach 8 h Rühren bei R.T. wieder aufhellt. Nach Abtrennen vom Niederschlag und Abkondensieren des Lösungsmittels verbleibt ein farbloser Feststoff, der bei 80 °C/0,001 Torr sublimiert. Ausbeute an **19**: 0,22 g (68%).

$C_{11}H_{27}NO_2SiSn$ (**19**) (352,14): Fp.: 90 °C. Massenspektrum: Peak höchster Masse: 338 (M-15)⁺, ber. für $C_{10}H_{24}NO_2^{28}Si^{120}Sn$. ¹H-NMR: 0,39 (6H, s, Si(CH₃)₂), 1,17 (9H, s, C(CH₃)₃), 1,44 (9H, s, C(CH₃)₃), 3,61 (3H, s, O-CH₃) ppm.

Ber. C 37,56 H 7,73 N 3,98,

Gef. C 36,99 H 7,67 N 4,00.

Darstellung von $[Me_2Si(NtBu)(OtBu)]_2Sn$ (**20**)

Lösungen von 0,65 g (1,8 mmol) **18** und 0,73 g (1,8 mmol) **17** in jeweils 5 ml Diethylether werden unter Rühren vorsichtig vereinigt, wobei sich die Reaktionslösung zitronengelb färbt und Thalliumchlorid ausfällt. Nach 2 h Rühren bei R.T. wird der Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Es verbleibt ein Öl, das beim Erhitzen in ein Glasrohr kriecht und dort auskristallisiert (Wasserkühlung). Die Ausbeute an **20** beträgt 0,58 g (65%).

$C_{20}H_{48}N_2O_2Si_2Sn$ (**20**) (523,50): Fp.: 40 °C. Kp.: 105 °C/10⁻³ Torr. Massenspektrum: Peak höchster Masse: 524 (M⁺), ber. für $C_{20}H_{48}N_2O_2^{28}Si_2^{120}Sn$. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef.: 517. ¹H-NMR (290 K): 0,39 (6H, s, Si(CH₃)₂), 1,19 (9H, s, C(CH₃)₃), 1,45 (9H, s, C(CH₃)₃) ppm.

Ber. C 45,89 H 9,24 N 5,35 Sn 22,68,

Gef. C 45,56 H 9,44 N 5,30 Sn 22,40.

tert-Butylamino- und *tert*-Butyloxigermanium(II)-chlorid (**21**, **22**), *tert*-Butyloxi- und *tert*-Butylthiozinn(II)chlorid (**24**, **25**), *tert*-Butyloxizinn(II)bromid (**27**) sowie Methoxizinn(II)chlorid (**28**)

5 mmol der Chelatverbindungen **13**, **14** [14] bzw. **18** werden in 10 ml Toluol gelöst bzw. suspendiert und unter Rühren mit 5,3 mmol von *tert*-Butylamin, *tert*-Butanol, *tert*-Butylmercaptan bzw. Methanol tropfenweise unter starkem Rühren versetzt (vgl. Gl. (12) und (13) im allgemeinen Teil). Nach Abdampfen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischungen werden die Produkte durch Sublimation (**21**, **24**) oder Kristallisation (**22**, **25**, **27** und **28**) gereinigt.

$C_8H_{20}Cl_2Ge_2N_2$ (**21**) (360,39): Ausbeute: 0,82 g (91%) farblos Kristalle. Fp.: 109 °C (Zers.). Massenspektrum: Peak höchster Masse: 325 ($M-Cl$)⁺, ber. für $C_8H_{20}N_2^{72}Ge^{74}Ge^{35}Cl$, ebenso gefunden: 180 ($M/2$)⁺. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef.: 340. ¹H-NMR: 0,95 (18H, s, N-C(CH₃)₃) ppm.

Ber. C 33,98 H 5,95 N 6,89 Cl 17,44,

Gef. C 31,47 H 6,10 N 7,24 Cl 17,50.

Bei den berechneten Werten wurde 0,5 Toluol pro Formeleinheit berücksichtigt.

$C_8H_{18}Cl_2Ge_2O_2$ (**22**) (362,35): Ausbeute: 0,85 g (94%) farblos Kristalle. Fp.: 104 °C (Zers.). Sublp.: 35 °C/10⁻³ Torr. Massenspektrum: 362 (M^+), ber. für $C_8H_{18}O_2^{35}Cl_2^{74}Ge^{72}Ge$; 327 ($M-Cl$)⁺; 181 ($M/2$)⁺. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef.: 361. ¹H-NMR: 1,24 (18H, s, O-C(CH₃)₃) ppm.

Ber. C 26,52 H 5,01 Cl 19,57,

Gef. C 25,74 H 4,94 Cl 19,36.

$C_8H_{18}Cl_2O_2Sn_2$ (**24**) (454,56): Ausbeute: 1,13 g (100%) farblos Kristalle. Fp.: 60 °C (Zers.). Sublp.: 32 °C/10⁻³ Torr. Massenspektrum: 454 (M^+), ber. für $C_8H_{18}^{35}Cl_2O_2^{118}Sn^{120}Sn$; weitere Massen: 213 ($M/2-CH_3$)⁺, 193 ($M/2-Cl$)⁺ usw. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef.: 455. ¹H-NMR: 1,19 (18H, s, O-C(CH₃)₃) ppm.

Ber. C 21,14 H 3,99 Cl 15,60,

Gef. C 21,24 H 3,98 Cl 15,87.

C_4H_9ClSSn (**25**) (243,34): Ausbeute: 1,18 g (97%) eines amorphen, farblosen Pulvers. Fp.: 57 °C. Massenspektrum: Peak höchster Masse: 244 (M^+), ber. für $C_4H_9^{35}ClS^{120}Sn$. ¹H-NMR: 1,38 (9H, s, S-C(CH₃)₃) ppm.

Ber. C 19,74 H 3,73 S 13,18 Sn 48,78,

Gef. C 19,99 H 3,72 S 12,73 Sn 48,40.

$C_8H_{18}Br_2O_2Sn_2$ (**27**) (543,46): Ausbeute: 1,35 g (100%) farblos Kristalle. Fp.: 200 °C (Zers.). Massenspektrum: 544 (M^+), ber. für $C_8H_{18}^{79}Br^{81}BrO_2^{118}Sn^{120}Sn$, u. a.: 463 ($M-Br$)⁺. Mol-

masse (kryoskopisch in Benzol): gef.: 544. ¹H-NMR: 1,19 (18H, s, O-C(CH₃)₃) ppm. Kristalle: monoklin, P2₁/c, $a = 934,8(1)$, $b = 750,1(7)$, $c = 1136(1)$ pm, $\beta = 105,7(1)^\circ$, $V = 766,5 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, isotyp zu **24** (siehe Tab. I).

Ber. C 17,68 H 3,34 Br 29,41 Sn 43,69,

Gef. C 17,56 H 3,24 Br 29,30 Sn 43,90.

CH_3ClOSn (**28**) (185,20): Ausbeute: 0,92 g (100%) farbloses Pulver, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Massenspektrum: Peak höchster Masse: 370 (M_2)⁺, ber. für $C_2H_6O_2^{35}Cl_2^{118}Sn^{120}Sn$.

Ber. C 6,49 H 1,63 Cl 19,14,

Gef. C 6,68 H 1,89 Cl 18,66.

1,3-Di-*tert*-butyl-2,2,4-trimethyl-4-chloro-1,3,2,4λ⁴-oxoniaazasilaluminataetid (30)

Auf eine Lösung von 1,1 g (3 mmol) **18** in 20 ml Hexan wird bei -50 °C eine äquimolare Menge einer Aluminiumtrimethyl-Hexan-Lösung getropft. Beim Zutropfen färbt sich die Lösung orange und es bildet sich ein Niederschlag. Ein geringer Teil der Lösung wird abgetrennt, im Vakuum das Lösungsmittel entfernt, Benzol hinzugesetzt und bei R.T. ein ¹H-NMR-Spektrum angefertigt: auf diese Weise kann die Bildung von **29** nachgewiesen werden (siehe unten). Der Rest der Reaktionslösung wird langsam auf R.T. erwärmt, wobei sich der Niederschlag wieder auflöst. Nach Abziehen von Hexan wird der verbleibende Rückstand bei 30 °C/10⁻³ Torr in eine gekühlte Vorlage sublimiert. Man erhält 0,41 g (49%) farbloses **30**.

¹H-NMR-Spektrum der Zwischenstufe **29** (vgl. Lit. [30]): -0,32 (6H, s, Al-CH₃), 0,24 (6H, s, Si-CH₃), 1,07 (9H, s, C(CH₃)₃), 1,22 (9H, s, C(CH₃)₃) ppm.

$C_{11}H_{27}AlClSi$ (**30**) (279,86): Fp.: 25 °C. ¹H-NMR: -0,20 (3H, s, Al-CH₃), 0,17 (3H, s, Si-CH₃), 0,25 (3H, s, Si-CH₃), 1,07 (9H, s, C(CH₃)₃), 1,15 (9H, s, C(CH₃)₃) ppm.

Ber. C 47,21 H 9,72 N 5,00,

Gef. C 46,93 H 9,39 N 5,28.

Thermolyse von [tBuSSnCl]₂ (**25**)

0,24 g (1,0 mmol) **25** werden in 5 ml Benzol suspendiert und 12 h auf 60 °C erhitzt. Man erhält 0,14 g (93%) eines braunschwarzen Pulvers, das über Sn-Bestimmung und Debye-Scherrer-Aufnahme als SnS erkannt wird. Im ¹H-NMR-Spektrum der Lösung findet man nur ein Singulett, das durch Zugabe von *tert*-Butylchlorid als Resonanzsignal dieses Moleküls identifiziert wird.

Die Rechnungen zu den Strukturen wurden auf einer μ -VAX am hiesigen Lehrstuhl unter Zuhilfenahme der Programme SHELX [32] und ORTEP-II [51] durchgeführt.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] XXIX. Mitteilung: A. Krebs, A. Jacobsen-Bauer, E. Haupt, M. Veith und V. Huch, *Angew. Chem.* **101**, 640 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 603 (1989).
- [2] Teil II: M. Veith und J. Fischer, *Z. Naturforsch.*, in Vorbereitung.
- [3] D. H. Harris und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 895.
- [4] K. D. Boos, E. J. Bulten und H. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **39**, C52 (1972).
- [5] K. D. Boos, H. A. Budding, E. J. Bulten und H. G. Noltes, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9**, 961 (1973).
- [6] P. F. R. Ewings und P. G. Harrison, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1717.
- [7] W. W. du Mont und H. Schumann, *Angew. Chem.* **87**, 354 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 368 (1975).
- [8] W. W. du Mont und B. Neudert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **436**, 270 (1977).
- [9] W. W. du Mont und G. Rudolph, *Inorg. Chim. Acta* **35**, L341 (1979).
- [10] W. W. du Mont, *Inorg. Chim. Acta* **29**, L195 (1978).
- [11] A. Meller und C.-P. Gräbe, *Chem. Ber.* **118**, 2020 (1985).
- [12] C. Zybilla und G. Müller, *Z. Naturforsch.* **43b**, 45 (1988).
- [13] M. Veith, *Angew. Chem.* **99**, 1 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 1 (1987).
- [14] M. Veith, M. Jarczyk und V. Huch, *Chem. Ber.* **121**, 347 (1988).
- [15] J. Satgé, M. Massol und P. Rivière, *J. Organomet. Chem.* **56**, 1 (1973).
- [16] G. Dusse und J. Satgé, *Helv. Chim. Acta* **60**, 1381 (1977).
- [17] M. Veith und O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* **104**, 1 (1982).
- [18] M. Veith und M. Grosser, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1375 (1982).
- [19] M. Veith, *Angew. Chem.* **87**, 287 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 263 (1975).
- [20] M. Veith und F. Töllner, *J. Organomet. Chem.* **246**, 219 (1983).
- [21] M. Veith, R. Becker und J. Koch, unveröffentl. Ergebnisse.
- [22] M. Veith, M.-L. Sommer und D. Jäger, *Chem. Ber.* **112**, 2581 (1975).
- [23] M. Veith, *Comments Inorg. Chem.* **4**, 179 (1985).
- [24] M. Grenz, E. Hahn, W. W. du Mont und J. Pickardt, *Angew. Chem.* **96**, 69 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 61 (1984).
- [25] T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Smith und A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 939.
- [26] W. W. du Mont und M. Grenz, *Chem. Ber.* **118**, 1045 (1985).
- [27] a) A. Tzschach, K. Jurkschat und M. Scheer, *Nova Acta Leopoldina* **264**, Bd. 59, 305 (1985);
b) K. Jurkschat, H. P. Abicht, A. Tzschach und B. Mathieu, *J. Organomet. Chem.* **309**, C 47 (1986).
- [28] M. Veith und A. Belo, *Z. Naturforsch.* **42b**, 525 (1987).
- [29] M. Veith und J. Pöhlmann, *Z. Naturforsch.* **43b**, 505 (1988).
- [30] M. Veith, H. Lange, A. Belo und O. Recktenwald, *Chem. Ber.* **118**, 1600 (1985).
- [31] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53842, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Für die Verbindung **8** können die Daten beim Crystallographic Data Centre, Cambridge, GB, unter der Referenz DASHUA erhalten werden.
- [32] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, Version 86.
- [33] *Int. Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, England (1962).
- [34] P. Hobein, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (1987).
- [35] R. Rösler, Dissertation, TU Braunschweig (1984).
- [36] M. Wojnowska, M. Noltemeyer, H. J. Füllgrabe und A. Meller, *J. Organomet. Chem.* **228**, 229 (1982).
- [37] D. Mootz und H. Puhl, *Acta Crystallogr.* **23**, 471 (1967).
- [38] W. Hoffmann, *Z. Kristallogr.* **92**, 161 (1935).
- [39] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, B. J. Samways und E. L. Weinberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1492.
- [40] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., p. 792, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [41] V. I. Kulishov, N. G. Bokii, O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov und B. M. Mutter, *Zh. Strukt. Khim.* **11**, 71 (1970).
- [42] P. Jutzi, H. J. Hoffman, D. J. Brauer und C. Krüger, *Angew. Chem.* **85**, 1116 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 1002 (1973).
- [43] M. Veith, V. Huch, R. Lisowsky und P. Hobein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **569**, 43 (1989).
- [44] A. I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York (1961).
- [45] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **47**, 498 (1964).
- [46] S. P. Kolesnikov, V. I. Shiryayev und O. M. Nefedov, *Jzo. An. SSSR, Ser. Khim.* **3**, 584 (1966).
- [47] N. A. Viktorov, T. K. Gar, I. S. Nikishina, V. M. Nosova, D. A. Ivashchenko und V. F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.* **56**, 1535 (1986).
- [48] M. Veith und R. Rösler, *J. Organomet. Chem.* **229**, 131 (1982).
- [49] L. F. Dahl, G. L. Davies, D. L. Wampler und K. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 357 (1962).
- [50] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).
- [51] C. K. Johnson, ORTEP, Oak Ridge National Lab. ORNL-3794 USA (1971).