

# Synthese, strukturelle Studien und chemische Funktionalität eines Lewis-Säure-Lewis-Base-transformierten Organo-Zinn(IV)-Präkursors

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des wissenschaftlichen Grades

***Doctor rerum naturalium***

*(Dr. rer. nat.)*

im Promotionsverfahren am Institut für Chemie neuer Materialien  
der Universität Osnabrück.

Vorgelegt von

**Tobias Gieschen, M.Ed.**

Matrikel 938247

Osnabrück, den 30. Juni 2020



Die vorgelegte Arbeit wurde im Zeitraum vom 01. März 2016 bis zum 30. Juni 2020 am Institut für Chemie neuer Materialien der Universität Osnabrück in der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie II - Strukturchemie unter der fachlichen Anleitung von Prof. Dr. rer. nat. Hans Reuter angefertigt.

*Prüfungsausschuss:*

Prof. Dr. rer. nat. Hans Reuter - *1. Gutachter*

Universität Osnabrück, Anorganische Chemie II - Strukturchemie

Prof. Dr. rer. nat. Markus Haase - *2. Gutachter*

Universität Osnabrück, Anorganische Chemie I - Funktionale Nanomaterialien

Prof. Dr. rer. nat. Martin Steinhart

Universität Osnabrück, Physikalische Chemie - Mesoskopische Strukturbildung in Nanoporen und funktionellen Oberflächen

Dr. rer. nat. Ulrich Wahlbrink

Universität Osnabrück, Anorganische Chemie



*Für den gläubigen Menschen steht Gott am Anfang,  
für den Wissenschaftler am Ende aller seiner Überlegungen.*

- Max Planck -

## **D a n k s a g u n g**

Ein Dank gilt Allen, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben. Ganz besonders gilt dies für Herrn Prof. Dr. Hans Reuter für die fachliche Anleitung, Betreuung und Erklärungen während der Zeit der Promotion. Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe und insbesondere meinen Mitpromoventen Felix Henkel M.Ed. und Christopher Klecker M.Ed. danke ich für die stete Diskussionsbereitschaft, Unterstützung und privaten Austausch sowie Frau Dipl.-Chem. Anja Schuster für die technische Durchführung von Elementar- und Spektralanalysen.

Für die Durchsicht und Prüfung der vorliegenden Dissertation danke ich allen Mitgliedern des Prüfungsausschusses.

Meinen Eltern danke ich zudem für die gewährte Unterstützung, die mir mein Studium und die Vollendung dieser Arbeit ermöglichte.

D A N K E



## Inhaltsübersicht, Kurzfassung

Zusammenfassung .....	17
0. Einleitung .....	21
1. 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ .....	29
2. Kokristallisation mit $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ .....	51
3. $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ als Lewis-Base-Komplexligand .....	81
4. $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ als Brønsted-Base .....	131
5. Kokristallisation mit $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Hal}$ .....	147
6. Abbau- und Umlagerungsprodukte von $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ .....	157
7. Oxidationsprodukt: $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyNO}$ .....	185
8. Experimentelle Arbeit .....	189
A. Strukturdaten .....	219
B. Verwendete Chemikalien .....	379
C. Literaturverzeichnis .....	405
D. Eidesstattliche Erklärung .....	421

### Publikationen

[1] Gieschen, T.; Reuter, H.: Calcium hexakis(dihydrogenphosphito)-stannate(IV),  $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_6]$ , with some remarks on the so-called  $\text{Ge}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_6$  structure type, *Acta Cryst.* **E69** (2013) i44

[2] Gieschen, T.; Reuter, H.: Crystal structure of (4-vinylpyridine- $\kappa\text{N}$ )triphenyltin(IV) chloride,  $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{ClNSn}$ , *Z. Kristallogr.* **231** (4) (2016) 1101-1104

## Inhaltsverzeichnis, Langfassung

<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>17</b>
<b>0. Einleitung .....</b>	<b>21</b>
0.1 Aktuelles zu Organozinn(IV)-verbindungen .....	21
0.2 Ziele der Arbeit .....	23
0.3 Auswahl einer geeigneten Organozinn(IV)-verbindung .....	23
0.4 Strategie und Gliederung .....	25
0.5 Säure-Base-Konzepte .....	25
<b>1. 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py .....</b>	<b>29</b>
1.1 Synthese .....	29
1.2 Syntheseoptimierung .....	30
1.3 Struktur von 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py .....	31
1.3.1 <i>Orthorhombische Modifikation</i> .....	32
1.3.1.1 Phenyl-Ringe .....	34
1.3.1.2 Zinn-Kohlenstoff-Abstände .....	34
1.3.1.3 Ethylenpyridin .....	36
1.3.1.4 Molekülgröße .....	38
1.3.1.5 Wechselwirkungen und Packung .....	39
1.3.2 <i>Trikline Modifikation</i> .....	41
1.3.2.1 Phenyl-Ringe .....	42
1.3.2.2 Zinn-Kohlenstoff-Abstände .....	43
1.3.2.3 Ethylenpyridin .....	43
1.3.2.4 Molekülgröße .....	45
1.3.2.5 Wechselwirkungen und Packung .....	46
1.3.3 <i>Vergleich beider Modifikationen</i> .....	47
<b>2. Kokristallisation mit Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py .....</b>	<b>51</b>
2.b 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumbromid, Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py & [Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]Br, 2b .....	55
2.b.1 Phenyl-Ringe .....	57
2.b.2 Zinn-Kohlenstoff-Abstände .....	58
2.b.3 Ethylenpyridin .....	59
2.b.4 Molekülgröße .....	61
2.b.5 Wechselwirkungen und Packung .....	61
2.c 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py & [Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]I, 2c .....	63



2.c.1	Phenyl-Ringe .....	64
2.c.2	Zinn-Kohlenstoff-Abstände .....	64
2.c.3	Ethylenpyridin .....	65
2.c.4	Molekülgröße .....	66
2.c.5	Wechselwirkungen und Packung .....	67
2.m	4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-Chloridoaquatrimethylzinn, $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ & $[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})]$ , 2m .....	69
2.m.1	Phenyl-Ringe .....	70
2.m.2	Zinn-Kohlenstoff-Abstände .....	70
2.m.3	Ethylenpyridin .....	71
2.m.4	Molekülgröße .....	72
2.m.5	Wechselwirkungen und Packung .....	73
2.m.6	Chloridoaquatrimethylzinn-Komplex .....	75
2.4.	Vergleich der 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-Strukturen .....	77
<b>3.</b>	<b><math>\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}</math> als Lewis-Base-Komplexligand .....</b>	<b>81</b>
3.1.	mit Übergangsmetallchloriden .....	83
3.1.a	Dichlorido-tetrakis-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin- $\kappa\text{N}$ -cobalt(II), $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , 31a .....	88
3.1.a.1	Koordination des Kobaltatoms .....	90
3.1.a.2	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ -Moleküle und Komplexausdehnung .....	91
3.1.a.3	Wechselwirkungen und Packung .....	92
3.1.b	Dichloridotetra-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin- $\kappa\text{N}$ -nickel(II), $\text{NiCl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , 31b .....	94
3.1.b.1	Koordination des Nickelatoms .....	96
3.1.b.2	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ -Moleküle und Komplexausdehnung .....	97
3.1.b.3	Wechselwirkungen und Packung .....	97
3.2	mit Triorganozinnchloriden .....	99
3.2.a	Chloridotrimethyl-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin- $\kappa\text{N}$ ]-zinn(IV), $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , 32a .....	101
3.2.a.1	Koordination des Zinnatoms .....	102
3.2.a.2	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ -Moleküle und Komplexausdehnung .....	103
3.2.a.3	Wechselwirkungen und Packung .....	103
3.2.b	Chloridotriphenyl-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin- $\kappa\text{N}$ ]-zinn(IV), $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , 32b .....	106
3.2.b.1	Koordination des Zinnatoms .....	107
3.2.b.2	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ -Moleküle und Komplexausdehnung .....	108
3.2.b.3	Wechselwirkungen und Packung .....	108
3.2.b-y	Mischkristalle von Chloridotriphenyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin- $\kappa\text{N}$ -zinn(IV), $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , und Bromidotriphenyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin- $\kappa\text{N}$ -zinn(IV), $\text{Ph}_3\text{SnBr} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , $\text{Ph}_3\text{SnBr}_n\text{Cl}_{1-n} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , 32b-y .....	110
3.2.b-y.1	Koordination des Zinnatoms .....	111

3.2.b-ViPy Chloridotrimethyl-(4-vinylpyridin-κN)-zinn(IV), $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{Py}$ , 32b-ViPy.....	113
3.2.b-ViPy.1 Koordination des Zinnatoms .....	114
3.2.b-ViPy.2 Wechselwirkungen und Packung .....	115
<b>3.3 mit Diorganozinndichloriden .....</b>	<b>117</b>
3.3.a Dichloridodiisopropyl-bis-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin-κN]-zinn(IV), $[\text{Pr}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{Py}]$ , 33a.....	118
3.3.a.1 Koordination des Zinnatoms .....	119
3.3.a.2 $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{Py}$ -Moleküle und Komplexausdehnung .....	120
3.3.a.3 Wechselwirkungen und Packung .....	121
3.3.b-α Dichloridodiphenyl-bis-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin-κN]-zinn(IV), $\alpha\text{-Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{Py}$ , 33b-α.....	122
3.3.b-α.1 Koordination des Zinnatoms .....	123
3.3.b-α.2 $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{Py}$ -Moleküle und Komplexausdehnung .....	124
3.3.b-α.3 Wechselwirkungen und Packung .....	125
3.3.b-β Dichloridodiphenyl-bis-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin-κN]-zinn(IV), $\beta\text{-Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{Py}$ , 33b-β.....	126
3.3.b-β.1 Koordination des Zinnatoms .....	127
3.3.b-β.2 $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{Py}$ -Moleküle und Komplexausdehnung .....	127
3.3.b-β.3 Wechselwirkungen und Packung .....	128
<b>4. <math>\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{Py}</math> als Brönsted-Base .....</b>	<b>131</b>
4.a Bis-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridiniumchlorid]-monohydrat, $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}]\text{Cl} \cdot$ $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , 4a · $\text{H}_2\text{O}$ .....	133
4.a.1 $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}]$ -Molekülionen .....	134
4.a.2 Wechselwirkungen und Packung .....	134
4.d 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumthiocyanat, $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}]\text{SCN}$ , 4d .....	137
4.d.1 $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}]$ -Molekülionen .....	138
4.d.2 Wechselwirkungen und Packung .....	138
4.m 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridinium-trichloridostannat(II), $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}]\text{SnCl}_3$ , 4m .....	140
4.m.1 $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}]$ -Molekülionen .....	141
4.m.2 $\text{SnCl}_3$ -Ionen.....	141
4.m.3 Wechselwirkungen und Packung .....	143
<b>5. Kokristallisation mit <math>[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}]\text{A}</math> .....</b>	<b>147</b>
5.b 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumbromid-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}]\text{Br}$ & $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{Py}$ , 5b = 2b .....	147
5.b.1 $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}]$ -Molekülion.....	148
5.c 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}]\text{I}$ & $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{Py}$ , 5c = 2c .....	149
5.m Bis-[4-{2-(Triphenylstannyl)ethyl}pyridiniumbromid]-co-1,3-Diaqua-1,1,3,3-tetrabromido- 1,3-diisobutyldistannoxan, 2 $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}]\text{Br}$ & $[\text{iBuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$ , 5m .....	150

5.m.1	[Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]-Molekülonen, CRI .....	151
5.m.2	1,3-Diaqua-1,1,3,3-tetrabromido-1,3-diisobutyldistannoxan, Si.....	151
5.m.3	Wechselwirkungen und Packung .....	153
<b>6.</b>	<b>Abbau- und Umlagerungsprodukte von Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py .....</b>	<b>157</b>
6.1	mit einfacher Halogenersetzung, [HalPh <sub>2</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]Hal, 61 .....	159
6.1.a	4-[2-(Chlordiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumchlorid, [ClPh <sub>2</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]Cl, 61a .....	160
6.1.a.1	[ClPh <sub>2</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]Cl-Zwitterion .....	161
6.1.a.2	Wechselwirkungen und Packung .....	162
6.1.b	4-[2-(Bromdiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumbromid, [BrPh <sub>2</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]Br, 61b .....	164
6.1.b.1	[BrPh <sub>2</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]Br-Zwitterion .....	165
6.1.b.2	Wechselwirkungen und Packung .....	166
6.1.c	4-[2-(Ioddiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, [IPh <sub>2</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]I, 61c .....	168
6.1.c.1	[IPh <sub>2</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]I-Ionenpaar .....	169
6.1.c.2	Wechselwirkungen und Packung .....	170
6.1.n	Mischkristalle von 4-[2-(Ioddiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, [IPh <sub>2</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]I, und 4-[2-(Diiodphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, [I <sub>2</sub> PhSn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]I, [I <sub>1+x</sub> Ph <sub>2-x</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]I, 61n .....	172
6.1.n.1	[I <sub>1+x</sub> Ph <sub>2-x</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]I-Ionenpaar .....	173
6.2	mit zweifacher Halogenersetzung, [Hal <sub>2</sub> PhSn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]Hal .....	175
6.2.a	4-[2-(Dichlorphenylstannyl)ethyl]pyridiniumchlorid-tetrahydrofuransolvat, [Cl <sub>2</sub> PhSn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]Cl · THF, 62a.....	175
6.2.a.1	[Cl <sub>2</sub> PhSn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]Cl-Zwitterion .....	176
6.2.a.2	Wechselwirkungen und Packung .....	177
6.2.b	4-[2-(Dibromphenylstannyl)ethyl]pyridiniumchlorid-hydrat, [Br <sub>2</sub> PhSn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]Br · H <sub>2</sub> O, 62b .....	179
6.2.b.1	[Br <sub>2</sub> PhSn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]Br · H <sub>2</sub> O-Zwitterion .....	180
6.2.b.2	Wechselwirkungen und Packung .....	181
6.2.n	Mischkristalle von 4-[2-(Diiodphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, [I <sub>2</sub> PhSn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]I, und 4-[2-(Ioddiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, [IPh <sub>2</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]I, [I <sub>2-x</sub> Ph <sub>1+x</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]I, 62n .....	183
<b>7.</b>	<b>Oxidationsprodukt: 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-N-oxid, Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyNO, 7 .....</b>	<b>185</b>
7.1	Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyNO-Molekül .....	186
7.2	Wechselwirkungen und Packung .....	187
<b>8.</b>	<b>Experimentelle Arbeit .....</b>	<b>189</b>
8.0	Untersuchungsmethoden .....	189
8.0.1	Infrarotspektroskopie .....	189
8.0.2	Kernresonanzspektroskopie .....	189
8.0.3	Elementaranalyse.....	189
8.0.4	Röntgenstrukturanalyse.....	189

8.1	4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, 1 .....	191
8.2	Kokristallisate mit $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ .....	196
8.2.b	[4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-4-[2-(Triphenylstannyl)-ethyl]pyridiniumbromid, 2b .....	196
8.2.c	[4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-4-[2-(Triphenylstannyl)-ethyl]pyridiniumiodid, 2c .....	196
8.2.m	4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-Aquatrimethylzinnchlorid, 2m .....	198
8.3	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ als Lewis-Base-Komplexligand .....	199
8.3.1	mit Übergangsmetalldichloriden .....	199
8.3.1.a	Dichlorido-tetrakis-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin- $\kappa\text{N}$ ]-cobalt(II), 31a .....	199
8.3.1.b	Dichlorido-tetrakis-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin- $\kappa\text{N}$ ]-nickel(II), 31b .....	201
8.3.2	mit Triorganozinnchloriden .....	202
8.3.2.a	Chloridotrimethyl-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin- $\kappa\text{N}$ ]-zinn(IV), 32a .....	202
8.3.2.b	Chloridotriphenyl-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin- $\kappa\text{N}$ ]-zinn(IV), 32b .....	202
8.3.2.b-y	Mischkristalle von Chloridotriphenyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]-pyridin- $\kappa\text{N}$ -zinn(IV) und Bromidotriphenyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin- $\kappa\text{N}$ -zinn(IV), 32b-y .....	204
8.3.2.b-ViPy	Chloridotriphenyl-(4-vinylpyridin- $\kappa\text{N}$ )-triphenylzinn(IV) .....	204
8.3.3	mit Diorganozinnchloriden .....	205
8.3.3.a	Dichloridodiisopropyl-bis-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin- $\kappa\text{N}$ ]-zinn(IV), 33a .....	205
8.3.3.b	Dichloridodiphenyl-bis-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin- $\kappa\text{N}$ ]-zinn(IV), 33b .....	206
8.4	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ als Brönsted-Base .....	208
8.4.a	Bis-[4-{2-(triphenylstannyl)-ethyl}pyridiniumchlorid]-monohydrat, 4a · H <sub>2</sub> O .....	208
8.4.d	4-[2-(Triphenylstannyl)-ethyl]pyridiniumthiocyanat, 4d .....	208
8.4.m	4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridinium-trichloridostannat(II), 4m .....	209
8.5	Kokristallisate mit $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{A}$ .....	210
8.5.b	4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumbromid-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, 5b .....	210
8.5.c	4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, 5c .....	210
8.5.m	Bis-[4-{2-(Triphenylstannyl)ethyl}pyridiniumbromid]-co-1,3-Diaqua-1,1,3,3-tetrabromido-1,3-diisobutyldistannoxan, 5m .....	210
8.6	Abbau- und Umlagerungsprodukte von $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ .....	211
8.6.1	mit einer Halogensetzung: $\text{Ph}_2\text{HalSn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ .....	211
8.6.1.a	4-[2-(Chlordiphenylstannyl)-ethyl]pyridiniumchlorid, 61a .....	211
8.6.1.b	4-[2-(Bromdiphenylstannyl)-ethyl]pyridiniumbromid, 61b .....	212

8.6.1.c	4-[2-(Ioddiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, 61c	213
8.6.1.n	Mischkristalle von 4-[2-(Ioddiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid und 4-[2-(Diiodphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, 61n	214
8.6.2	<i>mit zweifacher Halogensetzung: PhHal<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py</i>	214
8.6.2.a	4-[2-(Dichloridophenylstannyl)ethyl]pyridiniumchlorid-tetrahydrofuransolvat, 62a	214
8.6.2.b	4-[2-(Dibromidophenylstannyl)ethyl]pyridiniumchlorid-monohydrat, 62b	215
8.6.2.n	Mischkristalle von 4-[2-(Diiodphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, und 4-[2-(Ioddiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, 62n	215
8.7	Oxidationsprodukt: 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-N-oxid, 7	216
<b>A. Strukturdaten</b>		<b>219</b>
A.1.	4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py	221
A.1.a	α-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, α-Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py, 1a	221
A.1.b	β-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, β-Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py, 1b	227
A.2.	Kokristallisate mit Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py	232
A.2.b	4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumbromid, Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py & [Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]Br, 2b	232
A.2.c	4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py & [Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]I, 2c	240
A.2.m	4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-Aquatrimethylzinnchlorid, Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py & [Me <sub>3</sub> SnCl(H <sub>2</sub> O)], 2m	245
A.3.	Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py als Lewis-Base-Komplexligand	251
A.3.1.	<i>mit Übergangsmetallchloriden</i>	251
A.3.1.a	Dichlorido-tetrakis-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-cobalt(II), CoCl <sub>2</sub> · 4 Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py, 31a	251
A.3.1.b	Dichlorido-tetrakis-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-nickel(II), NiCl <sub>2</sub> · 4 Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py, 31b	259
A.3.2.	<i>mit Triorganozinnchloriden</i>	267
A.3.2.a	Chloridotrimethyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-zinn(IV), Me <sub>3</sub> SnCl · Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py, 32a	267
A.3.2.b	Chloridotriphenyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-zinn(IV), Ph <sub>3</sub> SnCl · Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py, 32b	273
A.3.2.b-y	Mischkristalle von Chloridotriphenyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-zinn(IV), Ph <sub>3</sub> SnCl · Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py und Bromidotriphenyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-zinn(IV), Ph <sub>3</sub> SnBr · Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py, Ph <sub>3</sub> SnBr <sub>n</sub> Cl <sub>1-n</sub> · Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py, 32b-y	280
A.3.2.b-ViPy	Chloridotriphenyl-(4-vinylpyridin-κN)-zinn(IV), Ph <sub>3</sub> SnCl · CH <sub>2</sub> -CH= <sup>4</sup> Py, 32b-ViPy	287
A.3.3.	mit Diorganozinnchloriden	295

A.3.3.a	Dichloridodiisopropyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-zinn(IV), $i\text{Pr}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , 33a .....	295
A.3.3.b-α	α-Dichlorodiphenyl-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin-κN]-zinn(IV), $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , 33b-α .....	301
A.3.3.b-β	β-Dichlorodiphenyl-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin-κN]-zinn(IV), $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , 33b-β .....	310
A.4.	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ als Brönsted-Base .....	316
A.4.a	Bis-[4-{2-(triphenylstannyl-)ethyl}pyridiniumchlorid]-monohydrat, $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , 4a · $\text{H}_2\text{O}$ .....	316
A.4.d	4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumthiocyanat, $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{SCN}$ , 4d .....	321
A.4.m	4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridinium-trichloridostannat(II), $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{SnCl}_3$ , 4m .....	326
A.5.	Kokkristallite mit $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{A}$ .....	335
A.5.b	4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumbromid-co-4-[2-( (Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ & $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , 5b.....	335
A.5.c	4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid-co-4-[2-( (Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$ & $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , 5c.....	335
A.5.m	Bis-[4-{2-(Triphenylstannyl)ethyl}pyridiniumbromid]-co-1,3-Diaqua-1,1,3,3- tetrabromido-1,3-diisobutyldistannoxan, 2 $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ & $[\text{tBuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$ , 5m.....	335
A.6.	Abbau- und Umlagerungsprodukte von $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ .....	344
A.6.1	<i>mit einer Halogenersetzung</i> .....	344
A.6.1.a	4-[2-(Chlordiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumchlorid, $[\text{ClPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl}$ , 61a .....	344
A.6.1.b	4-[2-(Bromdiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumbromid, $[\text{BrPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}$ $^4\text{PyH}]\text{Br}$ , 61b .....	349
A.6.1.c	4-[2-(Ioddiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, $[\text{IPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$ , 61c .....	354
A.6.1.n	Mischkristalle von 4-[2-(Ioddiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, $[\text{IPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$ , und 4-[2-(Diiodphenylstannyl)ethyl]pyridinium- iodid, $[\text{I}_2\text{PhSn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$ , $[\text{I}_{1+x}\text{Ph}_{2-x}\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$ , 61n .....	359
A.6.2	<i>mit zweifacher Halogenersetzung</i> .....	364
A.6.2.a	4-[2-(Dichloridophenylstannyl)ethyl]pyridiniumchlorid- tetrahydrofuransolvat, $[\text{Cl}_2\text{PhSn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \text{THF}$ , 62a .....	364
A.6.2.b	4-[2-(Aquadibromidophenylstannyl)ethyl]pyridiniumbromid, $[\text{Br}_2\text{PhSn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 62b .....	369
A.6.2.n	Mischkristalle von 4-[2-(Diiodphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, $[\text{I}_2\text{PhSn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$ , und 4-[2-(Ioddiphenylstannyl)ethyl]pyridinium- iodid, $[\text{IPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$ , $[\text{I}_{1+x}\text{Ph}_{2-x}\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$ , 62n .....	373
A.7.	Oxidationsprodukt: 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-N-oxid, $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyNO}$ , 7 .....	374

---

<b>B. Verwendete Chemikalien</b> .....	<b>379</b>
B.1. Lithiumaluminiumhydrid .....	379
B.2. Triphenylzinn(IV)chlorid .....	379
B.3. Natriumsulfat .....	382
B.4. Triphenylzinn(IV)hydrid .....	383
B.5. 4-Vinylpyridin .....	385
B.6. Azobis(isobutyronitril) .....	386
B.7. Chlorwasserstoffsäure .....	387
B.8. Bromwasserstoffsäure .....	388
B.9. Iodwasserstoffsäure .....	388
B.10. Trimethylzinn(IV)chlorid .....	389
B.11. Cobalt(II)-chlorid .....	391
B.12. Nickel(II)-chlorid Hexahydrat .....	391
B.13. Diisopropylzinn(IV)dichlorid .....	392
B.14. Diphenylzinn(IV)dichlorid .....	394
B.15. Zinn(II)-thiocyanat .....	396
B.16. Zinn(II)-chlorid .....	397
B.17. Isobutylzinn(IV)tribromid .....	398
B.18. <i>Meta</i> -Chlorperbenzoesäure .....	401
B.19. Lösungsmittel .....	403
<b>C. Literaturverzeichnis</b> .....	<b>405</b>
<b>D. Eidesstattliche Erklärung</b> .....	<b>421</b>





## Zusammenfassung

Die präparative Synthese der Tetraorganozinn(IV)-verbindung 4-[2-(Triphenylstannyl)ethylpyridin,  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , ausgehend von der Lewis-Säure Triphenylzinnchlorid,  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ , stellt eine Blockade der reaktiven Lewis-Säure in Form des Zinnatoms dar, in dem vier organische Liganden das zentrale Zinnatom einerseits topologisch und andererseits durch die weitreichende Stabilität von Zinn-Kohlenstoff-Bindungen abschirmen. Die Funktionalität verschiebt sich dadurch vom Zinnatom auf das funktionelle Stickstoffatom innerhalb des Pyridinrestes, was neben der strukturellen Charakterisierung von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  und aller gefundenen Syntheseprodukte verschiedentlich gezeigt werden konnte. Die Längendimension der räumlichen Ausdehnung von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  liegt im Bereich von 1.4 nm. Zwei charakterisierte, polymorphe Kristallstrukturen dieser Verbindung weisen jeweils ein 0-dimensionales Strukturmotiv auf.

### Lewis-Säure-Lewis-Base-Transformation

Die Transformation der Lewis-Säure-Funktion des Zinns auf die Lewis-Base-Funktion des Stickstoffatoms zeigt sich in der Ausbildung von multimetallischen Systemen über die Komplexbildung sowohl mit Übergangsmetallchloriden der Metalle Cobalt und Nickel und verschiedenen Organozinn(IV)-halogeniden,  $\text{R}_{4-n}\text{SnHal}_n$ , mit  $n = 1, 2$ .

Durch die Übergangsmetallkomplexe konnten Heterometallsysteme realisiert werden, indem die Tetraorganozinnverbindung,  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , an das Übergangsmetallchlorid im stöchiometrischen Verhältnis von 4 : 1 bei jeweils *trans*-ständiger Position aller Liganden koordiniert. Das Übergangsmetallatom ist entsprechend oktaedrisch koordiniert. Diese bereits in der Literatur beschriebene Vermutung konnte jetzt erstmals durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Die Übergangsmetallkomplexe mit Cobalt und Nickel sind isostrukturell und besitzen eine Längendimension im Bereich von 3.0 nm.

Die synthetisierten Triorganozinnhalogen-Komplexe besitzen ein Verhältnis von 1 : 1 zwischen Triorganozinnhalogenid und  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ -Ligand bei trigonal-bipyramidaler Koordination des Zentralatoms Zinn. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt die Realisierung von Kristallstrukturen mit jeweils *trans*-ständigen  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ -Liganden zum kovalent gebundenem Chloratom mit einer räumlichen Ausdehnung des Komplexes im Bereich von 18 bis 19 Å, die bei den gefundenen Diorganozinnchloridstrukturen bei 28 bis 30 Å liegen. Hier ist ein Verhältnis von 1 : 2 zwischen Lewis-Säure-Molekül und Komplexliganden zu beobachten, wobei die jeweils zweifach vorkommenden Liganden in allen synthetisierten Verbindungen *trans*-ständig zueinander vorliegen. Die Koordinationsgeometrie ist wiederum oktaedrisch. Triorganozinnhalogenid- wie auch Diorganozinnchlorid-Komplexe stellen Homometallsysteme dar. Alle strukturell charakterisierten Komplexe weisen ein 0-dimensionales Strukturmotiv auf.

### Brönsted-Base-Funktion

Die aktive Brönsted-Base-Funktion der Pyridineinheit in  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  zeigt sich bei der Reaktion mit Halogenwasserstoffsäuren,  $\text{HHal}$ , mit  $\text{Hal} = \text{Cl}$ , indem am Stickstoffatom protoniert werden kann und ein

Halogenidion als Gegenion in einer entstehenden Kristallpackung vorliegt. Die präparative Herstellung gelang jedoch lediglich für die Verbindung  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , da ansonsten bei der Verwendung von  $\text{HHal}$  mit  $\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$  Kokristallisate ausgebildet wurden. Die Chlorverbindung ist stöchiometrisch mit einem halben Wassermolekül hydratisiert, welches mit in der Kristallstruktur vorliegt. Über dieses werden Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet, wodurch zwei  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl}$ -Bausteine miteinander verbunden werden. Ansonsten zeigt sich ein 0-dimensionales Strukturmotiv.

Bei der Reaktion mit Zinn(II)-verbindungen konnten keine komplex gebundenen Zinn(II)-Zinn(IV)-verbindungen analog zu den gefundenen Übergangsmetallchloridkomplexen mit  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  beobachtet werden. Stattdessen bildeten sich Brönsted-Base-Verbindungen von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , bei denen bei der Umsetzung mit Zinn(II)-thiocyanat,  $\text{Sn}(\text{SCN})_2$ , Thiocyanationen als Gegenionen und bei der Umsetzung mit Zinn(II)-chlorid,  $\text{SnCl}_2$ , komplexe Trichloridostannat-Ionen,  $[\text{SnCl}_3]$ , als Gegenionen vorliegen. Letztere Verbindung stellt damit eine der wenigen bisher bekannten Zinn(II)-Zinn(IV)-Verbindungen dar. Gezielte Synthesewege für Zinn(II)-Zinn(IV)-Verbindungen sind bisher nicht beschrieben. Beide ionischen Verbindungen liegen in ihren asymmetrischen Einheiten monomer in der Kristallpackung vor.

### Kokristallisate

$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  bildet überraschenderweise bei der Umsetzung mit Halogenwasserstoffsäuren,  $\text{HHal}$ , mit  $\text{Hal} = \text{Br}$  und  $\text{I}$ , Kokristallisate des Typs  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Hal}$ , die sowohl bei der Umsetzung im Verhältnis von 1 : 1 und 2 : 1 zwischen  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  und  $\text{HHal}$  beobachtet werden. Die Zinnatome bewahren dabei natürlicherweise ihre tetraedrische Koordination. Zwischen den beiden Bausteinen der Kokristallisate bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus, eine Bildung von Ketten-, Schicht- oder Raumnetzstrukturen bleibt jedoch aus.

Zudem konnten binäre Kokristallisate aus zwei metallorganischen Bausteinen gefunden werden, die neben  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  bzw.  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$  einen  $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $[\text{iBuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$ -Baustein aufweisen. Ersterer Baustein stellt einen Aquatrimethylzinnchlorid-Komplex und letzterer einen zur Verbindungsklasse der Monoorganozinnhydroxidihalogenide gehörenden Baustein dar. Das Kokristallisat  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet unter Beibehaltung der tetraedrischen Koordination des Zinnatoms in  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  und trigonal-bipyramidalen Koordination des Zinnatoms in  $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  Kettenstrukturen aus. Bei tetraedrischer Koordination des  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ -Bausteins im Kokristallisat  $2 [\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$  &  $[\text{iBuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$  konnte mit dem  $[\text{iBuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$ -Bautein die erste Bromverbindung der dimerbildenden Verbindungsklasse der Monoorganozinnhydroxidihalogenide des Typs  $[\text{RSnHal}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$  bei üblicher oktaedrischer Koordination der Zinnatome synthetisiert werden. Die Struktur bildet über extramolekulare Wasserstoffbrücken Doppelstränge und damit eine resultierende Kettenstruktur aus.

### Lewis-Base-Lewis-Säure-Rücktransformation

Über die Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  mit Halogenwasserstoffsäuren,  $\text{HHal}$ , können bei Erhöhung des stöchiometrischen Verhältnisses über 1 : 1 hinaus neben der Protonierung am Stickstoffatom Phenylgruppen durch Halogenatome ersetzt werden. Bei Umsetzungen im Verhältnis von 1 : 2 bilden sich Substitutionsprodukte des Typs  $[\text{Ph}_2\text{HalSn}-(\text{CH}_2)_2\text{-PyH}]\text{Hal}$  mit  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , beim Verhältnis von

1 : 3 des Typs  $[\text{PhHal}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}]\text{Hal} \cdot \text{LM}$  mit  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ , wobei sich bei  $\text{Hal} = \text{I}$  der Mischkristall  $[\text{Ph}_{2-x}\text{I}_{1+x}\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}]\text{I}$  mit  $x = 0.07$  finden lässt. Durch die Auflösung der Zinn-Kohlenstoffbindungen unter Wegfall der topologischen Abschirmung des Zinnatoms und Absättigung der Brønsted-Base-Funktion kann gezielt die Lewis-Säure-Funktion reaktiviert werden, was sich an der Überschreitung der Koordinationszahl vier in den untersuchten Strukturen dieser Substitutionsprodukte zeigt. Die Verbindungen des Typs  $[\text{Ph}_2\text{HalSn}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}]\text{Hal}$  zeigen einheitlich trigonal-bipyramidale Koordinationen und die Ausbildung von Kettenstrukturen, wohingegen der Verbindungstyp  $[\text{PhHal}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}]\text{Hal} \cdot \text{LM}$  kein strukturell einheitliches Verhalten zeigt. Zwar liegt jeweils eine oktaedrische Koordination um das Zinnatom vor, die Dimensionalität des Strukturmotivs ist bei der Chlorverbindung bei Dimerbildung jedoch 0-dimensional und bei der Bromverbindung mit einer Schichtstruktur 2-dimensional.

### Oxidationsprodukt

Die Oxidation von  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  zu  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyNO}$  gelingt über das Oxidationsmittel MCPBA bei einer zeitlichen Dauer von drei Wochen. Mit Ausnahme des zusätzlichen Sauerstoffatoms am Stickstoffatom und Abweichungen im Stickstoffbindungswinkel im Pyridinring zeigen sich ähnliche Molekülkonformationen, Ausdehnungen (Längendimension:  $\approx 15 \text{ \AA}$ ) und ein monomeres Vorliegen in der Kristallpackung wie in  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ .

### Übergreifende Strukturaspekte

In den  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ -,  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyNO}$ - bzw.  $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]$ -Baueinheiten besitzen die Torsionen keine flexible Konformation vom Zinnatom über die Ethylenbrücke zum ersten Kohlenstoffatom des Pyridin- bzw. Pyridiniumringes, sondern besitzen in der Regel etwa gleiche Ausmaße. Nicht zuletzt darauf beruhend zeigen sich gleiche Längendimensionen dieser Molekülbausteine mit nur leichten Variationen und Einflüssen durch Protonierung oder Oxidation am Stickstoffatom.

Die Verzerrungstendenzen der unprotonierten Pyridinringe in  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ -Einheiten liegen am Stickstoffatom bei gesicherten Strukturdaten jeweils deutlich unterhalb von  $120^\circ$  [ $116.1^\circ - 118.0^\circ$ ], wohingegen Pyridiniumringe in  $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]$ -Baueinheiten jeweils oberhalb liegen [ $120.5^\circ - 122.8^\circ$ ]. Das Oxidationsprodukt bildet sich mit  $119.2^\circ$  innerhalb der Intervalllücke dieser Werte ab.

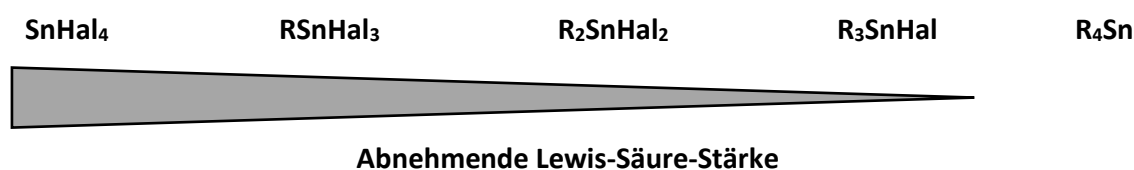
## Übersicht über die verschiedenen Verbindungsklassen der synthetisierten und strukturell charakterisierten Verbindungen

		$T_{\text{mess}}$	R-Wert
<b>1</b>	<b>Basisverbindung</b>		
	<b>1a</b> $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}_{(\text{orthorhombisch})}$	100 K	2.58 %
	<b>1b</b> $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}_{(\text{triklin})}$	296 K	2.63 %
<b>2</b>	<b>Kokristallisate mit <math>\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}</math></b>		
	<b>2b</b> $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ & $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$	100 K	1.66 %
	<b>2c</b> $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ & $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$	100 K	1.25 %
	<b>2m</b> $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ & $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	100 K	2.05 %
<b>3</b>	<b><math>\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}</math> als Lewis-Base-Komplexligand</b>		
	<b>31</b> ... mit Übergangsmetallchloriden		
	<b>31a</b> $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	100 K	1.67 %
	<b>31b</b> $\text{NiCl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	100 K	2.00 %
	<b>32</b> ... mit Triorganozinnchloriden		
	<b>32a</b> $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	100 K	1.83 %
	<b>32b</b> $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	100 K	1.78 %
	<b>32b-y</b> $\text{Ph}_3\text{SnBr}_n\text{Cl}_{1-n} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	100 K	1.82 %
	<b>32b-ViPy</b> $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot 4\text{-ViPy}$	100 K	2.97 %
	<b>33</b> ... mit Diorganozindichloriden		
	<b>33a</b> ${}^i\text{Pr}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	100 K	2.64 %
	<b>33b-<math>\alpha</math></b> $\alpha\text{-Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	100 K	2.76 %
	<b>33b-<math>\beta</math></b> $\beta\text{-Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	100 K	3.64 %
<b>4</b>	<b><math>\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}</math> als Brönsted-Base</b>		
	<b>4a <math>\cdot \text{H}_2\text{O}</math></b> $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	100 K	2.25 %
	<b>4d</b> $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{SCN}$	100 K	1.79 %
	<b>4m</b> $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}][\text{SnCl}_3]$	100 K	2.52 %
<b>5</b>	<b>Kokristallisate mit <math>\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}</math> als Brönsted-Base</b>		
	<b>5b</b> $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ & $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	100 K	1.66 %
	<b>5c</b> $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$ & $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	100 K	1.25 %
	<b>5m</b> $2 [\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ & $[\text{tBuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$	100 K	2.76 %
<b>6</b>	<b>Abbau- und Umlagerungsprodukte von <math>\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}</math></b>		
	<b>61</b> ... mit einfacher Halogenersetzung		
	<b>61a</b> $[\text{ClPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl}$	100 K	1.36 %
	<b>61b</b> $[\text{BrPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$	100 K	1.57 %
	<b>61c</b> $[\text{IPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$	100 K	1.65 %
	<b>61n</b> $[\text{I}_{1+x}\text{Ph}_{2-x}\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$	80 K	2.60 %
	<b>62</b> ... mit zweifacher Halogenersetzung		
	<b>62a</b> $[\text{Cl}_2\text{PhSn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \text{THF}$	100 K	1.82 %
	<b>62b <math>\cdot \text{H}_2\text{O}</math></b> $[\text{Br}_2\text{PhSn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$	100 K	1.43 %
	<b>62n</b> $[\text{I}_{2-x}\text{Ph}_{1+x}\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$	80 K	2.60 %
<b>7</b>	<b>Oxidationsprodukt von <math>\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}</math></b>		
	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyNO}$	100 K	1.67 %

*Hinweis:* Die Kapitelnummerierung ist den Bezeichnungen der Verbindungen und deren Klassen angelehnt.

## 0. Einleitung

Tausende Verbindungen des zwei- bzw. vierwertigen Zinns in rein anorganischen oder organischen sowie in den weiteren zinnbasierten Organometallverbindungen sind bekannt. **Zinn(IV)-verbindungen**, seien sie wie beispielsweise die Zinn(IV)-halogenide,  $\text{SnHal}_4$ , rein anorganisch oder wie die Organozinn(IV)-halogenide,  $\text{R}_n\text{SnHal}_{4-n}$ , mit  $n = 1, 2, 3$ , metallorganischer Natur, sind häufig gute Lewis-Säuren. Deren Stärke nimmt ausgehend von den Zinn(IV)-halogeniden über die Monoorgano- und Diorganozinn(IV)-dihalogenide bis zu den Triorganozinn(IV)-halogeniden ab (Abb. 0.1) [1]. Die einzige Ausnahme bilden die Tetraorganozinn(IV)-verbindungen,  $\text{R}_4\text{Sn}$ , mit rein aliphatischen Resten, die aus sterischen Gründen weder intra- noch intermolekulare Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe bilden [1].

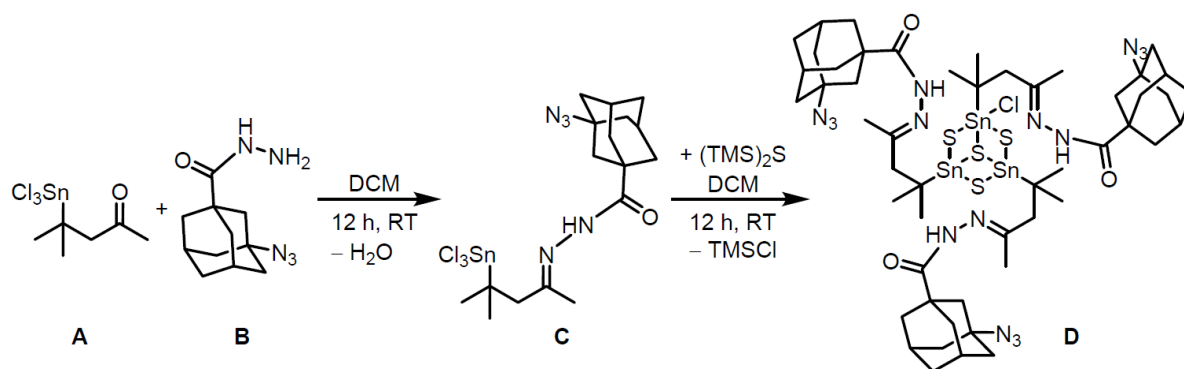


**Abb. 0.1:** Abstufung der Lewis-Säure-Stärke von Organozinn(IV)-halogeniden mit rein aliphatischen Resten

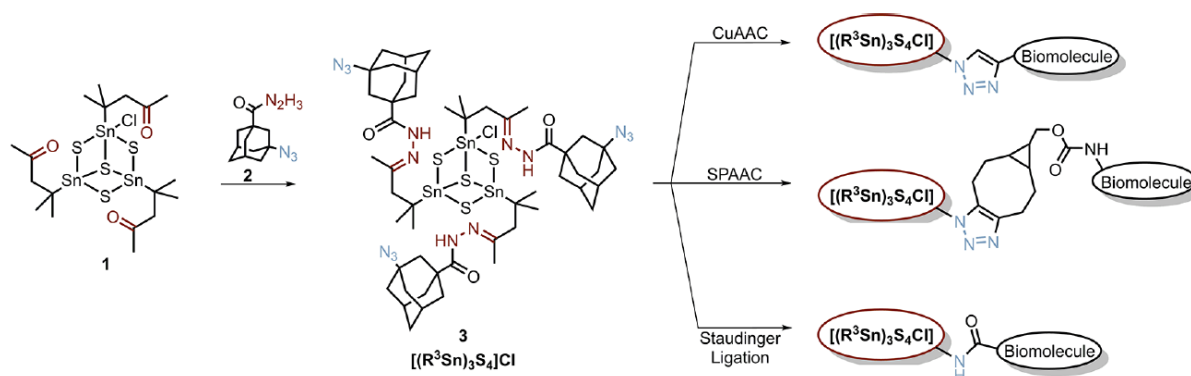
Vielfältige aktuelle Untersuchungsergebnisse, die die Lewis-Säure-Aktivität von Organozinn(IV)-halogeniden zeigen, liegen hierzu aus unserer Arbeitsgruppe vor [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]. Die Lewis-Säure-Eigenschaften von Organozinnverbindungen und weitere Merkmale bilden für das Element Zinn die Grundlage einer reichen Strukturchemie mit bereitwilliger Überschreitung der Koordinationszahl vier [1]. Die Fähigkeit von Zinn-Kohlenstoffbindungen an Reaktionen teilzunehmen, wenn das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom in einem ungesättigten System vorliegt, führen zudem zu einer weiteren Flexibilität innerhalb der Zinnchemie [1].

### 0.1 Aktuelles zu Organozinn(IV)-verbindungen

In neuerer Zinnforschung der letzten Dekade werden verstärkt Organozinn(IV)-verbindungen mit funktionalisierten organischen Resten betrachtet [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32]. So berichten Dehnen et al. regelmäßig über die Synthese von zinnbasierten Käfigstrukturen über funktionalisierte Organozinn(IV)-verbindungen, z.B. eines azido-adamantyl-funktionalisierten Zinn-Sulfid-Clusters aus 4-Methyl-4-(trichloridostannyl)-pentan-2-on [27] (Abb. 0.2) oder einer funktionalisierten Vorstufe dieses Clusters (Abb. 0.3). Diese reaktiven, funktionalisierten Bausteine [26, 27, 28, 29, 30] setzen sie insbesondere im Hinblick auf die Verknüpfung mit Biomolekülen, wie in Abb. 0.3 über die Azid-Funktion gezeigt, weiter ein.

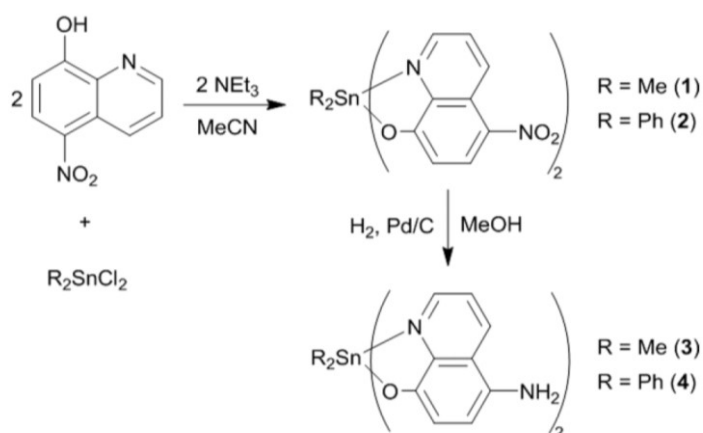


**Abb. 0.2:** Syntheschema zum azido-adamantylsubstituierten Organozinntrichlorids (**C**) und seine anschließende Reaktion zum azido-adamantylterminierten Zinn-Sulfid-Clusters  $[(R_3Sn)_3S_4]Cl$  (**D**) [28]



**Abb. 0.3:** Modulares Syntheschema für biomolekülfunktionalisierte Zinnsulfidcluster [27]

Ward und Butler [33] hingegen nehmen verstärkt den Aspekt der Synthese zinn- oder multimetallbasierter Katalysatoren unter Einbezug zinnorganischer Verbindungen in den Fokus, wobei mit der strukturellen Flexibilität des Zinns der Einsatz von Organozinnverbindungen hierfür besonders geeignet erscheint [1]. Die Forschungsanstrengungen sollen die Chance verbesserter katalytischer Aktivität, Spezifität und Beeinflussung der Lage in katalysierten Mehrstufenreaktionen durch Katalysatoren bieten [33]. Die Untersuchung multimetallischer Strukturen und Zinnverbindungen ist in der katalytischen Forschung ein wachsender Schwerpunkt.



**Abb. 0.4:** Reaktionsschema von  $R_2SnCl_2$  ( $R = Me, Ph$ ) mit Hydroxynitrochinolin zur Bildung des koordinativ abgesättigten Komplexes  $R_2Sn(Chin-NO_2)_2$  und weiter über Reduktion zum aminfunktionalisierten  $R_2Sn(Chin-NH_2)_2$ -Komplex [33]

Ward und Butler [33] synthetisieren innerhalb dieses Bereiches Organozinnkomplexe, beispielsweise ausgehend von Diorganozinnchloriden und einem Hydroxynitrochinolin zum sechsfach koordinierten Zinnkomplex  $R_2Sn(\text{Chin-NO}_2)_2$  (Abb. 0.4) und variieren in der Folge lediglich die funktionelle Gruppe am Komplexliganden abseits des Zinnatoms. Dadurch kann in diesem Beispiel zum aminfunktionalisierten  $R_2Sn(\text{Chin-NH}_2)_2$ -Komplex weiterreagiert werden.

Diese aktuellen Forschungsergebnisse haben bei ihrer Synthese neuartiger Verbindungen gemein, dass die ursprüngliche, wesentliche chemische Reaktivität über die Lewis-Säure-Funktion des eingesetzten Organozinn(IV)-Komplexbausteins auf die meistens durch eine Lewis-Base-Aktivität gekennzeichnete funktionelle Gruppe eines organischen Restes transformiert wird. Das jeweilige Zinnatom wird durch Bindungen zu organischen Resten, größeren Komplexliganden oder Bindungen innerhalb des Clusters insbesondere sterisch abgeschirmt, wodurch die Lewis-Säure-Funktion nicht mehr ausgebildet werden kann. Über diese Transformation wird es möglich multimetallische Systeme aufzubauen, indem die Lewis-Base- mit einer Lewis-Säure-Funktion eines geeigneten Metalls zu einer koordinativen Bindung kombiniert und ein weiterer Nutzen in Katalyse und Synthese biofunktionalisierter Systeme erreicht wird.

## 0.2 Ziele der Arbeit

Derartige anwendungsbezogene Untersuchungen benötigen Kenntnisse über geeignete funktionalisierte Organozinn(IV)-verbindungen. Die Arbeit soll dahingehend eine Basis bieten, indem folgende Punkte untersucht werden:

- I. Die Erarbeitung eines optimalen Syntheseweges für eine geeignete funktionalisierte Organozinn(IV)-verbindung mit abgeschirmtem Zinnatom und Lewis-Base-Funktion in einem organischen Rest.
- II. Die Verifizierung der Stabilität gegenüber Halogenwasserstoffsäuren und Überprüfung, inwieweit das freie Elektronenpaar der Lewis-Base ebenso die chemische Funktion der Brönsted-Base realisiert.
- III. Die Überprüfung der chemischen Funktion als Lewis-Base und Bildung von ausgewählten Hetero- und Homometallsystemen mit Organozinn(IV)-halogeniden als Lewis-Säure.
- IV. Die strukturelle Charakterisierung aller entstehenden Verbindungen.

Der Schwerpunkt der Strukturbeschreibungen soll dabei auf der Charakterisierung der Koordination des Zinnatoms sowie der Molekülgeometrie der funktionalisierten Organozinn(IV)-verbindung liegen.

## 0.3 Auswahl einer geeigneten Organozinn(IV)-verbindung

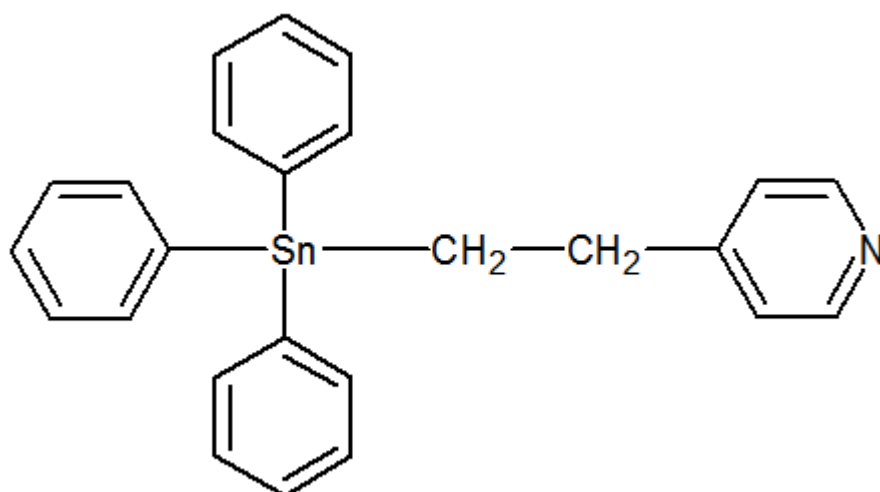
Beschränkt man die Auswahl eines Lewis-Base-Organozinn(IV)-Bausteins, mit dem die Untersuchungen zur chemischen Funktionalität erprobt werden können, auf **einzählige Tetraorganozinn(IV)-Komplexliganden bzw. eine einfache Brönsted-Base-Funktion**, bieten sich immer noch vielfältige Möglichkeiten über die verschiedenen organischen Reste und infrage kommender funktioneller Gruppen. Lehnt man sich an in der Literatur beschriebene Verbindungen, findet man beispielsweise bei Poller & Toley [34] den Komplexliganden 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, der mit den

Organozinn(IV)-Lewis-Säuren Diphenylzinnchlorid und Triphenylzinnchlorid sowie Übergangsmetallchloriden Komplexe bilden soll. Außer über Elementaranalyse besteht hierfür allerdings kein Nachweis und eine strukturelle Beschreibung inkl. stereoisomerer Möglichkeiten wurde nicht vorgenommen. Zudem wurden Brönsted-Eigenschaften sowie weiteres chemisches Verhalten, wie die Beständigkeit gegenüber Halogenwasserstoffsäuren, nicht beschrieben. Lediglich Erkenntnisse hinsichtlich der Reaktivität gegenüber Halogenen liegen vor [35].

**Tab. 0.1:** Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe mit  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  nach Poller et al. [34]

Verbindung	Schmelzpunkt	Summenformel	Elementaranalyse (in %)			
			C	H	Cl	N
$\alpha\text{-ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	64 °C	$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Sn}_2\text{Zn}$	57.1	4.3	6.7	2.6
$\beta\text{-ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	159-162 °C		57.5	4.5	6.7	2.8
			(57.3)	(4.4)	(6.8)	(2.7)
$\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{ Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	150-152 °C	$\text{C}_{100}\text{H}_{92}\text{Cl}_2\text{CoN}_4\text{Sn}_4$	61.3	5.0	3.7	3.1
			(61.4)	(4.7)	(3.6)	(2.9)
$\text{NiCl}_2 \cdot 4 \text{ Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	zers. 184-185 °C	$\text{C}_{100}\text{H}_{92}\text{Cl}_2\text{NiN}_4\text{Sn}_4$	61.6	4.5	3.8	3.2
			(61.4)	(4.7)	(3.6)	(2.9)
$\text{CuCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	zers. 106 °C	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ClCuNSn}$	54.2	4.6	1.2	2.55
			(54.1)	(4.2)	(6.4)	(2.5)
$\text{Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	175-178 °C	$\text{C}_{62}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Sn}_3$	59.4	4.8	5.6	2.4
			(59.3)	(4.5)	(5.6)	(2.2)
$\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$	166-168 °C	$\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{ClNSn}_2$	61.2	4.7	4.3	1.9
			(61.35)	(4.6)	(4.2)	(1.7)

Angestrebt wird als zinn(IV)-funktionalisierter Baustein **4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin**, nachfolgend kurz  **$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$** , der aus verschiedenen Gründen hinsichtlich seiner chemischen Untersuchung vielversprechend erscheint:

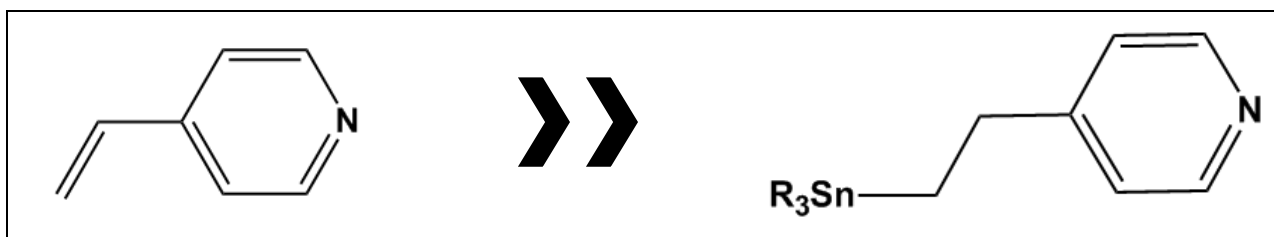


1

1. Eine strukturelle Charakterisierung des Bausteins wurde noch nicht vorgenommen.
2. Als Pyridin-Derivat sollte er die Bildung von Multimetallsystemen ermöglichen, in dem er Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe mit Organozinn(IV)-halogeniden bildet.
3. Als Brönsted-Base sollte er Pyridinderivathalogenide bilden.
4. Die Beständigkeit gegenüber Halogenwasserstoffsäuren wurde bislang nicht untersucht.



5. Eine Oxidation zum Pyridin-N-Oxid sollte möglich sein, welches ebenfalls mit Organozinnhalogeniden und -pseudohalogeniden Komplexe bilden sollte.
6. Der Baustein kann mit kostengünstigen Ausgangsverbindungen und über eine Hydrostannylierung, bei der Triphenylzinnhydrid,  $\text{Ph}_3\text{SnH}$ , an 4-Vinylpyridin über seine Doppelbindung radikalisch addiert wird, hergestellt werden. Hierzu sind in der Literatur verschiedene Synthesebedingungen beschrieben [35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46], welche zu optimieren sind.



**Schema 1:** Synthese von 4-[2-(Triorganylstannyl-)ethyl]pyridin ausgehend vom Grundbaustein 4-Vinylpyridin

#### 0.4 Strategie und Gliederung

Die Arbeit gliedert sich nachfolgend in Syntheseüberlegungen und -optimierungen in Bezug auf **1**, dessen struktureller Beschreibung und das Herausstellen von Besonderheiten. Auf Basis dieses ersten Schrittes werden die zu erwartenden verschiedenen chemischen Funktionalitäten hinsichtlich Lewis-Base-Funktion, Brönsted-Base-Funktion, Beständigkeit gegenüber Halogenwasserstoffsäuren und Oxidation am Stickstoff untersucht. Diese und weitere auftretende Ergebnisse sollen hier beschrieben werden und eine strukturelle Charakterisierung - hinsichtlich des festgelegten Schwerpunktes und verbindungs-eigener Besonderheiten - vorgenommen werden.

#### 0.5 Säure-Base-Konzepte

Die Begriffe Oxidation und Reduktion unterlagen im Laufe der Zeit einer stetigen Erweiterung. Ähnliches gilt für Säuren und Basen, die in der historischen Literatur teilweise als Stoffklasse und Stoffe bestimmter Eigenschaften postuliert wurden [47]. Die für das Projekt bedeutsamen Ausgangs- und Basisverbindungen besitzen Säure-Base-Funktionen, die den verschiedenen Säure-Base-Konzepten zuzuordnen sind. Die verwendeten Säure-Base-Begrifflichkeiten sind daher exakt voneinander abzugrenzen und für die Ausgangsverbindungen hervorzuheben.

##### Säure-Konzept nach Brönsted und Lowry

Im Jahr 1887 stellte Svante *Arrhenius* das erste Säure-Base-Konzept in der Chemie auf. Er bezeichnete Säuren und Basen als potentielle Elektrolyte, die im Gegensatz zu flüssigen Salzen erst nach elektrolytischer Dissoziation in Wasser eine elektrische Leitfähigkeit besitzen. Säuren sind in der Theorie von *Arrhenius* Stoffe, die in wässriger Lösung in positive Wasserstoffionen,  $\text{H}^+$ , und negative Anionen (Säurerestionen) zerfallen. Basen sind demgegenüber Verbindungen, die in wässriger Lösung zu

Kationen und Hydroxidionen,  $\text{OH}^-$ , dissoziieren. Die elektrische Leitfähigkeit beruht nach *Arrhenius* daher auf den freibeweglichen positiven und negativen Ladungen. Die enge Verknüpfung mit Wasser als Lösungsmittel der notwendigen wässrigen Lösungen beschränkt die Definition von *Arrhenius* sehr stark. Bei den Basen sind keine Verbindungen eingefasst, die keine Hydroxid-Ionen abgeben können, was die Theorie weiter einschränkt und in der modernen chemischen Theorie zur überwiegenden Ablösung durch die Säure-Base-Theorie von *Brönsted und Lowry* geführt hat.

In diesem 1923 unabhängig voneinander beschriebenen Konzept von Johannes Nicolaus *Brönsted* und Thomas *Lowry* geben Säuren Protonen,  $\text{H}^+$ , an eine Base, die den immer notwendigen zweiten Reaktionspartner darstellt, ab. Damit gleichzeitig definiert sind die Basen als die Protonenakzeptoren:

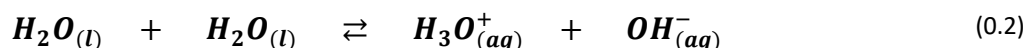
- ✓ **Säuren** sind Stoffe, die Protonen abgeben können und werden daher als *Protonendonatoren* bezeichnet.
- ✓ **Basen** sind Stoffe, die Protonen aufnehmen können und werden daher als *Protonenakzeptoren* bezeichnet.

Protonen, die nicht an eine bestimmte chemische Verbindung gebunden sind, existieren innerhalb dieser Theorie nicht, da Protonen nur direkt an einen Protonenakzeptor - die Base - weitergegeben werden. Eine Säure-Base-Reaktion benötigt damit obligatorisch eine Säure, die das Proton abgibt, und eine Base, die das Proton aufnimmt. Der Protonenübertragungsprozess wird zudem als Protolyse bezeichnet:



Protonenübertragungsreaktionen sind meist chemische Gleichgewichte, die Hin- und Rückreaktion läuft gleichzeitig ab. Die Lage des chemischen Gleichgewichtes ist abhängig von der Säurestärke der Säure HA und kann durch die Säurekonstante  $K_s$  quantifiziert werden. Damit sind solche Systeme, Systeme konjugierter oder korrespondierender Säure-Base-Paare. HA und  $\text{HB}^+$  sind dabei in obiger Gleichung die Säuren, B und  $\text{A}^-$  die Basen. Korrespondiert (oder konjugiert) meint dabei, dass eine Säure HA bei einer Protolyse immer mit einer Base  $\text{A}^-$  korrespondiert bzw. eine Base B mit der Säure  $\text{HB}^+$ . Die korrespondierenden Säure-Base-Paare bleiben bei Hin- und Rückreaktion gleich.

Chemische Verbindungen, die sowohl Protonen abgeben als auch aufnehmen können, besitzen eine Säure- wie Base-Funktion und werden als Ampholyte bezeichnet. Der bekannteste amphotere Stoff ist Wasser, der Protonen abgeben (Bildung von Hydroxid-Ionen) und Protonen aufnehmen kann (Bildung von Hydronium-Ionen), wie an der im geringen Maße ablaufenden Autoprotolyse des Wassers zu erkennen:



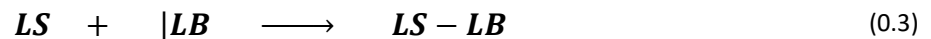
Mit den Vorstellungen von *Brönsted und Lowry* wird die ursprüngliche Säure-Base-Theorie um einige Bereiche erweitert und umfasst all jene Verbindungen, die trotz ähnlicher Eigenschaften nicht unter das Konzept von *Arrhenius* gefasst werden konnten.

### Säure-Konzept nach Lewis

Noch in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts stellte Gilbert Newton *Lewis* ein Säure-Base-Konzept auf, welches völlig unabhängig von Protonen definiert ist und in der chemischen Fachwelt eine erhebliche

Bedeutung erlangt hat. An Moleküle, Ionen oder Atome mit Elektronenmangel lassen sich Elektronenpaare anlagern, sie sind Elektronenpaarakzeptoren und werden als Lewis-Säuren definiert. Die Lewis-Basen sind entsprechend Verbindungen, die diese freien Elektronenpaare zur Verfügung stellen.

- ✓ **Lewis-Säuren** sind Elektronenpaarakzeptoren, die freie Elektronenpaare von Lewis-Basen in eigene freie Orbitale einlagern und daher allein meist eine unvollständige Edelgaskonfiguration aufweisen.
- ✓ **Lewis-Basen** sind Elektronenpaardonatoren, die vollbesetzte Orbitale mit freien Elektronenpaaren zur Verfügung stellen können, so dass sie unbesetzte Orbitale der Lewis-Säuren besetzen können und so eine Bindung zur Lewis-Säure begründen können.

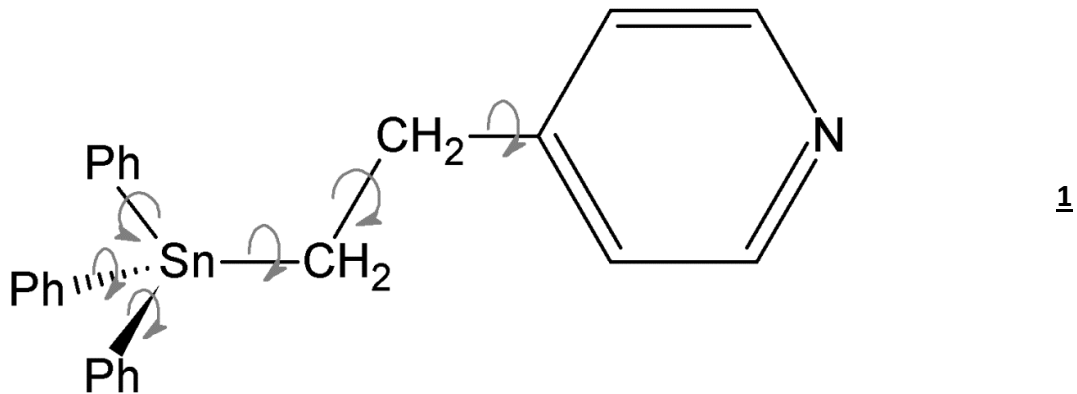


Typische Lewis-Basen sind die Liganden der Komplexchemie ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{Py}$ , etc.). Die entstehende Bindung zwischen Lewis-Säuren und Lewis-Basen wird entsprechend als koordinative Bindung (oder auch veraltet dative Bindung) bezeichnet. Die Bindungen zwischen den Lewis-Säuren und -Basen werden mit einem einfachen Strich innerhalb einer Strukturformel gekennzeichnet, eine darstellerische Unterscheidung zwischen kovalenter und koordinativer Bindung erfolgt meist nicht. In älterer Literatur ist noch häufig eine Pfeilkennzeichnung zu finden, die man heute lediglich bei beabsichtigter besonderer Herausstellung der koordinativen Bindung findet.



## 1. 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

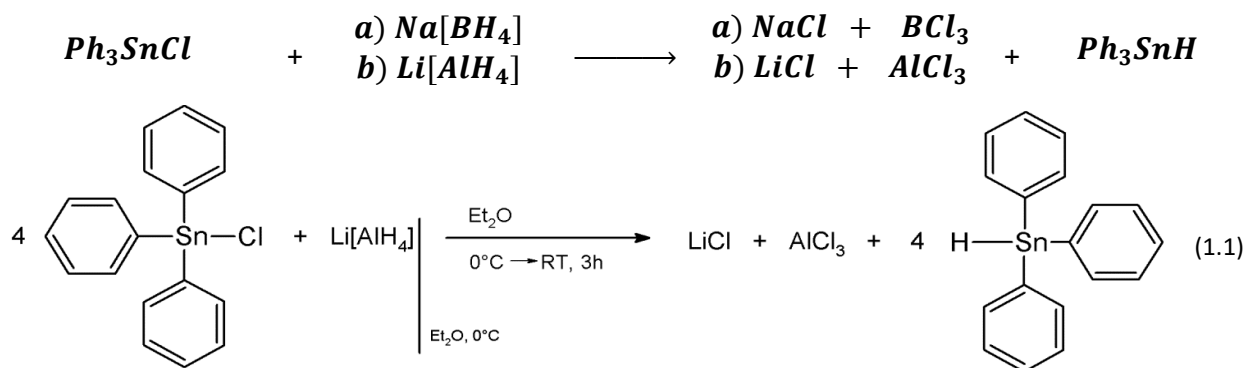
Ein Molekül 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py, besteht aus einem Pyridyl-Rest, der über eine Ethylenbrücke mit dem Zinnatom verbunden ist, an welchem zusätzlich drei Phenylreste gebunden sind. Der Bereich der Phenylreste besitzt eine enorme topologische Größe im Vergleich zur Ethylengruppe und dem herausragenden Pyridylrest. Diese Anordnung bedingt eine große Abschirmung des Zinnatoms, die nur durch eine lockerere Sn-C-Bindung mit der Ethylenbrücke vermindert werden könnte. Das Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Molekül besitzt sechs Einfachbindungen, um die eine freie Drehbarkeit möglich ist. Daher sollte das Molekül - in freier Form wie auch als Ligand in Komplexen - eine konformative Beweglichkeit besitzen.

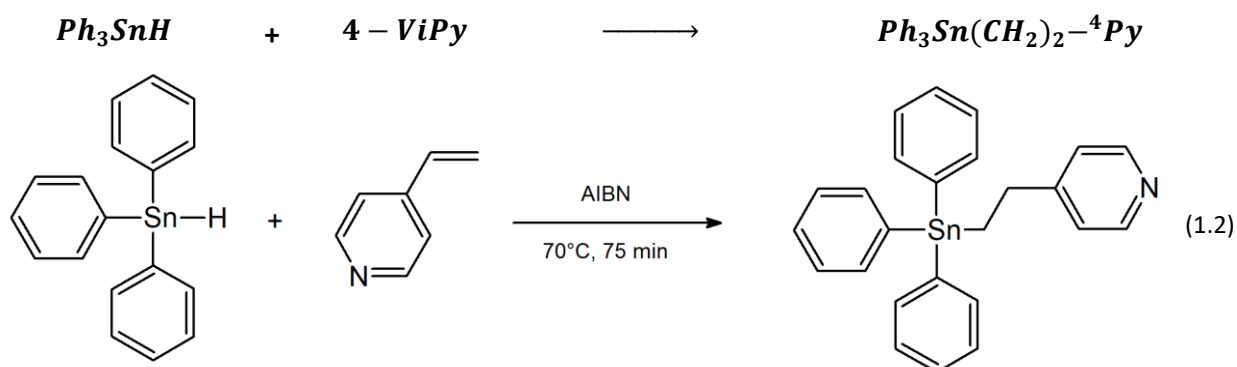


Die Basisverbindung, Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py, als Zinn(IV)-funktionalisierter Komplexlignand besitzt eine Lewis-Base- wie eine Brönsted-Base-Funktion über das Stickstoffatom des Pyridinrests.

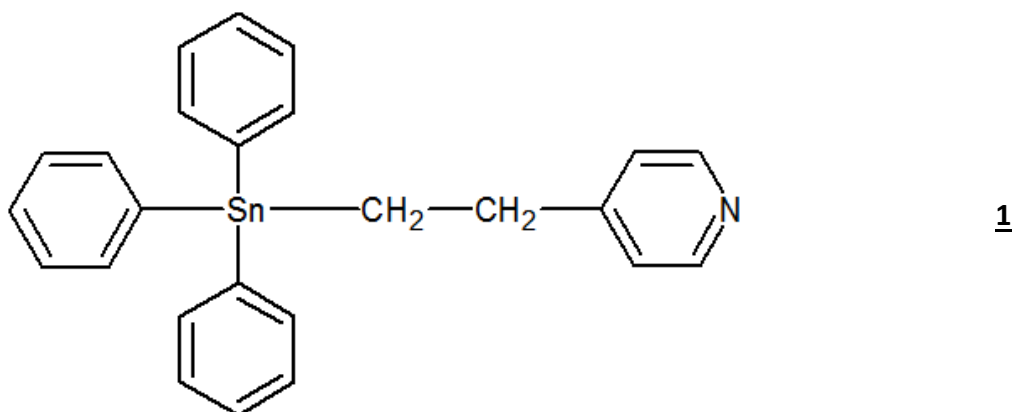
### 1.1 Synthese

Die Basisverbindung 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py, wird über eine Hydrostannylierung zwischen Triphenylzinnhydrid, Ph<sub>3</sub>SnH, und 4-Vinylpyridin hergestellt. Das hierfür benötigte Zinnhydrid wird dafür zuvor aus der Reaktion zwischen Triphenylzinnchlorid, Ph<sub>3</sub>SnCl, und Lithiumtetrahydridoaluminat, LiAlH<sub>4</sub>, gewonnen. Bei der Hydrostannylierung wird das Triphenylzinnhydrid an 4-Vinylpyridin über dessen Doppelbindung radikalisch addiert.





Die Betrachtung an dieser Stelle dient der Verifizierung der in der Literatur beschriebenen Synthesewege und soll diese weitestgehend vereinfachen. Ziel hierbei war die einfache und optimale Beschreibung eines Reaktionsweges, mit dem die Basisverbindung effizient und rein darstellbar ist.



## 1.2 Syntheseoptimierung

In der Literatur waren für die Synthese von 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin,  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{Py}$ , verschiedene Reaktionswege beschrieben [35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46]. Hier ist es wichtig zu klären, welcher Syntheseweg geeignet und praktikabel erscheint, so dass in einem zeitlich akzeptablen Rahmen möglichst hohe Ausbeuten erzielt werden und die Durchführung sicher vorzunehmen ist.

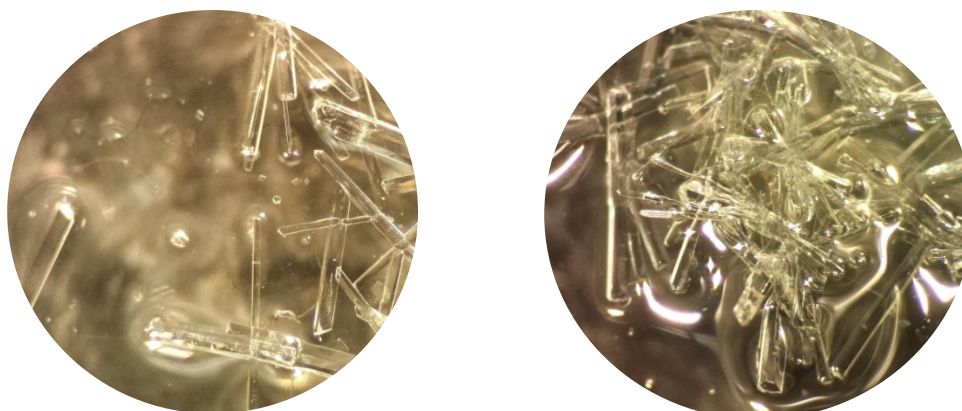
Für die Darstellung von Triphenylzinnhydrid,  $\text{Ph}_3\text{SnH}$ , war keine spezielle Syntheseoptimierung notwendig, nachdem die Hydrierung mit Lithiumtetrahydridoaluminat,  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ , nach Kuivila und Beumel [36] anstatt der über Natriumtetrahydridoborat,  $\text{Na}[\text{BH}_4]$ , [37] vorgenommen wurde [48] und Ausbeuten von 87.4 % d. Th. erreicht werden konnten.

Insbesondere die ausführlicheren Vorschriften nach G.J.M. van der Kerk [43, 45] i.V.m. Neumann et al. [39] wurden als Basis für optimale Bedingungen zur Herstellung von 1 herangezogen, durchgeführt und weiterentwickelt (vgl. [48]). Untersucht wurden die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel bzw.

die Reaktion in Schmelze, der Einsatz eines Reaktionsstarters und eine optimale Reaktionstemperatur. Die besten Reaktionsbedingungen konnten bei der Verwendung von AIBN als Reaktionsstarter, keiner Verwendung eines Lösungsmittels und einer Reaktionstemperatur von 70 °C ermittelt werden, bei denen eine Ausbeute von ca. 92% 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4Py, im <sup>13</sup>C-NMR nachgewiesen werden konnte. Als wesentliches Nebenprodukt konnte Hexaphenyldistannan, Ph<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>, identifiziert werden. Die Verwendung einer Stickstoffatmosphäre verbesserte die Reaktionsausbeute nicht. Die Dauer der Reaktion, bis der Reaktionsansatz in Gänze fest wurde, betrug bei optimalen Reaktionsbedingungen jeweils ca. 75 min.

Für die Aufreinigung der verunreinigten Reaktionsansätze zu reinem Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4Py wurde eine Säulenchromatografie mit Kieselgel durchgeführt (vgl. [49]). Das Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4Py und das Hexaphenyldistannan wechselwirkten hiermit unterschiedlich stark, so dass als Ergebnis das Hexaphenyldistannan vollständig abgetrennt werden konnte. Trotz Säulenchromatographie enthält die Probe neben dem gewünschten Komplex geringste Mengen an Ph<sub>3</sub>SnCl, die zwar NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar sind, sich aber beim Umkristallisieren anhand kleiner, kompakter farbloser Blöcke nachweisen lassen.

Elementaranalyse (gef./ber.): C = 65.13 % / 65.82 %; H = 4.48 % / 5.082 %; N = 3.28 % / 3.07 %



**Abb. 1.1:** Mikroskopische Aufnahmen einer Probe der großen, farblosen, stäbchenförmigen Kristalle der orthorhombischen Modifikation von Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4Py mit vereinzelt, kleinen, farblosen, kompakten Blöcken des Komplexes mit Ph<sub>3</sub>SnCl.

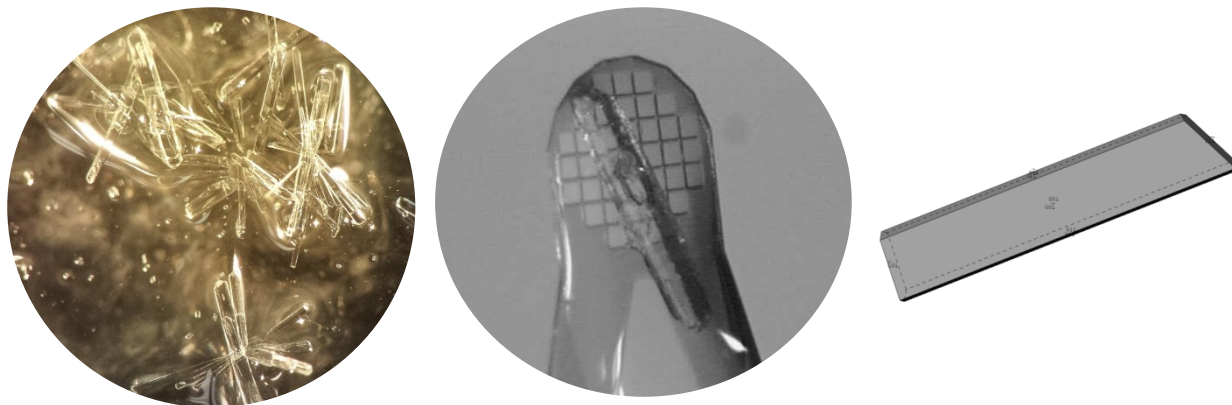
### 1.3 Struktur von 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4Py

Trotz Berichten von Molloy et al. [35] zu Triphenylstannylethylpyridinverbindungen inkl. struktureller Untersuchungen lag bisher zu **1** keine Strukturaufklärung vor, was im Rahmen dieser Arbeit nun gelang. Die Basisverbindung Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4Py, **1**, kristallisiert polymorph in einer orthorhombischen und monoklinen Modifikation. Die charakteristischen Strukturelemente sind

- i. die drei an das Zinnatom gebundenen Phenylringe,
- ii. die Ethylenbrücke, die das Zinnatom mit dem Pyridinrest verbindet, und
- iii. der Pyridinrest.

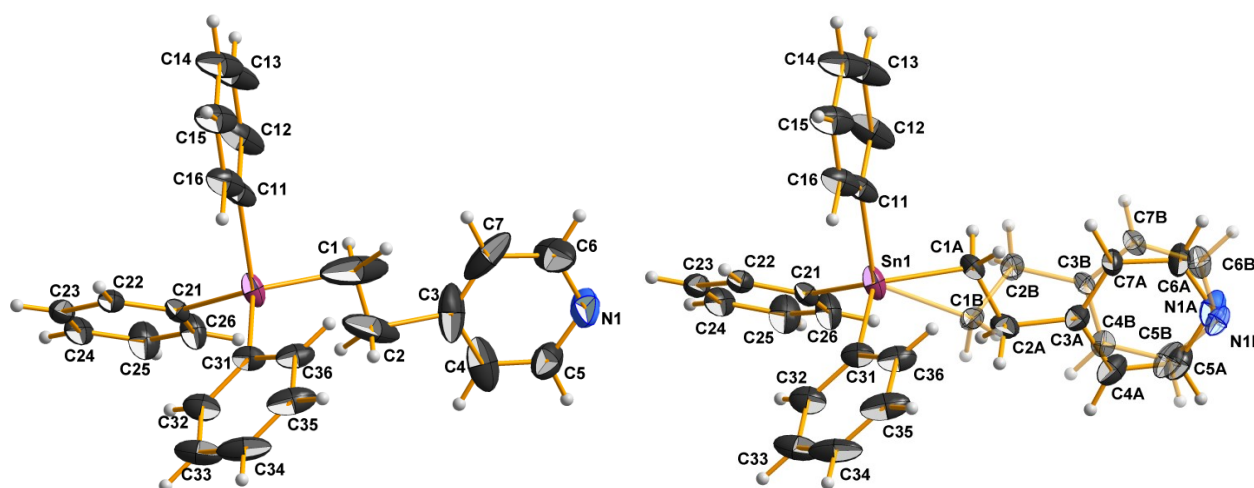
### 1.3.1 Orthorhombische Modifikation

Aus Lösungsmitteln wie Ethanol, Aceton und einem Gemisch aus 60 % Ethylacetat und 40 % Hexan kristallisiert Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py in Polyglomeraten und Einzelkristallen in Form großer Nadeln und Plättchen (Abb. 1.2) in der chiralen, orthorhombischen Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. Der absolute Struktur-/Flackparameter von -0.026(8) zeigt an, dass der Strukturbestimmung ein praktisch enantiomerenreiner Kristall zugrunde lag.



**Abb. 1.2:** Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von **1a**

T = 100 K, orthorhombisch, P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (Nr. 19), a = 6.5565(2) Å, b = 11.8692(5) Å, c = 26.5583(8) Å, V = 2066.7(1) Å<sup>3</sup>, Z = 4, Z' = 1, d<sub>calc</sub> = 1.466 g/cm<sup>3</sup>, μ = 1.245 mm<sup>-1</sup>, 2θ<sub>max</sub> = 55.994°, Refl<sub>mess</sub> = 93949, Refl<sub>num</sub> = 4993, Refl<sub>beo</sub> = 4727, R<sub>int</sub> = 0.0506, R<sub>σ</sub> = 0.0173, 19 Restraints, 322 Parameter, Flack-Parameter = -0.026(8), GoF = 1.085, R<sub>(I>2σ)</sub> = 0.0264 / 0.0464, R<sub>all</sub> = 0.02293 / 0.0476, Δe = 0.0727/-0.992 eÅ<sup>-3</sup>



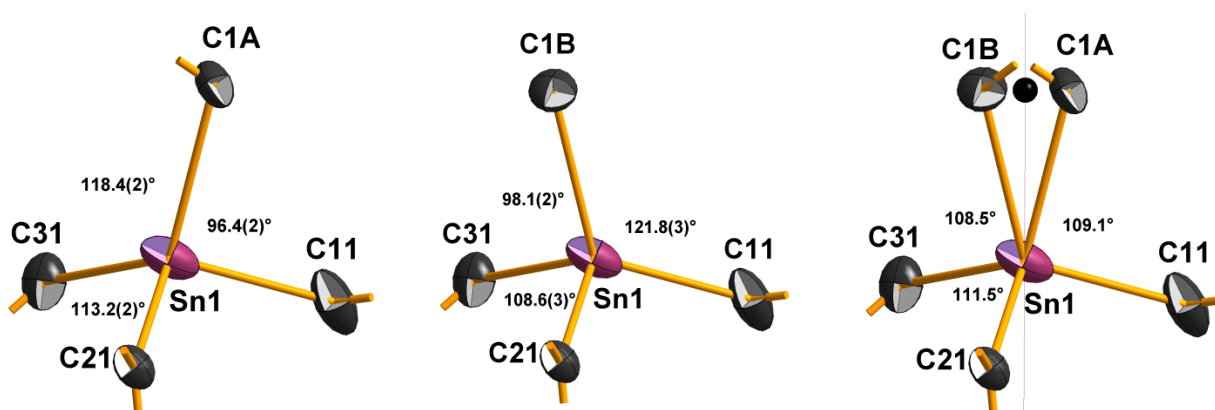
**Abb. 1.3:** Kugel-Stab-Modelle der asymmetrischen Einheit der orthorhombischen Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Modifikation mit konventioneller Verfeinerung (links) bzw. Verfeinerung mit Lagefehlordnung des Ethylenpyridinrestes (rechts)

Die konventionelle Strukturverfeinerung lieferte in diesem Fall ein wenig aussagekräftiges Strukturmodell, da insbesondere die Atome des Ethylenpyridinrestes ein stark anisotropes Schwingungsverhalten zeigen (Abb. 1.3), was in diesem Rest zu vollkommen unrealistischen



Bindungslängen [z.B.  $d(\text{C1-C2}) = 1.25(1) \text{ \AA}$ ] und -winkeln [z.B.  $\angle(\text{C1-C2-C3}) = 99.5(9)^\circ$ ] führte. Das Strukturmodell wurde daher dahingehend verändert, dass eine Lagefehlordnung dieses Restes angenommen wurde, wobei die Fehlordnung so modelliert wurde, dass die Strukturparameter (Bindungslängen und -winkel) des am stärksten (Besetzungsfaktor = 0.640) besetzten Fragments als Restraints für die des schwächer (Besetzungsfaktor = 0.360) besetzten Fragments verwendet wurden. Auch wenn weitergehende Restraints [z.B. der Temperaturfaktoren äquivalenter Atome] - außer einem für beide Reste äquivalenten Sn-C-Abstand - nicht notwendig waren und sich für die fehlgeordneten Reste ein überraschend gutes Modell ergibt (Abb. 1.3), so sind die Informationen über Bindungslängen und -winkeln aufgrund dieser Fehlordnung nur begrenzt aussagekräftig, zumal sich bei mindestens zwei der drei Phenylringe ein stark anisotropes Schwingungsverhalten zeigt, was auch bei diesen Resten auf eine Lagefehlordnung hindeutet.

So ist das Zinnatom in der mit Lagefehlordnung des Ethylenpyridinrestes verfeinerten Struktur stark verzerrt tetraedrisch von den vier Kohlenstoffatomen umgeben. Insbesondere die Winkel zwischen den Phenylgruppen und der Ethylengruppe differieren ungewöhnlich stark, während sie zwischen den Phenylresten nahezu beim idealen Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$  liegen [Bandbreite:  $108.2 - 111.2^\circ$ ; Mittelwert:  $109.2(1.4)^\circ$ ]. Eine gemittelte Lage auf der Verbindungsachse der beiden  $\alpha$ -Kohlenstoffatome C1A und C1B der Lagefehlordnung der Ethylengruppe ergäbe Bindungswinkel um den idealen Tetraederwinkel in der tetraedrischen Koordination des Zinnatoms, was zudem auf eine hohe Bewegung innerhalb der Phenylgruppen hindeutet. Die angegebenen Positionen der Kohlenstoffatome der Phenylgruppen entsprechen damit gemittelten Werten.

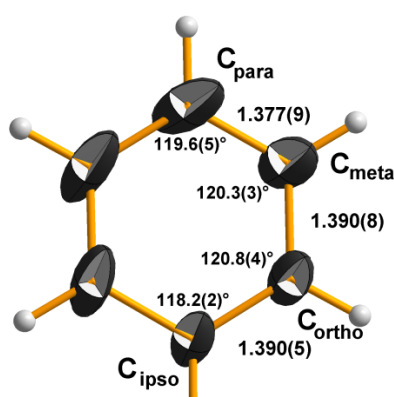


**Abb. 1.4:** Kugel-Stab-Modelle der Koordination des Zinnatoms mit Angabe der Bindungswinkel [ $^\circ$ ] zwischen dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der Ethylenbrücke und den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen für die höher besetzten Fehlordnung (links) und die geringer besetzte Fehlordnung (Mitte) von **1a**. Die dritte Abbildung (rechts) zeigt die Bindungswinkel in Bezug auf ein Ausgleichsatom zwischen den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen der Ethylenbrücke beider modellierter Fehlordnungen.

Trotz der Problematik aufgrund der Fehlordnung liefern die gefundenen Bindungslängen ein Strukturmodell aus C-C-Einfachbindungen, aromatischen C-C- und C-N-Bindungen sowie Sn-C-Einfachbindungen, das den Erwartungen aus der Synthesepaltung entspricht.

## 1.3.1.1 Phenyl-Ringe

Das Molekül ist insgesamt über zwei Positionen fehlgeordnet (s. Abb. 1.3 und Abb. 1.4). Eine größere Abweichung der C-C-Bindungsängen [Bandbreite: 1.370 - 1.398 Å; Mittelwert: 1.385(10) Å] innerhalb der Phenylreste von 1.380(13) Å für unsubstituierte bzw. 1.387(10) Å für alkylsubstituierte aromatische C-C-Bindungen in Phenylringen nach Allen 1987 [50] resultiert hieraus im Vergleich zu vergleichbaren Triphenylzinnalkylen (Tab. 1.1) [mittlere Bandbreite: 1.361 - 1.402 Å; Mittelwert: 1.383(11) Å] nicht. Die Bandbreite der C-C-Bindungsängen in der orthorhombischen Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Modifikation weicht nur geringfügig von den Werten nach Allen ab, die Bindungsängen liegen innerhalb der Standardabweichungen (Abb. 1.5).



$$\bar{d}(C - C)_{\text{alle Bind.}} = 1.385(10) \text{ \AA}$$

**Abb. 1.5:** Kugel-Stab-Modell mit Angabe gemittelter Bindungsängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Phenylreste in **1a**

Eine Abweichung zeigt sich bei den Bindungswinkeln, die mehr oder weniger stark von den idealen 120° eines gleichseitigen Hexagons abweichen, wobei der Bindungswinkel am *ipso*-Kohlenstoffatom im besonderen Maße verzerrt ist. Diese Deformation des Phenylrestes wird als *ipso*-Effekt bezeichnet und hängt davon ab, wie stark der Bindungspartner am *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylgruppe zieht [51, 52, 53, 54, 55, 56]. Die elektronischen Eigenschaften des Bindungspartners bestimmen dabei das Ausmaß der Verzerrung. Im Vergleich zu anderen Triphenylzinnalkylen, die einen mittleren *ipso*-Kohlenstoffbindungswinkel von 117.6(4)° aufweisen (Tab. 1.1), ist die Verringerung in der orthorhombischen Modifikation mit 118.2(2)° am *ipso*-Kohlenstoffatom relativ gering.

Die Phenylringe sind im Wesentlichen planar mit maximalen Abständen der Atome von der jeweiligen Ausgleichsebene in der Größenordnung von  $\pm 0.007(4)$  Å.

## 1.3.1.2 Zinn-Kohlenstoff-Abstände

Auf der Basis der Normalkovalenzradien [57] von Zinn [1.39(4) Å] und Kohlenstoff [0.76(1) Å] sollte die Zinn-Kohlenstoff-Bindung für vierbindiges Zinn unabhängig von der Art des organischen Restes 2.15(5) Å betragen, wobei die Aussagekraft dieser Summe der Kovalenzradien mit einer derart hohen Standardabweichung sehr gering ist. Die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindung mit 2.161(5) Å ist signifikant länger als die Bindungen zu den Phenylgruppen [Bandbreite: 2.126(4) Å - 2.146(5) Å; Mittelwert: 2.139(9) Å] und liegen damit um den Wert von 2.15(5) Å. Bereits Britton [58] äußerte die Vermutung, dass der Sn-C-Abstand in vergleichbaren Verbindungen und unter gleichen Messbedingungen, eine Funktion des organischen Restes ist, da die Sn-C<sub>Me</sub>-Bindung, in den von ihm untersuchten R<sub>2</sub>Sn(NCS)<sub>2</sub>-Verbindungen (mit oktaedrisch koordiniertem Zinn) signifikant kürzer ist als die Sn-C<sub>Et</sub>-Bindung. Demgegenüber

beobachtet man bei Triphenylzinnalkyl-Verbindungen (Tab. 1.1) Ph<sub>3</sub>SnR [59, 60, 61, 62, 63] mit unverzweigten Kohlenwasserstoffketten R jedoch keinen Zusammenhang zwischen organischem Rest R und dem entsprechenden Zinn-Kohlenstoff-Abstand.

**Tab. 1.1:** Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Messdaten von Triphenylzinnalkylen, Ph<sub>3</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>CH<sub>3</sub>

n =	2 <sup>1</sup>	4 <sup>2</sup>	6	8	10	12	14	18	22	∅
Lit.	[61]	[60]	[60]	[60]	[60]	[60]	[60]	[59, 60]	[63]	
Sn-C <sub>alk</sub>	2.172(8)	2.15(1)	2.150(3)	2.154(3)	2.137(5)	2.153(3)	2.151(3)	2.149(4)	2.152(3)	<b>2.149(5)</b>
Sn-C <sub>ar,1</sub>	2.136(6)	2.12(1)	2.138(3)	2.137(3)	2.123(5)	2.140(3)	2.134(3)	2.143(4)	2.139(4)	
Sn-C <sub>ar,2</sub>	2.131(5)	2.14(1)	2.142(3)	2.138(3)	2.133(5)	2.142(3)	2.140(4)	2.148(3)	2.140(3)	
Sn-C <sub>ar,3</sub>	2.133(4)	2.15(1)	2.144(3)	2.141(4)	2.133(5)	2.145(3)	2.144(3)	2.149(4)	2.145(3)	
∅ =	2.134(2)	2.14(1)	2.141(2)	2.139(2)	2.130(5)	2.142(2)	2.139(4)	2.147(3)	2.142(2)	<b>2.140(6)</b>
∠(ipso) <sub>1</sub>	116.9(6)	118 (1)	118.1(3)	117.2(3)	117.0(5)	117.7(3)	117.7(3)	118.3(4)	117.1(3)	
∠(ipso) <sub>2</sub>	117.7(5)	118 (1)	117.7(3)	117.3(3)	117.6(5)	117.0(3)	117.3(3)	117.5(4)	117.3(3)	
∠(ipso) <sub>3</sub>	116.1(5)	118 (1)	118.3(3)	117.8(3)	117.3(5)	117.5(3)	118.1(4)	118.1(3)	117.4(3)	
∅ =	116.9(7)	118 (1)	118.0(2)	117.4(3)	117.3(2)	117.4(3)	117.7(3)	118.0(3)	117.3(1)	<b>117.6(4)</b>
d(C <sub>ipso</sub> -C <sub>ortho</sub> )	1.379	1.381	1.393	1.383	1.387	1.392	1.396	1.387	1.395	
	1.388	1.393	1.400	1.391	1.401	1.392	1.397	1.393	1.386	
	1.382	1.395	1.386	1.390	1.389	1.389	1.379	1.372	1.399	
	1.395	1.399	1.399	1.393	1.397	1.395	1.386	1.406	1.400	
	1.376	1.393	1.384	1.386	1.367	1.390	1.375	1-387	1.387	
	1.388	1.397	1.395	1.402	1.394	1.407	1.395	1.388	1.388	
∅ =	1.385(6)	1.393(6)	1.393(6)	1.391(6)	1.39(1)	1.394(6)	1.388(9)	1.39(1)	1.393(6)	<b>1.391(8)</b>
d(C <sub>ortho</sub> -C <sub>meta</sub> )	1.384	1.390	1.379	1.387	1.378	1.383	1.383	1.381	1.379	
	1.405	1.405	1.377	1.384	1.385	1.392	1.370	1.398	1.388	
	1.366	1.393	1.385	1.385	1.383	1.390	1.389	1.380	1.387	
	1.383	1.376	1.392	1.366	1.391	1.376	1.385	1.391	1.381	
	1.373	1.397	1.384	1.373	1.398	1.389	1.384	1.391	1.388	
	1.370	1.416	1.387	1.385	1.385	1.385	1.390	1.390	1.381	
∅ =	1.380(6)	1.396	1.384	1.380	1.387	1.386	1.384	1.389	1.384	<b>1.385(6)</b>
d(C <sub>meta</sub> -C <sub>para</sub> )	1.365	1.374	1.375	1.372	1.366	1.374	1.373	1.381	1.393	
	1.362	1.405	1.383	1.383	1.356	1.385	1.377	1.379	1.362	
	1.374	1.395	1.378	1.383	1.380	1.367	1.362	1.374	1.382	
	1.370	1.376	1.377	1.377	1.352	1.378	1.370	1.382	1.373	
	1.350	1.369	1.383	1.357	1.360	1.393	1.381	1.367	1.379	
	1.351	1.378	1.372	1.394	1.360	1.370	1.367	1.375	1.384	
∅ =	1.362(9)	1.38(1)	1.378(4)	1.38(1)	1.362(9)	1.378(9)	1.372(6)	1.376(5)	1.38(1)	<b>1.38(1)</b> <b>1.383(11)</b>
T <sub>mess</sub>	293	120	150	150	150	150	100	100		120
R <sub>all</sub>	0.0581	0.1356	0.0656	0.0613	0.1874	0.0439	0.0646	0.0836		0.0986
R <sub>gt</sub>	0.0451	0.0796	0.0428	0.0373	0.0519	0.0355	0.0400	0.0532		0.0493
ωR <sub>ref</sub>	0.1279	0.2114	0.1075	0.0996	0.0989	0.1005	0.1069	0.1214		0.0819
ωR <sub>gt</sub>	0.1144	0.1965	0.0972	0.0886	0.0738	0.0874	0.0827	0.1097		0.0704
Red.	5.04	3.21	3.41	3.45	3.44	2.98	2.37	3.54		1.69
Res.	0.841	0.768	0.770	0.800	0.770	0.770	0.769	0.770		0.762
Δe <sub>max</sub>	0.709	2.887	0.957	0.815	0.796	0.723	0.793	1.062		0.733
Δe <sub>min</sub>	-0.753	-1.971	-2.196	-0.976	-0.637	-1.839	-0.711	-1.499		-0.623

<sup>1</sup> Bei der Ermittlung des Mittelwertes nicht berücksichtigt, da die Messung bei Raumtemperatur erfolgte und einen ungewöhnlich langen Sn-C<sub>alkyl</sub>-Abstand besitzt.

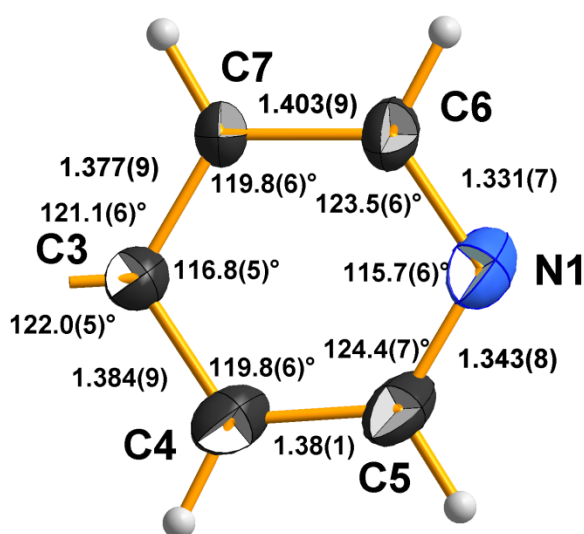
<sup>2</sup> Bei der Ermittlung des Mittelwertes nicht berücksichtigt, da die Struktur nur eine geringe Genauigkeit besitzt.

Im Vergleich zu den Sn-C<sub>alk</sub>-Bindungen [Mittelwert: 2.149(5) Å] in den Triphenylzinnalkyl-Verbindungen (Tab. 1.1) ist die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindung im Ph<sub>3</sub>SnEt mit 2.161(4) Å ungewöhnlich lang. Inwieweit das auf die Fehlordnung des CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Py-Restes zurückzuführen ist, kann nur durch einen Vergleich mit der zweiten Modifikation von Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py (Kap. 1.3.2) und mit Strukturen beantwortet werden, in denen Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py weitestgehend isoliert in Kokristallisaten vorkommt (Kap. 2).

Im Ph<sub>4</sub>Sn beträgt die Zinn-Kohlenstoff-Bindung bei Raumtemperatur im Mittel 2.143(3) Å [62], während in den betrachteten anderen Triphenylzinnalkyl-Verbindungen (Tab. 1.1), die im Wesentlichen bei 150 bzw. 100 K ermittelt wurden, Werte von im Mittel 2.139(6) Å beobachtet werden. Mit 2.139(9) Å ordnet sich der Zinn-Kohlenstoff-Abstand zu den Phenylresten in der vorliegenden Verbindung sehr gut in diese Beobachtungen ein.

### 1.3.1.3 Ethylenpyridin

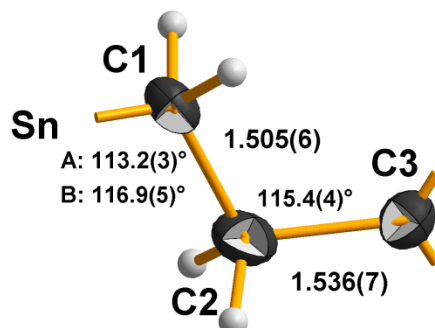
In den vier Molekülen der asymmetrischen Einheit des freien Pyridins (vgl. [64]) betragen die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände bei 153 K im Mittel 1.379(5) Å [64], in der über Neutronenbeugung bei 120 K bestimmten Struktur des 4-Methylpyridin [65] werden Werte von im Mittel 1.397(1) Å beobachtet. Im Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py liegen die C-C-Abstände mit 1.39(1) Å tendenziell zwischen diesen Werten. Die Stickstoff-Kohlenstoff-Abstände betragen im freien Pyridin gemittelt 1.336(3) Å, im 4-Methylpyridin liegen sie bei fast gleichen 1.337(2) Å. Der gemittelte N-C-Abstand zeigt hier mit 1.336(6) einen gleichen Wert.



**Abb. 1.6:** Kugel-Stab-Modell mit Angabe gemittelter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Pyridinrestes; Die Bindungslängen und -winkel sind aufgrund verwendeter Restraints für beide Fehlordnungen von **1a** identisch.

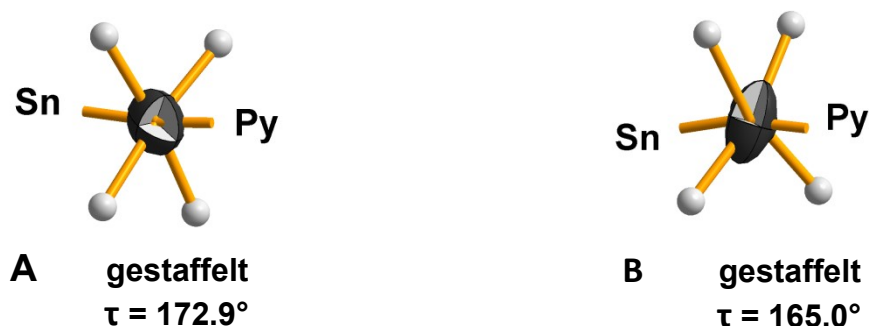
Vergleicht man die Bindungswinkel mit denen im freien Pyridin, beobachtet man hier bei 153 K gemittelte Bindungswinkel am Kohlenstoffatom in  $\gamma$ -Stellung zum Stickstoffatom von 116.6(2)°, an den  $\beta$ -Kohlenstoffatomen von 118.6(2)° und an den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen von 123.7(4)° [64]. Die Bindungswinkel an den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen des Ethylenpyridinrestes unterscheiden sich lediglich innerhalb der Standardabweichungen, die anderen Winkel weichen signifikant voneinander ab (Abb. 1.6). Die relativ großen Abweichungen des Pyridinrestes zum freien Pyridin sind in der Bindung an Position 4 des Pyridins zum Triphenylzinnethylensubstituenten begründet. Dies zeigt ein Blick in die

Struktur von 4-Methylpyridin [65], bei der vergleichbare Bindungswinkel am Stickstoffatom [116.2(2)°] und den  $\alpha$ - [124.0(2)°],  $\beta$ - [119.3(2)°] und  $\gamma$ -Kohlenstoffatomen [117.3(2)°] gefunden werden, so dass alle Bindungswinkel im Rahmen der Standardabweichung mit denen im 4-Methylpyridin vergleichbar sind.

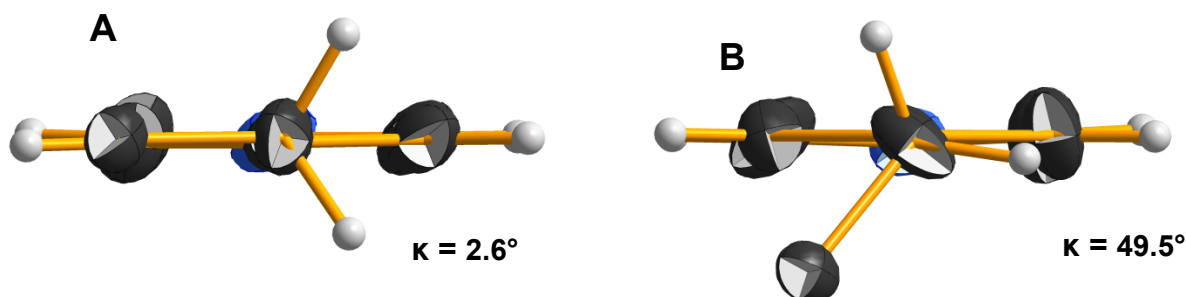


**Abb. 1.7:** Kugel-Stab-Modell mit Angabe gemittelter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Ethylenbrücke von **1a**

Die Angaben zu den Bindungswinkeln und -längen innerhalb der Ethylenbrücke sind aufgrund der Verfeinerung mit statischer Fehlordnung nur als grobe Näherungswerte anzusehen. Im Vergleich zu anderen Ethylenbrücken nach Allen [50], der hierfür eine Bindungslänge von 1.524(14) Å angibt, sind die hier ermittelten 1.505(6) Å sehr kurz. Demgegenüber steht die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zum Pyridinrest, die mit 1.536(7) Å deutlich über der von Allen [50] angegebenen Länge von 1.510(9) Å liegt (Abb. 1.7).



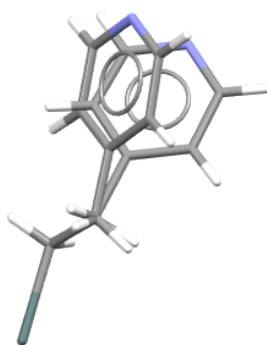
**Abb. 1.8:** Newman-Projektion zur Konformation des Zinn- und *ipso*-Kohlenstoffatoms des Pyridinringes in der Ethylenbrücke mit Angabe des Torsionswinkels  $\tau$  [°]; Anordnung der höher besetzten Fehlordnung links (A) und der niedriger besetzten Fehlordnung rechts (B) von **1a**



**Abb. 1.9:** Kugel-Stab-Modelle der Konformation um die CH<sub>2</sub>-C<sub>py</sub>-Bindung zwischen Pyridin und Ethylenbrücke mit Angabe des Konformationswinkels  $\kappa$  [°]; Anordnung in der höher besetzten Fehlordnung links (A) und der niedriger besetzten Fehlordnung rechts (B) von **1a**

Das Zinn- und Kohlenstoffatom des Pyridinrings nehmen eine gestaffelte Konformation mit einem Torsionswinkel von  $\tau = 172.9^\circ$  in der höher bzw.  $\tau = 165.0^\circ$  in der niedriger besetzten Modifikation mit Blick über die Ethylenbrücke an (Abb. 1.8).

Da es sich bei der CH<sub>2</sub>-Pyridin-Bindung um eine Einfachbindung handelt, besteht für den Pyridinrest die prinzipielle Möglichkeit der freien Drehbarkeit um diese Bindung, wobei das Kohlenstoffatom der CH<sub>2</sub>-Gruppe innerhalb der Ebene des Pyridinringes liegen sollte, da das entsprechende Kohlenstoffatom des Pyridinrestes sp<sup>2</sup>-hybridisiert ist. Letzteres ist im vorliegenden Molekül **1a** näherungsweise der Fall, das Kohlenstoffatom der CH<sub>2</sub>-Gruppe ist in der höher besetzten Fehlordnung 0.07(1) Å bzw. in der niedriger besetzten 0.06(2) Å aus der Pyridinebene ausgelenkt. In der niedriger besetzten Fehlordnung liegt eine Torsion des zweiten Kohlenstoffatoms der Ethylenbrücke aus der Pyridinebene vor, dessen Konformationswinkel  $\kappa 49.5^\circ$  beträgt (Abb. 1.9).

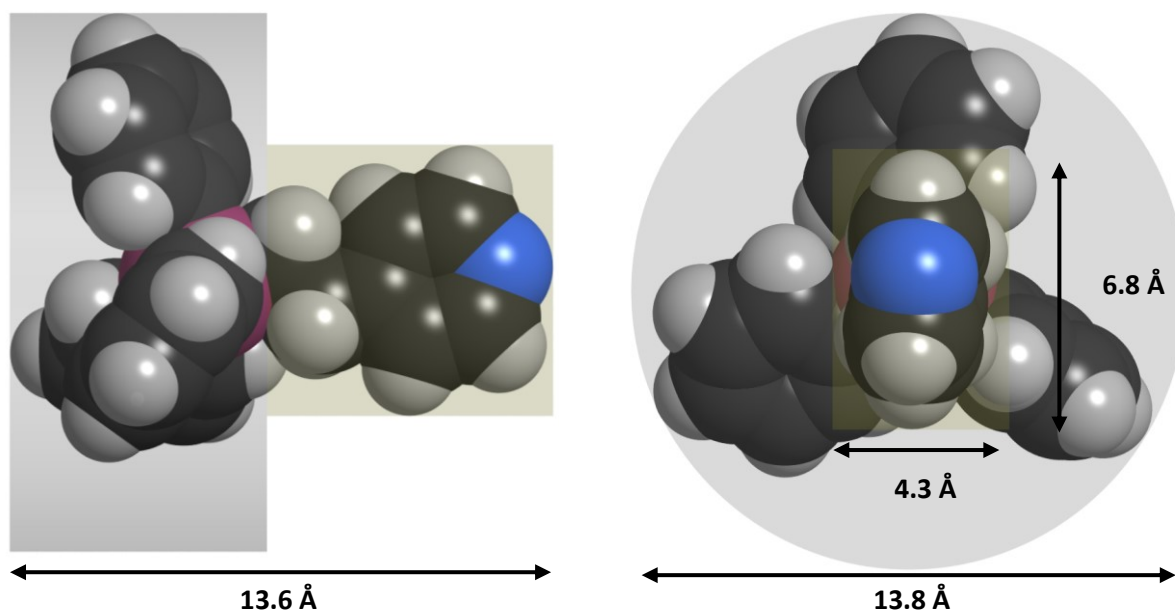


**Abb. 1.10:** Überlagerung der Ethylenpyridinreste der Fehlordnungen in der orthorhombischen Modifikation von Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py bei kongruenter Überlagerung der Zinnatome sowie der Kohlenstoffatome der Ethylenbrücke

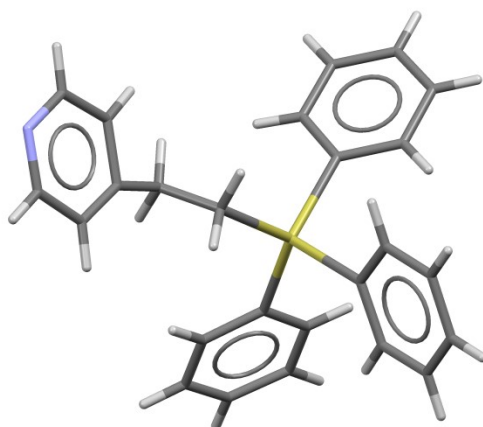
Trotz Verfeinerung des schwächer besetzten Fragmentes mit den Bindungslängen und -winkeln des stärker besetzten Fragmentes, zeigt sich bei kongruenter Überlagerung der Zinn- und Kohlenstoffatome der Ethylenbrücke die verbliebene konformative Beweglichkeit zwischen den Fehlordnungen in den Ethylenpyridinresten, die sich in einer Verdrehung entlang der Einfachbindung der Ethylenbrücke und der CH<sub>2</sub>-C<sub>Py</sub>-Bindung äußert (Abb. 1.10).

#### 1.3.1.4 Molekülgröße

Das Molekül ist aus einem schraubenförmig-zylindrischen Teil um die Phenylgruppen mit einem Durchmesser von 13.8 Å und einem quaderförmigen Teil um die Ethylenpyridinringgruppe mit einer Höhe von 7.0 Å und einer Breite von 6.2 Å aufgebaut (Abb. 1.11). Die Größe und Form des Moleküls haben möglicherweise Auswirkungen auf die Kristallisation der Verbindung.



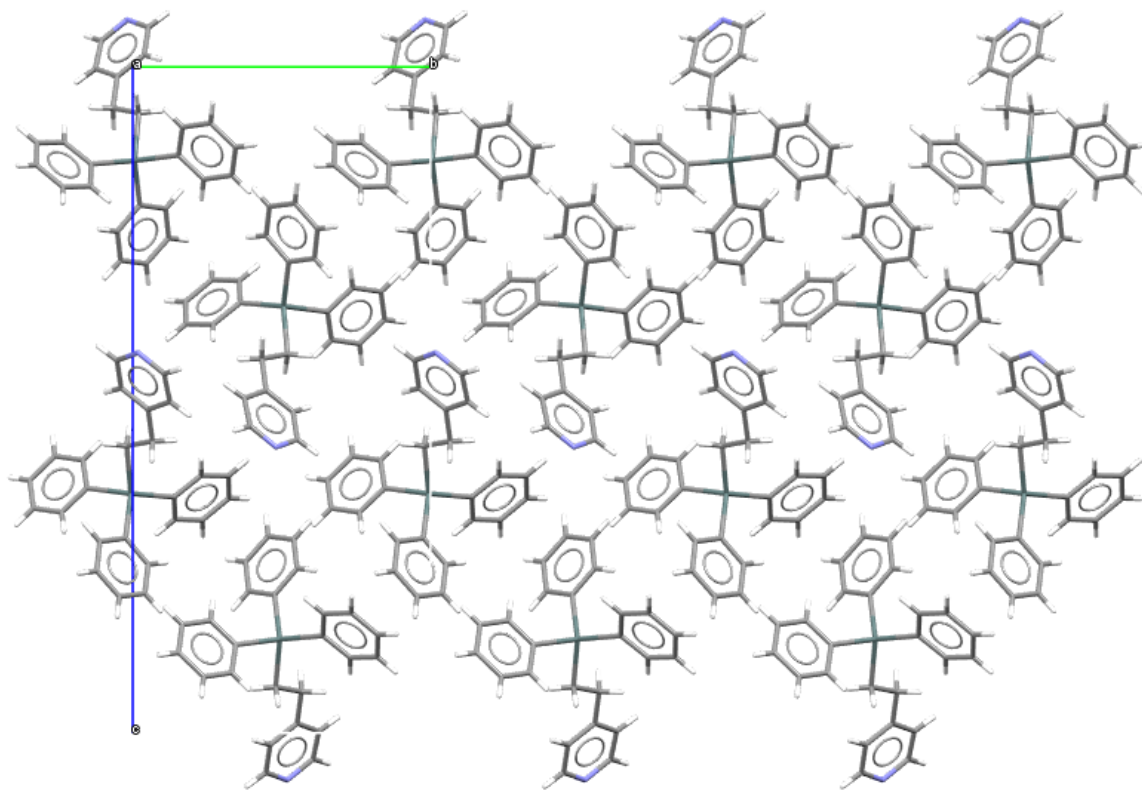
**Abb. 1.11:** Dimensionen des zusammengesetzten zylindrisch-quaderförmigen Aufbaus des höher besetzten Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküls von **1a**



**Abb. 1.12:** Stabmodell von **1a** zur Interpretation der beobachteten Bindungslängen; dargestellt ist nur das Molekül mit dem höher besetzten Ethylpyridinrest.

### 1.3.1.5 Wechselwirkungen und Packung

Die Packung der orthorhombischen Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Modifikation besteht aus einzelnen Molekülen (Abb. 1.12), die lediglich über van-der-Waals-Kräfte miteinander wechselwirken. Betrachtet man die Packung entlang der kristallographischen a-Achse (Abb. 1.13), lagern sich die einzelnen Moleküle kongruent hintereinander. Entlang der b- und c-Achse entspricht lediglich jedes zweite Molekül kongruent dem ersten Molekül, da benachbarte Moleküle in Zwischenräumen in die Translationsachse überlappen.

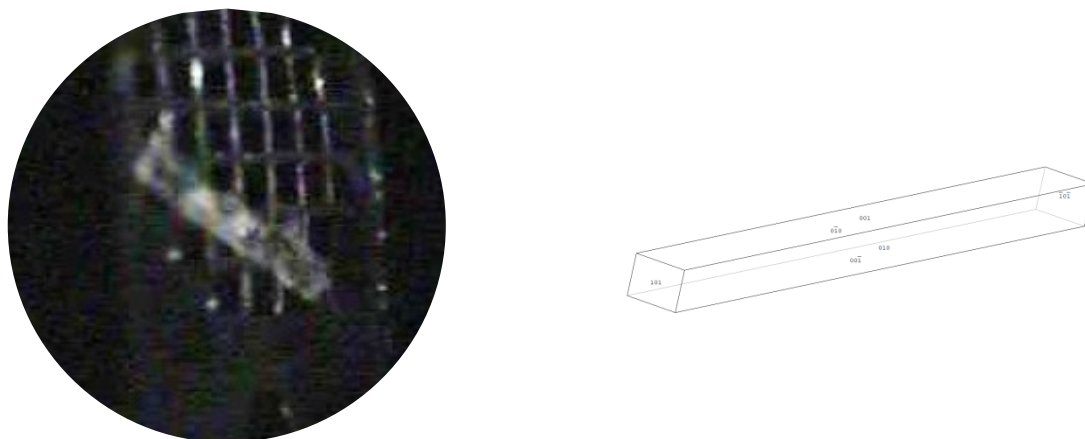


**Abb. 1.13:** Packung von **1a** mit Blickrichtung entlang der a-Achse



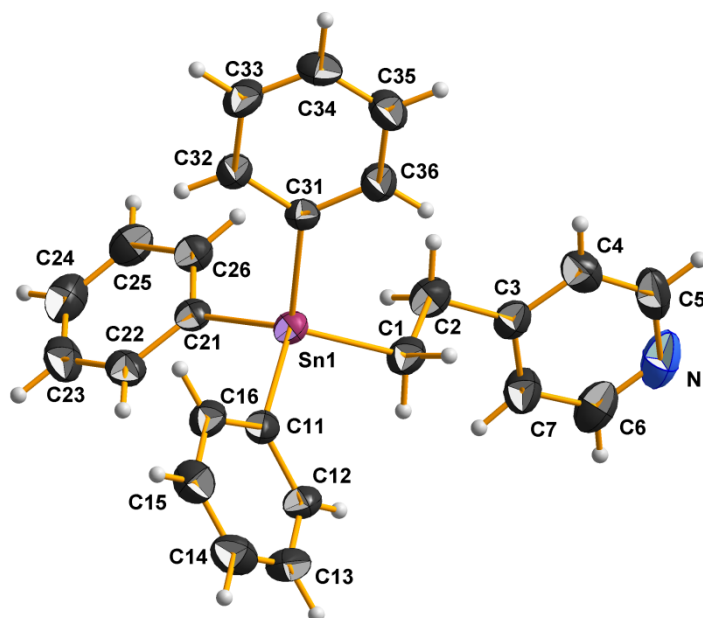
### 1.3.2 Trikline Modifikation

Eine zweite, trikline Modifikation des Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküls konnte nur in vereinzelt Fällen wiederum in Form von Nadeln (Abb. 1.14) aus der Auskristallisation von Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py in ethanolischer Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lösung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P $\bar{1}$  gewonnen werden. Spätere Versuche diese Modifikation gezielt herzustellen gelangen nicht. Die trikline Kristallstruktur zersetzt sich beim Herunterkühlen auf Tieftemperatur.



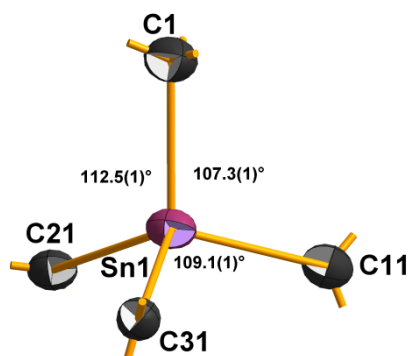
**Abb. 1.14:** Kristallbild (links) und idealisierte Kristallform (rechts) von **1b**

T = 296 K, triklin, P $\bar{1}$  (Nr. 2), a = 7.0109(2) Å, b = 10.0770(3) Å, c = 16.1565(5) Å,  $\alpha$  = 102.278(2)°,  $\beta$  = 91.121(2)°,  $\gamma$  = 103.835(2)°, V = 1079.99(6) Å<sup>3</sup>, Z = 2, Z' = 1, d<sub>calc</sub> = 1.403 g/cm<sup>3</sup>,  $\mu$  = 1.191 mm<sup>-1</sup>, 2 $\theta$ <sub>max</sub> = 49.998°, Refl<sub>mess</sub> = 107721, Refl<sub>num</sub> = 5211, Refl<sub>beo</sub> = 4739, R<sub>int</sub> = 0.0294, R<sub>G</sub> = 0.0094, 0 Restraints, 249 Parameter, GooF = 1.095, R<sub>(>2 $\sigma$ )</sub> = 0.0263 / 0.0630, R<sub>all</sub> = 0.0305 / 0.0666,  $\Delta e$  = 1.308/-0.793 eÅ<sup>-3</sup>



**Abb. 1.15:** Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der triklinen Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Modifikation mit 30%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des betreffenden Atoms als thermische Schwingungsellipsoide

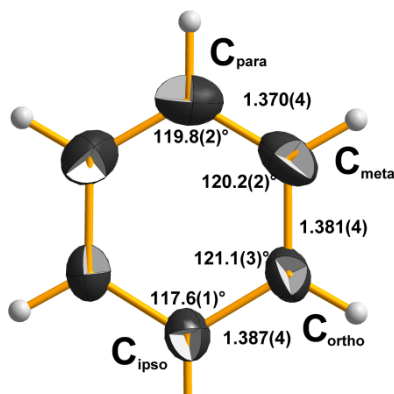
Die konventionelle Strukturverfeinerung lieferte ein plausibles Strukturmotiv (Abb. 1.15), welches ohne Fehlordnung auskommt. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind zwar generell größer als in der bei Tieftemperatur gemessenen orthorhombischen Modifikation, dafür aber weniger stark anisotrop. Das Zinnatom ist wie in der orthorhombischen Modifikation zwar verzerrt tetraedrisch von den vier Kohlenstoffatomen umgeben, jedoch liegen die Winkel zwischen den Kohlenstoffatomen sehr viel näher am idealen Tetraederwinkel (Abb. 1.16). Insbesondere die Winkel zwischen den Phenylgruppen und der Ethylengruppe differieren weniger stark [Bandbreite: 107.3 - 112.5°; Mittelwert: 109.6(2.2)°] und liegen im Mittel nahe des idealen Tetraederwinkels von 109.5°. Die Winkel zwischen den Phenylgruppen weisen ebenso eine geringere Spannbreite auf [Bandbreite: 108.34 - 111.03°; Mittelwert: 109.31(1.22)°].



**Abb. 1.16:** Kugel-Stab-Modell der Koordination des Zinnatoms mit Angabe der Bindungswinkel [°] zwischen dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der Ethylengruppe und den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen in **1b**

### 1.3.2.1 Phenyl-Ringe

Die C-C-Bindungslängen [Bandbreite: 1.365 - 1.392 Å; Mittelwert: 1.377(8) Å] innerhalb der Phenylreste (Abb. 1.17) liegen im Gegensatz zur orthorhombischen Modifikation [Bandbreite: 1.370 - 1.398 Å; Mittelwert: 1.385(10) Å] trotz Messung bei Raumtemperatur unterhalb der von Allen [50] für unsubstituierte [1.380(13) Å] bzw. alkylsubstituierte [1.387(10) Å] aromatische C-C-Bindungen in Phenylringen, wobei lediglich die C<sub>meta</sub>-C<sub>para</sub>-Bindung außerhalb der Standardabweichung der entsprechenden Bindungslänge nach Allen liegt. Ein Vergleich mit weiteren Triphenylzinnalkylen (Tab. 1.1) [mittlere Bandbreite: 1.361 - 1.402 Å; Mittelwert: 1.383(11) Å] verifiziert diese Aussage.



$$\bar{d}(C - C)_{\text{alle Bind.}} = 1.377(8) \text{ \AA}$$

**Abb. 1.17:** Kugel-Stab-Modell mit Angabe gemittelter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Phenylreste in **1b**

Der bereits in der orthorhombischen Modifikation beobachtete *ipso*-Effekt [51, 52, 53, 54, 55, 56] ist in dieser Modifikation mit 117.6(1)° (Abb. 1.17) wie der *ipso*-Kohlenstoffbindungswinkel von anderen Triphenylzinnalkylen (Tab. 1.1) mit 117.6(4)° um 0.6° stärker ausgeprägt als in der orthorhombischen Modifikation.

Die Phenylringe sind wie in der orthorhombischen Modifikation [ $\pm 0.007(4)$  Å] im Wesentlichen planar mit maximalen Abständen der Atome von der jeweiligen Ausgleichsebene von 0.006(2) Å.

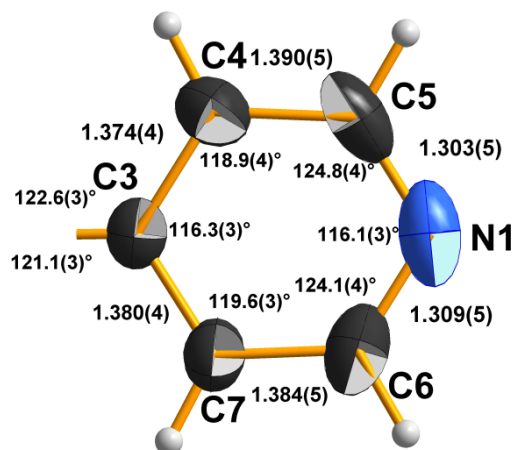
### 1.3.2.2 Zinn-Kohlenstoff-Abstände

Das Strukturmotiv der triklinen Modifikation liefert eine sehr realistische Aussage zur Sn-C<sub>Et</sub>-Bindung [2.150(3) Å] im Rahmen der Summe der Kovalenzradien von Zinn und Kohlenstoff mit 2.15(5) Å und im Vergleich zu anderen Triphenylzinnalkylen (Tab. 1.1) mit einem gemittelten Sn-C<sub>alkyl</sub>-Abstand von nahezu gleichen 2.149(5) Å.

Die Sn-C<sub>Ph</sub>-Bindungen [Bandbreite: 2.136 -2.141 Å; Mittelwert: 2.139(2) Å], die zwar innerhalb der sehr großen Standardabweichungen der Summe der Normalkovalenzradien von Zinn und Kohlenstoff liegen, sind jedoch trotz Messung bei Raumtemperatur deutlich unterhalb dieser vergleichbaren Mittelwerte. Inwieweit es einen Zusammenhang zwischen höherer Messtemperatur und niedrigeren Bindungslängen innerhalb der Phenylreste in Triphenylzinnverbindungen gibt, der so auch im Ethyltriphenylzinn [61] (Tab. 1.1), jedoch bei einem R-Wert nur mittlerer Güte, dokumentiert ist, kann durch einen Vergleich mit Werten aus Kokristallisaten mit Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py verifiziert werden (Kap. 2). Die Sn-C<sub>Ph</sub>-Bindungen dieser triklinen Triphenylzinnverbindung liegen ebenso unterhalb der Zinn-Kohlenstoff-Bindungen von im Mittel 2.143(3) Å, in der Raumtemperaturmessung von Ph<sub>4</sub>Sn [62] jedoch innerhalb der Standardabweichungsintervalle.

### 1.3.2.3 Ethylenpyridin

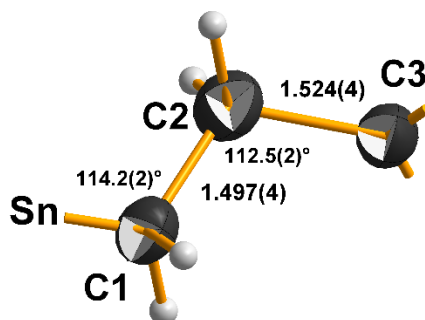
Die C-C-Bindungslängen des Pyridins (Abb. 1.18) liegen trotz Raumtemperaturmessung in der triklinen Modifikation signifikant unterhalb der Bindungslängen innerhalb der orthorhombischen Modifikation [Mittelwert: 1.39(1) Å] im Mittel bei allerdings exakter bestimmten 1.382(6) Å und ebenso unterhalb der mittleren C-C-Bindungen innerhalb des Pyridinrings im 4-Methylpyridin [65] 1.397(1) Å. Im Vergleich zum freien Pyridin [Mittelwert: 1.379(5) Å] [64] liegt der Mittelwert innerhalb der Standardabweichung oberhalb dieses Wertes. Die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen im Pyridinrest liegen mit 1.306(3) Å außerhalb der Standardabweichungen ebenso deutlich niedriger als im freien Pyridin mit gemittelten 1.336(3) Å und im 4-Methylpyridin mit hierzu fast gleichen 1.337(2) Å. Da die Struktur des freien Pyridins bei 153 K und die des 4-Methylpyridins über Neutronenbeugung bei 120 K gemessen wurde, ist ein Zusammenhang mit der Messung des triklinen Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py bei Raumtemperatur nicht auszuschließen.



**Abb. 1.18:** Kugel-Stab-Modell mit Angabe gemittelter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Pyridinrestes in **1b**

Der mittlere Bindungswinkel an den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen [124.5(4)°] wie der an den  $\gamma$ -Kohlenstoffatomen [116.3(3)°] ist im Vergleich zu den gemittelten Kohlenstoff-Bindungswinkeln im freien Pyridin [ $\alpha$ : 123.7(4)°;  $\gamma$ : 118.8(3)°] stärker von idealen 120° ausgelenkt, wohingegen die an den  $\beta$ -Kohlenstoffatomen [119.3(4)°] des Pyridinringes im Vergleich [ $\beta$ : 118.6(2)°] weniger stark abweichen (Abb. 1.18). Lediglich die Bindungswinkel an den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen wie auch der Winkel am Stickstoffatom [116.1(3)°] sind dabei innerhalb der Standardabweichungsintervalle zum freien Pyridin [N: 116.6(2)°]. Ein Blick zum strukturell ähnlicherem 4-Methylpyridin zeigt geringere Abweichungen [N: 116.2(2)°;  $\alpha$ : 124.0(2)°;  $\beta$ : 119.3(2)°;  $\gamma$ : 117.3(2)°], wobei die Bindungswinkel am Stickstoff- und  $\alpha$ -Kohlenstoffatom wiederum innerhalb der Standardabweichungen liegen.

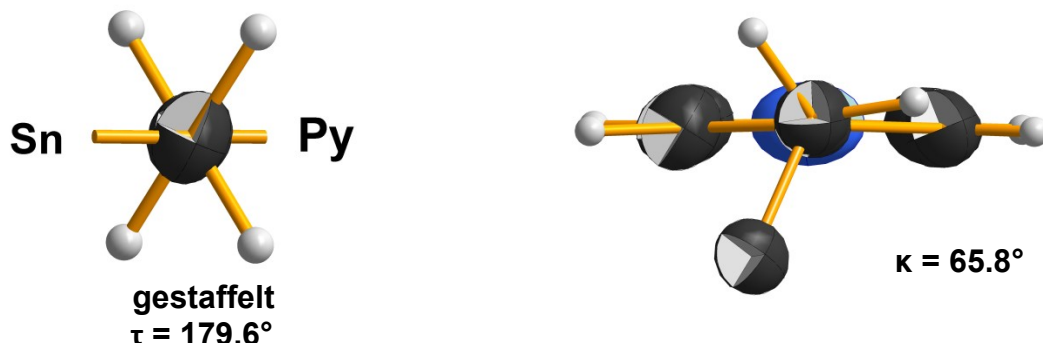
Trotz Strukturbestimmung ohne Fehlordnung innerhalb der Ethylenbrücke zeigt sich die Bindungslänge dieser Ethylenbrücke mit 1.497(4) Å (Abb. 1.19) nicht näher an der von Allen [50] gefundenen Bindungslänge für eine Ethylenbrücke mit 1.524(14) Å, sondern ist hingegen noch weitere 0.08 Å kürzer. Demgegenüber liegt die Bindung zwischen Ethylenbrücke und Pyridinring nun mit 1.524(4) Å um 0.012 Å näher an der für eine derartige Bindung nach Allen angegebenen Bindungslänge von 1.510(9) Å, jedoch noch außerhalb der Standardabweichung.



**Abb. 1.19:** Kugel-Stab-Modell mit Angabe gemittelter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Ethylenbrücke in **1b**

Das Zinn- und *ipso*-Kohlenstoffatom des Pyridinrings nehmen wie in der orthorhombischen Modifikation über die Ethylenbrücke eine gestaffelte Konformation mit einem Torsionswinkel von  $\tau = 179.6^\circ$  an. Die freie Drehbarkeit um die CH<sub>2</sub>-Pyridin-Bindung in der triklinen Modifikation stellt sich vergleichsweise ähnlich zur niedriger besetzten Fehlordnung in der orthorhombischen Modifikation dar, wobei der

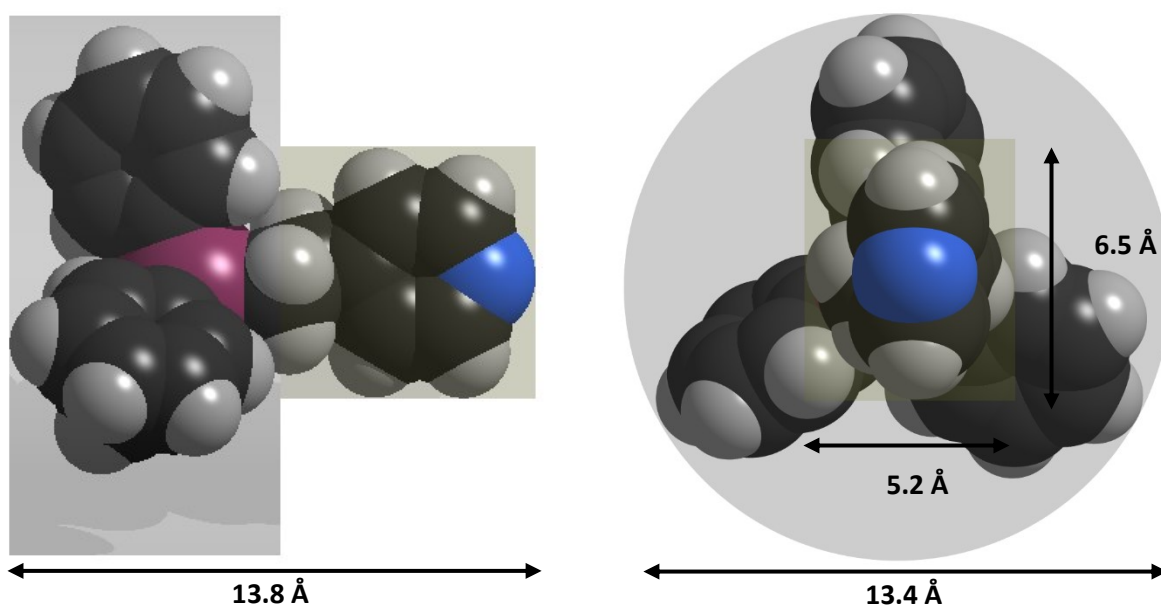
Konformationswinkel  $\kappa$  mit  $65.8^\circ$  um  $16.3^\circ$  stärker ausgelenkt ist (Abb. 1.20). Das Kohlenstoffatom der Ethylenbrücke zum Pyridinring liegt entsprechend einer  $sp^2$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome im Pyridinring innerhalb der Ebene des Pyridinringes und weist nur eine geringe Auslenkung aus dieser von  $0.086(5)$  Å auf.



**Abb. 1.20:** Newman-Projektion zur Konformation des Zinn- und *ipso*-Kohlenstoffatoms des Pyridinringes in der Ethylenbrücke mit Angabe des Torsionswinkels  $\tau$  [°] (links) und Kugel-Stab-Modell der Konformation um die  $CH_2-C_{Py}$ -Bindung zwischen Pyridin und Ethylenbrücke mit Angabe des Konformationswinkels  $\kappa$  [°] (rechts) in **1b**

#### 1.3.2.4 Molekülgröße

Das Molekül der triklinen Modifikation ist analog zum Molekül der orthorhombischen Modifikation aufgebaut und besitzt mit einem Durchmesser von  $13.8$  Å die gleiche schraubenförmig-zylindrische Ausdehnung. Die Dimensionen im quaderförmigen Abschnitt um die Ethylenpyridinringgruppe sind in der Höhe mit  $6.45$  Å ( $-0.35$  Å) und in der Breite mit  $5.2$  Å ( $+0.9$  Å) tendenziell würfelförmiger aufgebaut als in der orthorhombischen  $Ph_3Sn-(CH_2)_2-^4Py$ -Struktur (Abb. 1.21).



**Abb. 1.21:** Dimensionen des zusammengesetzten zylindrisch-quaderförmigen Aufbaus von **1b**

## 1.3.2.5 Wechselwirkungen und Packung

Die Packung der triklinen  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{Py}$ -Modifikation besteht aus einzelnen Molekülen, die lediglich über van-der-Waals-Kräfte miteinander wechselwirken. Betrachtet man die Packung entlang der kristallographischen b-Achse, lässt sich die stufenförmige Anordnung der Moleküle, die sich entlang der a-Achse ausbreitet, zueinander erkennen (Abb. 1.22). Die einzelnen Stufen, deren Ebenen von den Pyridinringen gebildet werden, sind jeweils abwechselnd 2.33 bzw. 2.72 Å voneinander entfernt. Blickt man entlang der kristallographischen a-Achse, lagern sich die einzelnen Moleküle kongruent hintereinander (Abb. 1.23).

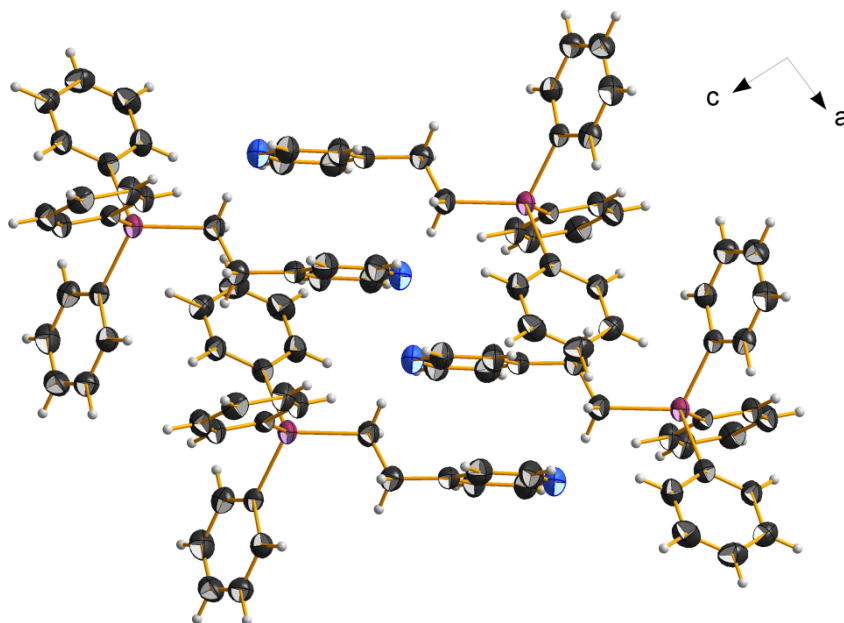


Abb. 1.22: Stufenartige Anordnung der **1b**-Moleküle mit Blickrichtung entlang der b-Achse

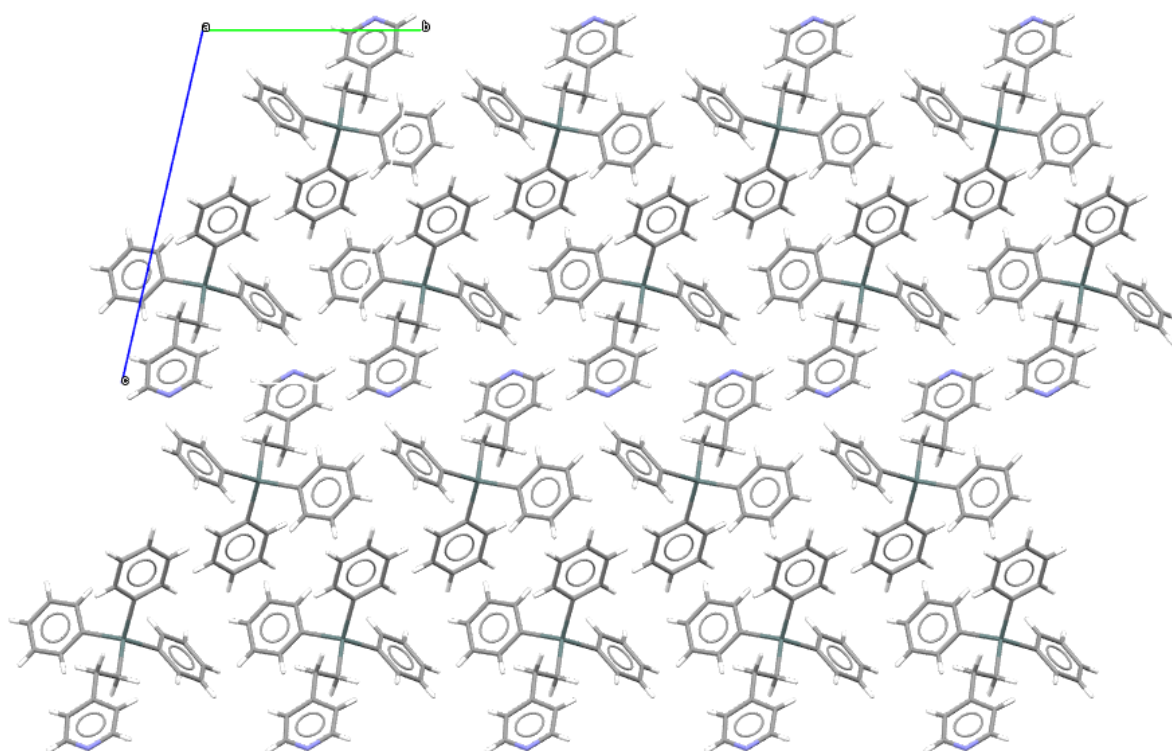


Abb. 1.23: Packung von **1b** mit Blickrichtung entlang der a-Achse

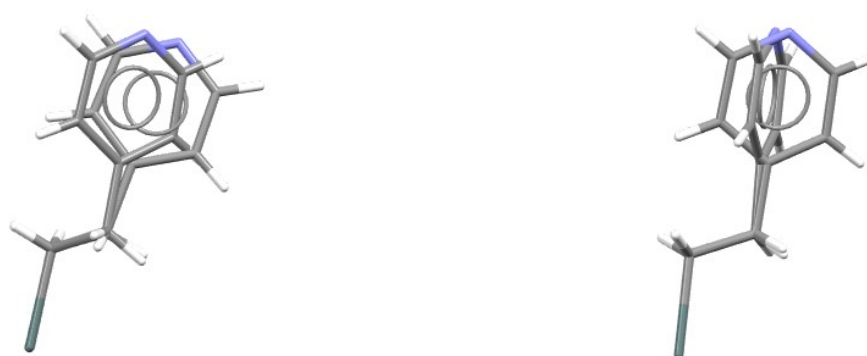
## 1.3.3 Vergleich beider Modifikationen

Die wesentlichen Aspekte und Kenngrößen der beiden Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Modifikationen lassen sich übersichtlich gegenüberstellen (Tab. 1.2), wobei deren Aussagefähigkeit erst mit Betrachtung weiterer strukturell charakterisierter Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküle in anderen Verbindungen beurteilt werden kann (vgl. 2):

**Tab. 1.2:** Charakteristische Kenngrößen von **1a** und **1b**

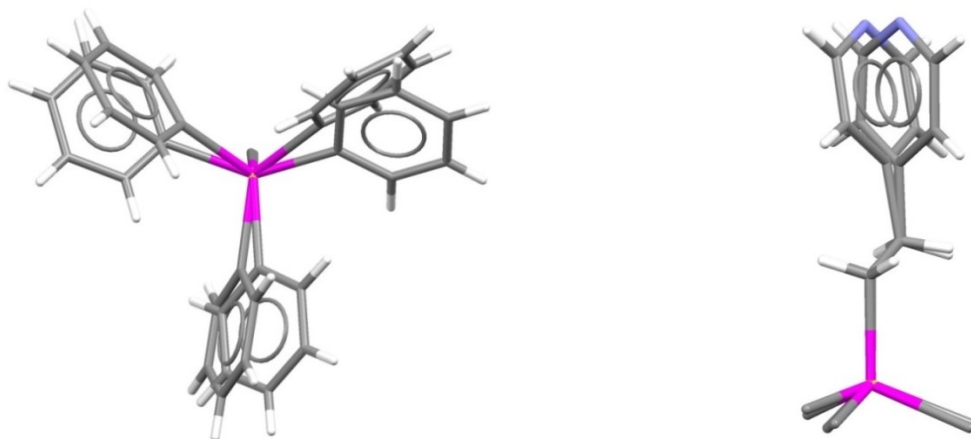
Kenngröße	Modifikation	
	<b>1a</b> (orthorhombisch)	<b>1b</b> (triklin)
T [K]	100	296
R <sub>(I&gt;2σ)</sub>	0.0264	0.0263
Δe	0.727/-0.992	1.308/-0.793
Symmetrie	chiral	zentrosymmetrisch
Verfeinerung	mit Fehlordnung	konventionell
Anordnung der Atome	fehlgeordnet	1 Kristall, ohne Fehlordnung
$\bar{d}(\text{Sn-C})_{\text{Ph}}$ [Å]	2.139(9)	2.139(2)
$\bar{d}(\text{Sn-CH}_2)$ [Å]	2.161(5)	2.150(3)
$\bar{d}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)$ [Å]	1.505(6)	1.497(4)
$\bar{d}(\text{CH}_2\text{-Py})$ [Å]	1.536(7)	1.524(4)
$\bar{d}(\text{C-N})_{\text{Py}}$ [Å]	1.337(6)	1.306(3)
$\bar{d}(\text{C-C})_{\text{Py}}$ [Å]	1.39(1)	1.382(6)
$\bar{d}(\text{C-C})_{\text{Ph}}$ [Å]	1.38(1)	1.377(8)
∠(C <sub>β-Py</sub> -C <sub>γ-Py</sub> -C <sub>β-Py</sub> )	116.8(5)°	116.3(3)°
∠(C <sub>ortho</sub> -C <sub>ipso</sub> -C <sub>ortho</sub> )	118.2(2)°	117.6(1)°

Die wesentlichen Unterschiede ergeben sich jedoch im Hinblick auf die Konformation des Moleküls als Ergebnis der freien Drehbarkeit um die C-C-Einfachbindungen. Die unterschiedliche Konformation an der CH<sub>2</sub>-C<sub>Py</sub>-Bindung wird bereits aus dem zuvor beschriebenen klar, jedoch zeigt sich die freie Drehbarkeit dieser Bindung und dessen Auswirkung eindrucklich bei exakter Überlagerung der Zinnatome und der jeweiligen Kohlenstoffatompaaire der Ethylenbrücke (Abb. 1.24).



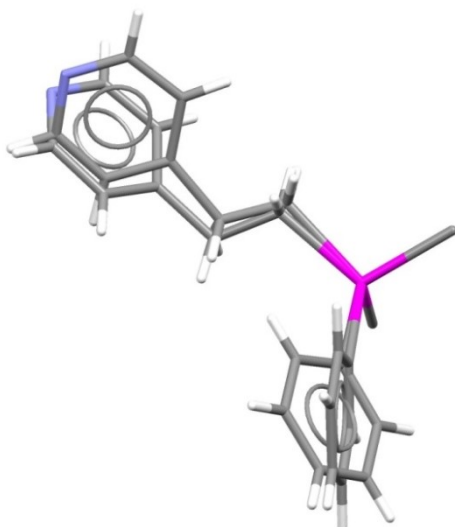
**Abb. 1.24:** Überlagerung der Ethylenpyridinreste von **1b** mit der höher besetzten Fehlordnung (links) bzw. der niedriger besetzten Fehlordnung (rechts) von **1a** bei kongruenter Überlagerung der Zinnatome sowie der Kohlenstoffatome der Ethylenbrücke

Aber auch im Bereich der propellerartig angeordneten Phenylringe zeigt sich bei kongruenter Überlagerung des Zinns und der Ethylenbrücke, dass die Ebene eines Phenylrings in **1b** eine gänzlich andere Stellung einnimmt als der gleiche Phenylring in **1a**, während die Stellung der anderen beiden Phenylringe sehr ähnlich ist, wobei immer ein kleiner  $\text{C}_{\text{ipso},\alpha}-\text{Sn}-\text{C}_{\text{ipso},\beta}$ -Winkel vorhanden ist (Abb. 1.25).



**Abb. 1.25:** Überlagerung der Moleküle von **1a** und **1b** im Bereich der Phenylreste (links) und des Pyridins (rechts) bei exakter Überlagerung des Zinns und der Ethylenbrücke

Hält man statt des Zinns und der Ethylenbrücke das Zinn und zwei *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylreste als kongruente Überlagerung fest, sieht man deutlich auch die freien Drehbarkeiten der Einfachbindungen entlang der Ethylenbrücke und die damit verbundenen Abweichungen der Positionen der äquivalenten Atome in den beiden Molekülen. Zudem sind gut leichte Abweichungen der verzerrt tetraedrischen Koordination des Zinnatoms zwischen den Modifikationen des  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{Py}$  sichtbar (Abb. 1.26). Die Positionen der ersten Kohlenstoffatome der Ethylenbrücke sowie die *ipso*-Kohlenstoffatome des nicht festgelegten Phenylrestes sind nicht exakt kongruent.



**Abb. 1.26:** Überlagerung der Moleküle von **1a** und **1b** im Bereich der Ethylenbrücke und eines Phenylrestes bei exakter Überlagerung des Zinns und zwei *ipso*-Kohlenstoffatomen

Die Überlagerung ist dargestellt für **1a** mit der Fehlordnung des höheren Besetzungszustandes und **1b**. Neben der Betrachtung der Phenylreste zeigt diese Darstellung (Abb. 1.26) ebenso die Abweichungen



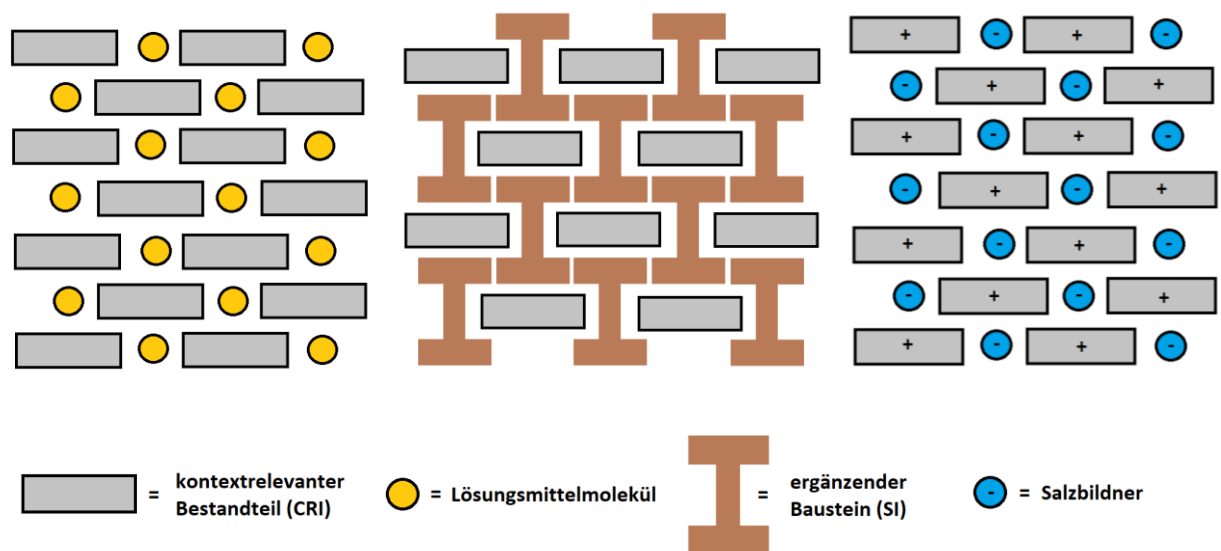
der Stellung des Phenylrestes und seiner beinhalteten Atome. Diese sind wie dargestellt leicht gegeneinander verdreht und etwas hinsichtlich der Stellung des *ipso*-Kohlenstoffs gegenüber der starren Ethylenbrücke ausgelenkt. Der entstehende C<sub>ipso,α</sub>-Sn-C<sub>ipso,β</sub>-Winkel ist entsprechend gering.

Die gefundenen Strukturdaten zum Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py besitzen insgesamt nur eine eingeschränkte Aussagekraft, da zwei unterschiedliche Modifikationen mit mäßiger Genauigkeit und Fehlordnungen bzw. Messungen, die nur bei Raumtemperatur möglich waren, bestimmt wurden. Die Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküle kommen neben den vorgestellten Strukturen in Kristallen mit weiteren organischen Komponenten vor. Diese die Basisverbindung inkludierende Kokristallisate konnten strukturell bestimmt werden und bieten so die Möglichkeit die Erkenntnisse zur Struktur zu präzisieren.



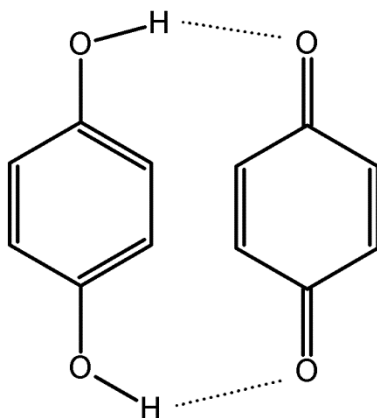
## 2. Kokristallisation mit $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$

Der Begriff der Kokristallisate wird in der einschlägigen Literatur sehr unterschiedlich definiert [66, 67, 68]. Eine gängige Definition lautet, dass kokristalline Materialien kristalline Festkörper sind, die aus zwei oder mehr unterschiedlichen chemischen Verbindungen in stöchiometrischem Verhältnis aufgebaut sind, wobei die einzelnen chemischen Verbindungen sowohl atomar, ionisch oder molekular vorliegen können [67, 69, 70]. Diese Definition wird häufig in der Art und Weise erweitert, dass die konstituierenden chemischen Verbindungen bei Normalbedingungen selbst bereits kristallin sein müssen [66, 71]. Dies schließt aus, dass Hydrate wie  $\text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [72] oder  $\text{AlCl}_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$  [73], Solvate wie  $[\text{Sn}_6(\text{C}_4\text{H}_9)_6(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}_6] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  [74] und Clathrate wie das Biphenyl-Clathrat  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{10}$  [75] unter diesen Begriff fallen.



**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung eines CRI-Solvat/Hydrat-Kristalls (links), Kokristallisats (Mitte) und Salzes (rechts)

Unterteilt man Kokristallisate [69] weiter in Kokristallisat-Anhydrate, Kokristallisat-Hydrate wie das Vanillesäure-co-theobromid-Dihydrat  $\text{VA} \& \text{THB} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  [76] bzw. -Solvate wie das Digallussäure-co-disuccinimid-Solvat mit Tetrahydrofuran oder Aceton [77] als Lösungsmittelmolekül,  $2 \text{GA} \& 2 \text{SM} \cdot \text{THF}$  bzw.  $2 \text{GA} \& 2 \text{SM} \cdot \text{Aceton}$ , und Kokristallisate von Salzen, ist ein Kokristallisat, das allein aus den kontextrelevanten Bestandteilen (*context-relevant Ingredient* - **CRI**) und ergänzenden Bausteinen (*supplementary Ingredient* - **SI**) aufgebaut ist, als Kokristallisat-Anhydrat zu verstehen, da keine Wasser- oder Lösungsmittelmoleküle eingelagert sind oder CRI und SI jeweils ionische Verbindungen sind. In seiner Monographie „Organische Molekülverbindungen“ beschreibt Pfeiffer bereits 1922 zwei Kategorien, (i) anorganisch-organische und (ii) organisch-organische Komponenten wie das Chinhydrin. Diese als erstes Kokristallisat geltende grün-glänzende Substanz, die im gleichen Verhältnis aus Hydrochinon und *para*-Chinon aufgebaut ist (Abb. 2.2), beschreibt Friedrich Wöhler 1844 [67, 78, 79, 80, 81]. Dieser Aufteilung nach Pfeiffer sind heute die Möglichkeiten der Kokristallisatbildung aus (iii) anorganisch-metallorganischen, (iv) organisch-metallorganischen und (v) metallorganisch-metallorganischen Komponenten hinzuzufügen. Die Anzahl an Kokristallisaten ist bis heute extrem angewachsen und nimmt innerhalb der Forschung einen breiten Raum ein, allen voran im Bereich der pharmazeutischen Industrie [69, 82, 83, 84, 85, 86], aber auch in der Fotoindustrie, der Papierindustrie und der synthetischen Chemie z.B. in Bezug auf epitaktisches Wachstum [87].



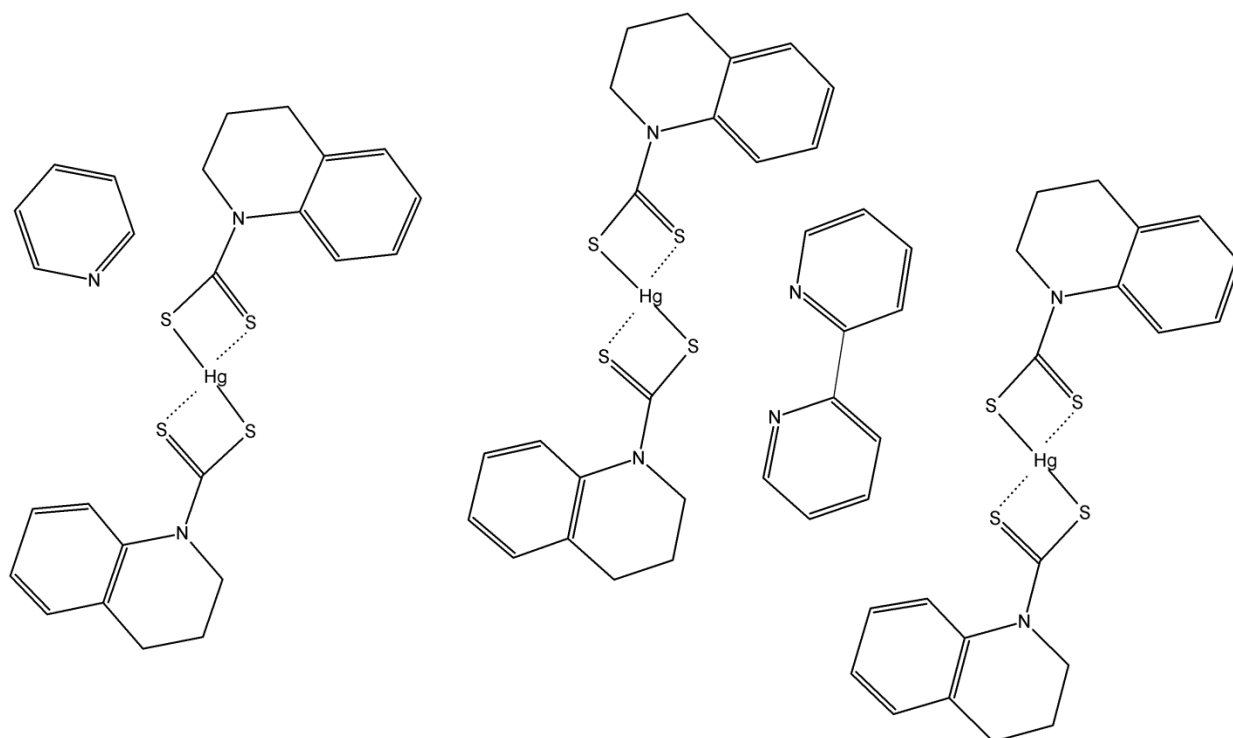
**Abb. 2.2:** Strukturformel von Chinhydrone (= Hydrochinon · *para*-Chinon)

Die Bausteine oder Komponenten wechselwirken miteinander nur über nicht kovalente Wechselwirkungen wie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Kräfte oder  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen [66, 67, 71, 88]. Diese Wechselwirkungen führen üblicherweise dazu, dass Kokristallite im Allgemeinen über andere physikalische und chemische Eigenschaften verfügen als die konstituierenden Verbindungen. Solche Eigenschaften sind Schmelzpunkte, Löslichkeit, chemische und mechanische Stabilität [69]. Bei den häufig vorkommenden binären Kokristalliten sind die besonders starken Wasserstoff-Halogen-Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, aber auch intermolekulare Kräfte zwischen C-H $\cdots$ N, C-H $\cdots$ O, C-H $\cdots$ F, C-H $\cdots$ P, C-H $\cdots$  $\pi$ ,  $\pi$  $\cdots$  $\pi$  und C-Hal $\cdots$ Hal, für den kristallinen Zusammenhalt wichtig. Heterodimere Kokristallite, deren CRI und SI über Wechselwirkungen zweier verschiedener Atomsorten zusammengehalten werden, dominieren gegenüber den homomeren. Binäre Kokristallite werden entsprechend der vorwiegend vorherrschenden Wechselwirkungen weiter in wasserstoffgebundene und halogengebundene Kokristallite unterteilt [67].

Im Bereich der pharmazeutischen Industrie liegt das Hauptaugenmerk auf der Verbesserung der Bioverfügbarkeit des aktiven pharmazeutischen Agens (API), dem kontextrelevanten Bestandteil (CRI) eines Kokristallits. Die weiteren molekularen Einheiten bilden ein inaktives Ballastmolekül [69, 70], dem ergänzenden Baustein (SI). Die amerikanische Organisation für Nahrungs- und Arzneimittel (FDA) geht im Allgemeinen von einem erheblichen Protonentransfer aus, wenn die Differenz der Säurekonstanten eines kontextrelevanten Bausteins, CRI, und seines potentiellen SI [ $\Delta pK_s = pK_s(\text{konjugierte Säure der Base}) - pK_s(\text{Säure})$ ] > 1 beträgt, womit eine Ionisierung bzw. Salzbildung einhergeht. Daraus folgt andererseits bei [ $\Delta pK_s = pK_s(\text{konjugierte Säure der Base}) - pK_s(\text{Säure})$ ] < 1 nur eine geringe Wahrscheinlichkeit für einen Protonentransfer. In diesem Fall wird von der Bildung eines Kokristallits ausgegangen [70] und entsprechend klassifiziert. Eine Beurteilung über spektroskopische und diffraktometrische Untersuchungen bleibt davon unberührt.

Die Synthese eines Kokristallits ist allgemein sehr abhängig von den Bedingungen bzw. der Technik, mit der sie betrieben wird. Bekannt sind Synthesen in Gas-, flüssiger und fester Phase [69, 85]. Nach der Wahl des CRI und SI sind verschiedene Möglichkeiten bekannt, das Kokristallit zu synthetisieren. Übliche Verfahren hierfür sind die Schmelzkristallisation [86, 89], mechanochemische Festphasenreaktionen mit keinem oder minimalen Lösungsmitteln [84, 90] und die Lösungskristallisation [82, 83, 91], wobei letztere die größte Bedeutung besitzt [85].

In der Literatur sind Kokristallite mit reaktiver Lewis-Base-Funktion über ein Stickstoffatom, wie beispielsweise im [Hg(thqdtc)<sub>6</sub>] & py mit einem Pyridinmolekül oder [Hg(thqdtc)<sub>2</sub>] & 0.5(2,2'-bipy) über ein Bipyridinmolekül (Abb. 2.3) bekannt [87].



**Abb. 2.3:** Strukturformel von  $[\text{Hg}(\text{thqdtc})_6]$  & py (links) und  $[\text{Hg}(\text{thqdtc})_2]$  & 0.5(2,2'-bipy) (rechts)

Überraschenderweise bildet  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$  unter bestimmten Bedingungen Kokristallite, wie die Verbindungen  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4PyH}]\text{Br}$ , **2b**, die bei der Behandlung von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$  mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in Aceton entsteht,  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4PyH}]\text{I}$ , **2c**, die aus der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$  mit konzentrierter Iodwasserstoffsäure in Aceton entsteht und  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$  &  $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , **2m**, die bei der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$  mit  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in heißem Ethanol entsteht, zeigen. Die gefundenen Kokristallite gehören definitionsgemäß zu den binären Kokristalliten, bei denen beide Bausteine metallorganisch aufgebaut sind.

Im ersteren Kokristallit **2b** ist ein metallorganischer Baustein ein Molekül,  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$ , und der andere ist ein Salz,  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4PyH}]\text{Br}$ . Zunächst entstandene dünne Plättchen genügten einer Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht, weswegen mit Ethanol umkristallisiert wurde und einzelne Kristalle der genannten Verbindungen aus dem Stoffgemisch des Reaktionsansatzes röntgenographisch nachgewiesen werden konnten. IR- bzw. Ramanuntersuchungen sowie eine Elementaranalyse wurden nicht durchgeführt, da bei anderen Versuchen zur gezielten Synthese von  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4PyH}]\text{Br}$  unter leicht veränderten Bedingungen Verbindungen unter Abspaltung eines oder mehrerer Phenylgruppen des  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$  zu beobachten waren (Kap. 6) und die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{SnBr}_n\text{Cl}_{1-n} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$  einkristallin nachgewiesen wurde.

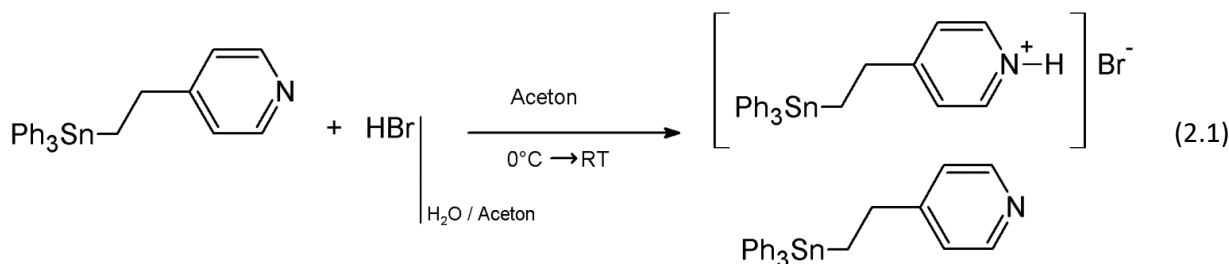
Das zweite Kokristallit **2c** ist analog aus einem metallorganischen Molekül,  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$ , und einem Salz  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4PyH}]\text{I}$  aufgebaut. Im Gegensatz zu ersterem Kokristallit gelang eine präparative Synthese vollständig, die durch entsprechende Elementaranalyse, IR- und Raman-Spektren sowie diffraktometrisch bestätigt wurde.

Dritteres Kokristallit **2m** besteht aus zwei metallorganischen Molekülen, wobei ein Molekül,  $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , koordinativ mit einem Wassermolekül am Zinnatom gebunden ist, welches vermutlich aus der Luft

aufgenommen wurde. Direkt im Filtrat entstandene transparente Blöcke wurden diffraktometrisch als  $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  identifiziert.

Das Auftreten einer Fehlordnung im Ethylenpyridinrest in **1a** und nur einer einzelnen Beobachtung eines triklin aufgebauten Kristalls **1b** deutet auf nur bedingt stabile und räumlich ausgefüllte Struktur motive, die für die Natur realisierbar sind. Die Ausbildung von Kokristallisaten mit  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  -Molekülen scheint insofern zur Ausbildung stabilerer Strukturen folgerichtig.

## 2.b 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumbromid, $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ & $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ , **2b**



Die Verbindung entsteht als Hauptprodukt bei der Umsetzung von **1** mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in Aceton unter Kühlung im Eisbad und anschließendem Umkristallisieren des nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltenen farblosen Rückstandes aus 98 %-igem Ethanol. Zahlreiche farblose, transparente, spitz zulaufende, häufig dünne, selten dickere, unter einem Millimeter lange Plättchen, teilweise Blöcke (Abb. 2.4), von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-Et-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ , **2b**, neben wenigen, leicht gelblichen, transparenten, dicken Tafeln von  $\text{Ph}_3\text{SnBr}_n\text{Cl}_{1-n} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , **32b-y**, entstehen. Der absolute Struktur-/ Flackparameter von 0.089(7) zeigt an, dass der Strukturbestimmung ein praktisch enantiomerenreiner Kristall zugrunde lag.

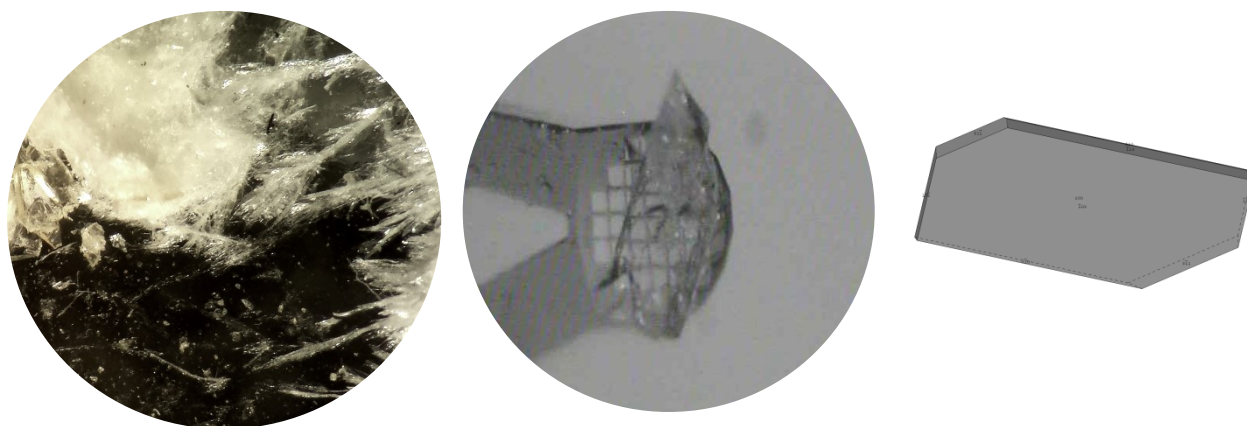


Abb. 2.4: Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von **2b**

$T = 100 \text{ K}$ , orthorhombisch,  $Cc$  (Nr. 9),  $a = 37.700(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.1013(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.9435(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 4329.5(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $Z' = 1$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.524 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 2.112 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\Theta_{\text{max}} = 55.998^\circ$ ,  $\text{Refl}_{\text{mess}} = 193061$ ,  $\text{Refl}_{\text{num}} = 10430$ ,  $\text{Refl}_{\text{beo}} = 10065$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0399$ ,  $R_\sigma = 0.0162$ , 2 Restraints, 508 Parameter, Flack-Parameter = 0.089(7),  $\text{GoF} = 1.085$ ,  $R_{(>2\sigma)} = 0.0166 / 0.0396$ ,  $R_{\text{all}} = 0.0180 / 0.0401$ ,  $\Delta e = 0.634 / -0.392 \text{ e\AA}^{-3}$

Eine Restelektronendichte von 0.46 im Abstand von 0.98  $\text{\AA}$  vor dem Stickstoffatom N1 (Abb. 2.5) deutet hier auf eine H-N-Bindung, da im Vergleich vor dem Stickstoffatom N2 im Abstand von 1.02  $\text{\AA}$  lediglich eine Restelektronendichte von 0.40 in der Differenz-Fourier-Synthese zu ermitteln war. Diese Einschätzung wird von der Veränderung des Bindungswinkels am Stickstoffatom des Pyridinrings bestätigt, der am Pyridinium-Molekül mit  $120.5(5)^\circ$  und im Pyridin-Molekül mit  $118.7(3)^\circ$  beobachtet wird. Letzterer liegt damit deutlich näher an den Winkeln der unprotonierten Basisverbindung **1a** und **1b**, in denen dieser Winkel  $115.7(6)^\circ$  bzw.  $116.1(3)^\circ$  beträgt. Diese Tendenz liegt im Vergleich des freien

Pyridins mit einem Winkel am Stickstoffatom von gemittelten  $116.6(2)^\circ$  zu den publizierten protonierten Pyridiniumstrukturen vom triklinen Pyridiniumchlorid [92] wie dem triklinen Pyridiniumbromid [93] ebenso vor, da die Stickstoffwinkel hier  $121.8^\circ$  bzw.  $122.8^\circ$  betragen (Tab. 2.1).

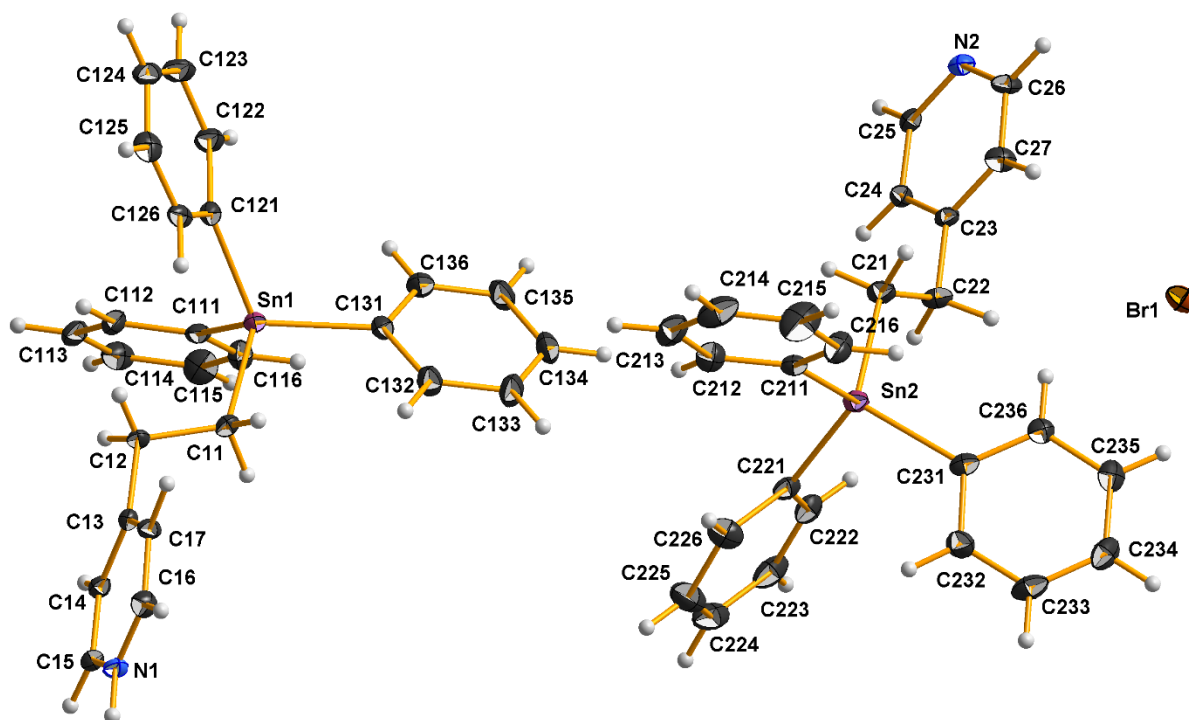


Abb. 2.5: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{PyH}]\text{Br}$

Tab. 2.1: Pyridiniumhalogenidstrukturen im Vergleich

Verbindung	Literatur	Kristallsystem	R-Wert	Messtemperatur	$\angle(\text{C-N-C})$
$[\text{PyH}]\text{F}$	[94]	tetragonal	2.8 %	223 K	$117.9^\circ$
$[\text{PyH}]\text{Cl}$	[95]	monoklin	6.9%	295 K	k.A.
	[92]	triklin	6.9 %	153 K	$121.8^\circ$
$[\text{PyH}]\text{Br}$	[93]	triklin	6.62%	100 K	$122.8(7)^\circ$
$[\text{PyH}]\text{I}$	[96]	trigonal	2.4 %	295 K	k.A.

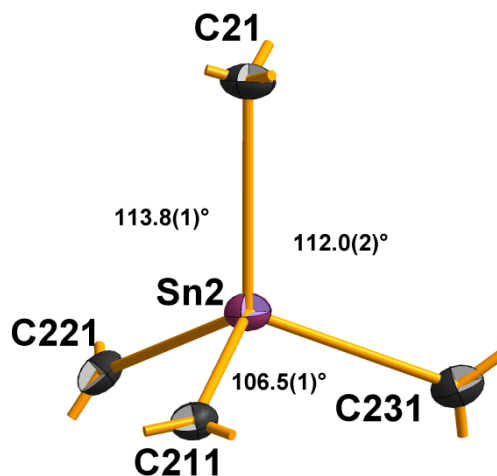


Abb. 2.6: Kugel-Stab-Modell der Koordination des Zinnatoms mit Angabe der Bindungswinkel  $[\circ]$  zwischen dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der Ethylenbrücke und den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen in **2b**

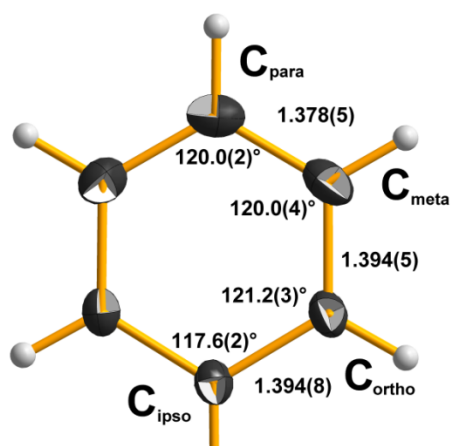


Im Gegensatz zu **1a** lieferte eine konventionelle Strukturverfeinerung ein plausibles Strukturmotiv ohne Fehlordnung bei generell geringer thermischer Auslenkung. Im  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ -Molekül des Kokristallisats ist das Zinnatom wie in den reinen Strukturen verzerrt tetraedrisch von vier Kohlenstoffatomen umgeben (Abb. 2.6).

Die Winkel zwischen den Phenylgruppen und der Ethylengruppe [Bandbreite:  $106.5 - 113.8^\circ$ ; Mittelwert:  $110.8(3.1)^\circ$ ] differieren stärker als in der triklinen Modifikation aber deutlich geringer als in der orthorhombischen Modifikation und liegen im Mittel etwas oberhalb des idealen Tetraederwinkels von  $109.5^\circ$ . Die Winkel zwischen den Phenylgruppen weichen im Vergleich zu beiden  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ -Modifikationen stärker vom idealen Tetraederwinkel ab, wobei der Mittelwert dieser Winkel etwas unterhalb von  $109.5^\circ$  liegt [Bandbreite:  $104.5 - 111.1^\circ$ ; Mittelwert:  $108.2(2.8)^\circ$ ] (Abb. 2.6).

### 2.b.1 Phenyl-Ringe

Die C-C-Bindungslängen [Bandbreite:  $1.368 - 1.411 \text{ \AA}$ ; Mittelwert:  $1.389(10) \text{ \AA}$ ] innerhalb der Phenylreste (Abb. 2.7) des  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ -Moleküls sind im Rahmen der Standardabweichungen ähnlich lang wie in **1a** [Bandbreite:  $1.370 - 1.398 \text{ \AA}$ ; Mittelwert:  $1.385(10) \text{ \AA}$ ] und der von Allen [50] für unsubstituierte [ $1.380(13) \text{ \AA}$ ] bzw. alkylsubstituierte [ $1.387(10) \text{ \AA}$ ] aromatische C-C-Bindungen in Phenylringen angegeben. Ein Vergleich mit weiteren Triphenylzinnalkylen (Tab. 1.1) [mittlere Bandbreite:  $1.361 - 1.402 \text{ \AA}$ ; Mittelwert:  $1.383(11) \text{ \AA}$ ] stimmt mit diesen Aussagen ebenfalls überein und verifiziert damit zugleich das mit Ausnahme der Fehlordnung über die Ethylenbrücke überraschend gute Strukturmotiv der orthorhombischen  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ -Modifikation.



$$\bar{d}(\text{C} - \text{C})_{\text{alle Bind.}} = 1.389(10) \text{ \AA}$$

**Abb. 2.7:** Kugel-Stab-Modell mit Angabe gemittelter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] der Phenylreste in **2b**

Im Vergleich zur triklinen Modifikation [Bandbreite:  $1.365 - 1.392 \text{ \AA}$ ; Mittelwert:  $1.377(8) \text{ \AA}$ ] ist zwar ein Überschneidungsbereich der Standardabweichungen vorhanden, jedoch sind Abweichungen zwischen diesen Molekülen zu beobachten, da die Bindungslängen in der triklinen Modifikation trotz Raumtemperaturmessung teils signifikant geringer sind (Tab. 2.2).

**Tab. 2.2:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Phenylreste in den Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Molekülen des Kokristallisats **2b** im Vergleich zu **1a** und **1b**; Abweichungen innerhalb der Standardabweichungsintervalle sind in grün, darüberhinausgehende in rot dargestellt.

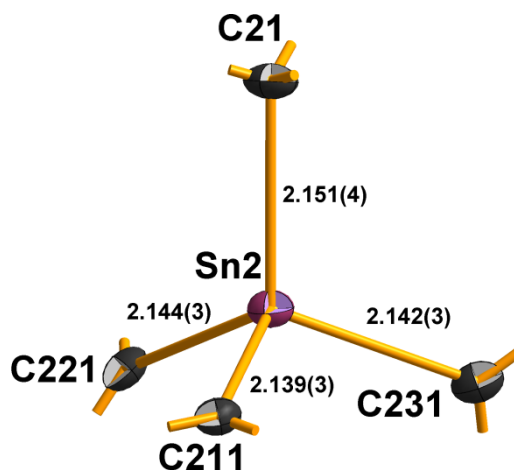
	Kokristallisat <b>2b</b>	Orthorhombisch <b>1a</b>		triklin <b>1b</b>	
T <sub>mess</sub>	100 K	100 K		296 K	
<i>Bindungslängen</i>					
C <sub>ipso</sub> -C <sub>ortho</sub>	1.394(8)	1.390(5)	- 0.004	1.383(6)	- 0.004
C <sub>ortho</sub> -C <sub>meta</sub>	1.394(5)	1.390(8)	- 0.004	1.380(8)	- 0.001
C <sub>meta</sub> -C <sub>para</sub>	1.378(5)	1.377(9)	- 0.001	1.359(3)	- 0.011
<i>Bindungswinkel</i>					
∠(C <sub>ipso</sub> )	117.6(2)	118.2(2)	+ 0.6	117.2(2)	- 0.4
∠(C <sub>ortho</sub> )	121.2(3)	120.8(4)	- 0.4	121.2(6)	+ 0.1
∠(C <sub>meta</sub> )	120.0(4)	120.3(3)	+ 0.3	120.1(5)	- 0.1
∠(C <sub>para</sub> )	120.0(2)	119.6(5)	- 0.4	120.0(4)	+ 0.2

Der bereits in der orthorhombischen und triklinen Modifikation beobachtete *ipso*-Effekt [51, 52, 53, 54, 55, 56] ist in diesem Kokristallisat mit 117.6(2)° genauso stark wie in der triklinen und stärker als in der orthorhombischen Modifikation ausgeprägt. Er liegt hier innerhalb der Standardabweichung der mittleren *ipso*-Kohlenstoffbindungswinkel von anderen Triphenylzinnalkylen (Tab. 1.1).

Die Phenylringe sind wie in der orthorhombischen [± 0.007(4) Å] und triklinen [± 0.006(2) Å] Modifikation im Wesentlichen planar mit maximalen Abständen der Atome von der jeweiligen Ausgleichsebene in der Größenordnung von 0.015(3) Å.

### 2.b.2 Zinn-Kohlenstoff-Abstände

Das Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Molekül in **2b** zeigt mit 2.151(4) Å eine Sn-C<sub>Et</sub>-Bindungslänge, die innerhalb der Standardabweichung mit der entsprechenden Bindungslänge in der triklinen Modifikation vergleichbar [2.148(4) Å] ist (Abb. 2.8).



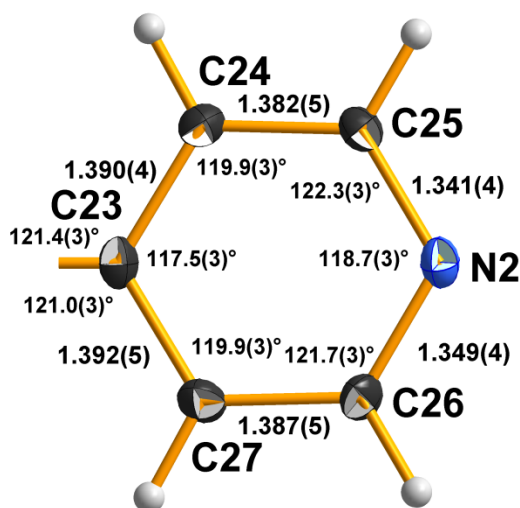
**Abb. 2.8:** Kugel-Stab-Modell der Koordination des Zinnatoms mit Angabe der Bindungslängen [Å] in **2b**

Die gemittelte Sn-C<sub>Ph</sub>-Bindungslänge [Bandbreite: 2.139(3) - 2.144(3) Å; Mittelwert: 2.142(2)] liegt dicht am Bindungslängenwert von **1a** [2.139(9) Å] und **1b** [2.139(2) Å]. Dies unterstreicht die Plausibilität der Strukturlösung der fehlgeordneten orthorhombischen Modifikation.

### 2.b.3 Ethylenpyridin

Im Pyridinrest beträgt der gemittelte C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>-Bindungsabstand 1.388(4) Å und liegt damit innerhalb der Standardabweichung nahezu exakt am entsprechenden, jedoch relativ grob bestimmten Bindungsabstand in der orthorhombischen Modifikation [1.39(1) Å]. Die Abweichung zum geringeren Bindungsabstand in der bei Raumtemperatur gemessenen triklinen Modifikation [1.382(6) Å] ist nicht signifikant.

Zu den vergleichbaren Bindungslängen im 4-Methylpyridin [1.397(1) Å] [65] sowie im freien Pyridin [1.379(5) Å] [64] liegt dieser Wert in exakt gleichen Abständen zu beiden Vergleichswerten in der Mitte, jedoch nur innerhalb der größeren Standardabweichung zum freien Pyridin.

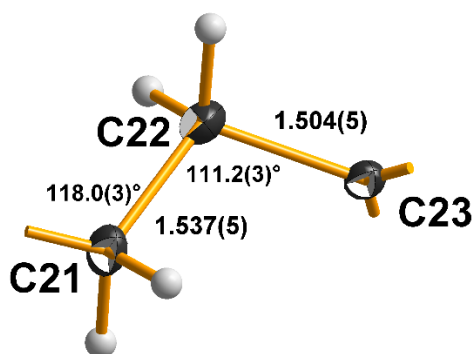


**Abb. 2.9:** Kugel-Stab-Modell mit Angabe gemittelter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Pyridinrestes in **2b**

Die Verzerrungstendenz der Bindungswinkel innerhalb des Pyridinringes stellt sich analog zu den Modifikationen des Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküls dar (Abb. 2.9), dennoch sind die Bindungswinkel am Stickstoffatom mit 118.7(3)° und am  $\gamma$ -Kohlenstoffatom mit 117.5(3)° signifikant geringer als in der orthorhombischen [N: 115.7(6)°; C <sub>$\gamma$</sub> : 116.8(5)°] bzw. triklinen Modifikation [N: 116.1(3)°; C <sub>$\gamma$</sub> : 116.3(3)°]. Der Winkel am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom ist daher ebenso mit gemittelten 122.0(3)° signifikant geringer als die Auslenkung in den bekannten Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Modifikationen [orthorhombisch: 123.9(4)°; triklin: 124.5(4)°]. Die Bindungswinkel an den  $\beta$ -Kohlenstoffatomen sind wie in den Modifikationen der Basisverbindung kaum abweichend vom idealen Hexagonwinkel.

Der Bindungswinkel am  $\gamma$ -Kohlenstoffatom stimmt nahezu mit dem im 4-Methylpyridin [65] überein, alle anderen cyclischen Bindungswinkel innerhalb des Pyridinringes sind jedoch im Vergleich zum 4-Methylpyridin signifikant geringer hinsichtlich der Verzerrungstendenz ausgelenkt. Gleiche Tendenz gilt im Vergleich zum freien Pyridin [64] mit Ausnahme des Winkels am C <sub>$\gamma$</sub> -Atom, der im freien Pyridin

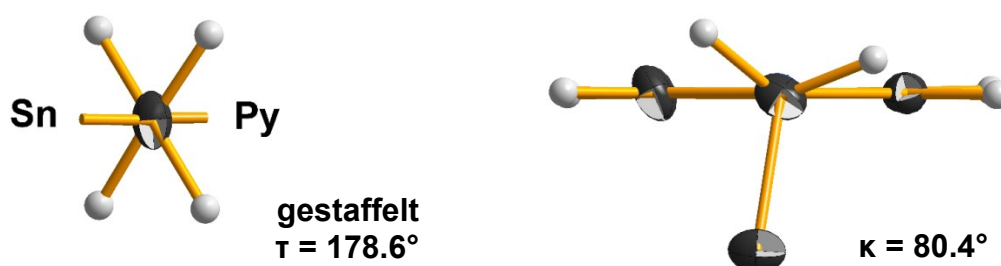
mit 118.8(3)° geringer ausgelenkt ist. Insgesamt weichen alle cyclischen Bindungswinkel im Pyridinring im Vergleich zu denen im freien Pyridin signifikant ab.



**Abb. 2.10:** Kugel-Stab-Modell mit Angabe gemittelter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Ethylenbrücke in **2b**

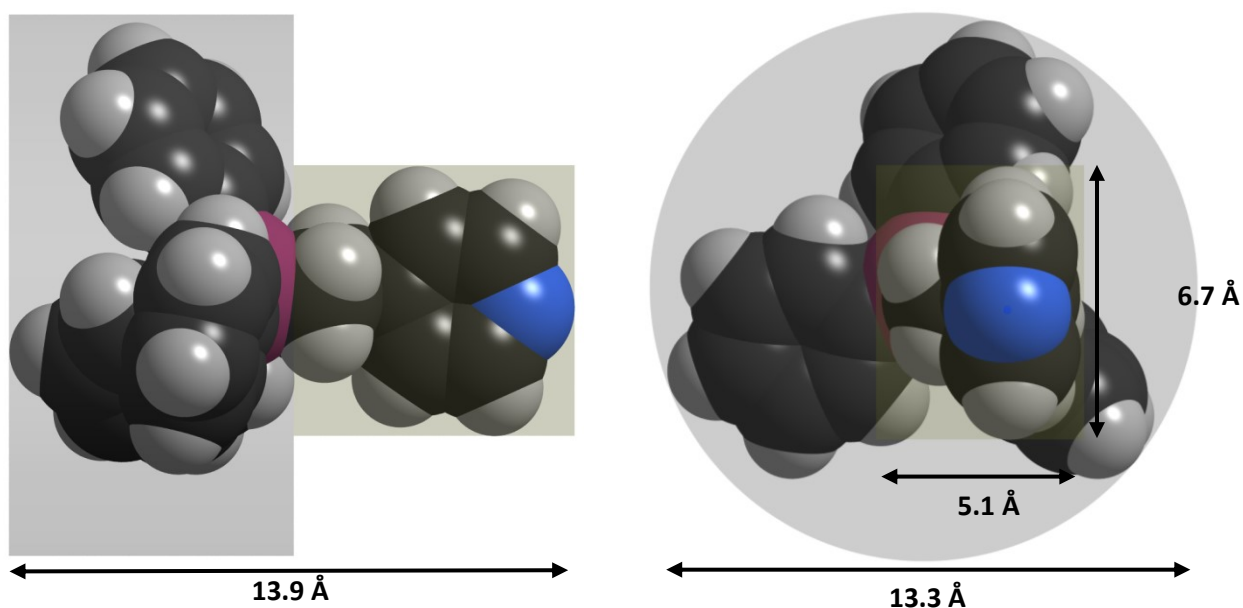
Die CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Bindungslänge der Ethylenbrücke mit 1.537(5) Å sowie die der CH<sub>2</sub>-C<sub>ar</sub>-Bindung mit 1.504(5) Å (Abb. 2.10) liegen nahe den von Allen [50] gefundenen Bindungslängen für eine Ethylenbrücke mit 1.524(14) Å bzw. einer CH<sub>2</sub>-C<sub>ar</sub>-Bindung mit 1.510(9) Å jeweils innerhalb der Standardabweichungen. Die vergleichbaren Bindungslängen in **1a** [d(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>): 1.505(6) Å; d(CH<sub>2</sub>-C<sub>ar</sub>): 1.536(7) Å] und **1b** [d(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>): 1.497(4) Å; d(CH<sub>2</sub>-C<sub>ar</sub>): 1.524(4) Å] sind für die CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Bindung signifikant kürzer und für die CH<sub>2</sub>-C<sub>ar</sub>-Bindung signifikant länger.

Das Zinn- und *ipso*-Kohlenstoffatom des Pyridinrings nehmen wie in den Modifikationen der Basisverbindung eine gestaffelte Konformation mit einem Torsionswinkel  $\tau$  von 178.6° an. Die Auslenkung der Ethylenbrücke aus der Pyridinebene über die freie Drehbarkeit um die CH<sub>2</sub>-Pyridin-Bindung ( $\kappa$ ) liegt mit 80.4° deutlich über den Auslenkungen in den Modifikationen der Basisverbindung mit 2.6° bzw. 49.5° und 65.8° (Abb. 2.11). Das Kohlenstoffatom der Ethylenbrücke zum Pyridinring liegt entsprechend einer sp<sup>2</sup>-Hybridisierung der Kohlenstoffatome im Pyridinring innerhalb der Ebene des Pyridinringes und weist nur eine Auslenkung aus dieser von 0.039(6) Å auf.



**Abb. 2.11:** Newman-Projektion zur Konformation des Zinn- und *ipso*-Kohlenstoffatoms des Pyridinringes in der Ethylenbrücke mit Angabe des Torsionswinkels (links) und Kugel-Stab-Modell der Konformation um die CH<sub>2</sub>-C<sub>Py</sub>-Bindung zwischen Pyridin und Ethylenbrücke mit Angabe des Konformationswinkels  $\kappa$  [°] (rechts) in **2b**

### 2.b.4 Molekülgröße



**Abb. 2.12:** Dimensionen des zusammengesetzten zylindrisch-quaderförmigen Aufbaus des  $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{-4Py}$ -Moleküls in **2b**

Der grundsätzlich gleiche Aufbau des  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$ -Moleküls in diesem Kokristallisat besitzt ähnliche Längen [**1a**: 13.6 Å; **1b**: 13.8 Å] und Breiten [**1a**: 13.8 Å; **1b**: 13.4 Å] im Vergleich zu den bekannten  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$ -Modifikationen **1**. Lediglich die Anordnung und Ausdehnung der Ethylenpyridineinheit weicht hiervon ab und besitzt in diesem Molekül Ausdehnungen mit 6.7 und 5.1 Å, die zwischen den Werten von **1** [**1a**: 6.8 und 4.3 Å; **1b**: 6.5 und 5.2 Å] liegen. Die Anordnung der Ethylenpyridineinheit ist im Vergleich zur Lage in den Molekülen der Basisverbindung weniger zentral vor dem schraubenförmig-zylindrischen Teil um die Phenylgruppen angeordnet (Abb. 2.12).

### 2.b.5 Wechselwirkungen und Packung

Das Kokristallisat ist aus dem CRI  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$  und dem SI-Ion  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4PyH}]$  mit einem Bromid-Ion als Gegenion aufgebaut. Die Moleküle wechselwirken neben van-der-Waals-Kräften über eine Wasserstoffbrückenbindung miteinander (Abb. 2.13). Die 1.783 Å lange Wasserstoffbrücke wird über das Stickstoffatom des Pyridinringes und dem Wasserstoffatom am Stickstoffatom des Pyridiniumringes ausgebildet. Die Länge zwischen Donor und Akzeptor, den Stickstoffatomen, beträgt 2.662 Å bei einem N-H-N-Winkel von 177.6°. Die Wasserstoffbrückenbindung kann damit als mittelstark bezeichnet werden [97, 98]. Das Bromid-Ion ist nicht an der Wasserstoffbrücke beteiligt und zwischen den  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$ - und  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4PyH}]$ -Baueinheiten eingebaut.

Die Pyridin- bzw. Pyridiniumringe der CRI und SI-Ionen sind in der Packung (Abb. 2.14) zueinander orientiert und bilden jeweils die Wasserstoffbrückenbindungen aus. Entlang der kristallographischen a-Achse liegen sich dann folgerichtig die Phenylgruppen der beiden Bausteine versetzt zueinander gegenüber. Entlang der b-Achse ordnen sich die CRI und SI-Ionen kongruent hintereinander.

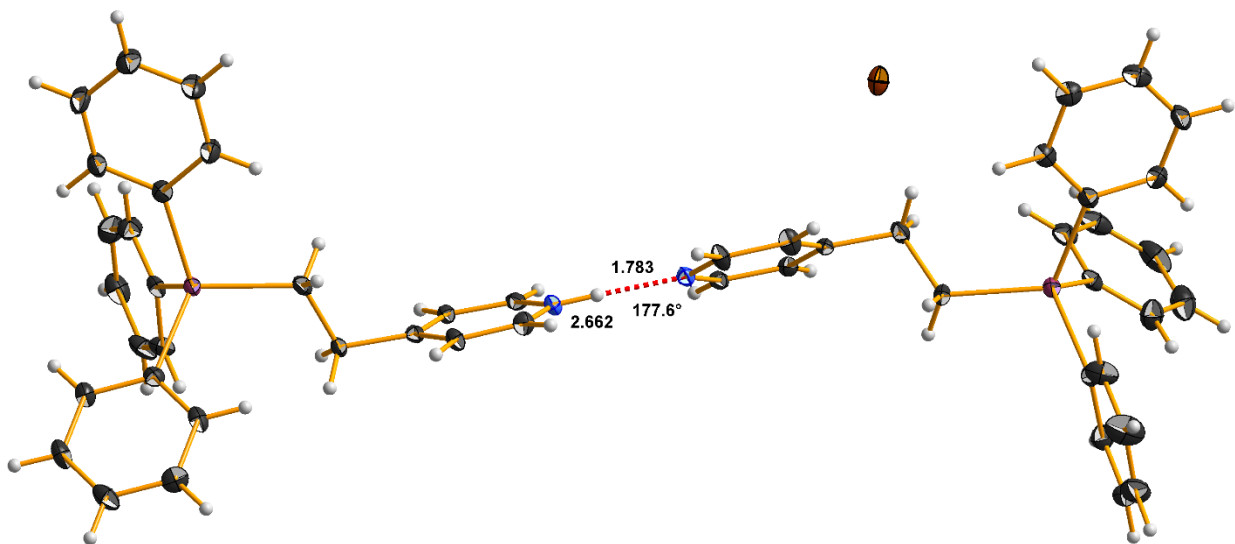


Abb. 2.13: Wasserstoffbrückenbindung zwischen CRI und SI in **2b**

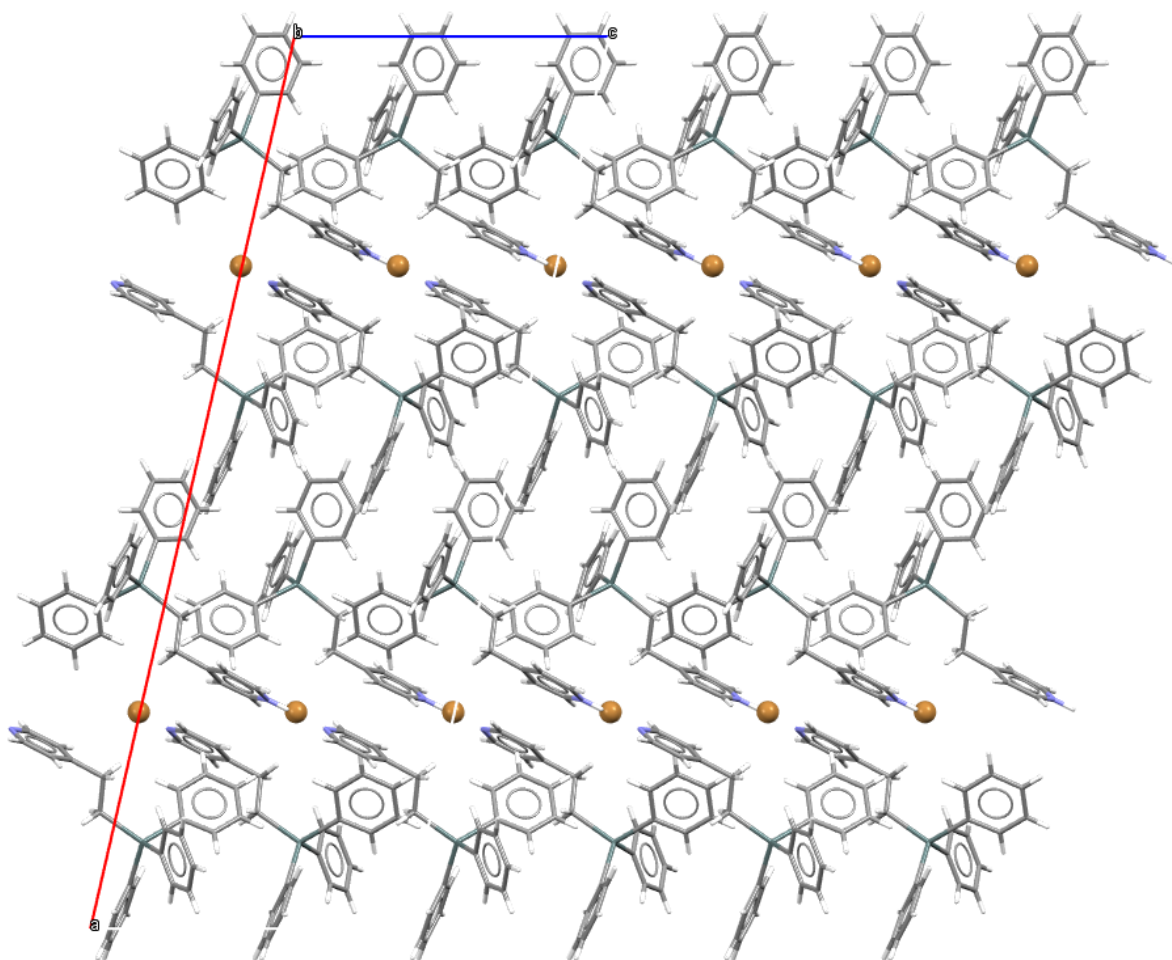
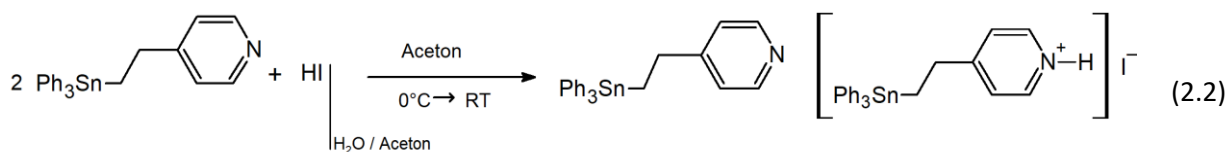
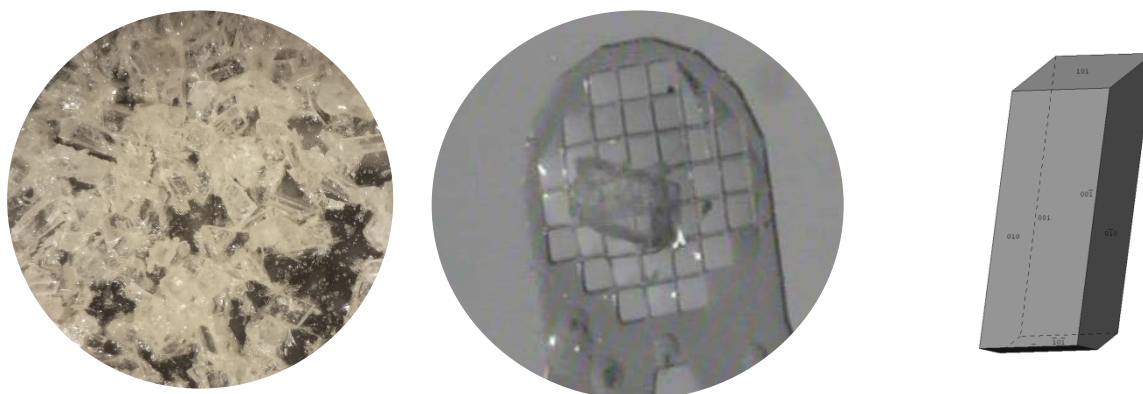


Abb. 2.14: Packung von **2b** mit Blickrichtung entlang der b-Achse

**2.c 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid,  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{PyH}]^+\text{I}^-$ , 2c**

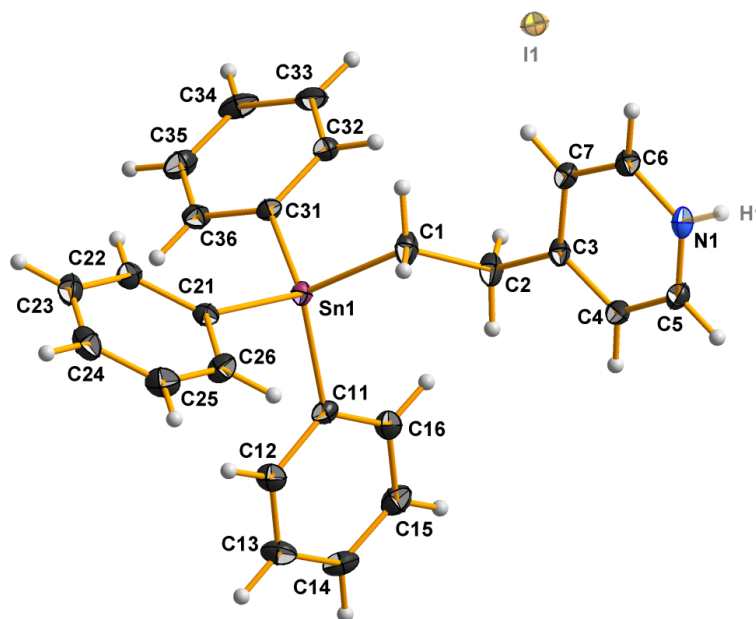


Die Verbindung entsteht aus der stöchiometrischen Umsetzung mit acetonischer Lösung von 1 mit konzentrierter Iodwasserstoffsäure in Aceton. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bilden sich farblose Kristallblöcke, die als 2c identifiziert wurden.



**Abb. 2.15:** Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von 2c

$T = 100 \text{ K}$ , triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 6.2689(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.3179(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.4307(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 95.633(2)^\circ$ ,  $\beta = 95.755(2)^\circ$ ,  $\gamma = 105.705(1)^\circ$ ,  $V = 1082.32(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $Z' = 0.5$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.596 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 1.903 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55.990^\circ$ ,  $\text{Refl}_{\text{mess}} = 97360$ ,  $\text{Refl}_{\text{num}} = 5234$ ,  $\text{Refl}_{\text{beo}} = 5064$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0240$ ,  $R_\sigma = 0.0082$ , 0 Restraints, 256 Parameter,  $\text{GoF} = 1.073$ ,  $R_{(I > 2\sigma)} = 0.0125 / 0.0311$ ,  $R_{\text{all}} = 0.0132 / 0.0313$ ,  $\Delta e = 0.380 / -0.254 \text{ e\AA}^{-3}$



**Abb. 2.16:** Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{PyH}]^+\text{I}^-$ ; Die Atome I1 und H1 gehören nur hälftig zur asymmetrischen Einheit.

Dieses plausible Strukturmotiv (Abb. 2.16) ohne Fehlordnung konnte bei geringer thermischer Auslenkung mit einer konventionellen Strukturverfeinerung erhalten werden. Das Zinnatom ist hierin, wie in den Molekülen **1** und dem Kokristallisat **2b**, tetraedrisch von vier Kohlenstoffatomen umgeben. Die Winkel am Zinnatom zwischen den Phenylgruppen und der Ethylenbrücke liegen im Mittel bei 109.8(2.1)° nahe dem Wert des idealen Tetraederwinkels [Bandbreite: 106.93° - 111.93°] wie auch die Winkel zwischen den Phenylringen [Bandbreite: 105.05° - 114.21°; Mittelwert: 109.1(3.8)]. Die Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel in der tetraedrischen Koordination am Zinnatom sind damit zu **1a** gleich [ $\angle(\text{Ph-Sn-Ph})$ : 109.2(1.4)°] und zu **1b** [ $\angle(\text{Ph-Sn-Ph})$ : 109.31(1.22)°;  $\angle(\text{Ph-Sn-Et})$ : 109.6(2.2)°] innerhalb der Standardabweichungen gleich. Im Vergleich zum Kokristallisat **2b** [ $\angle(\text{Ph-Sn-Ph})$ : 108.2(2.8)°;  $\angle(\text{Ph-Sn-Et})$ : 110.8(3.1)°] sind die Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel geringer.

### 2.c.1 Phenyl-Ringe

Die C-C-Bindungslängen [Bandbreite: 1.383 - 1.400 Å; Mittelwert: 1.390(5) Å] in den Phenylresten dieses Kokristallisats **2c** sind ähnlich lang wie in **1a** [Bandbreite: 1.370 - 1.398 Å; Mittelwert: 1.385(10) Å] und des Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküls in **2b** [Bandbreite: 1.368 - 1.411 Å; Mittelwert: 1.389(10) Å]. Der Wert liegt zudem im Bereich der von Allen [50] für unsubstituierte [1.380(13) Å] bzw. alkylsubstituierte [1.387(10) Å] aromatische C-C-Bindungen in Phenylringen angegebenen Bindungslängen. Die Bindungslängen in **1b** [Bandbreite: 1.365 - 1.392 Å; Mittelwert: 1.377(8) Å] sind außerhalb der Standardabweichung deutlich am kürzesten.

Der *ipso*-Effekt [51, 52, 53, 54, 55, 56] fällt mit gemittelten 118.2(4)° leicht geringer als in der Verbindung **1b** [117.6(1)°], geringer aber innerhalb der Standardabweichung zur Verbindung **2b** [117.6(2)°] und gleich zu **1a** [118.2(2)°] aus.

Die Phenylringe sind mit maximalen Abständen aus der jeweiligen Ausgleichsebene von 0.014(1) Å annähernd planar und liegen damit im Bereich der Auslenkungen in **1a** [ $\pm 0.007(4)$  Å], **1b** [ $\pm 0.006(2)$  Å] und **2b** [ $\pm 0.015(3)$  Å].

### 2.c.2 Zinn-Kohlenstoff-Abstände

Die Sn-C<sub>Et</sub>-Bindung besitzt mit 2.149(1) Å nahezu die gleiche Bindungslänge wie im Kokristallisat **2b** [2.151(4) Å] und der entsprechenden Bindungslänge in **1b** [2.150(3) Å]. Es wird sich im Rahmen der Arbeit zeigen, dass die drei Bindungswerte der Kokristallisate sowie aus **1b** einen validen Vergleichswert darstellen, da ähnliche Werte in anderen Strukturen mit gebundenem Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py beobachtet werden.

Der Mittelwert der Sn-C<sub>Ph</sub>-Bindungslängen [Bandbreite: 2.136 - 2.149 Å] mit 2.142(5) Å liegt im Bereich der entsprechenden Werte des Kokristallisats **2b** [Mittelwert: 2.142(2)] sowie der Sn-C<sub>Ph</sub>-Bindungen in **1a** [Mittelwert: 2.139(9) Å] und **1b** [Mittelwert: 2.139(2) Å] jeweils innerhalb der Standardabweichungen.



### 2.c.3 Ethylenpyridin

Der gemittelte C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>-Bindungsabstand für den Pyridinrest beträgt 1.387(8) Å und ist damit fast exakt gleich zum Kokristallisat **2b** [1.388(4) Å]. Der Bindungsabstand liegt innerhalb der Standardabweichung zum relativ grob bestimmten Bindungsabstand in der orthorhombischen Modifikation **1a** [1.39(1) Å] und der bei Raumtemperatur gemessenen triklinen Modifikation **1b** [1.382(6) Å].

Die vergleichbaren Bindungslängen im 4-Methylpyridin [1.397(1) Å] [65] sowie im freien Pyridin [1.379(5) Å] [64] rahmen diesen Wert ein, der jedoch nur innerhalb der Standardabweichung zum freien Pyridin liegt.

Die Verzerrungstendenz der Bindungswinkel innerhalb des Pyridinringes stellt sich analog zu den bisher betrachteten Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Molekülen in **1a**, **1b** und **2b** dar, die konkreten Bindungswinkel weichen allerdings voneinander ab. Der Winkel am γ-Kohlenstoffatom ist im Vergleich zu den bisher am γ-Kohlenstoffatom beobachteten Winkeln [Bandbreite: 116.3° - 117.5°] mit 117.6(2)° am geringsten vom idealen Winkel mit 120° ausgelenkt und liegt innerhalb einer Standardabweichung zum Kokristallisat **2b**, jedoch außerhalb einer Standardabweichung zu den Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Modifikationen **1a** und **1b**. Der Winkel am Stickstoffatom beträgt in diesem Kokristallisat 119.6(2)°. Damit ist dieser Winkel deutlich außerhalb des Bereiches der anderen Stickstoffwinkel im Ethylenpyridinrest der Strukturen der Basisverbindung **1a** und **1b** und des Kokristallisats **2b** [Bandbreite: 115.7(6)° - 118.7(3)°] und jeweils außerhalb deren jeweiliger Standardabweichungen. Hierbei ist die Strukturlösung zu berücksichtigen, die nur eine halbe Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit ausweist und die Protonierung am Stickstoffatom sowie das Iodatome nur hälftig hierin berücksichtigt. Eine Unterscheidung zwischen protonierten und unprotonierten Stickstoffatom ist strukturell somit nicht möglich, was insbesondere beim angegebenen Winkel am Stickstoffatom zu berücksichtigen ist.

Der Winkel am α-Kohlenstoffatom liegt mit gemittelten 121.2(1)° außerhalb des aufgespannten Bereiches für die Bindungswinkel am α-Kohlenstoffatom aus den bisher bekannten Verbindungen mit Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Molekülen [Bandbreite: 121.7° - 124.4°]. Die Bindungswinkel an den β-Kohlenstoffatomen sind wiederum kaum abweichend vom idealen Hexagonwinkel [119.9(3)°].

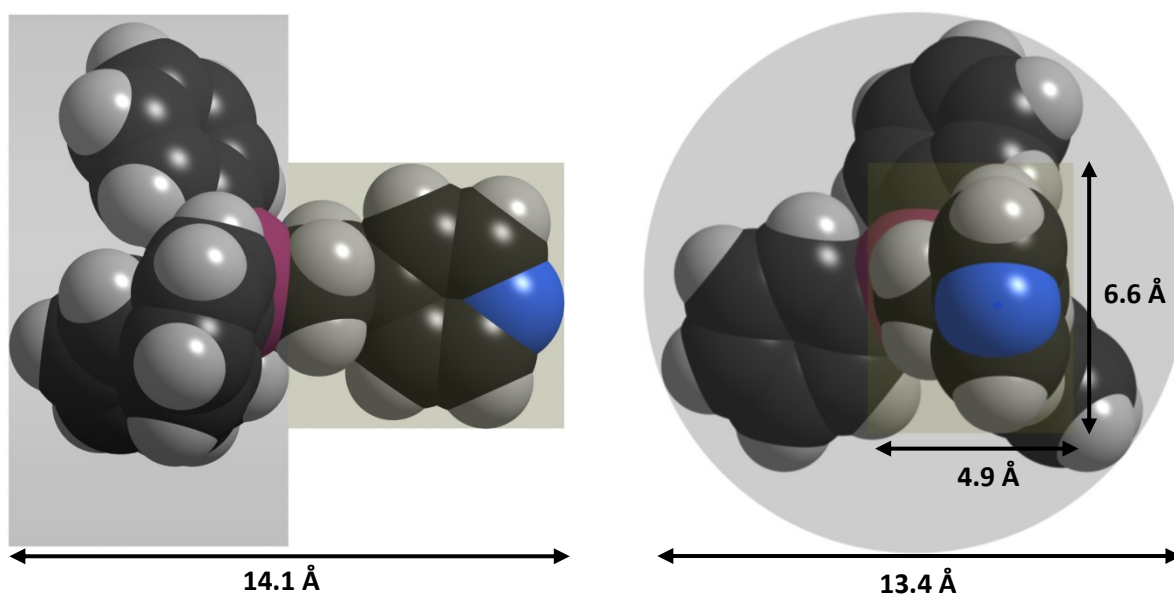
Im Vergleich zum 4-Methylpyridin [65] zeigt sich ebenfalls eine gleiche Verzerrungstendenz der cyclischen Bindungswinkel. Die Verzerrungen fallen jedoch signifikant geringer aus. Einzige Ausnahme bildet der Winkel am γ-Kohlenstoffatom, welcher zwar ebenfalls geringer verzerrt ist, jedoch innerhalb der Standardabweichungsintervalle bleibt. Im Vergleich zum freien Pyridin [64] sind die Bindungswinkel, mit Ausnahme des Winkels am C<sub>v</sub>-Atom [C<sub>v, 2c</sub> = 117.6(1)°; C<sub>v, py</sub> = 118.8(3)°] geringer ausgelenkt, jeweils außerhalb einer Standardabweichung.

Die CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Bindungslänge der Ethylenbrücke mit 1.519(2) Å sowie die der CH<sub>2</sub>-C<sub>ar</sub>-Bindung mit 1.508(2) Å liegen nahe bzw. exakt bei den von Allen [50] gefundenen Bindungslängen für eine Ethylenbrücke mit 1.524(14) Å bzw. einer CH<sub>2</sub>-C<sub>ar</sub>-Bindung mit 1.510(9) Å jeweils innerhalb der Standardabweichungen. Die vergleichbaren Bindungslängen in **1** sind für die CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Bindung signifikant kürzer [**1a**: 1.505(6) Å; **1b**: 1.490(7) Å] und für die CH<sub>2</sub>-C<sub>ar</sub>-Bindung signifikant länger [**1a**: 1.536(7) Å; **1b**: 1.522(6) Å]. In **2b** liegen deutlich längere CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- [1.537(5) Å] und nahezu gleiche CH<sub>2</sub>-C<sub>ar</sub>- Bindungswerte [1.504(5) Å] vor.

Das Zinn- und *ipso*-Kohlenstoffatom des Pyridinrings nehmen wie in den Modifikationen der Basisverbindung und im Kokristallat **2b** wiederum eine gestaffelte Konformation mit einem Torsionswinkel  $\tau$  von  $167.2^\circ$  an. Die Auslenkung der Ethylenbrücke aus der Pyridinebene über die freie Drehbarkeit um die  $\text{CH}_2$ -Pyridin-Bindung ( $\kappa$ ) liegt mit  $51.3^\circ$  im Bereich der Auslenkungen in den Modifikationen der Basisverbindung mit  $2.6^\circ$  bzw.  $49.5^\circ$  und  $66.9^\circ$  jedoch unterhalb von  $80.4^\circ$  im Kokristallat **2b**. Entsprechend einer  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome des Pyridinrings liegt das Kohlenstoffatom der Ethylenbrücke mit Bindung zum Pyridinring innerhalb dessen Ebene und weist eine mittlere Auslenkung aus dieser von  $0.056(2)$  Å auf.

#### 2.c.4 Molekülgröße

Die Ausmaße des  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ -Moleküls (Abb. 2.17) bestätigen sich im Vergleich zu den bisherig beschriebenen Molekülen. Die Länge ist mit  $14.1$  Å jedoch etwas länger [**1a**:  $13.6$  Å; **1b**:  $13.8$  Å; **2a**:  $13.9$  Å], die Grundfläche des durch den Zylinder umfassten propellerartigen Phenyl-Bereichs hat mit  $13.4$  Å ähnliche Ausmaße wie in Verbindung **1b** sowie im Kokristallat **2a** und ist damit kleiner als in der reinen Verbindung **1a** [ $13.8$  Å]. Die Ethylenpyridineinheit ist  $5.1$  Å breit und  $6.5$  Å hoch, die Ausdehnungen liegen damit in den bisherigen Bandbreiten für die Höhe [ $6.5 - 6.8$  Å] und Breite [ $4.3 - 5.2$  Å] der bisher beschriebenen  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ -Moleküle.



**Abb. 2.17:** Dimensionen des zusammengesetzten zylindrisch-quaderförmigen Aufbaus des  $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{-}^4\text{Py}$ -Moleküls in **2c**

## 2.c.5 Wechselwirkungen und Packung

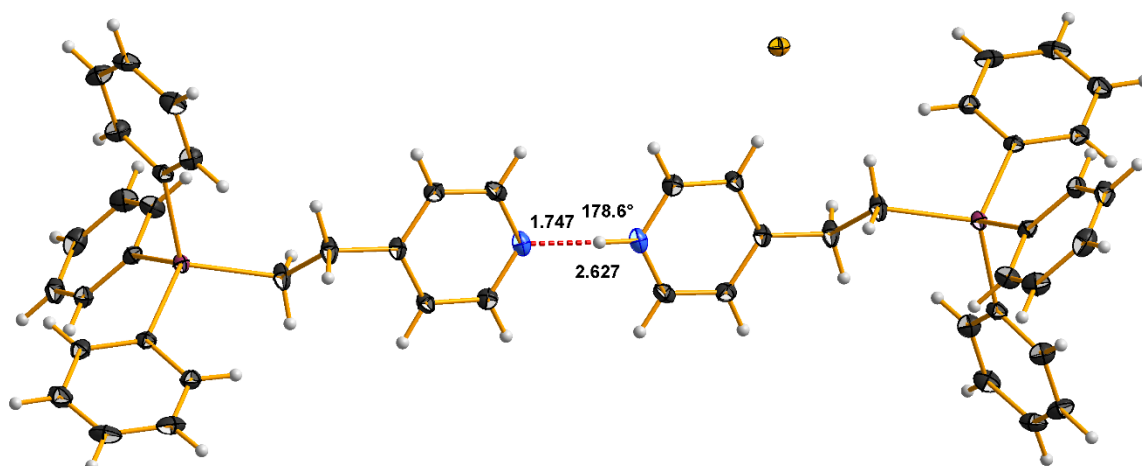


Abb. 2.18: Wasserstoffbrückenbindung zwischen CRI und SI in **2c**

Neben dem CRI  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  ist dieses Kokristallisat aus dem SI  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]$  aufgebaut. Die 2.627 Å lange Wasserstoffbrückenbindung (Abb. 2.18) wird über das Stickstoffatom des Pyridinringes (als Akzeptor) und dem Stickstoffatom des Pyridiniumringes (als Donor) über das Wasserstoffatom, das eine Entfernung von 1.747 Å zum Akzeptorstickstoffatom besitzt, ausgebildet. Mit diesen Werten und einem Wasserstoffbrückenwinkel von  $178.6^\circ$  kann diese Wasserstoffbrücke als mittel-stark bezeichnet werden [97, 98]. Das Iodid-Ion ist nicht an der Wasserstoffbrücke beteiligt und zwischen den  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ - und  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]$ -Baueinheiten eingebaut.

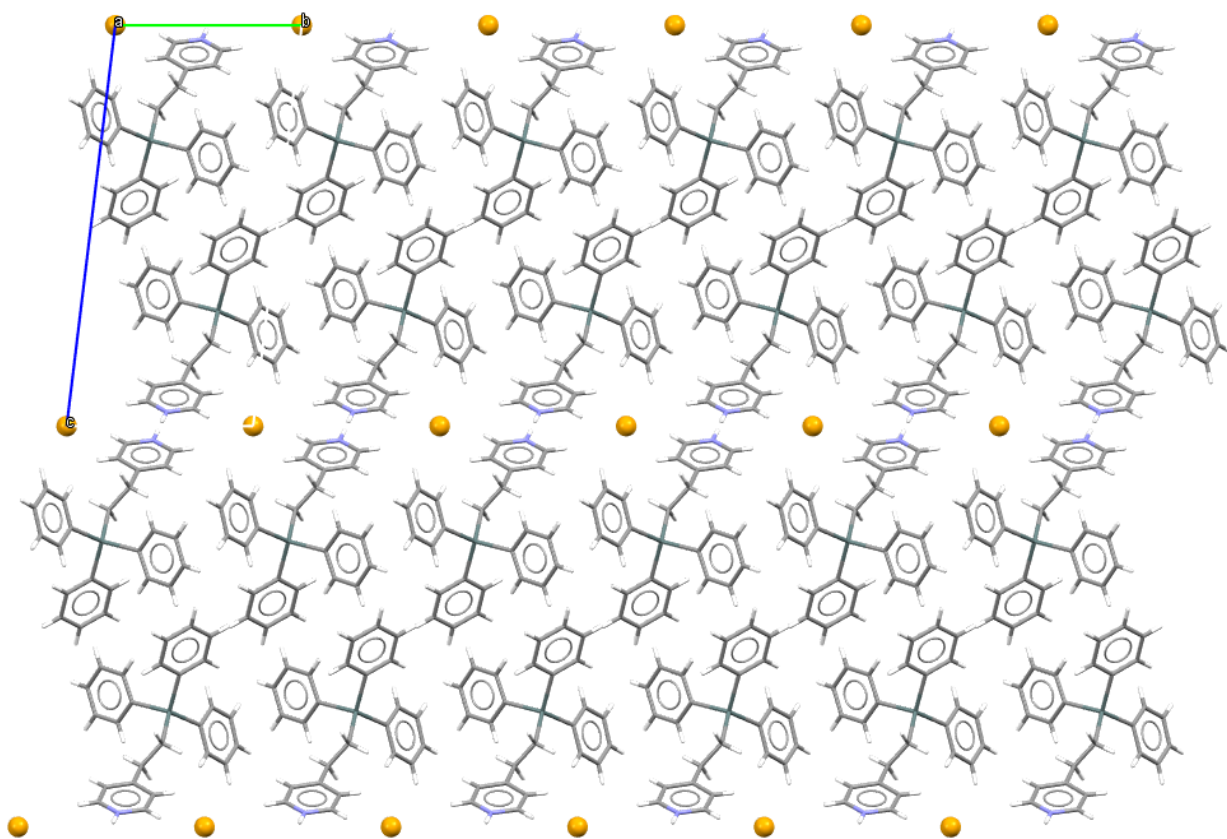
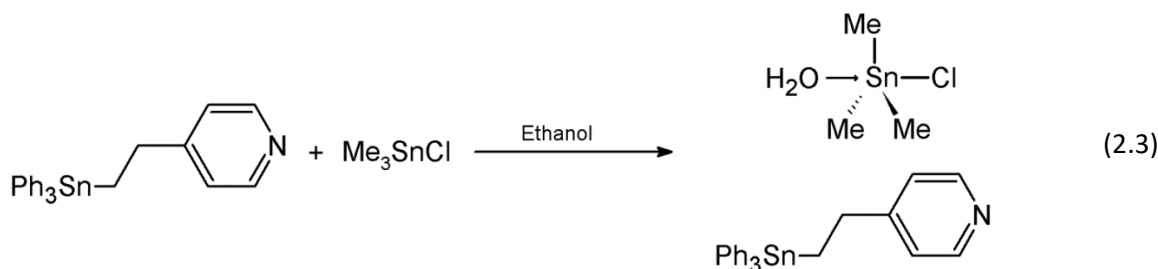


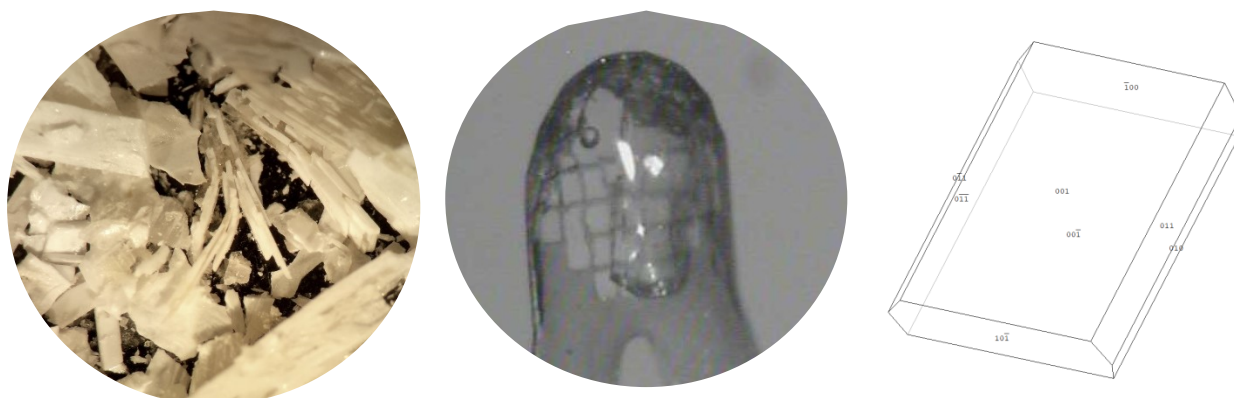
Abb. 2.19: Packung von **2c** mit Blickrichtung entlang der a-Achse

Entsprechend der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Pyridin- bzw. Pyridiniumringen der CRI und SI-Ionen sind diese in der Packung (Abb. 2.19) zueinander orientiert und die Phenylgruppen der beiden Bausteine zeigen versetzt aufeinander zu.

**2.m** 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-Chloridoaquatrimethylzinn,  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})]$ , **2m**



Die Verbindung entsteht als Hauptprodukt bei der Umsetzung von **1** mit Trimethylzinnchlorid in warmem Ethanol und direktem Abfiltrieren im Filtrat. Nach Verdampfen des Lösungsmittels sind zahlreiche farblose, transparente, bis zu einen Millimeter große Blöcke von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})]$ , **2m**, neben wenigen dünnen, transparenten, Plättchen von  $[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py})]$ , **32a**, entstanden (Abb. 2.20).

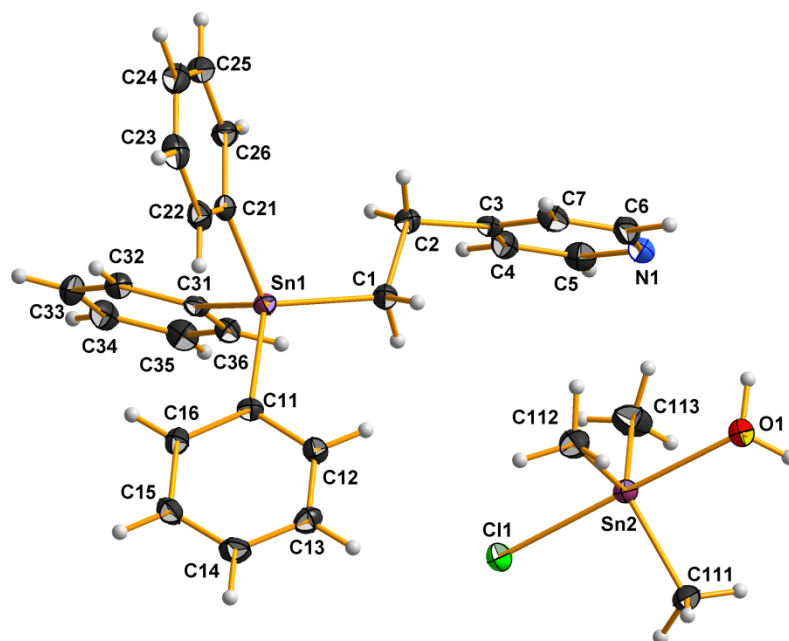


**Abb. 2.20:** Bild vom Ansatz nach 1 d an der Luft (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von **2m**

$T = 100 \text{ K}$ , triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 6.7707(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.8601(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.3960(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 94.794(1)^\circ$ ,  $\beta = 95.593(2)^\circ$ ,  $\gamma = 103.614(2)^\circ$ ,  $V = 1434.31(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $Z' = 1$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.559 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 1.854 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 56.000^\circ$ ,  $\text{Refl}_{\text{mess}} = 133463$ ,  $\text{Refl}_{\text{num}} = 6896$ ,  $\text{Refl}_{\text{beo}} = 6443$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0357$ ,  $R_\sigma = 0.0125$ , 0 Restraints, 310 Parameter,  $\text{GooF} = 1.152$ ,  $R_{(I > 2\sigma)} = 0.0205 / 0.0449$ ,  $R_{\text{all}} = 0.0231 / 0.0458$ ,  $\Delta e = 0.520 / -0.614 \text{ e\AA}^{-3}$

Dieses plausible Strukturmotiv (Abb. 2.21) ohne Fehlordnung konnte bei geringer thermischer Auslenkung mit einer konventionellen Strukturverfeinerung erhalten werden. Das Zinnatom ist hierin, wie in den Molekülen **1** und den Kokristallisaten **2b** und **2c** tetraedrisch von vier Kohlenstoffatomen umgeben. Die Winkel am Zinnatom zwischen den Phenylgruppen und der Ethylenbrücke liegen mit hoher Standardabweichung im Mittel mit  $109.9(2.7)^\circ$  nahe dem Wert des idealen Tetraederwinkels [Bandbreite:  $107.51^\circ - 113.70^\circ$ ] wie auch die Winkel zwischen den Phenylringen [Bandbreite:  $106.37^\circ - 110.90^\circ$ ; Mittelwert:  $109.1(2.0)$ ]. Die Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel in der tetraedrischen Koordination am Zinnatom sind damit geringer als in **2b** [ $\angle(\text{Ph-Sn-Ph})$ :  $108.2(2.8)^\circ$ ;  $\angle(\text{Ph-Sn-Et})$ :  $110.8(3.1)^\circ$ ] jedoch größer als in den Basisverbindungsmodifikationen, **1a** [ $\angle(\text{Ph-Sn-Ph})$ :  $109.2(1.4)^\circ$ ] & **1b** [ $\angle(\text{Ph-Sn-Ph})$ :  $109.31(1.22)^\circ$ ;  $\angle(\text{Ph-Sn-Et})$ :  $109.6(2.2)^\circ$ ]. Zum Kokristallisat **2c** zeigen sich gleiche

mittlere Winkel bei unterschiedlichen Standardabweichungen [ $\angle(\text{Ph-Sn-Ph})$ :  $109.1(3.8)^\circ$ ;  $\angle(\text{Ph-Sn-Et})$ :  $109.8(2.1)^\circ$ ].



**Abb. 2.21:** Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{Py}$  &  $[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})]$

### 2.m.1 Phenyl-Ringe

Die C-C-Bindungslängen [Bandbreite: 1.377 - 1.401 Å; Mittelwert: 1.389(6) Å] in den Phenylresten sind ähnlich lang wie in **1b** [Bandbreite: 1.365 - 1.392 Å; Mittelwert: 1.377(8) Å] und **1a** [Bandbreite: 1.370 - 1.398 Å; Mittelwert: 1.385(10) Å] und den  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{Py}$ -Molekülen in **2b** [Bandbreite: 1.368 - 1.411 Å; Mittelwert: 1.389(10) Å] und **2c** [Bandbreite: 1.383 - 1.400 Å; Mittelwert: 1.390(5) Å]. Die Bindungslängen in **1b** sind im Vergleich deutlich am kürzesten. Die C-C-Bindungslängen im Phenylring entsprechen den von Allen [50] für unsubstituierte [1.380(13) Å] bzw. alkylsubstituierte [1.387(10) Å] aromatische C-C-Bindungen in Phenylringen angegebenen Werten.

Der *ipso*-Effekt [51, 52, 53, 54, 55, 56] liegt mit gemittelten  $118.0(1)^\circ$  im Bereich der Verbindungen **1a** [ $118.2(2)^\circ$ ], **1b** [ $117.6(1)^\circ$ ], **2b** [ $117.6(2)^\circ$ ] und **2c** [ $118.2(4)^\circ$ ].

Die Phenylringe sind mit maximalen Abständen aus der jeweiligen Ausgleichsebene von  $0.006(2)$  Å nahezu planar und liegen damit im Bereich der Auslenkungen in **1a** [ $\pm 0.007(4)$  Å], **1b** [ $\pm 0.006(2)$  Å], **2b** [ $\pm 0.015(3)$  Å] und **2c** [ $\pm 0.014(1)$  Å].

### 2.m.2 Zinn-Kohlenstoff-Abstände

Die  $\text{Sn-C}_{\text{Et}}$ -Bindung besitzt mit  $2.150(5)$  Å nahezu die gleiche Bindungslänge wie in den Kokristallisaten **2b** [ $2.151(4)$  Å] und **2c** [ $2.149(1)$  Å] sowie der entsprechenden Bindungslänge in **1b** [ $2.150(3)$  Å]. Es wird sich im Rahmen der Arbeit zeigen, dass die vier Bindungswerte der Kokristallisate sowie **1b** einen validen Vergleichswert darstellen, da ähnliche Werte in anderen Strukturen mit gebundenem  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{Py}$  beobachtet werden.

Der Mittelwert der Sn-C<sub>Ph</sub>-Bindungslängen [Bandbreite: 2.137 - 2.142 Å] liegt mit 2.140(2) Å im Bereich der entsprechenden Werte der Kokristallisate **2b** [Mittelwert: 2.142(2)] und **2c** [Mittelwert: 2.142(5) Å] sowie der Sn-C<sub>Ph</sub>-Bindungen in **1a** [Mittelwert: 2.139(9) Å] und **1b** [Mittelwert: 2.139(2) Å] jeweils innerhalb der Standardabweichungen.

### 2.m.3 Ethylenpyridin

Im Pyridinrest beträgt der gemittelte C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>-Bindungsabstand 1.385(3) Å und liegt damit innerhalb einer Standardabweichung zu den nahezu gleichen Bindungslängen in den Kokristallisaten **2b** [1.388(4) Å] und **2c** [1.387(8) Å] wie dem relativ grob bestimmten Bindungsabstand in der orthorhombischen Modifikation **1a** [1.39(1) Å]. Der Bindungsabstand in der bei Raumtemperatur gemessenen triklinen Modifikation **1b** [1.382(6) Å] ist nur leicht geringer, weist aber keinen signifikanten Unterschied auf.

Zu den vergleichbaren Bindungslängen im 4-Methylpyridin [1.397(1) Å] [65] sowie im freien Pyridin [1.379(5) Å] [64] liegt dieser Wert zwischen den beiden Vergleichswerten, jedoch nur innerhalb der Standardabweichung zum freien Pyridin.

Die Verzerrungstendenz der Bindungswinkel innerhalb des Pyridinringes stellt sich analog zu den bisher betrachteten Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Molekülen in **1a**, **1b**, **2b** und **2c** dar, die konkreten Bindungswinkel weichen allerdings voneinander ab. Der Winkel am  $\gamma$ -Kohlenstoffatom beträgt 116.9(2)° und liegt damit im aufgespannten Intervall der bisher am  $\gamma$ -Kohlenstoffatom beobachteten Winkel [Bandbreite: 116.3° - 117.6°] innerhalb einer Standardabweichung zum Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Molekül in **1a**, jedoch außerhalb einer Standardabweichung zur bei Raumtemperatur gemessenen triklinen Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Modifikation **1b** und den Kokristallisaten **2b** und **2c**. Der Winkel am Stickstoffatom beträgt in diesem Kokristallisat 116.9(2)°. Damit liegt dieser Winkel im Bereich der anderen Stickstoffwinkel im Ethylenpyridinrest der reinen Verbindungen **1** und des Kokristallisats **2b** [Bandbreite: 115.7(6)° - 118.7(3)°], jedoch außerhalb deren jeweiligen Standardabweichungen.

Der Winkel am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom liegt damit passgenau entsprechend der mittleren Verzerrung am Stickstoff- sowie  $\gamma$ -Kohlenstoffatom mit gemittelten 123.4(1)° im aufgespannten Bereich für die Bindungswinkel am  $\gamma$ -Kohlenstoffatom aus den bisher bekannten Verbindungen mit Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Molekülen [Bandbreite: 122.0° - 124.5°], wobei dieser Wert lediglich signifikant innerhalb einer Standardabweichung zum entsprechenden Winkel in Verbindung **1a** liegt. Die Bindungswinkel an den  $\beta$ -Kohlenstoffatomen sind wiederum kaum abweichend vom idealen Hexagonwinkel.

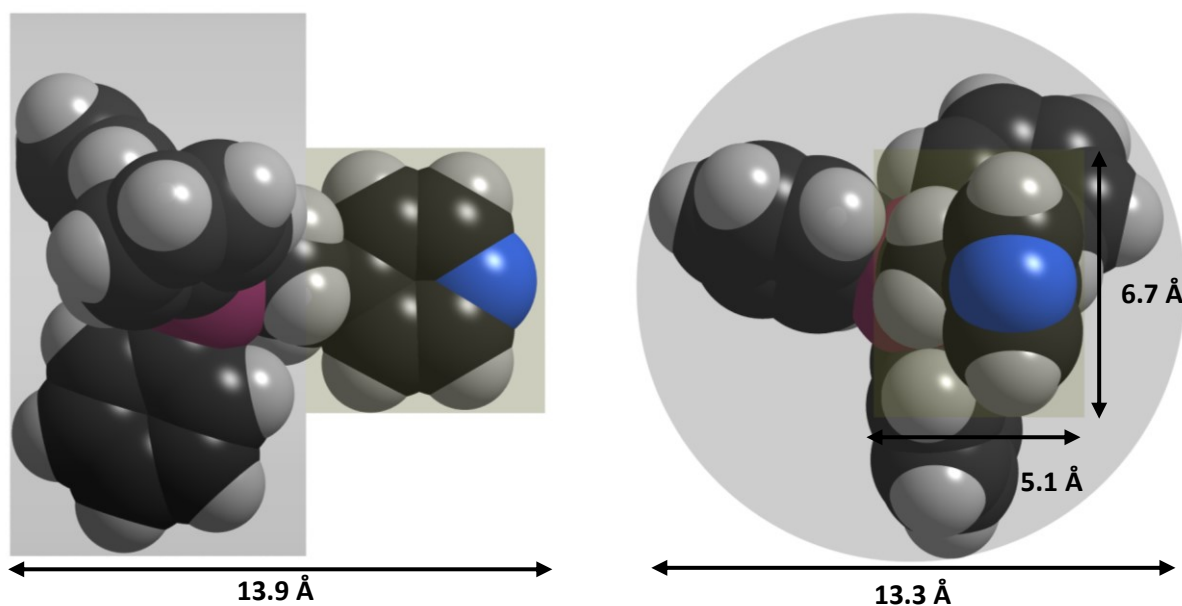
Die Winkel im Kokristallisat **2c** können aufgrund fehlender Unterscheidbarkeit des protonierten Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküls nicht für einen Vergleich herangezogen werden.

Im Vergleich zum 4-Methylpyridin [65] zeigt sich ebenfalls eine gleiche Verzerrungstendenz der cyclischen Bindungswinkel. Die Verzerrung ist lediglich bei den gemittelten Winkeln am  $\gamma$ -Kohlenstoffatom mit 116.9(2)° und  $\alpha$ -Kohlenstoffatom mit 123.4(1)° größer als im 4-Methylpyridin mit 117.3(2)° bzw. 124.0(2)°. Die Abweichungen der Bindungswinkel am  $\gamma$ -Kohlenstoff- und Stickstoffatom liegen innerhalb einer Standardabweichung. Im Vergleich zum freien Pyridin [64] sind die Bindungswinkel, mit Ausnahme des Winkels am C<sub>v</sub>-Atom [C<sub>v</sub>, 2m = 116.8°; C<sub>v</sub>, P<sub>y</sub> = 118.8(3)°], geringer ausgelenkt jeweils außerhalb einer Standardabweichung.

Die CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Bindungslänge der Ethylenbrücke mit 1.536(3) Å sowie die der CH<sub>2</sub>-C<sub>ar</sub>-Bindung mit 1.510(3) Å liegt nahe bzw. exakt bei den von Allen [50] gefundenen Bindungslängen für eine Ethylenbrücke mit 1.524(14) Å bzw. einer CH<sub>2</sub>-C<sub>ar</sub>-Bindung mit 1.510(9) Å jeweils innerhalb der Standardabweichungen. Die vergleichbaren Bindungslängen in **1** sind für die CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Bindung signifikant kürzer [**1a**: 1.505(6) Å; **1b**: 1.490(7) Å] und für die CH<sub>2</sub>-C<sub>ar</sub>-Bindung signifikant länger [**1a**: 1.536(7) Å; **1b**: 1.522(6) Å]. In **2b** [1.537(5) Å] liegt eine fast gleiche CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Bindungslänge vor, die in **2c** [1.519(2) Å] signifikant kürzer ist. Die CH<sub>2</sub>-C<sub>ar</sub>-Bindungslänge ist in **2b** [1.504(5) Å] und **2c** [1.508(2) Å] nur geringfügig kürzer.

Das Zinn- und *ipso*-Kohlenstoffatom des Pyridinrings nehmen wie in den Modifikationen **1** und in den Kokristallisaten **2b** und **2c** wiederum eine gestaffelte Konformation mit einem Torsionswinkel  $\tau$  von 172.0° an (Abb. 2.22). Die Auslenkung der Ethylenbrücke aus der Pyridinebene über die freie Drehbarkeit um die CH<sub>2</sub>-Pyridin-Bindung ( $\kappa$ ) liegt mit 77.4° deutlich über den Auslenkungen in den Modifikationen der Basisverbindung mit 2.6° bzw. 49.5° und 66.9° sowie des Kokristallisats **2c** mit 51.3° jedoch unterhalb von 80.4° im Kokristallisat **2b**. Das Kohlenstoffatom der Ethylenbrücke zum Pyridinring liegt entsprechend einer sp<sup>2</sup>-Hybridisierung der Kohlenstoffatome im Pyridinring innerhalb der Ebene des Pyridinringes und weist dafür eine mittlere Auslenkung aus dieser von 0.143(3) Å auf.

#### 2.m.4 Molekülgröße



**Abb. 2.22:** Dimensionen des zusammengesetzten zylindrisch-quaderförmigen Aufbaus des Ph<sub>3</sub>SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküls in **2m**

Das Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Molekül besitzt in diesem Kokristallisat ähnliche Ausmaße (Abb. 2.22) wie die bisherig beschriebenen Moleküle [**1a**: 13.6 Å; **1b**: 13.8 Å; **2a**: 13.9 Å; **2c**: 14.1 Å]. Die Grundfläche des im Zylinder umfassten propellerartigen Phenyl-Bereiches hat mit 13.3 Å den gleichen bzw. fast den gleichen Durchmesser wie im Kokristallisat **2a** bzw. **2c** [13.4 Å] und ist damit kleiner als in den reinen Verbindungen **1a** und **1b** [beide Breiten: 13.8 Å]. Die Ethylenpyridineinheit ist 5.1 Å breit und 6.5 Å hoch, die Ausdehnungen liegen damit in den bisherigen Bandbreiten für die Höhe [6.5 - 6.8 Å] und Breite [4.3 - 5.2 Å] der bisher beschriebenen Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküle.



## 2.m.5 Wechselwirkungen und Packung

Die einzelnen CRI,  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$ , wechselwirken in der Packung lediglich über van-der-Waals-Kräfte untereinander, mit den SI,  $[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})]$ , werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem komplexgebundenen Wassermolekül der SI und den Stickstoffatomen des Pyridinrings der CRI eingegangen (Abb. 2.23). Im Gegensatz zu den anderen beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen, die die Verbindung **1** eingeht, fungiert das Stickstoffatom des Pyridinrestes in dieser Wasserstoffbrücke als Wasserstoffakzeptor. In den anderen beobachteten Fällen einer Wasserstoffbrückenbindung über dieses Stickstoffatom, ist dieses protoniert und bildet in der Folge immer den Wasserstoffdonator. Die Länge zwischen dem Sauerstoff- und Stickstoffatom beträgt 2.714 Å, zwischen dem Wasserstoff- und Stickstoffatom 1.755 Å bei einem Bindungswinkel von 177.34°. Die Wasserstoffbrückenbindung kann daher als normal stark betrachtet werden [97, 98].

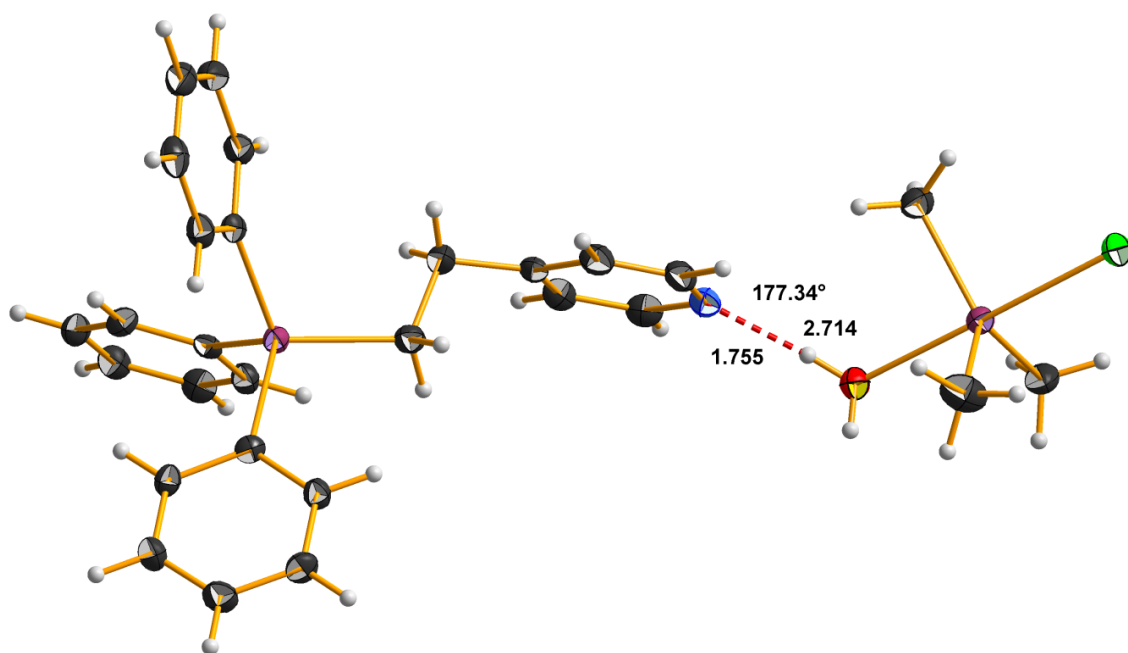


Abb. 2.23: Wasserstoffbrückenbindung zwischen CRI und SI in **2m**

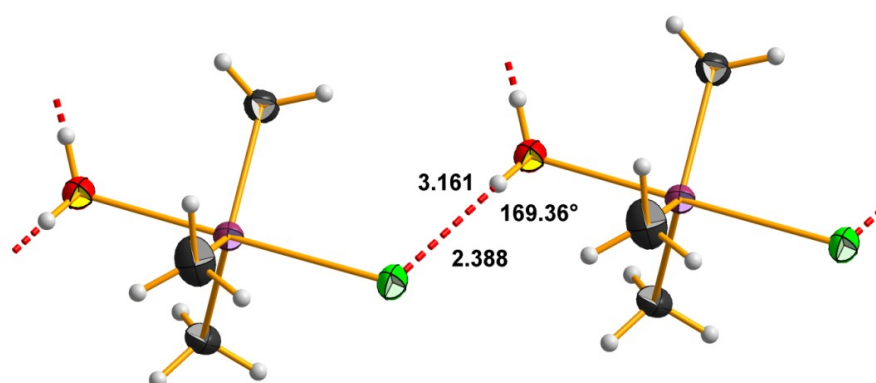
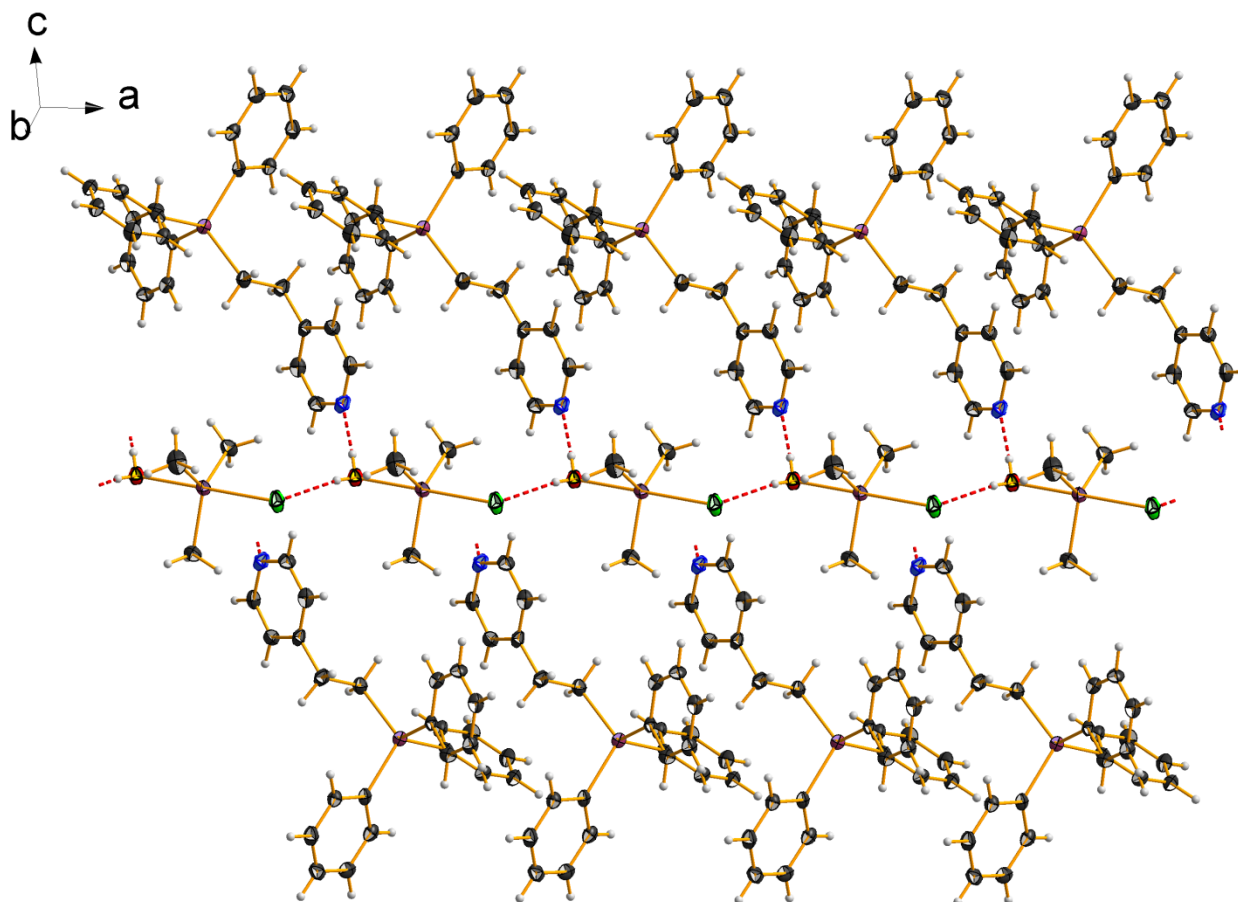


Abb. 2.24: Wasserstoffbrückenbindung zwischen SI und SI in **2m**

Die SI bilden weitere Wasserstoffbrücken untereinander, die zwischen den Chloratomen und dem verbleibenden Wasserstoffatom der komplexgebundenen Wassermoleküle ausgebildet werden (Abb.

2.24). Die Länge beträgt zwischen Wasserstoff- und Chloratom  $2.388 \text{ \AA}$  bzw. zwischen Chlor- und Sauerstoffatom  $3.161 \text{ \AA}$  bei einem Bindungswinkel von  $169.36^\circ$ . Dies entspricht einer schwach bis mittelstarken Wasserstoffbrückenbindung [97, 98].



**Abb. 2.25:** Seitenansicht auf die Anordnung der  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{Py}$ -Moleküle um eine von den  $[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})]$ -Komplexen ausgebildeten Kettenstruktur in **2m**

Durch die Wasserstoffbrückenbindungen der SI untereinander, bildet sich ein kettenförmiges Strukturmotiv der SI aus (Abb. 2.25). Die einzelnen Kettenstränge der SI liegen hintereinander, die CRI binden über die Wasserstoffbrücken zwischen CRI und SI an dieses kettenförmige Strukturmotiv.

Die Pyridinringe der CRI sind in der Packung (Abb. 2.26) aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen jeweils zur Kette der Begleitkomplexe orientiert. Entlang der a-Achse ordnen sich die CRI und SI kongruent hintereinander.

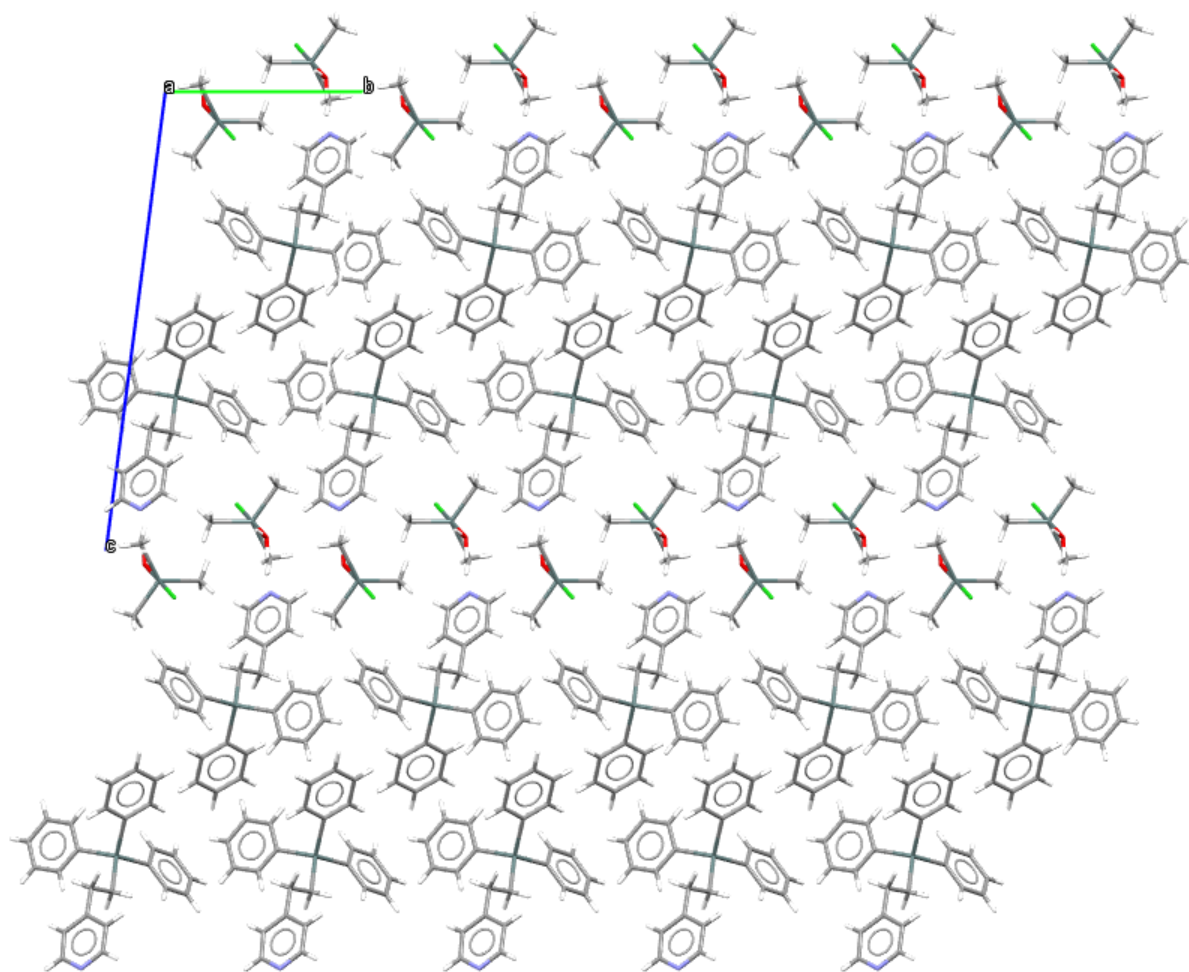
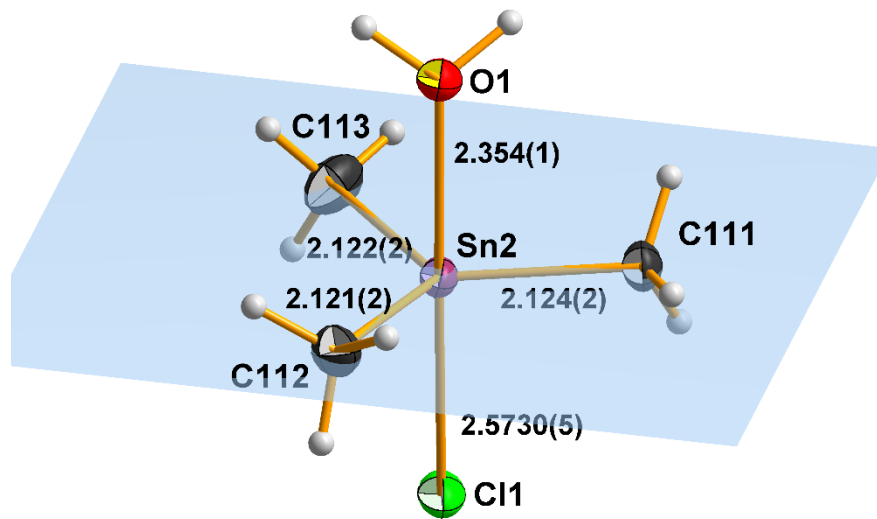


Abb. 2.26: Packung von **2m** mit Blickrichtung entlang der a-Achse

### 2.m.6 Chloridoaquatrimethylzinn-Komplex

Das Zinnatom im Chloridoaquatrimethylzinn-Komplex ist trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei die Methylgruppen die Äquatorialebene bilden und das Chloratom sowie das Wassermolekül axiale Positionen einnehmen (Abb. 2.27). Die Zinn-Methyl-Bindungslängen sind mit 2.124(2), 2.121.(2) bzw. 2.122(2) Å nahezu gleich. Trotz geringerem Kovalenzradius von Sauerstoff (0.66 Å) im Vergleich zu Kohlenstoff ( $\text{sp}^3$ : 0.76 Å) [57] ist die Bindungslänge zum Sauerstoffatom erwartungsgemäß, auf seiner axialen Lage, größer. Die Bindungslänge zum axialen Chloratom ist aufgrund seines größeren Kovalenzradius (1.02 Å) entsprechend länger und liegt oberhalb der Summe der Kovalenzradien (Zinn: 1.39 Å) [57].

Das zentrale Zinnatom liegt mit einem Abstand von 0.123(1) Å leicht unterhalb der durch die Kohlenstoffatome der Methylgruppen aufgespannten Äquatorialebene (Abb. 2.27) mit Richtung zum Chloratom. Die Bindungswinkel innerhalb dieser liegen mit 118.2(1)°, 119.4(1)° und 121.4(1)° nahe um den idealen 120°. Entsprechend der Position des Zinnatoms zur Äquatorialebene, liegen die O-Sn-C-Bindungswinkel mit 86.06(7)°, 86.27(7)° und 87.72(8)° etwas unterhalb idealen 90°, die Cl-Sn-C-Bindungswinkel etwas oberhalb [93.21(6)°, 93.52(6)°, 93.22(7)°].



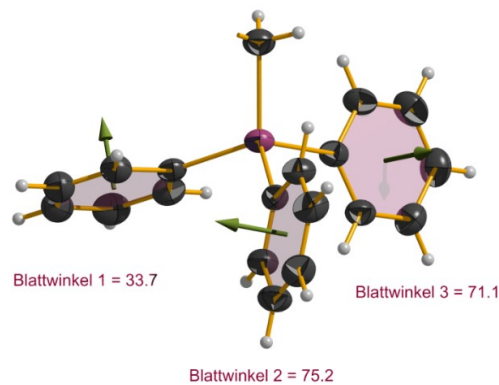
**Abb. 2.27:** Kugel-Stab-Modell des Chloridoaquatrimethylzinn-Komplexes mit Angabe der Bindungslängen [Å] in 2m

## 2.4. Vergleich der 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-Strukturen

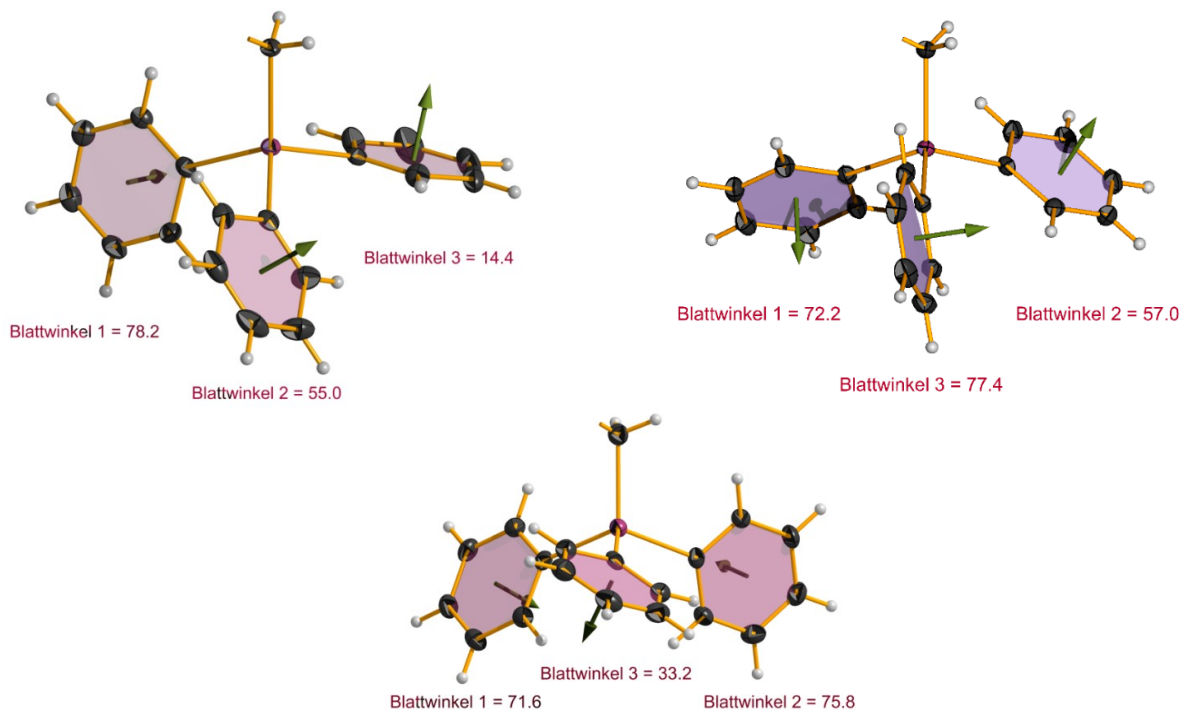
Die Ausdehnungen der  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{Py}$ -Moleküle der fünf betrachteten Strukturen weichen nur geringfügig voneinander ab [Tiefe: 13.6 – 14.1 Å; Breite: 13.3 – 13.8 Å]. Die Ethylenbrücken dieser Moleküle in **1** und **2**, selbst unter Einbezug der in **1a** vorliegenden Fehlordnung, besitzen eine gestaffelte Konformation:

1. Die Torsionswinkel  $\tau$  sind nahezu gleich [Bandbreite: 167.2° - 179.6° bzw. 165.0° - 179.6° unter Einbezug beider Fehlordnungen in **1a**].
2. Die Konformationswinkel  $\kappa$  sind zwischen den Strukturen verschieden [Bandbreite: 49.5° - 80.4° bzw. 2.6° - 98.4° unter Einbezug beider Fehlordnungen in **1a**].

Die wesentlichen Unterschiede ergeben sich jedoch im Hinblick auf die Konformation des Moleküls als Ergebnis der freien Drehbarkeit um die C-C- sowie Sn-Ph-Einfachbindungen, was sich neben den unterschiedlichen Konformationswinkeln und Winkeln am Zinnatom in der Stellung der Phenylringe zeigt.



**Abb. 2.28:** Anstellwinkel der Phenylgruppen zur Konformation der Ethylengruppe in **1b**



**Abb. 2.29:** Anstellwinkel der Phenylgruppen zur Konformation der Ethylengruppe in **2b** (links), **2c** (rechts) und **2m** (unten)

Die Ebenen der Phenylringe besitzen aufgrund der freien Drehbarkeit um die Sn-Ph-Bindungen unterschiedliche Anstellwinkel zur Bezugsebene, die sich aus Zinnatom und Kohlenstoffatomen der Ethylenbrücke zusammensetzt. Diese Bezugsebene kann aufgrund der nahezu gleichen Torsionswinkel  $\tau$  gewählt werden. Die Werte der Anstellwinkel in **1b**, **2b**, **2c** und **2m** weichen dabei teilweise stark voneinander ab (vgl. Abb. 2.28, Abb. 2.29), sie besitzen entgegengesetzte Auslenkungsrichtungen und damit variable Stellungen zur Ausrichtung der Ethylenbrücke, so dass keine Gemeinsamkeiten in den betrachteten  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}4\text{Py}$ -Molekülen ausgemacht werden können. Ein Vergleich zur orthorhombischen Modifikation wird in Bezug auf den Wegfall der Ethylenbrücke als Bezugsebene durch die Fehlordnung in dieser Modifikation nicht herangezogen.

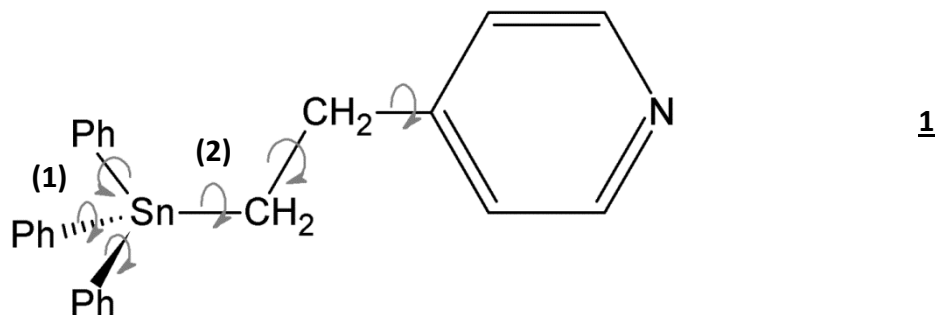


Abb. 2.30: Freie Drehbarkeit um Einfachbindungen im Molekül **1**

Zur freien Drehbarkeit der Sn-Ph-Bindungen (1) kommt die um die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindung (2) (Abb. 2.30). Die Auswirkungen aus letzterem Aspekt werden durch eine Newman-Projektion entlang der CH<sub>2</sub>-Sn-Bindung in Blickrichtung der Phenylreste übersichtlich dargestellt (Tab. 2.3):

Tab. 2.3: Vergleich der CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Sn-Ph-Torsionswinkel in den Verbindungen

	Torsionswinkel		
<b>1b</b>	66.2°	186.6°	305.9°
<b>2b</b>	51.7°	170.7°	293.4°
<b>2c</b>	35.1°	149.7°	274.6°
<b>2m</b>	65.2°	185.1°	307.1°

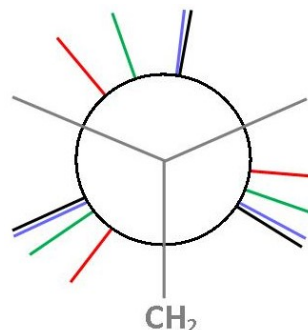
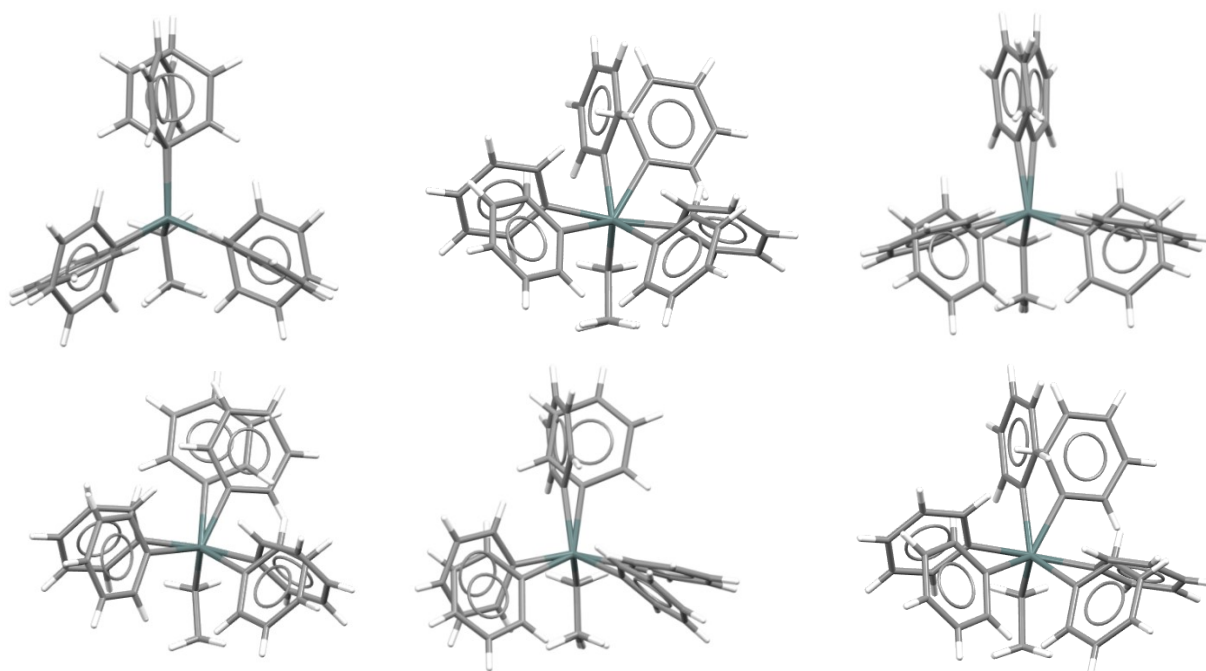


Abb. 2.31: Newman-Projektion der CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Sn-Ph-Diederwinkel der Verbindungen **1b**, **2b**, **2c** und **2m**

Die Newman-Projektion (Abb. 2.31) in Verbindung mit den angegebenen Diederwinkeln (Tab. 2.3) stellt leicht überschaubar die Tendenz zu einer gestaffelten Konformation dar, wobei die angegebenen Winkel um die idealen Werte von 60°, 180° und 300° schwanken. Das Kokristallat **2c** sticht mit ihrem Torsionswinkel zwischen den Idealwerten einer gestaffelten und ekliptischen Konformation heraus.

Neben den unterschiedlichen Anstellwinkeln der Phenylgruppen (1) vergrößert sich die Variation hinsichtlich der Gesamtstellung der Phenylgruppen in Bezug auf die Zinn-Ethylenbrücke durch die freie Drehbarkeit um die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindung (2). Diese zeigt sich bei kongruenter Überlagerung vergleichbarer  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}4\text{Py}$ -Moleküle entlang des Zinnatoms und der Ethylenbrücke (Abb. 2.32):



**Abb. 2.32:** Überlagerung der Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküle im Bereich der Phenylringe bei kongruenter Überlagerung der Zinnatome sowie der Kohlenstoffatome der Ethylenbrücke; **1b** & **2b** (oben, links), **1b** & **2c** (oben, Mitte), **1b** & **2m** (oben, rechts), **2b** & **2c** (unten, links), **2b** & **2m** (unten, Mitte) und **2c** & **2m** (unten, rechts).

Betrachtet man die zentralen Strukturparameter in den Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Molekülen der Kokristallisate besitzen diese mit Ausnahme der Winkel am Zinnatom zwischen Phenylgruppen bzw. Phenylgruppen und der Ethylenbrücke sowie des Winkels am  $\gamma$ -Kohlenstoffatom des Pyridinrings, die mit Standardabweichungen von 2.7°, 3.0° bzw. 2.1° stark variieren, eine geringe Bandbreite (Tab. 2.4). Dabei ist auffällig, dass die Sn-Ph-Bindungen [2.141(4) Å] im Mittel kürzer sind als die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindungen [2.150(1) Å], was auch schon in den Basisverbindungsmodifikationen beobachtet wurde (vgl. 1.3.3), und die Winkel innerhalb der Ethylenbrücke [ $\angle$ (Sn-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) = 116.4(1.4)°;  $\angle$ (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ph</sub>) = 111.2(1.0)°] eine mittlere Schwankungsbreite besitzen.

**Tab. 2.4:** Vergleich der Strukturparameter in den Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Molekülen der Kokristallisate **2b**, **2c**, und **2m**

Bindungslänge	Bereich, Werte N	MW	Bindungswinkel	Bereich, Werte N	MW
d(Sn-C) <sub>Ph</sub>	[2.136 – 2.149 Å], 9	2.141(4) Å	$\angle$ (C <sub>Ph</sub> -Sn-CH <sub>2</sub> )	[106.5°-113.8°], 9	110.2(2.7)°
d(Sn-CH <sub>2</sub> )	[2.149 – 2.151 Å], 3	2.150(1) Å	$\angle$ (C-Sn-C) <sub>Ph</sub>	[104.5°-114.2°], 9	108.9(3.0)°
d(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )	[1.519 – 1.537 Å], 3	1.531(8) Å	$\angle$ (Sn-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )	[114.5° - 118.0°], 3	116.4(1.4)°
d(CH <sub>2</sub> -Py)	[1.504 – 1.510 Å], 3	1.507(2) Å	$\angle$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>Ph</sub> )	[109.9° - 112.4°], 3	111.2(1.0)°
d(N-C $\alpha$ ) <sup>1</sup>	[1.338 – 1.349 Å], 4	1.342(4) Å	$\angle$ (C $\alpha$ -N-C $\alpha$ ) <sup>1</sup>	[116.9°-118.7°], 2	117.8(9)°
d(C $\alpha$ -C $\beta$ ) <sup>1</sup>	[1.381 – 1.387 Å], 4	1.383(2) Å	$\angle$ (N-C $\alpha$ -C $\beta$ ) <sup>1</sup>	[121.7°-123.4°], 4	122.7(7)°
d(C $\beta$ -C $\gamma$ ) <sup>1</sup>	[1.387 – 1.392 Å], 4	1.390(2) Å	$\angle$ (C $\alpha$ -C $\beta$ -C $\gamma$ ) <sup>1</sup>	[119.7°-119.9°], 4	119.9(1)°
			$\angle$ (C $\beta$ -C $\gamma$ -C $\beta$ ) <sup>1</sup>	[117.5°-121.7°], 2	119.6(2.1)°
d(C-C) <sub>Ph</sub>	[1.368 – 1.411 Å], 54	1.390(7) Å	$\angle$ (C <sub>ipso</sub> )	[117.5°-118.6°], 9	118.0(3)°
			$\angle$ (C <sub>ortho</sub> )	[120.8°-121.6°], 18	121.1(2)°
			$\angle$ (C <sub>meta</sub> )	[119.3°-120.6°], 18	120.0(3)°
			$\angle$ (C <sub>para</sub> )	[119.6°-120.3°], 9	119.9(2)°

<sup>1</sup> aufgrund der Symmetrie ohne Berücksichtigung von **2c**

Diese gemittelten Werte der Kokristallisate können als Grundlage zur Beurteilung der Güte der mit Fehlordnung modellierten orthorhombischen, **1a**, und der bei Raumtemperatur gemessenen triklinen Modifikation, **1b**, herangezogen werden. Diese zeigen in gleich mehreren Bindungslängen signifikante und teils erhebliche Abweichungen bzw. sind nur grob bestimmt:

**1a:**  $d(\text{CH}_2\text{-CH}_2) = 1.505(6) \text{ \AA}$ ;  $d(\text{CH}_2\text{-Py}) = 1.536(7) \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Sn-CH}_2) = 2.161(5) \text{ \AA}$ ;  $d(\text{C-C})_{\text{Py}} = 1.39(1) \text{ \AA}$ ;  
 $d(\text{C-C})_{\text{Ph}} = 1.38(1) \text{ \AA}$

**1b:**  $d(\text{CH}_2\text{-CH}_2) = 1.497(4) \text{ \AA}$ ;  $d(\text{CH}_2\text{-Py}) = 1.524(4) \text{ \AA}$ ;  $d(\text{C-N})_{\text{Py}} = 1.306(3) \text{ \AA}$

Der *ipso*-Bindungswinkel im Pyridinring [**1a**: 116.8(5)°; **1b**: 116.3(3)°] ist zudem in beiden Modifikationen **1** deutlich stärker als in den Kokristallisatwerten ausgelenkt [119.6(2.1)°], wobei auch hier große Schwankungen bestehen. Die Winkel der Ethylenbrücke sind in **1b** mit 114.2(2)° bzw. 112.5(2)° signifikant kleiner bzw. größer als in **2** beobachtet [Mittelwert  $\angle(\text{Sn-CH}_2\text{-CH}_2)$ : 116.4(1.4); Bandbreite: 114.5(1)°-118.0(3)°; Mittelwert  $\angle(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_{\text{ar}})$ : 111.2(1.0); Bandbreite: 109.9(2)°-112.4(1)°]. Die Stickstoff-bindungswinkel des Pyridinringes aus **2** besitzt mit 117.8(9)° eine geringere Auslenkung als im 4-Methylpyridin [65] mit 116.2(2)° und im freien Pyridin mit 116.6(2)°. Die Stickstoffbindungswinkel aus **1** sind stärker ausgelenkt als in den Kokristallisatverbindungen [**1a**: 116.1(3)°; **1b**: 115.7(6)°].

Damit zeigen die Basisverbindungsmodifikationen nicht nur untereinander sondern auch im Vergleich zu diesen Werten aus **2** in überwiegender Anzahl der zentralen Bindungslängen (in Bezug auf Tab. 1.2) des Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküls und zum *ipso*-Bindungswinkel im Pyridinrest sowie den Winkeln innerhalb der Ethylenbrücke der triklinen Modifikation atypische Werte. Für kommende Strukturvergleiche sind daher nur diese Werte der Kokristallisate aussagefähig.

Zudem sind die C-C-Bindungen in den Phenylringen in **2** mit im Mittel 1.390(7) Å [N = 54] praktisch gleich lang mit dem von Allen [50] für diese Bindung angegebenen Wert [1.384(13) Å], N = 3264]. Ähnliches gilt für die Länge der CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Bindungen, die in den hier untersuchten Verbindungen im Mittel 1.531(8) Å [N = 3] lang sind [Allen: 1.524(14) Å, N = 2459]. Ebenso können die Werte für die CH<sub>2</sub>-Py-Bindung in den Kokristallisaten mit 1.507(2) Å [N = 3] durch Allen verifiziert werden [1.510 (9) Å, N = 674].

Der Vergleichswert für den Bindungswinkel C<sub>ortho</sub>-C<sub>ipso</sub>-C<sub>ortho</sub> mit gemittelten 118.0(3)° entspricht einer mittel bis starken Verzerrung entsprechend des bekannten *ipso*-Effekts für eher schwächer elektronegative Bindungspartner nach der Pauling-Skala und fällt um 0.4° geringer aus als der gemittelte *ipso*-Effekt in anderen bekannten Triphenylzinnalkylen (Tab. 1.1) [117.6(4)°].



### 3. Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py als Lewis-Base-Komplexligand

Pyridin-Derivate sind Verbindungen des Pyridins (Abb. 3.1), bei denen das Grundmolekül Pyridin durch ein oder mehrere weitere meist organische Reste in ortho-, meta- oder para-Stellung in Bezug auf das Stickstoffatom im aromatischen Pyridin ergänzt ist. Ist kein weiterer Rest am Stickstoff des Pyridins gebunden, was ebenso ein Pyridin-Derivat darstellt, kann von gleichen Funktionen des Pyridin-Derivats wie im freien Pyridin ausgegangen werden. Die Ausbildung einer tatsächlichen chemischen Bindung hängt dann entscheidend von weiterer chemischer Reaktivität und sterischen Aspekten des konkreten Pyridin-Derivats ab.

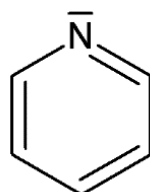


Abb. 3.1: Lewis-Formel des Pyridin-Moleküls einer mesomeren Grenzformel

Die Synthese von **1** (Kap. 1.1) gelingt mit 4-Vinylpyridin über ein solches Pyridin-Derivat. Mit Ausnahme der aufgelösten Doppelbindung des Vinyls ist die Ethylenpyridinbaueinheit innerhalb der Basisverbindung Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py weiter vorhanden (Abb. 3.2).

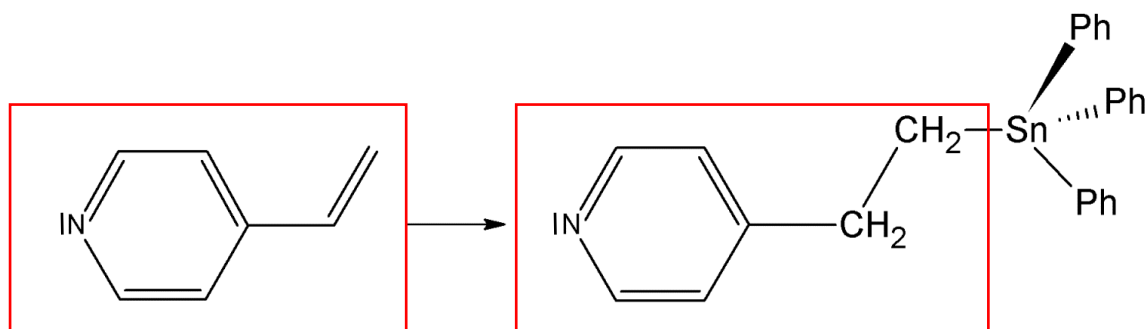


Abb. 3.2: Ethylenpyridinbaueinheit innerhalb der Basisverbindung Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

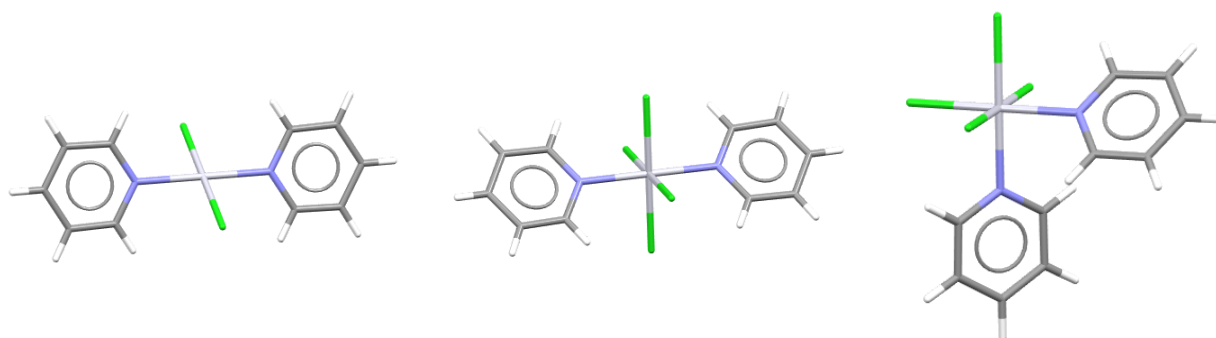
Damit stellt die Basisverbindung **1** ebenso ein Pyridinderivat mit sterisch ungehindertem Stickstoffatom dar und kann über die Funktionen des Pyridins beurteilt werden.

Pyridin, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, ist eine farblose, hygroskopische Flüssigkeit, die einen unangenehmen stechenden Geruch besitzt und leicht zu entzünden ist. Pyridin gehört zu den heterozyklischen Stammverbindungen und ist das einfachste Azin, das aus einem Sechseck mit fünf Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom besteht. Das Stickstoffatom im Pyridinring mit seinem freien Elektronenpaar kann das vollbesetzte Orbital zur Ausbildung einer koordinativen Bindung nutzen. Über ein unbesetztes Orbital einer Lewis-Säure kann diese dative Bindung begründet werden, im Säure-Base-Konzept nach *Lewis* stellt das Pyridin über die Funktion des Stickstoffatoms daher eine Lewis-Base dar (Abb. 3.1).

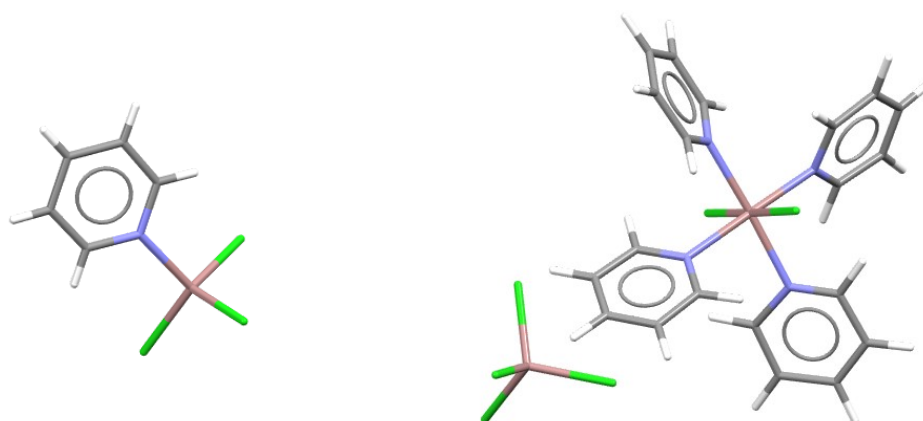


**Abb. 3.3:** Lewis-Base-Funktion des Stickstoffatoms im Pyridinmolekül

Diese Lewis-Base-Funktion des Pyridins ermöglicht eine Vielzahl von Komplexen mit Metallen [99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106], in der Literatur sind entsprechende Strukturen mit d-Block- und Hauptgruppenmetallen bekannt. Das Übergangsmetall Platin (Abb. 3.4) bildet beispielsweise zweiwertige Chloridopyridinkomplexe in denen Platin tetraedrisch koordiniert, [PtCl<sub>2</sub>py<sub>2</sub>] [107], oder auch vierwertige, die oktaedrisch koordiniert sind, [PtCl<sub>4</sub>py<sub>2</sub>]. Für letztere sind jeweils *trans*-ständige [108] und *cis*-ständige [108, 109] Dispositionen bekannt. Vom Hauptgruppenmetall Gallium (Abb. 3.5) sind demgegenüber nur Strukturen von Chloridopyridinkomplexen der Oxidationsstufe III mit tetraedrischer [GaCl<sub>3</sub>py] [110] bzw. gemischtvalenter oktaedrisch-tetraedrischer Koordination [Ga<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>py<sub>4</sub>][Ga<sup>IV</sup>Cl<sub>4</sub>] [111] bekannt.



**Abb. 3.4:** Strukturen der Pyridin-Komplexe [PtCl<sub>2</sub>py<sub>2</sub>] (links) [107], *trans*-[PtCl<sub>4</sub>py<sub>2</sub>] (Mitte) [108] und *cis*-[PtCl<sub>4</sub>py<sub>2</sub>] (rechts) [109]



**Abb. 3.5:** Strukturen der Pyridin-Komplexe [GaCl<sub>3</sub>py] (links) [110] und [GaCl<sub>2</sub>py<sub>4</sub>][GaCl<sub>4</sub>] (rechts) [111]

Gleiche Elemente bilden ebenso Komplexe mit Pyridinderivaten wie beispielsweise der tetraedrische Trichlorido-3,5-bis-(4-methylpyridin-κN)-komplex des Galliums, [GaCl<sub>3</sub>(Mepy)<sub>2</sub>] [112], oder die

quadratisch-planaren *cis*- und *trans*-Dichlorido-bis-(4-methylpyridin-κN)-komplexe des Platins, [PtCl<sub>2</sub>(Mepy)<sub>2</sub>] [113, 114] (Abb. 3.6).



**Abb. 3.6:** Struktur der Komplexe [GaCl<sub>3</sub>(Mepy)<sub>2</sub>] (links) [112] und *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Mepy)<sub>2</sub>] (rechts) [114]

Über das als Lewis-Base fungierende Stickstoffatom im Pyridinderivat-Molekül **1** konnten entsprechende Komplexe mit Übergangsmetallen, Triorganozinnchloriden und Diorganozinnchloriden synthetisiert werden, in denen die Ethylenpyridineinheit aus **1** den organischen Spacer als Verbindung zwischen metallischem Zinn- und dem Übergangsmetallatom (Heteromultimetallsystem) bzw. dem zweiten Zinnatom (Homomultimetallsystem) darstellt. In der strukturellen Betrachtung soll im Wesentlichen auf folgende Aspekte eingegangen werden:

- i) auf die Zinnkoordinationen, um die Erkenntnisse der Strukturparameter am Zinnatom zu erweitern
- ii) auf die Ethylenbrücke inkl. Konformationen, um die bisherigen Erkenntnisse zu ver- oder falsifizieren
- iii) auf die Verzerrung des Pyridinrestes in Hinblick auf den Stickstoffbindungswinkel.

### 3.1. mit Übergangsmetallchloriden

Die Übergangsmetalle besitzen eine hohe Affinität mit Pyridinliganden Komplexe zu bilden, was sich an der erheblichen Anzahl bekannter Strukturen von Übergangsmetallpyridinkomplexen zeigt [115] (Tab. 3.1). Betrachtet man lediglich Komplexe mit maximal einfachen Gegenionen und weiteren Liganden L des Typs L = Hal, O, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NCS, NCSe, N, H<sub>2</sub>O, OH, BH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub> und NCO kommt man bereits auf eine beträchtliche Anzahl an Komplextypen, die für die Übergangsmetalle bekannt sind und sich nach Koordinationszahlen und des Vorliegens von Gegenionen (A – Anion; K - Kation), die ebenso komplex aufgebaut sein können, bzw. Kristallwasser (H<sub>2</sub>O) unterscheiden.

**Tab. 3.1:** Bekannte Komplextypen der Übergangsmetallpyridinkomplexe [115]

Koordination	Komplextyp und Zusammensetzungen	
KZ = 2	II	[Mpy <sub>2</sub> ] · nA
KZ = 3	III	[ML <sub>2</sub> py]
KZ = 4	IVa	[Mpy <sub>4</sub> ] · nA
	IVb	[MLpy <sub>3</sub> ]

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

	<b>IVc</b>	[ML <sub>2</sub> py <sub>2</sub> ]			[ML <sub>2</sub> py <sub>2</sub> ] · nA · mH <sub>2</sub> O
	<b>IVd</b>	[ML <sub>2</sub> py <sub>2</sub> ][ML <sub>3</sub> py][ML <sub>4</sub> ]			
<b>KZ = 5</b>	<b>Va</b>	[ML <sub>2</sub> py <sub>3</sub> ]			
	<b>Vb</b>	[ML <sub>3</sub> py <sub>2</sub> ]			
<b>KZ = 6</b>	<b>VIa</b>	[ML <sub>2</sub> py <sub>4</sub> ]	[ML <sub>2</sub> py <sub>4</sub> ] · nA	[ML <sub>2</sub> py <sub>4</sub> ] · mH <sub>2</sub> O	[ML <sub>2</sub> py <sub>4</sub> ] · nA · mH <sub>2</sub> O
	<b>VIb</b>	[ML <sub>3</sub> py <sub>3</sub> ]			
	<b>VIc</b>	[ML <sub>4</sub> py <sub>2</sub> ]	[ML <sub>4</sub> py <sub>2</sub> ]		aK[ML <sub>4</sub> py <sub>2</sub> ] · n H <sub>2</sub> O
	<b>VI d</b>				[ML <sub>5</sub> py] nA · mH <sub>2</sub> O
	<b>VIe</b>	[ML <sub>2</sub> py <sub>4</sub> ][ML <sub>4</sub> py <sub>2</sub> ]			
	<b>VI f</b>	[ML <sub>2</sub> py <sub>4</sub> ][ML <sub>5</sub> py]			
<b>KZ = 7</b>	<b>VIIa</b>		[ML <sub>2</sub> py <sub>5</sub> ] · nA		
	<b>VIIb</b>	[ML <sub>5</sub> py <sub>2</sub> ]			
	<b>VIIc</b>	[ML <sub>6</sub> py]			
<b>KZ = 8</b>	<b>VIII</b>	[ML <sub>6</sub> py <sub>2</sub> ]			
<b>KZ = 6/4</b>	<b>VI-IV</b>	[ML <sub>2</sub> py <sub>4</sub> ][ML <sub>3</sub> py]			
<b>KZ = 8/6</b>	<b>VIII-VI</b>	[ML <sub>4</sub> py <sub>2</sub> ][ML <sub>6</sub> ]			

Nur für die Übergangsmetalle Sc, Ag und Hf sind keinerlei Strukturen von Pyridinkomplexen bekannt [115], alle anderen bilden mindestens einen der aufgelisteten Komplexypen (Tab. 3.1) aus.

**Tab. 3.2:** Vorkommende Strukturen der Pyridin-Komplexypen der jeweiligen Übergangsmetalle [115]

Übergangsmetalle der 4. Periode				
Sc	Ti	V	Cr	Mn
-	<b>VIb, VIc</b> L = Cl [116]	<b>Vb, VIa, VIb,</b>	<b>Vb, VIb, VIc,</b>	<b>Va, VIa, VIb, VI f,</b>
Fe	Co	Ni	Cu	Zn
<b>VIa</b>	<b>IVc, VIa, VI-IV</b>	<b>II, III, IVa, IVc, VIa</b>	<b>IVa, IVb, IVc</b>	<b>IVc</b>
Übergangsmetalle der 5. Periode				
Y	Zr	Nb	Mo	Tc
<b>VIb</b>	<b>VIc</b>	<b>VIa, VIII-VI</b>	<b>VIb, VIc, VIe</b>	<b>VIa</b>
Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
<b>VIa, VIb, VI d,</b>	<b>VIa, VIb,</b>	<b>IVa, IVc</b>	-	<b>IVc</b>
Übergangsmetalle der 6. Periode				
Lu	Hf	Ta	W	Re
<b>VIIb</b>	-	<b>VIb, VIc, VIII-IV</b>	<b>VIIc, VIc, VIIb, VIII</b>	<b>VIa, VIb, VIc,</b>
Os	Ir	Pt	Au	Hg
<b>VIa, VIb</b>	<b>VIa</b>	<b>IVa, IVc</b>	<b>IVc, IVd</b>	<b>IVc</b>

In Bezug auf **1** beschränkten sich die Untersuchungen auf die Dichloride von Cobalt, Nickel und Zink, von denen bereits Poller berichtet, dass sie Komplexe bilden. Zwar sind die resultierenden Verbindungen von Poller mittels Elementaranalyse und IR-Spektroskopie bereits hinreichend charakterisiert worden,

jedoch ergaben sich (i) hinsichtlich der IR-Spektren einige Unklarheiten bzgl. der  $\nu_{as/s}(\text{Sn-Ph})$ , die Poller und andere [34, 117, 118] zwischen 270-254/242  $\text{cm}^{-1}$  ansiedeln während die  $\nu_{as}(\text{Sn-Ph})$  bei Kriegsmann et al. [119, 120] und zunächst Srivastava [121] im Bereich um 450  $\text{cm}^{-1}$  zu finden sind, und (ii) die Strukturen der Komplexe bisher nicht bestimmt wurden.

### Komplexstöchiometrien und mögliche Koordinationen $\text{MX}_2 \cdot n \text{LB}$ mit $\text{LB} = \underline{1}$

Cobalt und Nickel sind im zweiwertigen Zustand für ihre sehr große Zahl an klassischen Komplexen mit einer Vielfalt an realisierten Koordinationsgeometrien bekannt [47]. Beiderseits wird besonders häufig von 1 : 6 Stöchiometrien und entsprechend oktaedrischen Komplexen berichtet, wie bspw.  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [122] oder  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [123]. Cobaltkomplexe besitzen zudem häufiger eine 1 : 4 Stöchiometrie und sind tetraedrisch koordiniert, z.B. der bläuliche Komplex  $[\text{CoCl}_2\text{py}_2]$  [124], unter besonderen Bedingungen (z.B. starke Donatoren wie  $\text{CN}^-$  oder mehrzähligen Liganden) bilden sich seltener auch 1 : 5 oder 1 : 4 Stöchiometrien mit quadratisch-pyramidaler bzw. quadratisch-planarer Koordination [47]. Eine 1 : 5 Stöchiometrie wird hingegen häufiger bei Nickelkomplexen mit quadratisch-pyramidaler und bei mehrzähligen Liganden auch trigonal-bipyramidaler Koordination gefunden, wie bspw.  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  [125], seltener hingegen tetraedrische oder quadratisch-planare 1 : 4-Komplexe [47]. Poller & Toley [34] verweisen für  $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  nicht auf die Möglichkeit verschiedener Komplexzusammensetzungen oder unterschiedlicher Syntheseveruche mit diesen Übergangsmetallchloriden. Unsere experimentellen Befunde zeigen allerdings, dass in Bezug auf 1 lediglich oktaedrische Komplexe der Stöchiometrie  $\text{MX}_2 \cdot 4 \text{LB}$ , hier mit  $\text{X} = \text{Cl}$ , gefunden werden.

### Oktaedrische $\text{MX}_2 \cdot 4 \text{LB}$ -Komplexe mit $\text{LB} = \underline{1}$

Nach Poller & Toley [34] sollen  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{NiCl}_2$  mit 1 Komplexe des Typs  $\text{MA}_4\text{B}_2$  im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 4 bilden. Geht man davon aus, dass es sich um oktaedrische und nicht um trigonal-prismatische Komplexe handelt, so sind für Komplexe der Zusammensetzung  $\text{MHal}_2 \cdot 4 \text{LB}$  zwei stereoisomere Anordnungen der Liganden um das Zentralatom möglich: eine in denen die Halogenatome *trans* und eine in denen die Halogenatome *cis* zueinander stehen (Abb. 3.7).

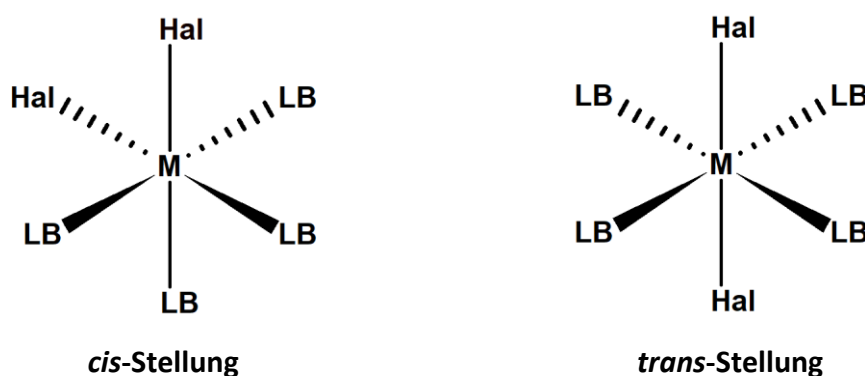


Abb. 3.7: Mögliche Stereoisomere bei oktaedrischen Komplexen der Zusammensetzung  $\text{MHal}_2 \cdot 4 \text{LB}$

**CoCl<sub>2</sub> · 4 1 & NiCl<sub>2</sub> · 4 1**

Die beiden Verbindungen CoCl<sub>2</sub> · 4 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4Py und NiCl<sub>2</sub> · 4 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4Py wurden hergestellt, indem eine heiße ethanolische Lösung von 1 mit einer heißen ethanolischen Lösung des betreffenden Metallhalogenids vermischt wird. Beim Abkühlen bzw. Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert 31a in Form von millimetergroßen meist dünnen, transparenten, blassblauen bis rosafarbenen Tafeln mit stark gekrümmten Kanten und meist unklarem Bruch, 31b in Form von transparenten flachen Nadeln aus (Abb. 3.8). Die Farbgebung steht damit in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Poller & Toley [34] (31a Smp. 150-152 °C [34]; 31b Smp. 184-185 °C unter Zersetzung [34]).



**Abb. 3.8:** Schematische Zeichnungen der für die Strukturbestimmung verwendeten Einkristalle von 31a (links) und 31b (rechts)

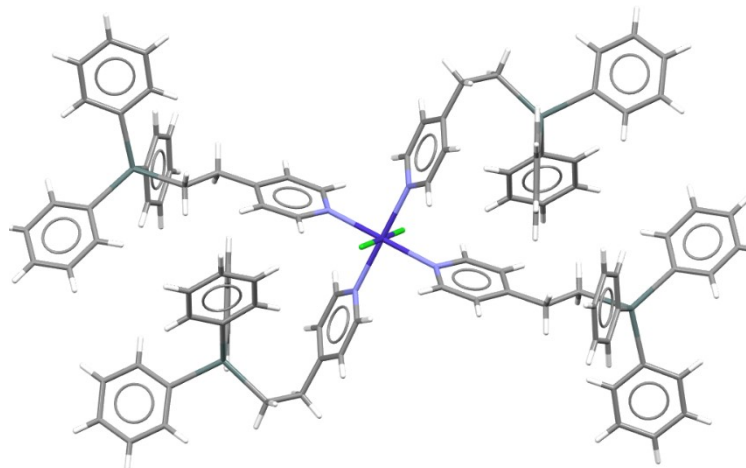
Beide Verbindungen sind isostrukturell (Tab. 3.3). Das Molekylvolumen (= Zellvolumen) ist im Falle der Nickelverbindung 31b etwas kleiner als bei der Kobaltverbindung 31a, da Nickel ( $r_{\text{Ni}} = 124$  ppm) in Bindungen einen etwas kleineren Metallatomradius als Kobalt ( $r_{\text{Co}} = 150$  ppm für Co<sup>II</sup>) hat [57].

**Tab. 3.3:** Kristalldaten von CoCl<sub>2</sub> · 4 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4Py und NiCl<sub>2</sub> · 4 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4Py im Vergleich

	<u>31a</u>	<u>31b</u>
Empirische Formel	C <sub>100</sub> H <sub>92</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>92</sub> Cl <sub>2</sub> NiN <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>
M [g/mol]	1954.36	1954.14
T [K]		100(2)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		P $\bar{1}$ (Nr. 2)
a =	9.6128(3) Å	9.6200(4) Å
b =	9.8572(3) Å	9.8609(4) Å
c =	23.9451(8) Å	23.8785(8) Å
$\alpha$ =	90.885(2)°	90.830(2)°
$\beta$ =	95.518(2)°	95.577(2)°
$\gamma$ =	108.334(2)°	108.398(2)°
V [Å <sup>3</sup> ]	2141.3(1)	2136.8(2)
Z, Z', d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1, 0.5, 1.516	1, 0.5, 1.519
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.452	1.481
F (000)	981	982
2 $\theta_{\text{max}}$		55.998°
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	178016 / 10324 / 9540	215760 / 10294 / 9293
R <sub>int</sub> / R <sub>sigma</sub>	0.0340 / 0.0127	0.0470 / 0.0164
Vollständigkeit	99.9 %	99.9 %
Daten / Restraints / Parameter	10324 / 0 / 510	10294 / 0 / 510
Goof	1.038	1.054
R(I > 2 $\sigma$ )	0.0167 / 0.0380	0.0200 / 0.0436
R <sub>all</sub>	0.0194 / 0.0391	0.0242 / 0.0450
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.418 / -0.295	0.528 / -0.368

Von Poller & Toley [34] wurde aus dem Vergleich mit den analogen Pyridin-Komplexen angenommen, dass die Übergangsmetallkomplexe eine *trans*-ständige Koordination der Chlorliganden um das zentrale

Metall (Abb. 3.9) aufweisen zumal im IR-Spektrum von **31b**, wie für eine solche Anordnung erwartet, nur eine M-Cl-Bande bei 228 cm<sup>-1</sup> beobachtet wurde, die beim vergleichbaren Pyridin-Komplex bei 246 cm<sup>-1</sup> liegt. Die später durchgeführte Einkristallröntgenstrukturanalyse vom verwandten Tetrakis(pyridin-κN)dichloridocobalt(II) bzw. -nickel(II)-Komplex [126] mit einer *trans*-Stellung der Chlorliganden untermauerte diese Vermutung.



**Abb. 3.9:** Von Poller & Toley erwartete Koordination um das Übergangsmetallzentralatom für die Komplexe **31**

### 3.1.a Dichlorido-tetrakis-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-cobalt(II), CoCl<sub>2</sub> · 4 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4Py, **31a**

Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von **1** mit Kobaltchlorid in Ethanol bei 60 °C. Ein sich mit der Zeit bildender Niederschlag wird abfiltriert und mit Tetrahydrofuran umkristallisiert. Beim langsamen Verdampfen bilden sich an der Luft dünne sowie einige dicke, wenige Millimeter große, transparente, meist rautenförmige, leicht bläulich bis rosafarbene Tafeln (Abb. 3.10).

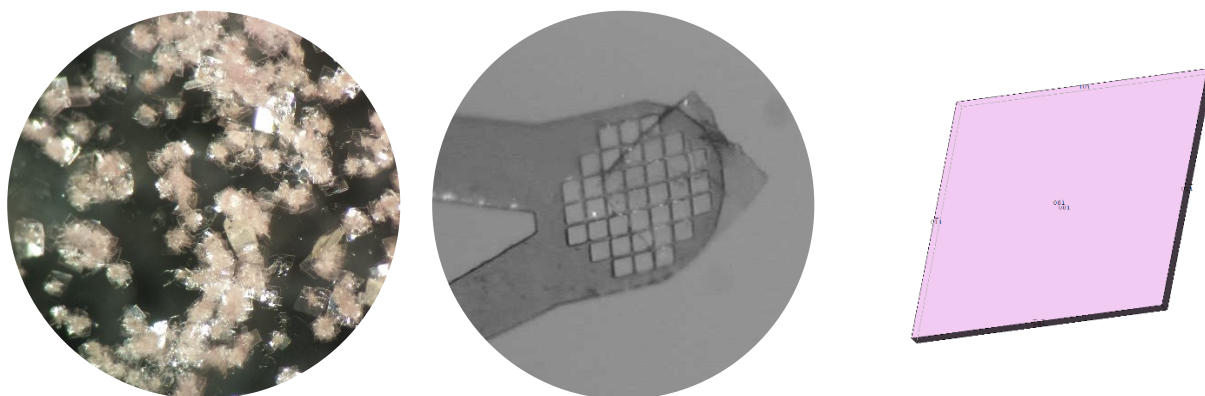
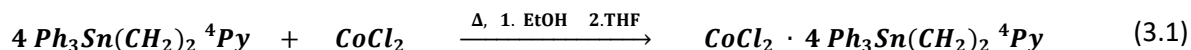


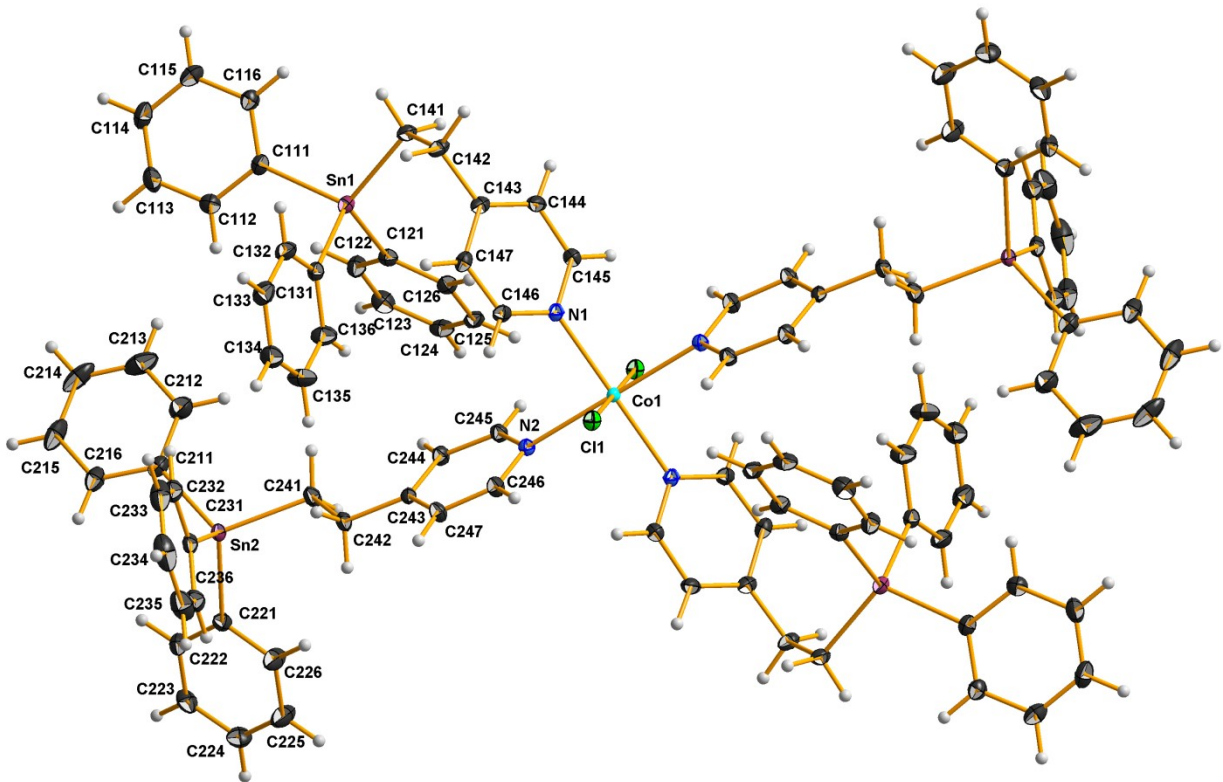
Abb. 3.10: Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von **31a**

Die Farbigkeit vieler Übergangsmetallionen und deren Komplexe, im Gegensatz zur Mehrzahl der Komplexe der Hauptgruppenmetalle, begründet sich im Zusammenhang von Farbe und Elektronen in den d-Orbitalen [127] und damit in den eingegangenen koordinativen Bindungen mit entsprechender Koordinationsgeometrie. Die beobachtete Farbigkeit des synthetisierten Komplexes reiht sich in die bekannten Farbigkeiten (rosa-, blau-, grün-, gelb-, rotviolett-Töne) der Kobaltverbindungen mit d<sup>7</sup>-Elektronenkonfiguration ein und gleicht hinsichtlich der Färbung dem verwandten blassrosafarbenem [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>-Komplex [47]. Über den Farbeindruck des verwandten CoCl<sub>2</sub> · 4 Py-Komplexes wird von Long & Clarke [126] nichts berichtet. Ein Farbeindruck ist bei Komplexen abhängig von der entsprechenden Ligandenfeldaufspaltung und der damit verbundenen Energie des Lichts zur Elektronenanregung zwischen den Energieniveaus des Ligandenfeldes und der zugehörigen Komplementärfarbe [127]. Der Kobaltkomplex des Typs MA<sub>4</sub>B<sub>2</sub> ist oktaedrisch von seinen Liganden umgeben. In der spektrochemischen Reihe stellen Chlorido- im Gegensatz zu Pyridinliganden, die eine mittelstarke Ligandenfeldaufspaltung hervorrufen, Liganden mit schwacher Ligandenfeldaufspaltung dar. Das zentrale Cobalt-II-Ion des Komplexes ruft ebenfalls eine schwache Ligandenfeldaufspaltung hervor, wodurch insgesamt bei Komplex **31a** von einem high-spin-Komplex auszugehen ist. An der sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>-Hybridisierung für die oktaedrische Koordinationsgeometrie sind die Orbitale der Hauptquantenzahl n = 3,4 beteiligt.

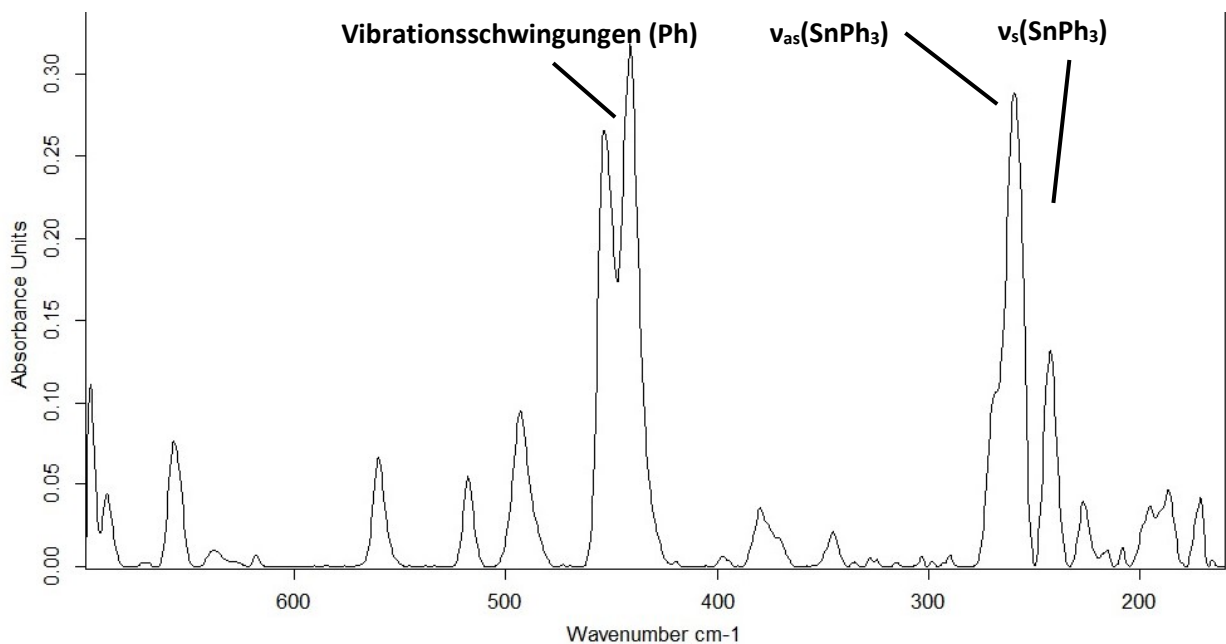
T = 100 K, triklin, P $\bar{1}$  (Nr. 2), a = 9.6128(3) Å, b = 9.8572(3) Å, c = 23.9451(8) Å, α = 90.885(2)°, β = 95.518(2)°, γ = 108.334(2)°, V = 2141.3(1) Å<sup>3</sup>, Z = 1, Z' = 0.5, d<sub>calc</sub> = 1.516 g/cm<sup>3</sup>, μ = 1.452 mm<sup>-1</sup>, 2θ<sub>max</sub> = 55.998°, Refl<sub>mess</sub> = 178016, Refl<sub>num</sub> = 10324, Refl<sub>beo</sub> = 9540, R<sub>int</sub> = 0.0340, R<sub>σ</sub> = 0.0127, 0 Restraints, 510 Parameter, GoF = 1.038, R<sub>(I>2σ)</sub> = 0.0167 / 0.0380, R<sub>all</sub> = 0.0194 / 0.0391, Δe = 0.418/-0.295 eÅ<sup>-3</sup>



Die Positionen der Chloratome sind *trans*-ständig zueinander (Abb. 3.11), womit sich die Vermutung von Poller & Toley bestätigt [34]. Damit zeigt sich auch, dass das mögliche *cis*-Diastereomer vermutlich aufgrund der topologischen Größe des Komplexliganden in beiden Fällen nicht realisiert wird. Die einzelnen Komplexe der Verbindung **31a** liegen in der kristallinen Packung gut isoliert voneinander vor und besitzen im Wesentlichen keinen intermolekularen Abstand von weniger als der Summe der van-der-Waals-Radien.



**Abb. 3.11:** Kugel-Stab-Modell des Komplexes CoCl<sub>2</sub> · 4 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py und Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit

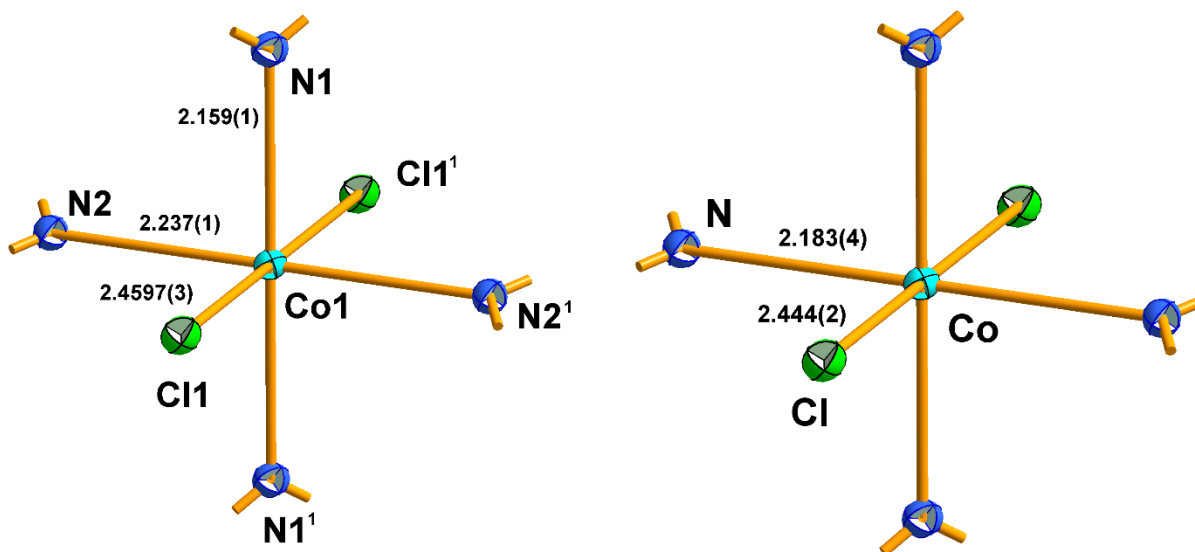


**Abb. 3.12:** Kommentiertes FIR-Spektrum von **31a**

Der Komplex (Abb. 3.11) besitzt als einziges Symmetrieelement ein Inversionszentrum an Position des Kobaltatoms und ist der Punktgruppe  $C_i$  zuzuordnen. Die asymmetrische Einheit besteht entsprechend aus einer halben Formeleinheit. Das FIR-Spektrum (Abb. 3.12) weist in Bezug auf die  $\nu_{as/s}(\text{Sn-Ph})$ -Fragestellung charakteristische Banden bei 453 bzw. 441  $\text{cm}^{-1}$  wie ebenso bei 259 bzw. 242  $\text{cm}^{-1}$  auf. In Übereinstimmung mit späteren Untersuchungen und Diskussionen zu der meist als Dublett auftretenden Banden um 445  $\text{cm}^{-1}$  konnten diese der Vibrationsschwingung im Phenylring zugeordnet werden, die um 225  $\text{cm}^{-1}$  der  $\nu_s(\text{SnPh}_3)$  [34, 117, 128].

### 3.1.a.1 Koordination des Kobaltatoms

Zur Verbindung **31a** mit seiner oktaedrischen Koordination des Kobaltatoms und *trans*-ständigen Liganden ist ein analog oktaedrischer Pyridinkomplex,  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{Py}$ -Komplex [126], mit *trans*-ständigen Liganden bekannt. Die Punktgruppe dieser Komplexverbindung wird von Long & Clarke [126] mit  $D_2$  angegeben, wohingegen in Verbindung **31a**  $C_i$ -Symmetrie vorliegt. Daher geben Long & Clarke nur einen Wert von 2.183(4) Å für die Co-N-Bindung zum Pyridin an. Die Bindungslängen in **31a** rahmen mit 2.159(1) und 2.237(1) Å diesen Wert ein, wobei der Mittelwert bei 2.198 Å liegt. Die Co-N-Bindungslängen liegen deutlich über dem von Allen [50] angegebenen Wert für eine Co-Py-Bindung mit 2.082(84) Å und trotz einer hohen Standardabweichung außerhalb dieser. Die Bindungen zwischen Kobalt und den Chloratomen weichen zwischen beiden Komplexen leicht voneinander ab [**31a**: 2.4597(3) Å;  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{Py}$ : 2.444(2) Å] (Abb. 3.12).



**Abb. 3.13:** Kugel-Stab-Modell der Koordination am Kobaltatom mit Angabe der Bindungslänge in **31a** (links) und  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{Py}$  (rechts) [126]; <sup>1</sup>Symmetrieoperator zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome:  $^1(-x+2; -y+2; -z+1)$ ;

Der Bindungswinkel zwischen den benachbarten Stickstoffatomen beträgt in der Verbindung **31a** 87.10(4)° bzw. 92.90(4)°, im Vergleich zum Pyridinkomplex mit 89.9(2)° bzw. 90.1(2)° liegen diese außerhalb der Standardabweichung und sind stärker von idealen 90° ausgelenkt. Der Winkel der gegenüberliegenden Stickstoffatome am Kobaltatom beträgt im Pyridinkomplex nur 178.7(2)°, was im Vergleich zu symmetriegerechten 180° in Verbindung **31a** mit Inversionszentrum an der Position des Kobaltatoms eine deutliche Abweichung darstellt. Der Winkel vom Chloratom zum benachbarten

Stickstoffatom N1 beträgt 90.66(3)° bzw. zum Stickstoffatom N2 88.46(3)°. Hiervon weicht der kleinere Bindungswinkel mit 89.4(1)° im vergleichbaren Pyridinkomplex signifikant ab und ist geringer von idealen 90° ausgelenkt.

### 3.1.a.2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküle und Komplexausdehnung

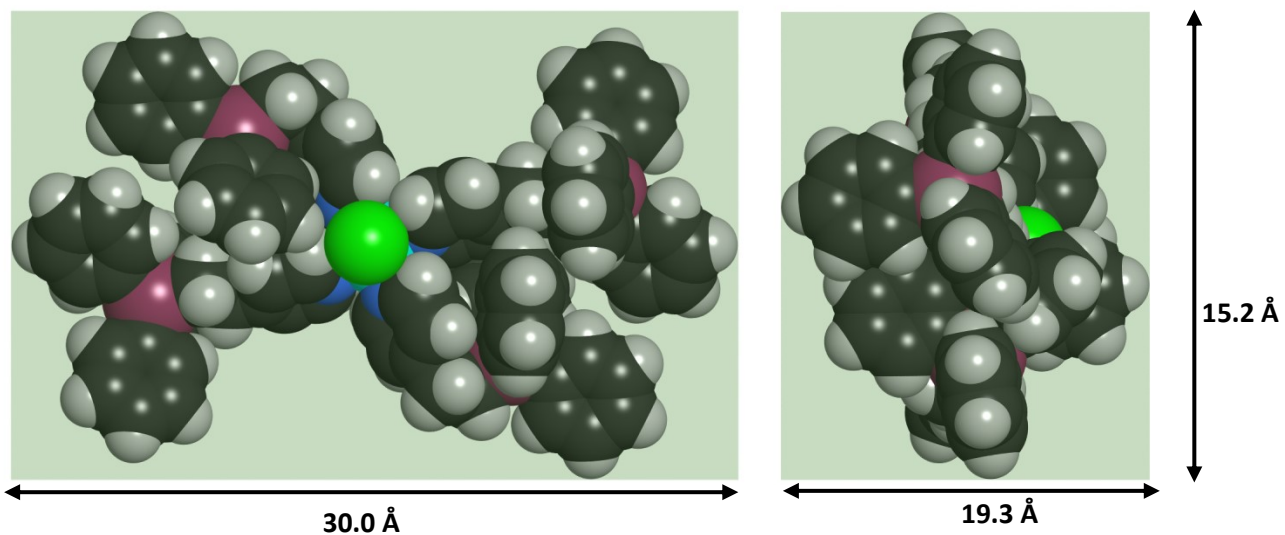
Die verschiedenen Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküle der asymmetrischen Einheit besitzen ähnliche Sn-Ph-Bindungslängen [Bandbreite Sn1: 2.142(1) – 2.151(2) Å; Sn2: 2.134(1) – 2.144(2) Å; Mittelwert Sn1: 2.147(6) Å; Sn2: 2.140(4) Å] wie Sn-CH<sub>2</sub>-Bindungslängen [2.155(1) bzw. 2.153(1) Å]. Die Sn-Ph-Bindungen um das Sn1-Atom liegen innerhalb der Standardabweichungsintervalle, jedoch etwas oberhalb des entsprechenden Kokristallisatvergleichswerts [2.141(4) Å]. Ein Vergleich zwischen diesem Wert aus **2** und dem Mittelwert der Sn-Ph-Bindungslängen um das Sn2-Atom ergibt nahezu keine Abweichung. Die Werte für die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindung aus den Molekülen der Kokristallisatstrukturen [2.150(1) Å] sind bei geringer Standardabweichung signifikant kürzer bei Abweichungen von 0.003 bzw. 0.005 Å.

Mit gemittelten 116.7(3)° [Einzelwerte: 116.4(1)° bzw. 116.9(1)°] besitzt die Verbindung **31a** einen gerade noch in den Standardabweichungsintervallen liegenden kleineren Stickstoffbindungswinkel im Vergleich zu den Kokristallisaten mit gemittelten 117.8(9)°. Die das Molekül des Komplexliganden, **1**, kennzeichnende konformative Beweglichkeit zeigt sich insbesondere hinsichtlich des betrachteten Konformationswinkels τ im Molekül 1 des Kobaltkomplexes mit 60.9° erstmals deutlich abweichend von den bisher eng eingegrenzten Vergleichswerten aus den Verbindungen **1** und **2** [Bandbreite: 167.2° - 179.6°, vgl. Kap. 1], wohingegen in Molekül 2 mit 174.9° ein ähnlicher Wert bestimmt wurde. Die Konformationswinkel κ der Ethylenpyridineinheit zeigen sich in den Molekülen 1 bzw. 2 der asymmetrischen Einheit mit 0.7° bzw. 4.8° divergent zu den Vergleichswerten aus **1** und **2** [Bandbreite in **1** und **2**: 49.5° - 80.4° bzw. 2.6° - 98.4°, vgl. Kap. 1].

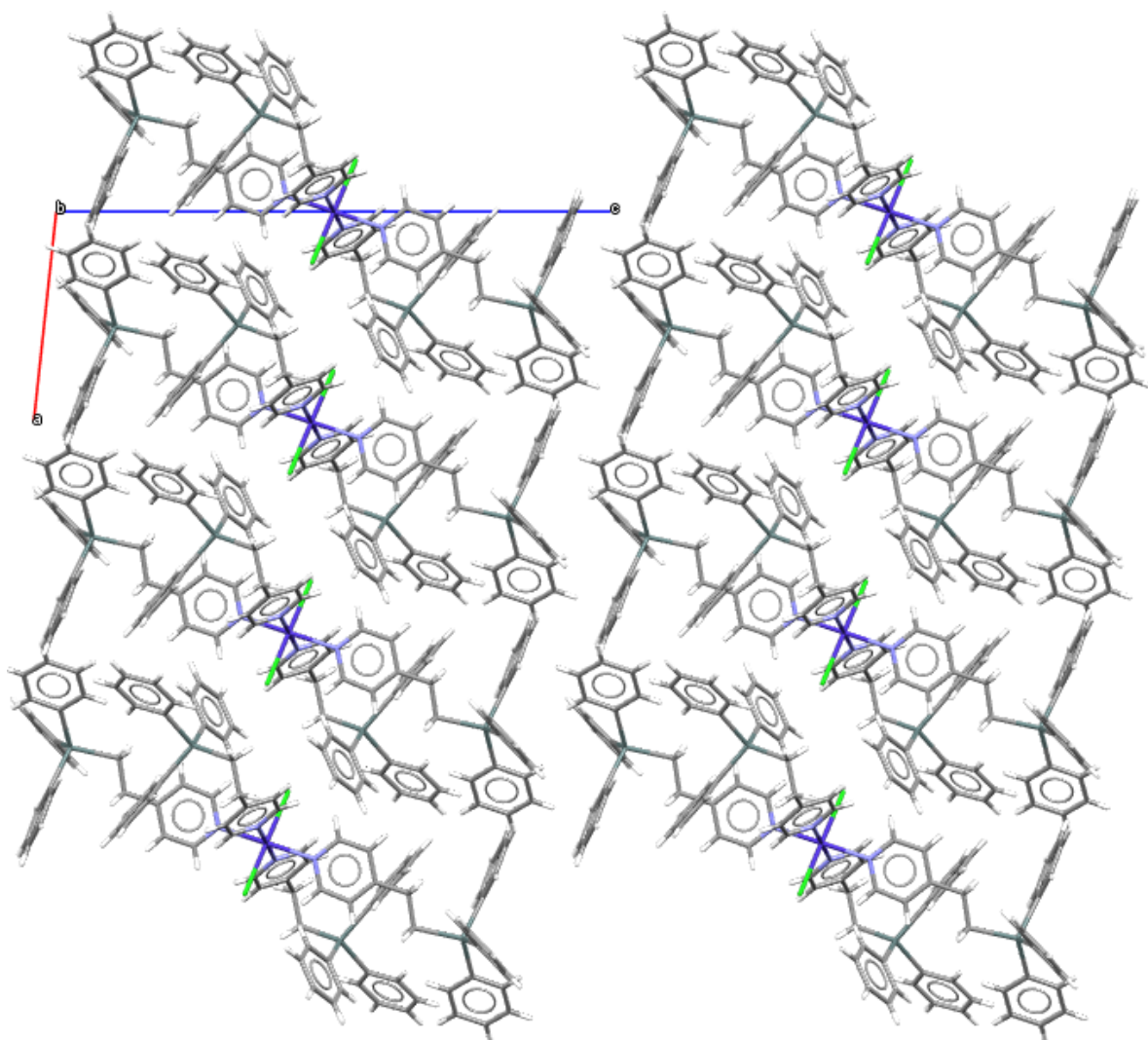
Betrachtet man die Abweichungen dieses Kobaltkomplexes im Vergleich zum strukturähnlichen CoCl<sub>2</sub> · 4 Py-Komplex [126] bzw. in Bezug auf die Ph<sub>3</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Komplexliganden der Verbindungen **1** und **2** sind zwei Unterschiede zentral:

- i) die hier ermittelte C<sub>i</sub>- im Vergleich zur D<sub>2</sub>-Symmetrie im vom Long & Clarke [126] bestimmten Co-Py-Komplex mit entsprechend stärkeren Auslenkungen der Bindungswinkel von idealen 90° bzw. 180° in **31a**
- ii) die abweichende Konformationsisomerie des Ph<sub>3</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Komplexliganden hinsichtlich der τ-Konformation mit 60.9°, was einer Abweichung von über 100° gegenüber bisherigen Werten entspricht

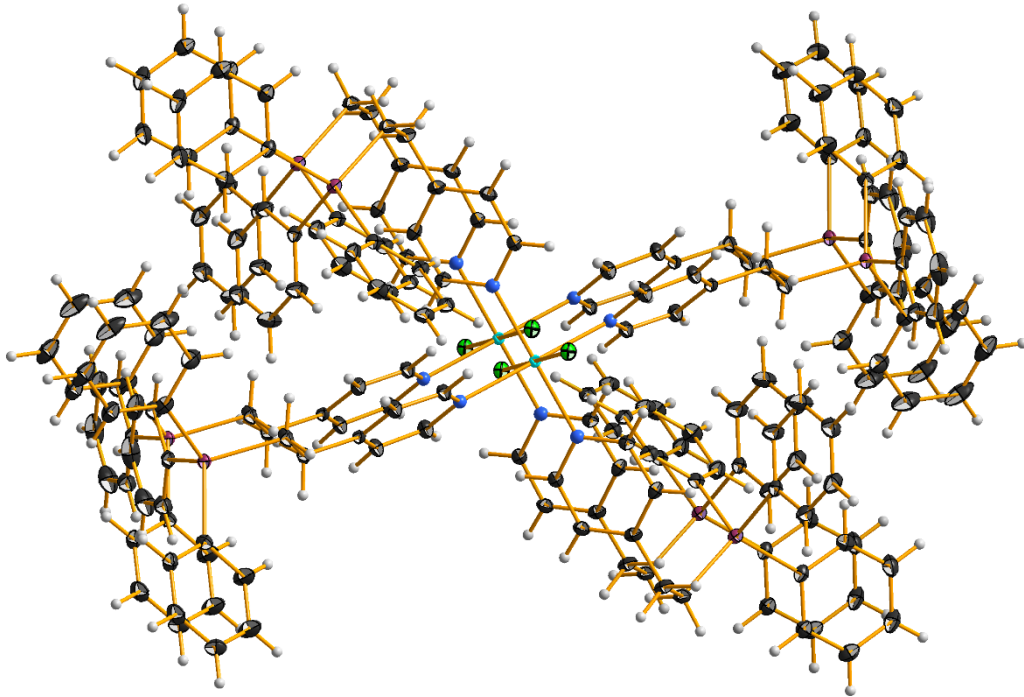
Beide Unterschiede lassen sich begründen mit der enormen topologischen Größe des Komplexes (Abb. 3.14), der mit den vier größeren Ph<sub>3</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Liganden eine Ausdehnung von 30.0 Å in ganzer Tiefe [Bandbreite bisheriger Ph<sub>3</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküle: 13.6 - 14.1 Å] erreicht (Abb. 3.14). Die dadurch entstehenden höheren sterischen Hinderungen bei Bildung der kristallinen Packung verhindern eine höhere D<sub>2</sub>-Symmetrie sowie die typische τ- und κ-Konformation.

Abb. 3.14: Dimensionen von **31a**

### 3.1.a.3 Wechselwirkungen und Packung

Abb. 3.15: Packung von **31a** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse

Die Komplexe der Verbindung **31a**, die außer über van-der-Waals-Kräfte nicht in Wechselwirkung treten, liegen entlang der kristallographischen a- (Abb. 3.16) und b-Achse (Abb. 3.15) kongruent hintereinander. In c-Richtung überlappen diese in Zwischenräumen mit benachbarten Komplexen.



**Abb. 3.16:** Perspektivische Darstellung zweier Komplexeinheiten von **31a** in Blickrichtung der kristallographischen a-Achse

### 3.1.b Dichloridotetra-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-nickel(II), NiCl<sub>2</sub> · 4 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4Py, **31b**

Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von **1** mit Nickelchlorid in Ethanol bei 60 °C. Ein sich nach wenigen Minuten bildender Niederschlag wird abfiltriert und mit Tetrahydrofuran umkristallisiert. Beim langsamen Verdampfen bilden sich an der Luft dünne sowie wenige dicke, wenige Millimeter große, meist rautenförmige, transparente Plättchen mit teils blass-grüner Färbung aus, die in ihrer Gesamtheit weißlich-grün wirken (Abb. 3.17).

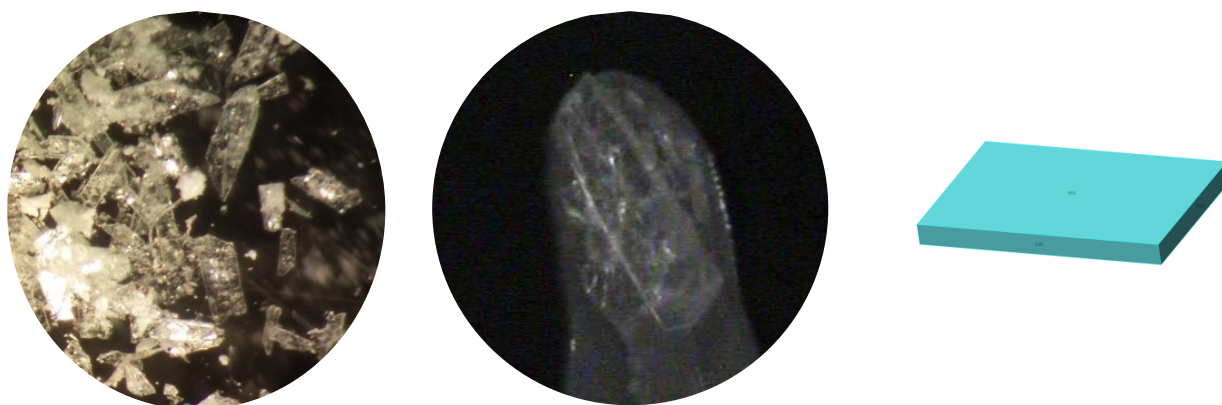
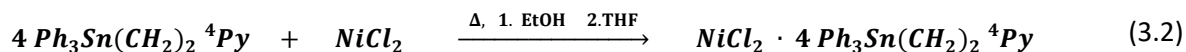


Abb. 3.17: Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von **31b**

Bei Verbindungen des zweiwertigen Nickels wird eine grünliche Färbung häufig beobachtet [47], wie beispielsweise beim high-spin-Komplex [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. Die d<sup>8</sup>-Elektronenkonfiguration dieser Verbindungstypen, zu denen auch **31b** zählt, bildet mit den Chlorido- und Pyridinderivat-Liganden, die eine schwache Ligandenfeldaufspaltung hervorrufen, wie im Kobaltkomplex wahrscheinlich einen high-spin-Komplex aus.

T = 100 K, triklin, P $\bar{1}$  (Nr. 2), a = 9.6200(4) Å, b = 9.8609(4) Å, c = 23.8785(8) Å, α = 90.830(2)°, β = 95.577(2)°, γ = 108.398(2)°, V = 2136.8(2) Å<sup>3</sup>, Z = 1, Z' = 0.5, d<sub>calc</sub> = 1.519 g/cm<sup>3</sup>, μ = 1.481 mm<sup>-1</sup>, 2θ<sub>max</sub> = 55.998°, Refl<sub>mess</sub> = 215760, Refl<sub>num</sub> = 10294, Refl<sub>beo</sub> = 9293, R<sub>int</sub> = 0.0470, R<sub>G</sub> = 0.0164, 0 Restraints, 510 Parameter, GooF = 1.054, R<sub>(I>2σ)</sub> = 0.0200 / 0.0436, R<sub>all</sub> = 0.0242 / 0.0450, Δe = 0.528/-0.368 eÅ<sup>-3</sup>

Da **31b** isostrukturell zum Cobaltkomplex ist, besitzen die Chloratome wiederum eine *trans*-ständige Position zueinander, womit sich die Vermutung von Poller & Toley bestätigt [34]. Damit zeigt sich auch, dass das mögliche *cis*-Diastereomer vermutlich aufgrund der topologischen Größe des Komplexliganden in beiden Fällen nicht realisiert wird. Die Komplexe von **31b** liegen in der kristallinen Packung gut isoliert voneinander vor und besitzen im Wesentlichen keinen intermolekularen Abstand von weniger als der Summe der van-der-Waals-Radien. Das Molekül besitzt als einziges Symmetrieelement an Position des Nickelatoms ein Inversionszentrum und ist der Punktgruppe C<sub>i</sub> zuzuordnen. Die asymmetrische Einheit besteht entsprechend aus einer halben Formeleinheit (Abb. 3.18).

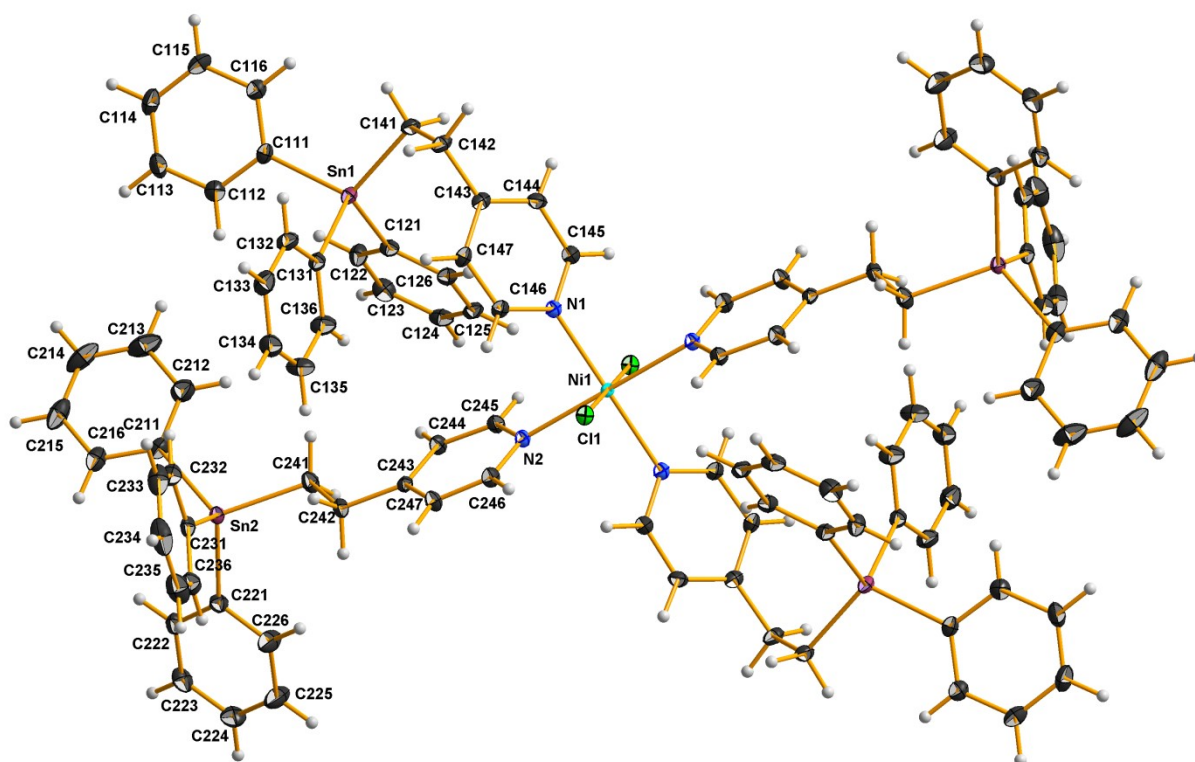


Abb. 3.18: Kugel-Stab-Modell des Komplexes **31b** und Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit

Das FIR-Spektrum (Abb. 3.19) weist in Bezug auf die  $\nu_{as/s}(\text{Sn-Ph})$ -Fragestellung charakteristische Banden bei 452 bzw. 441  $\text{cm}^{-1}$  wie ebenso bei 259 bzw. 243  $\text{cm}^{-1}$  auf. In Übereinstimmung mit späteren Untersuchungen und Diskussionen zu der meist als Dublett auftretenden Banden um 445  $\text{cm}^{-1}$  konnten diese der Vibrationsschwingung im Phenylring zugeordnet werden, die um 225  $\text{cm}^{-1}$  der  $\nu_s(\text{SnPh}_3)$  [34, 117, 128].

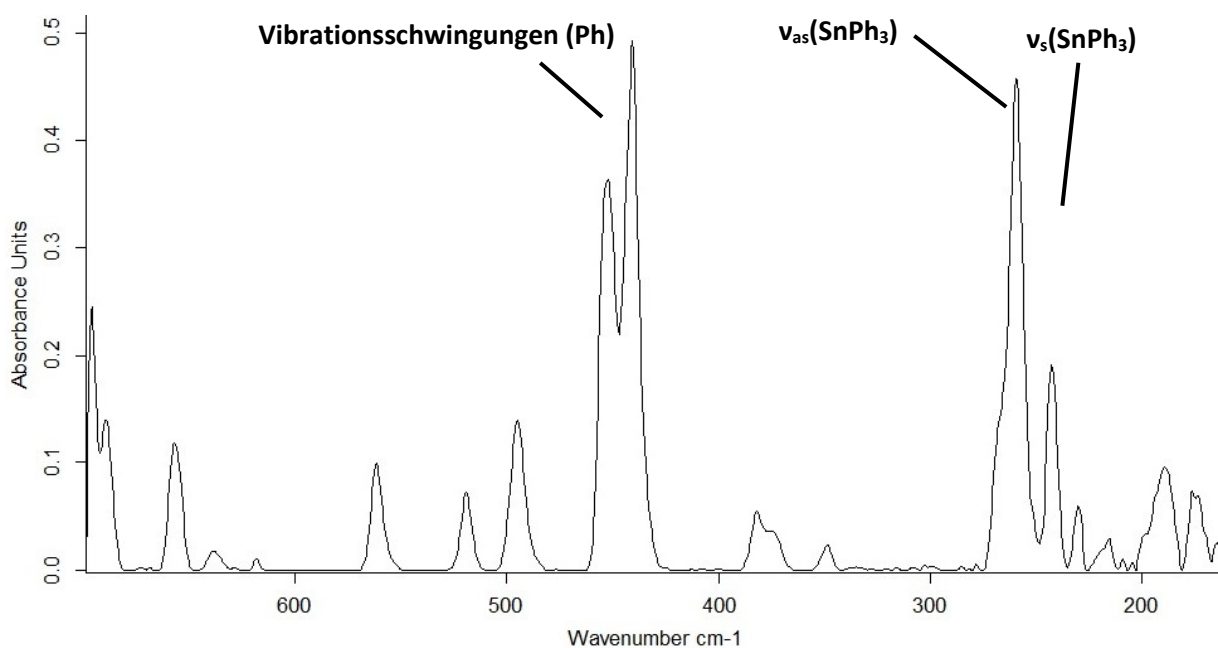
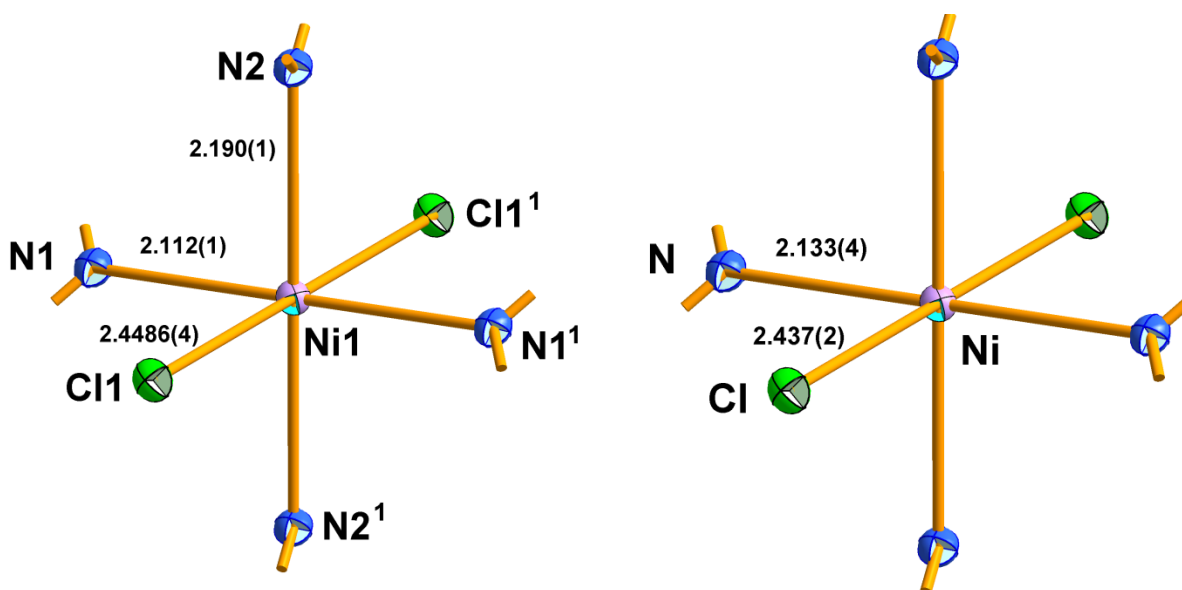


Abb. 3.19: Kommentiertes FIR-Spektrum von **31b**

### 3.1.b.1 Koordination des Nickelatoms

Die Nickelverbindung **31b** besitzt wie die isostrukturelle Kobaltkomplexverbindung einen vergleichbaren oktaedrischen Pyridinkomplex mit *trans*-ständigen Liganden, NiCl<sub>2</sub> · 4 Py-Komplex [126]. Die Punktgruppe D<sub>2</sub>, die für letztere Komplexverbindung von Long & Clarke [126] angegeben wird, steht der in dieser Verbindung **31b** vorliegenden C<sub>i</sub>-Symmetrie konträr. Entsprechend geben Long & Clarke nur einen Wert von 2.133(4) Å für die Ni-N-Bindung zum Pyridin an. Die Bindungslängen in **31b** rahmen mit 2.112(1) und 2.190(1) Å diesen Wert ein (Abb. 3.20). Die kürzer bestimmte Ni-N-Bindungslänge liegt nahezu exakt bei dem von Allen [50] angegebenen Wert für eine Ni-Py-Bindung mit 2.111(59) Å, trotz einer hohen Standardabweichung beim Wert von Allen liegt die zweite Ni-N-Bindungslänge außerhalb dieses Wertes. Die Bindungen zwischen Nickel und den Chloratomen weichen zwischen beiden Komplexen leicht voneinander ab [**31b**: 2.4486(4) Å; NiCl<sub>2</sub> · 4 Py: 2.437(2) Å].



**Abb. 3.20:** Kugel-Stab-Modell der Koordination am Nickelatom mit Angabe der Bindungslängen [Å] in **31b** (links) und NiCl<sub>2</sub> · 4 Py (rechts) [126]; <sup>1</sup>Symmetrieoperator zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome: <sup>1</sup>(-x+2; -y+2; -z+1);

Der Bindungswinkel zwischen den benachbarten Stickstoffatomen beträgt in der Verbindung **31b** 87.33(5)° bzw. 92.67(5)°, im Vergleichskomplex NiCl<sub>2</sub> · 4 Py [126] sind die Abweichungen von idealen 90° mit 89.7(2)° bzw. 90.3(2)° signifikant geringer. Der Winkel der gegenüberliegenden Stickstoffatome am Nickelatom beträgt im Pyridinkomplex bei fehlendem Inversionszentrum an der Position des Nickelatoms zum Vergleich nur 178.7(2)° im Gegensatz zu den symmetriegerechten 180° in Verbindung **31b**. Der Winkel vom Chloratom zu den benachbarten Stickstoffatomen beträgt 90.47(4)° (N1) bzw. 88.75(4)° (N2). Einer der entsprechenden Winkel im Pyridinkomplex mit 89.5(1)° weicht hiervon wiederum signifikant ab, wohingegen der zweite Winkel mit 90.5(1)° zum erstgenannten in **31b** innerhalb der Standardabweichungsintervalle liegt.



### 3.1.b.2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküle und Komplexausdehnung

Die verschiedenen Moleküle **1** der asymmetrischen Einheit besitzen entgegen der isostrukturellen Kobaltverbindung **31a** unterschiedliche Sn-Ph-Bindungslängen innerhalb des Moleküls **1**, welche eine relativ große Streuung aufweisen [Bandbreite Sn1: 2.125(2) – 2.150(2) Å; Sn2: 2.135(2) – 2.144(2) Å; Mittelwert Sn1: 2.14(1) Å; Sn2: 2.141(4) Å]. Die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindungslängen [2.156(2) bzw. 2.153(2) Å] liegen dagegen wieder innerhalb der Standardabweichungsintervalle dicht beieinander. Die Werte für die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindung aus den Molekülen der Kokristallisatstrukturen [2.150(1) Å] sind bei geringer Standardabweichung in einem Fall signifikant kürzer, im anderen Falle gerade noch innerhalb der Standardabweichungsintervalle. Die Werte aus dieser Verbindung **31b** sind damit ähnlicher zur isostrukturellen Kobaltstruktur **31a**. Mit der großen Standardabweichung der Sn-Ph-Bindungen um das Sn1-Atom unterscheiden sich diese im Vergleich zu den entsprechenden Kokristallisatvergleichswerten [2.141(4) Å] nicht signifikant, die Sn-Ph-Bindungen um das Atom Sn2 stimmen exakt mit den Vergleichswerten überein.

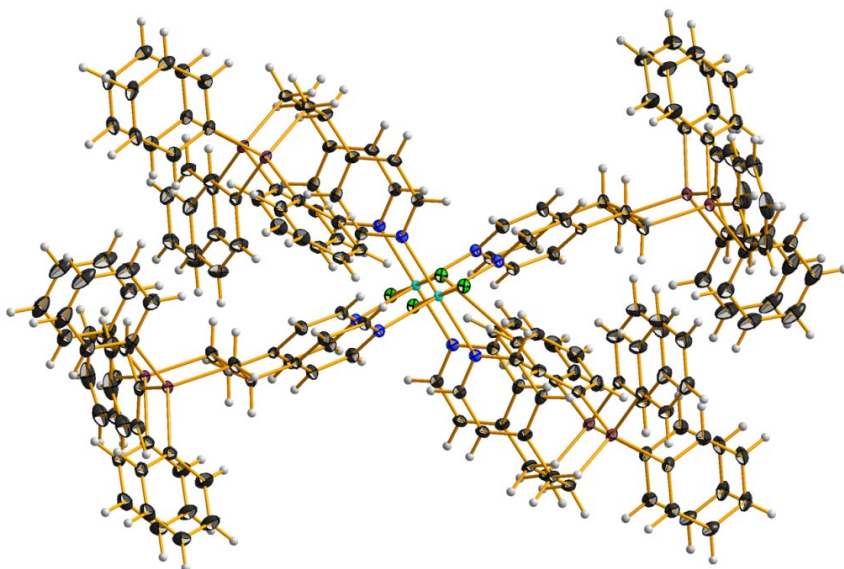
Mit gemittelten 116.3(3)° [Einzelwerte: 116.6(1)° bzw. 116.0(1)°] besitzt die Verbindung **31b** einen gerade nicht mehr in den Standardabweichungsintervallen liegenden kleineren Stickstoffbindungswinkel im Vergleich zu den Kokristallisaten mit gemittelten 117.8(9)°.

Der Konformationswinkel  $\tau$  im Molekül **1** des Komplexes mit hier 60.7° ist deutlich abweichend von den bisher eng eingegrenzten Vergleichswerten aus den Verbindungen **1** und **2** [Bandbreite: 167.2° - 179.6°, vgl. Kap. 1]. In Molekül **2** wurde mit 174.7° wieder ein ähnlicher Wert bestimmt. **31b** ist isostrukturell zu **31a** und die  $\tau$ -Konformation innerhalb der Moleküle des Komplexliganden, **1**, zeigen sich nahezu gleich. In der  $\kappa$ -Konformation trifft diese Aussage nur auf einen Wert zu. Die Konformationswinkel  $\kappa$  der Moleküle betragen 70.6° bzw. 5.2° und liegen damit in einem Fall innerhalb des Intervalls aus den Vergleichswerten [Bandbreite in **1** und **2**: 49.5° - 80.4° bzw. 2.6° - 98.4°, vgl. Kap. 1] und im anderen Fall ähnlich zu **31a** [0.7° bzw. 4.8°].

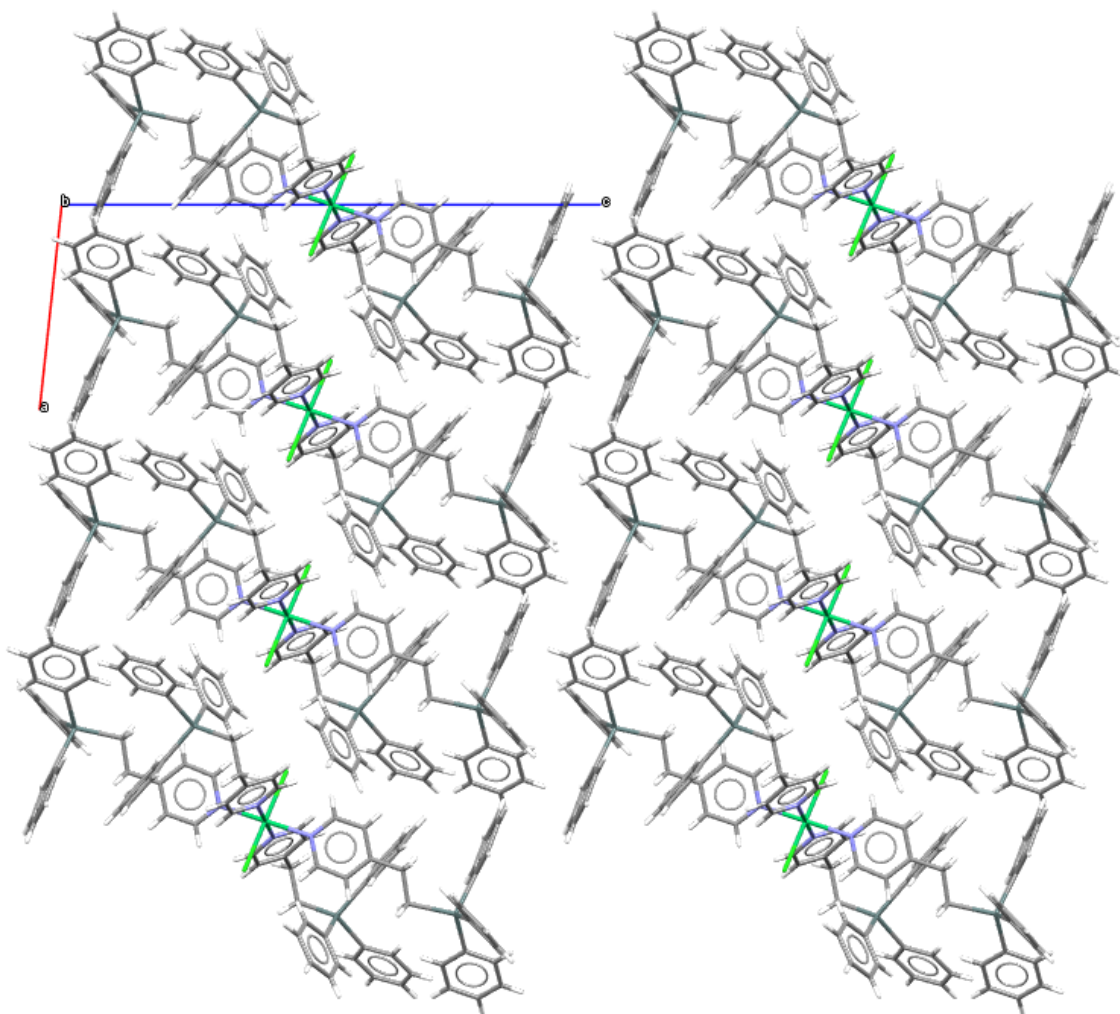
Die enorme topologische Größe des Komplexes in vergleichbaren Dimensionen zur isostrukturellen Kobaltverbindung erklärt wiederum die beobachteten zentralen Unterschiede der Ph<sub>3</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Komplexliganden im Vergleich zu den Verbindungen **1** und **2**, die sich in den unterschiedlichen Symmetrien zwischen dem Komplex **31b** bzw. des Ni-Py-Komplexes von Long & Clarke [126] und den Abweichungen in den Konformationsisomeren zeigen. Die dadurch entstehenden höheren sterischen Hinderungen bei Bildung der kristallinen Packung verhindern eine höhere D<sub>2</sub>-Symmetrie sowie die typische  $\tau$ -Konformation.

### 3.1.b.3 Wechselwirkungen und Packung

Da **31b** und **31a** isostrukturell zueinander sind werden analoge Packungen ausgebildet. Die Komplexe, die außer über van-der-Waals-Kräfte nicht in Wechselwirkung treten, lagern sich wiederum entlang der kristallographischen a- (Abb. 3.21) und b-Achse (Abb. 3.22) kongruent hintereinander. In b-Richtung bilden sich dabei schichtförmige Anordnungen, zwischen denen keinerlei Überlappung vorliegt.



**Abb. 3.21:** Perspektivische Darstellung zweier Komplexeinheiten **31b** in Blickrichtung der kristallographischen a-Achse



**Abb. 3.22:** Packung **31b** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse

### 3.2 mit Triorganozinnchloriden

Von Triorganozinnhalogeniden und -pseudohalogeniden ist lediglich eine leicht überschaubare Anzahl von strukturell bestimmten Pyridin- bzw. Pyridinderivatkomplexen bekannt [115]. Die einzigen Komplexe mit unsubstituiertem Pyridin bilden Me<sub>3</sub>SnCl · Py [129] und CH<sub>2</sub>(ClMe<sub>2</sub>Sn)<sub>2</sub> · Py [130], der einzig bekannte 4-Vinylpyridinkomplex ist Ph<sub>3</sub>SnCl · 4-ViPy [131] und wurde im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert. In Bezug auf **1** ist lediglich der Komplex Ph<sub>3</sub>SnCl · **1** von Poller & Toley beschrieben [34], für den es außer eine Elementaranalyse allerdings keinen Nachweis gibt und über ein anderes als das hier verwendete Lösungsmittel Chloroform synthetisiert wurde. Strukturen von Komplexen mit Triorganozinnhalogeniden sind nicht bekannt.

Die bekannten Pyridinkomplexe der Triorganozinnhalogenide liegen in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1 vor. Da vierwertige Zinnatome kein freies Elektronenpaar besitzen und damit eine *pseudo*-oktaedrische Koordination unter sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>-Hybridisierung, die bei einem freien Elektronenpaar zu einer quadratisch-pyramidalen Realstruktur führt, auszuschließen ist, bilden sich trigonal-bipyramidale Anordnungen (sp<sup>3</sup>d-Hybridisierung). Für **1** als Lewis-Base-Komplexligand beschränken sich die Untersuchungen auf die Triorganozinnchloride, R<sub>3</sub>SnCl, mit R = Me, Ph, wobei 4-Vinylpyridin als Lewis-Base-Komplexligand in Bezug auf Ph<sub>3</sub>SnCl als Lewis-Säure hinzukommt.

#### Trigonal-bipyramidale R<sub>3</sub>SnCl · LB-Komplexe mit LB = **1**, 4-ViPy

Unter der Annahme des Ausbleibens freier Elektronenpaare am Zinnatom bilden R<sub>3</sub>SnCl mit **1** bzw. 4-ViPy trigonal-bipyramidale Komplexe des Typs MA<sub>3</sub>BC im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1. Für Komplexe dieser Zusammensetzung sind vier stereoisomere Anordnungen der Liganden um das zentrale Zinnatom möglich (Abb. 3.23):

- Die organischen Reste besetzen äquatoriale Positionen, Chlor und Lewis-Base sind *trans*-ständig zueinander und besetzen die axialen Positionen.
- Die Lewis-Base besetzt mit zwei organischen Resten die äquatorialen Positionen, Chlor und ein organischer Rest sind *trans*-ständig zueinander und besetzen die axialen Positionen.
- Das Chlor besetzt mit zwei organischen Resten die äquatorialen Positionen, der Komplexligand und ein organischer Rest sind *trans*-ständig zueinander und besetzen die axialen Positionen.
- Der Komplexligand besetzt mit dem Chlor und einem organischen Rest die äquatorialen Positionen, zwei organische Reste sind *trans*-ständig zueinander und besetzen die axialen Positionen.

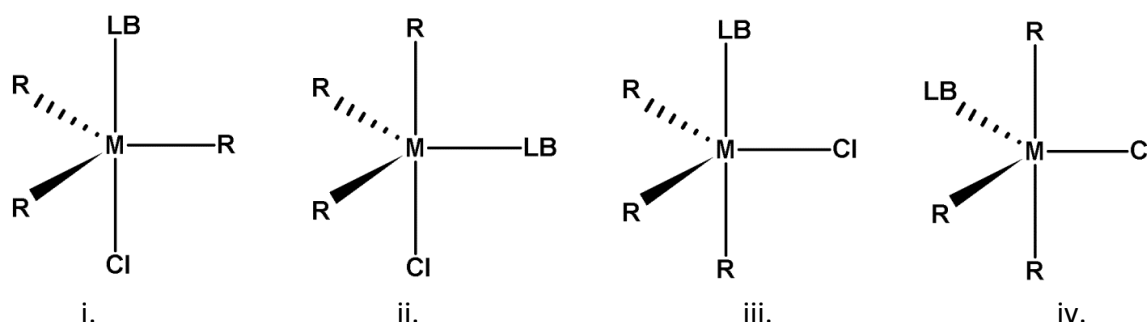
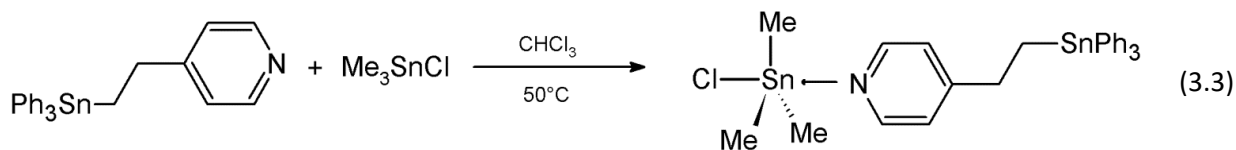


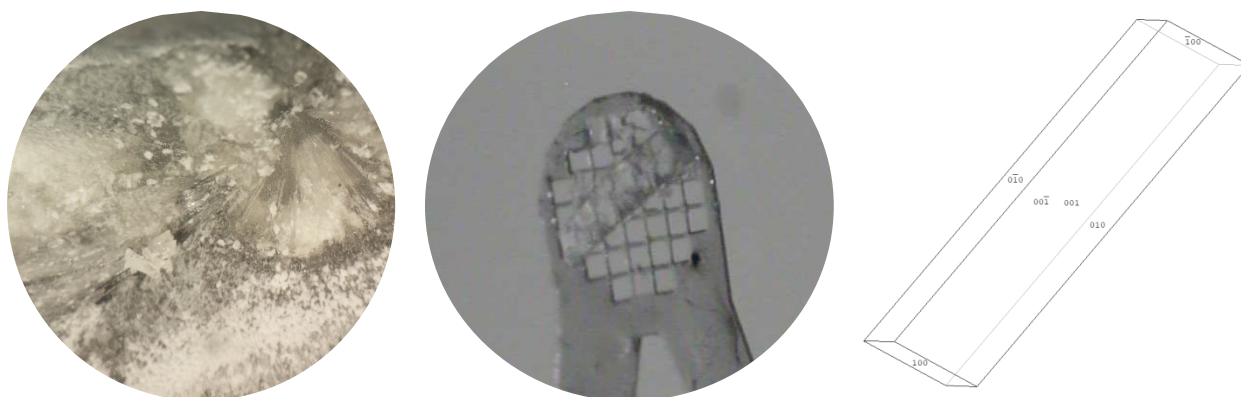
Abb. 3.23: Mögliche Stereoisomere bei trigonal-bipyramidalen Komplexen der Zusammensetzung R<sub>3</sub>SnCl · LB

In unterschiedlichen Synthesevarianten konnten die 1 : 1-Komplexe R<sub>3</sub>SnCl · 1 mit R = Me, Ph sowie der Komplex Ph<sub>3</sub>SnCl · 4-ViPy hergestellt werden. Hinzu kommt ein beobachteter Mischkristall der Zusammensetzung Ph<sub>3</sub>SnBr<sub>n</sub>Cl<sub>1-n</sub> · 1. Nach Verdampfen des jeweils verwendeten Lösungsmittels bilden sich Kristalle unterschiedlicher Form und Größe in übereinstimmenden weißlich-transparenten Farbeindrücken der Reaktionsansätze. Im Gegensatz zur Farbigkeit vieler Übergangsmetallkomplexe sind farblose Hauptgruppenmetallkomplexe die Regel, da die d-Orbitale dieser Komplexe vollständig gefüllt sind und keine entsprechenden diskreten Elektronenübergänge im sichtbaren Spektrum von Seiten des Metalls möglich sind.

### 3.2.a Chloridotrimethyl-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin-κN]-zinn(IV), Me<sub>3</sub>SnCl · Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py, **32a**



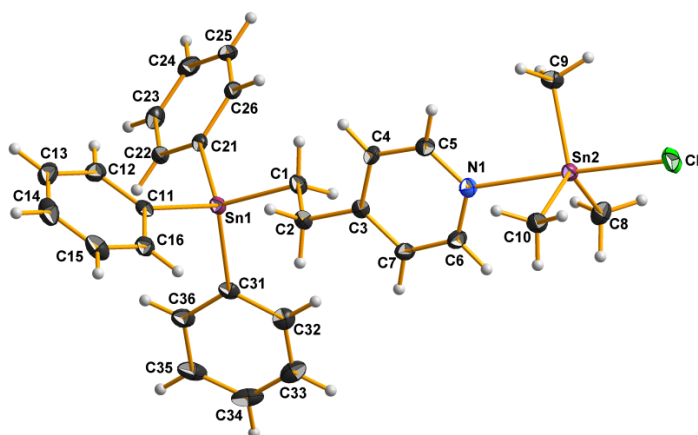
Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von **1** mit Trimethylzinnchlorid in Lösungsmitteln wie Chloroform oder Ethanol bei 50 °C. Die Verwendung des apolaren Lösungsmittels Chloroform verhindert im Gegensatz zur Verwendung von Ethanol das Lösen von Wassermolekülen aus der Luft und die Bildung von **2m** (vgl. Kap. 2.m). Nach Verdampfen des jeweiligen Lösungsmittels liegen zahlreiche farblose, transparente, relativ dicke, bis maximal einen Millimeter lange Stäbchen der Verbindung meist unter einer kristallinen Schicht, in der Lösungsmittelreste eingeschlossen sind, isoliert vor (Abb. 3.24).



**Abb. 3.24:** Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von **32a**

$T = 100 \text{ K}$ , triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 7.3847(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.7099(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.6218(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 92.405(2)^\circ$ ,  $\beta = 95.473(2)^\circ$ ,  $\gamma = 104.869(2)^\circ$ ,  $V = 1350.4(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $Z' = 1$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.612 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 1.964 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55.990^\circ$ ,  $\text{Refl}_{\text{mess}} = 138688$ ,  $\text{Refl}_{\text{num}} = 6500$ ,  $\text{Refl}_{\text{beo}} = 5594$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0588$ ,  $R_\sigma = 0.0208$ , 0 Restraints, 297 Parameter,  $\text{GoF} = 1.020$ ,  $R_{(I > 2\sigma)} = 0.0183 / 0.0364$ ,  $R_{\text{all}} = 0.0254 / 0.0387$ ,  $\Delta e = 0.381 / -0.304 \text{ e\AA}^{-3}$

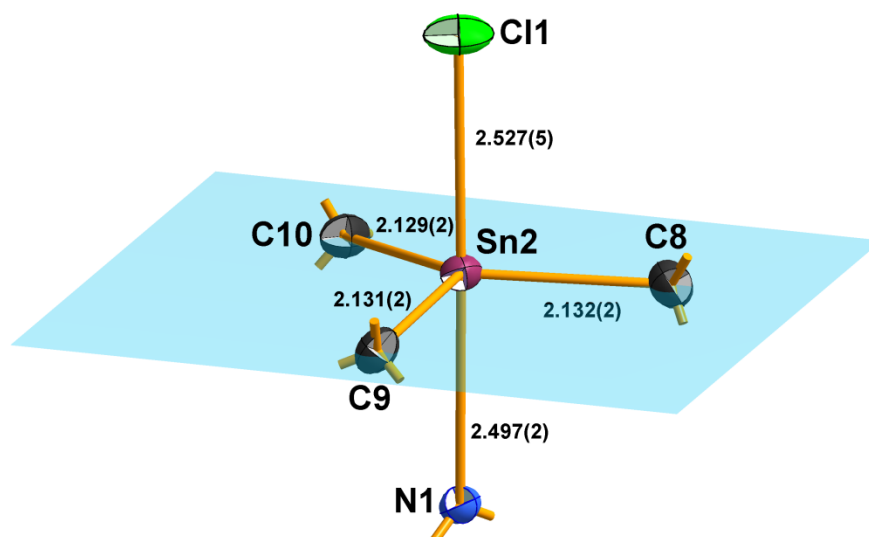
Die Komplexeinheiten (Abb. 3.25) liegen als Monomere in der kristallinen Packung gut isoliert voneinander vor und besitzen im Wesentlichen keinen intermolekularen Abstand von weniger als der Summe der van-der-Waals-Radien.



**Abb. 3.25:** Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von Me<sub>3</sub>SnCl · Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

### 3.2.a.1 Koordination des Zinnatoms

Eine trigonal-bipyramidale Koordination mit organischen Resten in äquatorialer Position sowie Chlor und die Lewis-Base in den axialen Positionen zum Zinnatom (Abb. 3.26) besitzt neben Verbindung **32a** der analoge Pyridin-Komplex Me<sub>3</sub>SnCl · Py [129]. Für einen näheren Vergleich zum Komplex **32a** kann dieser aufgrund seines schlechten Bestimmtheitsmaßes mit  $R = 16.6\%$  und damit verbundener hoher Standardabweichungen nicht herangezogen werden. Zudem wird nur eine Bindungslänge für die Sn-Cl-Bindung angegeben.



**Abb. 3.26:** Kugel-Stab-Modell der Koordination am Zentralatom mit Angabe der Bindungslänge in **32a**

Die Zinn-Methyl-Bindungslängen sind mit 2.129(2), 2.131(2) bzw. 2.132(2) Å innerhalb der Standardabweichungsintervalle alle nahezu gleich. Sie sind jedoch allesamt signifikant länger als die Bindungslängen im ebenfalls trigonal-bipyramidal aufgebauten Chloridoaquatrimethylzinn-Komplex des Kokristallisats **2m** [Bandbreite: 2.121(2) - 2.124(2) Å]. Trotz geringeren Kovalenzradius von Stickstoff (0.71 Å) im Vergleich zu Kohlenstoff ( $sp^3$ : 0.76 Å) [57] ist die Bindungslänge zum Stickstoffatom erwartungsgemäß auf seiner axialen Lage größer. Die Bindungslänge zum axialen Chloratom ist aufgrund seines größeren Kovalenzradius (1.02 Å) entsprechend länger und liegt oberhalb der Summe der Kovalenzradien, wenn mit einem Kovalenzradius für Zinn von 1.39 Å berechnet wird [57].

Das zentrale Zinnatom liegt mit einem Abstand von 0.172(1) Å leicht oberhalb der durch die Kohlenstoffatome der Methylgruppen aufgespannten Äquatorialebene (Abb. 3.26) in Richtung des Chloratoms. Die Bindungswinkel innerhalb dieser liegen mit 121.71(8)° und 121.75(8)° bei zwei Winkeln nahe um den idealen 120°, der Winkel zwischen den Kohlenstoffatomen C8 und C9 liegt mit 114.60(8)° deutlich unterhalb dieses Wertes [**2m**: 118.2(1)°, 119.4(1)° und 121.4(1)°]. Entsprechend der Position des Zinnatoms zur Basalebene liegen die Cl-Sn-C-Bindungswinkel mit 94.04(5)°, 95.62(5)° und 94.30(6)° etwas oberhalb idealen 90°, die N-Sn-C-Bindungswinkel etwas unterhalb [86.45(6)°, 86.30(6)°, 83.47(6)°].

### 3.2.a.2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküle und Komplexausdehnung

Innerhalb der asymmetrischen Einheit kommt lediglich ein Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Molekül vor. Für dieses betragen die charakteristischen Sn-Ph-Bindungslängen gemittelt 2.143(4) Å [Bandbreite: 2.137(2) - 2.146(2) Å], die in den Vergleichsstrukturen der Kokristallisate nahezu gleiche 2.141(4) Å betragen. Der Wert für die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindung beträgt 2.148(2) Å und liegt damit fast exakt beim Vergleichswert der Moleküle in den Verbindungen **2** mit 2.150(1) Å.

Mit 116.9(2)° besitzt die Verbindung **32a** einen noch in den Standardabweichungsintervallen liegenden, kleineren Stickstoffbindungswinkel im Vergleich zu den Kokristallisaten mit gemittelten 117.8(9)°. Die konformative Beweglichkeit im Molekül ist hinsichtlich der Torsion über die Ethylenbrücke am Konformationswinkel  $\tau$  mit 176.9° im Gegensatz zu den Übergangsmetallkomplexen **31** wieder deutlicher in der Nähe des Vergleichsbereichs zu den Verbindungen **1** und **2** [Bandbreite: 167.2° - 179.6°]. Der Konformationswinkel  $\kappa$  mit 71.0° besitzt ebenso einen typischen Wert [**1** und **2** Bandbreite: 49.5° - 80.4°].

Die Aussagen zur  $\tau$ - und  $\kappa$ -Konformation deuten im Vergleich zu den 1:4-Komplexen der Übergangsmetallchloride auf bessere Kristallpackungsrealisationen unter geringeren sterischen Spannungen bei 1:1-Komplexen, also Komplexen mit weniger und in diesem Fall nur einem topologisch großen Komplexliganden hin. Der Komplex ist aus einem zylindrischen und einem quaderförmigen Teil aufgebaut (Abb. 3.27). Die Längendimension beträgt 18.6 Å und der Durchmesser des zylindrischen Teils 14.2 Å, die Ausdehnung ist damit deutlich geringer als in den 1:4-Komplexen der Übergangsmetallchloride [Dimensionen im quaderförmigen Aufbau: 30.0 Å, 19.3 Å und 15.2 Å].

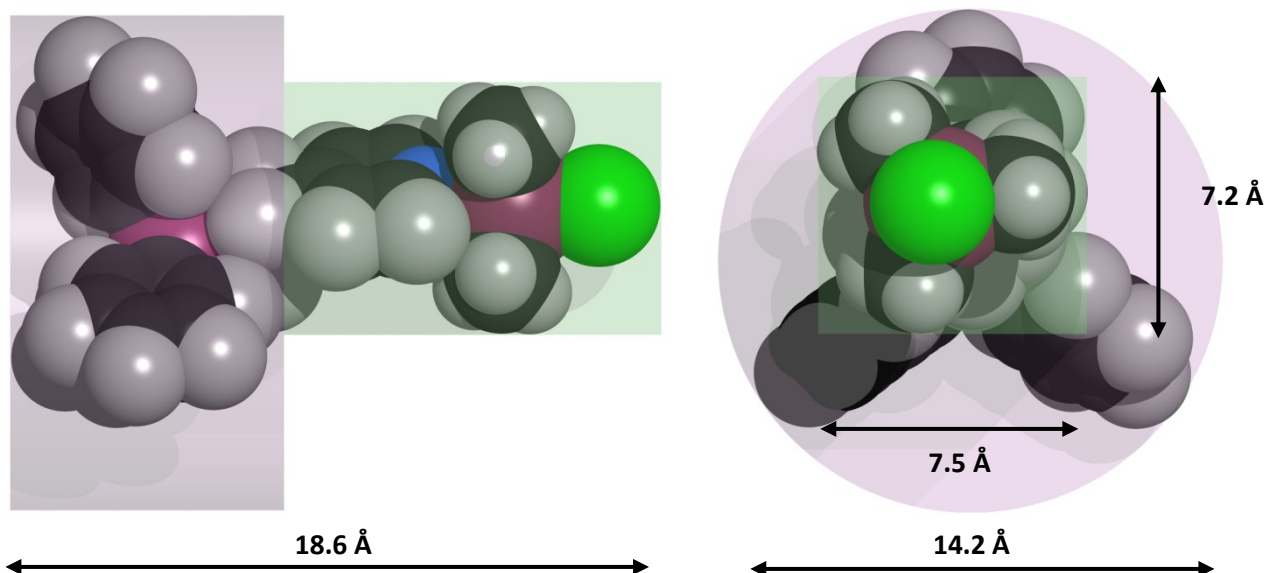


Abb. 3.27: Dimensionen des zusammengesetzten zylindrisch-quaderförmigen Aufbaus des Komplexes **32a**

### 3.2.a.3 Wechselwirkungen und Packung

Zwischen den einzelnen Komplexbausteinen wirken lediglich van-der-Waals-Bindungen. Zwei Komplexeinheiten zusammen erreichen bereits eine gute Raumfüllung, so dass nur wenig Lücken in der Kristallpackung verbleiben (Abb. 3.28).

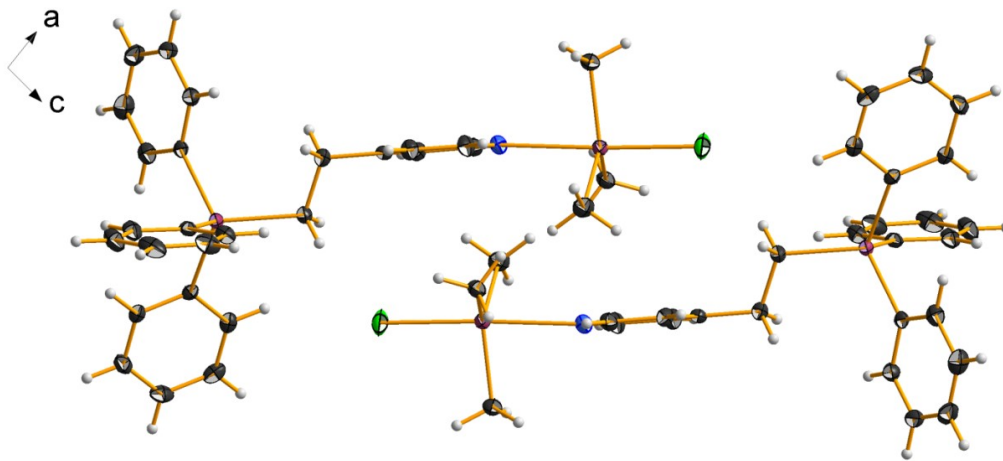


Abb. 3.28: Darstellung zweier Komplexeinheiten **32a** in Blickrichtung der kristallographischen b-Achse

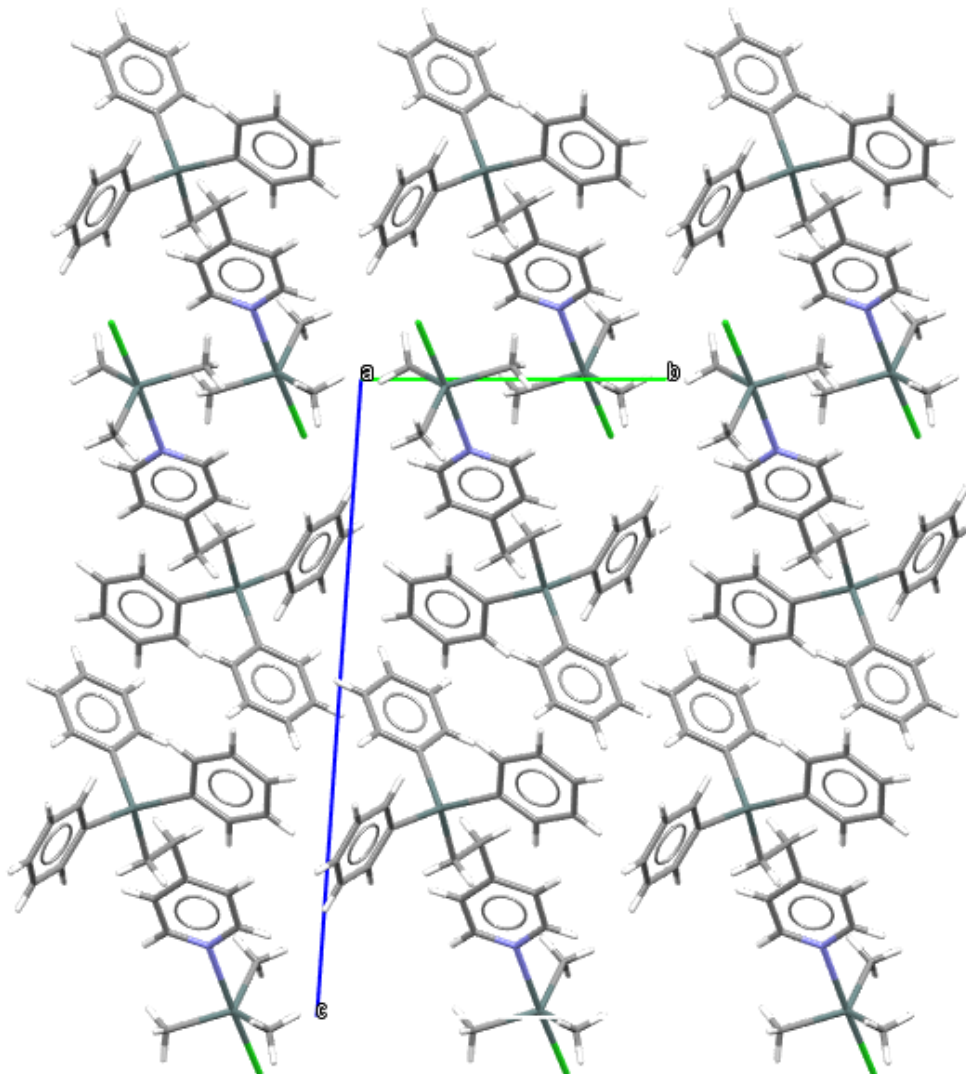


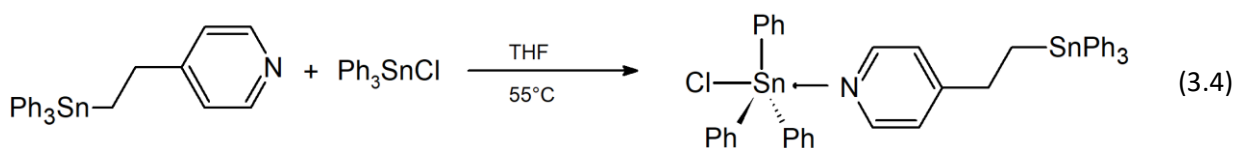
Abb. 3.29: Packung von **32a** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse



---

Ebenso wie in die kristallographische Raumrichtung **b** lagern sich die einzelnen Komplexeinheiten kongruent entlang der **a**-Achse hintereinander (Abb. 3.29), während entlang der **c**-Achse erst jeder zweite Komplex kongruent hinter dem anderen liegt.

### 3.2.b Chloridotriphenyl-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin-κN]-zinn(IV), Ph<sub>3</sub>SnCl · Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py, **32b**



Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von **1** mit Triphenylzinnchlorid in Tetrahydrofuran bei 55 °C. Nach Verdampfen des Lösungsmittels liegen zahlreiche farblose, transparente, relativ dicke, bis über einen Millimeter große Prismen isoliert vor (Abb. 3.30).

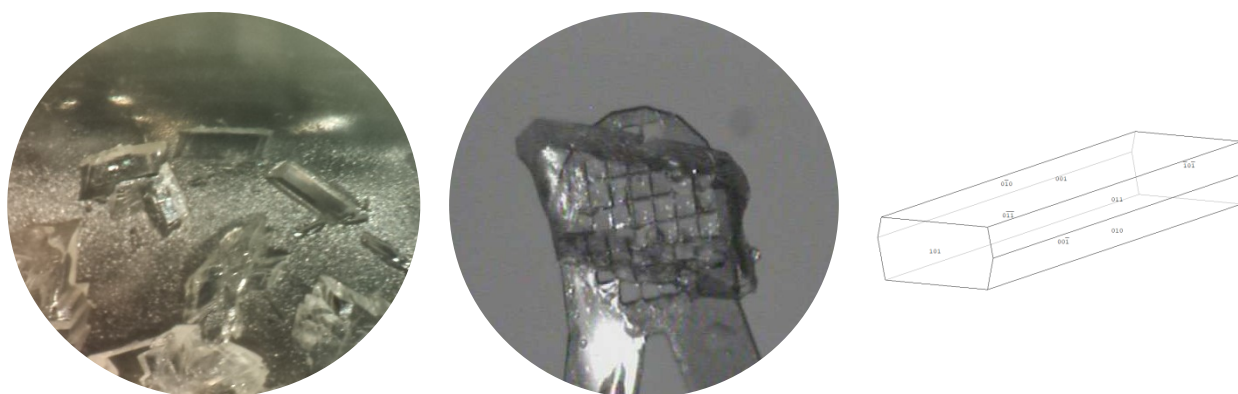


Abb. 3.30: Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von **32b**

$T = 100 \text{ K}$ , monoklin,  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 9.8094(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.3194(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 26.2053(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 3678.05(2) \text{ \AA}^3$ ,  $\beta = 92.261(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $Z' = 1$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.520 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 1.461 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55.998^\circ$ ,  $\text{Refl}_{\text{mess}} = 202474$ ,  $\text{Refl}_{\text{num}} = 8855$ ,  $\text{Refl}_{\text{beo}} = 8106$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0398$ ,  $R_\sigma = 0.0129$ , 0 Restraints, 432 Parameter,  $\text{Goof} = 1.053$ ,  $R_{(\text{I} > 2\sigma)} = 0.0178 / 0.0413$ ,  $R_{\text{all}} = 0.0214 / 0.0429$ ,  $\Delta e = 0.874 / -0.640 \text{ e\AA}^{-3}$

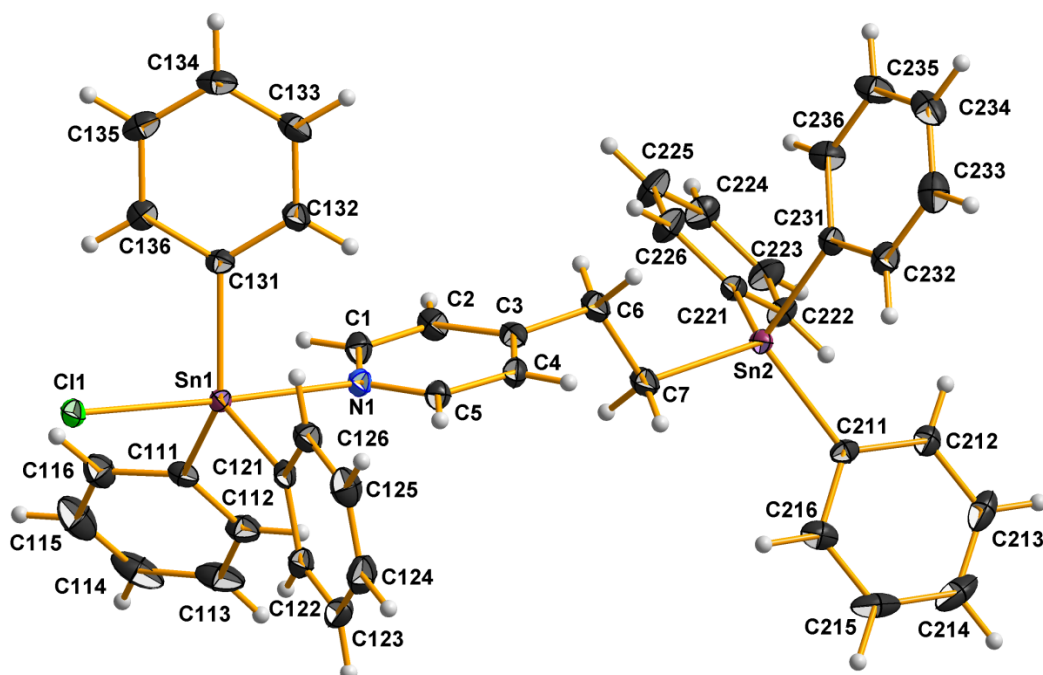
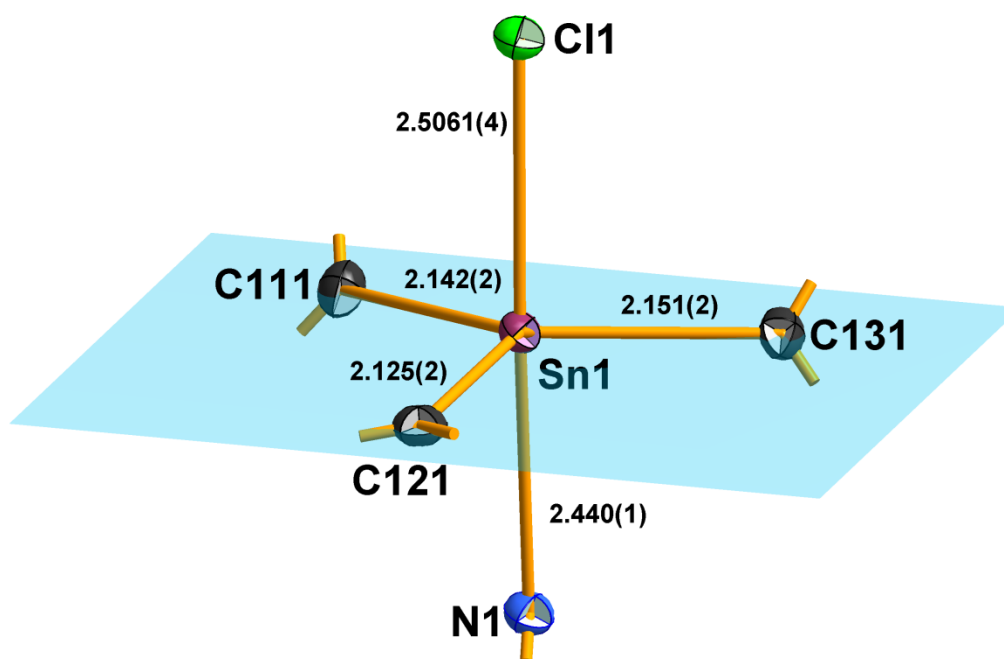


Abb. 3.31: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von Ph<sub>3</sub>SnCl · Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Die Komplexeinheiten (Abb. 3.31) liegen als Monomere in der kristallinen Packung gut isoliert voneinander vor und besitzen im Wesentlichen keinen intermolekularen Abstand von weniger als der Summe der van-der-Waals-Radien.

### 3.2.b.1 Koordination des Zinnatoms

Die Beobachtung einer trigonal-bipyramidalen Koordination eines Komplexes des Typs Ph<sub>3</sub>SnCl · LB, bei der die Lewis-Base über ein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom ausgebildet wird, erfolgt erstmals über den hier beschriebenen Komplex **32b** (Abb. 3.32) äquivalente Pyridin-Strukturen sind nicht bekannt [115].



**Abb. 3.32:** Kugel-Stab-Modell der Koordination am Zentralatom mit Angabe der Bindungslänge [Å] in **32b**

Die Zinn-Kohlenstoffbindungen in der Koordinationssphäre des Zinns betragen 2.125(2), 2.142(2) und 2.151(2) Å und besitzen aufgrund signifikanter Abweichungen voneinander einen Mittelwert mit großer Standardabweichung von 2.139(11) Å. Trotz äquatorialer Lage der Kohlenstoffatome liegen diese Werte deutlich oberhalb der Addition der Kovalenzradien von Zinn (1.39 Å) und sp<sup>2</sup>-hybridisiertem Kohlenstoff (0.73 Å). Im Komplex **32a** [gemittelt: 2.130(1) Å] sind trotz geringerem Kovalenzradius für sp<sup>2</sup>-hybridisiertes im Vergleich zum sp<sup>3</sup>-hybridisiertem Kohlenstoff (0.76 Å) [57] die Sn-C-Bindungslängen größer, was im größeren sterischen Einfluss der Phenylgruppen im Vergleich zu den Methylgruppen begründet sein kann. Die Bindungslängen zu den axialen Atomen Chlor und Stickstoff sind in diesem Komplex mit 2.5061(4) Å zum Chlor und 2.440(1) Å zum Stickstoff im Vergleich zu **32a** [d(Sn-Cl) = 2.527(5) Å; d(Sn-N) = 2.497(2) Å] entsprechend geringer und liegen damit näher aber immer noch oberhalb der Summe der Kovalenzradien [N: 0.71 Å; Cl: 1.02 Å].

Das Zinnatom liegt 0.1308(1) Å oberhalb der durch die äquatorialen Kohlenstoffatome aufgespannten Äquatorialebene (Abb. 3.32) in Richtung des Chloratoms. Die Bindungswinkel zwischen den Kohlenstoffatomen liegen mit 113.95(6)°, 118.55(6)° bzw. 126.39(6)° wie im Komplex **32a** bei einem

Wert deutlich abweichend von idealen  $120^\circ$ , wohingegen der Komplex im Kokristallisat idealere Werte aufweist [**2m**:  $118.2(1)^\circ$ ,  $119.4(1)^\circ$  und  $121.4(1)^\circ$ ]. Entsprechend der Stellung des Zinnatoms zur Äquatorialebene weisen die Bindungswinkel zwischen den Kohlenstoffatomen und dem Chloratom Werte oberhalb von  $90^\circ$  [Bandbreite:  $92.37(4)^\circ$  -  $95.26(4)^\circ$ ] bzw. dem Stickstoffatom Werte unterhalb von  $90^\circ$  [Bandbreite:  $85.71(5)^\circ$  -  $88.23(5)^\circ$ ] auf, was mit den Werten in **32a** vergleichbar ist.

### 3.2.b.2 $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ -Moleküle und Komplexausdehnung

Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Molekül des Komplexliganden **1**. Die Sn-Ph-Bindungen hierin betragen im Mittel  $2.145(3) \text{ \AA}$  [Bandbreite:  $2.142(2) - 2.149(2) \text{ \AA}$ ] und liegen eng bei den aus **2** ermittelten Vergleichswerten [ $2.141(4) \text{ \AA}$ ]. Die Sn- $\text{CH}_2$ -Bindung mit  $2.158(2) \text{ \AA}$  ist signifikant länger als die entsprechende Bindungslänge in Verbindung **32a** und den Vergleichswerten aus **2** mit  $2.150(1) \text{ \AA}$ .

Der Stickstoffbindungswinkel im Ethylenpyridinrest liegt bei  $117.2(1)^\circ$  und ist damit innerhalb der Standardabweichungsintervalle zum Vergleichswert aus den Kokristallisaten. Die Konformationswinkel  $\tau$  mit  $179.2^\circ$  und  $\kappa$  mit  $78.4^\circ$  liegen innerhalb der aus den Verbindungen **1** und **2** aufgespannten Bandbreite [ $\tau$ :  $167.2^\circ - 179.6^\circ$ ;  $\kappa$ :  $49.5^\circ - 80.4^\circ$ ]. Wie die Werte der konformationellen Beweglichkeit [vgl. **32a**:  $\tau = 176.9^\circ$ ;  $\kappa = 71.0^\circ$ ] bleiben sowohl seitliche als auch längliche Dimension ähnlich zum  $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ -Komplex [vgl. **32a**: Länge  $l = 18.6 \text{ \AA}$ ; Durchmesser  $\varnothing = 14.2 \text{ \AA}$ ] (Abb. 3.33) und das trotz größerer räumlicher Ausdehnung im Bereich der zentralen Lewis-Säure ( $\text{Sn1}$ ) durch die Phenylgruppen und damit insgesamt verzerrt hantelartiger Form des Komplexes.

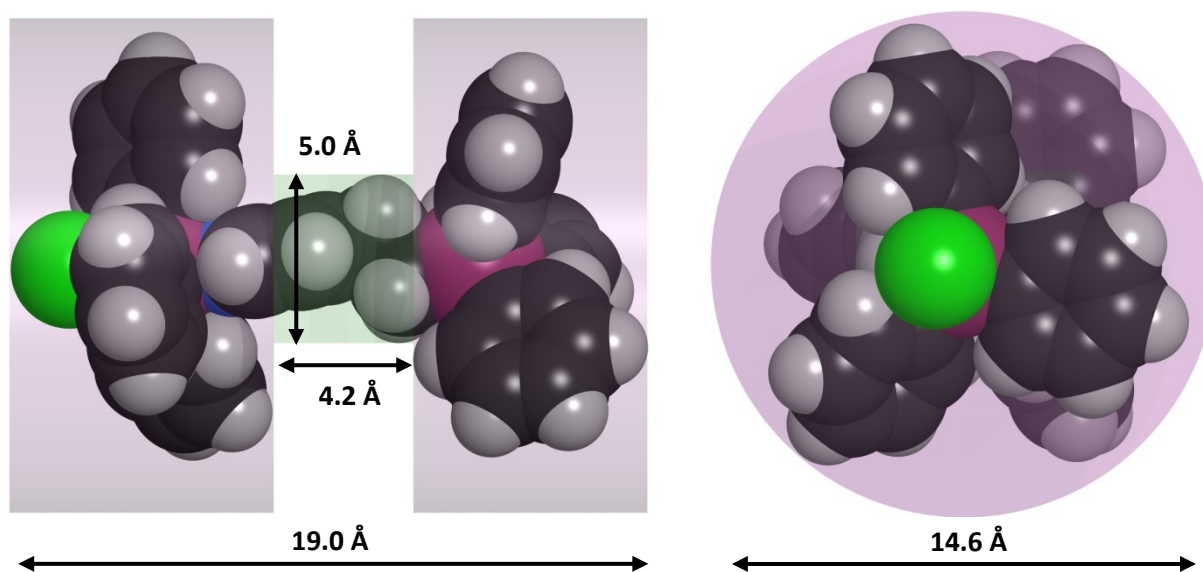
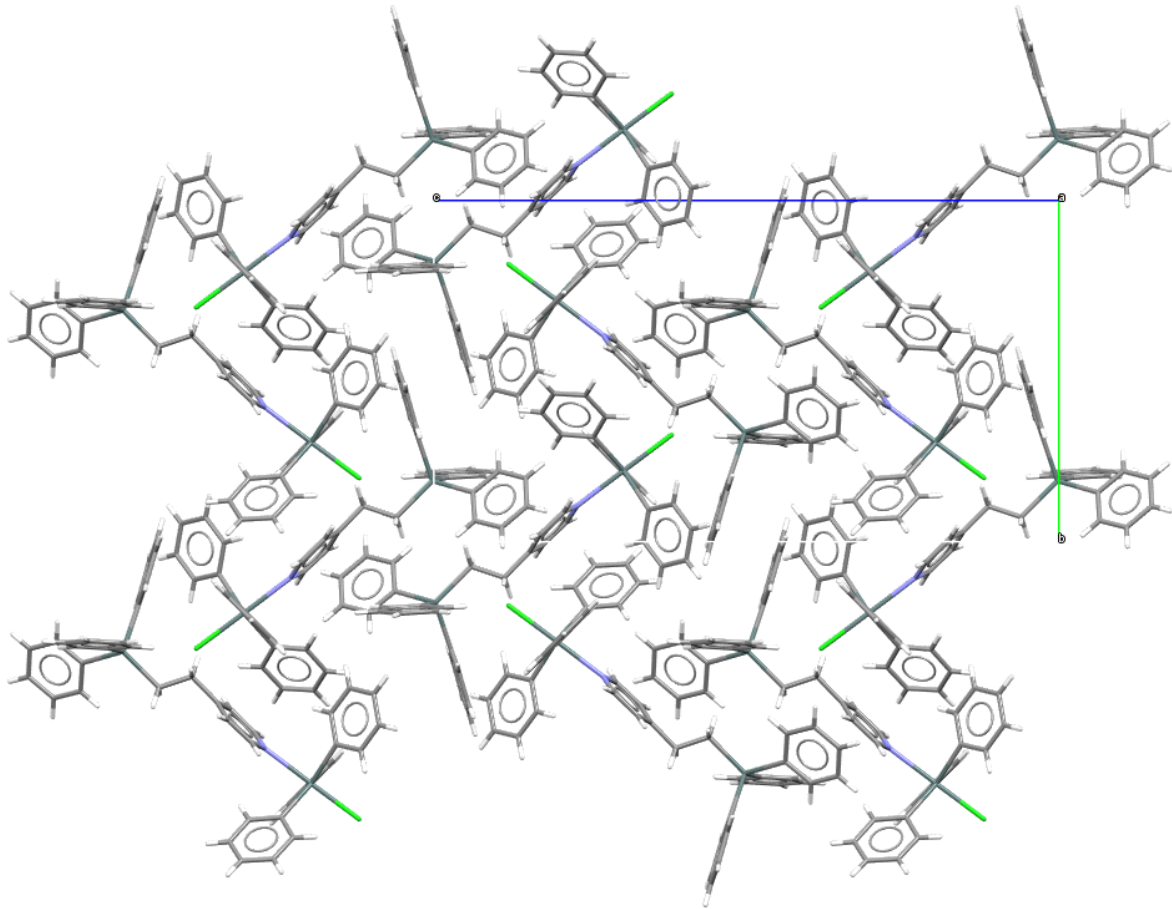


Abb. 3.33: Dimensionen des hantelförmigen Aufbaus des Komplexes **32a**

### 3.2.b.3 Wechselwirkungen und Packung

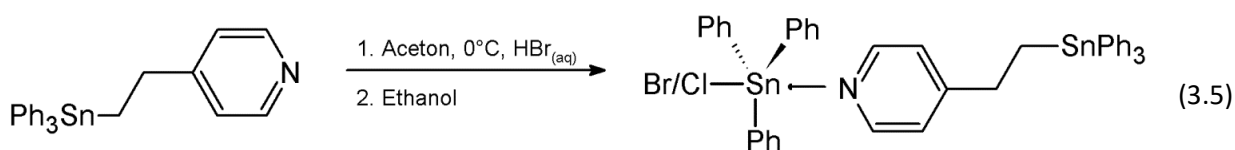
Zwischen den einzelnen Komplexbausteinen wirken lediglich van-der-Waals-Bindungen. Die Komplexeinheiten platzieren sich entlang der b-c-Ebene mit Blick in die kristallographische a-Achse versetzt und verdreht zueinander und erreichen derart eine dichte Kristallpackung (Abb. 3.34). Die

Komplexe ordnen sich entlang dieser wie auch der c-Achse kongruent hintereinander, wohingegen eine kongruente Wiederholung entlang der b-Achse erst nach zwei Molekülen erreicht wird.

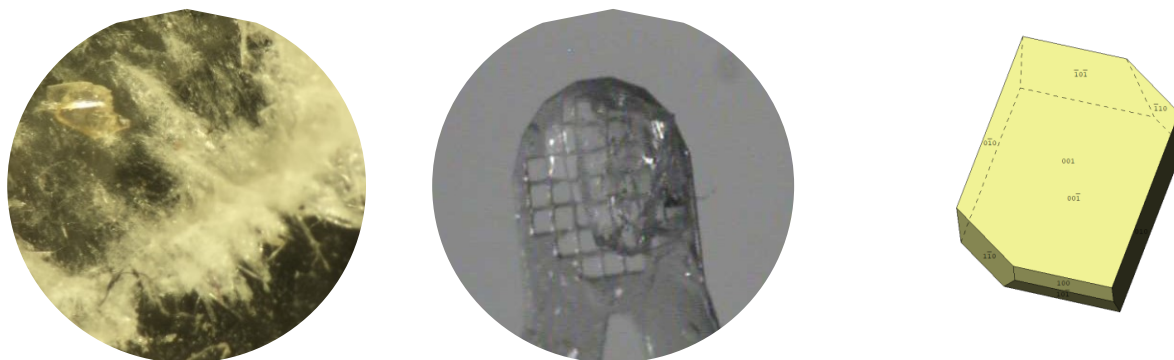


**Abb. 3.34:** Darstellung mehrerer  $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{Py}$ -Komplexeinheiten in der b-c-Ebene mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse in **32b**

**3.2.b-y Mischkristalle von Chloridotriphenyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-zinn(IV), Ph<sub>3</sub>SnCl · Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py, und Bromidotriphenyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-zinn(IV), Ph<sub>3</sub>SnBr · Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py, Ph<sub>3</sub>SnBr<sub>n</sub>Cl<sub>1-n</sub> · Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py, **32b-y****



Die Verbindung entsteht als Nebenprodukt bei der Umsetzung von **1** mit verdünnter Bromwasserstoffsäure in Aceton bei 0 °C. Nach Umkristallisation mit Ethanol und Verdampfen des Lösungsmittels liegen zahlreiche farblose, transparente, relativ kleine Blöcke der Verbindung **2b** und einzelne, leicht gelbliche, unter einem Millimeter große, teils rautenförmige Tafeln des Mischkristalls **32b-y** vor (Abb. 3.35). Trotz fehlender Signale im <sup>13</sup>C-NMR und passender Elementaranalyse (vgl. Kap. 1.1) wurden nach Aufreinigung über Säulenchromatografie in der für diese Synthese verwendeten Probe von **1** kleine Blöcke mit Ph<sub>3</sub>SnCl identifiziert, wodurch sich die Bildung von **32b-y** erklärt.



**Abb. 3.35:** Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von **32b-y**

Im Vergleich zu **32b** besteht für die Position des Chloratoms in **32b-y** eine statistische Verteilung zwischen den Elementen Chlor und Brom (Abb. 3.36). Der Besetzungsfaktor des Mischkristalls beträgt für Chlor 0.13 und für Brom entsprechend 0.87. Da die Substitution zwischen Chlor und Brom nur eine kleine Änderung zu **32b** hinsichtlich des Atomradius darstellt, sind beide Verbindungen isostrukturell (Tab. 3.4). Das Molekülvolumen (= Zellvolumen) ist im Falle der Chlorverbindung **32b** etwas kleiner als bei der gemischten Chlor-/Bromverbindung **32b-y**, da Chlor ( $r_{\text{Cl}} = 102$  ppm) in Bindungen einen kleineren Atomradius als Brom ( $r_{\text{Br}} = 120$  ppm) hat [57]. Relevante Unterschiede sind daher lediglich in der Koordination am Zinnatom und in der Bindungslänge zur Brom-/Chlorposition zu erwarten.

**Tab. 3.4:** Kristalldaten von Ph<sub>3</sub>SnCl · Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py und Ph<sub>3</sub>SnBr<sub>n</sub>Cl<sub>1-n</sub> · Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py im Vergleich

	<b>32b</b>	<b>32b-y</b>
Empirische Formel	C <sub>43</sub> H <sub>38</sub> ClNSn <sub>2</sub>	C <sub>43</sub> H <sub>38</sub> Br <sub>0.87</sub> Cl <sub>0.13</sub> NSn <sub>2</sub>
M [g/mol]	841.57	880.21
T [K]		100(2)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
a =	9.8094(4) Å	9.9081(3) Å
b =	14.3194(4) Å	14.2947(5) Å

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

c =	26.2053(8) Å	26.1355(8) Å
β =	92.261(2)°	91.815(1)°
V [Å <sup>3</sup> ]	3678.05(2)	3699.8(2)
Z, Z'	4, 1	
d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1.520	1.580
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.461	2.238
F (000)	1680	1743
2θ <sub>max</sub>	55.998°	
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	202474 / 8855 / 8106	296974 / 8917 / 8056
R <sub>int</sub> / R <sub>sigma</sub>	0.0398 / 0.0127	0.0417 / 0.0112
Vollständigkeit	100.0 %	99.9 %
Daten / Restraints / Parameter	8855 / 0 / 432	8917 / 0 / 442
Goof	1.053	1.084
R <sub>(I &gt; 2σ)</sub>	0.0178 / 0.0413	0.0182 / 0.0436
R <sub>all</sub>	0.0214 / 0.0429	0.0225 / 0.0455
Δe <sub>max</sub> / Δe <sub>min</sub> [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.874 / -0.640	0.607 / -0.593

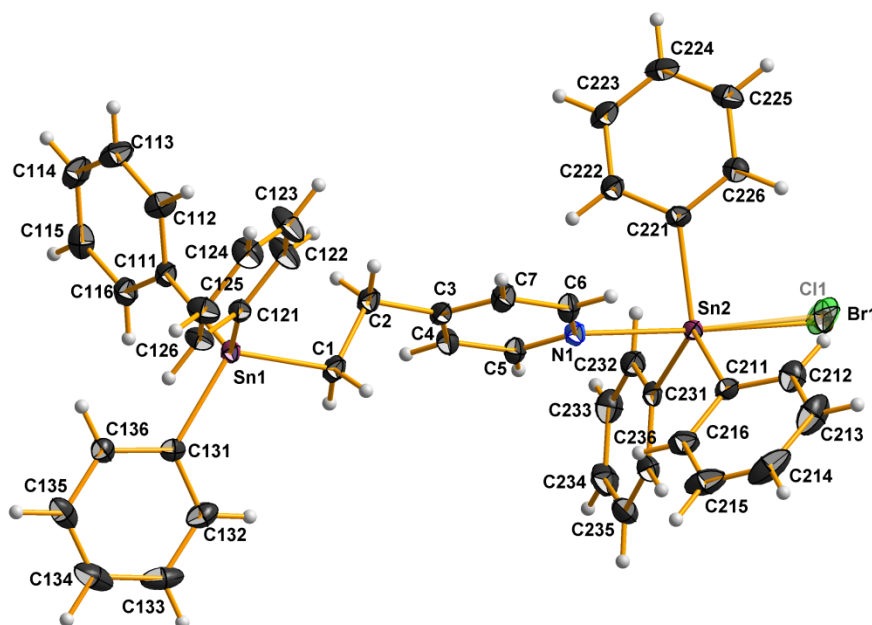


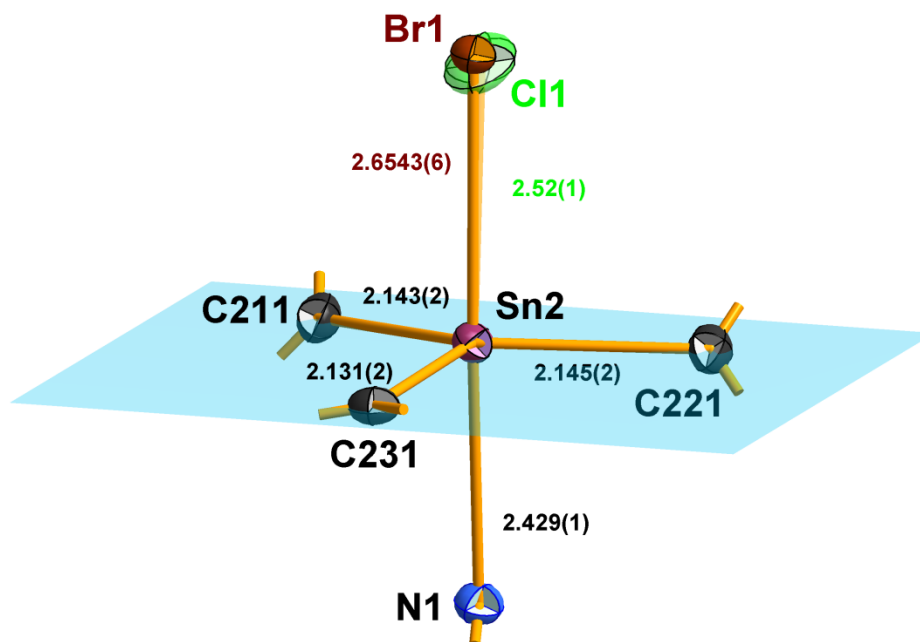
Abb. 3.36: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von Ph<sub>3</sub>SnBr<sub>n</sub>Cl<sub>1-n</sub> · Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4Py

Die konformative Beweglichkeit, Ausdehnung des Moleküls, Koordinationsgeometrie um die zentralen Zinnatome und der Aufbau der Kristallpackung sind im Wesentlichen gleich zum isostrukturellen **32b**.

### 3.2.b-y.1 Koordination des Zinnatoms

Die Aussagen zur Koordination des Zinnatoms lassen sich zum isostrukturellen **32b** in Bezug auf die Auswirkungen der Substitution zwischen Brom und Chlor erweitern. Hinsichtlich der Zinn-Kohlenstoffbindungen ist ein nahezu exakt gleicher Mittelwert im Vergleich zu **32b** [2.139(11) Å] mit 2.140(6) Å bei leicht unterschiedlichen Einzelwerten festzustellen. Die Bindungslänge zum axialen Chlor ist im Mischkristall **32b-y** mit 2.52(1) Å vergleichsweise lang [**32b**: 2.5061(4) Å]. Die Position des Chloratoms ist jedoch, vermutlich aufgrund des hohen Platzangebotes in der Substitutionsposition zum größeren Brom, bei hohen Auslenkungsfaktoren relativ grob bestimmt. Dies spiegelt sich in der hohen Standardabweichung und des hohen Wertes der angegebenen Bindungslänge wieder, die deutlich

länger als die Summe der Kovalenzradien von Zinn (1.39 Å) und Chlor (1.02 Å) ist [57]. Die Bindungslänge zum Brom ist dagegen bei sehr exakter Bestimmung mit 2.6543(6) Å in axialer Position leicht oberhalb der Summe der Kovalenzradien für Zinn (1.39 Å) und Brom (1.20 Å) [57]. Die Bindungslänge zum Stickstoff [**32b-y**: 2.429(1) Å] ist signifikant kürzer als in **32b** [2.440(1) Å]. Das Zinnatom liegt 0.127(1) Å [**32b**: 0.1308(1) Å] oberhalb der durch die äquatorialen Kohlenstoffatome aufgespannten Basalebene (Abb. 3.37) in Richtung des Chlor- bzw. Bromatoms.



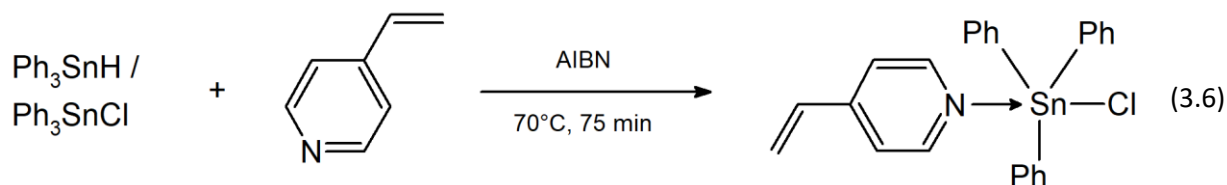
**Abb. 3.37:** Kugel-Stab-Modell der Koordination am Zentralatom mit Angabe der Bindungslänge [Å] in der Verbindung **32b-y**

Da die Positionen der statistisch verteilten Brom- und Chloratome nicht exakt gleich sind, ergeben sich unterschiedliche Bindungswinkel. Entsprechend der Stellung des Zinnatoms zur Äquatorialebene weisen die Bindungswinkel zwischen den Kohlenstoffatomen und dem Bromatom Werte oberhalb von 90° [Bandbreite: 92.34(5)° - 94.64(5)°] sowie dem Chloratom bei größerer Ungenauigkeit ober- und unterhalb von 90° [Bandbreite: 87.7(3)° - 102.9(3)°] auf. Zum Stickstoffatom liegen die Werte unterhalb von 90° [Bandbreite: 85.70(6)° - 88.26(6)°]. Die Bindungswinkel innerhalb der Äquatorialebene zwischen den Kohlenstoffatomen liegen mit 114.63(7)°, 118.36(7)° bzw. 125.96(7)° bei ähnlichen Werten wie im isostrukturellen Komplex **32b** [113.95(6)°; 118.55(6)°; 126.39(6)°].



### 3.2.b-ViPy Chloridotrimethyl-(4-vinylpyridin-κN)-zinn(IV), Ph<sub>3</sub>SnCl · CH<sub>2</sub>CH-<sup>4</sup>Py, **32b-ViPy**

Das Lewis-Säure-Lewis-Base Addukt Ph<sub>3</sub>SnCl · CH<sub>2</sub>CH-<sup>4</sup>Py, **32b-ViPy**, besitzt als Lewis-Base mit 4-Vinylpyridin eine Vorstufe von **1**, die hierin später als Ethylenpyridineinheit vorkommt. 4-Vinylpyridin neigt bei Raumtemperatur zu Eigenpolymerisation und ist daher nur bedingt bereit Lewis-Base-Lewis-Säure-Addukte einzugehen [132, 133]. Die Verbindung wurde daher lediglich als Randprodukt unter besonderen Bedingungen identifiziert.



Die Verbindung entsteht als vereinzelt Nebenprodukt bei der über AIBN katalysierten Synthese von **1** aus 4-Vinylpyridin und Ph<sub>3</sub>SnH, welches frisch aus Ph<sub>3</sub>SnCl und Li[AlH<sub>4</sub>] hergestellt wurde, bei 70 °C. Nach ca. 75 min bildet sich ein gelblich-weißer Feststoff aus **1** und Hexaphenyldistannan, in dem sehr vereinzelt, millimetergroße, transparente bis leicht trübe Blöcke ausfallen, die als Ph<sub>3</sub>SnCl · CH<sub>2</sub>CH-<sup>4</sup>Py, **32b-ViPy**, bestimmt wurden.

T = 100 K, monoklin, P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14), a = 17.8179(8) Å, b = 15.6453(6) Å, c = 17.4603(7) Å, V = 4352.6(3) Å<sup>3</sup>, β = 116.588(2)°, Z = 8, Z' = 2, d<sub>calc</sub> = 1.497 g/cm<sup>3</sup>, μ = 1.307 mm<sup>-1</sup>, 2θ<sub>max</sub> = 55.998°, Refl<sub>mess</sub> = 209691, Refl<sub>num</sub> = 10503, Refl<sub>beo</sub> = 9081, R<sub>int</sub> = 0.0667, R<sub>o</sub> = 0.0257, 0 Restraints, 513 Parameter, GooF = 1.077, R<sub>(I>2σ)</sub> = 0.0297 / 0.0637, R<sub>all</sub> = 0.0381 / 0.0682, Δe = 1.175/-0.478 eÅ<sup>-3</sup>

Da die allgemeine Zähligkeit der Raumgruppe vier beträgt und sich acht Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus zwei Formeleinheiten (Abb. 3.38).

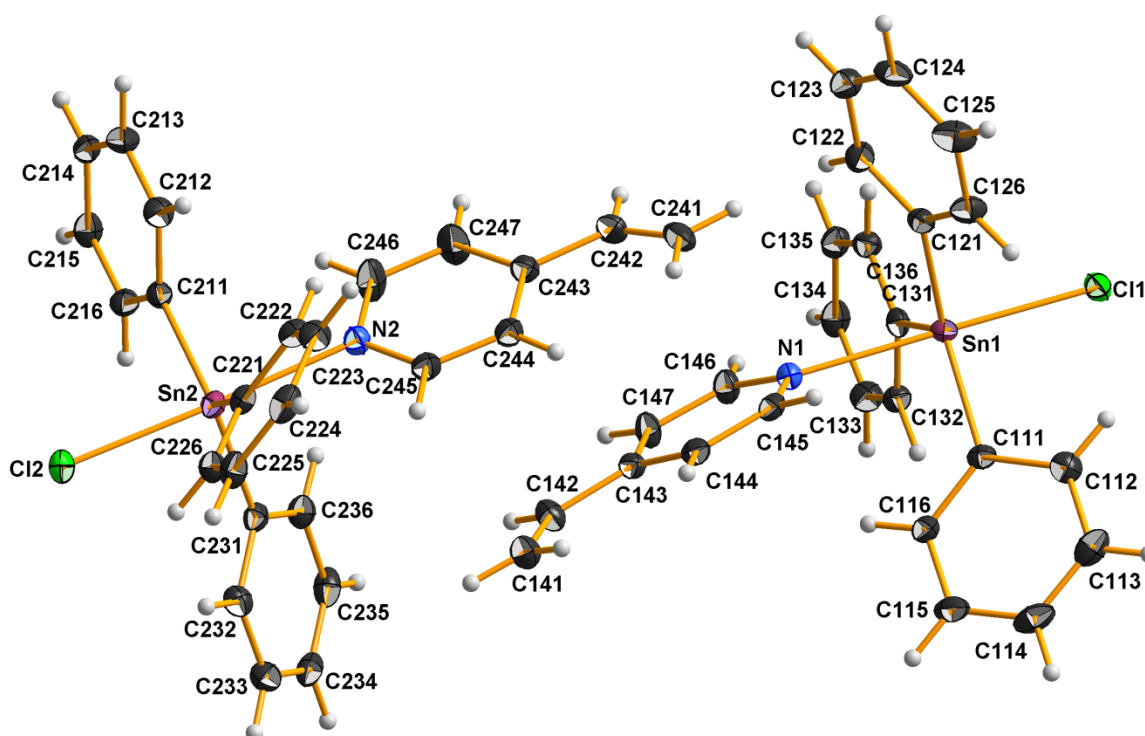
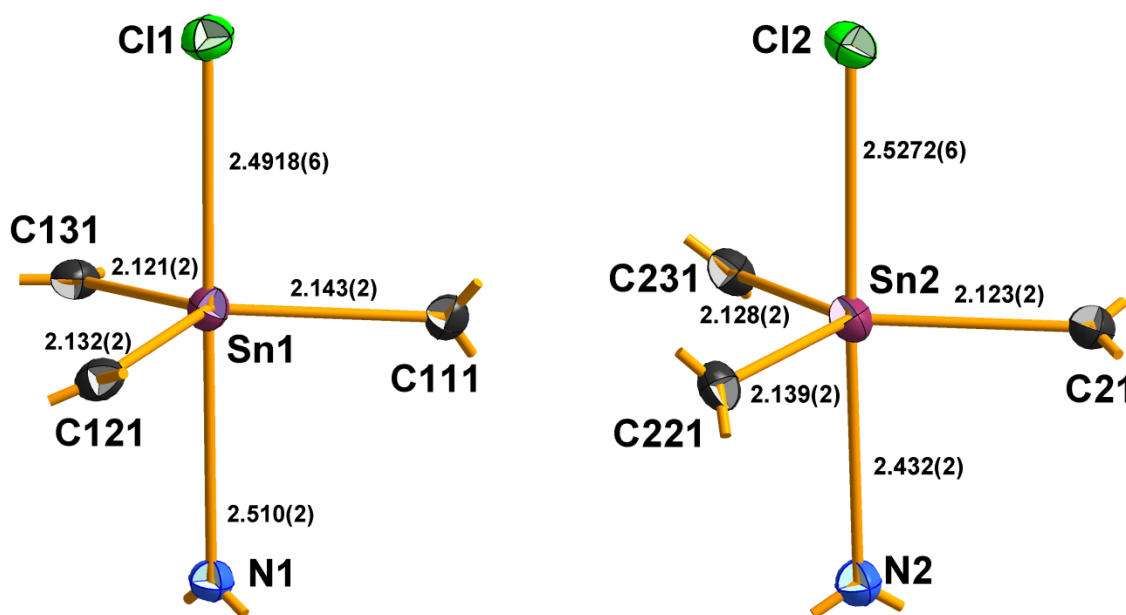


Abb. 3.38: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von Ph<sub>3</sub>SnCl · 4-ViPy

Die Komplexeinheiten liegen als Monomere in der kristallinen Packung gut isoliert voneinander vor und besitzen im Wesentlichen keinen intermolekularen Abstand von weniger als der Summe der van-der-Waals-Radien.

### 3.2.b-ViPy.1 Koordination des Zinnatoms

**32b-ViPy** stellt wiederum einen Komplex des Typs Ph<sub>3</sub>SnCl · LB dar, bei der der Lewis-Base-Anteil der koordinativen Bindung über ein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom ausgebildet wird, und besitzt eine trigonal-bipyramidale Koordination (Abb. 3.39). Da dieser Komplex ebenso wie **32b** die Möglichkeit i. der stereoisomeren Anordnungen realisiert, sind die Komplexe in der Koordinationssphäre des Zinns analog und können miteinander verglichen werden. Als Koordinationsgeometrie nehmen damit alle gefundenen Komplexe dieses Typs übereinstimmend diese stereoisomere Form (Möglichkeit i.) an. Die Präferenz dieser stereoisomeren Anordnung, bei der alle organischen Reste in der Äquatorialebene und der Komplexligand sowie Chlor in axialer Position zu finden sind, zeigt auch, dass die möglichen Anordnungen ii. und iv. vermutlich aufgrund der topologischen Größe des Komplexliganden 4-ViPy nicht realisiert werden.



**Abb. 3.39:** Kugel-Stab-Modelle der Koordinationen am Zentralatom mit Angabe der Bindungslänge [Å] in **32b-ViPy**

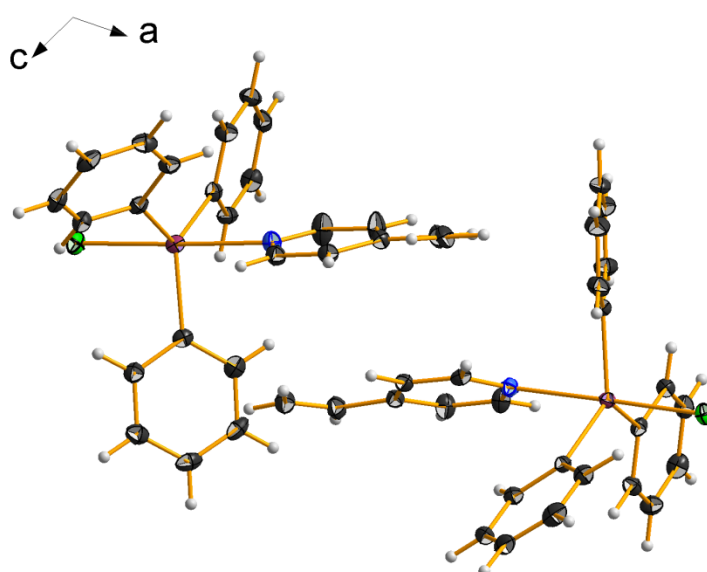
Die Zinn-Kohlenstoffbindungen weisen zwischen den beiden Molekülen keine signifikanten Unterschiede auf, wie die beiden Mittelwerte aus diesen zeigen [Molekül 1: 2.132(9) Å; Molekül 2: 2.130(7) Å]. Der Gesamtmittelwert hieraus mit 2.131(8) Å ist geringer als die Werte aus **32b** [2.139(11) Å] und **32b-y** [2.140(6) Å] jedoch innerhalb der Standardabweichungsintervalle. Trotz geringerer Länge als in **32b** und **32b-y** liegen diese Werte weiter deutlich oberhalb der Addition der Kovalenzradien von Zinn (1.39 Å) und sp<sup>2</sup>-hybridisiertem Kohlenstoff (0.73 Å) und sind allerdings trotz geringerem Kovalenzradius für sp<sup>2</sup>-hybridisiertem im Vergleich zu sp<sup>3</sup>-hybridisiertem Kohlenstoff (0.76 Å) jetzt nahe an den Zinn-Kohlenstoff-Bindungen im Komplex **32a** [gemittelt: 2.130(1) Å] und näher zu den Werten im Komplex des Kokristallisats **2m** [gemittelt: 2.122(1) Å] [57]. Dies zeigt, dass nicht alleinig der größere sterische Einfluss der Phenylgruppen im Vergleich zu den kleineren

Methylgruppen unterschiedliche Bindungslängen in diesen Komplextypen begründet. Das Zinnatom liegt mit 0.161(1) Å bzw. 0.028(6) Å oberhalb der durch die äquatorialen Kohlenstoffatome aufgespannten Äquatorialebene (Abb. 3.39) in Richtung des Chloratoms.

Die Bindungslängen zum axialen Chlor sind in diesem Komplex mit 2.4918(6) Å bzw. 2.5272(6) Å signifikant verschieden und besitzen im Mittel mit 2.51(2) Å eine hohe Standardabweichung. Diese Werte rahmen die Werte aus **32b** [2.5061(4) Å] und **32b-y** [2.51(1) Å] ein, besitzen hinsichtlich des gemittelten Wertes aufgrund der hohen Ungenauigkeit allerdings keine weitere Aussagekraft. Zum Stickstoff sind die Bindungslängen zwischen den beiden Molekülen mit 2.510(2) Å bzw. 2.432(2) Å ebenfalls signifikant unterschiedlich [Mittelwert: 2.47(4) Å]. Den entsprechenden Wert aus **32b** [2.440(1) Å] rahmen diese Werte jeweils außerhalb der Standardabweichung ein, während der Wert aus **32b-y** [2.429(1) Å] gerade noch innerhalb der Standardabweichungsintervalle zum geringeren Wert liegt.

Die Bindungswinkel zwischen den Kohlenstoffatomen im Molekül 1 liegen mit 118.0(1)°, 118.32(9)° und 121.87(9)° bzw. im Molekül 2 mit 117.35(9)°, 120.42(9)° und 121.69(9)° nahe um ideale 120°. Die Werte in **32b-y** mit 114.63(7)°, 118.36(7)° und 125.96(7)° bzw. im isostrukturellen **32b** mit 113.95(6)°, 118.55(6)° und 126.39(6)° weisen im Gegensatz dazu deutlich größere Abweichungen vom Idealwert auf. Entsprechend der Stellung des Zinnatoms zur Basalebene weisen die Bindungswinkel zwischen den Kohlenstoffatomen und dem Chloratom Werte oberhalb von 90° [Bandbreite Molekül 1: 93.72(7)° - 94.79(7)°; Bandbreite Molekül 2: 91.79(7)° - 94.03(7)°] bzw. dem Stickstoffatom Werte unterhalb von 90° [Bandbreite Molekül 1: 85.09(8)° - 86.15(8)°; Bandbreite Molekül 2: 86.59(8)° - 88.76(8)°] auf. Ähnliche Werte sind auch im Komplex **32b** [Bandbreite: 92.37(4)° - 95.26(4)°] zum Chloratom bzw. zum Stickstoffatom in **32b** [Bandbreite: 85.71(5)° - 88.23(5)°] bzw. **32b-y** [Bandbreite: 85.70(6)° - 88.26(6)°] gemessen worden. Die Bindungswinkel zum Chloratom im Mischkristall **32b-y** besitzen aufgrund großen Auslenkungsfaktoren für das Chloratom keine Aussagekraft.

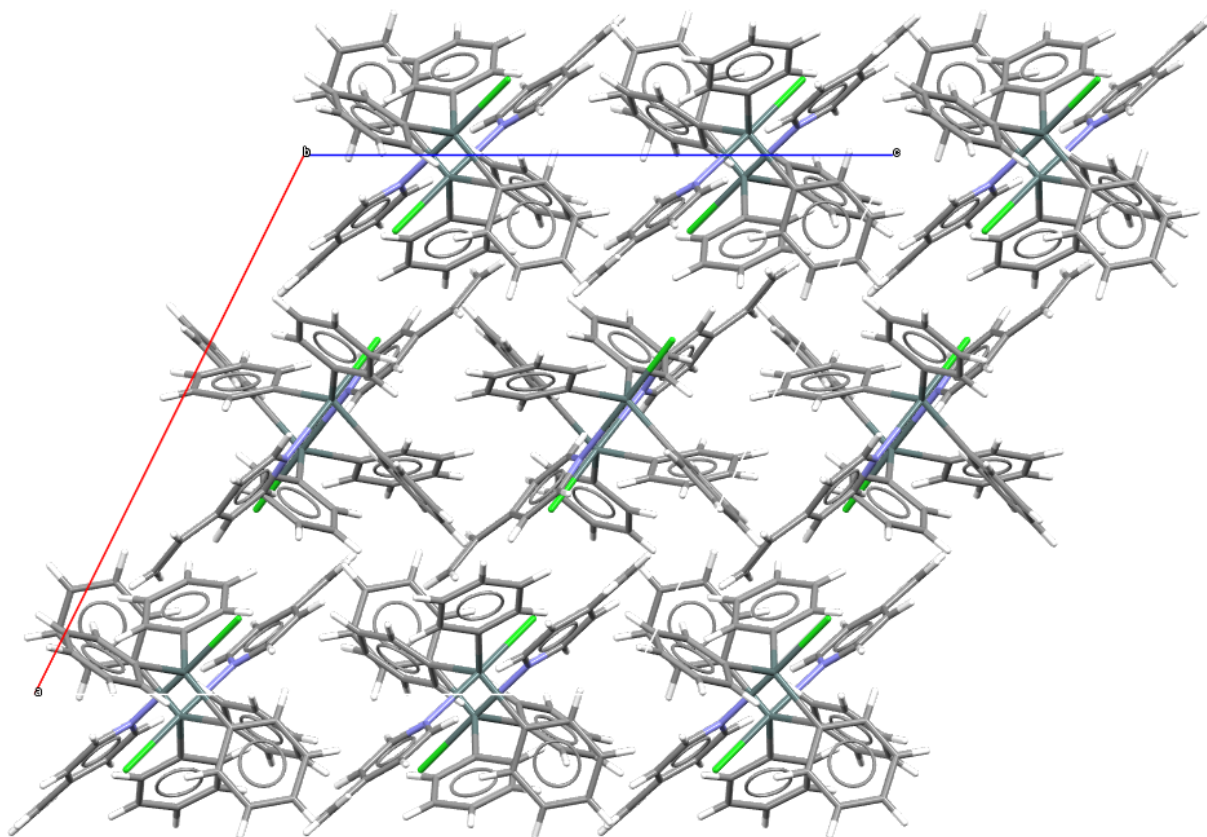
### 3.2.b-ViPy.2 Wechselwirkungen und Packung



**Abb. 3.40:** Darstellung der Komplexeinheiten der asymmetrischen Einheit in der b-c-Ebene mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse in **32b-ViPy**

Die einzelnen Komplexe von **32b-ViPy** stellen innerhalb des Kristallverbandes isolierte Baueinheiten dar und daher wirken lediglich van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen ihnen. Zwei Baueinheiten erreichen bereits eine gute Raumaufüllung in der Kristallpackung, wie die versetzt zueinander angeordneten Komplexe mit Blick in die kristallographische b-Richtung (Abb. 3.40) zeigen.

Durch die hohe Anzahl an Molekülen in der Einheitszelle ordnet sich jeweils erst das zweite Molekül entlang aller kristallographischen Achsen kongruent hinter das erste. In der b-c-Ebene bilden sich Schichten aus den einzelnen Komplexbaueinheiten aus, was mit Blick entlang der kristallographischen b-Richtung (Abb. 3.41) zu sehen ist.



**Abb. 3.41:** Packung von **32b-ViPy** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse

### 3.3 mit Diorganozinndichloriden

Von Diorganozinndihalogeniden sind lediglich wenige strukturell bestimmte Pyridin- bzw. Pyridinderivatkomplexe bekannt [115]. Die einzigen Komplexe mit unsubstituierten Pyridin bilden Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Py [134], Me<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> · 2 Py [134], Et<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Py [135], F<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Py [136] und Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Py [137] sowie als einziger an Position vier substituierter Pyridinkomplex ist Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 4-<sup>t</sup>BuPy [138]. In Bezug auf **1** ist lediglich der Komplex Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · **1** von Poller & Toley beschrieben [34], für den es außer eine Elementaranalyse allerdings keinen Nachweis gibt und über ein anderes Lösungsmittel als das jetzt verwendete Chloroform synthetisiert wurde. Strukturen von Komplexen mit Diorganozinndihalogeniden sind daher nicht bekannt.

Die bekannten Pyridinkomplexe der Diorganozinndihalogenide liegen in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 2 vor. Die sp<sup>3</sup>-hybridisierten, tetraedisch koordinierten Diorganozinndihalogenide bilden im Komplex mit den Pyridin- bzw. Pyridinderivatliganden eine sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>-Hybridisierung und besitzen eine oktaedrische Anordnung. Für **1** als Lewis-Base-Komplexligand beschränken sich die Untersuchungen auf die Diorganozinndichloride, R<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>, mit R = <sup>i</sup>Pr, Ph.

#### Oktaedrische R<sub>2</sub>SnHal<sub>2</sub> · 2 LB-Komplexe mit LB = **1**

Die Diorganozinndichlorid-Komplexe in Bezug auf **1** gehören dem Typ MA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub> an und besitzen das stöchiometrische Verhältnis von 1 : 2. Für Komplexe dieser Zusammensetzung ohne unterscheidbare axiale Positionen sind sechs stereoisomere Anordnungen der Liganden um das zentrale Zinnatom möglich, fünf geometrische Isomere und in der *cis-cis-cis*-Anordnung ein Enantiomerenpaar:

- i. Die Liganden (LB, Hal, R) sind jeweils *trans*-ständig zueinander.
- ii. Die LB-Liganden sind *trans*-ständig zueinander, Hal und R jeweils *cis*-ständig zueinander.
- iii. Die Hal-Liganden sind *trans*-ständig zueinander, LB und R jeweils *cis*-ständig zueinander.
- iv. Die R-Liganden sind *trans*-ständig zueinander, LB und Hal jeweils *cis*-ständig zueinander.
- v. Die Liganden (LB, Hal, R) sind jeweils *cis*-ständig zueinander.
- vi. Die Liganden (LB, Hal, R) sind wiederum jeweils *cis*-ständig zueinander und bilden ein Enantiomer zur Anordnung v.

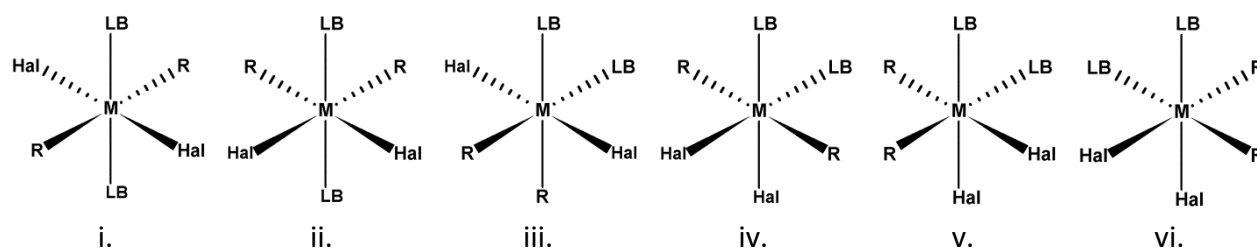
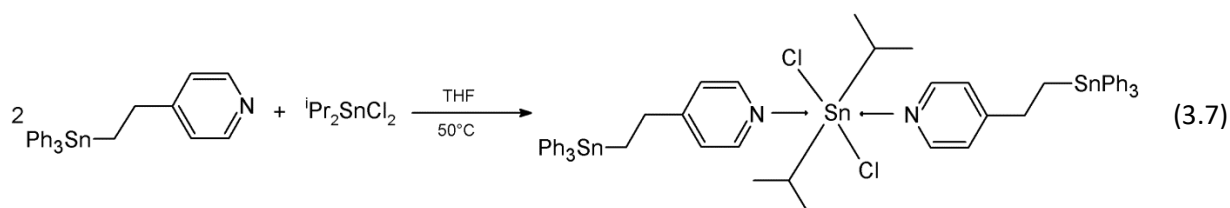


Abb. 3.42: Mögliche Stereoisomere bei oktaedrischen Komplexen der Zusammensetzung R<sub>2</sub>SnHal<sub>2</sub> · 2 LB

In unterschiedlichen Synthesevarianten konnten die 1 : 2-Komplexe R<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 **1** mit R = <sup>i</sup>Pr, Ph hergestellt und die Strukturen bestimmt werden. Die Verbindung Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 **1** kristallisiert polymorph in zwei monoklinen Modifikationen in den Raumgruppen Cc (Nr. 9) bzw. C2/c (Nr. 15). Nach Verdampfen des jeweils verwendeten Lösungsmittels bilden sich Kristalle unterschiedlicher Form und Größe in übereinstimmenden weißlich-transparenten Farbeindrücken der Reaktionsansätze, wie im Gegensatz zur Farbigekeit vieler Übergangsmetallkomplexe für Hauptgruppenmetallkomplexe üblich.

### 3.3.a Dichloridodiisopropyl-bis-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin-κN]-zinn(IV), iPr<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py, **33a**

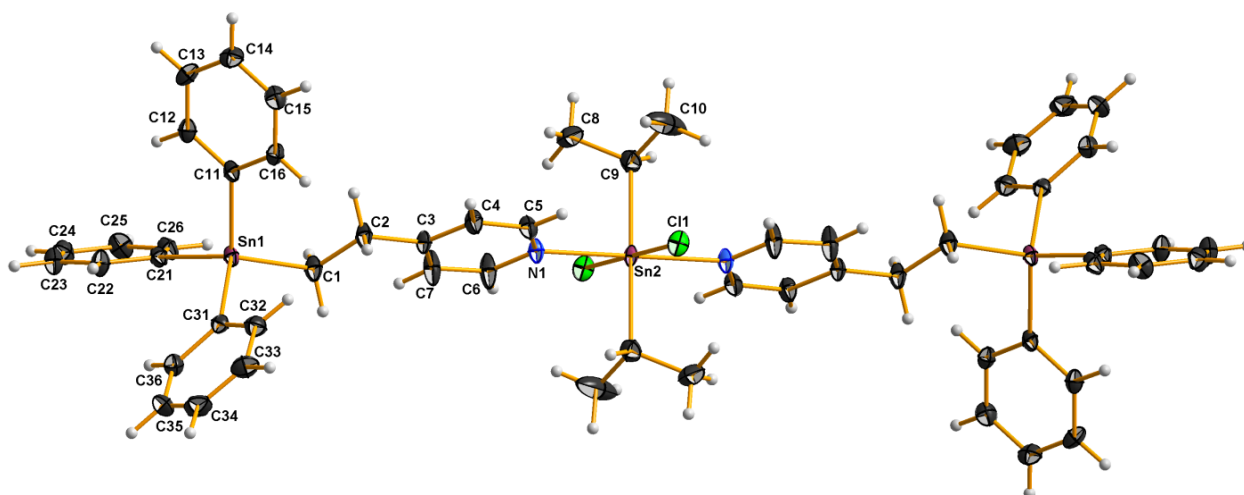


Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von **1** mit Diisopropylzinnchlorid in Tetrahydrofuran bei 50 °C. Nach Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Verbindung in Form von dicken, bis zu einem Millimeter großen, transparenten Blöcken und Tafeln aus (Abb. 3.43).



**Abb. 3.43:** Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von **33a**

$T = 100 \text{ K}$ , monoklin,  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 15.1404(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.6238(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.8095(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.594(2)^\circ$ ,  
 $V = 2572.2(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $Z' = 0.5$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.534 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 1.587 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\Theta_{\text{max}} = 55.994^\circ$ ,  $\text{Refl}_{\text{mess}} = 125464$ ,  
 $\text{Refl}_{\text{num}} = 6214$ ,  $\text{Refl}_{\text{beo}} = 5711$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0397$ ,  $R_\sigma = 0.0134$ , 0 Restraints, 293 Parameter,  $\text{GoF} = 1.088$ ,  
 $R_{(I > 2\sigma)} = 0.0264 / 0.0664$ ,  $R_{\text{all}} = 0.0298 / 0.0694$ ,  $\Delta e = 1.567 / -0.687 \text{ e\AA}^{-3}$

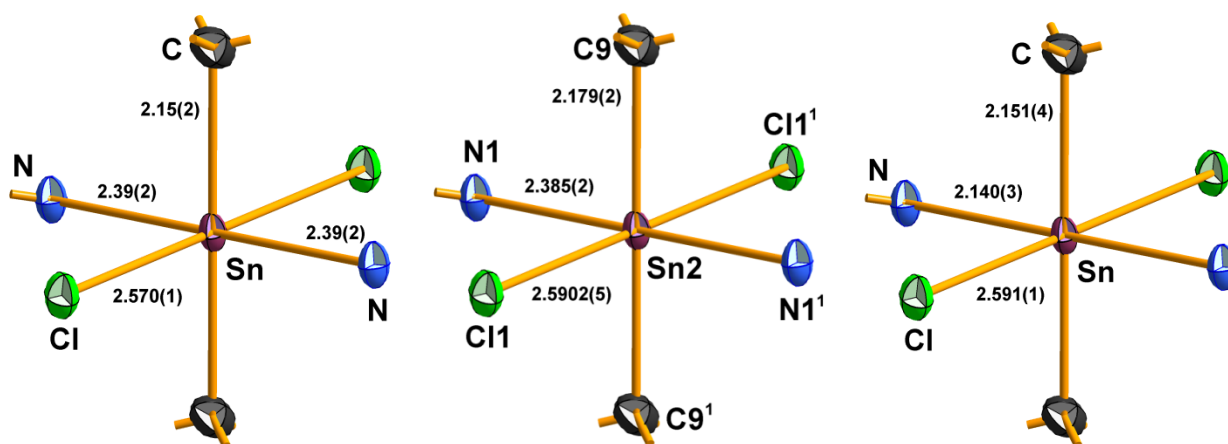


**Abb. 3.44:** Kugel-Stab-Modell des Komplexes iPr<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py und Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit

Die Komplexeinheiten (Abb. 3.44) liegen als Monomere in der kristallinen Packung gut isoliert voneinander vor und besitzen im Wesentlichen keinen intermolekularen Abstand von weniger als der Summe der van-der-Waals-Radien. Das Molekül besitzt als einziges Symmetrieelement an Position des Zinnatoms Sn2 ein Inversionszentrum und ist damit der Punktgruppe C<sub>i</sub> zuzuordnen. Die asymmetrische Einheit besteht entsprechend aus einer halben Formeleinheit.

### 3.3.a.1 Koordination des Zinnatoms

Die oktaedrische Koordination um das Zinnatoms Sn2 (Abb. 3.45) in **33a** besitzt aufgrund der C<sub>i</sub>-Symmetrie mit Inversionszentrum im Sn2-Atom die stereoisomere Anordnung i. (*trans*-Stellung aller Liganden). Diese Stereoisomerie besitzen ebenso die mit aliphatischem Rest vergleichbaren SnR<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>-Komplexe, mit L = Py und R = Me [134], Et [135], wobei im Methyl-Komplex eine in der Stellung der Methylreste begründeten C<sub>2</sub>-Symmetrie besteht und im Ethyl-Komplex wiederum C<sub>i</sub>-Symmetrie vorliegt.



**Abb. 3.45:** Kugel-Stab-Modell der Koordination am Zentralatom mit Angabe der Bindungslängen [Å] in der Verbindung Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Py (links), **33a** (Mitte) und Et<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Py (rechts)

Die Zinn-Stickstoff-Bindungslänge mit 2.385(2) Å ist nahe am Wert des Methyl-Komplexes [134] mit 2.39(2) Å, der jedoch eine große Ungenauigkeit besitzt. Die Sn-C<sub>Et</sub>-Bindungslänge im Ethyl-Komplex [135] ist mit 2.140(3) Å deutlich länger, wie schon von Casas et al. [135] für die Bindungslängen der Zinn-Koordinationssphäre im Vergleich zu anderen *trans-trans-trans*-Komplexen des Typs [SnR<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] festgestellt wurde. Die Bindungslängen zum Chloratom sind im Methyl-Komplex am kürzesten [2.570(1) Å], in der Ethylverbindung mit 2.591(1) Å wiederum am längsten. Diese Werte rahmen die Bindungslänge im gefundenen Komplex **33a** mit 2.5902(5) Å ein, wobei der Unterschied zum Ethyl-Komplex nicht signifikant ist. Die Bindungslängen zum Kohlenstoff zeigen mit 2.179(2) Å signifikante Unterschiede zu den vergleichbaren Komplexen, die mit 2.15(2) bzw. 2.151(4) Å deutlich kürzer sind (Abb. 3.45). Die Sn-C- und Sn-Cl-Bindungen sind zudem deutlich länger als in allen gefundenen Komplexen des Typs R<sub>3</sub>SnCl · 1, die Sn-N-Bindung hingegen signifikant kürzer. Das zentrale Zinnatom liegt aufgrund der C<sub>i</sub>-Symmetrie exakt auf aufgespannten Ebenen der *trans*-ständigen Liganden.

Die Bindungswinkel innerhalb der durch die Chlor- und Stickstoffatome aufgespannten Ebene liegen bei 91.20(5)° bzw. 88.80(5)° und zwischen Kohlenstoff- und Chloratomen bei 93.57(7)° bzw. 86.43(7)°. Zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffatomen liegen die Bindungswinkel bei 88.06(8)° bzw. 91.94(8)°. Aus Symmetriegründen ergibt die Summe der benachbarten N-Sn-C-Winkel 180°. Im Methyl- bzw.

Ethylkomplex liegt der angegebene C-Sn-Cl-Winkel bei 88.1(4)° (Methyl) bzw. 89.1(1)° (Ethyl), der angegebene C-Sn-N-Winkel bei 90.2° (Methyl) bzw. 91.9(2)°/88.1(2)° (Ethyl) und der angegebene Cl-Sn-N-Winkel bei 90.2(1.2)° (Methyl) bzw. 89.6(1)/90.5(1)° (Ethyl). Die Abweichung von idealen 90° ist in diesen Komplexen damit tendenziell geringer als in **33a**.

### 3.3.a.2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküle und Komplexausdehnung

Innerhalb der asymmetrischen Einheit kommt lediglich ein Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Molekül vor (Abb. 3.44). In diesem betragen die charakteristischen Sn-Ph-Bindungslängen gemittelt 2.144(2) Å [Bandbreite: 2.141(2) - 2.146(2) Å], die in den Vergleichsstrukturen der Kokristallisate nahezu gleiche 2.141(4) Å betragen. Der Wert für die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindung beträgt 2.160(2) Å und ist damit signifikant länger als der Vergleichswert der Moleküle in den Verbindungen **2** mit 2.150(1) Å.

Mit 117.0(2)° besitzt die Verbindung **33a** einen noch in den Standardabweichungen liegenden, kleineren Stickstoffbindungswinkel im Vergleich zu den Kokristallisaten mit gemittelten 117.8(9)°. Die konformative Beweglichkeit im Molekül ist hinsichtlich der Torsion über die Ethylenbrücke am Konformationswinkel  $\tau$  mit 179.1° im Vergleichsbereich zu den Verbindungen **1** und **2** [Bandbreite: 167.2° - 179.6°]. Der Dieder-Winkel zur Konformation  $\kappa$  mit 10.5° besitzt einen deutlich kleineren Wert als die Vergleichswerte aus **1** und **2** [Bandbreite: 49.5° - 80.4°]. Dieser kleinere Torsionswinkel für die  $\kappa$ -Konformation reiht sich in Werte der Komplexe **31a** [0.7° bzw. 4.8°] sowie **31b** [5.2°] und in **1a** [2.6°].

Der Komplex ist aus zwei äußeren zylindrischen und einem dreiteilig zusammengesetzten quaderförmigen Mittelteil aufgebaut, wodurch das Molekül insgesamt als langhantelförmig mit zwei Griffbereichen bezeichnet werden kann. Die Längendimension beträgt 29.6 Å und der Durchmesser des zylindrischen Teils 13.4 Å. Die Ausdehnung der Längendimension ist damit etwas mehr als 10 Å größer als in den beschriebenen 1 : 1-Komplexen der Triorganozinnchloride [**32a**: 18.6 Å; **32b**: 19.0 Å], da neben dem Bereich um das Komplexzinnatom zwei Moleküle **1** diese maßgeblich bestimmen. Der Durchmesser eines zylindrischen Teils ist mit 13.4 Å dagegen etwas geringer [**32a**: 14.2 Å; **32b**: 14.6 Å]. Zu den untereinander isostrukturellen Übergangsmetallchlorid-Komplexen ist die Längendimension vergleichbar ausgeprägt [**31a**: 30.0 Å]. Übergangsmetallchlorid-Komplexe und **33a** haben die enorme Längendimension und den (teilweise) geringen Torsionswinkel der  $\kappa$ -Konformation als gemeinsames Merkmal.

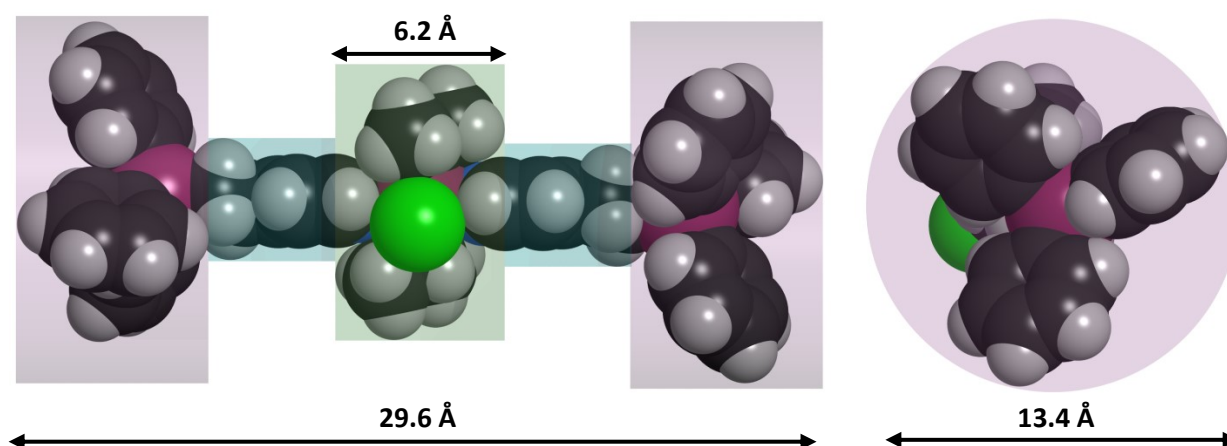


Abb. 3.46: Dimensionen des zusammengesetzten zylindrisch-quaderförmigen Aufbaus des Komplexes **33a**



### 3.3.a.3 Wechselwirkungen und Packung

Die einzelnen Komplexbausteine besitzen lediglich van-der-Waals-Bindungen untereinander. Die Komplexeinheiten platzieren sich um 90° versetzt zueinander, so dass sich ein Phenylring des zylindrischen Teils eines Komplexes in die Lücke über- bzw. unterhalb des Pyridinringes des versetzten Komplexes setzt (Abb. 3.47) und so eine dichte Kristallpackung gebildet wird (Abb. 3.48). Die einzelnen Komplexe ordnen sich entlang aller kristallographischer Achsen kongruent hintereinander.

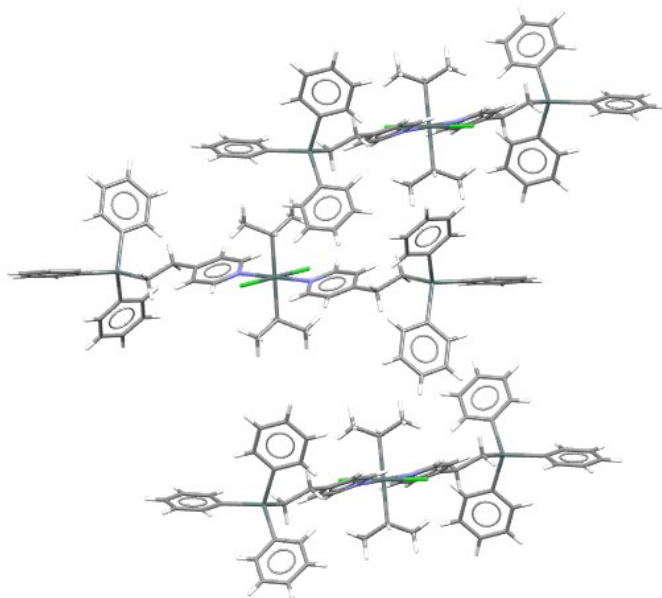


Abb. 3.47: Darstellung der Versetzung dreier Komplexeinheiten in **33a**

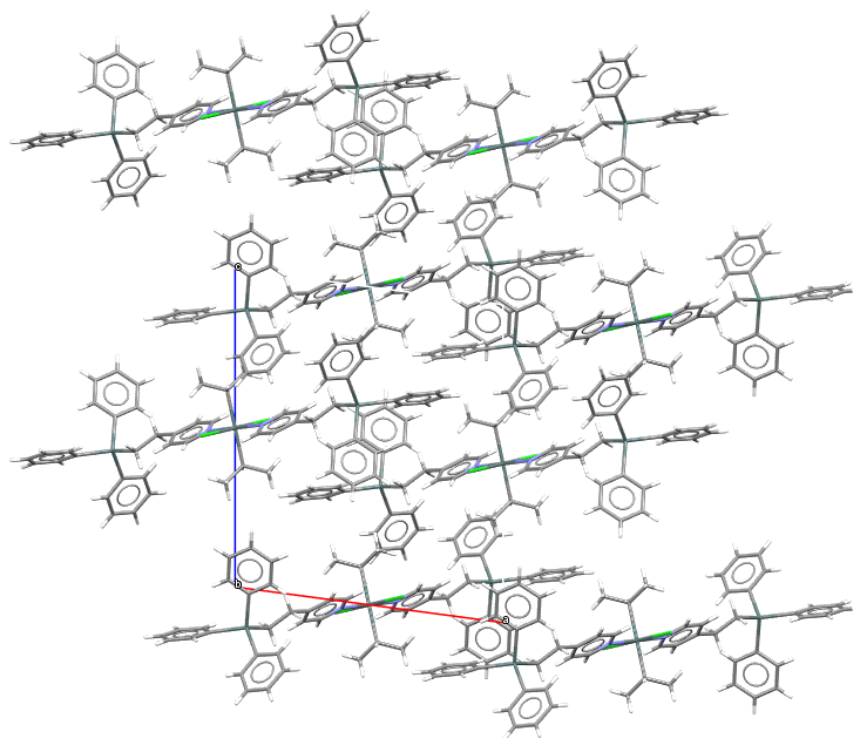
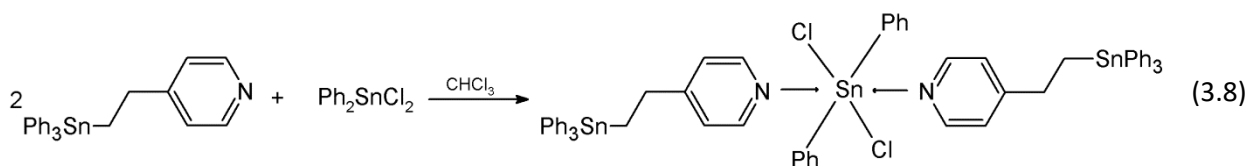
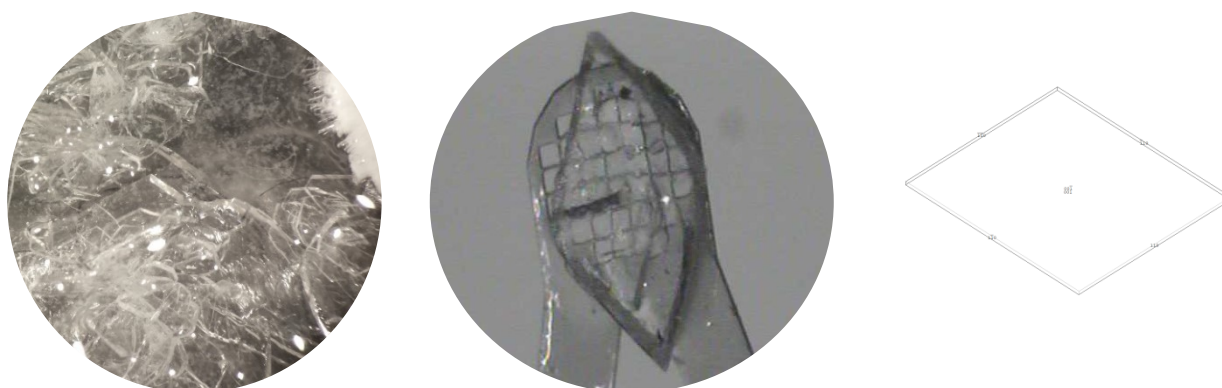


Abb. 3.48: Packung von **33a** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse

### 3.3.b- $\alpha$ Dichloridodiphenyl-bis-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin- $\kappa$ N]-zinn(IV), $\alpha$ -Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py, **33b- $\alpha$**

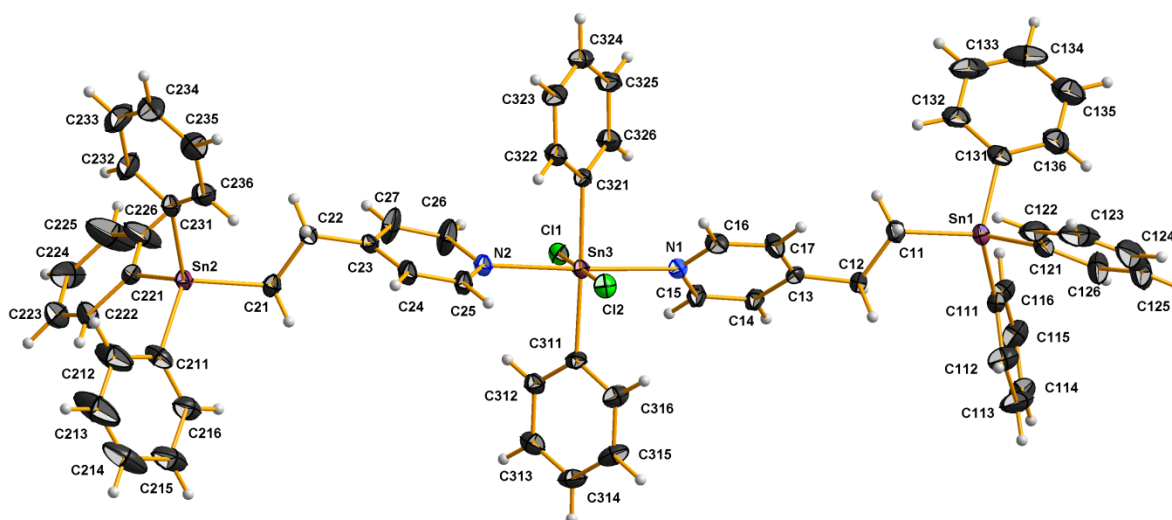


Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von **1** mit Diphenylzinnchlorid in Chloroform. Nach Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Verbindung in transparenten, einigen Millimeter großen Plättchen und eher dünnen, wenigen Millimeter großen Nadeln (Abb. 3.49) aus. Die Verbindung kristallisiert polymorph jeweils in einem monoklinen Kristallgitter, jedoch unterschiedlichen Raumgruppen. Die plättchenförmigen Kristalle (Abb. 3.49) wurden als  $\alpha$ -Modifikation festgelegt, die in der Raumgruppe Cc (Nr. 9) kristallisiert.



**Abb. 3.49:** Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von **33b- $\alpha$**

T = 100 K, monoklin, Cc (Nr. 9), a = 9.9419(4) Å, b = 15.7771(6) Å, c = 35.508(2) Å,  $\beta$  = 93.983(2)°, V = 5556.2(4) Å<sup>3</sup>, Z = 4, Z' = 1,  $d_{\text{calc}}$  = 1.502 g/cm<sup>3</sup>,  $\mu$  = 1.474 mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}}$  = 55.998°,  $\text{Refl}_{\text{mess}}$  = 301781,  $\text{Refl}_{\text{num}}$  = 16134,  $\text{Refl}_{\text{beo}}$  = 15768,  $R_{\text{int}}$  = 0.0485,  $R_{\sigma}$  = 0.0186, 2 Restraints, 635 Parameter, GoF = 1.193,  $R_{(I>2\sigma)}$  = 0.0276 / 0.0673,  $R_{\text{all}}$  = 0.0286 / 0.0678,  $\Delta e$  = 0.972/-0.968 eÅ<sup>-3</sup>

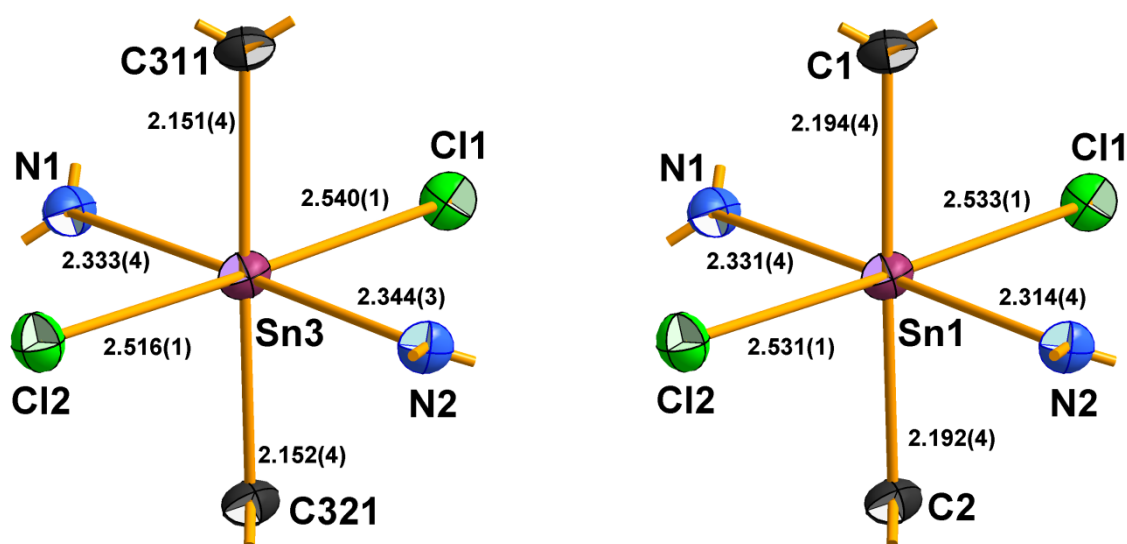


**Abb. 3.50:** Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von  $\alpha$ -Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Einige Kohlenstoffatome einzelner Phenylringe (Abb. 3.50) besitzen große thermische Schwingungsellipsoide und sind dynamisch fehlgeordnet. Die Komplexeinheiten liegen als Monomere in der kristallinen Packung gut isoliert voneinander vor und besitzen im Wesentlichen keinen intermolekularen Abstand von weniger als der Summe der van-der-Waals-Radien. Das Molekül besitzt im Gegensatz zu **33a** keinerlei Symmetrieelemente, die asymmetrische Einheit besteht entsprechend aus einer Formeleinheit.

### 3.3.b- $\alpha$ .1 Koordination des Zinnatoms

Die oktaedrische Koordination um das Zinnatom Sn<sub>3</sub> in **33b- $\alpha$**  besitzt auch ohne C<sub>i</sub>-Symmetrie die stereoisomere Anordnung i. (*trans*-Stellung aller Liganden) (Abb. 3.51). Diese Stereoisomerie besitzt ebenso der 2005 von Yin et al. beschriebene vergleichbare Pyridinkomplex Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Py [137], in dem ebenso keinerlei Symmetrieelemente vorhanden sind.



**Abb. 3.51:** Kugel-Stab-Modell der Koordination am Zentralatom mit Angabe der Bindungslängen [Å] in **33b- $\alpha$**  (links) und Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Py (rechts)

Die Zinn-Stickstoff-Bindungslängen mit 2.333(4) bzw. 2.344(3) Å stimmen in einem Fall mit der im Vergleichspyridinkomplex [2.331(4) Å] überein, wohingegen die andere Stickstoffbindungslänge in **33b- $\alpha$**  signifikant länger ist (Abb. 3.51). Die Bindungslängen zum Chloratom sind im Pyridin-Komplex nahezu gleich [2.531(1) bzw. 2.533(1) Å], in **33b- $\alpha$**  sind diese signifikant länger [2.540(1) Å] bzw. kürzer [2.516(1) Å]. Die Zinn-Kohlenstoff-Bindungslängen zeigen mit 2.151(4) und 2.152(4) Å innerhalb der Zinnkoordination gleiche Ausmaße wie auch im vergleichbaren Pyridinkomplex mit 2.194(4) bzw. 2.192(4) Å, die im Vergleich aber außerhalb der Standardabweichungsintervalle länger sind. Die Sn-C-, Sn-N- und Sn-Cl-Bindungen sind zudem allesamt kürzer als im Komplex **33a**.

Die Bindungswinkel zwischen den Chlor- und Stickstoffatomen liegen im Bereich von 87.6(1)° bis 91.1(1)° und zwischen den Chlor- und Kohlenstoffatomen im Intervall von 89.0(1)° bis 90.6(1)°. Zwischen den Stickstoff- und Kohlenstoffatomen liegen die Bindungswinkel im Bereich von 87.0(1)° bis 91.2(1)°. Diese Winkel liegen nahe bei idealen 90° und sind hinsichtlich ihrer Auslenkung vergleichbar mit den

Auslenkungen im Pyridinkomplex [88.4(1)° - 91.8(1)°] und im Komplex **33a** [86.43(7)° - 93.57°], wobei die Auslenkungen hier am stärksten sind.

### 3.3.b-α.2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküle und Komplexausdehnung

Innerhalb der asymmetrischen Einheit liegen zwei Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküle vor. In diesen betragen die charakteristischen Sn-Ph-Bindungslängen gemittelt 2.138(5) Å [Bandbreite: 2.132(6) - 2.147(6) Å], die in den Vergleichsstrukturen der Kokristallisate nur geringfügig größere 2.141(4) Å und im Komplex **33a** 2.144(2) Å betragen. Die Werte für die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindung betragen 2.148(5) bzw. 2.160(4) Å, ersterer liegt damit nahe dem Vergleichswert der Moleküle in den Verbindungen **2** mit 2.150(1) Å, der weitere Wert ist signifikant länger aber mit 2.160(2) Å exakt gleich lang wie in **33a**.

Mit 117.4(4)° und 118.0(4)° besitzt **33b-α** ähnliche Stickstoffbindungswinkel im Vergleich zu den Kokristallisaten mit gemittelten 117.8(9)° und **33a** mit 117.0(2)°. Der Konformationswinkel τ beträgt 168.3° im Molekül 1 und 175.6° im Molekül 2. Die Werte liegen damit im Vergleichsbereich zu den Verbindungen **1** und **2** [Bandbreite: 167.2° - 179.6°]. Die Dieder-Winkel der κ-Konformation mit 34.3° bzw. 87.9° liegen unter bzw. über dem Bereich der Vergleichswerte aus **1** und **2** [Bandbreite: 49.5° - 80.4°] und jeweils über den 10.5° aus **33a**.

Der Komplex **33b-α** ist ebenso wie **33a** aus zwei äußeren zylindrischen und einem dreiteilig zusammengesetzten quaderförmigen Mittelteil aufgebaut, wodurch das Molekül insgesamt eine Langhantelform mit zwei Griffbereichen besitzt (Abb. 3.52). Die Längendimension beträgt 29.2 Å und der Durchmesser des zylindrischen Teils 13.5 Å. Die Ausdehnung der Längendimension ist damit in etwa gleich **33a** [29.6 Å] und den untereinander isostrukturellen Übergangsmetalldichlorid-Komplexen [**31a**: 30 Å], da hier jeweils die Moleküle **1** *trans*-ständig zueinander sind. Diese Komplexe haben zudem gemein, dass der Konformationswinkel κ (zum Teil) außerhalb des Vergleichsbereiches liegt. Ein Zusammenhang zwischen hoher Längenausdehnung der Komplexe und der κ-Konformation scheint zu bestehen, wobei keine einheitlichen κ-Torsionswinkel zur Realisierung guter Packungsbedingungen beobachtet werden.

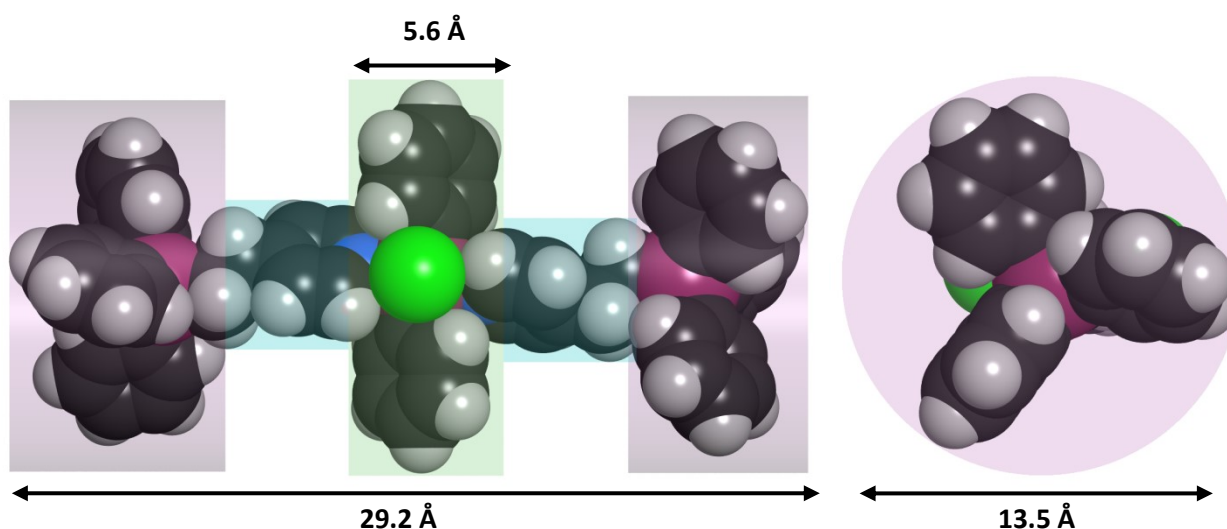
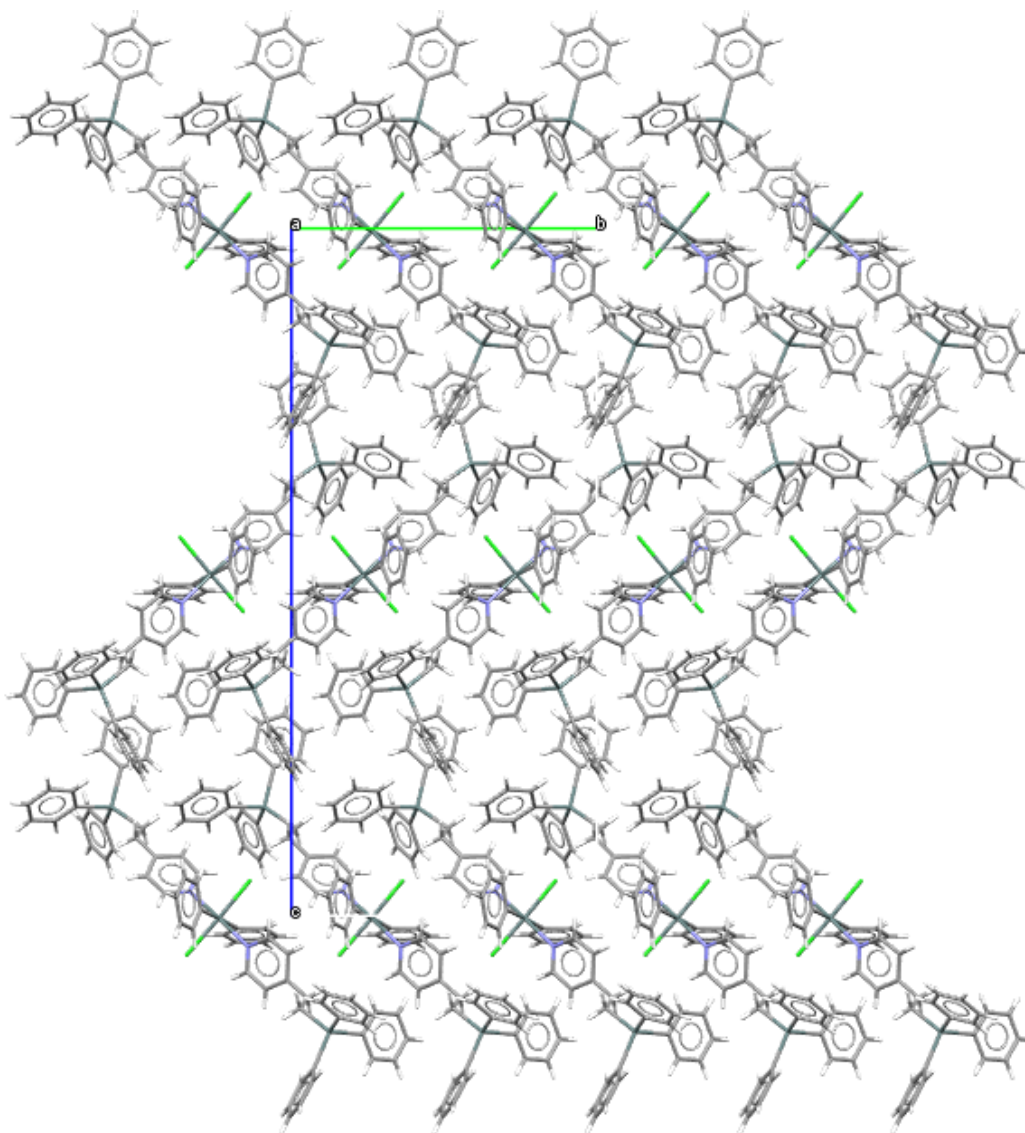


Abb. 3.52: Dimensionen des zusammengesetzten zylindrisch-quaderförmigen Aufbaus des Komplexes **33b-α**

### 3.3.b- $\alpha$ .3 Wechselwirkungen und Packung

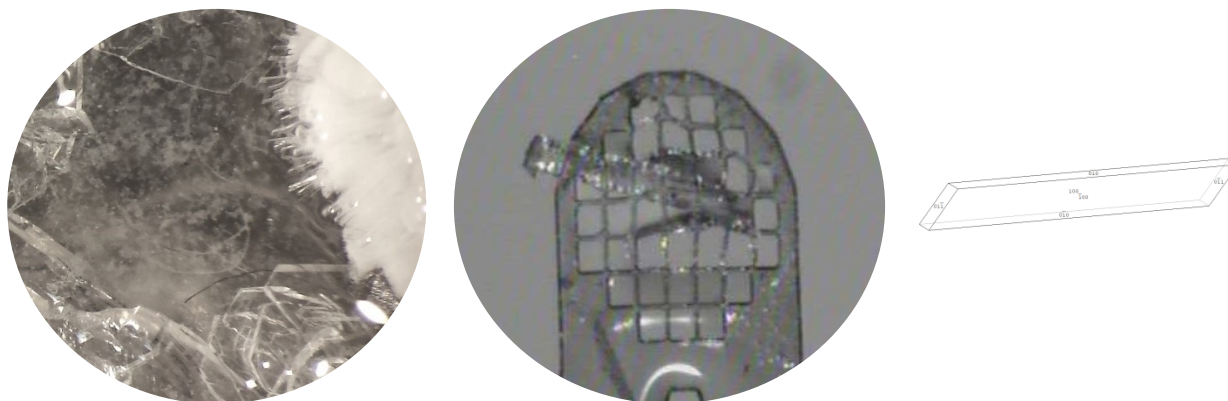
Die einzelnen Komplexbausteine besitzen lediglich van-der-Waals-Bindungen untereinander. Entlang der kristallographischen a-Achse platzieren sich die einzelnen Komplexbaueinheiten um ca. 90° versetzt zueinander (Abb. 3.53), so dass sich in der b-a-Ebene jeweils Schichten aus diesen Komplexbaueinheiten mit gleicher Ausrichtung bilden. Die einzelnen Komplexe ordnen sich entlang der a- und b-Achse kongruent hintereinander, wohingegen in Richtung der c-Achse eine Wiederholung erst nach vier Komplexen erfolgt.



**Abb. 3.53:** Packung von **33b- $\alpha$**  mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse

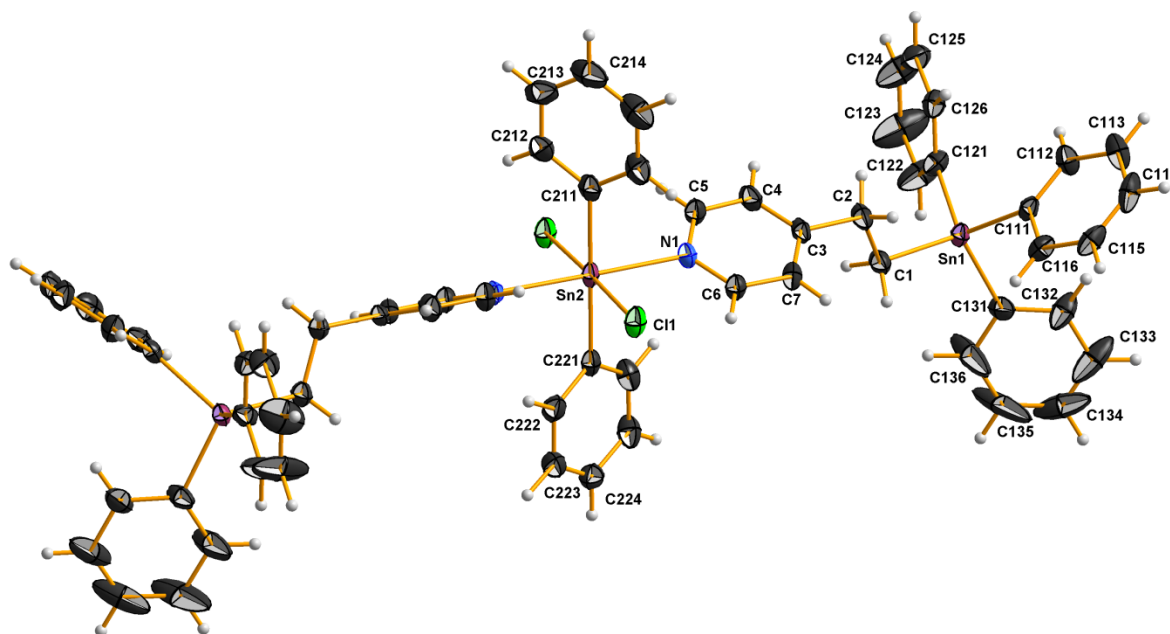
### 3.3.b-β Dichloridodiphenyl-bis-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin-κN]-zinn(IV), β-Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py, **33b-β**

Die β-Modifikation der Verbindung **33b** entsteht unter gleichen Synthesebedingungen neben der α-Modifikation beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels. Sie kristallisiert in Form eher dünner, maximal weniger Millimeter großer Nadeln (Abb. 3.54) in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15).



**Abb. 3.54:** Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von **33b-β**

T = 100 K, monoklin, C2/c (Nr. 15), a = 21.2323(4) Å, b = 17.9642(6) Å, c = 14.6822(4) Å, β = 102.748(2)°, V = 5462.1(3) Å<sup>3</sup>, Z = 4, Z' = 0.5, d<sub>calc</sub> = 1.527 g/cm<sup>3</sup>, μ = 1.499 mm<sup>-1</sup>, 2Θ<sub>max</sub> = 55.992°, Refl<sub>mess</sub> = 157946, Refl<sub>num</sub> = 6598, Refl<sub>beo</sub> = 5162, R<sub>int</sub> = 0.1037, R<sub>σ</sub> = 0.0341, 0 Restraints, 321 Parameter, GoF = 1.036, R<sub>(I>2σ)</sub> = 0.0364 / 0.0803, R<sub>all</sub> = 0.0565 / 0.0926, Δe = 1.141/-0.632 eÅ<sup>-3</sup>



**Abb. 3.55:** Kugel-Stab-Modell des Komplexes β-Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py und Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit

Einige Kohlenstoffatome einzelner Phenylringe (Abb. 3.55) besitzen wie in der α-Modifikation große thermische Schwingungsellipsoide und sind dynamisch fehlgeordnet. Die Komplexeinheiten liegen wiederum als Monomere in der kristallinen Packung gut isoliert voneinander vor und besitzen im

Wesentlichen keinen intermolekularen Abstand von weniger als der Summe der van-der-Waals-Radien. Der Komplex **33b-β** besitzt im Gegensatz zu **33b-α** C<sub>2</sub>-Symmetrie und die asymmetrische Einheit besteht entsprechend nur aus einer halben Formeleinheit.

### 3.3.b-β.1 Koordination des Zinnatoms

Die oktaedrische Koordination um das Zinnatom Sn<sup>2+</sup> in **33b-β** besitzt durch die C<sub>2</sub>-Symmetrie die stereoisomere Anordnung i. (*trans*-Stellung aller Liganden) wie die α-Modifikation und dem Pyridinkomplex Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Py [137], die allerdings beide ohne C<sub>2</sub>-Symmetrie vorliegen.

Die Zinn-Stickstoff-Bindungslänge mit 2.347(3) Å ist länger als die entsprechenden Bindungen in **33b-α** [2.333(4) bzw. 2.344(3) Å], zur längeren Bindung ist diese Bindungslänge innerhalb der Standardabweichungen. Die Zinn-Stickstoff-Bindungen im Pyridinkomplex sind mit 2.314(4) bzw. 2.331(4) Å signifikant kürzer. Die Bindung zum Chloratom beträgt 2.5138(9) Å, sie ist damit kürzer als die Bindungen in **33b-α** [2.516(1) bzw. 2.540(1) Å] und in Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Py [2.531(1) bzw. 2.533(1) Å]. Die beiden Bindungen zum Kohlenstoff mit 2.140(6) und 2.165(6) Å umrahmen die Bindungslängenwerte der α-Modifikation mit 2.151(4) bzw. 2.152(4) Å und sind deutlich kürzer als im Pyridinkomplex [2.192(4) und 2.194(4) Å].

Der Bindungswinkel zwischen Chlor- und Stickstoffatom beträgt nahezu ideale 90.09(8)° [vgl. **33b-α**: 87.6(1)° - 91.1(1)°]. Die Winkel zwischen Chlor- und Kohlenstoffatomen liegt bei 88.61(3)° bzw. 91.39(3)° und besitzen damit nur geringfügig größere Abweichungen von idealen 90° als in **33b-α** [89.0(1)° - 90.6(1)°]. Zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffatomen liegen die Bindungswinkel mit 89.67(8)° bzw. 90.33(8)° nahe bei 90°, wohingegen sie in der α-Modifikation mit 87.0(1)° bis 91.2(1)° etwas stärker ausgelenkt sind. Die hier beobachteten Auslenkungen liegen insgesamt nahe bei idealen 90° und sind mit den Auslenkungen im Pyridinkomplex [88.4(1)° - 91.8(1)°] vergleichbar.

### 3.3.b-β.2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Moleküle und Komplexausdehnung

Innerhalb der asymmetrischen Einheit liegt im Gegensatz zur α-Modifikation nur ein Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py-Molekül vor. In diesem betragen die charakteristischen Sn-Ph-Bindungslängen gemittelt 2.131(5) Å [Bandbreite: 2.127(4) - 2.138(4) Å], die in **33b-α** ähnliche 2.138(5) Å und in den Vergleichsstrukturen der Kokristallisate signifikant größere 2.141(4) Å betragen. Der Wert der Sn-CH<sub>2</sub>-Bindung beträgt 2.150(4) Å und ist damit exakt so groß wie der Vergleichswert aus den Molekülen der Verbindungen **2** mit 2.150(1) Å. Die α-Modifikation **33b-α** besitzt mit 2.148(5) bzw. 2.160(4) Å einen vergleichbaren und einen signifikant längeren Wert.

Mit 117.6(3)° besitzt **33b-β** einen ähnlichen Stickstoffbindungswinkel im Vergleich zu den Kokristallisaten mit gemittelten 117.8(9)° und **33b-α** mit 117.4(4)° und 118.0(4)°, die jeweils zueinander innerhalb der Standardabweichungen liegen. Der Konformationswinkel τ beträgt 171.2° und liegt damit im Vergleichsbereich zu den Verbindungen **1** und **2** [Bandbreite: 167.2° - 179.6°] und nahe an den Werten in **33b-α** mit 168.3° und 175.6°. Der Konformationswinkel κ mit 77.1° liegt ebenfalls im Bereich der Vergleichswerte aus **1** und **2** [Bandbreite: 49.5° - 80.4°], mit 34.3° bzw. 87.9° jedoch deutlich divergent zur α-Modifikation der gleichen Verbindung.

Da in beiden Modifikationen **33b** die Liganden *trans*-ständig zueinander sind, besitzt die Ausdehnung des Komplexes ähnliche Ausmaße und Form (Abb. 3.56). Die Längendimension beträgt ähnlich wie in der  $\alpha$ -Modifikation 28.5 Å [**33b- $\alpha$** : 29.4 Å], die des zylindrischen Teils fast exakt gleiche 13.4 Å [**33b- $\alpha$** : 13.5 Å]. Erstmals bei einer derartig enormen Ausdehnung des Moleküls liegt der Konformationswinkel  $\kappa$  innerhalb des Vergleichsbereichs.

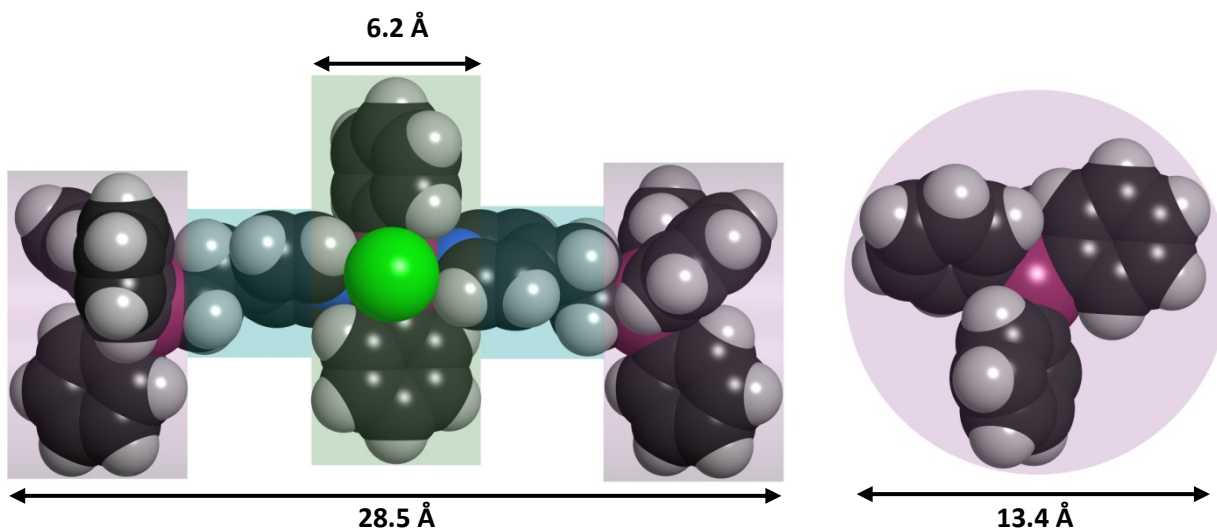


Abb. 3.56: Dimensionen des zusammengesetzten zylindrisch-quaderförmigen Aufbaus des Komplexes **33b- $\beta$**

### 3.3.b- $\beta$ .3 Wechselwirkungen und Packung

Zwischen den einzelnen Komplexbausteinen wirken lediglich van-der-Waals-Bindungen. Diese liegen mit dem propellerartigen Ende des einen Moleküls zwischen propellerförmigen und mittleren Phenylringen am Komplexzinnatom des anderen Moleküls innerhalb der Kristallpackung versetzt zueinander vor (Abb. 3.57).

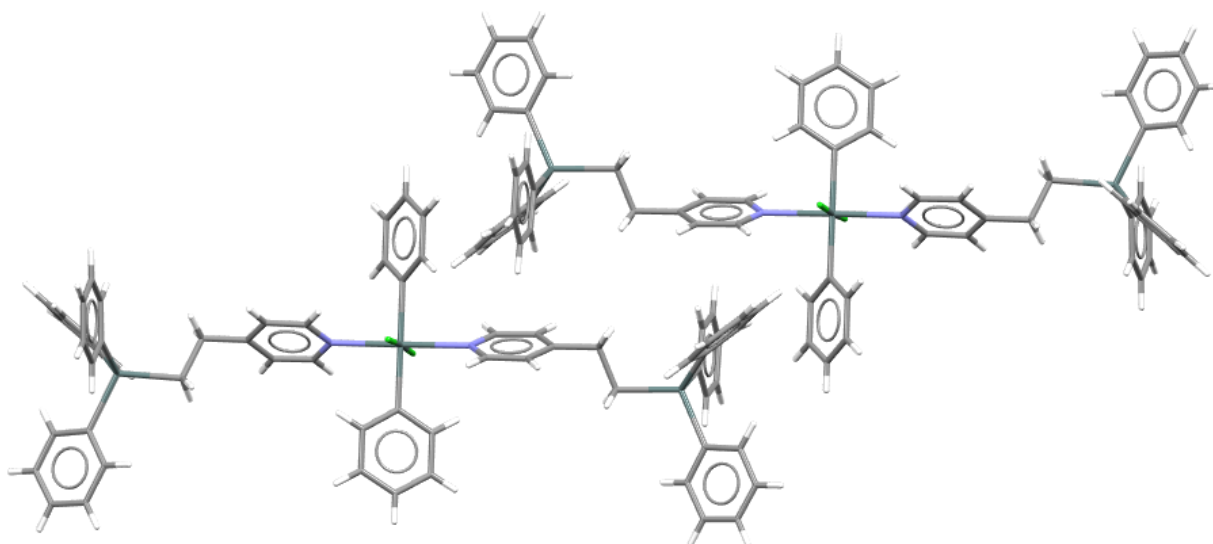
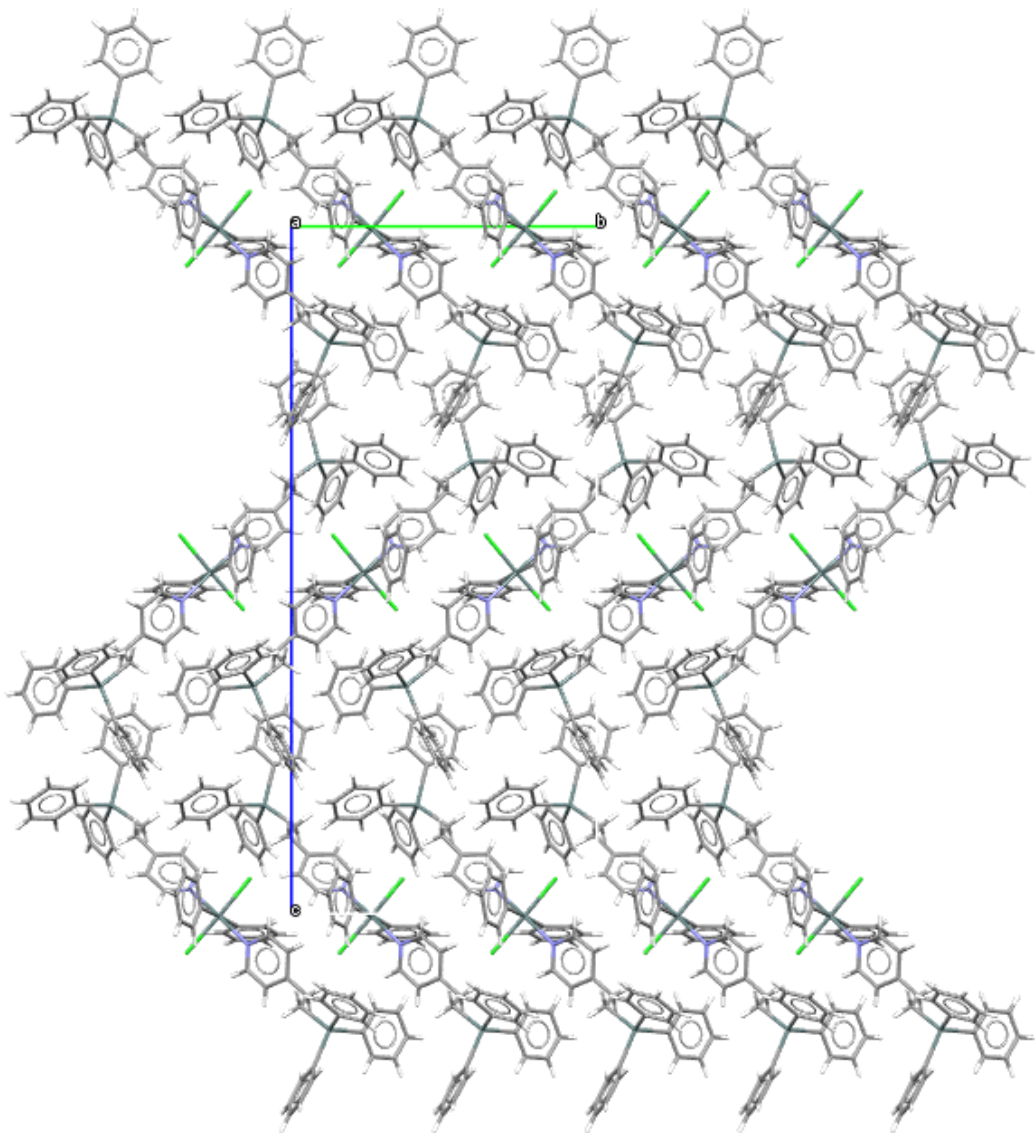


Abb. 3.57: Anordnung zweier Komplexeinheiten in der Kristallpackung von **33b- $\beta$**

Die einzelnen Komplexe ordnen sich entlang der a- und b-Achse kongruent hintereinander, wohingegen in Richtung der c-Achse (Abb. 3.58) eine Wiederholung erst nach zwei Komplexen erfolgt.





**Abb. 3.58:** Packung von **33b-β** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse



## 4. Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py als Brönsted-Base

Da die Basisverbindung **1** als Pyridinderivat mit sterisch ungehindertem Stickstoffatom beschrieben werden kann, ist zu erwarten, dass neben der Lewis-Base-Funktion über das Stickstoffatom ebenso eine Brönsted-Base-Funktion ausgebildet werden kann (Abb. 4.1). Über das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms im Pyridinring kann eine kovalente Bindung zu Protonen aufgebaut werden und **1** damit als Brönsted-Base in Säure-Base-Reaktionen auftreten. Das entstehende Pyridinium-Ion bzw. Pyridiniumderivat-Ion besitzt eine positive Ladung am Stickstoffatom.

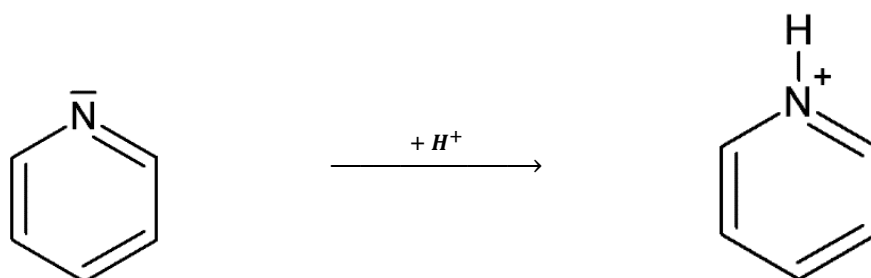


Abb. 4.1: Brönsted-Base-Funktion des Stickstoffatoms im Pyridinmolekül

Diese Brönsted-Base-Funktion des Pyridins ist die Grundlage für eine Vielzahl von bekannten ionischen Verbindungen mit Pyridinium- bzw. Pyridiniumderivaten als kationischen Bestandteil [115]. Pyridiniumhalogenidstrukturen, [PyH]Hal, sind für die stabilen Halogenide, Hal = F, Cl, Br, I, bekannt (Tab. 4.1).

Tab. 4.1: Beschriebene Pyridiniumhalogenidstrukturen

Verbindung	Literatur	Kristallsystem	R-Wert	Messtemperatur	$\alpha(\text{C-N-C})$
[PyH]F	[94]	tetragonal	2.8 %	223 K	117.9°
[PyH]Cl	[95]	monoklin	6.9%	295 K	k.A.
	[92]	triklin	6.9 %	153 K	121.8°
[PyH]Br	[93]	triklin	6.62%	100 K	122.8(7)°
[PyH]I	[96]	trigonal	2.4 %	295 K	k.A.

In Bezug auf **1** ist mit einer hohen Affinität zu rechnen 4-[2-(Triphenylstannyl-)ethyl]pyridinium-Verbindungen, [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]<sup>+</sup>, unter sauren Bedingungen zu bilden.

### [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]X-Salze mit X = Cl, Br, I, (SCN)

Beschränkt man die Untersuchung von 4-[2-(Triphenylstannyl-)ethyl]pyridinium-Verbindungen auf einwertige Gegenionen mit X = Cl, Br, I, SCN, konnte die jeweilige Brönsted-Base-Verbindung bzw. diese innerhalb eines Kokristallisats mit **1** beobachtet werden (Tab. 4.2).

**Tab. 4.2:** 4-[2-(Triphenylstannyl-)ethyl]pyridiniumhalogenid bzw. -pseudohalogenidstrukturen in Kokristallisaten und als reine Verbindungen

Halogenid	Kokristallisat	Brönsted-Base
X = Cl	-	[Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]Cl · ½ H <sub>2</sub> O
X = Br	Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py & [Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]Br	-
X = I	Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> Py & [Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]I	-
X = (SCN)	-	[Ph <sub>3</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>4</sup> PyH]SCN

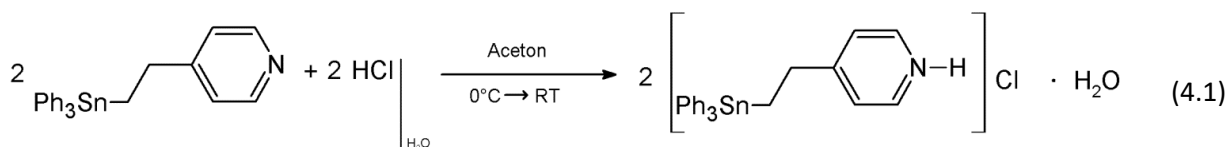
### Salze aus [Ph<sub>3</sub>Sn<sup>IV</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]-Kationen und [Sn<sup>II</sup>Cl<sub>3</sub>]-Anionen

In Bezug auf 1 beschreiben Poller & Toley [34] einerseits die Komplexbildung gegenüber zweiwertigen Übergangsmetallchloriden andererseits die gegenüber vierwertigen Organozinnchloriden, Hinweise auf die in Folge logische Untersuchung mit Zinn(II)-chlorid lassen sich nicht finden. Die chemische Funktion von 1 ließe dabei

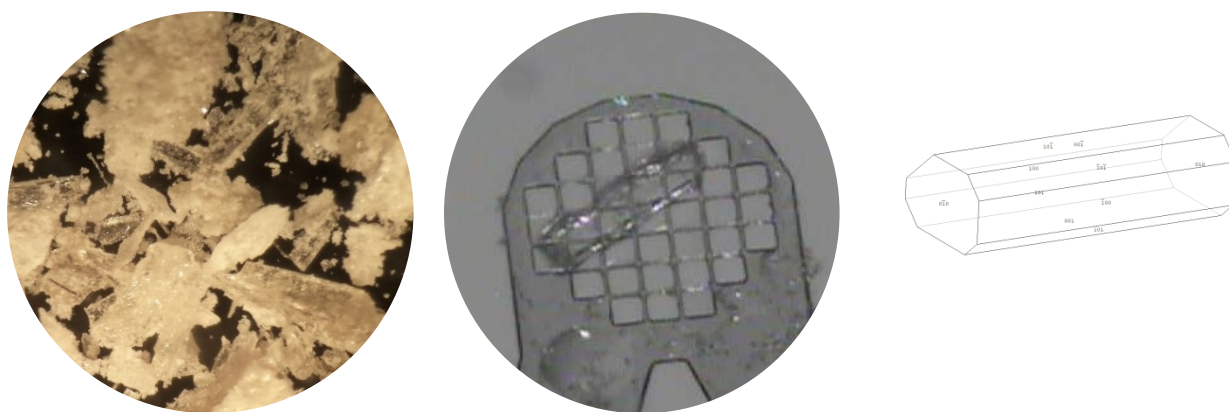
- I. die Synthese von Ionenverbindungen aus [Ph<sub>3</sub>Sn<sup>IV</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]-Kationen und komplexen Anionen des zweiwertigen Zinns und / oder
- II. die Bildung von 1 : 1 bzw. 1 : 2-Komplexen zwischen Zinn(II)-chlorid und 1

erwarten. Die Herstellung der Verbindung [Ph<sub>3</sub>Sn<sup>IV</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH][Sn<sup>II</sup>Cl<sub>3</sub>], **4m**, zeigt die Synthesemöglichkeit entsprechend I. und erstmals die beabsichtigte Synthese einer ionischen Zinn(II)-Zinn(IV)-Verbindung.

**4.a Bis-[4-{2-(triphenylstannyl)-ethyl}pyridiniumchlorid]-monohydrat,  
[Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Cl · ½ H<sub>2</sub>O, 4a · H<sub>2</sub>O**

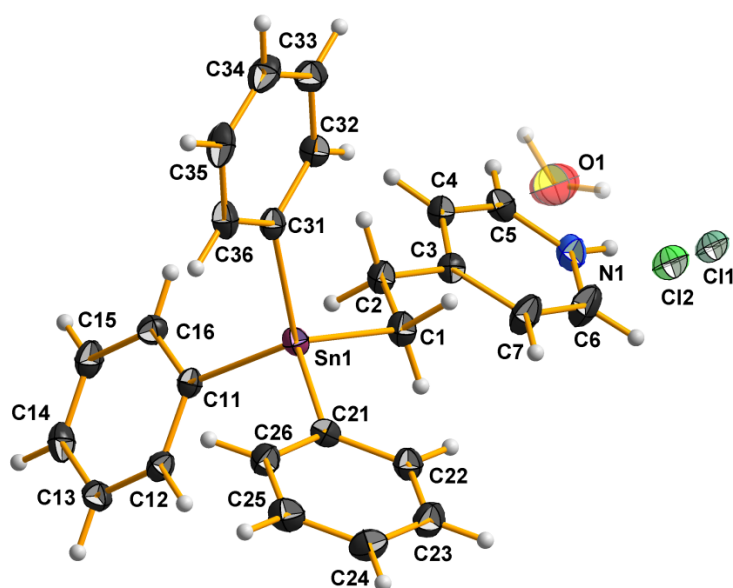


Die Verbindung entsteht bei äquimolarer Umsetzung von **1** mit tropfenweise zugeführter, konzentrierter Salzsäure in Aceton unter Kühlung im Eisbad. Nach Verdampfen des Lösungsmittels kristallisieren neben gelblichem Pulver farblose, dünne bis dicke, bis ca. einen Millimeter lange, stäbchenförmige Kristalle (Abb. 4.2) 4a · H<sub>2</sub>O.



**Abb. 4.2:** Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von 4a · H<sub>2</sub>O

T = 100 K, monoklin, P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14), a = 17.1912(8) Å, b = 7.8034(3) Å, c = 16.8794(7) Å, β = 101.517(2)°, V = 2218.8(2) Å<sup>3</sup>, Z = 2, Z' = 1, d<sub>calc</sub> = 1.502 g/cm<sup>3</sup>, μ = 1.285 mm<sup>-1</sup>, 2θ<sub>max</sub> = 56.000°, Refl<sub>mess</sub> = 101424, Refl<sub>num</sub> = 5360, Refl<sub>beo</sub> = 4847, R<sub>int</sub> = 0.0405, R<sub>σ</sub> = 0.0150, 0 Restraints, 275 Parameter, GooF = 1.074, R<sub>(I>2σ)</sub> = 0.0225 / 0.0534, R<sub>all</sub> = 0.0262 / 0.0551, Δe = 0.807/-0.255 eÅ<sup>-3</sup>



**Abb. 4.3:** Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Cl · ½ H<sub>2</sub>O; Die Atome des Wassermoleküls sowie die Chlorbausteine gehören nur hälftig zur asymmetrischen Einheit.

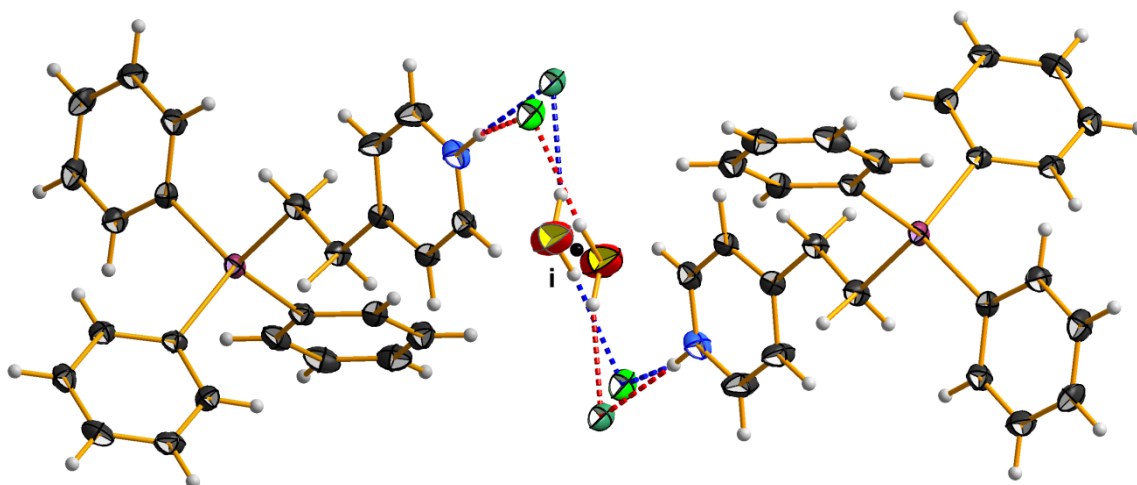
#### 4.a.1 [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]-Molekülionen

Innerhalb der asymmetrischen Einheit (Abb. 4.3) liegt ein [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]-Molekülion, nachfolgend kurz **1H<sup>+</sup>**, vor. In diesem betragen die charakteristischen Sn-Ph-Bindungslängen gemittelt 2.141(2) Å [Bandbreite: 2.138(2) - 2.143(2) Å] und sind damit exakt gleich lang wie der Wert der Vergleichsstrukturen der Kokristallisate mit 2.141(4) Å. Die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindungslänge beträgt 2.156(2) Å und ist signifikant länger als der Vergleichswert der Moleküle in den Verbindungen **2** mit 2.150(1) Å.

Mit 121.9(4)° besitzt **4a · H<sub>2</sub>O** einen erstmals über 120° liegenden Stickstoffbindungswinkel, der damit im Vergleich zu den Kokristallisaten mit gemittelten 117.8(9)° und zum freien Pyridin deutlich größer ist und vergleichbar mit den Werten der Pyridiniumverbindungen [PyH]Cl und [PyH]Br mit 121.8° [92] bzw. 122.8(7)° [93] ist (Tab. 4.1). Der Konformationswinkel τ beträgt 177.8° und liegt damit innerhalb des Vergleichsbereichs der Verbindungen **1** und **2** [Bandbreite: 167.2° - 179.6°]. Der κ-Winkel mit 11.0° liegt unter dem Bereich der Vergleichswerte aus **1** und **2** [Bandbreite: 49.5° - 80.4°].

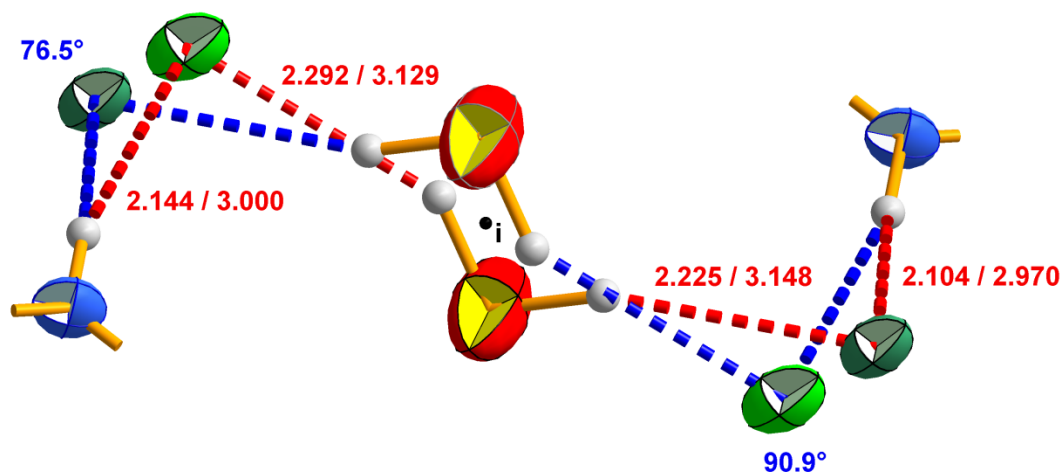
#### 4.a.2 Wechselwirkungen und Packung

Jeweils zwei **1H<sup>+</sup>** sind über Chloridionen und ein Wassermolekül ausgebildete Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden. Die Zusammenlagerung gelingt über insgesamt vier Wasserstoffbrücken (Abb. 4.4). Das zur asymmetrischen Einheit (Abb. 4.3) gehörende Chloridion ist statistisch mit nahezu gleichen Besetzungsfaktoren fehlgeordnet. Das zweite **1H<sup>+</sup>**-Molekülion, das zweite halb zur asymmetrischen Einheit gehörende Wassermolekül und die zweite jeweilige Fehlordnungsvariante des Chloridions wird durch eine vorhandene Inversionssymmetrie erzeugt. Dadurch kommt es zur Situation, dass zwei **1H<sup>+</sup>**-Molekülionen über vier Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden werden, die neben dem Wassermolekül über zwei Chloridionen ausgebildet werden, die die komplementäre Fehlordnungsbesetzung zueinander darstellen (Abb. 4.4).

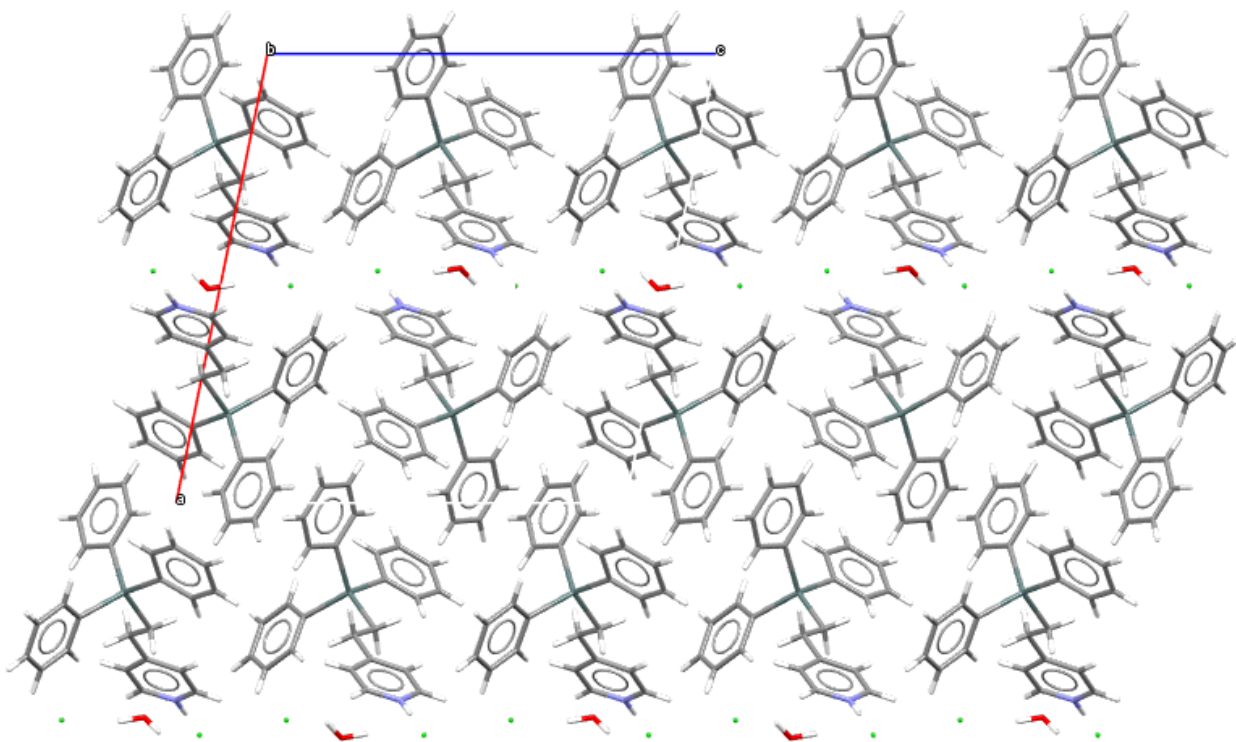


**Abb. 4.4:** 2 [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Cl · H<sub>2</sub>O-Einheit **4a · H<sub>2</sub>O**; Die Chloridionen und die Atome der Wassermoleküle gehören nur hälftig zur dargestellten Baueinheit. Die zwei unterschiedlichen Ausbildungsmöglichkeiten von Wasserstoffbrückenbindungen sind in rot bzw. blau dargestellt. Die unterschiedlichen Grüntöne zeigen die unterschiedlichen Fehlordnungspositionen der Chloridionen.

Ausgehend vom Stickstoffatom ist durch die Fehlordnung der Chloridionen die Bildung zweier Wasserstoffbrücken möglich, die mit Längen von 2.970 bzw. 3.000 Å zwischen Stickstoff und Chlor bzw. 2.104 bzw. 2.144 Å zwischen Wasserstoff und Chlor ähnliche Längen und mit 167.52° bzw. 163.90° ebenso ähnliche Winkel aufweisen (Abb. 4.5). Die Wasserstoffbrücken vom Chloridion, die jeweils über das Wasserstoffatom eines der Wassermoleküle zum Sauerstoffatom ausgebildet werden, betragen zwischen Chlor und Sauerstoff 3.129 bzw. 3.148 Å und zwischen Chlor und Wasserstoff 2.292 bzw. 2.225 Å. Die Bindungswinkel dieser Wasserstoffbrücke betragen 156.45° bzw. 160.94°. Die H-Cl-H-Winkel am Chloratom betragen 76.5° bzw. 90.9°. Beide Wasserstoffbrückenbindungen stellen bei diesen Parametern mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen dar [97, 98].



**Abb. 4.5:** Wasserstoffbrückenbindungen in **4a · H<sub>2</sub>O** mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel [°]; Die Chloridionen und die Atome der Wassermoleküle gehören nur hälftig zur dargestellten Baueinheit. Die zwei unterschiedlichen Ausbildungsmöglichkeiten von Wasserstoffbrückenbindungen sind in rot bzw. blau dargestellt. Die unterschiedlichen Grüntöne zeigen die unterschiedlichen Fehlordnungspeditionen der Chloridionen.

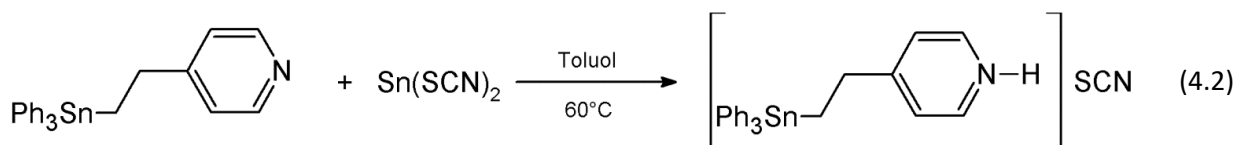


**Abb. 4.6:** Packung von **4a · H<sub>2</sub>O** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse

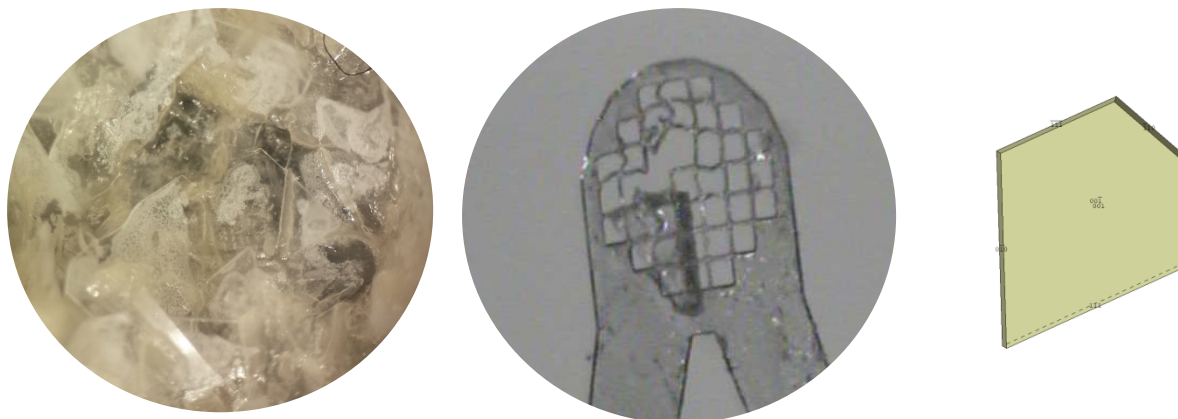
Entsprechend der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen orientierten sich immer zwei **1H**<sup>+</sup> zu den Chloridionen bzw. Wassermolekülen, die propellerförmig angeordneten Phenylgruppen zweier **1H**<sup>+</sup> stehen sich entlang der kristallographischen a-Achse entsprechend gegenüber (Abb. 4.6). Die einzelnen Baueinheiten lagern sich entlang der b-Achse kongruent hintereinander, während entlang der a- und c-Achse erst jede zweite Baueinheit kongruent hinter der anderen liegt.



#### 4.d 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumthiocyanat, [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]SCN, **4d**

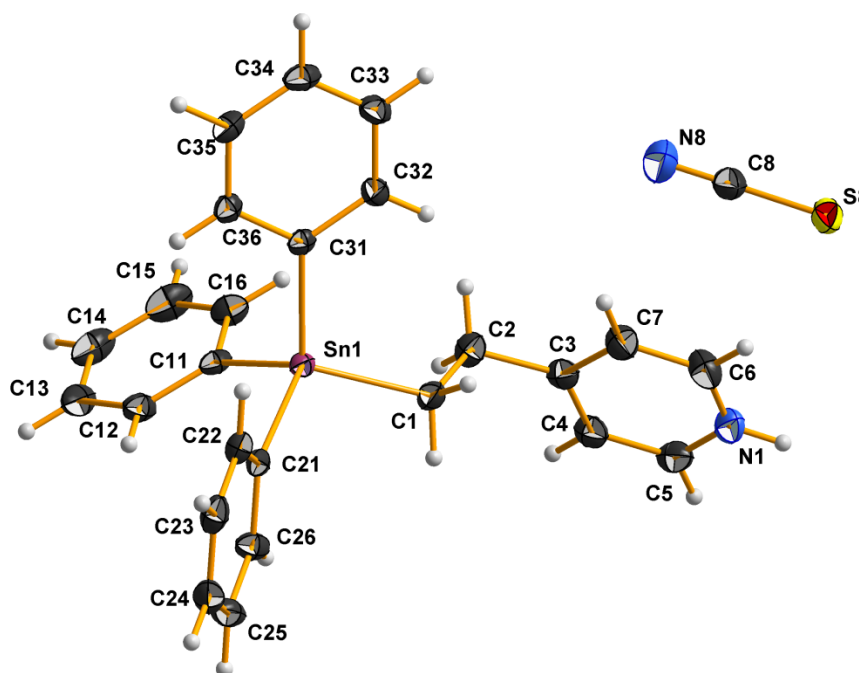


Die Verbindung entsteht bei Umsetzung von **1** mit Sn(SCN)<sub>2</sub> im Verhältnis 1 : 2 in Toluol bei 60 °C. Unter langsamem Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Verbindung **4d** in Form von dicken, bis zu ca. einen Millimeter großen, transparenten, meist spitzen Plättchen aus (Abb. 4.7).



**Abb. 4.7:** Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von **4d**

T = 100 K, triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2), a = 6.2127(2) Å, b = 9.4729(3) Å, c = 20.9663(8) Å,  $\alpha = 86.473(2)^\circ$ ,  $\beta = 81.940(2)^\circ$ ,  $\gamma = 74.189(1)^\circ$ , V = 1175.15(7) Å<sup>3</sup>, Z = 2, Z' = 1,  $d_{\text{calc}} = 1.456 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 1.191 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 56.000^\circ$ ,  $\text{Refl}_{\text{mess}} = 60016$ ,  $\text{Refl}_{\text{num}} = 5661$ ,  $\text{Refl}_{\text{beo}} = 5408$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0296$ ,  $R_\sigma = 0.0134$ , 0 Restraints, 276 Parameter,  $\text{GoF} = 1.083$ ,  $R_{(I > 2\sigma)} = 0.0179 / 0.0442$ ,  $R_{\text{all}} = 0.0191 / 0.0446$ ,  $\Delta e = 0.897 / -0.207 \text{ eÅ}^{-3}$



**Abb. 4.8:** Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]SCN

#### 4.d.1 [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]-Molekülionen

In der asymmetrischen Einheit liegt ein [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]-Moleküliön vor. In diesem sind die charakteristischen Sn-Ph-Bindungslängen mit gemittelten 2.134(2) Å [Bandbreite: 2.131(1) - 2.137(1) Å] signifikant kürzer als in **4a** · H<sub>2</sub>O mit 2.141(2) Å und wie in den Vergleichsstrukturen der Kokristallisate mit 2.141(4) Å. Die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindungslänge besitzt mit 2.154(1) Å eine ähnliche Länge wie in **4a** · H<sub>2</sub>O [2.156(2) Å] ist allerdings signifikant länger als der Vergleichswert der Moleküle in den Verbindungen **2** mit 2.150(1) Å.

Mit 121.6(2)° besitzt **4d** wie **4a** · H<sub>2</sub>O mit 121.9(4)° einen über 120° liegenden Stickstoffbindungswinkel, der aufgrund der Protonierung mit den entsprechenden Winkeln in den Kokristallisaten [117.8(9)°] nicht vergleichbar ist. Der Konformationswinkel τ beträgt 174.4° und liegt damit innerhalb des Vergleichsbereichs der Verbindungen **1** und **2** [Bandbreite: 167.2° - 179.6°]. Der κ-Winkel mit 72.3° liegt im Gegensatz zur κ-Konformation in **4a** · H<sub>2</sub>O [11.0°] innerhalb des Bereichs der Vergleichswerte aus **1** und **2** [Bandbreite: 49.5° - 80.4°].

#### 4.d.2 Wechselwirkungen und Packung

Zwischen **1H**<sup>+</sup> und dem Thiocyanation wird eine Wasserstoffbrückenbindung über das protonierte N1-Atom des Ethylenpyridinrestes und N8 des Thiocyanations ausgebildet (Abb. 4.9). Die Länge der Wasserstoffbrücke beträgt zwischen H1 und N8 1.832 Å und zwischen N1 und N8 2.712 Å. Der Winkel der Wasserstoffbrückenbindung beträgt 177.54°. Bei diesen Parametern kann die Wasserstoffbrückenbindung insgesamt als mittelstark bezeichnet werden [97, 98].

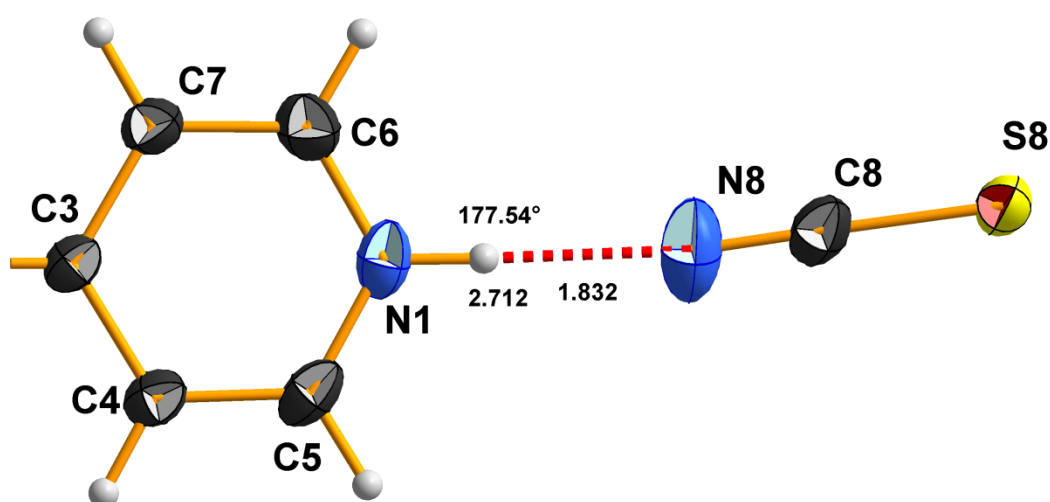
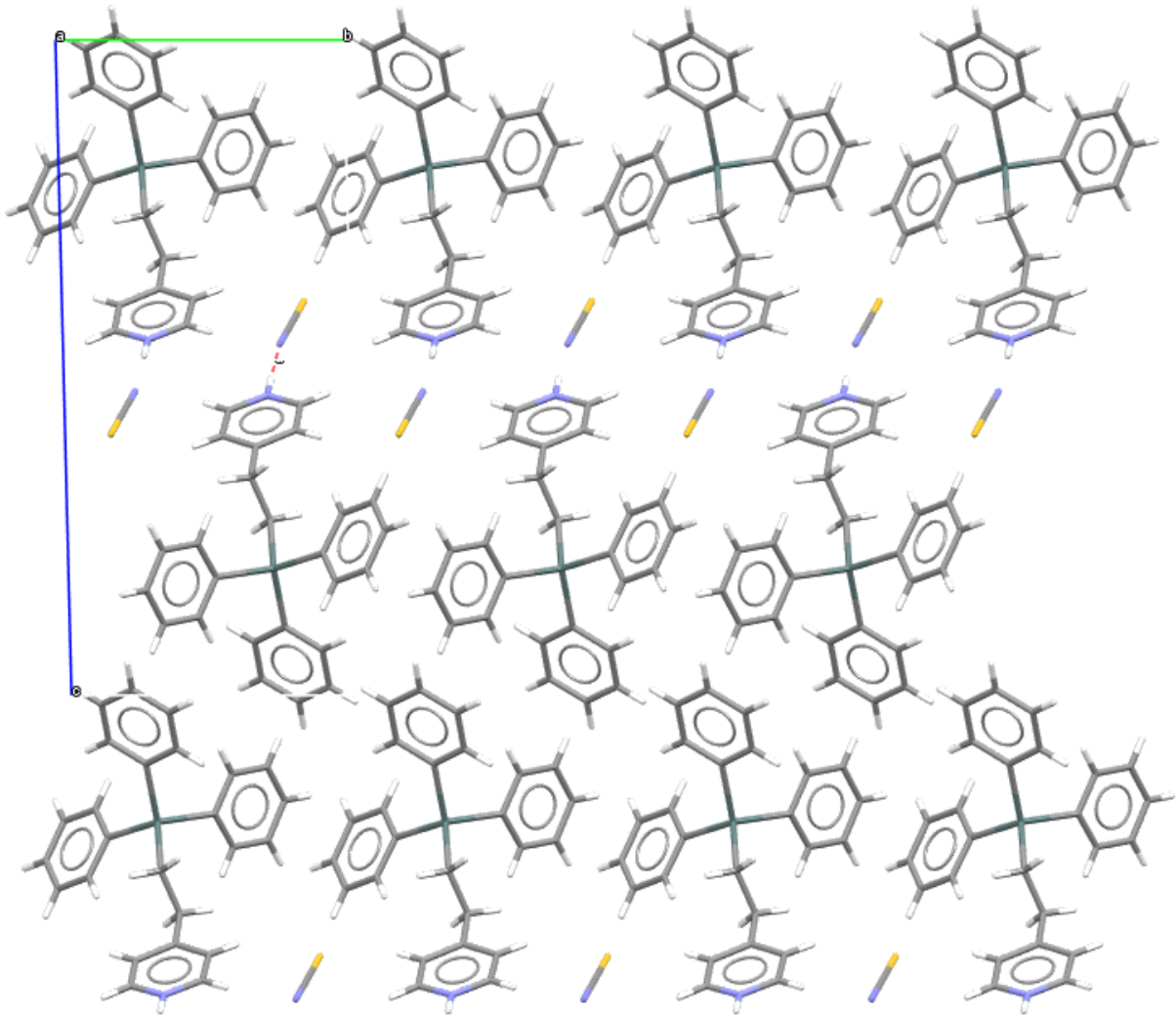


Abb. 4.9: Wasserstoffbrückenbindung in **4d** mit Angabe der Bindungslängen [Å] und des Bindungswinkels [°]

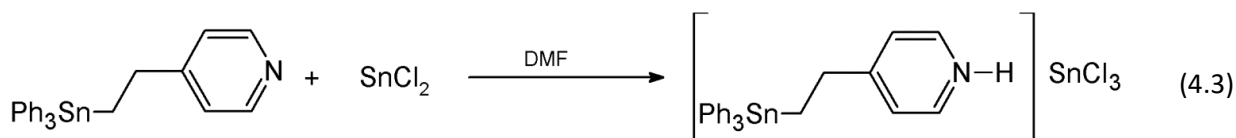
Die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen **1H**<sup>+</sup> und einem Thiocyanation liegen immer benachbart zueinander vor, so dass sich die propellerförmig angeordneten Phenylgruppen der **1H**<sup>+</sup>

entlang der kristallographischen c-Achse entsprechend gegenüber stehen (Abb. 4.10). Die einzelnen Baueinheiten von **4d** lagern sich entlang der a- und b-Achse kongruent hintereinander, während entlang der kristallographischen c-Achse erst jede zweite Baueinheit kongruent hinter der anderen liegt.

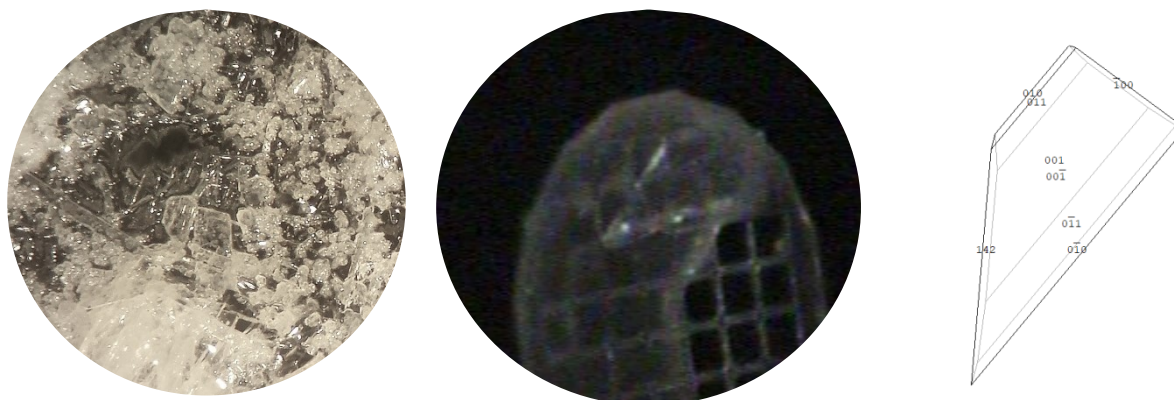


**Abb. 4.10:** Packung von **4d** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse

**4.m 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridinium-trichloridostannat(II),**  
**[Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH][SnCl<sub>3</sub>], 4m**

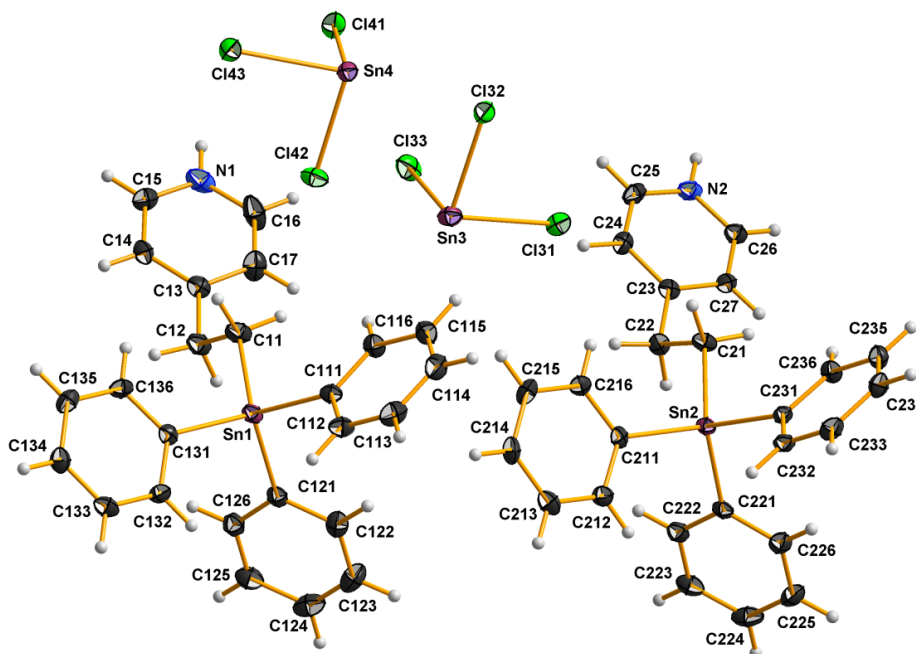


Die Verbindung entsteht bei Umsetzung von 1 und SnCl<sub>2</sub> bei Überschichtung mit DMF. Beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Verbindung 4m in Form transparenten, dünnen und schmalen, millimeterlangen Plättchen neben kleineren kristallinen Stäbchen (Abb. 4.11).



**Abb. 4.11:** Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von 4m

T = 100 K, triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 6.9919(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.2317(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.3520(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 63.518(1)^\circ$ ,  $\beta = 87.385(1)^\circ$ ,  $\gamma = 87.330(1)^\circ$ ,  $V = 2566.1(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $Z' = 2$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.766 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 2.272 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55.998^\circ$ ,  $\text{Refl}_{\text{mess}} = 258869$ ,  $\text{Refl}_{\text{num}} = 12388$ ,  $\text{Refl}_{\text{beo}} = 10621$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0695$ ,  $R_\sigma = 0.0264$ , 0 Restraints, 559 Parameter,  $\text{GoF} = 1.069$ ,  $R_{(I>2\sigma)} = 0.0252 / 0.0453$ ,  $R_{\text{all}} = 0.0331 / 0.0572$ ,  $\Delta e = 1.067 / -0.405 \text{ e\AA}^{-3}$



**Abb. 4.12:** Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]SnCl<sub>3</sub>

#### 4.m.1 [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]-Molekülonen

Zwei [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]-Molekülonen sind neben den beiden [SnCl<sub>3</sub>]-Ionen Bestandteil der asymmetrischen Einheit (Abb. 4.12). Die charakteristischen Sn-Ph-Bindungslängen hierin betragen gemittelt 2.141(2) [Bandbreite Molekül 1: 2.138(2) - 2.144(2) Å] bzw. 2.140(3) Å [Bandbreite Molekül 2: 2.136 - 2.142(2) Å]. Beide Werte liegen damit dicht an den Werten von **4a** · H<sub>2</sub>O mit 2.141(2) Å und den Vergleichsstrukturen der Kokristallisate mit 2.141(4) Å. Die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindungslängen betragen 2.146(2) Å bzw. 2.158(2) Å. Sie weichen signifikant voneinander ab und lediglich eine hiervon besitzt eine ähnliche Länge zu **4a** · H<sub>2</sub>O [2.156(2) Å] bzw. **4d** [2.154(1) Å]. Die beiden Werte rahmen den Vergleichswert der Moleküle in den Verbindungen **2** mit 2.150(1) Å ein, jedoch bei signifikanter Abweichung.

Die Stickstoffbindungswinkel in den Molekülonen 1 und 2 betragen 122.2(2)° bzw. 122.6(2)° und liegen damit innerhalb der Standardabweichungsintervalle dicht beieinander. Die Werte liegen damit oberhalb von den Werten in **4d** [121.6(2)°] und **4a** · H<sub>2</sub>O [121.9(4)°], wobei der Wert aus Molekülon 1 zu letzterem innerhalb der Standardabweichungsintervalle liegt. Aufgrund der Protonierung ist ein Vergleich mit den entsprechenden Winkeln in den Kokristallisaten [117.8(9)°] nicht sinnvoll. Die Konformationswinkel τ betragen 173.0° bzw. 169.9° und liegen damit innerhalb des Vergleichsbereichs der Verbindungen **1** und **2** [Bandbreite: 167.2° - 179.6°]. Bei der κ-Konformation liegen die Winkel in den Molekülonen 1 und 2 mit 64.2° bzw. 65.3° dicht beieinander und innerhalb des Bereichs der Vergleichswerte aus **1** und **2** [Bandbreite: 49.5° - 80.4°].

#### 4.m.2 [SnCl<sub>3</sub>]-Ionen

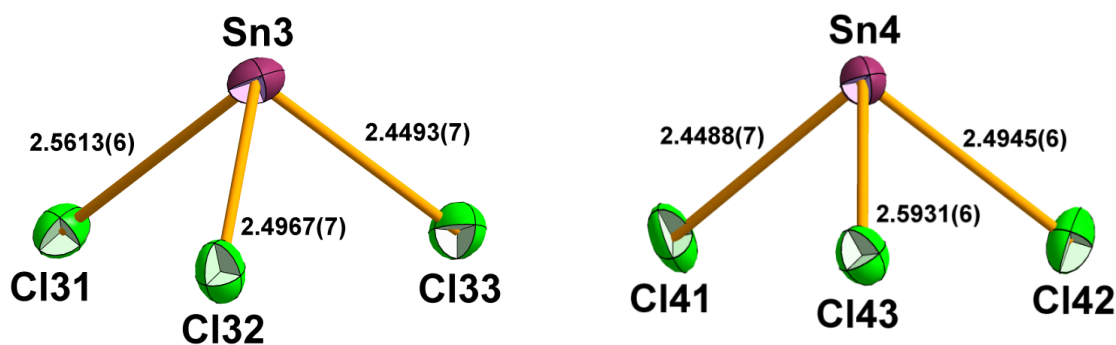


Abb. 4.13: SnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen in der asymmetrischen Einheit von **4m**

In der asymmetrischen Einheit liegen zwei [SnCl<sub>3</sub>]-Ionen vor. Die Bindungslängen innerhalb eines Ions weisen signifikante Unterschiede auf (Abb. 4.13), wobei eine der jeweils drei Bindungslängen deutlich länger ist. Letzteres deutet auf einen stärker ionischen Charakter der Bindung hin, wohingegen die anderen Bindungen eher kovalenten Charakter besitzen. Diese Aussage wird durch die Summe der Kovalenzradien von Chlor (1.02 Å) und Zinn (1.39 Å) [57] untermauert, da die Bindungen zum Chloratom Cl32 und Cl33 bzw. Cl41 und Cl42 deutlich näher an diesem Wert von 2.41 Å liegen, wenn sie auch länger sind. Die Bindungswinkel am Zinnatom weisen mit 88.09(2)°, 88.27(2)° und 92.91(2)° im Ion mit der Bezeichnung drei bzw. 89.05(2)°, 90.10(2)° und 92.39(2)° im mit vier bezeichneten Ion Werte um ideale 90° auf. Das Zinnatom einschließend bildet sich eine trigonal-pyramidale Anordnung der SnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>

Ionen, die über das VSEPR-Modell, mit entsprechender Hybridisierung der Valenzorbitale, nicht direkt zu erklären ist. Dies kann auf eine Bindungsrealisierung über die in Winkeln von 90° zueinander stehenden p-Orbitale des zentralen Zinnatoms hindeuten, indem die beiden ungepaarten p-Elektronen des Zinns mit dem jeweiligen ungepaarten Elektron des Chlors zu einer kovalenten Bindung kombinieren. Die Auflösung der verbleibenden Elektronenmangelsituation innerhalb der p-Orbitale des Zinnatoms kann dann einer koordinativen Bindung mit dem verbleibenden Chloridion zugeschrieben werden, wobei in der Literatur bisher keine eindeutige Aufklärung derartiger Bindungssituationen gelang [139, 140].

[SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Ionen sind in der Literatur vielfach bekannt [141]. Vier [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Verbindungen, die als einwertige Gegenionen Ammoniumkationen mit einfach gebundenen aliphatischen Resten besitzen, sind bisher beschrieben [115, 142, 143, 144, 145] (Tab. 4.3).

**Tab. 4.3:** Bekannte [R<sub>3</sub>NH][SnCl<sub>3</sub>]-Strukturen mit R = H, C<sub>n</sub>H<sub>n+1</sub>

Verbindung	Literatur	Kristallsystem	Raumgruppe	Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	R-Wert [%]	Messtemperatur [K]
[MeNH <sub>3</sub> ][SnCl <sub>3</sub> ]	[145]	kubisch	Pm $\bar{3}$ m	k.A.	3.7	478
	[145]	rhombisch	R3m	k.A.	4.0	350
	[145]	monoklin	Pc	k.A.	3.6	318
	[145]	triklin	P1	k.A.	2.6	297
[ <sup>t</sup> BuNH <sub>3</sub> ][SnCl <sub>3</sub> ]	[144]	triklin	P $\bar{1}$	533.3	3.5	RT
[Me <sub>3</sub> NH][SnCl <sub>3</sub> ]	[143]	monoklin	Cc	956.4(13)	8.05	260
	[143]	orthorhombisch	Cm2 <sub>1</sub>	969.4(9)	1.71	296
	[143]	orthorhombisch	Cm2 <sub>1</sub>	997.2(9)	2.62	420
[PhMe <sub>2</sub> NH][SnCl <sub>3</sub> ]	[142]	monoklin	P2 <sub>1</sub> /a	1243.372	3.04	293(2)

k.A. - keine Angabe in der Literatur

Als Vergleichsgrundlage sollen die bei Raumtemperatur [293 - 297 K] durchgeführten Messungen herangezogen werden (Tab. 4.3), da Messungen bei tieferer Temperatur nicht beschrieben sind bzw. die Messung der triklinen [Me<sub>3</sub>NH][SnCl<sub>3</sub>]-Modifikation eine sehr hohe Ungenauigkeit besitzt.

**Tab. 4.4:** Ausgewählte Bindungslängen- und winkel sowie Mittelwerte der [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Ionen aus den herangezogenen [R<sub>3</sub>NH][SnCl<sub>3</sub>]-Vergleichsstrukturen mit R = H, C<sub>n</sub>H<sub>n+1</sub>

Verbindung	[MeNH <sub>3</sub> ][SnCl <sub>3</sub> ]	[ <sup>t</sup> BuNH <sub>3</sub> ][SnCl <sub>3</sub> ]	[Me <sub>3</sub> NH][SnCl <sub>3</sub> ]	[PhMe <sub>2</sub> NH][SnCl <sub>3</sub> ]
Symmetrie	-	-	C <sub>s</sub>	-
Literatur	[145]	[144]	[143]	[142]
d(Sn-Cl)	2.479 Å 2.598 Å 2.623 Å  2.591 Å 2.677 Å 2.780 Å	2.521(1) Å 2.527(1) Å 2.528(2) Å	2.485 Å 2.494 Å	2.4757(14) Å 2.4801(12) Å 2.5718(13) Å
<b>MW</b>	<b>2.63(9) Å</b>	<b>2.525(3) Å</b>	<b>2.490(5) Å</b>	<b>2.51(4) Å</b>
∠(Cl-Sn-Cl)	84.4(9)° 93.5(8)° 95.0(9)°	88.2(1)° 89.5(1)° 93.5(1)°	91.07(4)° 89.01(4)°	90.42(4)° 91.98(4)° 93.87(5)°

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

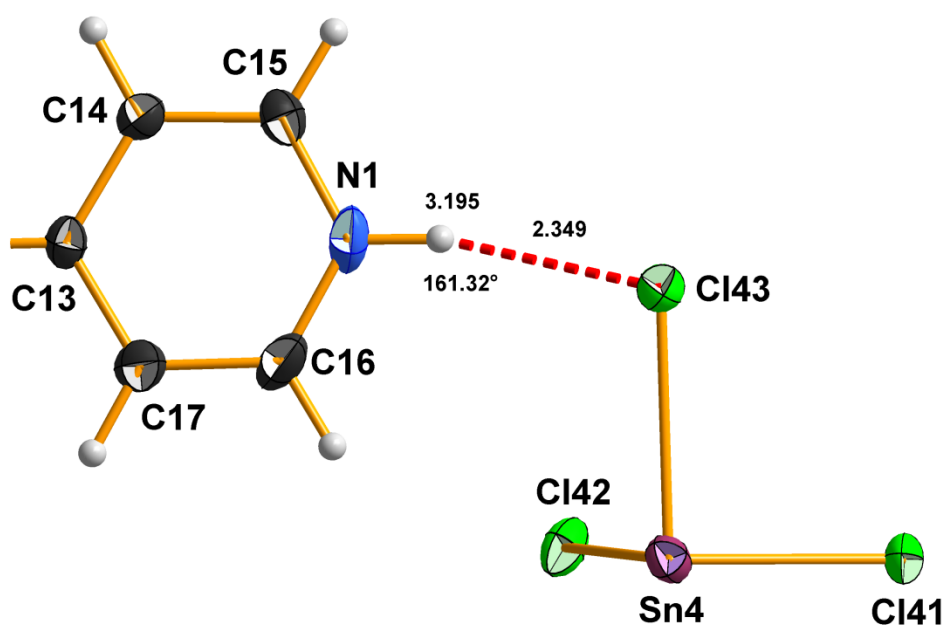
	76.0(8)°			
	87.7(7)°			
	98.5(8)°			
<b>MW</b>	<b>89(8)°</b>	<b>90(2)°</b>	<b>90(1)°</b>	<b>92(1)°</b>

Die Cl-Sn-Cl-Bindungswinkel liegen mit einer Ausnahme in [MeNH<sub>3</sub>][SnCl<sub>3</sub>] wie in **4m** um den Idealwert von 90° [Bandbreite: 88.2(1)° - 93.87(5)°]. In [MeNH<sub>3</sub>][SnCl<sub>3</sub>] ragt jedoch besonders eines der zwei sich in der asymmetrischen Einheit befindenden [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Ionen mit einer Bandbreite von 76.0(8)° bis 98.5(8)° deutlich heraus (Tab. 4.4).

Während sich in [PhMe<sub>2</sub>NH][SnCl<sub>3</sub>] eine ähnliche Zweiteilung der Bindungslängen wie in **4m** bei insgesamt ähnlichen Längenwerten zeigt, sind in [tBuNH<sub>3</sub>][SnCl<sub>3</sub>] und [MeNH<sub>3</sub>][SnCl<sub>3</sub>] alle beobachteten Bindungslängen nahezu gleich lang, wobei sie zwischen den Verbindungen divergieren. In [MeNH<sub>3</sub>][SnCl<sub>3</sub>] besitzen die jeweils drei Bindungslängen eines [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Ions unterschiedliche Werte (Tab. 4.4).

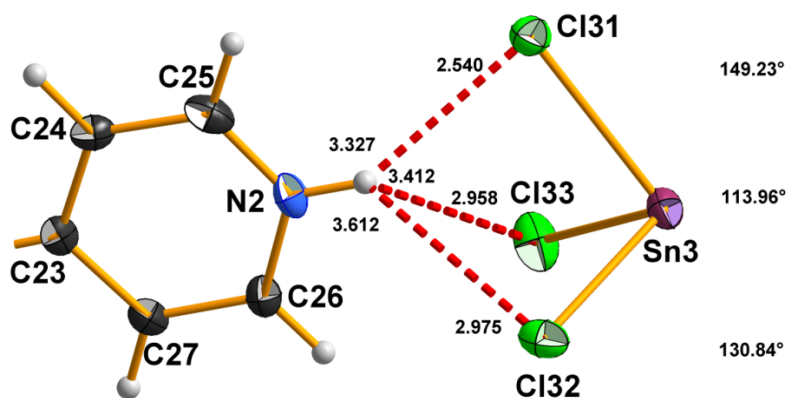
#### 4.m.3 Wechselwirkungen und Packung

Das Molekülion 1 (**1H<sup>+</sup>**) bildet über das protonierte Stickstoffatom N1 eine Wasserstoffbrückenbindung zum Chloratom Cl43 des SnCl<sub>3</sub>-Ions 4 aus (Abb. 4.14). Die Länge der Wasserstoffbrückenbindung beträgt zwischen dem H-Atom und Cl43 2.349 Å und zwischen N1 und Cl43 3.195 Å bei einem Winkel von 161.32°. Die Wasserstoffbrückenbindung kann damit als mittelstark bezeichnet werden [97, 98].

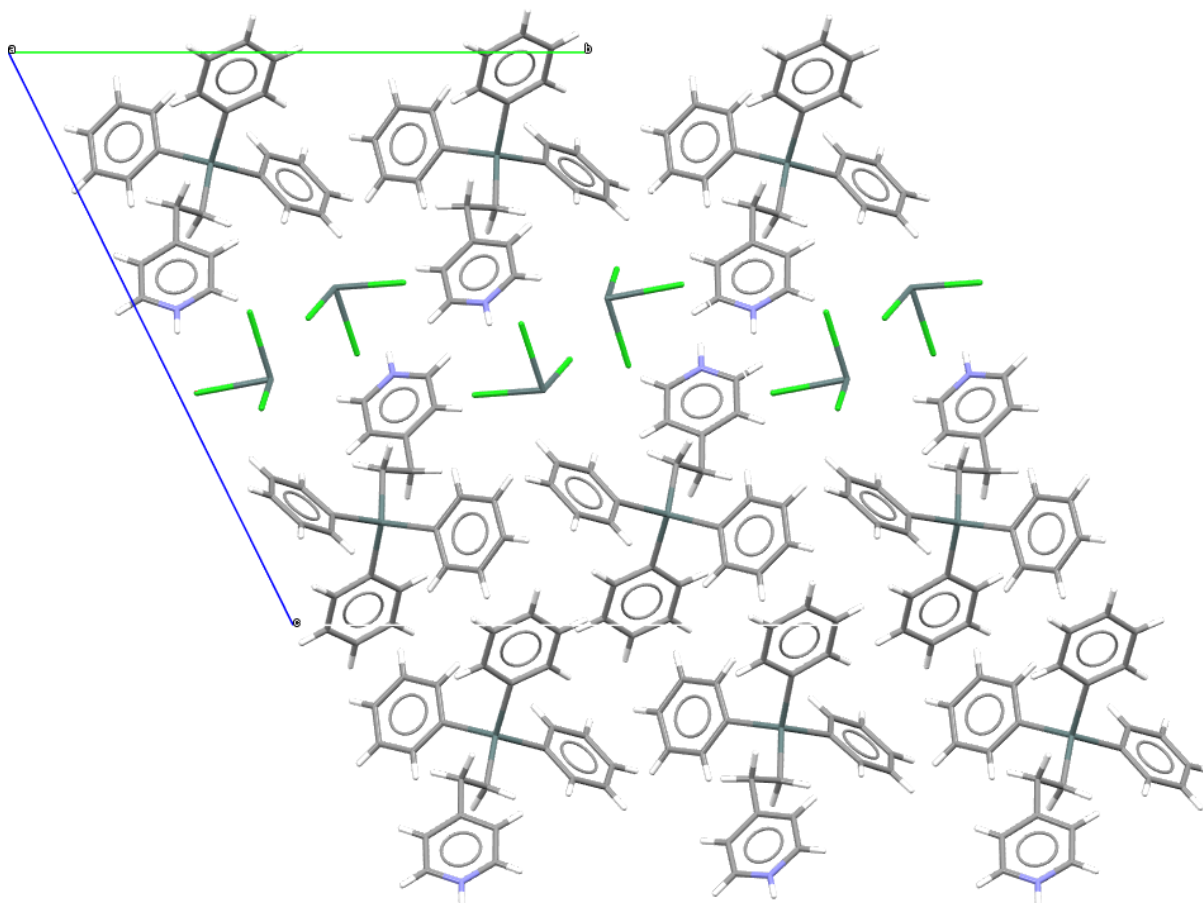


**Abb. 4.14:** Wasserstoffbrückenbindung zwischen Molekülion 1 (**1H<sup>+</sup>**) und SnCl<sub>3</sub>-Ion 4 in **4m** mit Angabe der Bindungslängen [Å] und des Bindungswinkels [°]

Im Gegensatz zur klassischen Wasserstoffbrückenbindung zwischen Molekülion 1 und dem SnCl<sub>3</sub>-Ion 4 liegt zwischen Molekülion 2 und dem SnCl<sub>3</sub>-Ion 3 keine spezifische Wasserstoffbrückenbindung vor (Abb. 4.15). Das Proton des Pyridiniumions ist in die trigonale Pyramide des SnCl<sub>3</sub>-Ions orientiert, so dass die N-H-Cl-Bindungswinkel mit 113.96°, 130.84° bzw. 149.23° relativ geringe Werte für eine klassische Wasserstoffbrückenbindung aufweisen. Zudem liegen die Donator-Akzeptor-Bindungsängen zwischen Stickstoff- und den jeweiligen Chloratomen mit 3.327, 3.412 und 3.612 Å über üblichen Werten für eine N-H-Cl-Wasserstoffbrückenbindung. Die Wechselwirkung zwischen Pyridiniumrest und SnCl<sub>3</sub>-Ion ist daher rein elektromagnetischer Natur ohne Ausbildung einer spezifischen Wasserstoffbrückenbindung.



**Abb. 4.15:** Wechselwirkung zwischen Molekülion 2 ( $\mathbf{1H^+}$ ) und [SnCl<sub>3</sub>]-Ion 3 in **4m** mit Angabe der Bindungslängen [Å] und des Bindungswinkels [°]



**Abb. 4.16:** Packung von **4m** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse

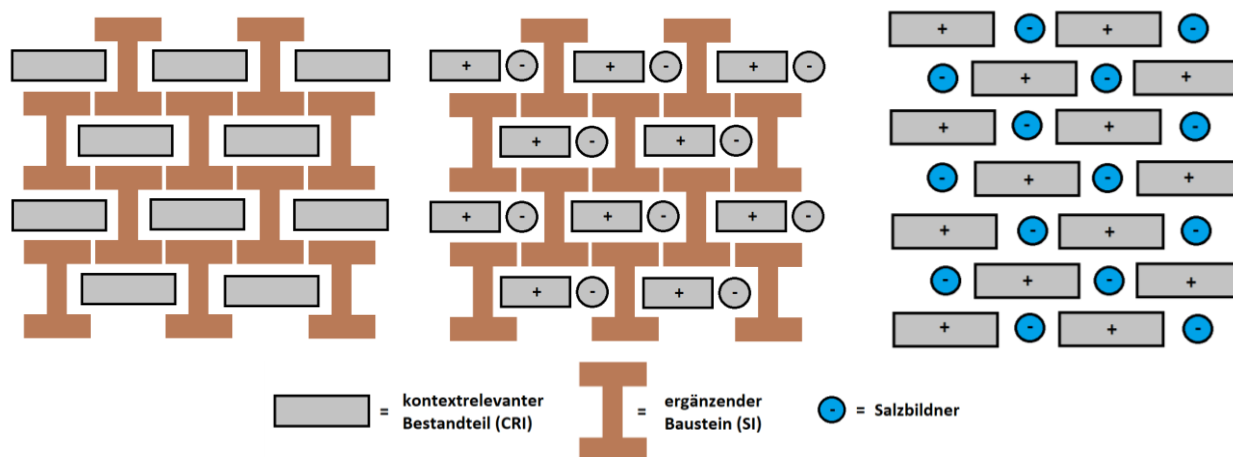


In der Kristallpackung orientieren sich die Pyridiniumreste der Molekülionen **1H**<sup>+</sup> entlang der kristallographischen c-Achse versetzt zueinander und werden von den SnCl<sub>3</sub>-Ionen voneinander getrennt (Abb. 4.16). Entsprechend der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen orientiert sich die eine Hälfte der trigonalen Pyramiden der SnCl<sub>3</sub>-Ionen zum protonierten Stickstoffatom, wohingegen die andere Hälfte seitlich zu diesen steht. In Richtung der a-Achse ordnen sich die Baueinheiten kongruent hintereinander, wohingegen entlang der b- und c-Achse eine Wiederholung erst nach zwei Molekülen erreicht wird.



## 5. Kokristallisation mit $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4PyH}]\text{A}$

Das Kapitel 4 beschreibt die chemische Funktion von **1** als Brönsted-Base unter Bildung von ionischen Verbindungen mit  $\mathbf{1H}^+$ . Diese Brönsted-Base-Verbindungen von **1** grenzen sich gegenüber der Bildung von Kokristallisaten mit  $\mathbf{1H}^+$  (Kap. 2; vgl. Tab. 4.2) ab, indem  $\mathbf{1H}^+$  und sein Gegenion als CRI zusammen mit einem SI innerhalb eines Kokristallisats vorkommen. Die Abgrenzung zum Salz erfolgt über das zusätzlich vorliegende SI (Abb. 5.1).



**Abb. 5.1:** Schematische Darstellung eines molekularen Kokristallisats (links), eines Kokristallisats mit ionisch aufgebautem CRI und molekularem SI (Mitte) sowie eines Salzes (rechts)

Bei Fokussierung von  $\mathbf{1H}^+$  und Einordnung von **1** als SI stellen die zu **1** bereits in Kap. 2 betrachteten Kokristallisate **2b** und **2c** Kokristallisate dieses ionischen Typs dar. Da im Kokristallisat **2c** keine Unterscheidung zwischen  $\mathbf{1H}^+$  und **1** möglich war, soll in diesem Kapitel **2b** hinsichtlich struktureller Aspekte von  $\mathbf{1H}^+$  betrachtet werden. Zudem gelang die Synthese eines Kokristallisats in Bezug auf  $\mathbf{1H}^+$  ohne ein Vorliegen von **1** mit der Verbindung  $2 [\text{Ph}_3-(\text{CH}_2)_2\text{-4PyH}]\text{Br}$  &  $[\text{BuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$ , **5m**.

### 5.b 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumbromid-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4PyH}]\text{Br}$ & $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-4Py}$ , **5b** = **2b**

Die durch die Differenz-Fourier-Synthese ermittelte Restelektronendichte von 0.46 im Abstand von 0.98 Å vor dem Stickstoffatom N1 im Vergleich zu einer Restelektronendichte von 0.40 vor dem Stickstoffatom N2 im Abstand von 1.02 Å lässt die Zuordnung eines Protons am Stickstoffatom N1 zu. Die Unterscheidung zwischen  $\mathbf{1H}^+$  und **1** wird durch die Veränderung des Bindungswinkels am Stickstoffatom des Pyridinrings bestätigt, der am Pyridinium-Molekül mit 120.5(5)° deutlich größer als im Pyridin-Molekül mit 118.7(3)° beobachtet wird. Letzterer liegt damit deutlich näher an den Winkeln der unprotonierten Basisverbindung **1a** und **1b**, in denen dieser Winkel 115.7(6)° bzw. 116.1(3)° beträgt. Diese Tendenz liegt im Vergleich des freien Pyridins mit einem Winkel am Stickstoffatom von gemittelten 116.6(2)° zu den publizierten protonierten Pyridiniumstrukturen vom triklinen Pyridiniumchlorid [92] wie dem triklinen Pyridiniumbromid [93] ebenso vor, da die Stickstoffwinkel hier 121.8° bzw. 122.8° betragen (vgl. Kap. 4, Tab. 4.1). Die  $\mathbf{1H}^+$ -Moleküle aus Kap. 4 besitzen zudem

Stickstoffbindungswinkel von im Mittel 122.1(4)° [Bandbreite: 121.9(4)° - 122.6(2)°].

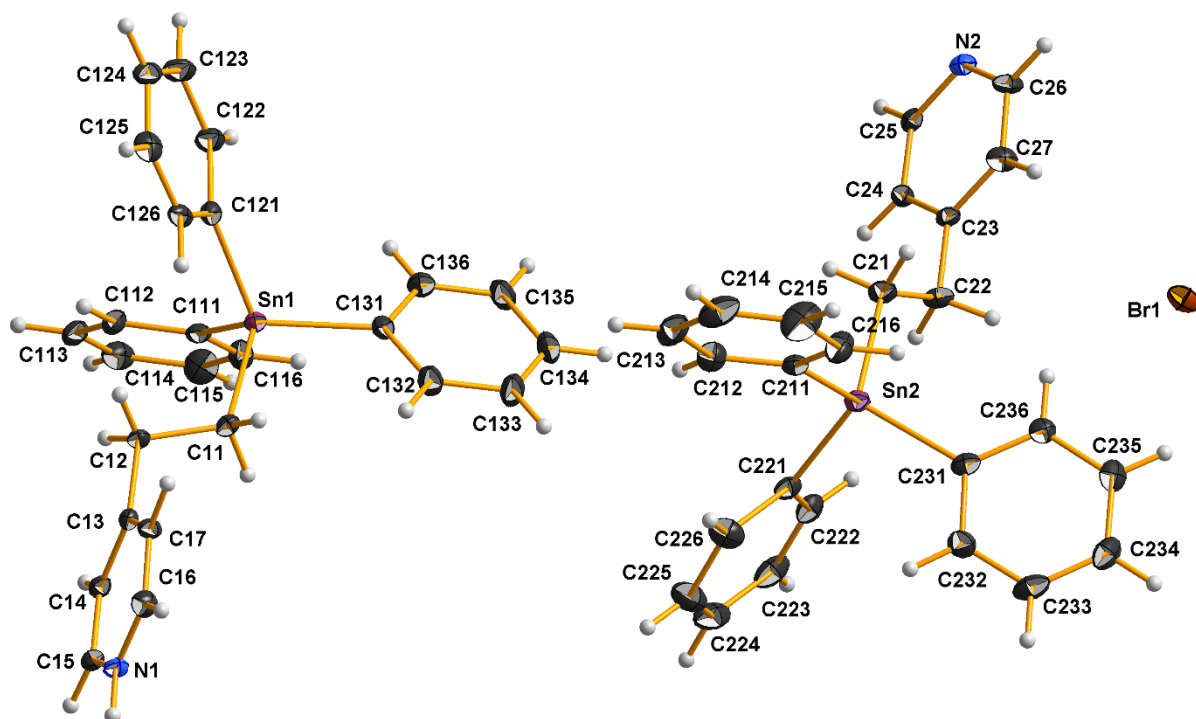


Abb. 5.2: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py & [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Br

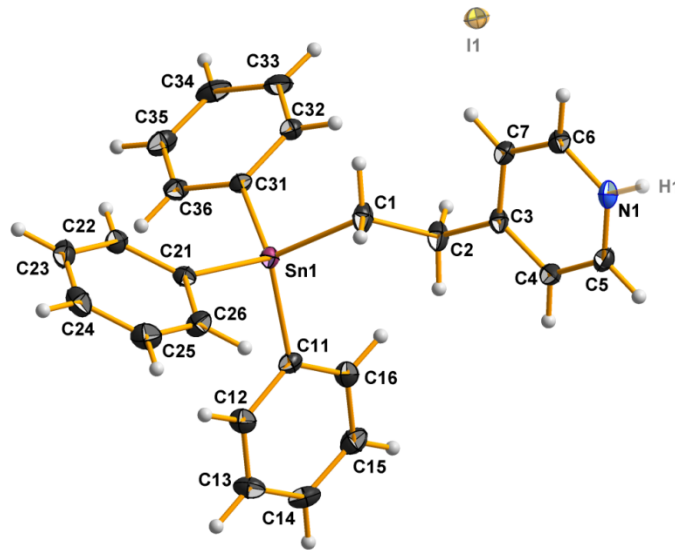
### 5.b.1 [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]-Molekülon

Innerhalb der asymmetrischen Einheit (Abb. 5.2) liegt ein [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]-Molekülon vor. Die Sn-Ph-Bindungslängen liegen im Mittel bei 2.143(6) Å [Bandbreite: 2.134(3) - 2.149(3) Å]. Sie sind damit nahezu gleich lang wie der Wert der Vergleichsstrukturen der Kokristallite mit 2.141(4) Å. Die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindungslänge beträgt 2.161(4) Å und ist signifikant länger als der Vergleichswert der Moleküle in den Verbindungen 2 mit 2.150(1) Å.

5b besitzt im Molekülon 1H<sup>+</sup> mit 120.5(3)° einen Stickstoffbindungswinkel über idealen 120°, der sich im Vergleich zu den Verbindungen 4 [4a·H<sub>2</sub>O: 121.9(4)°; 4d: 121.6(2)°; 4m: 122.2(2)° bzw. 122.6(2)°] jedoch signifikant unterscheidet und moderater von idealen 120° ausgelenkt ist. Der Konformationswinkel τ beträgt 172.1° und liegt damit innerhalb des Vergleichsbereichs der Verbindungen 1 und 2 [Bandbreite: 167.2° - 179.6°]. Die κ-Konformation besitzt mit 77.6° einen κ-Winkel innerhalb des Bereichs der Vergleichswerte aus 1 und 2 [Bandbreite: 49.5° - 80.4°].

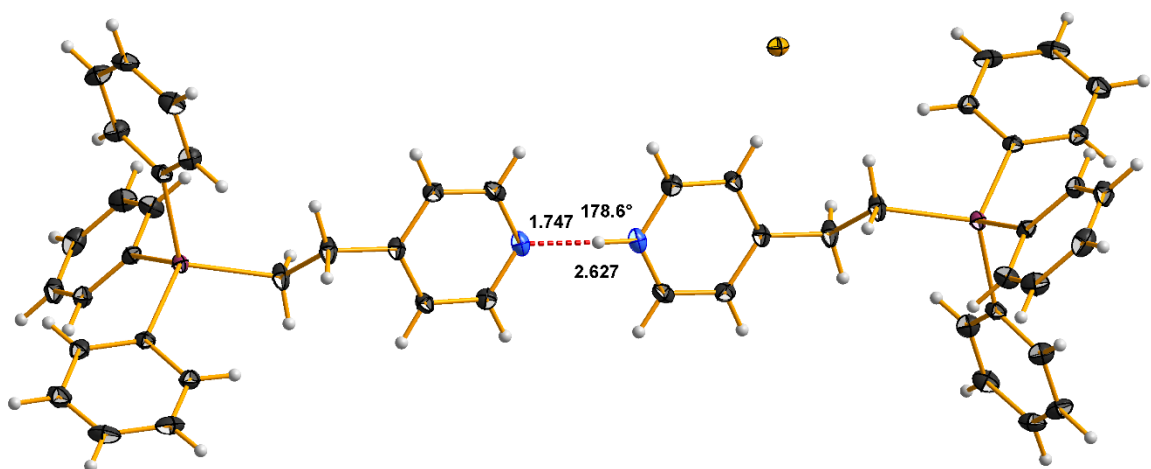
### 5.c 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I & Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py, 5c = 2c

Im Gegensatz zu 5b besitzt 5c zwischen sich gegenüberstehenden Stickstoffatomen eines Moleküls 1 und eines Moleküls 1H<sup>+</sup> ein Inversionszentrum, da die Verbindung der Punktgruppe C<sub>i</sub> zugeordnet werden kann. Ein Wasserstoffatom ist an eines der Stickstoffatome gebunden und durch die Differenz-Fourier-Synthese mit ermittelter Restelektronendichte von 0.57 bei einem Abstand von 0.92 Å vor einem Stickstoffatom sichtbar. Mit einem N-N-Abstand von 2.627 Å liegt das Wasserstoffatom nicht auf dem Symmetriezentrum zwischen den Stickstoffatomen, die Protonierung der Stickstoffatome der gegenüberliegenden Moleküle 1 ist aufgrund der Symmetrie entsprechend statistisch verteilt. Die asymmetrische Einheit (Abb. 5.3) besteht daher aus einer halben Formeleinheit, wobei die Atome I1 und H1 nur hälftig zur asymmetrischen Einheit gehören.



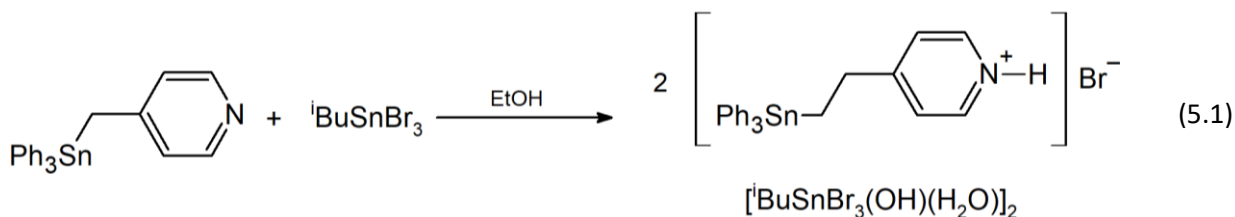
**Abb. 5.3:** Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I & Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py; Das Wasserstoffatom H1 und Iodatombestandteil I1 gehören nur hälftig zur asymmetrischen Einheit.

Es bildet sich eine entsprechend unsymmetrische Wasserstoffbrückenbindung aus (Abb. 5.4), die bereits im Kap. 2.c.5 thematisiert wurde.

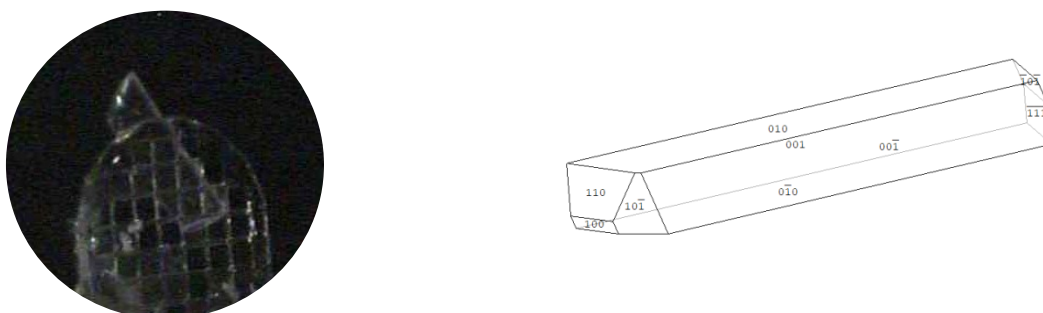


**Abb. 5.4:** Wasserstoffbrückenbindung zwischen CRI und SI in 5c

**5.m Bis-[4-{2-(Triphenylstannyl)ethyl}pyridiniumbromid]-co-1,3-Diaqua-1,1,3,3-tetrabromido-1,3-diisobutyldistannoxan, 2  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{PyH}]\text{Br}$  &  $[\text{tBuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$ , 5m**

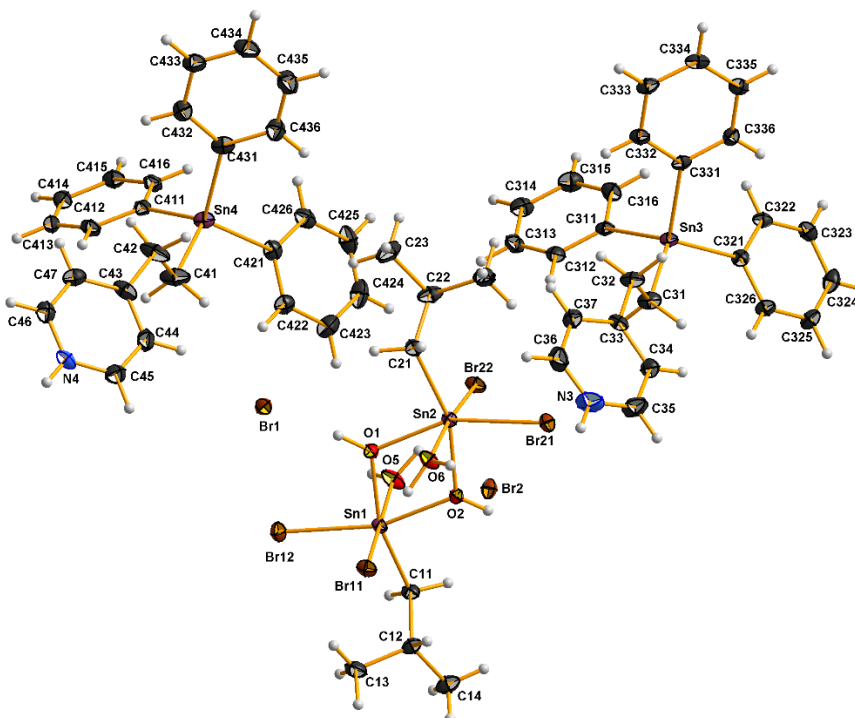


Die Verbindung entsteht bei der Überschichtung einer Spatelspitze 1 mit  $\text{tBuSnBr}_3$  und wenigen Tropfen Ethanol. Nach erneuter Hinzugabe weniger Tropfen Ethanol bilden sich beim langsamen Verdampfen an der Luft einige nadel- bis plättchenförmige, millimetergroße, transparente Kristalle 5m.



**Abb. 5.5:** Kristallbild (links) und idealisierte Kristallform (rechts) von 5m

$T = 100 \text{ K}$ , triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 7.3437(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 20.8946(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.4969(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 67.485(2)^\circ$ ,  $\beta = 86.352(2)^\circ$ ,  $\gamma = 83.389(2)^\circ$ ,  $V = 3167.0(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $Z' = 1$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.904 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 5.388 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 56.000^\circ$ ,  $\text{Refl}_{\text{mess}} = 312051$ ,  $\text{Refl}_{\text{num}} = 15305$ ,  $\text{Refl}_{\text{beo}} = 13236$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0610$ ,  $R_\sigma = 0.0237$ , 0 Restraints, 685 Parameter,  $\text{GoF} = 1.095$ ,  $R_{(I > 2\sigma)} = 0.0276 / 0.0606$ ,  $R_{\text{all}} = 0.0352 / 0.0631$ ,  $\Delta e = 1.518 / -0.493 \text{ e\AA}^{-3}$



**Abb. 5.6:** Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von 2  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{PyH}]\text{Br}$  &  $[\text{tBuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$

### 5.m.1 [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]-Molekülonen, CRI

Innerhalb der asymmetrischen Einheit (Abb. 5.6) liegen zwei **1H<sup>+</sup>** vor. In diesen betragen die charakteristischen Sn-Ph-Bindungslängen gemittelt 2.139(4) Å [Molekülon 1: 2.141(1) Å; Molekülon 2: 2.138(5) Å; Bandbreite: 2.130(3) - 2.141(3) Å] und sind damit nahezu gleich lang wie der Wert der Vergleichsstrukturen aus den Kokristallisationsstrukturen mit 2.141(4) Å. Die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindungslängen betragen 2.159(3) bzw. 2.146(4) Å und liegen damit signifikant auseinander. Der Vergleichswert der Moleküle in den Verbindungen **2** liegt mit 2.150(1) Å dazwischen und liegt lediglich zu letzterem Wert innerhalb der Standardabweichung.

In **5m** besitzen die Stickstoffbindungswinkel der **1H<sup>+</sup>** mit 122.6(3)° bzw. 121.6(3)° wie in den Molekülonen in den Verbindungen **4** [**4a** · H<sub>2</sub>O: 121.9(4)°; **4d**: 121.6(2)°; **4m**: 122.2(2)° bzw. 122.6(2)°] und **5b** [120.5(3)°] Winkel über dem Idealwert. Innerhalb der untersuchten Verbindungen mit in der Kristallstruktur vorliegenden **1H<sup>+</sup>** weist der Winkel in **5b** damit die geringste Auslenkung des Stickstoffbindungswinkels von idealen 120° auf. Der Konformationswinkel τ beträgt 179.5° und liegt damit im oberen Bereich der Vergleichswerte der Verbindungen **1** und **2** [Bandbreite: 167.2° - 179.6°] wie ebenfalls der κ-Winkel, der mit 44.3° innerhalb des Bereiches der Vergleichswerte aus **1** und **2** [Bandbreite: 49.5° - 80.4°] liegt.

### 5.m.2 1,3-Diaqua-1,1,3,3-tetrabromido-1,3-diisobutyldistannoxan, SI

Der [iBuSnBr<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>-Baustein, SI, in **5m** gehört zur Verbindungsklasse der Monoorganozinnhydroxidhalogenide, die im festen Zustand nur als Dimere und mit einer komplexen Bindung zu einer Lewis-Base bekannt sind, wobei letztere in der Regel Wasser ist. Die Verbindungsklasse wird daher weiter in Solvate, [RSnHal<sub>2</sub>(OH)(LB)]<sub>2</sub>, wie [iBuSnCl<sub>2</sub>(OH)(DMF)]<sub>2</sub> [146], Hydrate, [RSnHal<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>, wie [iPrSnCl<sub>2</sub>(OH)H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> [147], und Hydrat-Solvate, [RSnHal<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> · n LM, wie [iBuSnCl<sub>2</sub>(OH)H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> · 4 C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NS [148], unterteilt. Innerhalb der cyclischen Ebene der Monoorganozinnhydroxidhalogenide befindet sich häufig ein Inversionszentrum [147, 148, 149, 150, 151, 152] und zwischen den axialen Halogenatomen und der komplexgebundenen Lewis-Base bestehen typischerweise Wasserstoffbrückenbindungen [147] (Abb. 5.7).

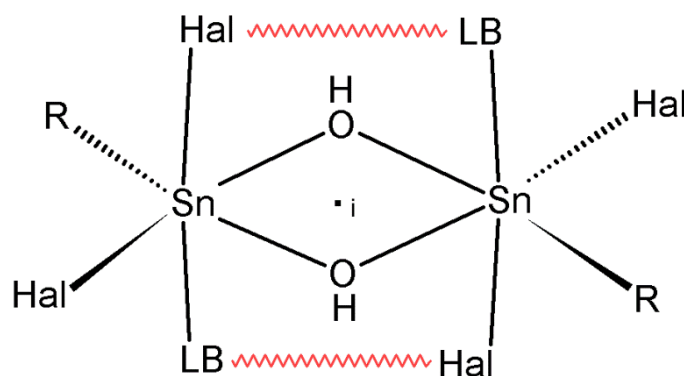


Abb. 5.7: Allgemeine Strukturformel der Verbindungsklasse [RSnHal<sub>2</sub>(OH)(LB)]<sub>2</sub>

Mit dem [iBuSnBr<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>-Baustein in **5m** (Abb. 5.8) kann erstmals über eine Bromverbindung der beschriebenen Verbindungsklasse berichtet werden.

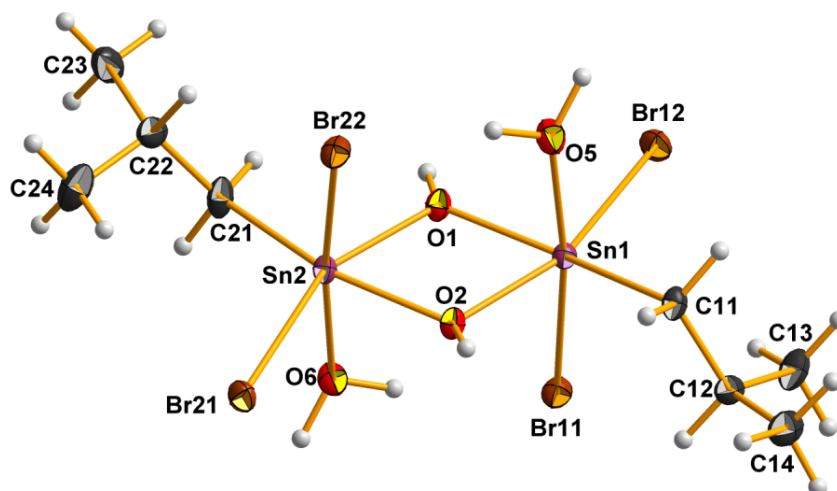


Abb. 5.8:  $[\text{BuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$ -Baustein in  $5m$

Die Koordinationen um die Zinnatome weisen die für diese Verbindungsklasse typischen verzerrten Oktaeder [147] auf, die sich in den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Bromatomen und Wassermolekülen und den unterschiedlichen sterischen Einflüssen der Bindungspartner begründen (Abb. 5.9). Die Länge der ersten Wasserstoffbrückenbindung beträgt zwischen Sauerstoffatom O6 und Bromatom Br11 3.261 Å und zwischen H-Atom und Bromatom 2.334 Å bei einem Winkel von 162.1°. Zweitere beträgt zwischen Sauerstoffatom O5 und Bromatom Br22 3.250 Å und zwischen H-Atom und Bromatom 2.337 Å bei einem Winkel von 158.8°. Die Wasserstoffbrückenbindungen können damit als mittelstark bis schwach bezeichnet werden [97, 98].

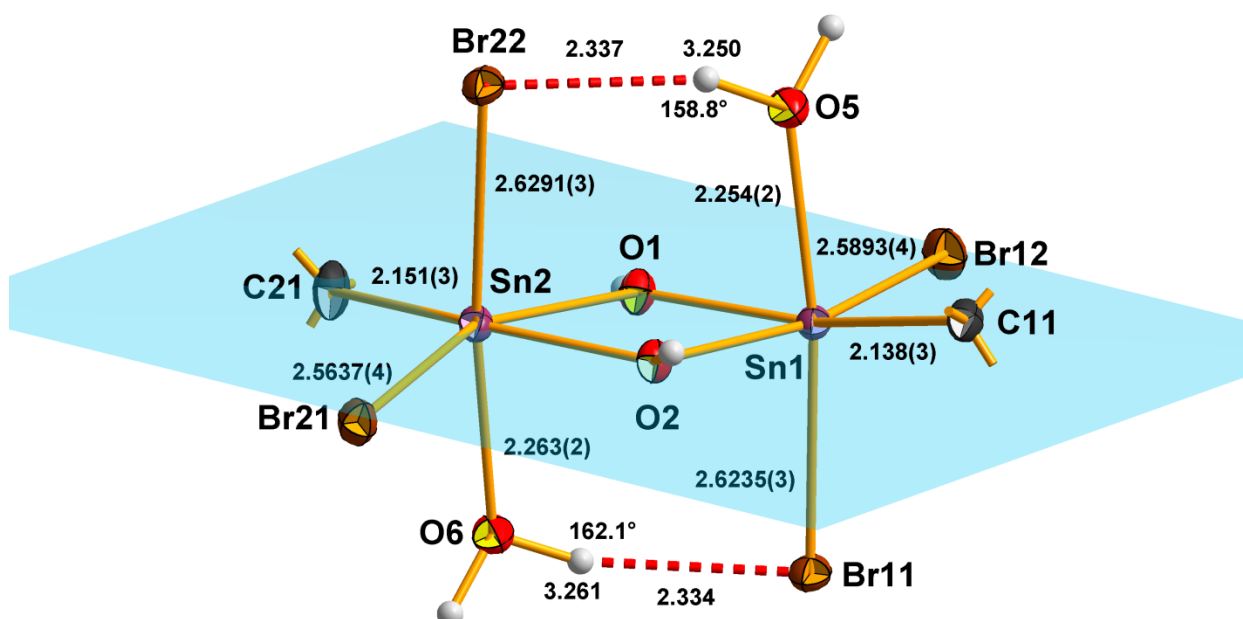


Abb. 5.9: Koordination der Zinnatome und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen im  $[\text{BuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$ -Baustein in  $5m$

Definiert man die verzerrte Ebene aus Brom-, Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen als Äquatorialebene für die Oktaeder der Koordinationen am Zinnatom, besitzen die äquatorialen Sn-Br-Bindungen mit 2.5637(4) bzw. 2.5893(4) Å deutlich geringere Längen als die axialen Sn-Br-Bindungen mit 2.6235(3) bzw. 2.6291(3) Å. Die Sn-C-Bindungslängen zum *iso*-Butylrest betragen 2.138(3) bzw. 2.151(3) Å und



sind damit deutlich länger als in der vergleichbaren Chlorverbindung [t-BuSnCl<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> mit 2.103(9) Å [147].

Charakteristisch für diese erste Bromverbindung dieser Verbindungsklasse ist das Fehlen eines Symmetriezentrums in der Mitte des cyclischen Zinn-Sauerstoff-Systems, welches zudem aufgrund der topologischen Größe der Liganden keine planare Ebene bildet. Die Sauerstoffatome in Abb. 5.9 liegen mit 0.194(7) bzw. 0.197(7) Å leicht oberhalb und die Zinnatome mit 0.194(7) bzw. 0.197(7) Å leicht unterhalb der gebildeten Ausgleichsebene. Mit Abständen von 0.529(3) Å für C11 und 0.925(4) Å für C22 sowie 0.122(3) Å für Br12 und 0.387(3) Å für Br21 liegen Kohlenstoff- wie Bromatome deutlich von dieser Ausgleichsebene entfernt, wobei die Abweichungswerte der Atome am Sn2 deutlich größer sind. Der Torsionswinkel zwischen den sich ergebenden O-Sn-O-Ebenen beträgt 177.4°.

Bei Aufsicht wird die verzerrte Parallelogrammform des Sn-O-Vierrings erkennbar (Abb. 5.10). Charakteristisch für diese sind die spitzen Winkel an den Zinnatomen (ca. 70°) und die stumpfen Winkel (ca. 110°) an den Sauerstoffatomen [147]. Wie in den bekannten Chlorstrukturen [147, 148, 149, 150, 151, 152] der Monoorganozinnhydroxididhalogenide weichen die Zinn-Sauerstoffabstände innerhalb des zentralen cyclischen Zinn-Sauerstoff-Systems deutlich voneinander ab [2.035(2) bzw. 2.050(2) Å im Vergleich zu 2.150(2) bzw. 2.185(2) Å], so dass die zum *iso*-Butylrest *trans*-ständige Sn-O-Bindung im Vergleich zur *cis*-ständigen signifikant verkürzt ist. Von dieser unter dem Begriff statischer *trans*-Effekt bekannten Beobachtung wurde bereits verschiedentlich berichtet [147, 153].

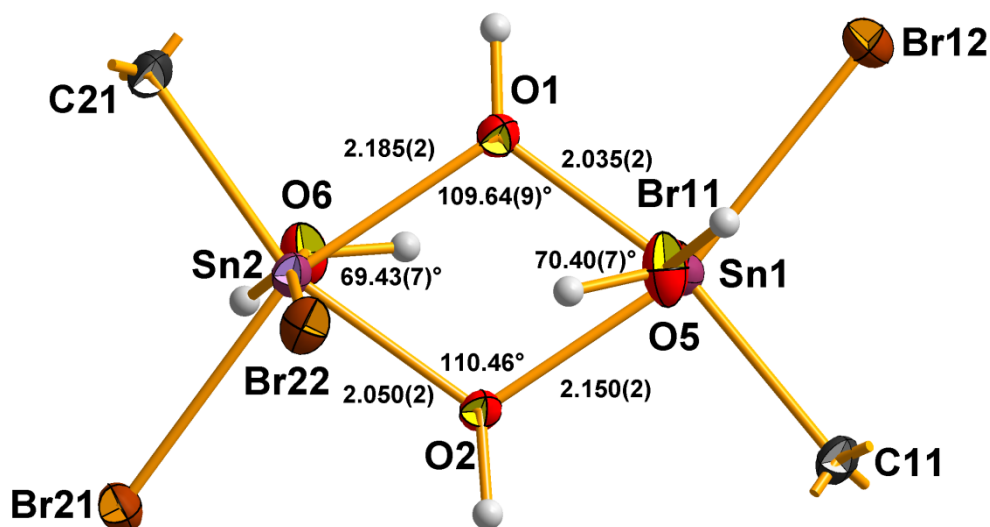
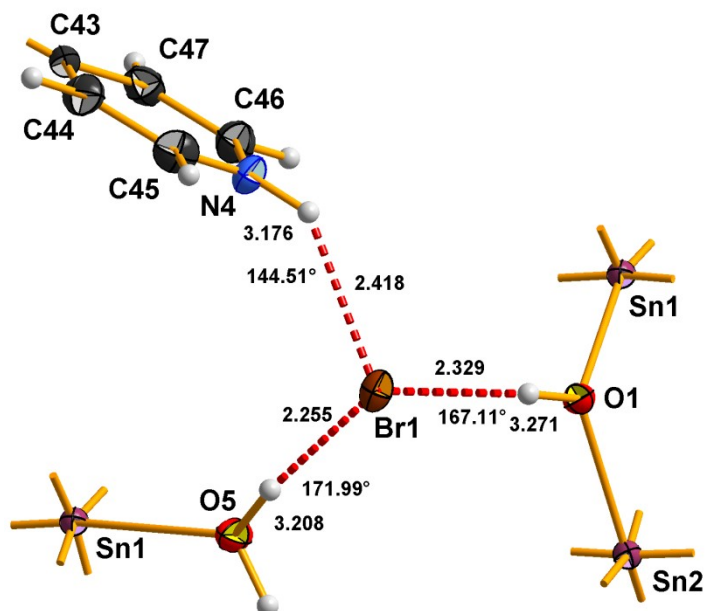


Abb. 5.10: Aufsicht auf den [t-BuSnBr<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>-Baustein in **5m**

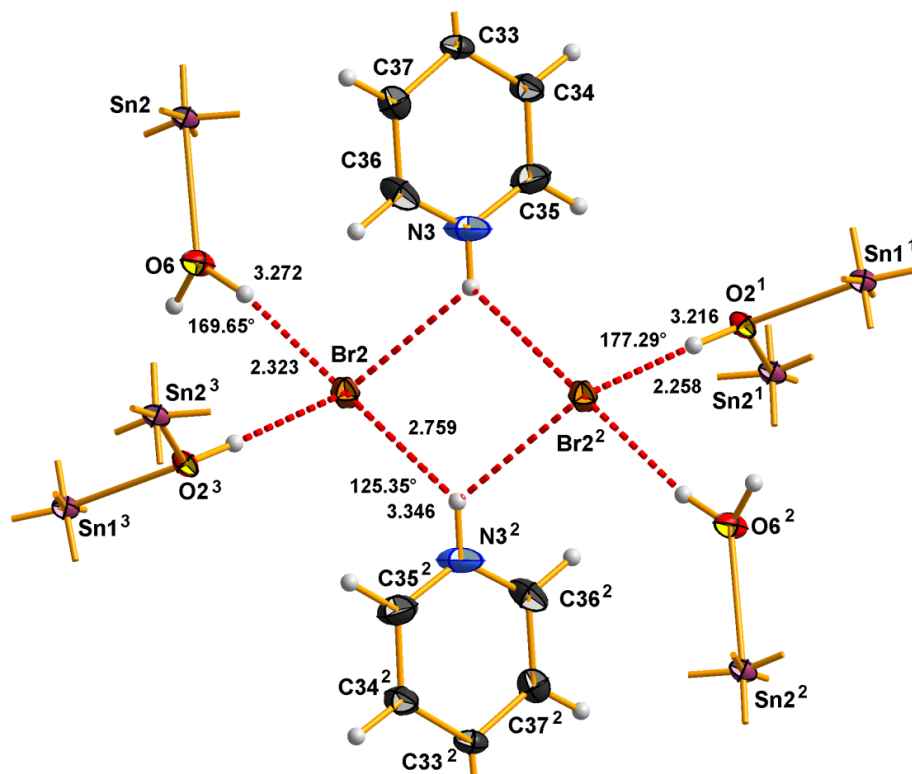
### 5.m.3 Wechselwirkungen und Packung

Die Bromidionen Br1 und Br2 bilden die Gegenionen zu den CRI, den zwei [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4PyH]-Molekülonen der asymmetrischen Einheit, und bilden den Zentralpunkt für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Über das Bromidion Br1 werden insgesamt drei Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Die erste Wasserstoffbrücke zum O1-Atom der Hydroxygruppe an Sn1 eines SI besitzt eine Länge zwischen Sauerstoffatom und Bromidion von 3.271 Å, und zwischen Wasserstoffatom und Bromidion von 2.329 Å bei einem Winkel von 167.11° (Abb. 5.11).

Die zweite Wasserstoffbrücke bildet sich zum Wassermolekül um das Sauerstoffatom O5 an Sn1 eines anderen SI aus und besitzt eine Länge zwischen Bromidion und Sauerstoffatom von 3.208 Å und zwischen Bromidion und Wasserstoffatom von 2.255 Å. Der Winkel beträgt 171.99° (Abb. 5.11). Zum Stickstoffatom N4 eines CRI beträgt die Länge der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindung 3.176 Å, zum Wasserstoffatom 2.418 Å. Der Winkel beträgt hier geringe 144.51°. Die Wasserstoffbrückenbindungen können insgesamt als normal stark betrachtet werden [97, 98].



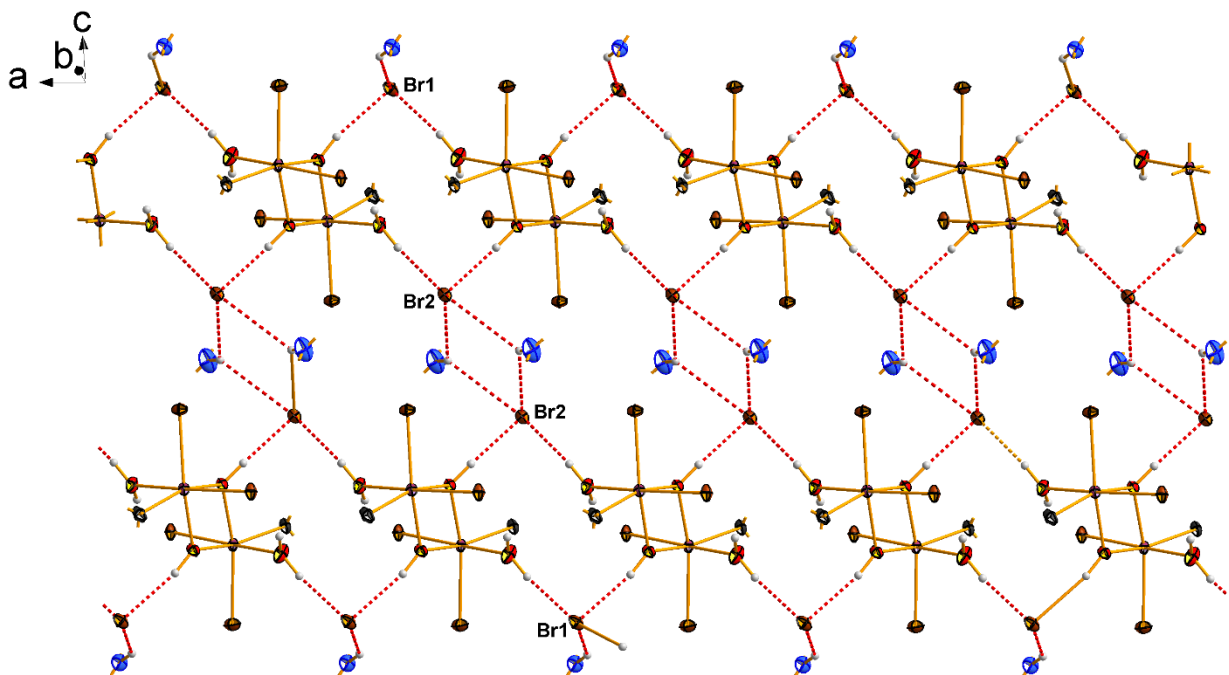
**Abb. 5.11:** Wasserstoffbrückenbindungen am Bromidion Br1 in **5m**, worüber zwei SI und ein CRI miteinander verbunden werden



**Abb. 5.12:** Wasserstoffbrückenbindungen am Bromidion Br2 in **5m**, worüber jeweils zwei SI und zwei CRI miteinander verbunden werden; Symmetrieeoperatoren zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome: <sup>1</sup>(1-x, 1-y, -z), <sup>2</sup>(-x, 1-y, -z), <sup>3</sup>(-1+x, y, z)

Das Bromidion Br2 bildet ähnlich wie das Bromidion Br1 zwei Wasserstoffbrücken zu Sauerstoffatomen aus. Zum Sauerstoffatom O2 einer der Hydroxygruppen eines SI beträgt der Abstand 3.216 Å und zum Wasserstoffatom 2.258 Å. Der Winkel liegt hier bei 177.29° (Abb. 5.12). Zum Sauerstoffatom O5 eines Wassermoleküls eines SI beträgt der Abstand 3.272 Å und zum Wasserstoffatom 2.323 Å, der Winkel beträgt 169.65°. Mit diesen Werten entsprechen die Wasserstoffbrückenbindungen mittelstarken Wasserstoffbrückenbindungen [97, 98]. Eher schwächere Wechselwirkungen liegen zwischen Stickstoff N3 und dem Bromidion Br2 vor. Zwar liegt der N-Br-Abstand bei üblichen 3.346 Å, der Abstand zum konstruierten Wasserstoffatom liegt jedoch bei langen 2.759 Å mit relativ geringem N-H-Br-Winkel von 125.35°. Über das Bromidion Br2 werden insgesamt zwei CRI mit zwei SI verbunden. Nimmt man ein benachbartes Br2 dazu, bildet sich ein cyclisches System aus zwei Bromidionen und zwei Wasserstoffatomen der CRI, wodurch insgesamt vier SI mit zwei CRI miteinander wechselwirken.

Die Bindungssysteme um die Bromidionen Br1 und Br2 stellen gegenüber den intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des SI (Kap. 5.m.2) Bindungen zwischen den SI dar. Durch diese bilden sich Doppelstränge aus SI-Ketten aus, an die jeweils vier CRI von den Seiten angelagert sind (Abb. 5.13). Die einzelnen SI-Ketten, die über jeweils ein Br1- und Br2-System ausgebildet werden, werden über das Br2-Doppelsystem miteinander verbunden. Während die Br1-Bindungssysteme jeweils außen am Doppelkettenstrang verortet sind, befinden sich die Br2-Systeme in dessen Zentrum. Insgesamt kann bei **5m** demzufolge von einem kettenförmigen Strukturmotiv gesprochen werden, das sich entlang der kristallographischen a-Achse ausbildet.



**Abb. 5.13:** Seitenansicht auf die über die Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildete Doppelkettenstrangstruktur in **5m**; Zur Verbesserung der Lesbarkeit sind die CRI nur durch die Stickstoffatome der strukturbeinhaltenden Pyridinringe und die *iso*-Butylreste der SI nur durch die ersten Kohlenstoffatome angedeutet.

Die einzelnen aus Doppelsträngen gebildeten Kettenmotive liegen parallel zur kristallographischen a-c-Ebene (Abb. 5.14). Zwischen diesen liegen lediglich van-der-Waals-Kräfte vor. Entlang der a-Achse ordnen sich die CRI und SI kongruent hintereinander, während entlang der c-Achse eine kongruente Wiederholung erst nach zwei und entlang der b-Achse nach zwei bzw. drei Baueinheiten erfolgt.

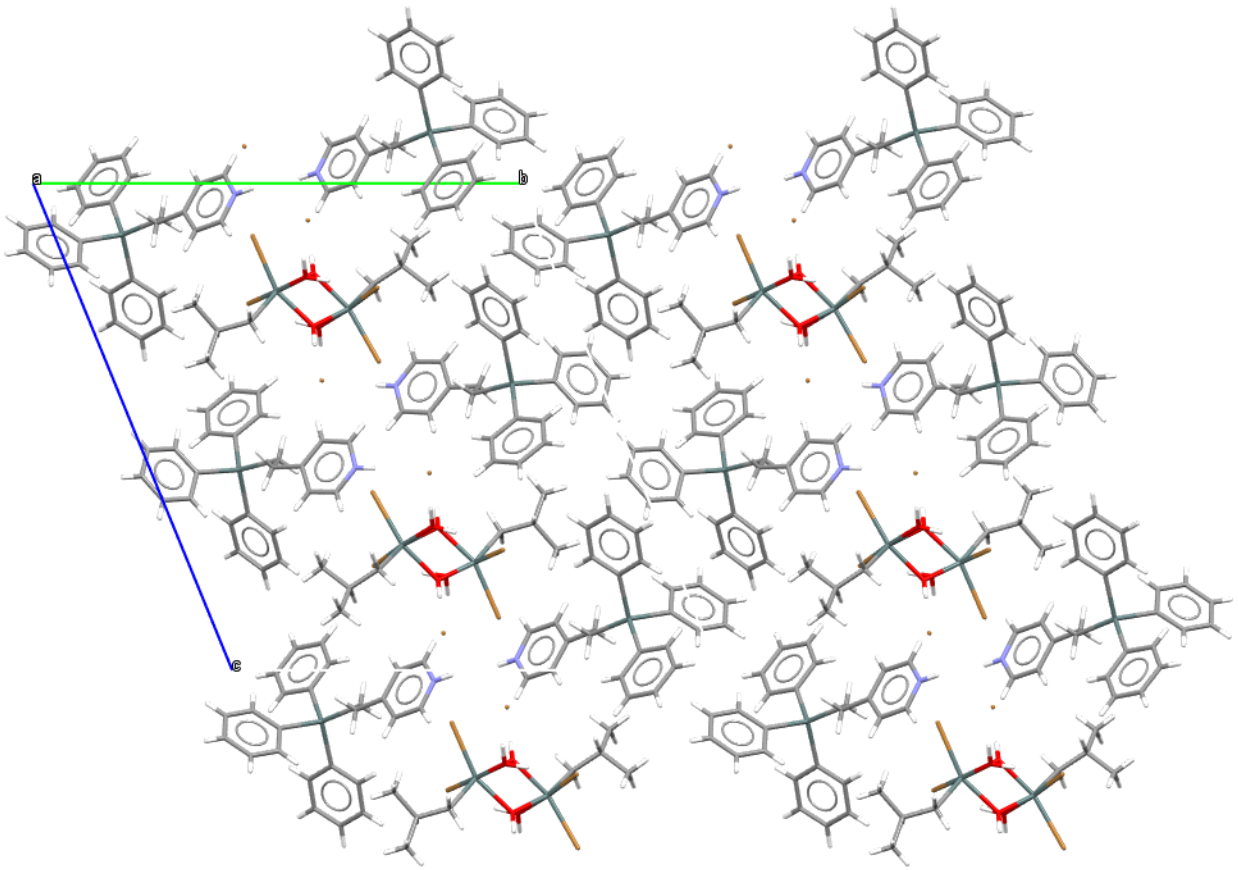
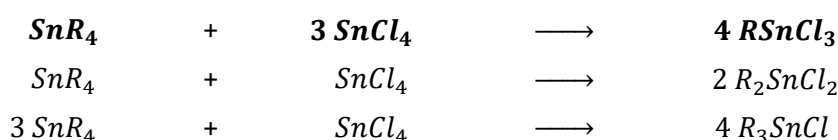


Abb. 5.14: Packung von 5m mit Blickrichtung entlang der a-Achse

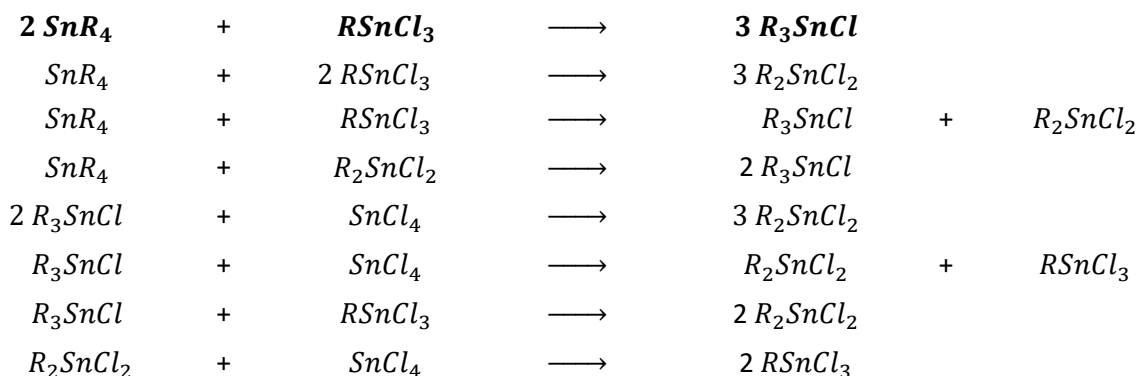
## 6. Abbau- und Umlagerungsprodukte von Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Ausgangsprodukte für die Synthese von Organozinn(IV)-verbindungen sind in vielen Fällen Tetraorganozinn(IV)-verbindungen, R<sub>4</sub>Sn, oder Organozinn(IV)-halogenide des Typs R<sub>4-n</sub>SnHal<sub>n</sub> mit n = 1,2,3, die in aller Regel über Grignard-Reaktionen relativ leicht aus SnHal<sub>4</sub> und [RMgHal] zugänglich sind. Die dabei häufig auftretenden Produktgemische lassen sich zumeist destillativ aufarbeiten. Unter normalen thermodynamischen Bedingungen sind die gebildeten Zinn-Kohlenstoff-Bindungen weitgehend stabil, was sich unter anderem auch darin zeigt, dass z.B. bei Hydrolyse der verschiedenen Organozinn(IV)-halogenide zwar die Zinn-Halogen-Bindungen nicht aber die Zinn-Kohlenstoff-Bindung gespalten wird. Dementsprechend können Organozinn(IV)-halogenide ihrerseits wieder in Grignard-Reaktionen eingesetzt werden, wodurch dann auch gemischte Organozinn(IV)-verbindungen zugänglich sind [1].

Bei höheren Temperaturen (ab etwa 180 °C) beobachtet man demgegenüber einen Austausch der organischen Reste zwischen verschiedenen Zinnspezies. Diese Umverteilungsreaktion, die häufig auch als Komproportionierung bezeichnet wird [154], wurde erstmals von Kocheshkov [155, 156, 157] beschrieben und später von Moedritzer [158] überarbeitet. Ursprünglich nur für die Umsetzung von Tetraorganozinn(IV)-verbindungen mit unterschiedlichen stöchiometrischen Mengen (Schema 2) an Zinn(IV)-chlorid, SnCl<sub>4</sub>, formuliert, lässt sie sich auch auf andere Umverteilungsreaktionen ausweiten. Hierzu zählen insbesondere die Reaktionen zwischen substituierten Organozinn(IV)-halogeniden mit unterschiedlichem Substitutionsgrad und SnCl<sub>4</sub> sowie Tetraorganozinn(IV)-verbindungen und Organozinn(IV)-halogeniden mit unterschiedlichem Substitutionsgrad. Die unterschiedlichen Varianten von solchen Komproportionierungsreaktionen sind in (Schema 3) zusammengefasst. Einzelne Verfahren sind technisch lukrativer als analoge Grignard-Reaktionen.



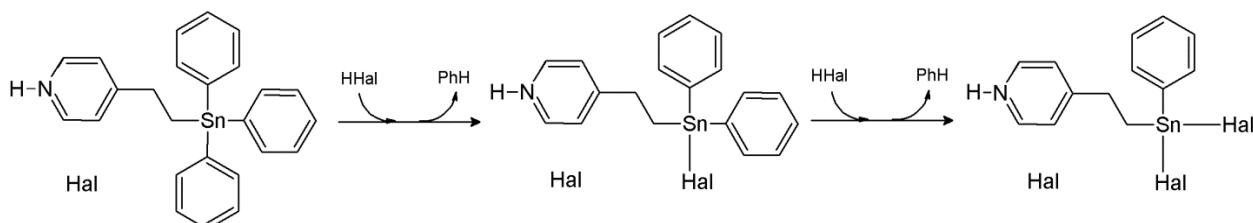
**Schema 2:** Umverteilungsreaktionen zwischen Tetraorganozinn(IV)-verbindungen und Zinn(IV)-chlorid in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen



**Schema 3:** Umverteilungsreaktionen von Organozinn(IV)-verbindungen mit unterschiedlichem Substitutionsgrad gegenüber Tetraorganozinn(IV)-verbindungen bzw. Zinn(IV)-chlorid in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen

Phenylzinn(IV)-verbindungen zeigen zusätzlich die Eigenschaft, dass ein oder mehrere Phenylreste durch Halogenwasserstoffsäuren  $\text{HHal}$  substituiert werden können [1]. Bei dieser Abbaureaktion wird aller Wahrscheinlichkeit nach Benzol abgespalten, was bisher jedoch nie versucht wurde nachzuweisen. Ausgenutzt wird diese Abbaureaktion um bspw. Isopropylzinn(IV)-trichlorid,  ${}^i\text{PrSnCl}_3$ , in großen Mengen aus Triphenylisopropylzinn,  $\text{Ph}_3{}^i\text{PrSn}$ , das seinerseits aus Triphenylzinn(IV)-chlorid,  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ , und Isopropylmagnesiumchlorid,  ${}^i\text{PrMgCl}$ , zugänglich ist, durch Einleiten von  $\text{HCl}$ -Gas in eine etherische Lösung der Ausgangsverbindung herzustellen [159, 160]. Die Tatsache, dass bei dieser Umsetzung auch die Verbindung  $\text{Ph}^i\text{PrSnCl}_2$  isoliert wird, zeigt die schrittweise erfolgende Substitution [160].

Da **1** mit der Strukturformel  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$  ebenfalls zur Verbindungsklasse  $\text{Ph}_3\text{SnR}$ , mit  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  gehört, schien es sinnvoll dieses Verhalten zu überprüfen, um so das Spektrum an neuen Organozinn(IV)-Verbindungen mit diesem Ethylenpyridinrest zu erweitern. Die entsprechenden Substitutionsprodukte konnten über die Umsetzung mit Halogenwasserstoffsäuren synthetisiert werden, wobei im ersten Schritt zunächst die Brönsted-Base-Verbindung (vgl. Kap 4) und erst im zweiten Schritt die Abbauprodukte entstehen. Die Reaktion von **1** im Verhältnis von 1:2 bzw. 1:3 (und höheren Verhältnissen) zur Halogenwasserstoffsäure lässt die gezielte Synthese des einfachen bzw. zweifachen Substitutionsproduktes zu, was auf einen schrittweisen Ablauf der Abbaureaktion schließen lässt (Abb. 6.1).



**Abb. 6.1:** Schrittweise Substitution der Phenylringe von  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{PyH}]\text{Hal}$  durch Halogenatome

Die dargestellten Substitutionsprodukte mit Halogenatomen mit  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  sind in Tab. 6.1 dargestellt. Die gefundenen Verbindungen mit zweifacher Halogenersetzung liegen in der Kristallpackung jeweils mit einem Lösungsmittelmolekül solvatisiert vor. Mit einem stöchiometrischen Verhältnis zwischen einfacher und zweifacher Substitution konnte ein Substitutionsmischkristall der Zusammensetzung  $[\text{Ph}_{2-x}\text{I}_{1+x}\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-\text{PyH}]\text{I}$  mit  $x = 0.07$  gefunden werden, wohingegen Produkte mit höherem Substitutionsgrad nicht beobachtet wurden.

**Tab. 6.1:** Nachgewiesene Substitutionsprodukte aus der Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{Py}$  mit  $\text{HHal}$

einfache Halogenersetzung	Mischkristallbildung	zweifache Halogenersetzung
$[\text{Ph}_2\text{ClSn}-(\text{CH}_2)_2-\text{PyH}]\text{Cl}$	-	$[\text{PhCl}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \text{THF}$
$[\text{Ph}_2\text{BrSn}-(\text{CH}_2)_2-\text{PyH}]\text{Br}$	-	$[\text{PhBr}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-\text{PyH}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Ph}_2\text{ISn}-(\text{CH}_2)_2-\text{PyH}]\text{I}$	$[\text{Ph}_{2-x}\text{I}_{1+x}\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-\text{PyH}]\text{I}$	-

Durch die Substitution der Phenylringe durch Halogenatome ist die sterische Abschirmung des vierwertigen Zinnatoms aufgehoben und die Lewis-Säure-Funktion des Zinnatoms wird reaktiviert. Die Koordinationssphären des Zinns in den Substitutionsprodukten zeichnen sich daher in einer Überschreitung der Koordinationszahl (KZ) vier aus, wie die nachfolgenden Strukturen mit  $\text{KZ} = 5,6$  zeigen.

### 6.1 mit einfacher Halogenersetzung, [HalPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Hal, **61**

Unter der Annahme, dass die Halogenidionen in den Verbindungen des Typs [HalPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Hal, **61**, nicht als Gegenion singular in der Kristallpackung der synthetisierten Verbindungen vorliegen, sondern über ihre freien Elektronenpaare als potentielle Lewis-Base fungieren können, ist der Einschluss in die Koordinationssphäre des Zinnatoms als reaktivierte Lewis-Säure zu erwarten. Bei ausbleibenden freien Elektronenpaaren am Zinnatom bilden die Verbindungen **61** trigonale Bipyramiden des Typs MA<sub>3</sub>BC, mit A = R (organischer Rest) und B = Hal (Halogenatom) und C = LB (Halogenidion). Für Komplexe dieser Zusammensetzung sind vier stereoisomere Anordnungen der Liganden um das zentrale Zinnatom möglich (vgl. Kap. 3.2, Abb. 6.2):

- Die organischen Reste besetzen äquatoriale Positionen, das Halogenatom und die Lewis-Base (Halogenidion) sind *trans*-ständig zueinander und besetzen die axialen Positionen.
- Die Lewis-Base besetzt mit zwei organischen Resten die äquatorialen Positionen, das Halogenatom und ein organischer Rest sind *trans*-ständig zueinander und besetzen die axialen Positionen.
- Das Halogenatom besetzt mit zwei organischen Resten die äquatorialen Positionen, die Lewis-Base und ein organischer Rest sind *trans*-ständig zueinander und besetzen die axialen Positionen.
- Die Lewis-Base besetzt mit dem Halogenatom und einem organischen Rest die äquatorialen Positionen, zwei organische Reste sind *trans*-ständig zueinander und besetzen die axialen Positionen.

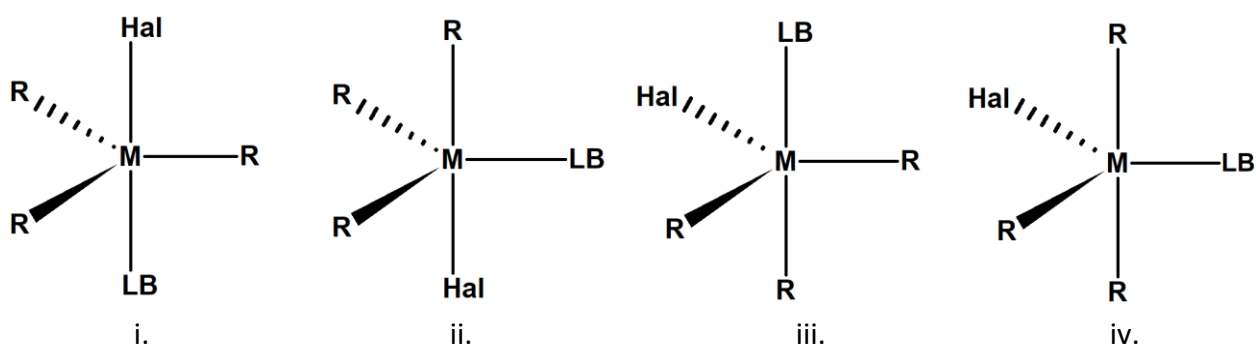
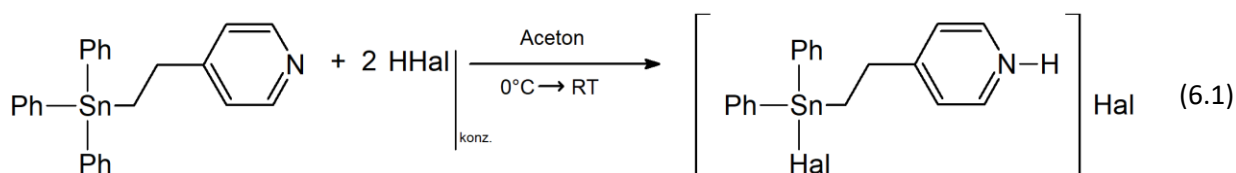


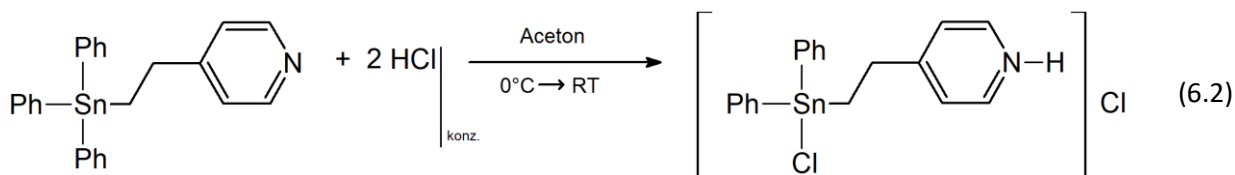
Abb. 6.2: Mögliche Stereoisomere bei trigonal-bipyramidalen Komplexen der Zusammensetzung R<sub>3</sub>SnHal · LB

Die Synthese der einfachen Substitutionsprodukte mit Halogenatomen mit Hal = Cl, Br, I gelingt über die stöchiometrische Umsetzung mit den konzentrierten, wässrigen Halogenwasserstoffsäuren im Verhältnis 1 : 2 im Lösungsmittel Aceton.

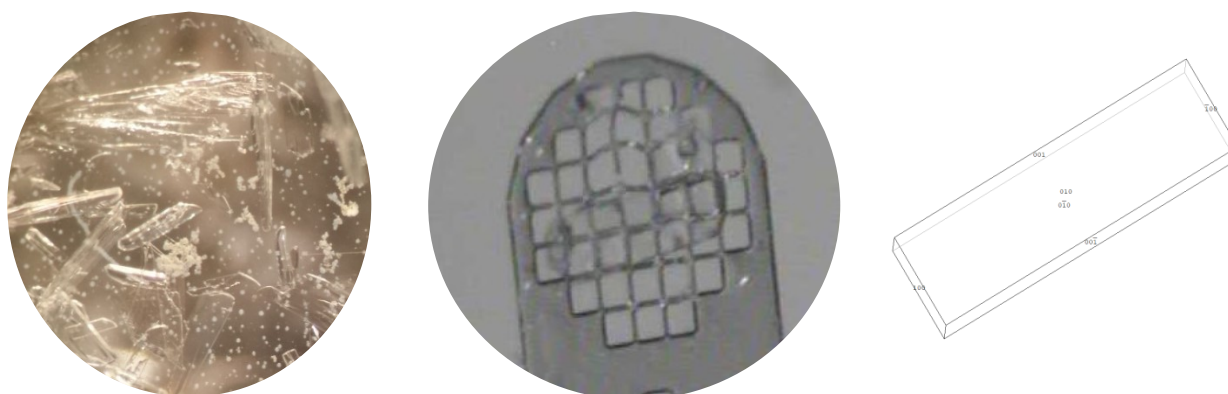


Nach Verdampfen des Lösungsmittels bilden sich Kristalle unterschiedlicher Form und Größe bei unterschiedlichen Farbeindrücken der Reaktionsansätze. Bei den substituierten Verbindungen zeigte sich die erwartete Bildung von komplexen Zwitterionen bzw. Ionenpaaren, bei denen das übliche Gegenion Teil der Koordinationssphäre des Zinnatoms wird und so trigonale Bipyramiden des Typs i. ausbilden.

### 6.1.a 4-[2-(Chlordiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumchlorid, $[\text{ClPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{PyH}]\text{Cl}$ , **61a**

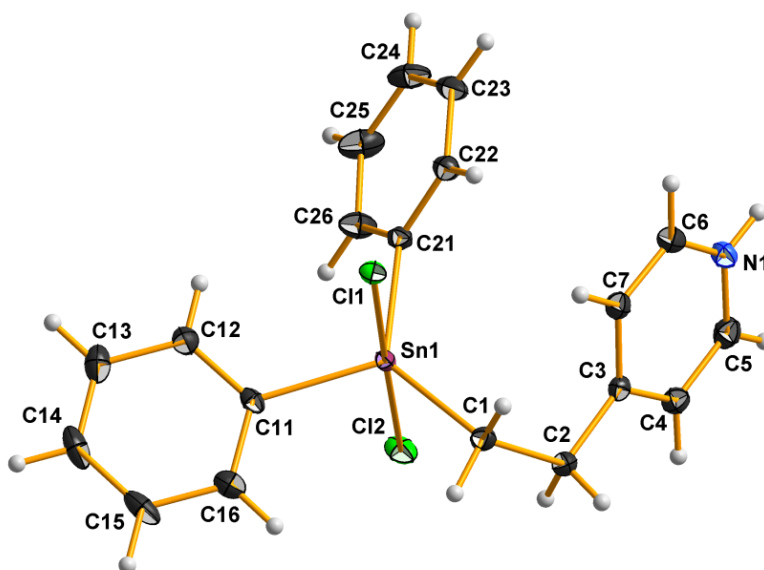


Die Verbindung entsteht bei Umsetzung von **1** mit tropfenweise zugeführter, konzentrierter Salzsäure in Aceton unter Kühlung im Eisbad im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 2. Nach Verdampfen des Lösungsmittels an der Luft kristallisieren farblose, dünne bis dicke, bis zu einem Millimeter lange, längliche, rautenförmige Plättchen (Abb. 6.3) von **61a**.



**Abb. 6.3:** Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von **61a**

$T = 100 \text{ K}$ , monoklin,  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 8.9288(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.9926(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.8711(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.588(2)^\circ$ ,  $V = 1797.6(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $Z' = 1$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.666 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 1.717 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 56.000^\circ$ ,  $\text{RefI}_{\text{mess}} = 173305$ ,  $\text{RefI}_{\text{num}} = 4342$ ,  $\text{RefI}_{\text{beo}} = 4189$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0324$ ,  $R_\sigma = 0.0078$ , 0 Restraints, 210 Parameter,  $\text{Goof} = 1.086$ ,  $R_{(I > 2\sigma)} = 0.0136 / 0.0339$ ,  $R_{\text{all}} = 0.0145 / 0.0342$ ,  $\Delta e = 0.383 / -0.203 \text{ e\AA}^{-3}$



**Abb. 6.4:** Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von **61a**



6.1.a.1 [ClPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Cl-Zwitterion

Innerhalb der asymmetrischen Einheit (Abb. 6.4) liegt ein komplexes Zwitterion [ClPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Cl, **61a**, vor, das im Vergleich zu **1H**<sup>+</sup> in den Verbindungen **4** und **5** einen Phenylring am Zinnatom durch ein Chloratom ersetzt und das Chloridion als Gegenion Teil der Koordinationssphäre des Zinnatoms ist. Die Chlorbausteine (Chloratom und Chloridion) besetzen in dieser trigonal-bipyramidale Koordination die axialen Positionen (stereoisomere Anordnung i.), wobei sich die Sn-Cl-Bindungslängen mit 2.5549(3) bzw. 2.6386(3) Å signifikant unterscheiden (Abb. 6.5). In den Komplexstrukturen von **1** mit Triorganozinnchloriden, die ebenfalls eine trigonal-bipyramidale Koordination besitzen, betragen diese gemittelt 2.51(1) Å [**32a**: 2.527(5) Å; **32b**: 2.5061(4) Å; **32b-y**: 2.52(1) Å; **32b-ViPy**: 2.4918(6) bzw. 2.5272(6) Å] und besitzen damit eine signifikant geringere Länge, sie liegt allerdings deutlich näher am Sn-Cl-Bindungsabstand von 2.5549(3) Å. Die Differenz der Sn-Cl-Atomabstände in **61a** von 0.08 Å ist im Vergleich zu den analogen Bindungslängen in bekannten Kristallstrukturen mit komplexen [SnCl<sub>2</sub>Ph<sub>3</sub>]-Ionen und trigonal-bipyramidal koordiniertem Zinnatom eine der größten (Tab. 6.2). Dies deutet bei der Sn-Cl-Bindung von 2.6386(3) Å in **61a** auf die Bindung zum als Lewis-Base fungierenden Chloridion hin.

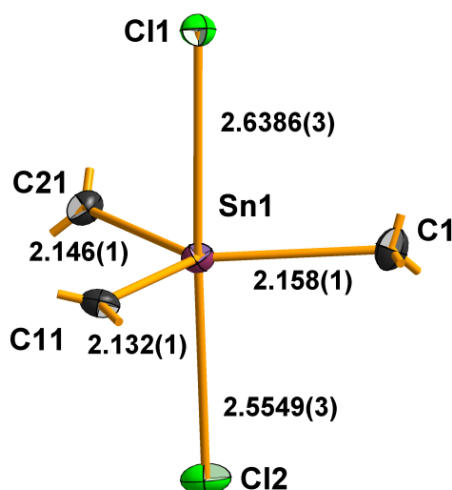


Abb. 6.5: Kugel-Stab-Modell der Koordination des Zinnatoms mit Angabe der Bindungslängen [Å] in **61a**

Tab. 6.2: Sn-Cl-Bindungslängen in bekannten Kristallstrukturen mit komplexen [SnCl<sub>2</sub>Ph<sub>3</sub>]-Ionen [161]

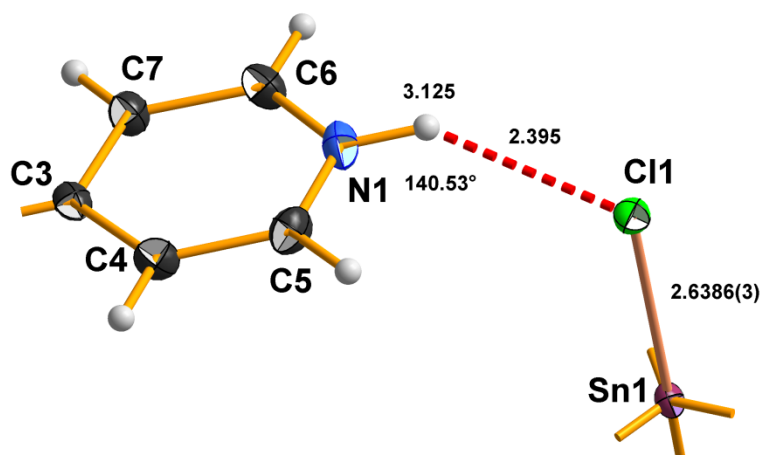
Verbindung	Lit.	R-Wert [%]	d(Sn-Cl) <sub>↓</sub> [Å]	d(Sn-Cl) <sub>↑</sub> [Å]	Δd(Sn-Cl) [Å]
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][Ph <sub>3</sub> SnCl <sub>2</sub> ]	[162]	3.7	2.6098(6)	2.6153(6)	0.0055
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH][Ph <sub>3</sub> SnCl <sub>2</sub> ]	[163]	3.0	2.5227(7)	2.6983(8)	0.1756
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N][Ph <sub>3</sub> SnCl <sub>2</sub> ]	[164]	2.5	2.598(1)	-	-
[(Ph <sub>3</sub> PAg) <sub>8</sub> Ag <sub>6</sub> (μ <sub>6</sub> -Se) <sub>0.5</sub> (SePh) <sub>12</sub> ][Ph <sub>3</sub> SnCl <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> THF	[165]	4.3	2.551(2)	-	-
[C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> ][Ph <sub>3</sub> SnCl <sub>2</sub> ]	[166]	4.8	2.622(2)	-	-
[C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> NP <sub>2</sub> ][Ph <sub>3</sub> SnCl <sub>2</sub> ]	[167]	2.5	2.5858(4)	-	-
[Ph <sub>3</sub> Sn(MiMT) <sub>2</sub> ][Ph <sub>3</sub> SnCl <sub>2</sub> ]	[168]	4.2	2.613(1)	2.626(2)	0.013
[Ph <sub>3</sub> AsCH <sub>2</sub> COPh][Ph <sub>3</sub> SnCl <sub>2</sub> ]	[169]	10.5	2.58(1)	2.60(1)	0.02
[C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> P][Ph <sub>3</sub> SnCl <sub>2</sub> ]	[170]	3.9	2.5795(7)	2.6127(7)	0.0332
[{Au(IDipp)} <sub>2</sub> ][Ph <sub>3</sub> SnCl <sub>2</sub> ]	[171]	3.6	2.541(1)	2.596(1)	0.055
<b>61a</b>	d.A.	1.4	2.5549(3)	2.6386(3)	0.0837

Die charakteristischen Sn-Ph-Bindungslängen betragen gemittelt 2.139(7) Å und sind damit trotz signifikant unterschiedlicher Einzelwerte [2.132(1) und 2.146(1) Å] im Vergleich der Mittelwerte nahezu gleich lang wie der Vergleichsmittelwert der Kokristallisate mit 2.141(4) Å. Die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindungslänge beträgt 2.158(1) Å und ist signifikant länger als der Vergleichswert der Moleküle in den Verbindungen **2** mit 2.150(1) Å, was bereits in vielen Molekülonen **1H**<sup>+</sup> der Verbindungsklassen **4** und **5** beobachtet werden konnte.

Mit 122.3(1)° besitzt **61a** einen Stickstoffbindungswinkel über idealen 120° wie in den Molekülonen in den Verbindungen **4** [Mittelwert: 122.1(4)°; **4a** · H<sub>2</sub>O: 121.9(4)°; **4d**: 121.6(2)°; **4m**: 122.2(2)° bzw. 122.6(2)°] und **5** [Mittelwert: 121.6(9)°; **5b**: 120.5(3)°; **5m**: 122.6(3)° bzw. 121.6(3)°], der zu deren Mittelwerten nicht signifikant abweicht. Der in den Verbindungen **1** und **2** nahezu konstante Konformationswinkel τ [Bandbreite: 167.2° - 179.6°] beträgt in **61a** aufgrund der unterschiedlichen Koordinationssphäre am Zinnatom deutlich abweichende 61.5°. Der κ-Winkel mit 22.7° liegt ebenfalls nicht im Bereich der Vergleichswerte aus **1** und **2** [Bandbreite: 49.5° - 80.4°].

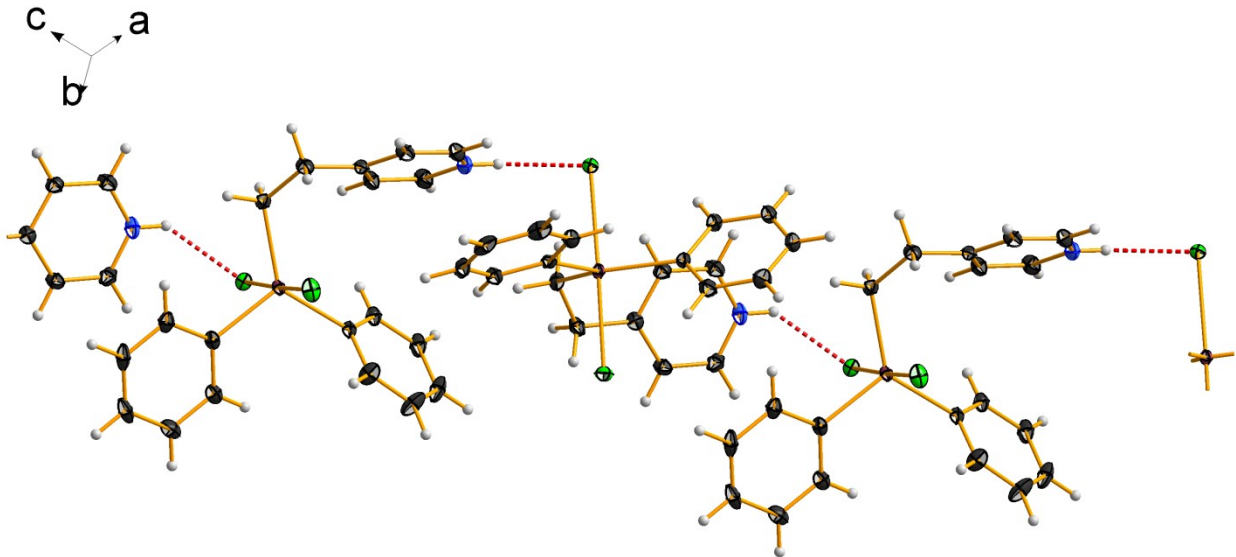
### 6.1.a.2 Wechselwirkungen und Packung

Das komplexe Zwitterion **61a** bildet über das protonierte Stickstoffatom N1 eine Wasserstoffbrückenbindung zum Chloridion eines weiteren komplexen Zwitterions **61a** aus (Abb. 6.6). Die Länge der Wasserstoffbrückenbindung beträgt zwischen H-Atom und Chloridion 2.395 Å und zwischen Stickstoffatom und Chloridion 3.125 Å bei einem Winkel von 140.53°. Die Wasserstoffbrückenbindung kann damit als mittelstark bis schwach bezeichnet werden [97, 98].



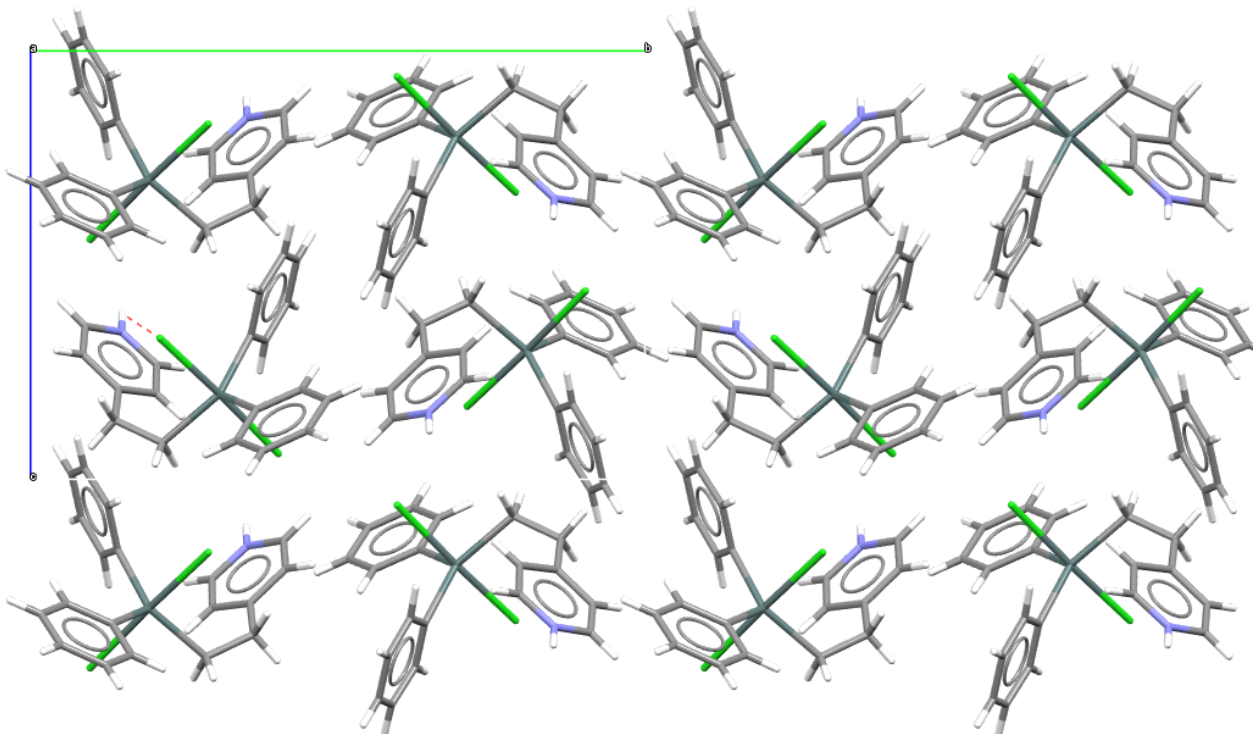
**Abb. 6.6:** Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Zwitterionen **61a** in **61a** mit Angabe der Bindungslängen [Å] und des Bindungswinkels [°]

Über die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Zwitterionen bilden sich Kettenstrukturen aus, die sich in ihrer Orientierung nach zwei Zwitterionen wiederholen (Abb. 6.7).



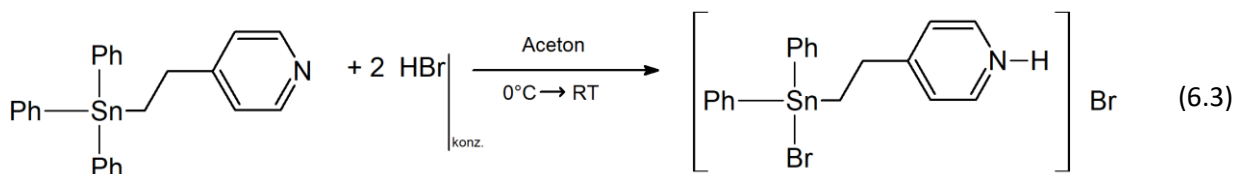
**Abb. 6.7:** Ausbildung der Kettenstruktur in **61a** über die zwischen den Zwitterionen ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen

In der Kristallpackung orientieren sich die einzelnen Zwitterionen **61a** entlang der kristallographischen a-Achse kongruent hintereinander (Abb. 6.8), wohingegen entlang der b- und c-Achse eine Wiederholung erst nach zwei Baueinheiten erreicht wird.



**Abb. 6.8:** Packung von **61a** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse

### 6.1.b 4-[2-(Bromdiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumbromid, $[\text{BrPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{PyH}]\text{Br}$ , **61b**



Die Verbindung entsteht bei Umsetzung von **1** mit tropfenweise zugeführter, konzentrierter Bromwasserstoffsäure in Aceton unter Kühlung im Eisbad im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 2. Nach Verdampfen des Lösungsmittels an der Luft kristallisieren farblose, leicht trübe, große, meist verzwilligte Blöcke (Abb. 6.9) von **61b**.

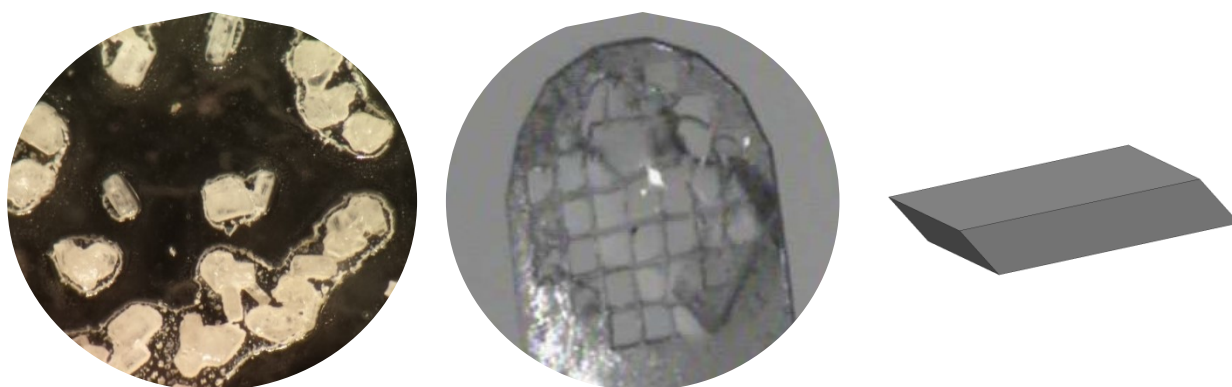


Abb. 6.9: Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von **61b**

$T = 100 \text{ K}$ , triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 9.3621(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.4233(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.1677(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 100.589(2)^\circ$ ,  $\beta = 100.367(2)^\circ$ ,  $\gamma = 113.444(2)^\circ$ ,  $V = 929.17(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $Z' = 1$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.930 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 5.674 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55.992^\circ$ ,  $\text{Refl}_{\text{mess}} = 84709$ ,  $\text{Refl}_{\text{num}} = 4486$ ,  $\text{Refl}_{\text{beo}} = 4188$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0355$ ,  $R_\sigma = 0.0130$ , 0 Restraints, 212 Parameter,  $\text{GoF} = 1.033$ ,  $R_{(I > 2\sigma)} = 0.0157 / 0.0360$ ,  $R_{\text{all}} = 0.0183 / 0.0369$ ,  $\Delta e = 0.706 / -0.475 \text{ e\AA}^{-3}$

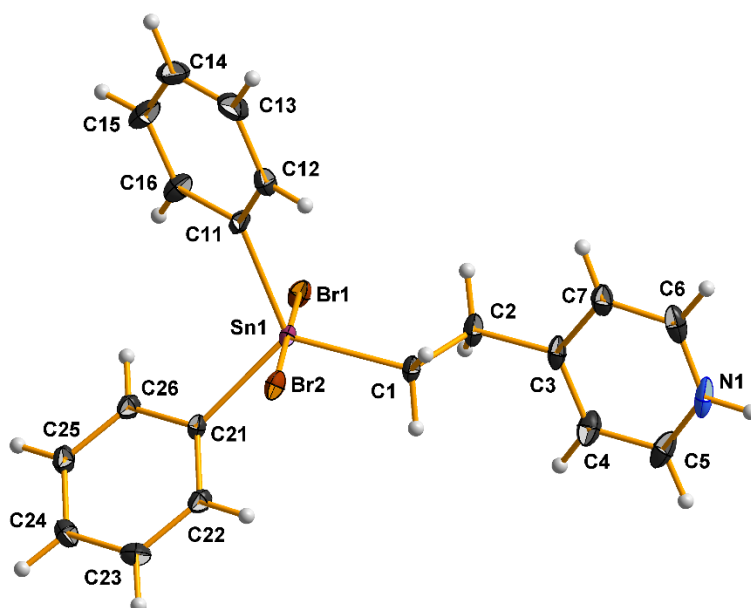


Abb. 6.10: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von  $[\text{BrPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{PyH}]\text{Br}$

### 6.1.b.1 [BrPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Br-Zwitterion

Die asymmetrische Einheit (Abb. 6.10) von **61b** besteht aus einem komplexen Zwitterion [BrPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Br, das im Vergleich zu **1H<sup>+</sup>**, wie es in den Verbindungen **4** und **5** vorliegt, einen Phenylring am Zinnatom durch ein Bromatom ersetzt. Das Bromidion als Gegenion in der Kristallpackung (vgl. **4**, **5**) ist in **61b** Teil der Koordinationssphäre des Zinnatoms, wodurch eine trigonale Bipyramide entsteht. Die Brombausteine (Bromatom und Bromidion) besetzen in dieser die axialen Positionen (stereoisomere Anordnung i.), wobei sich die Sn-Br-Bindungslängen mit einer Differenz im Bereich von 0,45 Å sehr deutlich voneinander unterscheiden (Abb. 6.11), was unter den bekannten Kristallstrukturen mit komplexen [SnBr<sub>2</sub>Ph<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Ionen und trigonal-bipyramidal koordiniertem Zinnatom erstmals beobachtet wurde (Tab. 6.3). Die deutlich längere Sn-Br-Bindungslänge deutet daher auf die Lewis-Säure-Lewis-Base-Bindung zum Bromidion hin.

Tab. 6.3: Sn-Br-Bindungslängen in bekannten Kristallstrukturen mit komplexen [SnBr<sub>2</sub>Ph<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Ionen [161]

Verbindung	Lit.	R-Wert [%]	d(Sn-Br) <sub>↓</sub> [Å]	d(Sn-Br) <sub>↑</sub> [Å]	Δd(Sn-Br) [Å]
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N][SnBr <sub>2</sub> Ph <sub>3</sub> ]	[172]	3.8	2.7512(9)	2.7908(7)	0.0396
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)][SnBr <sub>2</sub> Ph <sub>3</sub> ]	[173]	2.6	2.7801(3)		-
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )] [SnBr <sub>2</sub> Ph <sub>3</sub> ]	[174]	1.6	2.7657(2)	2.7667(2)	0.0010
<b>61b</b>	d.A.	1.6	2.6125(2)	3.0608(2)	0.4483

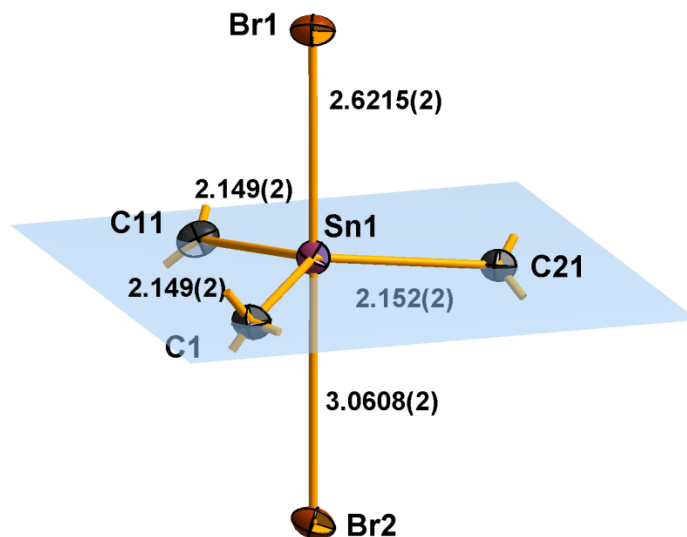


Abb. 6.11: Kugel-Stab-Modell der Koordination des Zinnatoms mit Angabe der Bindungslängen [Å] in **61b**

Die charakteristischen Sn-Ph-Bindungslängen betragen gemittelt 2.151(2) Å [2.149(2) und 2.152(2) Å] und sind damit signifikant abweichend vom Vergleichswert der Kokristallisate mit 2.141(4) Å. Die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindungslänge beträgt 2.152(1) Å und ist nahezu gleich lang wie der Vergleichswert der Moleküle in den Verbindungen **2** mit 2.150(1) Å. Ein verlängerter Wert, was bereits in vielen Molekülonen **1H<sup>+</sup>** der Verbindungsklassen **4** und **5** und in **61b** mit 2.158(1) Å beobachtet werden konnte, liegt hier damit nicht vor.

Mit 122.7(2)° besitzt **61b** einen Stickstoffbindungswinkel über idealen 120° wie in den Molekülonen der Verbindungen **4** [Mittelwert: 122.1(4)°] und **5** [Mittelwert: 121.6(9)°] sowie der Verbindung **61a** mit 122.3(1)°, der zu deren Mittelwerten signifikant ist. Der Konformationswinkel  $\tau$  beträgt 173.9° und liegt damit trotz unterschiedlicher Koordinationssphäre innerhalb des Vergleichsbereichs der Verbindungen **1** und **2** [Bandbreite: 167.2° - 179.6°], wohingegen der Winkel in der verwandten Chlorverbindung (**61a**) dieses Kapitels deutlich abweichende 61.5° beträgt. Die  $\kappa$ -Konformation besitzt mit 77.8° einen  $\kappa$ -Winkel, der ebenfalls innerhalb des Bereichs der Vergleichswerte aus **1** und **2** [Bandbreite: 49.5° - 80.4°] liegt.

### 6.1.b.2 Wechselwirkungen und Packung

Das komplexe Zwitterion **61b** bildet über das protonierte Stickstoffatom N1 eine Wasserstoffbrückenbindung zum Bromidion eines weiteren komplexen Zwitterions **61b** aus (Abb. 6.12). Die Länge der Wasserstoffbrückenbindung beträgt zwischen H-Atom und Bromidion 2.453 Å und zwischen Stickstoffatom und Bromidion 3.258 Å bei einem Winkel von 152.36°. Die Wasserstoffbrückenbindung kann damit als mittelstark bis schwach bezeichnet werden [97, 98].

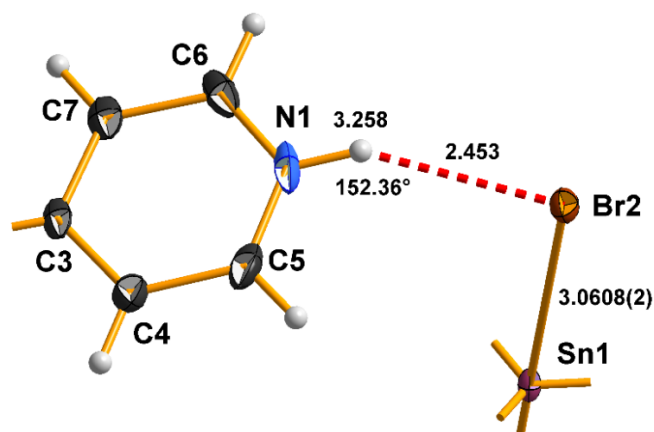


Abb. 6.12: Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Zwitterionen **61b** in **61b** mit Angabe der Bindungslängen [Å] und des Bindungswinkels [°]

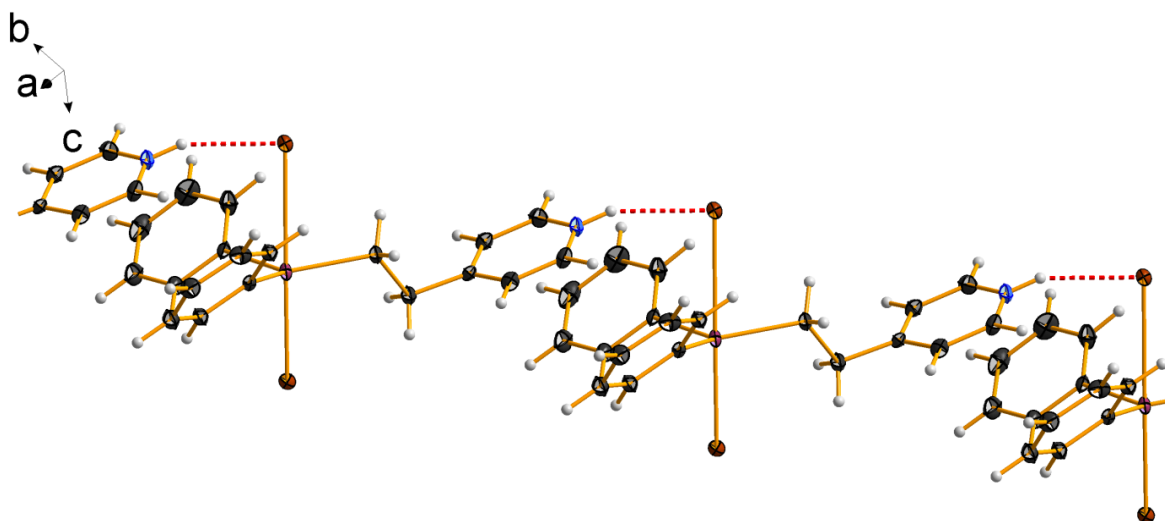
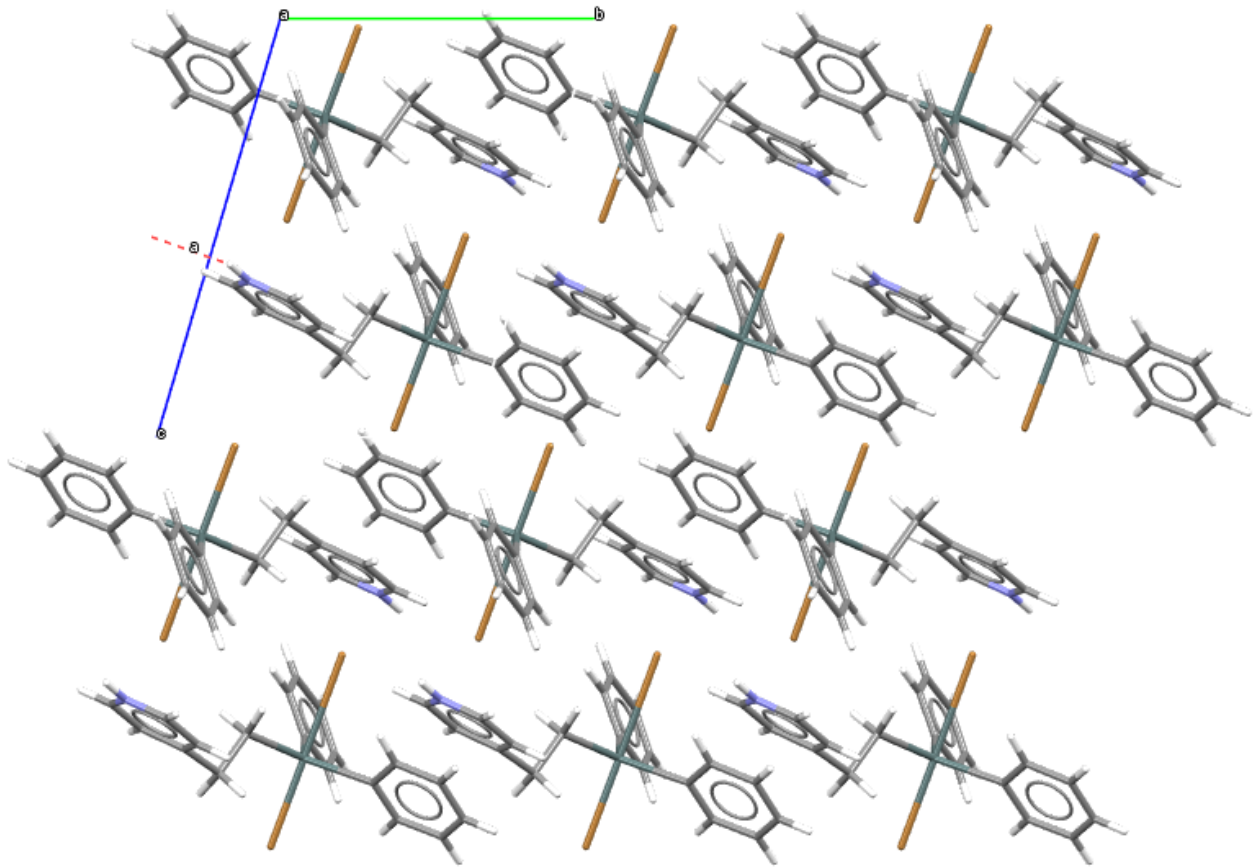


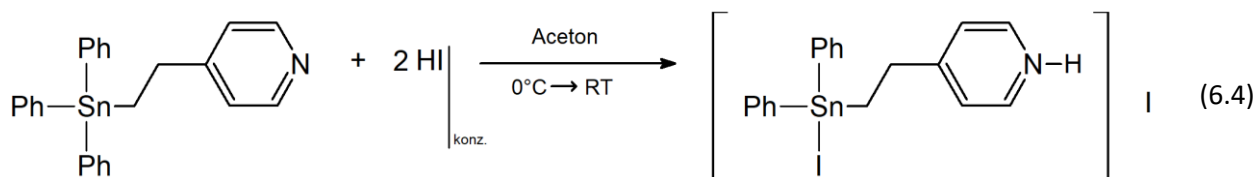
Abb. 6.13: Ausbildung der Kettenstruktur in **61b** über die zwischen den Zwitterionen ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen

Über die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Zwitterionen bilden sich Kettenstrukturen aus, die sich in ihrer Orientierung nach jedem Zwitterion wiederholen (Abb. 6.13).

In der Kristallpackung orientieren sich die einzelnen Zwitterionen **61b** entlang der kristallographischen a- und b-Achse kongruent hintereinander (Abb. 6.14), wohingegen entlang der c-Achse eine Wiederholung erst nach zwei Baueinheiten erreicht wird.



**Abb. 6.14:** Packung von **61b** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse

6.1.c 4-[2-(Iodidphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid,  $[\text{IPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-^4\text{PyH}]\text{I}$ , **61c**

Die Verbindung entsteht bei Umsetzung von **1** mit tropfenweise zugeführter konzentrierter Iodwasserstoffsäure in Aceton unter Kühlung im Eisbad im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 2. Nach einem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels an der Luft kristallisieren neben einem gelblich-transparenten, amorphen Feststoff orange-gelblich transparente, dicke, bis zu einem Millimeter lange, spitze, rautenförmige Plättchen und Stäbchen (Abb. 6.15) von **61c** aus.

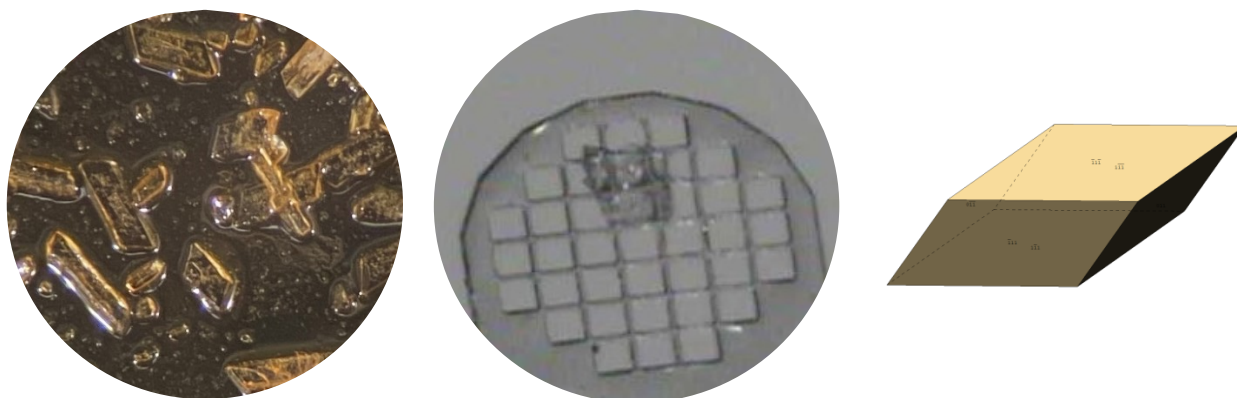


Abb. 6.15: Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von **61c**

$T = 100 \text{ K}$ , triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 9.5347(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.7781(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.3204(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 100.787(1)^\circ$ ,  $\beta = 97.364(1)^\circ$ ,  $\gamma = 114.794(1)^\circ$ ,  $V = 990.79(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $Z' = 1$ ,  $d_{\text{calc}} = 2.125 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 4.405 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 56.000^\circ$ ,  $\text{Refl}_{\text{mess}} = 81297$ ,  $\text{Refl}_{\text{num}} = 4784$ ,  $\text{Refl}_{\text{beo}} = 4588$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0336$ ,  $R_\sigma = 0.0124$ , 0 Restraints, 212 Parameter,  $\text{GoF} = 1.081$ ,  $R_{(I>2\sigma)} = 0.0165 / 0.0371$ ,  $R_{\text{all}} = 0.0176 / 0.0376$ ,  $\Delta e = 1.472 / -0.849 \text{ e\AA}^{-3}$

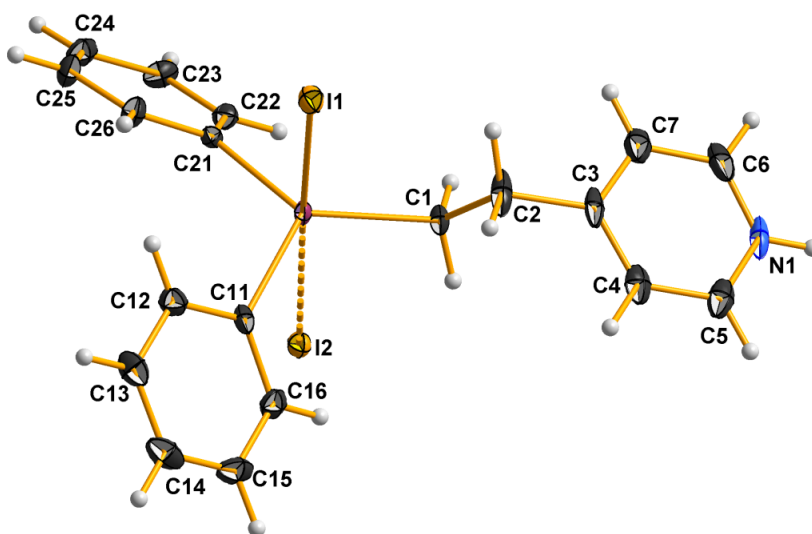


Abb. 6.16: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von  $[\text{IPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-^4\text{PyH}]\text{I}$



6.1.c.1 [IPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I-Ionenpaar

Die asymmetrische Einheit (Abb. 6.16) von **61c** ist im Vergleich zu **1H<sup>+</sup>**, wie es in den Verbindungen **4** und **5** vorliegt, an der Position eines Phenylrings am Zinnatom durch ein Iodatome ersetzt. Das Iodidion als Gegenion in der Kristallpackung (vgl. **4**, **5**) ist in **61c** wie auch die Halogenidionen in **61a** und **61b** Teil der Koordinationssphäre des Zinnatoms, wodurch eine verzerrte trigonale Bipyramide (Abb. 6.17) entsteht.

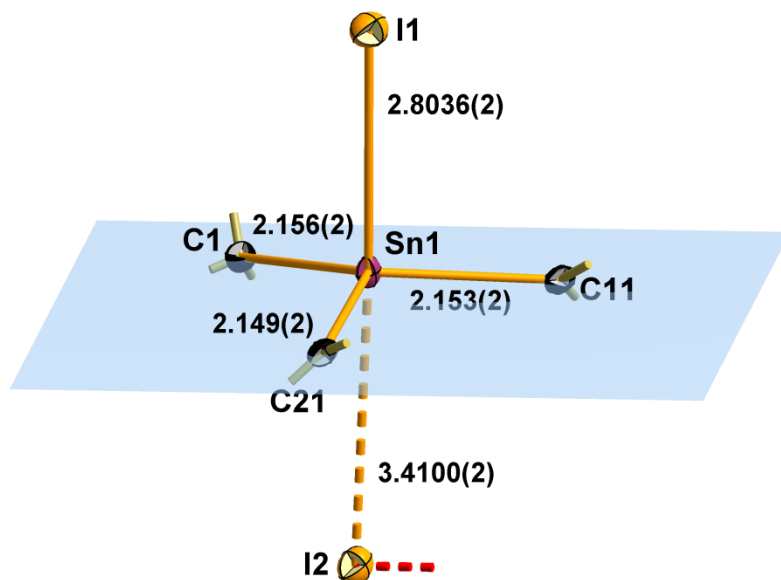


Abb. 6.17: Kugel-Stab-Modell der Koordination des Zinnatoms mit Angabe der Bindungslängen [Å] in **61c**

Die Iodbausteine (Iodatome und Iodidion) besetzen in dieser die axialen Positionen (stereoisomere Anordnung i.). Das Zinnatom ist mit 0.279(1) Å vergleichsweise stark aus der von den Kohlenstoffatomen der organischen Reste aufgespannten Äquatorialebene ausgelenkt [**61a**: 0.077(1) Å; **61b**: 0.224(1) Å] und die Differenz der jeweils *trans*-ständigen Sn-Hal-Bindungen ist hier im Vergleich zur Bromverbindung **61b** nochmals um 0.17 Å länger, was gut an der abnehmenden Überlappung des länger gebundenen Halogenbausteins mit dem Zinnatom im Kalottenmodell sichtbar wird (Abb. 6.18). Als passender Vergleich mit einem trigonal-bipyramidalen Komplexion ist in der Literatur [161] lediglich eine Struktur eines [SnI<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>]-Ions bekannt [175], bei dem die Sn-I-Bindungslängen nur leicht mit 2.997(14) bzw. 3.044(14) Å voneinander abweichen. Der Iodbaustein mit größerer Bindungslänge [3.4100(2) Å] kann hier daher als Iodidion angesehen werden, **61c** bildet entsprechend ein Ionenpaar aus dem [IPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]-Kation und dem Iodid-Anion.

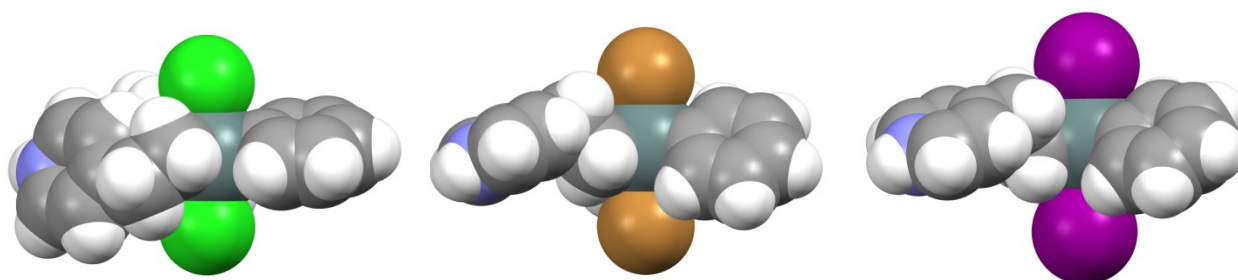


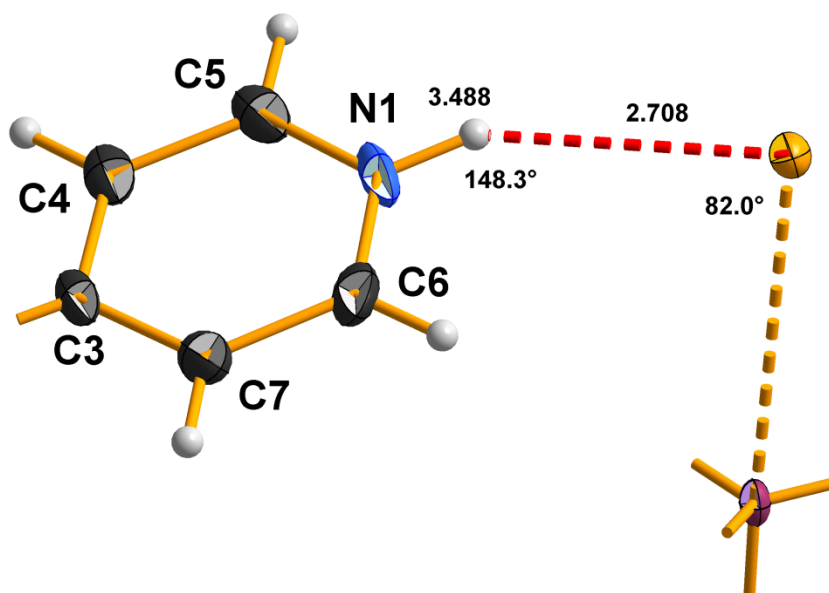
Abb. 6.18: Kalottenmodelle von **61a** (links), **61b** (Mitte) und **61c** (rechts) mit abnehmender Überlappung der van-der-Waals-Radien der Halogenbausteine mit zunehmendem ionischem Charakter (jeweils unten)

Die charakteristischen Sn-Ph-Bindungslängen betragen wie in **61b** gemittelt 2.151(2) Å [2.149(2) und 2.153(3) Å] und sind damit signifikant abweichend vom Vergleichsmittelwert der Kokristallisate mit 2.141(4) Å. Die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindungslänge beträgt 2.156(2) Å und ist in Bezug zum Vergleichswert der Moleküle in den Verbindungen **2** mit 2.150(1) Å lediglich leicht erhöht, was bereits in vielen Molekülen **1H**<sup>+</sup> der Verbindungsklassen **4** und **5** und auch in **61a** beobachtet werden konnte.

Mit 122.8(2)° besitzt **61c** einen Stickstoffbindungswinkel über idealen 120° wie in den Molekülen in den Verbindungen **4** [Mittelwert: 122.1(4)°] und **5** [Mittelwert: 121.6(9)°] sowie den Verbindungen **61a** mit 122.3(1)° und **61b** mit 122.7(2)°, welcher lediglich zum letzteren Wert in **61b** signifikant ist. Der Konformationswinkel  $\tau$  beträgt 176.0° und liegt damit trotz unterschiedlicher Koordinationssphäre innerhalb des Vergleichsbereichs der Verbindungen **1** und **2** [Bandbreite: 167.2° - 179.6°], wohingegen der Winkel in der verwandten Chlorverbindung (**61a**) dieses Kapitels deutlich abweichende 61.5° beträgt. Die  $\kappa$ -Konformation besitzt mit 83.3° einen  $\kappa$ -Winkel, der leicht über dem Bereich der Vergleichswerte aus **1** und **2** [Bandbreite: 49.5° - 80.4°] liegt.

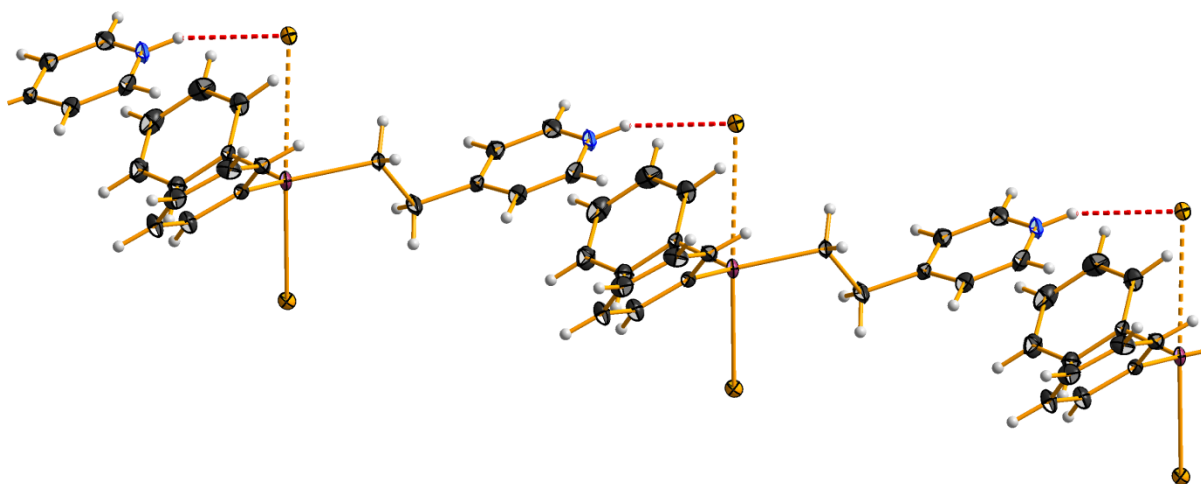
### 6.1.c.2 Wechselwirkungen und Packung

Das Kation in **61c** bildet über das protonierte Stickstoffatom N1 eine Wasserstoffbrückenbindung zum Iodidion innerhalb der Koordinationssphäre eines anderen Zinnatoms aus (Abb. 6.19). Zwischen H-Atom und Iodidion beträgt die Länge der Wasserstoffbrückenbindung 2.708 Å und zwischen Stickstoffatom und Iodidion 3.488 Å bei einem Winkel von 148.34°. Die Wasserstoffbrückenbindung kann damit als mittelstark bis schwach bezeichnet werden [97, 98]. Der sich bildende H-I-Sn-Winkel beträgt 82.0°.



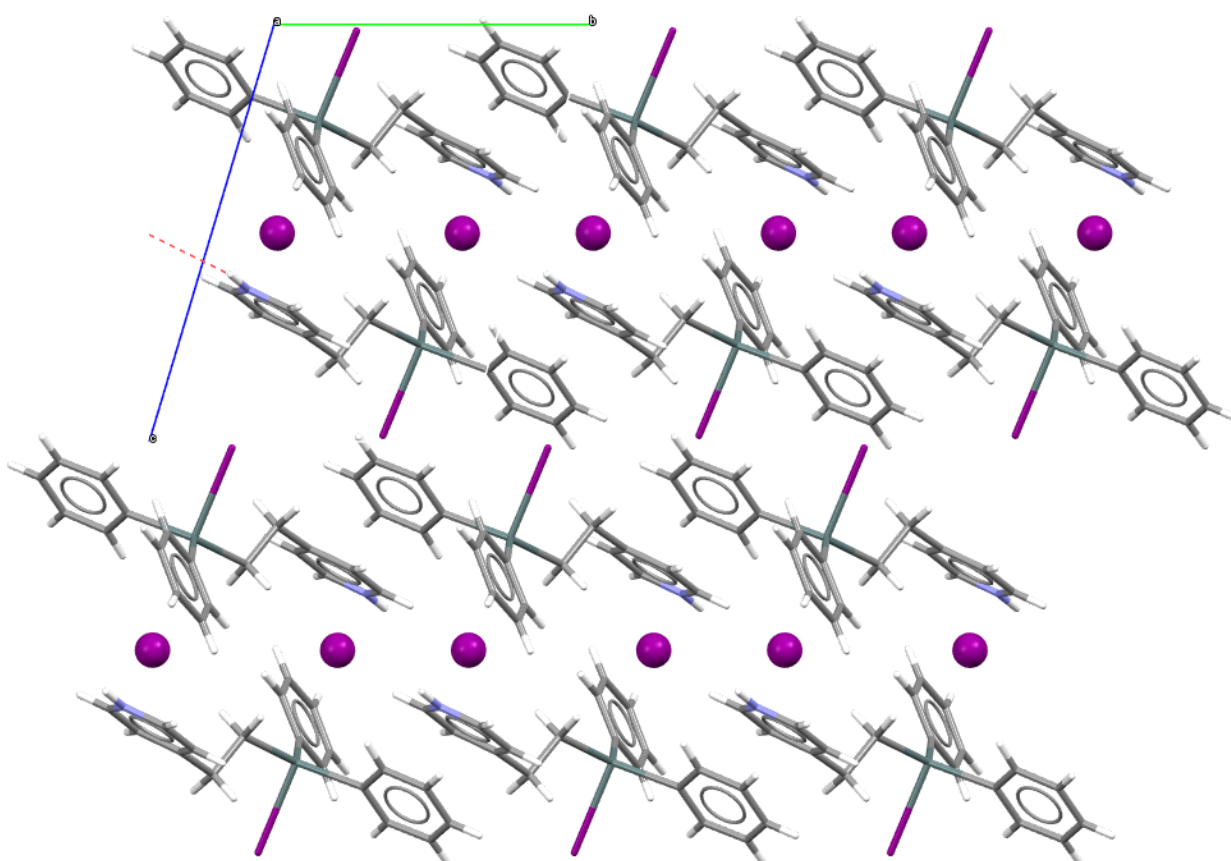
**Abb. 6.19:** Wasserstoffbrückenbindung zwischen  $[\text{IPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{PyH}]$ -Kation und Iodid-Anion in **61c** mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

Über die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ionen bilden sich Kettenstrukturen aus, die sich in ihrer Orientierung nach jedem Ionenpaar wiederholen (Abb. 6.24). Dies gleicht der Anordnung der Zwitterionen und Ausbildung der Kettenstruktur in **61b** (vgl. Kap. 6.1.b.2).



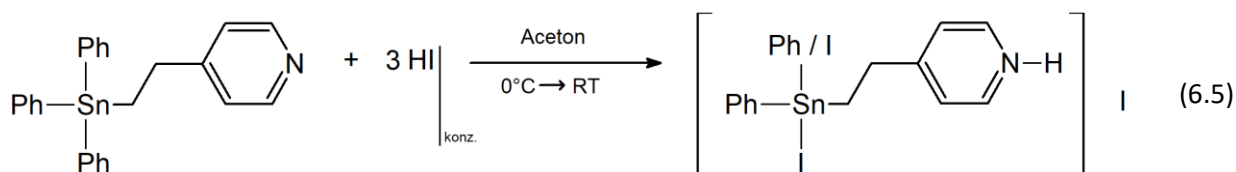
**Abb. 6.20:** Ausbildung der Kettenstruktur in **61c** über die zwischen den Ionen ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen

In der Kristallpackung orientieren sich die einzelnen Ionenpaare **61c** entlang der kristallographischen a- (Abb. 6.21) und b-Achse kongruent hintereinander, wohingegen entlang der c-Achse eine Wiederholung erst nach zwei Baueinheiten erreicht wird. Die Iodid-Anionen zwischen den  $[\text{Ph}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]$ -Kationen liegen innerhalb einer a-b-Ebene.

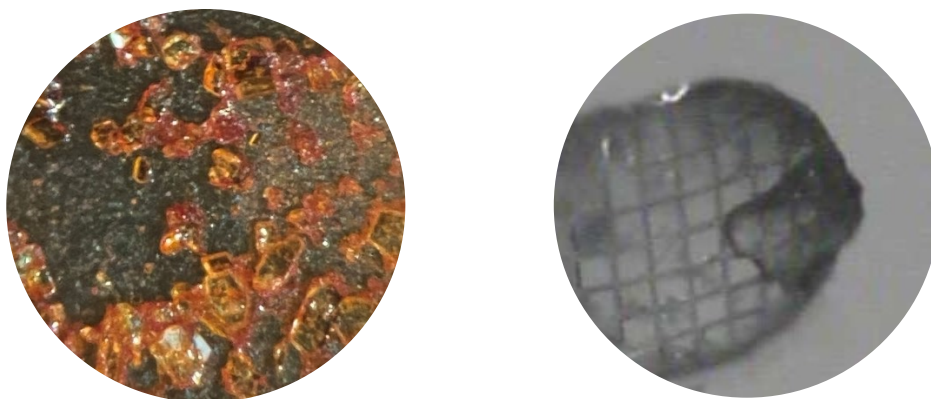


**Abb. 6.21:** Packung von **61c** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse

**6.1.n Mischkristalle von 4-[2-(Ioddiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, [IPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I, und 4-[2-(Diioddiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, [I<sub>2</sub>PhSn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I, [I<sub>1+x</sub>Ph<sub>2-x</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I, **61n****

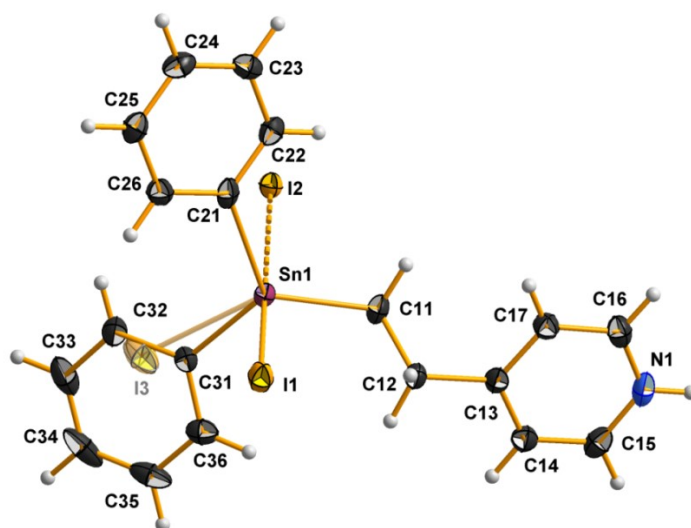


Die Verbindung entsteht bei Umsetzung mit einer acetonischen Lösung von **1** mit tropfenweise zugeführter konzentrierter Iodwasserstoffsäure in Aceton unter Kühlung im Eisbad im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 3 und höher. Beim langsamen Verdampfen an der Luft kristallisieren vereinzelt, meist kleinere, gelb-orange-transparente Blöcke **61n** neben transparenten Plättchen **61c** mit gelb-orangen Farbeindruck und gelb-transparentem amorphem Feststoff aus (Abb. 6.22).



**Abb. 6.22:** Bild vom Ansatz (links) und Kristallbild (rechts) von **61n**

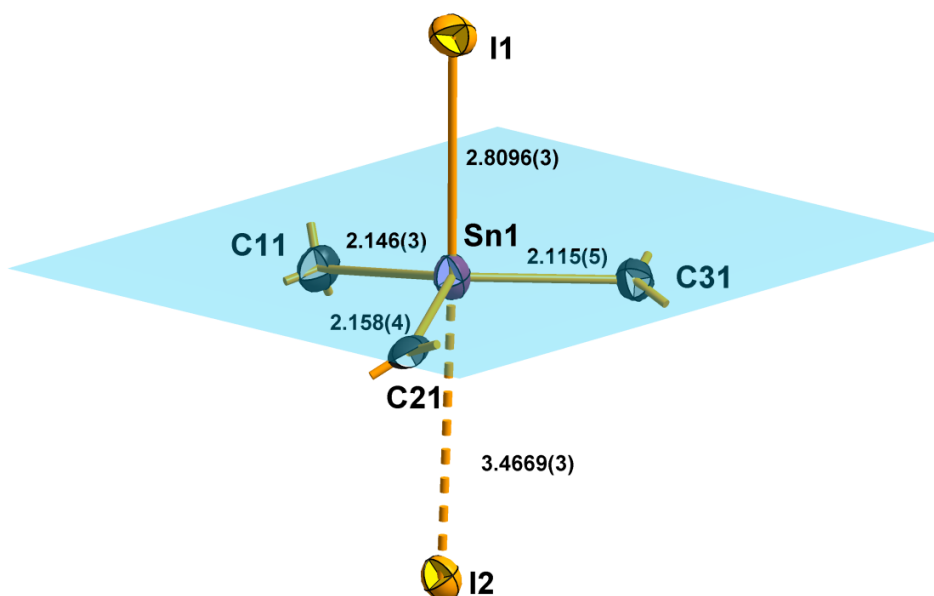
$T = 100 \text{ K}$ , monoklin,  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 12.8060(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.9577(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.1642(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.193(2)^\circ$ ,  $V = 1967.3(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $Z' = 1$ ,  $d_{\text{calc}} = 2.151 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 4.542 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55.998^\circ$ ,  $\text{Refl}_{\text{mess}} = 95829$ ,  $\text{Refl}_{\text{num}} = 4755$ ,  $\text{Refl}_{\text{beo}} = 4167$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0396$ ,  $R_\sigma = 0.0152$ , 0 Restraints, 221 Parameter,  $\text{GoF} = 1.076$ ,  $R_{(I>2\sigma)} = 0.0260 / 0.0613$ ,  $R_{\text{all}} = 0.0320 / 0.0635$ ,  $\Delta e = 1.373/-0.549 \text{ e\AA}^{-3}$



**Abb. 6.23:** Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von [I<sub>1+x</sub>Ph<sub>2-x</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I

### 6.1.n.1 [I<sub>1+x</sub>Ph<sub>2-x</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I-Ionenpaar

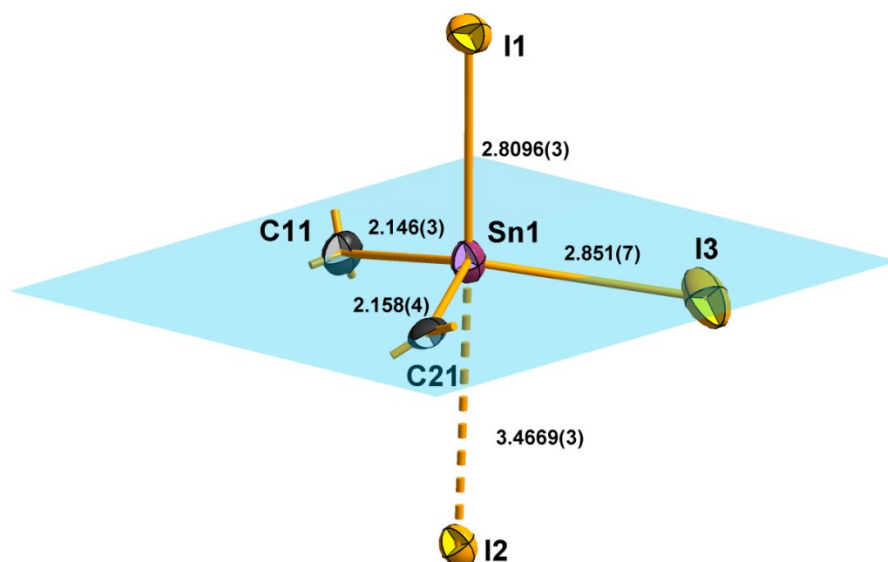
Die asymmetrische Einheit (Abb. 6.23) von **61n** ist im Vergleich zu **1H**<sup>+</sup>, wie es in den Verbindungen **4** und **5** vorliegt, an der Position eines bzw. zweier Phenylringe am Zinnatom durch jeweils ein Iodatome ersetzt. **61n** stellt damit einen Substitutionsmischkristall dar, in dem die Bausteine [IPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I bzw. [I<sub>2</sub>PhSn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I im Verhältnis von 93 : 7 statistisch verteilt vorliegen. Das Iodidion als Gegenion in der Kristallpackung (vgl. **4**, **5**) ist in **61n** wie auch die Halogenidionen in **61a**, **61b** und **61c** Teil der Koordinationssphäre des Zinnatoms, wodurch eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination entsteht. Im Falle der einfachen Substitution eines Phenylrings, [IPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I, besetzen die zwei Iodbausteine (Iodatome und Iodidion) die axialen Positionen (Abb. 6.24; stereoisomere Anordnung i., vgl. Kap. 6.1), wohingegen bei zweifacher Phenylringsubstitution, [I<sub>2</sub>PhSn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I, die drei Iodbausteine (zwei Iodatome, ein Iodidion) die axialen Positionen sowie eine Position der Äquatorialebene besetzen (Abb. 6.25). Für diese Koordinationsbesetzung besitzt vermutlich der geringe Besetzungsfaktor der zweifachen Phenylsubstitutionsvariante eine Rolle, da sich das zweite ersetzende Iodatome lediglich auf die Position des ansonsten vorliegenden Phenylringes im Falle der einfachen Substitution innerhalb der Mischkristallpackung setzen kann. Eine reine Besetzung der Äquatorialebene durch Iodbausteine ist dadurch ausgeschlossen.



**Abb. 6.24:** Kugel-Stab-Modell der Koordination des Zinnatoms bei einfacher Phenylsubstitution (rechts) und Angabe der Bindungslängen [Å] in **61n**

Die axialen Sn-I-Bindungslängen weisen einen deutlichen Unterschied im Bereich von 0.66 Å [**61a**: 0.084 Å; **61b**: 0.440 Å; **61c**: 0.606 Å] auf (Abb. 6.24). Dies deutet bei der Sn-I-Bindung von 3.4669(3) Å in **61n** auf die Bindung zum als Lewis-Base fungierenden Iodidion hin. Erweitert man die Betrachtung auf die Koordination am Zinnatom bei zweifacher Phenylsubstitution (Abb. 6.25), wird diese Annahme durch zwei ähnliche lange Sn-I-Bindungen im Bereich von 2.8 Å untermauert, da weiterhin ein enormer Unterschied zur Bindungslänge von 3.4669(3) Å besteht. Der Iodbaustein mit längerer Bindungslänge kann daher als Iodidion angesehen werden, **61n** bildet entsprechend ein Ionenpaar aus [IPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]- bzw. [I<sub>2</sub>PhSn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]-Kation und Iodid-Anion.

Trotz Mischkristallbildung und unterschiedlicher Bindungspartnerverteilung am Zinnatom zwischen dem einfach- und zweifachsubstituierten Baustein des Mischkristalles besitzen die axialen Iodbausteine einen nahezu idealen Winkel von 177.04(1)° zueinander, wobei die trigonale Bipyramide im Falle der zweifachen Ersetzung deutlich stärker verzerrt ist. Das zentrale Zinnatom liegt in beiden Fällen mit 0.145(8) Å oberhalb der Äquatorialebene (Abb. 6.25) in Richtung des Iodatoms I1. Der Winkel zwischen I3 und C21 ist mit 106.8(2)° deutlich geringer als zwischen I3 und C11 mit 125.2(2)°. Die entsprechenden C-Sn-C-Winkel in der einfach substituierten Koordination sind dagegen mit Winkeln von 116.7(2)°, 117.8(1)° und 120.7(1)° deutlich homogener.



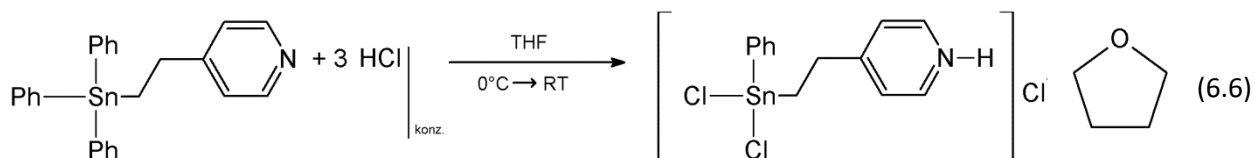
**Abb. 6.25:** Kugel-Stab-Modell der Koordination des Zinnatoms bei zweifacher Phenylsubstitution und Angabe der Bindungslängen [Å] in **61n**

Die charakteristische Sn-Ph-Bindungslänge beträgt in beiden Substitutionsbausteinen 2.158(4) Å (Abb. 6.24, Abb. 6.25) und ist damit zwar signifikant länger, liegt aber im Bereich der Mittelwerte dieser Bindungslängen der vergleichbaren Substitutionsprodukte **61a** [2.139(7) Å], **61b** [2.151(2) Å] und **61c** [2.151(2) Å]. Die zusätzliche Sn-Ph-Bindungslänge an der Iod-Phenyl-Ersetzungsposition im Baustein mit nur einfacher Phenylersetzung beträgt deutlich abweichende 2.115(5) Å (Abb. 6.24). Damit sind alle Sn-Ph-Bindungslängen in **61n** signifikant abweichend vom Vergleichsmittelwert der Kokristallisate mit 2.141(4) Å. Die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindungslänge beträgt 2.146(3) Å und ist im Bezug zum Vergleichswert der Moleküle in den Verbindungen **2** mit 2.150(1) Å leicht erniedrigt, was eine singuläre Beobachtung innerhalb der Sn-CH<sub>2</sub>-Bindungslängen dieses Kapitels 6.1 darstellt und den häufig gemachten Beobachtungen innerhalb der Molekülonen **1H<sup>+</sup>** der Verbindungsklassen **4** und **5** widerspricht.

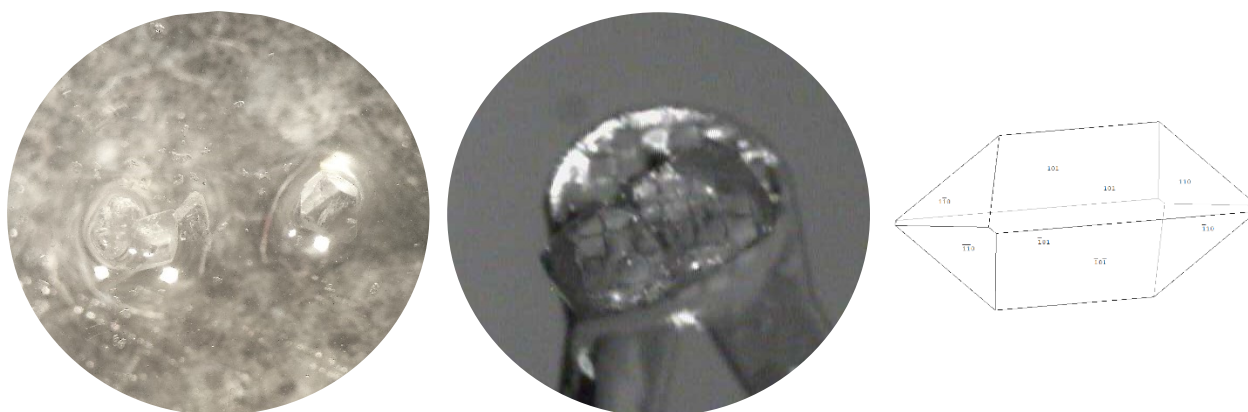
Mit 122.5(3)° besitzt **61n** einen Stickstoffbindungswinkel über idealen 120° wie in den Molekülonen in den Verbindungen **4** [Mittelwert: 122.1(4)°] und **5** [Mittelwert: 121.6(9)°] sowie den Verbindungen **61a** mit 122.3(1)°, **61b** mit 122.7(2)° und **61c** mit 122.8(2)° und liegt damit zu allen Werten innerhalb der Standardabweichungsintervalle. Der Konformationswinkel  $\tau$  beträgt 175.7° und liegt damit trotz unterschiedlicher Koordinationssphäre innerhalb des Vergleichsbereichs der Verbindungen **1** und **2** [Bandbreite: 167.2° - 179.6°], wohingegen der Winkel in der verwandten Chlorverbindung (**61a**) dieses Kapitels deutlich abweichende 61.5° beträgt. Die  $\kappa$ -Konformation besitzt mit 63.0° einen  $\kappa$ -Winkel, der innerhalb des Bereiches der Vergleichswerte aus **1** und **2** [Bandbreite: 49.5° - 80.4°] liegt.

## 6.2 mit zweifacher Halogenersetzung, [Hal<sub>2</sub>PhSn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Hal

### 6.2.a 4-[2-(Dichlorphenylstannyl)ethyl]pyridiniumchlorid-tetrahydrofuransolvat, [Cl<sub>2</sub>PhSn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Cl · THF, **62a**

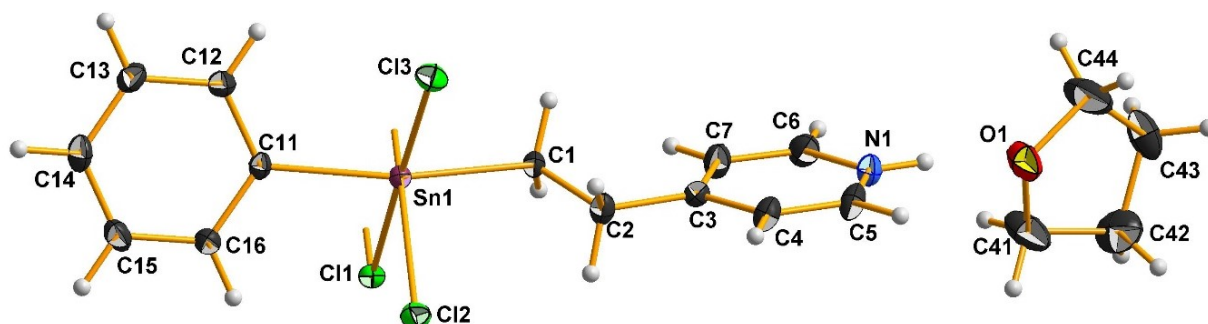


Die Verbindung entsteht bei Umsetzung von **1** mit tropfenweise zugeführter, konzentrierter Salzsäure in Aceton unter Kühlung im Eisbad im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 3. Nach Verdampfen des Lösungsmittels an der Luft kristallisieren farblose dicke Blöcke (Abb. 6.26) von **62a**.



**Abb. 6.26:** Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von **62a**

$T = 100 \text{ K}$ , monoklin,  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 13.572(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.072(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.927(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.30(3)^\circ$ ,  $V = 1891.5(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $Z' = 0.5$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.690 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 1.777 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55.982^\circ$ ,  $\text{Refl}_{\text{mess}} = 184767$ ,  $\text{Refl}_{\text{num}} = 4556$ ,  $\text{Refl}_{\text{beo}} = 4102$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0652$ ,  $R_\sigma = 0.0160$ , 0 Restraints, 212 Parameter,  $\text{GooF} = 1.020$ ,  $R_{(I > 2\sigma)} = 0.0182 / 0.0397$ ,  $R_{\text{all}} = 0.0228 / 0.0417$ ,  $\Delta e = 0.397 / -0.301 \text{ e\AA}^{-3}$



**Abb. 6.27:** Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von [Cl<sub>2</sub>PhSn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Cl · THF

### 6.2.a.1 $[\text{Cl}_2\text{PhSn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{PyH}]\text{Cl}$ -Zwitterion

Innerhalb der asymmetrischen Einheit (Abb. 6.27) liegt ein komplexes Zwitterion  $[\text{Cl}_2\text{PhSn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{PyH}]\text{Cl}$  vor, das im Vergleich zu  $\mathbf{1H}^+$  in den Verbindungen **4** und **5** zwei Phenylringe am Zinnatom durch Chloratome ersetzt und das Chloridion als Gegenion Teil der Koordinationssphäre des Zinnatoms ist. Über letzteres wird jeweils eine  $\sigma$ -Donorbrücke zu einem Zinnatom eines zweiten Zwitterions aufgebaut, so dass sich ein Dimer aus zwei Zwitterionen bildet (Abb. 6.28).

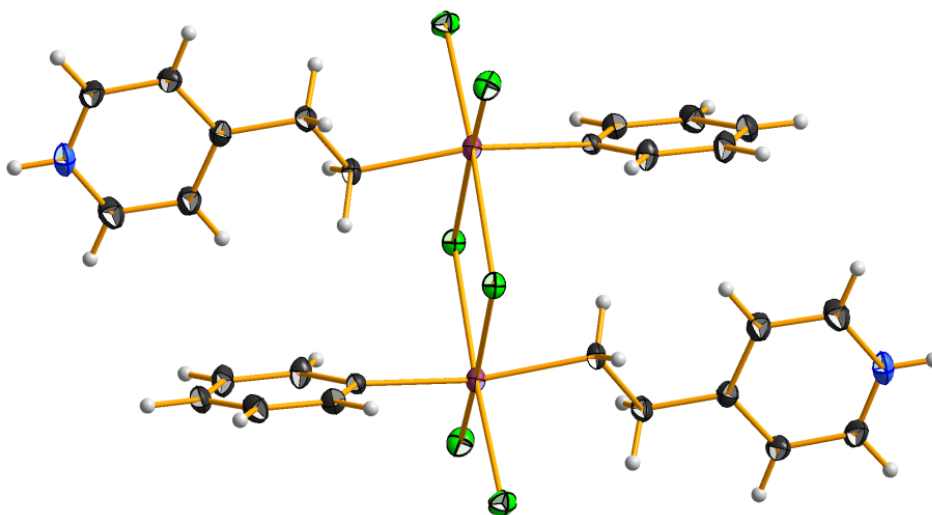


Abb. 6.28: Dimer aus zwei Zwitterionen in **62a**

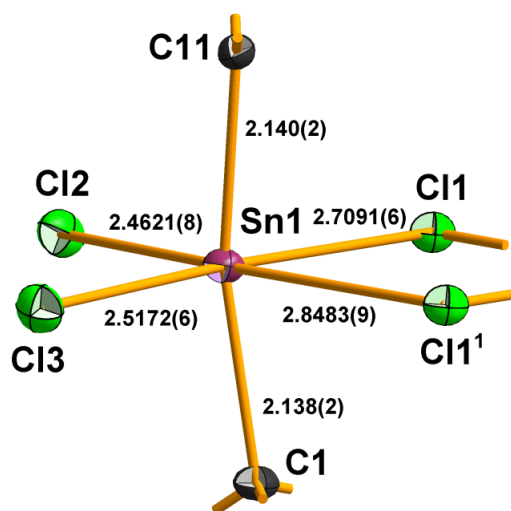


Abb. 6.29: Kugel-Stab-Modell der Koordination des Zinnatoms mit Angabe der Bindungslängen [Å] in **62a**

Die Koordinationssphäre ist entsprechend verzerrt oktaedrisch aufgebaut, in der die organischen Reste *trans*-ständig und jeweils zwei Chlorbausteine *trans*-ständig zueinander vorkommen (Abb. 6.29). Die zwei kürzeren Sn-Cl-Bindungslängen mit 2.4621(8) bzw. 2.5172(6) Å unterscheiden sich signifikant, sind mit 2.54(3) Å [**33a**: 2.5902(5) Å; **33b- $\alpha$** : 2.531(1) bzw. 2.533(1) Å; **33b- $\beta$** : 2.5138(9) Å] allerdings noch kürzer als der Mittelwert der kovalenten Sn-Cl-Bindungslängen in den Komplexstrukturen von **1** mit Diorganozinnchloriden, die ebenfalls eine oktaedrische Koordination besitzen. Die dritte und längste zur asymmetrischen Einheit gehörende Sn-Cl-Bindungslänge beträgt 2.7091(6) Å und unterscheidet sich damit um etwa 0.2 Å zu den beiden kürzeren Sn-Cl-Atomabständen. Dies deutet bei der Sn1-Cl1-Bindung



auf die Bindung zum als Lewis-Base fungierenden Chloridion hin. Der Sn-Cl-Atomabstand von 2.8483(9) Å stellt entsprechend die  $\sigma$ -Donorbrücke des zweiten Zwitterions dar.

Die charakteristische Sn-Ph-Bindungslänge beträgt 2.140(2) Å und ist nahezu gleich zum Vergleichsmittelwert der Kokristallisate mit 2.141(4) Å. Die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindungslänge ist mit 2.138(2) Å signifikant kürzer als der Vergleichswert der Moleküle in den Verbindungen **2** mit 2.150(1) Å. Innerhalb des Dimers bildet sich ein cyclisches Zinn-Chlor-System, in dessen Mitte das Inversionszentrum der dimerisierten Zwitterionen liegt. Alle Zinnatome sowie die Chlorbausteine liegen innerhalb des Dimers in einer Ebene (Abb. 6.30).

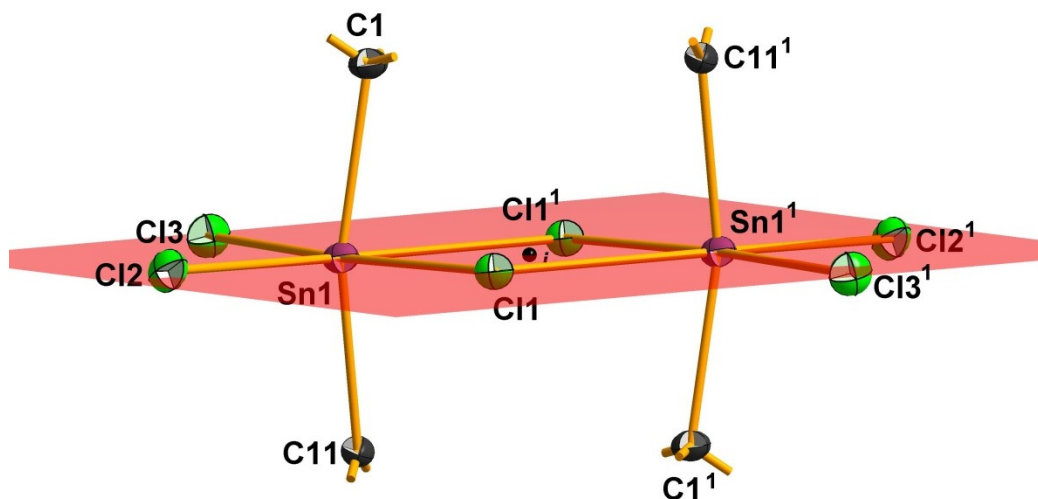
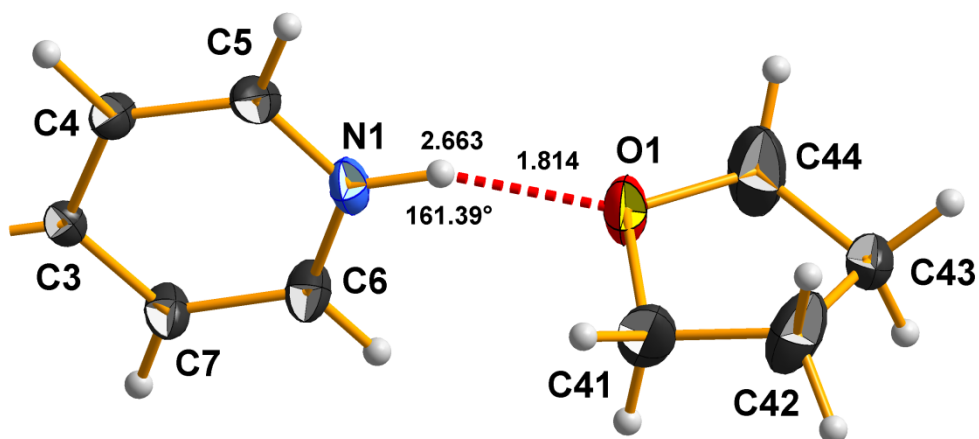


Abb. 6.30: Kugel-Stab-Modell des cyclischen Zinn-Chlor-Systems in **62a**

Mit 121.7(2)° besitzt **62a** einen Stickstoffbindungswinkel über idealen 120° wie in den Molekülen in den Verbindungen **4** [Mittelwert: 122.1(4)°; **4a** · H<sub>2</sub>O: 121.9(4)°; **4d**: 121.6(2)°; **4m**: 122.2(2)° bzw. 122.6(2)°] und **5** [Mittelwert: 121.6(9)°; **5b**: 120.5(3)°; **5m**: 122.6(3)° bzw. 121.6(3)°] sowie den Zwitterionen bzw. dem Ionenpaar in den Verbindungen **61** [Mittelwert: 122.6(2)°; **61a**: 122.3(1)°; **61b**: 122.7(2)°; **61c**: 122.8(2)°; **61n**: 122.5(3)°]. Zu den Mittelwerten aus **4** und **5** liegt dieser Wert innerhalb der Standardabweichungen, zum Mittelwert aus **61** ist er signifikant kürzer. Der Konformationswinkel  $\tau$  beträgt 176.2° und liegt damit trotz unterschiedlicher Koordinationssphäre innerhalb des Vergleichsbereichs der Verbindungen **1** und **2** [Bandbreite: 167.2° - 179.6°]. Die  $\kappa$ -Konformation besitzt mit 14.8° einen  $\kappa$ -Winkel, der außerhalb des Bereichs der Vergleichswerte aus **1** und **2** [Bandbreite: 49.5° - 80.4°] liegt.

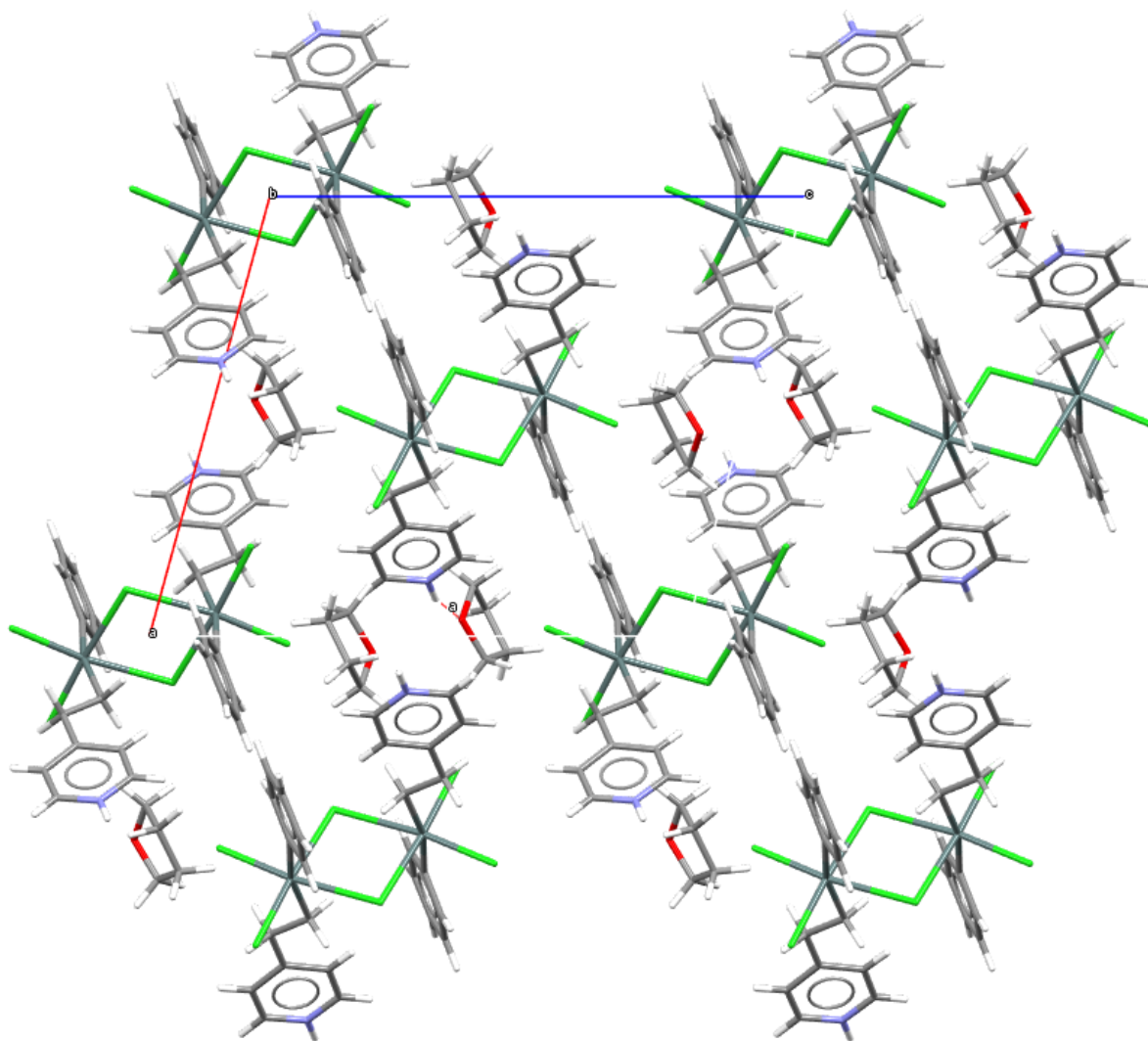
### 6.2.a.2 Wechselwirkungen und Packung

Das Dimer aus zwei komplexen Zwitterionen bildet über das protonierte Stickstoffatom N1 eine Wasserstoffbrückenbindung zum Sauerstoffatom des in der Kristallpackung vorliegenden Lösungsmittelmoleküls Tetrahydrofuran (Abb. 6.31). Die Länge der Wasserstoffbrückenbindung beträgt zwischen H-Atom und Sauerstoffatom 1.814 Å und zwischen Stickstoff- und Sauerstoffatom 2.663 Å bei einem Winkel von 161.39°. Die Wasserstoffbrückenbindung kann damit als mittelstark bezeichnet werden [97, 98].



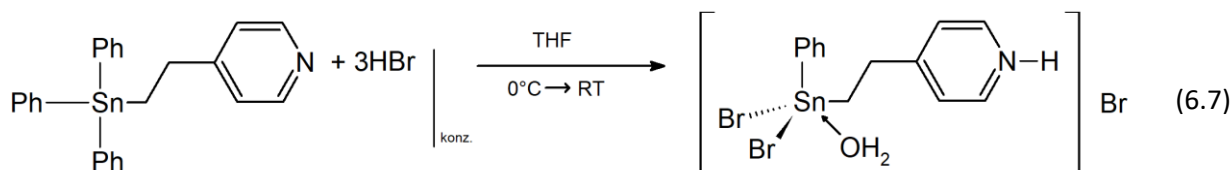
**Abb. 6.31:** Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Zwitterionen und dem Lösungsmittelmolekül Tetrahydrofuran in **62a** mit Angabe der Bindungslängen [Å] und des Bindungswinkels [°]

In der Kristallpackung liegen keine weiteren Wasserstoffbrückenbindungen vor. Die dimerisierten Zwitterionen mit ihren angelagerten Lösungsmittelmolekülen orientieren sich entlang der kristallographischen a- und b-Achse kongruent hintereinander (Abb. 6.32), wohingegen entlang der c-Achse eine Wiederholung erst nach zwei Baueinheiten erreicht wird.



**Abb. 6.32:** Packung von **62a** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse

**6.2.b 4-[2-(Dibromphenylstannyl)ethyl]pyridiniumchlorid-hydrat,  
[Br<sub>2</sub>PhSn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Br · H<sub>2</sub>O, 62b**

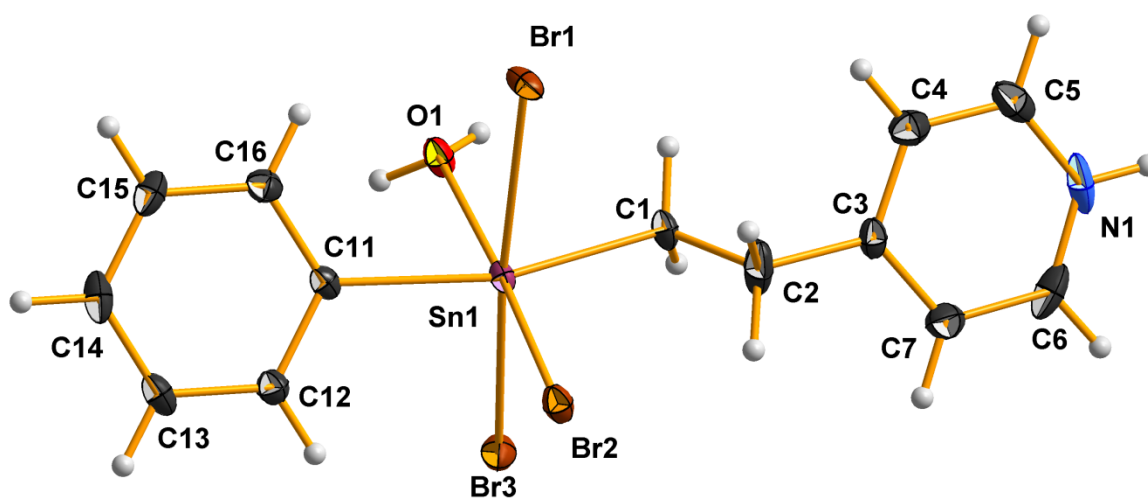


Die Verbindung entsteht bei Umsetzung von 1 mit tropfenweise zugeführter, konzentrierter Bromwasserstoffsäure in Tetrahydrofuran unter Kühlung im Eisbad im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 3. Nach Verdampfen des Lösungsmittels an der Luft kristallisieren kleine bis mittelgroße, farblose Plättchen (Abb. 6.33) von 62b.



**Abb. 6.33:** Kristallbild (Mitte) von 62b

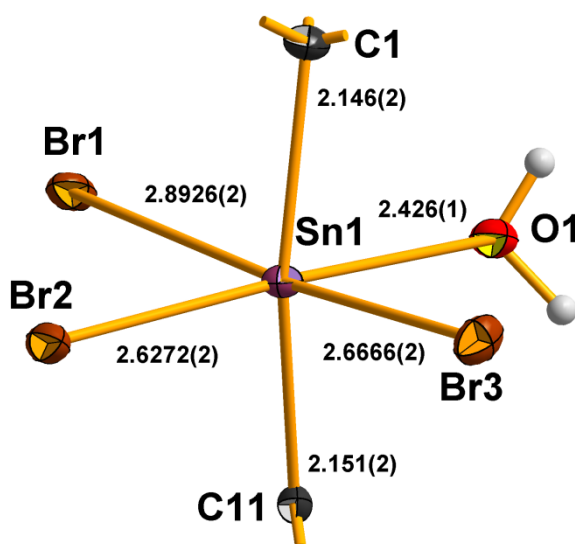
T = 100 K, triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2), a = 9.2401(3) Å, b = 10.2001(3) Å, c = 10.5088(4) Å,  $\alpha$  = 63.178(1)°,  $\beta$  = 73.672(2)°,  $\gamma$  = 70.223(2)°, V = 821.97(5) Å<sup>3</sup>, Z = 2, Z' = 1,  $d_{\text{calc}}$  = 2.265 g/cm<sup>3</sup>,  $\mu$  = 8.838 mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}}$  = 55.988°,  $\text{Refl}_{\text{mess}}$  = 71501,  $\text{Refl}_{\text{num}}$  = 3964,  $\text{Refl}_{\text{beo}}$  = 3682,  $R_{\text{int}}$  = 0.0324,  $R_{\sigma}$  = 0.0120, 0 Restraints, 183 Parameter,  $\text{Goof}$  = 1.054,  $R_{(\gt 2\sigma)}$  = 0.0143 / 0.0333,  $R_{\text{all}}$  = 0.0164 / 0.0339,  $\Delta e$  = 0.526/-0.366 eÅ<sup>-3</sup>



**Abb. 6.34:** Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von [Br<sub>2</sub>PhSn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Br · H<sub>2</sub>O

### 6.2.b.1 [Br<sub>2</sub>PhSn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Br · H<sub>2</sub>O-Zwitterion

Innerhalb der asymmetrischen Einheit (Abb. 6.34) liegt ein komplexes Zwitterion [Br<sub>2</sub>PhSn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Br · H<sub>2</sub>O vor, **62b**, in dem im Vergleich zu **1H**<sup>+</sup> in den Verbindungen **4** und **5** zwei Phenylringe am Zinnatom durch Bromatome ersetzt sind und das Bromidion als Gegenion Teil der Koordinationssphäre des Zinnatoms ist. Zudem ist ein Wassermolekül in die Koordinationssphäre des Zinnatoms eingebaut, so dass diese entsprechend verzerrt oktaedrisch aufgebaut ist. *Trans*-ständig sind in dieser die organischen Reste, zwei Brombausteine und ein Brombaustein mit dem Wassermolekül (Abb. 6.35).



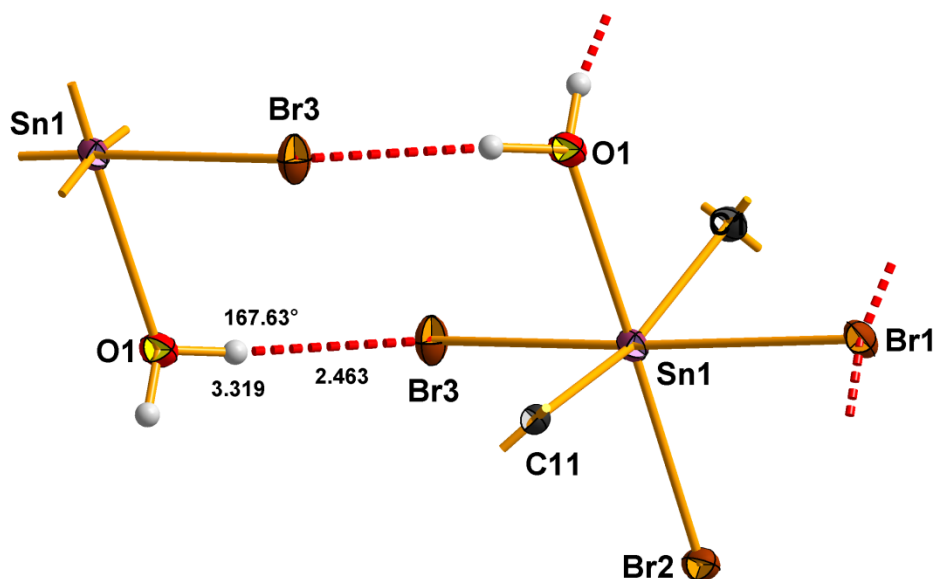
**Abb. 6.35:** Kugel-Stab-Modell der Koordination des Zinnatoms mit Angabe der Bindungslängen [Å] in **62b**

Die zwei kürzeren Sn-Br-Bindungslängen mit 2.6272(2) bzw. 2.6666(2) Å unterscheiden sich signifikant, liegen allerdings nahe am kürzeren Sn-Br-Atomabstand in **61b** mit 2.6215(2) Å, wohingegen die hier gefundene Bindungslänge mit 2.8926(2) Å hiervon mit 0.226 Å deutlich nach oben abweicht. Dies deutet bei letzterer auf die Bindung zum als Lewis-Base fungierenden Bromidion hin. Die charakteristische Sn-Ph-Bindungslänge beträgt 2.151(2) Å und ist zum Vergleichsmittelwert der Kokristallisate mit 2.141(4) Å in dieser oktaedrischen Koordination signifikant länger. Die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindungslänge ist mit 2.146(2) Å bei geringen Standardabweichungen signifikant kürzer als der Vergleichswert der Moleküle in den Verbindungen **2** mit 2.150(1) Å, insgesamt aber nahezu gleich lang. Im Gegensatz zu **62a** liegen in **62b** keine  $\sigma$ -Donorbrücken vor, so dass kein Dimer ausgebildet wird.

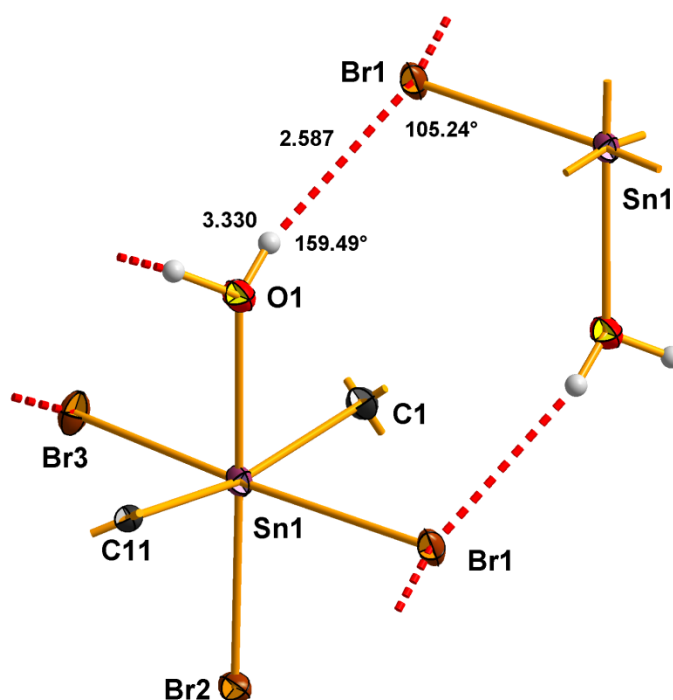
Mit 122.7(2)° besitzt **62b** einen Stickstoffbindungswinkel über idealen 120° wie in den Molekülonen in den Verbindungen **4** [Mittelwert: 122.1(4)°; **4a** · H<sub>2</sub>O: 121.9(4)°; **4d**: 121.6(2)°; **4m**: 122.2(2)° bzw. 122.6(2)°], **5** [Mittelwert: 121.6(9)°; **5b**: 120.5(3)°; **5m**: 122.6(3)° bzw. 121.6(3)°] sowie den Zwitterionen bzw. dem Ionenpaar der Verbindungen **61** [Mittelwert: 122.6(2)°; **61a**: 122.3(1)°; **61b**: 122.7(2)°; **61c**: 122.8(2)°; **61n**: 122.5(3)°] und im Zwitterion **62a** mit 121.7(2)°. Zu den Mittelwerten aus **4**, **5** und **61** liegt dieser Wert innerhalb der Standardabweichungsintervalle. Der Konformationswinkel  $\tau$  beträgt 178.1° und liegt damit trotz unterschiedlicher Koordinationssphäre innerhalb des Vergleichsbereichs der Verbindungen **1** und **2** [Bandbreite: 167.2° - 179.6°]. Die  $\kappa$ -Konformation besitzt mit 71.5° einen  $\kappa$ -Winkel, der innerhalb des Bereichs der Vergleichswerte aus **1** und **2** [Bandbreite: 49.5° - 80.4°] liegt.

### 6.2.b.2 Wechselwirkungen und Packung

Das komplexe Zwitterion bildet über das koordinierte Wassermolekül sowie zwei Brombausteinen am Zinnatom mehrere Wasserstoffbrückenbindungen aus. Eine Wasserstoffbrückenbindung wird zwischen dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls und dem Bromidion  $\text{Br}_3$  am Zinnatom ausgebildet (Abb. 6.36). Die Länge beträgt zwischen Wasserstoffatom und Bromidion  $2.463 \text{ \AA}$  und zwischen Sauerstoffatom und Bromidion  $3.319 \text{ \AA}$  bei einem Winkel von  $167.63^\circ$ . Die Wasserstoffbrückenbindung kann damit als mittelstark bezeichnet werden [97, 98]. Unter Einbezug der jeweiligen Bindungen zum Zinnatom wird über zwei dieser Wasserstoffbrückenbindungen ein cyclisches System aus Bromidionen, Wassermolekülen und Zinnatomen ausgebildet (Abb. 6.36).

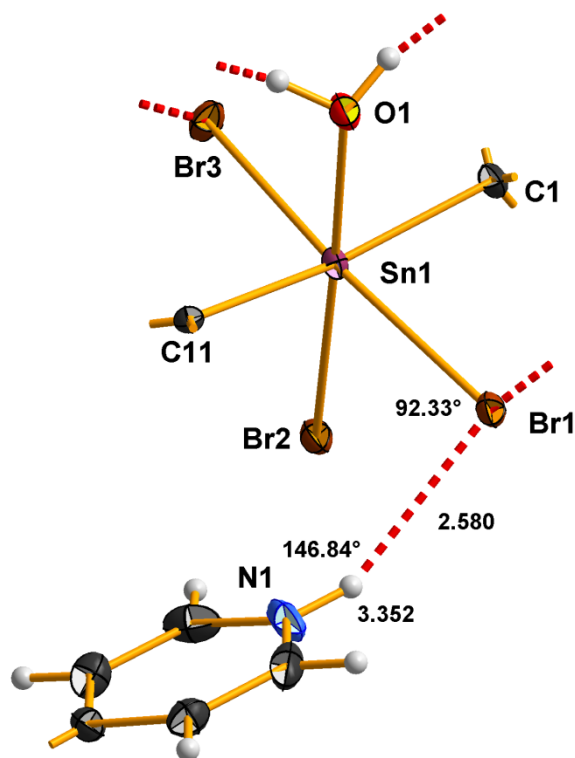


**Abb. 6.36:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatom und Bromidion zweier Zwitterionen **62b** unter Ausbildung eines cyclischen Systems mit Angabe der Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und des Bindungswinkels [ $^\circ$ ]



**Abb. 6.37:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoff- und Bromatom zweier Zwitterionen **62b** unter Ausbildung eines cyclischen Systems mit Angabe der Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und des Bindungswinkels [ $^\circ$ ]

Über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Bromatom Br1 und dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls wird ein zweites cyclisches System zwischen zwei Zwitterionen **62b** ausgebildet (Abb. 6.37). Die Wasserstoffbrückenbindung besitzt zwischen Wasserstoff- und Bromatom eine Länge von 2.587 Å und zwischen Sauerstoff- und Bromatom eine Länge von 3.330 Å bei einem Winkel von 159.49°. Sie kann damit ebenfalls als mittelstark bezeichnet werden [97, 98]. Der sich aus dieser Wasserstoffbrückenbindung ergebende H-Br-Sn-Winkel beträgt 105.24°.



**Abb. 6.38:** Wasserstoffbrückenbindung zwischen Stickstoff- und Bromatom zweier Zwitterionen **62b** mit Angabe der Bindungslängen [Å] und des Bindungswinkels [°]

Eine Wasserstoffbrückenbindung ohne Ausbildung eines cyclischen Systems bildet sich zudem zwischen dem Bromatom Br1 und dem Stickstoffatom eines weiteren Zwitterions **62b** (Abb. 6.38). Die Länge zwischen Brom- und Stickstoffatom beträgt 3.352 Å und zwischen H- und Bromatom 2.580 Å bei einem Winkel von 146.84°. Diese Wasserstoffbrückenbindung kann damit ebenfalls als mittelstark bezeichnet werden [97, 98]. Der sich aus dieser Wasserstoffbrückenbindung ergebende H-Br-Sn-Winkel beträgt 92.33°.

Ohne letztere Wasserstoffbrückenbindung ergäben die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekül und den jeweiligen Brombausteinen eine kettenförmige Struktur innerhalb der Kristallpackung. Durch die hinzukommenden Stickstoff-Brom-Brücken bildet sich insgesamt eine Schichtstruktur entlang der a-b-Ebene der Kristallpackung von **62b** aus (Abb. 6.39). Entlang der kristallographischen b- und c-Achse ordnen sich die einzelnen Zwitterionen kongruent hintereinander während entlang der a-Achse eine Wiederholung erst nach zwei Baueinheiten eintritt.

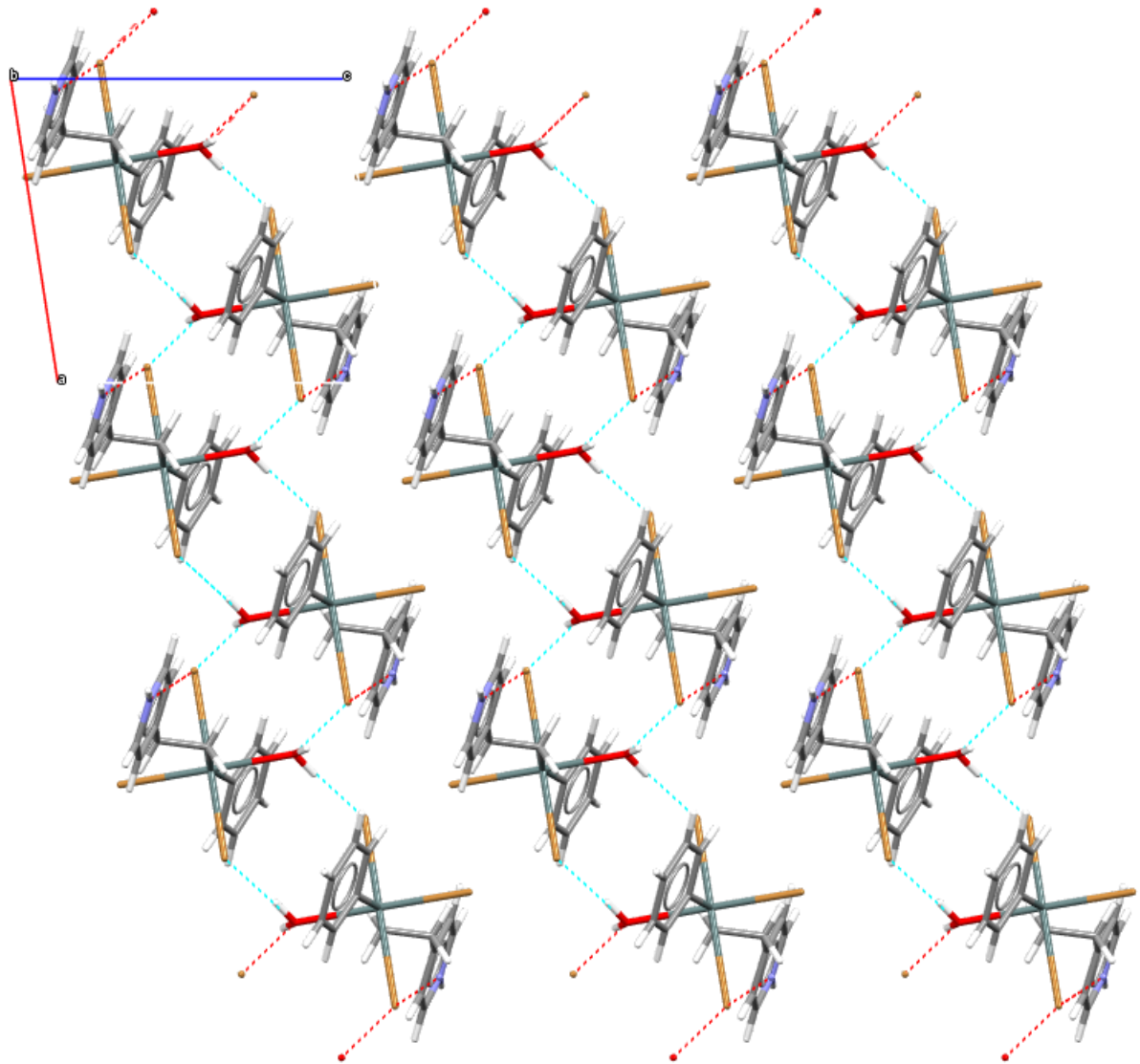


Abb. 6.39: Packung von **62b** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse

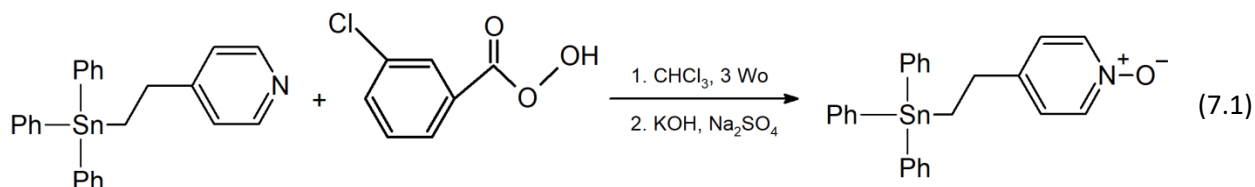
**6.2.n Mischkristalle von 4-[2-(Diodphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid,  $[\text{I}_2\text{PhSn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$ , und 4-[2-(Ioddiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid,  $[\text{IPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$ ,  $[\text{I}_{2-x}\text{Ph}_{1+x}\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$ , **62n****

s. Kap. 6.1.n

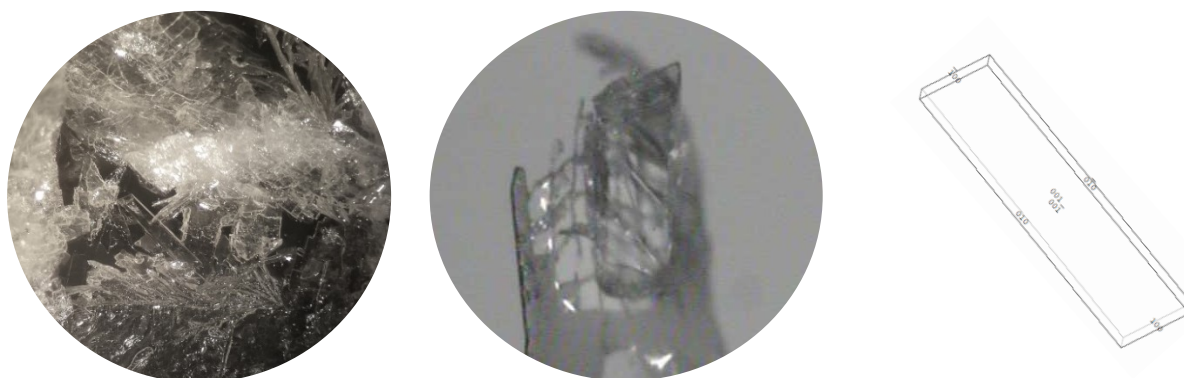




## 7. Oxidationsprodukt: 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-N-oxid, Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyNO, 7

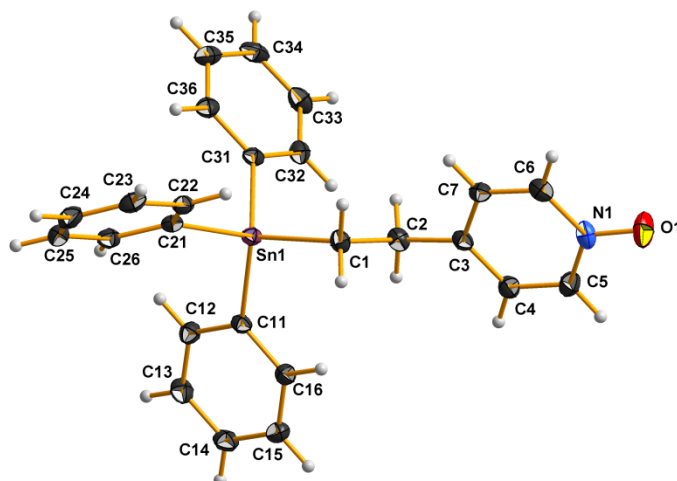


Die Verbindung entsteht bei Umsetzung von 1 mit *meta*-Chlorperbenzoesäure in Chloroform über eine Dauer von drei Wochen im Rundkolben unter Lichtausschluss. Nach Versetzen des Reaktionsansatzes mit einer stöchiometrischen Menge 1-M-KOH-Lösung und Abtrennung der organischen Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Filtration der Lösung und Abrotation des Lösungsmittels bilden sich bei der Umkristallisation mit Tetrahydrofuran transparente, bis zu einem Millimeter große Plättchen mittlerer Dicke (Abb. 7.1) von 7 aus.



**Abb. 7.1:** Bild vom Ansatz (links), Kristallbild (Mitte) und idealisierte Kristallform (rechts) von 7

$T = 100 \text{ K}$ , triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 7.2577(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.8808(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.6436(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 104.005(2)^\circ$ ,  $\beta = 97.593(2)^\circ$ ,  $\gamma = 101.921(2)^\circ$ ,  $V = 1045.2(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $Z' = 1$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.500 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 1.237 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 56.000^\circ$ ,  $\text{Refl}_{\text{mess}} = 107617$ ,  $\text{Refl}_{\text{num}} = 5041$ ,  $\text{Refl}_{\text{beo}} = 4901$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0217$ ,  $R_{\sigma} = 0.0067$ , 0 Restraints, 258 Parameter,  $\text{Goof} = 1.076$ ,  $R_{(I > 2\sigma)} = 0.0167 / 0.0421$ ,  $R_{\text{all}} = 0.0173 / 0.0425$ ,  $\Delta e = 1.152 / -0.733 \text{ e\AA}^{-3}$



**Abb. 7.2:** Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyNO

### 7.1 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyNO-Molekül

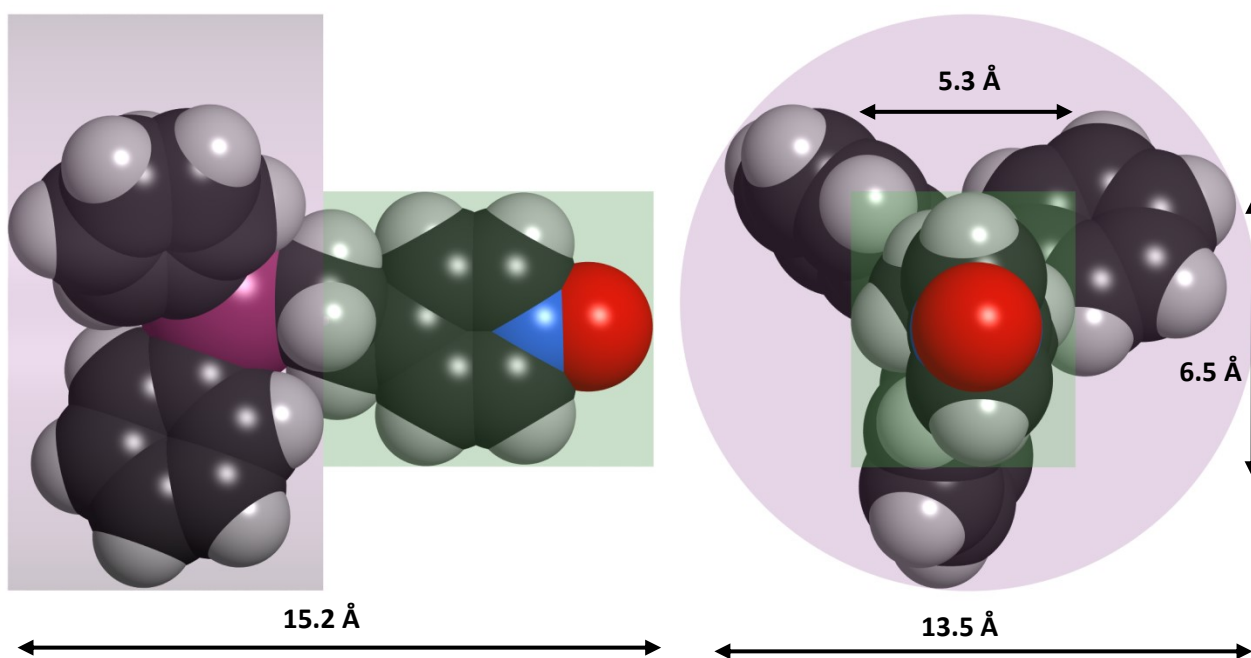
Innerhalb des Moleküls **7** (Abb. 7.2) betragen die charakteristischen Sn-Ph-Bindungslängen gemittelt 2.139(4) Å [Bandbreite: 2.134(1) - 2.142(1) Å]. Diese weisen zum Wert der Vergleichsstrukturen der Kokristallisate mit gemittelten 2.141(4) Å keine signifikante Abweichung auf. Der Wert für die Sn-CH<sub>2</sub>-Bindung beträgt 2.153(2) Å und ist nahezu gleich zum Vergleichswert der Moleküle in den Verbindungen **2** mit 2.150(1) Å.

Mit 119.2(1)° besitzt die Verbindung **7** einen deutlich geringer ausgelenkten Stickstoffbindungswinkel im Vergleich zu den Kokristallisaten mit gemittelten 117.8(9)°, der jedoch unterhalb der idealen 120° bleibt und nicht oberhalb dieses Wertes liegt wie in den beschriebenen **1H**<sup>+</sup>-Bausteinen (Kap. 4, 5 und 6). Ein Blick zu den Strukturen des strukturell ähnlichen 4-Methylpyridin-N-oxid zeigt Stickstoffbindungswinkel oberhalb von 120° mit 121.5° bzw. 122.5° (Tab. 7.1), was signifikant von dem in **7** gefundenen Stickstoffbindungswinkel abweicht.

**Tab. 7.1:** C-N-C-Bindungswinkel in 4-Methylpyridin-N-oxid Kristallstrukturen mit jeweils bestem R-Wert [161]

Literatur	[176]	[176]	[176, 177]
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	I 4 <sub>1</sub> /a m d	F d d d	P 4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2
Messtemperatur	250 K	100 K	10 K
R-Wert	4.62 %	4.18 %	5.70 %
∠(C-N-C)	121.5°	122.2°	121.5°

Die konformative Beweglichkeit im Molekül ist hinsichtlich der Torsion über die Ethylenbrücke am Konformationswinkel  $\tau$  mit 178.0° innerhalb des Vergleichsbereichs zu den Verbindungen **1** und **2** [Bandbreite: 167.2° - 179.6°]. Der Konformationswinkel  $\kappa$  mit 59.9° besitzt ebenso einen typischen Wert [**1** und **2** Bandbreite: 49.5° - 80.4°].

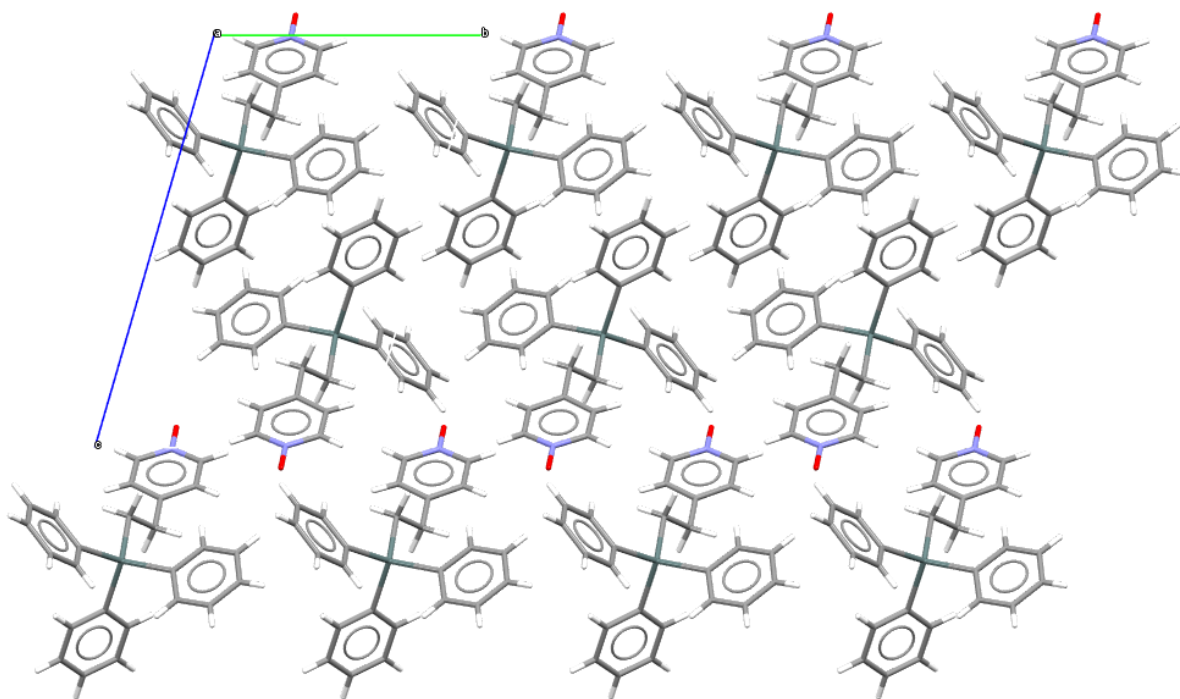


**Abb. 7.3:** Dimensionen des zusammengesetzten zylindrisch-quaderförmigen Aufbaus des Moleküls **7**

Das Molekül **7** ist aus einem zylindrischen und einem quaderförmigen Teil aufgebaut (Abb. 7.3). Im Vergleich zu **1** ist mit dem zusätzlich am Stickstoffatom gebundenem Sauerstoffatom topologisch eine größere Längendimension von 15.2 Å [**1a**: 13.6 Å; **1b**: 13.8 Å] verbunden. Der Durchmesser des zylindrischen Teils mit 13.5 Å ist hingegen zu den Ausdehnungen in **1a**: (13.8 Å) und **1b** (13.4 Å) nahezu gleich.

## 7.2 Wechselwirkungen und Packung

Die Moleküle **7** treten innerhalb der Kristallpackung außer über van-der-Waals-Kräfte nicht in Wechselwirkung. Sie lagern sich entlang der kristallographischen a-Achse (Abb. 7.4) kongruent hintereinander, während sie in b- und c-Richtung teilweise von benachbarten Molekülen in Zwischenräumen überlappen und eine Wiederholung damit erst nach der zweiten Moleküleinheit eintritt.



**Abb. 7.4:** Packung von **7** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse



## 8. Experimentelle Arbeit

### 8.0 Untersuchungsmethoden

#### 8.0.1 Infrarotspektroskopie

Für die Aufnahme der in dieser Arbeit als eigen angegebenen IR-Spektren wurde das IR-Spektrometer VERTEX 70 FT-IR (Fourier-Transform-Spektrometer) der Firma Bruker Optik GmbH verwendet. Für eine Messung wird die homogenisierte Probe auf einen ATR-Kristall (Attenuated Total Reflectance-Kristall) aufgetragen. Die Messung im mittleren Infrarotbereich für die Wellenzahlen von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $450\text{ cm}^{-1}$  wurde jeweils mit der zugehörigen Software OPUS 7.2 der Firma Bruker ausgewertet.

#### 8.0.2 Kernresonanzspektroskopie

Die aufgenommenen NMR-Spektren entstammen dem NMR-Spektrometer AVANCE DPX 250 MHz der Firma Bruker BioSpin GmbH. Die zur Untersuchung eingegebenen festen oder flüssigen Proben wurden mit einer Masse von ca. 0.1 g in  $\text{CDCl}_3$  (Sigma-Aldrich) gelöst und in ein entsprechendes Messröhrchen eingegeben. Die Messfrequenz des  $^{13}\text{C}$ -NMR liegt bei 62.9015280 MHz bzw. für das  $^1\text{H}$ -NMR bei 250.13115447 MHz.

Die NMR-Peaks für  $\text{CDCl}_3$  liegen im  $^1\text{H}$ -NMR bei  $7.62 \pm 0.06$  ppm und im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum bei  $77.16 \pm 0.06$  ppm. Alle  $^{13}\text{C}$ -Spektren sind  $^1\text{H}$  entkoppelt.

#### 8.0.3 Elementaranalyse

Alle Elementaranalysen wurden mit dem Vario MICRO Cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Drei Proben der zur Untersuchung gegebenen Substanz werden für die Analysen zu jeweils ca. 2.5 mg in ein Zinnschiffchen gegeben, abgewogen mit einer MX5 Mikrowaage der Firma Mettler-Toledo GmbH, und in das Probenkarussell des Analysegerätes gesetzt. Die automatisiert ablaufende Messung wird durch drei Blindproben und sechs Standardproben mit Acetanilid,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$  (Merck), bzw. Sulfanilamid,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (Elementar), ergänzt, um Schwankungen in den Messungen durch abweichende äußere Bedingungen auszugleichen. Über die Auswertung der Standardproben ergibt sich ein Tagesfaktor, der für die dann durchführbaren Messungen als Ausgleich herangezogen werden kann. Als Ergebnis der Elementaranalyse wird ein durch den Tagesfaktor korrigierter Mittelwert aus den untersuchten Substanzproben angegeben.

#### 8.0.4 Röntgenstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle der untersuchten Verbindungen wurden unter dem Mikroskop ausgesucht und auf einem  $50\text{ }\mu\text{m}$  Micro Mesh MiTeGen Micromount<sup>TM</sup> mithilfe von FOMBLIN® Y Perfluoropolyether

(LVAC 16/6, Aldrich) montiert. Im Falle zu großen Kristallen wurden diese auf eine geeignete Größe zurechtgeschnitten. Die Tabelle zu den kristallographischen Daten der ermittelten Strukturen enthält daher Daten zu den Kristallformen, die nicht mit den natürlich gewachsenen Kristallen übereinstimmen müssen.

Die eigentlichen Röntgenstrukturanalysen wurden mit dem Standard Bruker Kappa APEX II 4-Kreiseinkristalldiffraktometer mit CCD-Kamera und durch Graphit monochromatisierter  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) einer feinfokussierten Molybdän-Röntgenröhre bei 50 kV und 30 mA durchgeführt. Sämtliche Messungen wurden, sofern nicht anders angegeben, bei einer Messtemperatur von 100(2) K, die mit einer Kryoflex-Tieftemperaturkühlung eingestellt wurde, gemessen. Wenn der Kristall bei der Kühlung eine Phasenumwandlung durchläuft, wurde bei Raumtemperatur sowie für die weitere Modifikation bei der angegebenen Tieftemperatur gemessen, sofern dies möglich war.

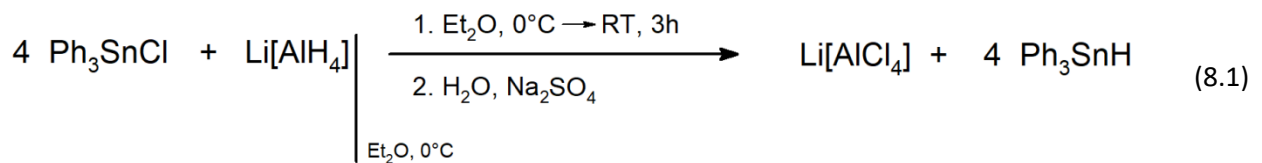
### 8.1 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, 1

Die Synthese erfolgte angelehnt an Vorschriften von Kuivila & Beumel [36] und van der Kerk [40], ergänzt durch Neumann [38, 39] in zwei Schritten, wobei das zunächst hergestellte Triphenylzinnhydrid mit 4-Vinylpyridin zum gewünschten 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin umgesetzt wurde.

#### Schritt 1: Triphenylzinnhydrid

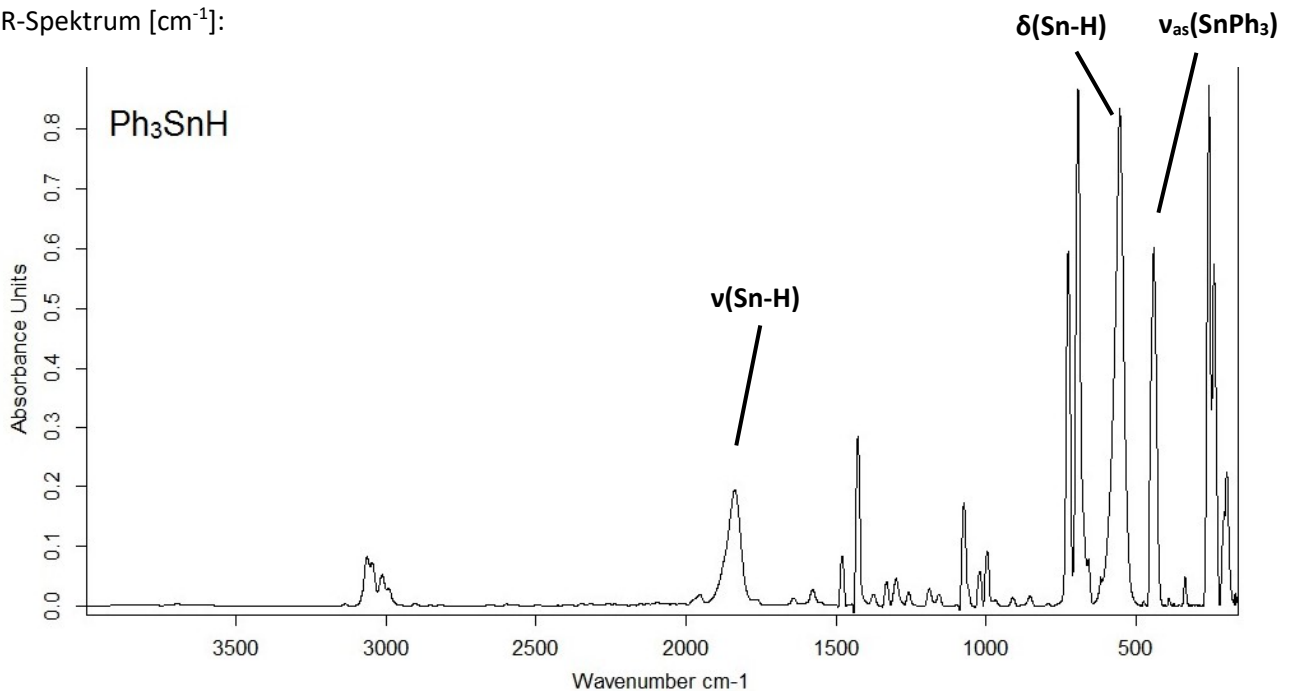
$C_{18}H_{19}Sn$  (CAS-Nr.: 892-20-6)

$M = 354.07 \text{ g/mol}$



Zu einer im Eisbad gekühlten Suspension von 0.85 g (22 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  und 150 ml trockenem Diethylether werden 20.0 g (52.9 mmol)  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  portionsweise hinzugegeben. Mit Ether wird nachgewaschen und das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt. Der Ansatz wird nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur mit 100 ml Eiswasser im Eisbad hydrolysiert und zweimal mit Eiswasser gewaschen. Die Etherphase wird über Natriumsulfat getrocknet und der Ether abfiltriert. Als Produkt bleibt eine klare Flüssigkeit zurück.

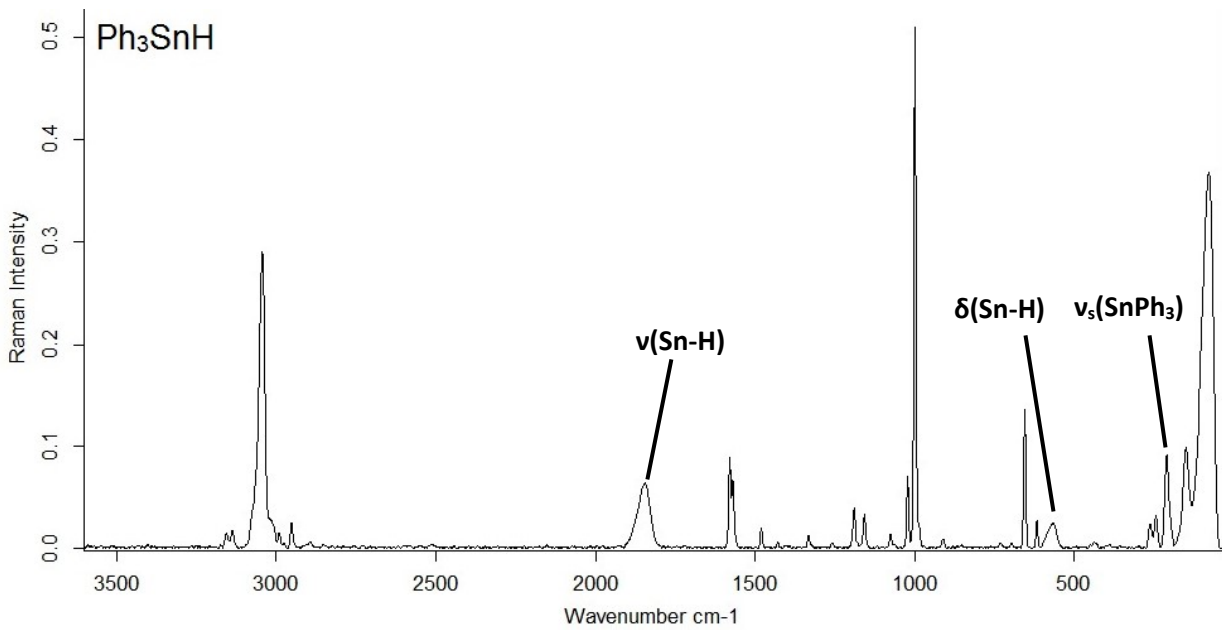
IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:



Das IR-Spektrum stimmt gut mit den Untersuchungsergebnissen aus der Literatur überein [120]:

$\nu_{\text{as}}(\text{SnPh}_3) = 450$ ;  $\delta(\text{Sn-H}) = 567$ ;  $\text{Ph} = 620, 661, 678, 700, 729, 855, 910, 997, 1021, 1062, 1075, 1158, 1189, 1259, 1300, 1333, 1377, 1428, 1481, 1580, 2995, 3018, 3050, 3067$ ;  $\nu(\text{Sn-H}) = 1847$ ;

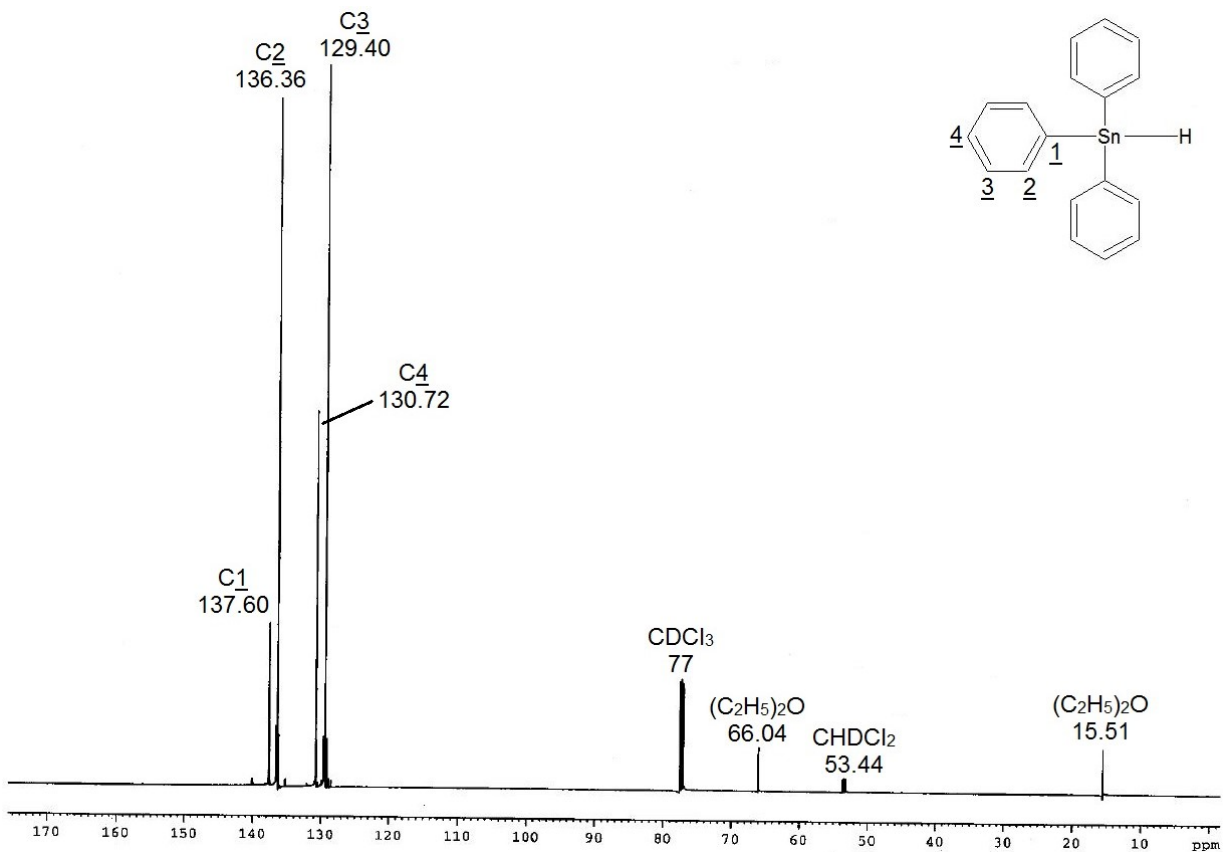
Raman-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:



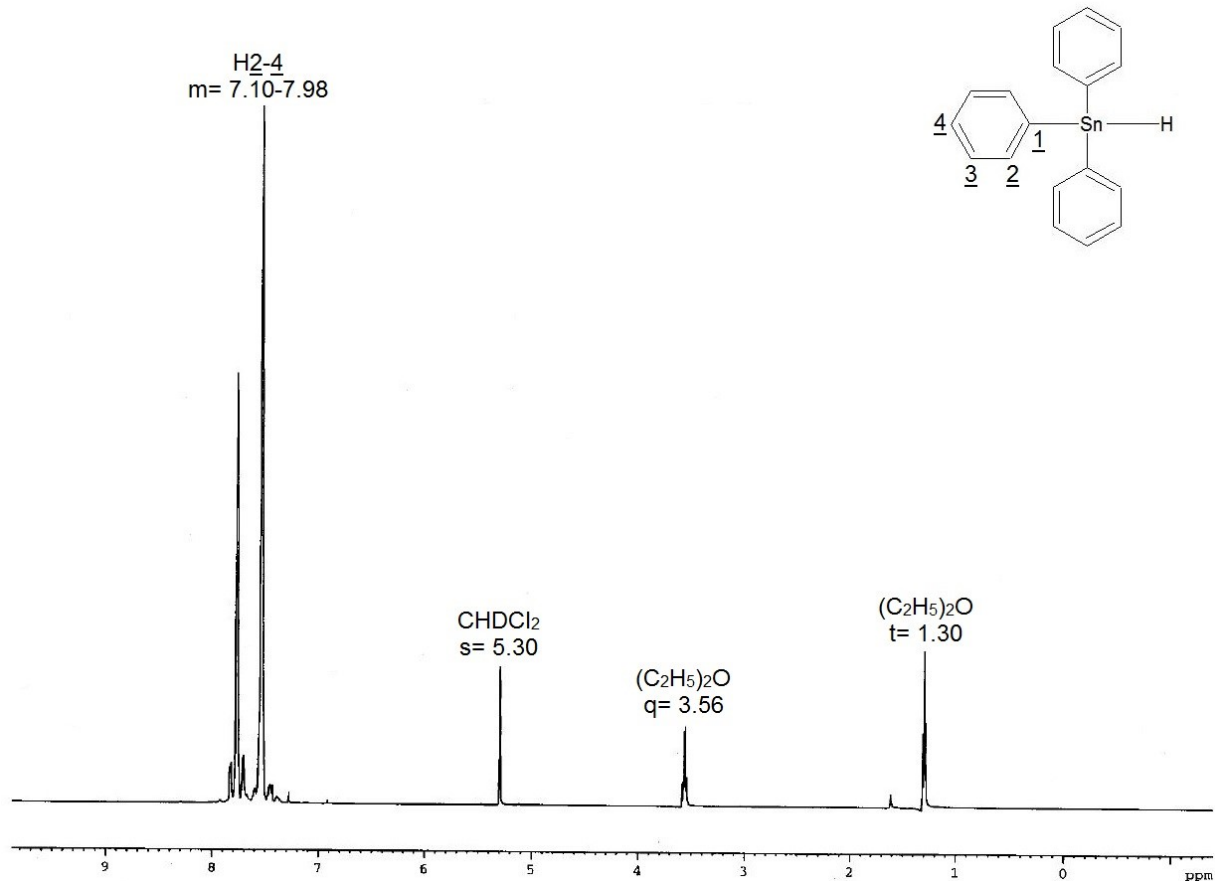
Das Raman-Spektrum stimmt gut mit den Ergebnissen aus der Literatur überein [120]:

$\nu_s(\text{SnPh}_3) = 205$ ;  $\delta(\text{Sn-H}) = 561$ ; Ph = 616, 653, 699, 907, 995, 1022, 1073, 1158, 1185, 1331, 1480, 1576, 2948, 2993, 3042;  $\nu(\text{Sn-H}) = 1844$ ;

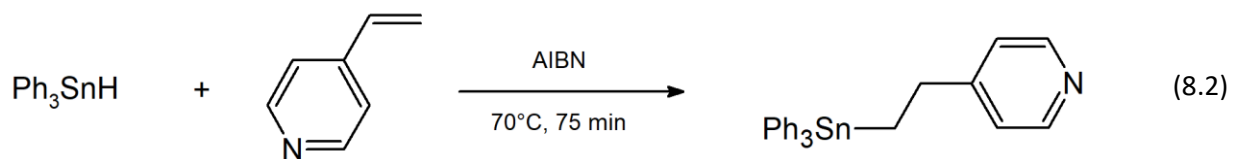
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum:





<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum:**Schritt 2: Synthese von 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin**

$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-4\text{Py}$   
 $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NSn}$   
 $M = 456.17 \text{ g/mol}$



2.5 g (23.72 mmol) 4-Vinylpyridin wird zusammen mit 0.25 g (1.52 mmol) AIBN in einem Zweihalskolben vorgelegt. Über 30 min werden 7.0 g (19.94 mmol) des hergestellten  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  über einen Tropftrichter hinzugegossen. Der Reaktionsansatz wird auf 70 °C erhitzt und gerührt. Polymerisiertes 4-Vinylpyridin wird über eine Pinzette aus dem Reaktionsansatz entfernt und gewogen. Liegt nach der Auswägung nicht mehr stöchiometrisch genügend monomeres Vinylpyridin im Reaktionsgemisch vor, wird eine entsprechende Menge nachgegeben.

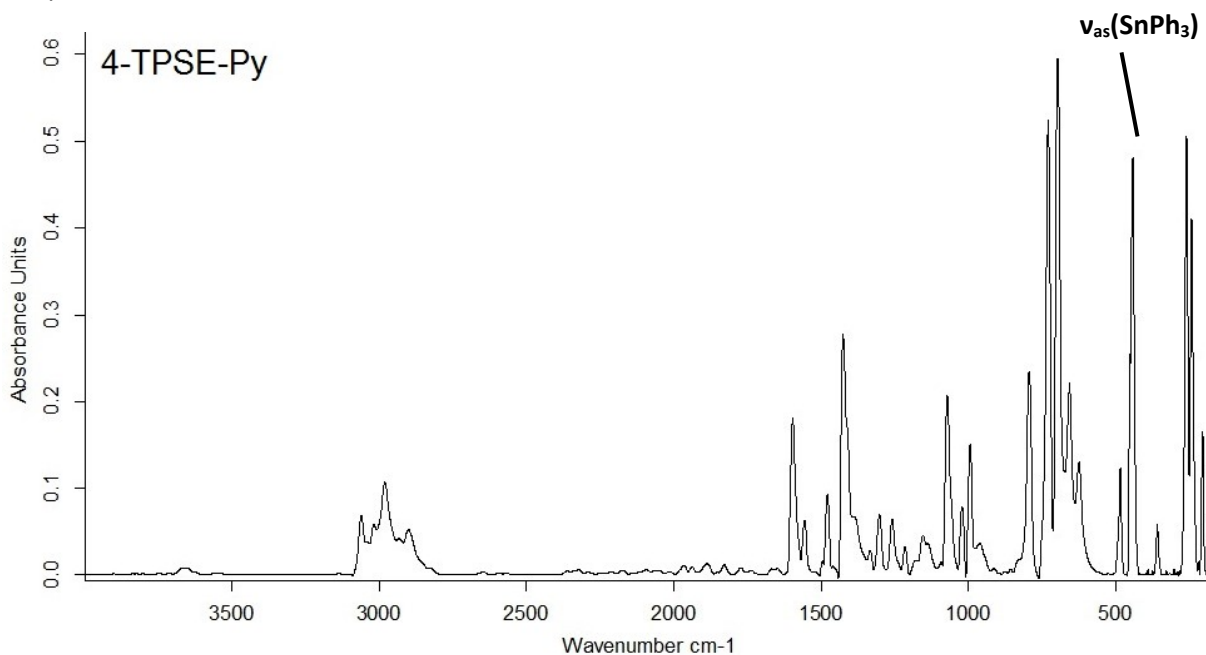
Eine dreiviertel Stunde nach Reaktionsstart bildet sich ein sichtbarer weiß-gelblicher Feststoff, der nach ca. 75 min den gesamten Reaktionsansatz ausmacht. Über <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie lässt sich ca. ein Verhältnis von 9:1 des gesuchten 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin zu Hexaphenyldistannan

ermitteln. Über Säulenchromatografie mit 60 % Ethylacetat und 40 % Hexan als Laufmittel erhält man das reine 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin.

Elementaranalyse (gef./ber.): C (65.13 % / 65.82 %), H (4.75 % / 5.08 %), N (3.28 % / 3.07 %)

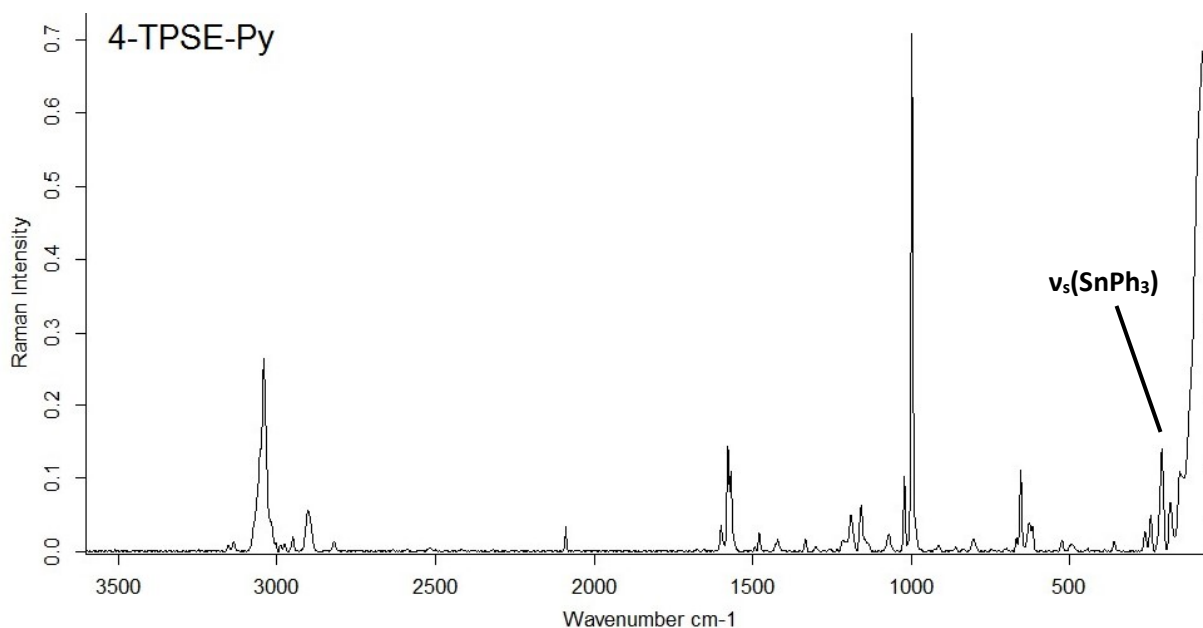
Ausbeute: 6.04 g (66.4 % d. Th.)

IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:



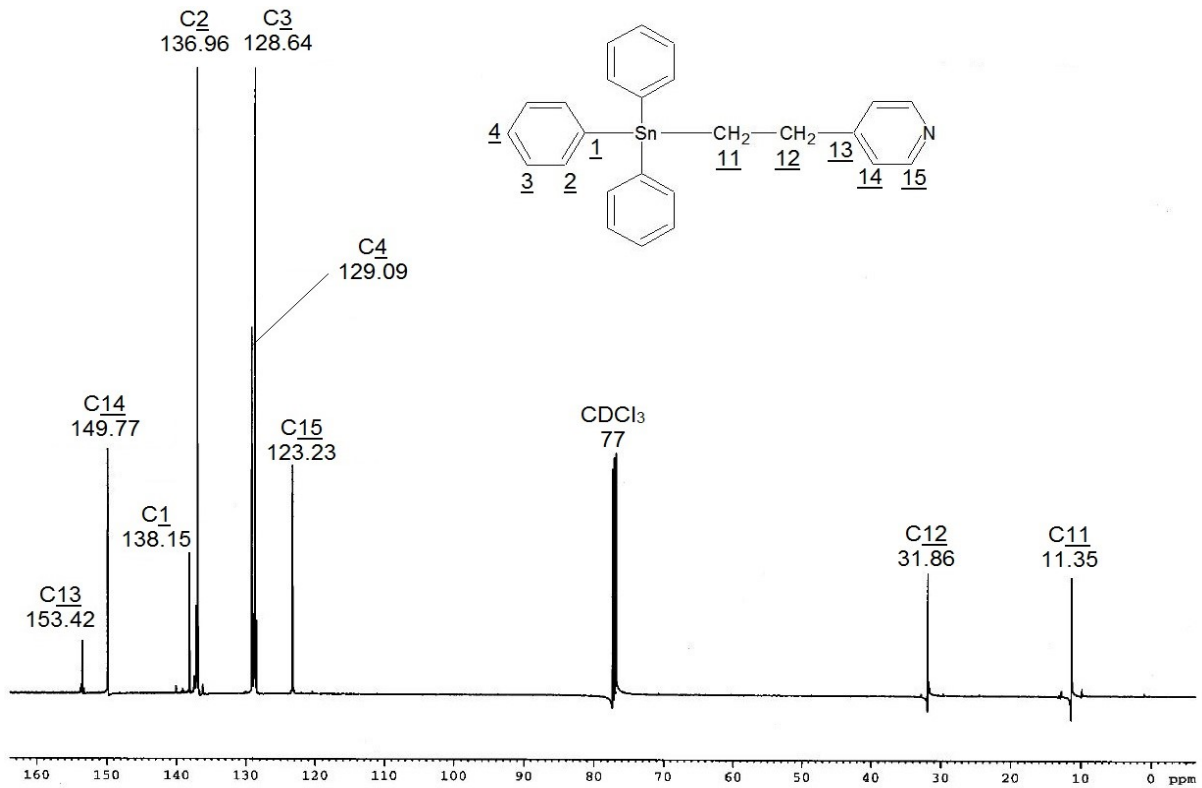
Die Banden der symmetrischen SnH-Valenz- sowie Deformationsschwingung sind im Vergleich zum IR-Spektrum des  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  nicht mehr vorhanden. Durch Vergleich konnte die Bande der asymmetrischen  $\text{SnPh}_3$ -Valenzschwingung zugeordnet werden.

Raman-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

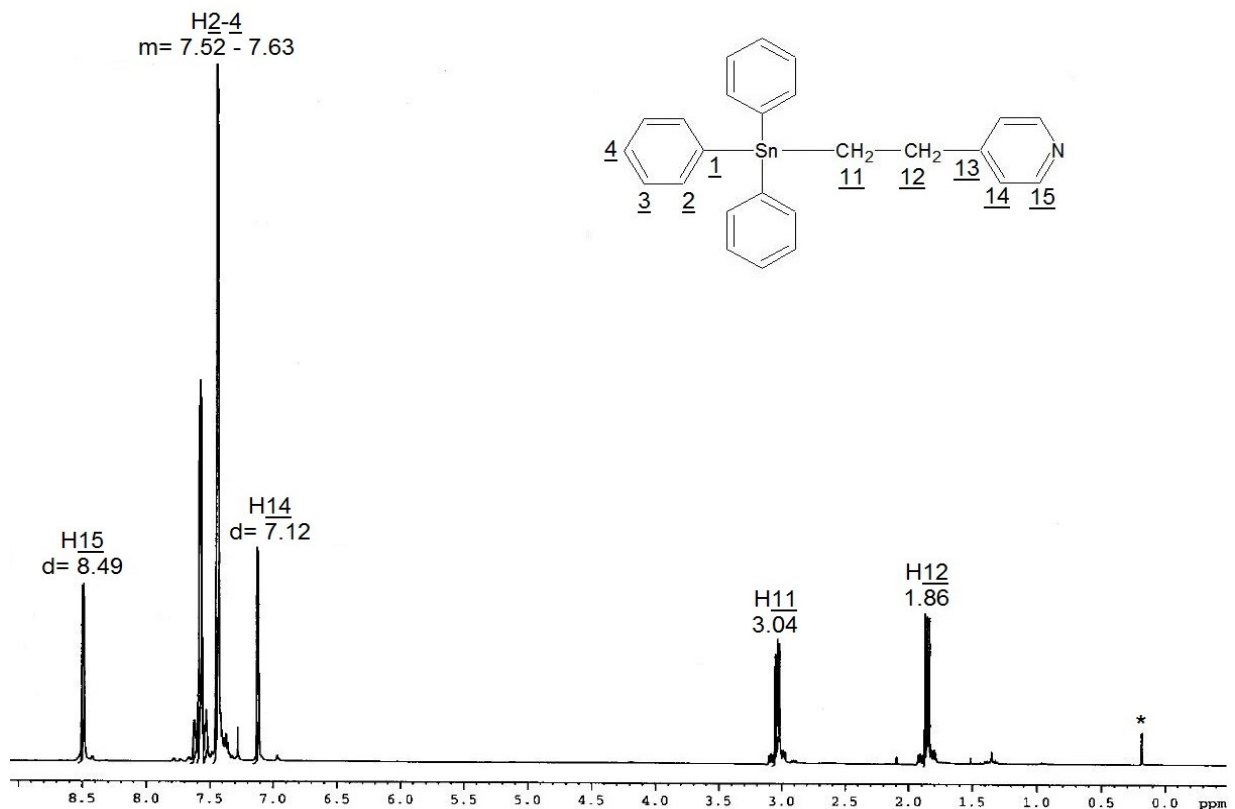


Die Banden der symmetrischen SnH-Valenz- sowie Deformationsschwingung sind im Vergleich zum Raman-Spektrum des  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  nicht mehr vorhanden. Durch Vergleich konnte die Bande der symmetrischen  $\text{SnPh}_3$ -Valenzschwingung zugeordnet werden.

$^{13}\text{C}$ -Spektrum:



$^1\text{H}$ -Spektrum:



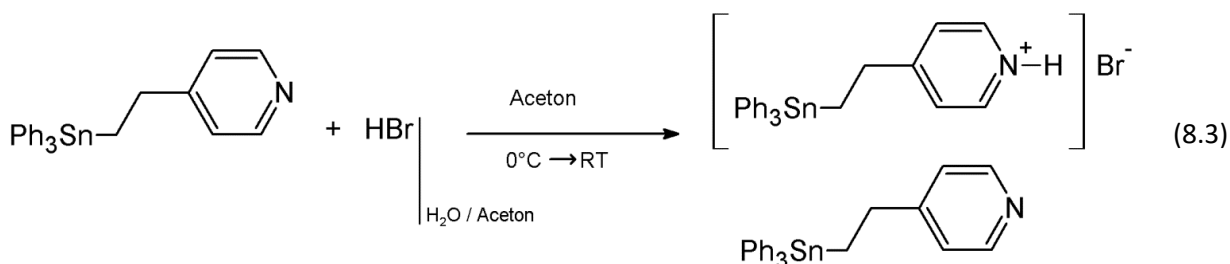
## 8.2 Kokristallisate mit $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

### 8.2.b [4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-4-[2-(Triphenylstannyl)-ethyl]pyridiniumbromid, **2b**

$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$

$\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{BrN}_2\text{Sn}_2$

$M = 993.18\text{ g/mol}$



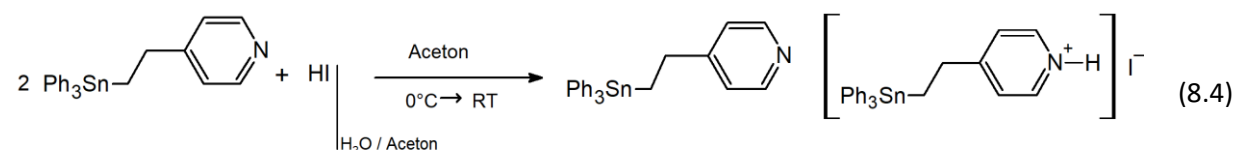
Unter Rühren werden zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von 0.067 g (= 0.15 mmol) **1** in 7.5 ml Aceton innerhalb von 15 Minuten 0.017 ml (= 0.15 mmol) einer Bromwasserstoffsäurelösung (48%,  $d = 1.482\text{ g/cm}^3$ , 8.89 N) in 10 ml Aceton zugetropft. Danach wird das Eisbad entfernt und das Lösungsmittel an der Luft verdampft. Es bildet sich Pulver sowie kristalline Blöcke und Plättchen von **2b**. Durch einen stöchiometrischen Ansatz ließ sich die Verbindung nicht darstellen.

### 8.2.c [4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-4-[2-(Triphenylstannyl)-ethyl]pyridiniumiodid, **2c**

$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$

$\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{IN}_2\text{Sn}_2$

$M = 1040.17\text{ g/mol}$

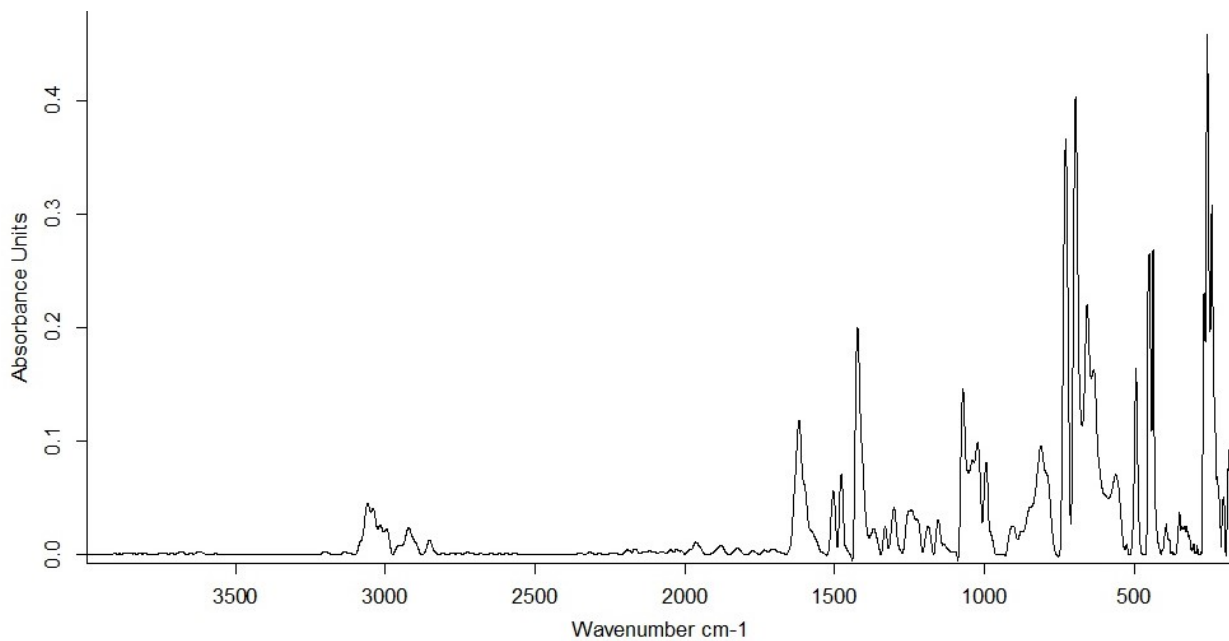


0.017 ml einer Lösung von 7.5-molarer (= 0.15 mmol) Iodwasserstoffsäure mit 10 ml Aceton werden zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von 0.137 g (= 0.3 mmol) 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin in 15 ml Aceton über 15 Minuten hinzugetropft. Beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels bilden sich farblose, wenige Millimeter lange, längliche Blöcke, die als **2c** identifiziert wurden.

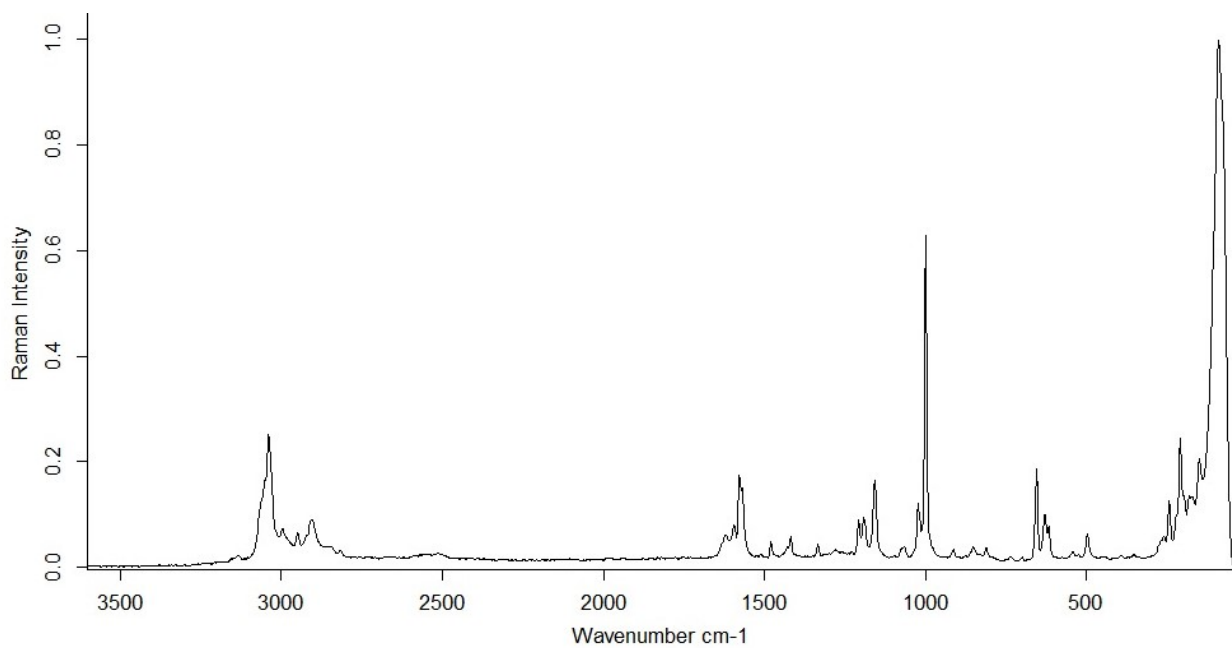
Elementaranalyse (gef./ber.): C (57.32 % / 57.67 %), H (4.46 % / 4.14 %), N (2.57 % / 2.40 %)

Ausbeute: 0.150 g (96.0 % d. Th.)

IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:



Raman-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

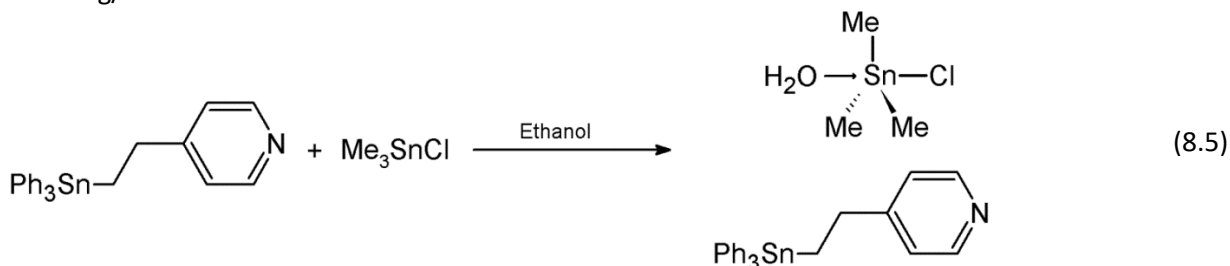


### 8.2.m 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-Aquatrimethylzinnchlorid, **2m**

$\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  &  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{ClINOSn}_2$

673.39 g/mol

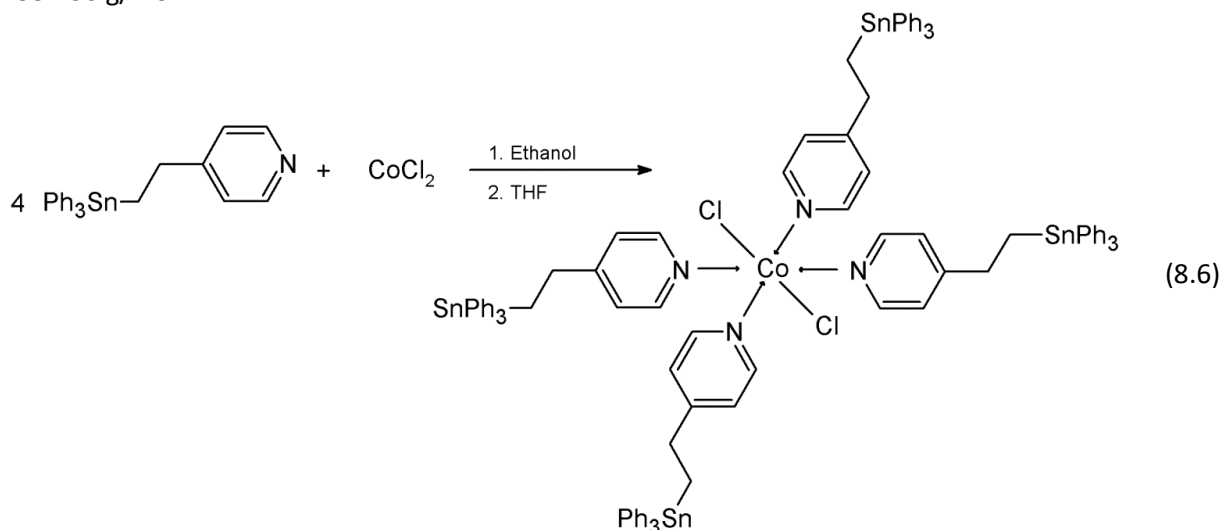
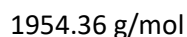
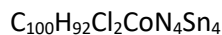
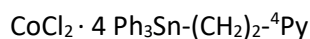


0.114 g (= 0.25 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  wurden in 50 ml und 0.050 g (= 0.25 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in 10 ml warmen Ethanol gelöst und beides bei 50 °C zusammengegeben. Beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Verbindung als Hauptprodukt in Form von dünnen bis dicken, bis zu einem Millimeter großen, transparenten Blöcken **2m** neben wenigen dünnen, transparenten, Plättchen von  $[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py})]$ , **32a**, aus.

### 8.3 $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ als Lewis-Base-Komplexligand

#### 8.3.1 mit Übergangsmetallchloriden

##### 8.3.1.a Dichlorido-tetrakis-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin- $\kappa\text{N}$ ]-cobalt(II), **31a**

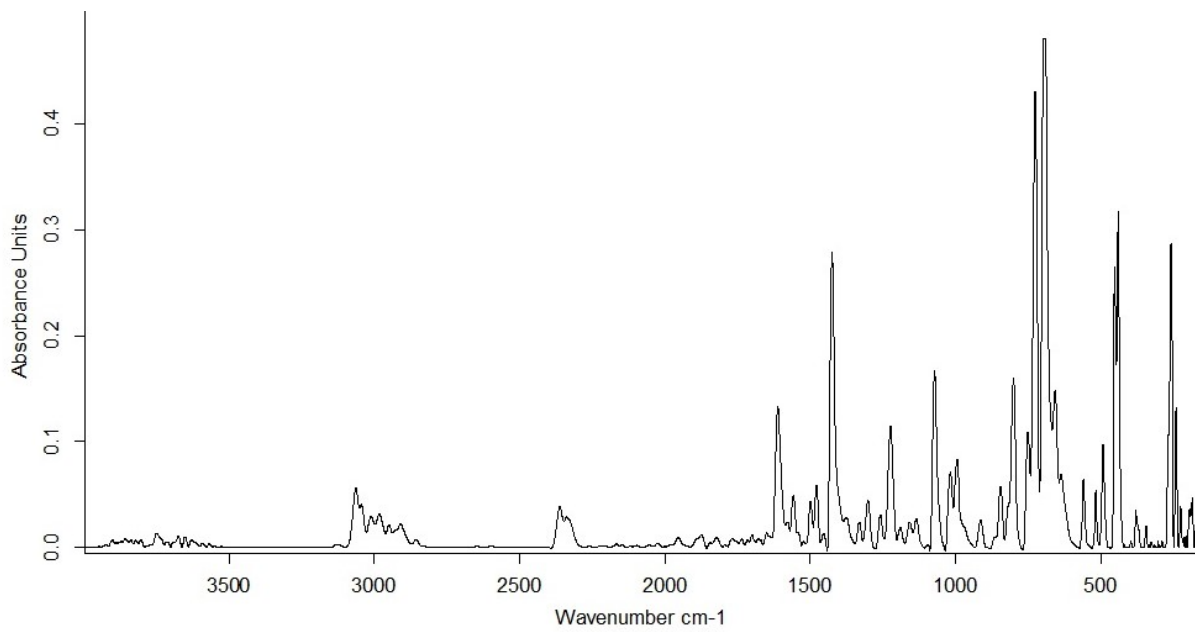


0.728 g (= 1.60 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  wurden in 50 ml und 0.052 g (= 0.40 mmol)  $\text{CoCl}_2$  in 25 ml warmen Ethanol gelöst und beides bei 60 °C zusammengegeben. Nach ca. 90 Minuten bildet sich eine trübe Lösung, die sogleich heiß abfiltriert wurde. Das im Filterkuchen abfiltrierte blau/rosa-weißlich-pulvrige Rohprodukt wurde mittels Tetrahydrofuran umkristallisiert. Unter langsamem Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Verbindung in Form von dünnen bis dicken, wenigen Millimeter großen, transparenten, bläulich bis rosafarbenen, meist rautenförmigen Tafeln aus.

Elementaranalyse (gef./ber.): C (61.63 % / 61.45 %), H (4.77 % / 4.74 %), N (2.91 % / 2.87 %)

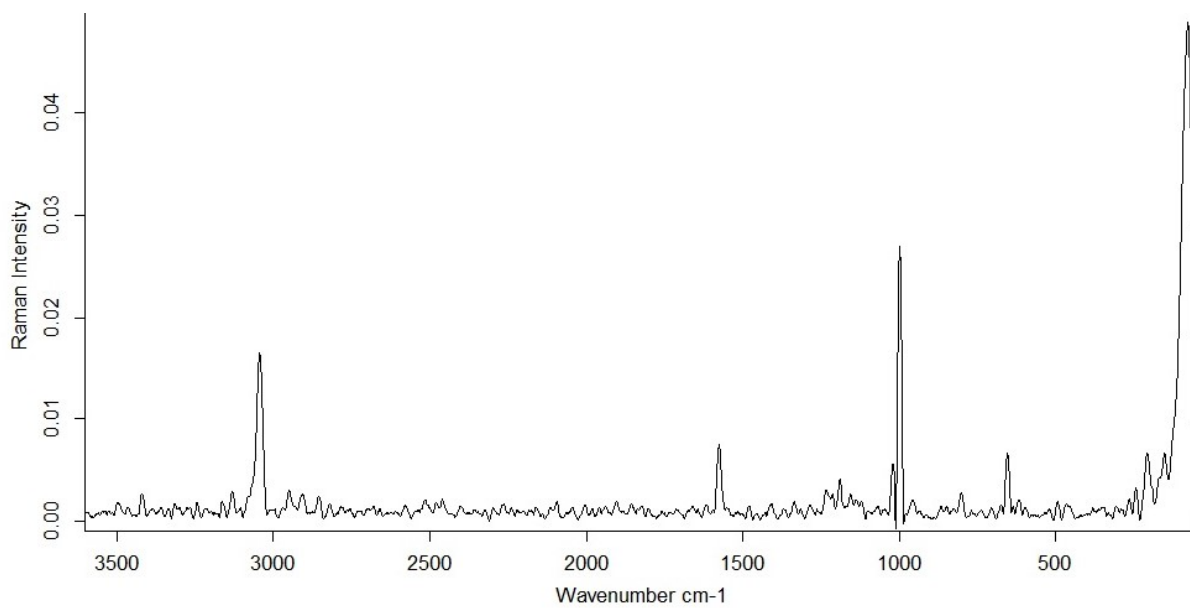
Ausbeute: 0.732 g (93.8 % d. Th.)

IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:



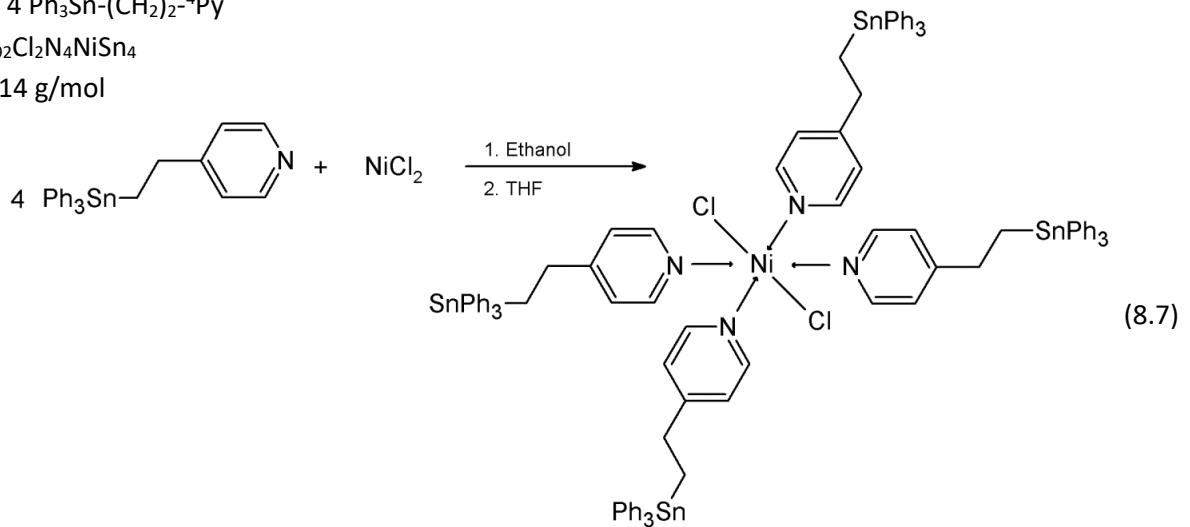
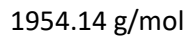
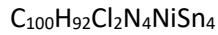
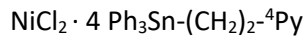
Raman-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

*Bei intensiver Bestrahlung der Verbindung mit einem Raman-Laser tritt eine Zersetzung der Probe ein.*





### 8.3.1.b Dichlorido-tetrakis-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin-κN]-nickel(II), **31b**

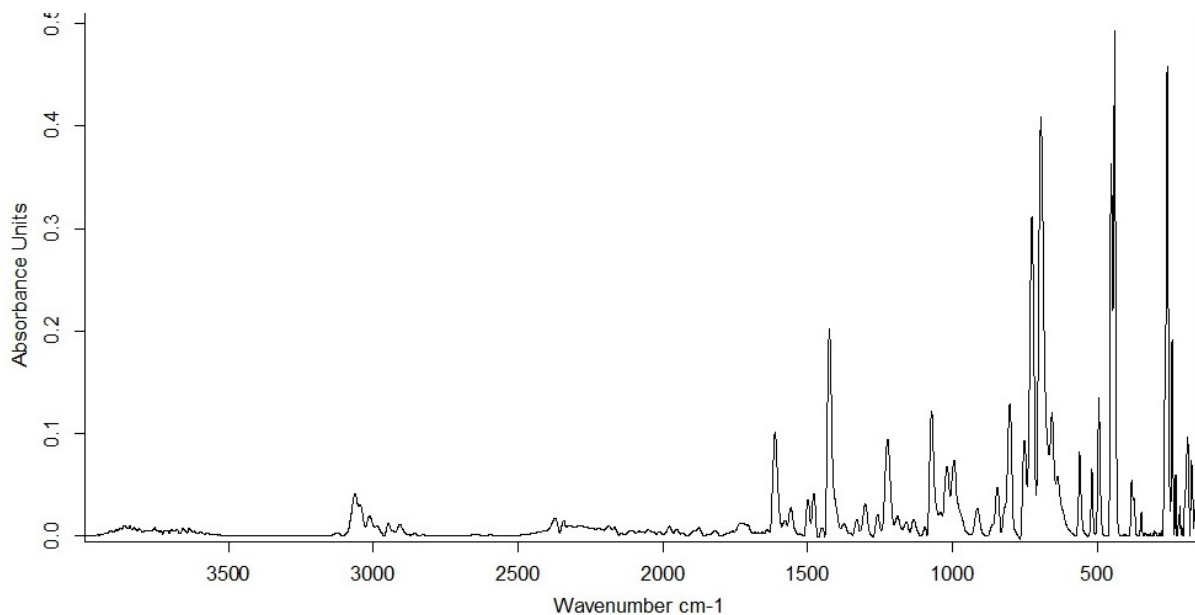


0.364 g (= 0.80 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  wurden in 50 ml und 0.048 g (= 0.20 mmol)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  in 25 ml warmen Ethanol gelöst und beides bei 60 °C zusammengegeben. Nach wenigen Minuten bildet sich eine trübe Lösung, die sogleich heiß abfiltriert wurde. Das im Filterkuchen abfiltrierte weißlich-grüne pulverige Rohprodukt wurde mittels Tetrahydrofuran umkristallisiert. Unter langsamem Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Verbindung in Form von dünnen bis dicken, wenigen Millimeter großen, transparenten, meist rautenförmigen Plättchen aus, die eine blass-grüne Farbe besitzen können.

Elementaranalyse (gef./ber.): C (61.45 % / 60.89 %), H (4.75 % / 4.65 %), N (2.87 % / 2.79 %)

Ausbeute: 0.366 g (88.8 % d. Th.)

IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

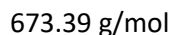
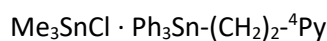


Raman-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]: - keine Angabe -

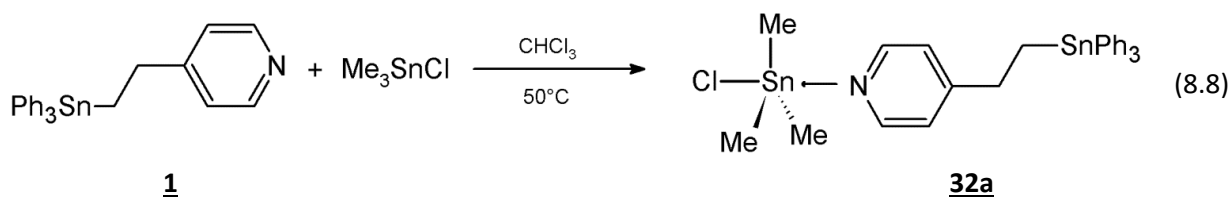
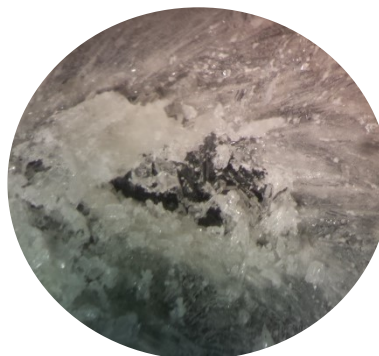
Bei der Bestrahlung der Verbindung mit einem Raman-Laser tritt sofortige Zersetzung ein.

### 8.3.2 mit Triorganozinnchloriden

#### 8.3.2.a Chloridotrimethyl-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin-κN]-zinn(IV), 32a

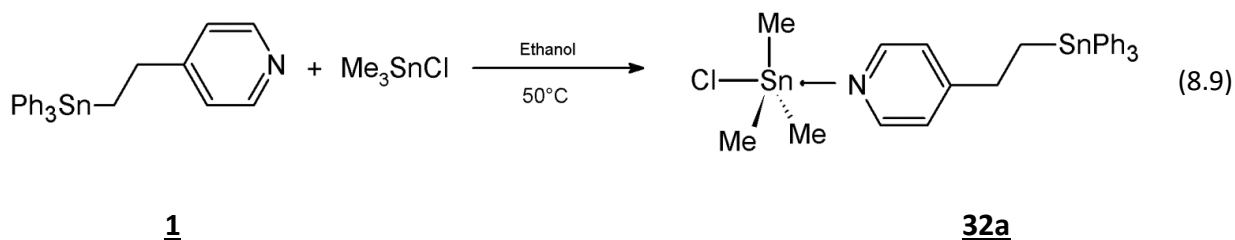


Variante I:



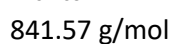
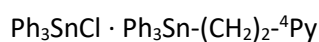
0.114 g (0.25 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-{}^4\text{Py}$  werden in 50 ml und 0.050 g (0.25 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in 15 ml Chloroform gelöst und beides für 0.5 Stunden bei  $50^\circ\text{C}$  erwärmt. Beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels bildet sich eine kristalline Kruste aus. Unter dieser kristallinen Schicht sind Lösungsmittelreste eingeschlossen, in der isolierte, relativ dicke, bis maximal einen Millimeter lange, farblose, transparente Stäbchen der Verbindung vorliegen.

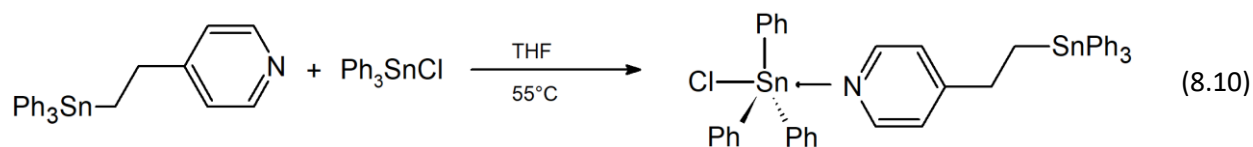
Variante II:



0.114 g (= 0.25 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-{}^4\text{Py}$  wurden in 50 ml und 0.050 g (= 0.25 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in 10 ml warmen Ethanol gelöst und beides bei  $50^\circ\text{C}$  zusammengegeben. Unter langsamem Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Verbindung neben dünnen bis dicken, transparenten Blöcken der Verbindung 2m in Form von bis maximal einen Millimeter großen, transparenten Plättchen aus.

#### 8.3.2.b Chloridotriphenyl-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin-κN]-zinn(IV), 32b



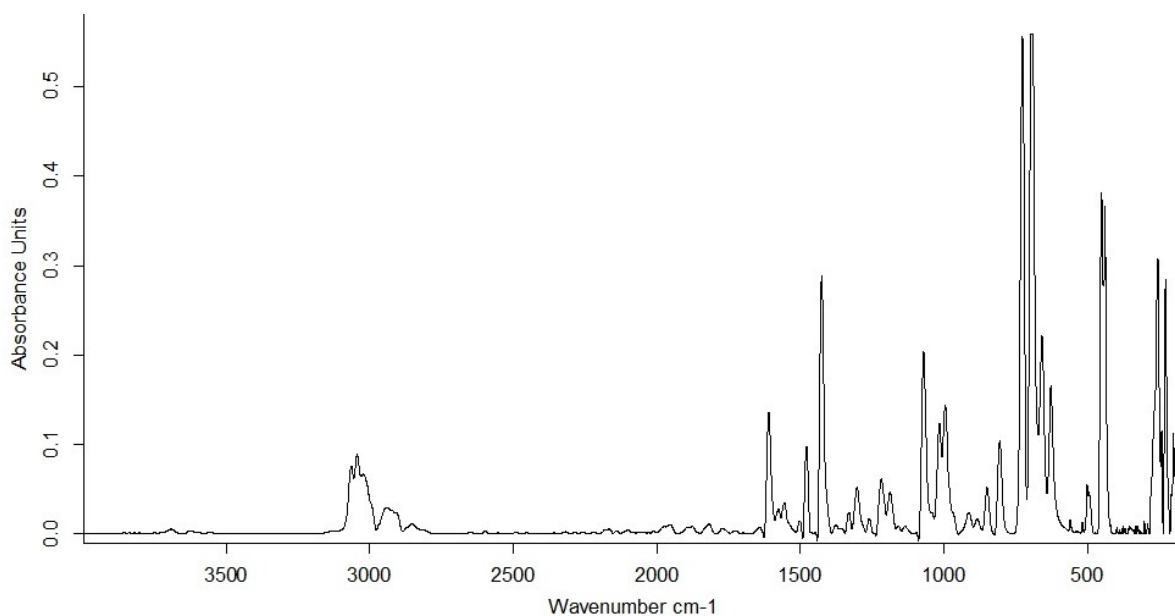


0.115 g (= 0.3 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  und 0.135 g (= 0.3 mmol)  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  werden in 15 ml Tetrahydrofuran gegeben und auf ca. 55 °C erwärmt. Unter langsamem Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Verbindung in Form von dicken, bis über einen Millimeter großen, transparenten Prismen aus.

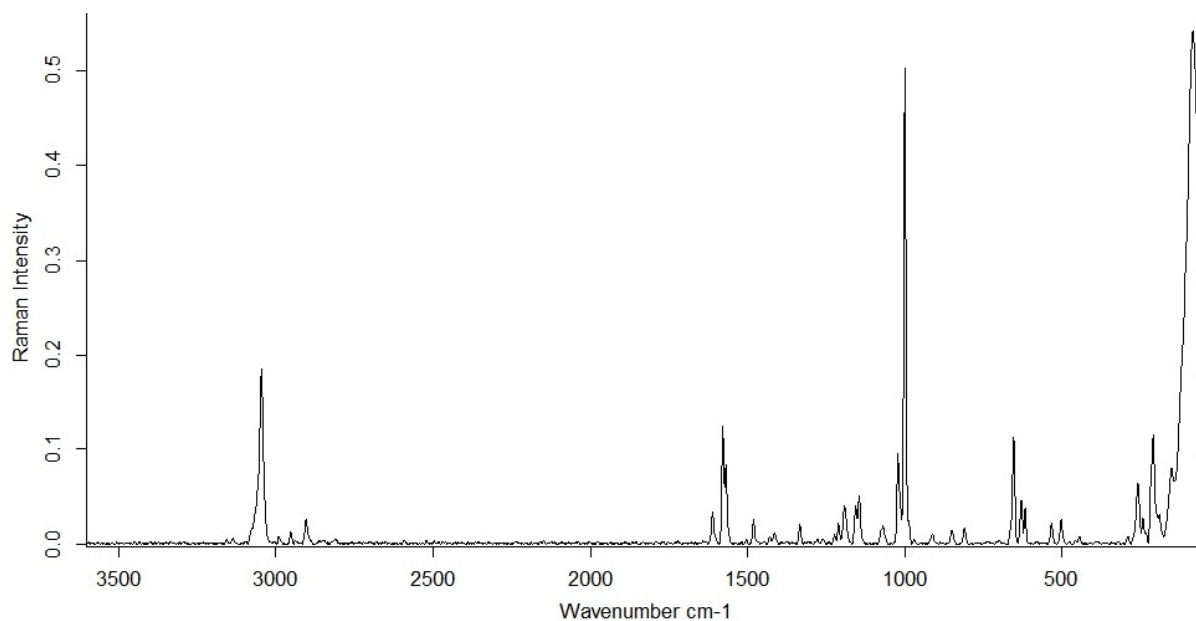
Elementaranalyse (gef./ber.): C (60.96 % / 61.36 %), H (4.63 % / 4.55 %), N (1.69 % / 1.66 %)

Ausbeute: 0.977 g (96.7 % d. Th.)

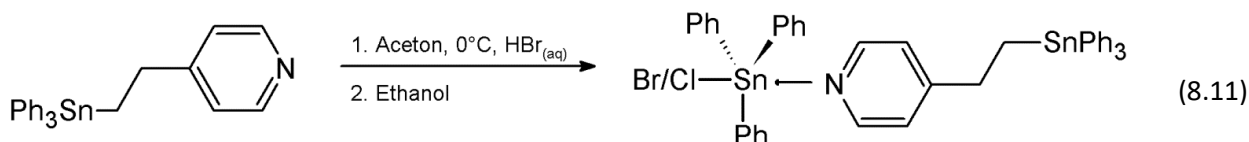
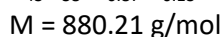
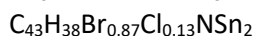
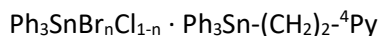
IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:



Raman-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:



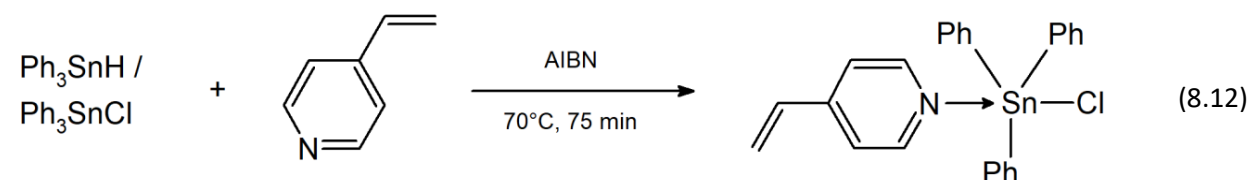
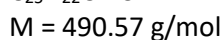
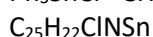
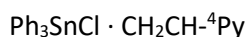
### 8.3.2.b-y Mischkristalle von Chloridotriphenyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-zinn(IV) und Bromidotriphenyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-zinn(IV), **32b-y**



0.067 g (0.15 mmol) [4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin werden in 10 ml Aceton vollständig gelöst, in einen Rundkolben überführt und im Eisbad gekühlt. 0.017 ml 8.89-molarer (0.15 mmol) Bromwasserstoffsäure mit 10 ml Aceton aufgefüllt werden über einen Tropftrichter zur gekühlten und gerührten Lösung über 10 min hinzugeetropt. Nach vollständigem Zusammengeben wird der Ansatz in eine Kristallisierschale überführt und zum langsamen Verdampfen stehengelassen. Es bilden sich neben kleinen, transparenten Blöcken, **2b**, unter einem Millimeter große, rautenförmige Plättchen die als Mischkristalle von Chlorido-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-triphenylstannat(IV),  $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , und Bromido-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-triphenylstannat(IV),  $\text{Ph}_3\text{SnBr} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , **32b-y**, charakterisiert wurden.

Die Synthese von **1** über  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  und 4-Vinylpyridin (vgl. Kap. 1.1) wurde über Säulenchromatographie aufgereinigt. Trotz fehlender Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR und passender Elementaranalyse (vgl. Kap. 1.1) wurden in dieser Probe kleine Blöcke mit  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  identifiziert, worin sich das Auffinden der Verbindung **32b-y** erklärt.

### 8.3.2.b-ViPy Chloridotriphenyl-(4-vinylpyridin-κN)-triphenylzinn(IV)

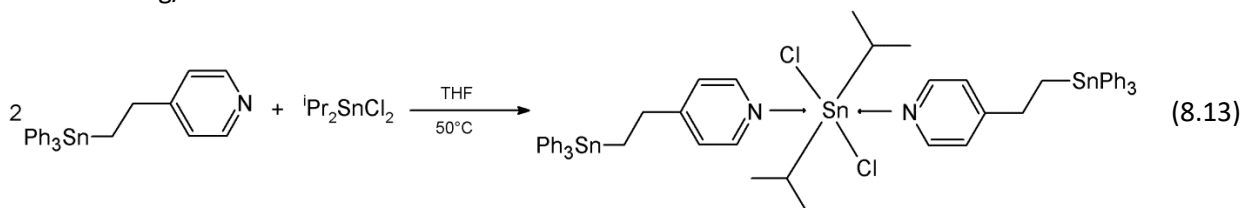
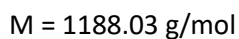
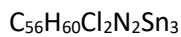
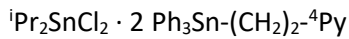


2.5 g (23.72 mmol) 4-Vinylpyridin wird zusammen mit 0.25 g (1.52 mmol) AIBN in einem Zweihalskolben vorgelegt. Über 30 min werden 7.0 g (19.94 mmol) des frisch über  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  und  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  hergestellten  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  über einen Tropftrichter hinzugeetropt. Der Reaktionsansatz wird auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt und gerührt. Polymerisiertes 4-Vinylpyridin wird über eine Pinzette aus dem Reaktionsansatz entfernt und gewogen. Liegt nach der Auswägung für die eigentliche Synthese von **1** nicht mehr stöchiometrisch genügend monomeres Vinylpyridin im Reaktionsgemisch vor, wird eine entsprechende Menge nachgegeben.

Eine dreiviertel Stunde nach Reaktionsstart bildet sich ein sichtbarer weiß-gelblicher Feststoff, der nach ca. 75 min den gesamten Reaktionsansatz ausmacht. Über  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie lässt sich ca. ein Verhältnis von 9 : 1 des gesuchten 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin zu Hexaphenyldistannan ermitteln. Als Nebenprodukt fallen sehr vereinzelt, millimetergroße, transparente bis leicht trübe Blöcke aus und konnten als  $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot \text{CH}_2\text{CH-}^4\text{Py}$ , **32b-ViPy**, identifiziert werden.

### 8.3.3 mit Diorganozinnchloriden

#### 8.3.3.a Dichloridodiisopropyl-bis-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin- $\kappa\text{N}$ ]-zinn(IV), **33a**

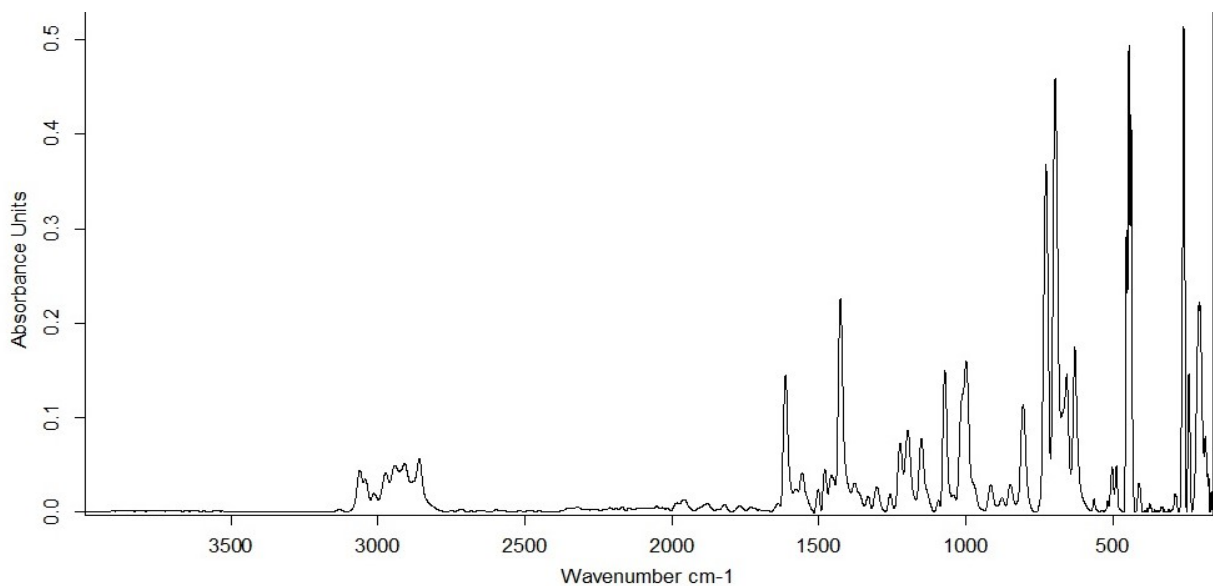


0.137 g (= 0.3 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-{}^4\text{Py}$  und 0.041 g (= 0.15 mmol)  ${}^i\text{Pr}_2\text{SnCl}_2$  wurden in 15 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf 50 °C erhitzt. Unter langsamem Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Verbindung in Form von dicken, bis zu einem Millimeter großen, transparenten Blöcken und Tafeln aus.

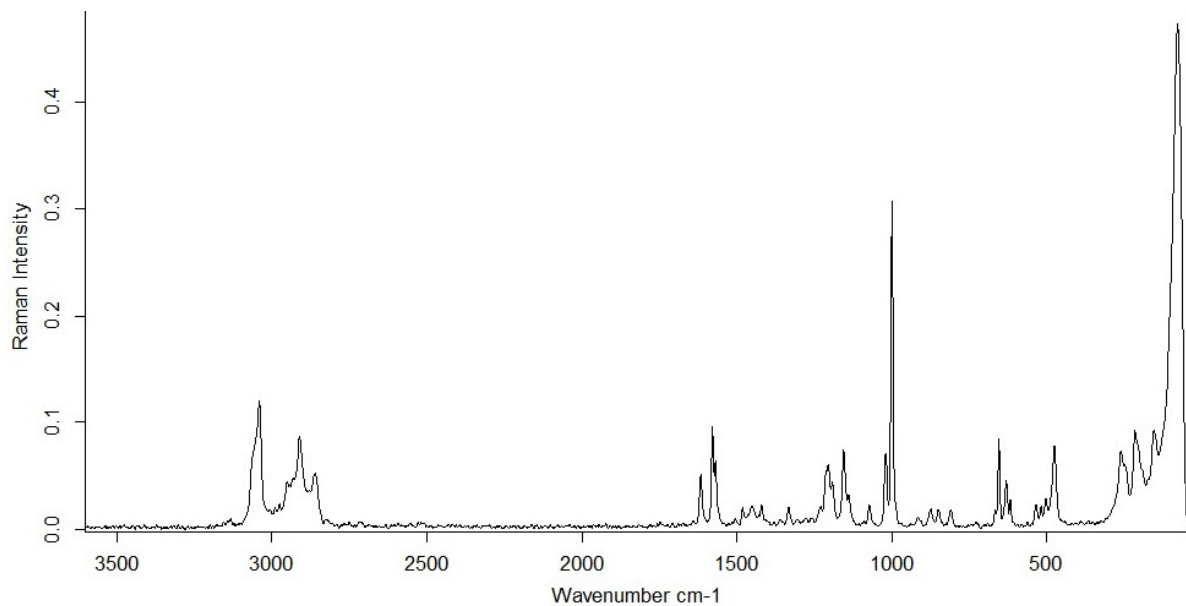
Elementaranalyse (gef./ber.): C (55.81 % / 56.61 %), H (5.10 % / 5.09 %), N (2.34 % / 2.36 %)

Ausbeute: 0.169 g (94.94 % d. Th.)

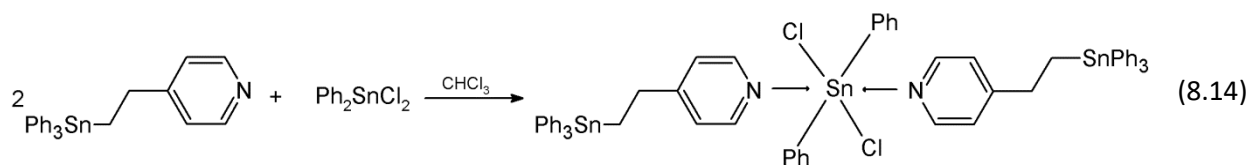
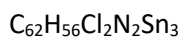
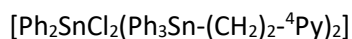
IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:



Raman-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:



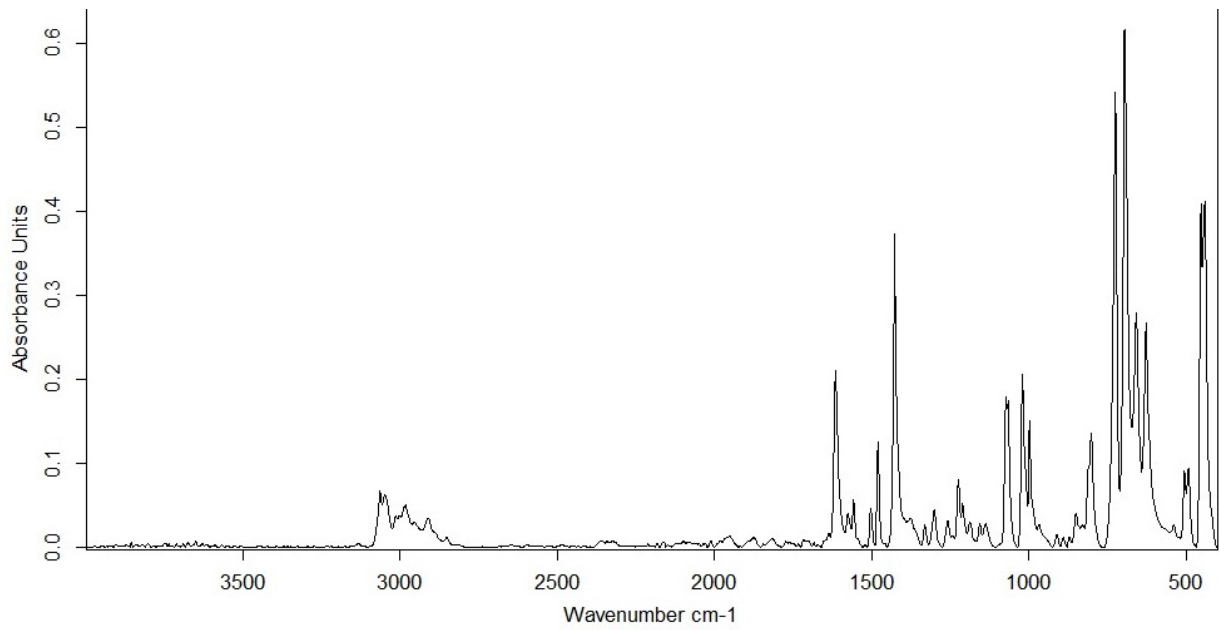
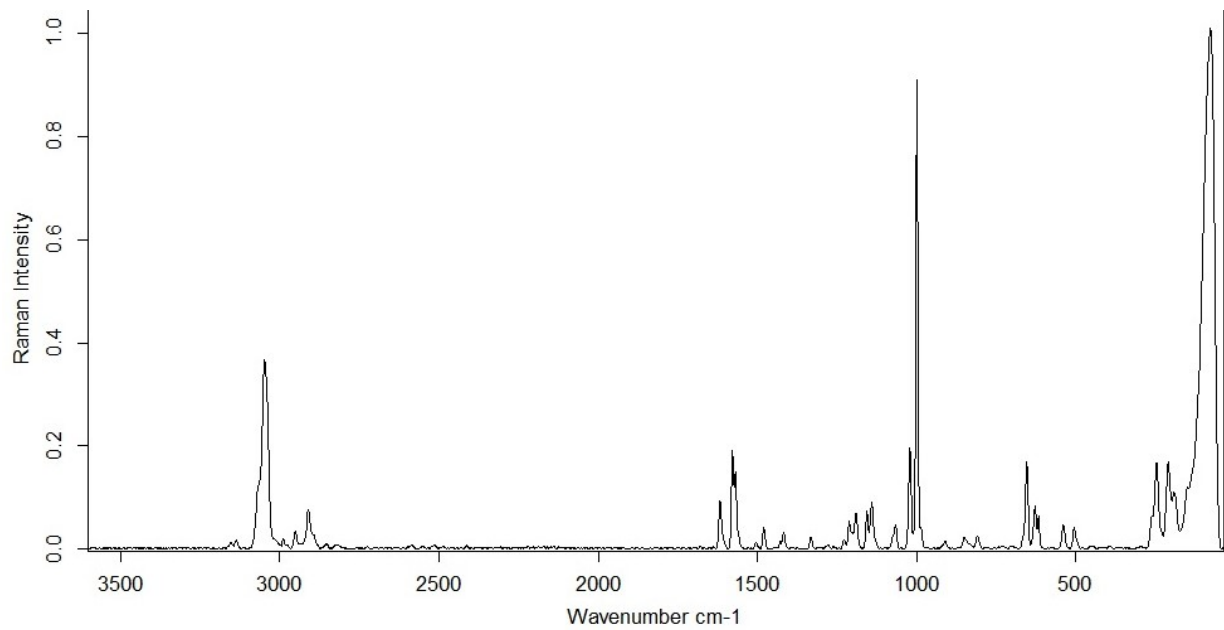
### 8.3.3.b Dichloridodiphenyl-bis-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin- $\kappa$ N]-zinn(IV), 33b



Unter Rühren mit einem Heizmagnetrührer werden in 40 ml Chloroform 0.137 g  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  (= 0.3 mmol) und 0.52 g  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  (= 0.15 mmol) gelöst. Unter langsamem Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Verbindung in transparenten, einigen Millimeter großen Plättchen und eher dünnen, wenigen Millimeter großen Nadeln aus.

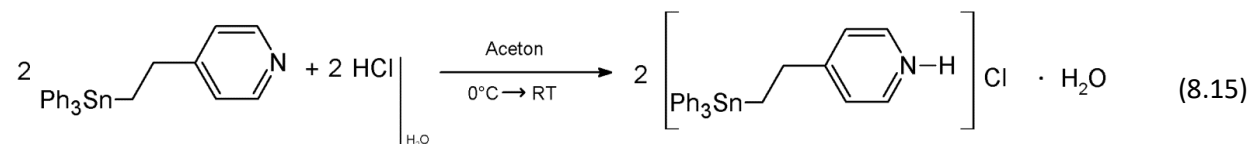
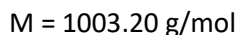
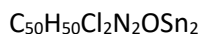
Elementaranalyse (gef./ber.): C (58.97 % / 59.28 %), H (4.43 % / 4.49 %), N (1.97 % / 2.23 %)

Ausbeute: 0.167 g (88.36 % d. Th.)

IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:Raman-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

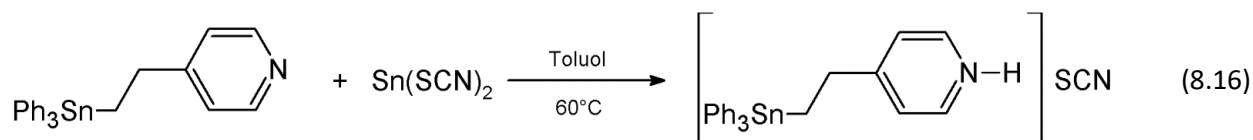
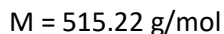
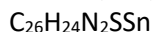
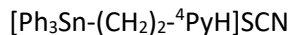
## 8.4 $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ als Brönsted-Base

### 8.4.a Bis-[4-{2-(triphenylstannyl)-ethyl}pyridiniumchlorid]-monohydrat, 4a · H<sub>2</sub>O



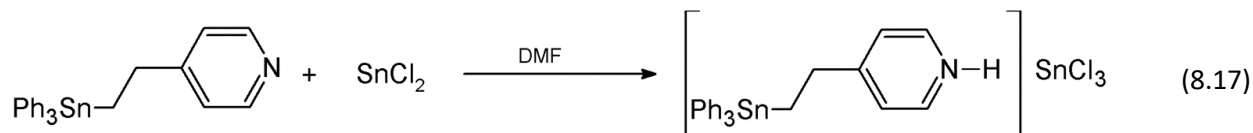
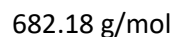
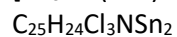
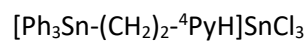
0.067 g (= 0.15 mmol) [4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin werden in 7.5 ml Aceton vollständig gelöst, in einen Rundkolben überführt und im Eisbad gekühlt. 0.0125 ml (= 0.15 mmol) konzentrierter Salzsäure (37 %,  $d = 1.190 \text{ g/cm}^3$ , 12.02 N) auf 10 ml Aceton verdünnt wird über einen Tropftrichter zur gekühlten und gerührten Lösung über 15 min hinzugegeben. Nach vollständigem Zusammengeben wird der Ansatz in eine Kristallisierschale überführt und zum langsamen Verdampfen stehengelassen. Es bilden sich neben gelblichem Pulver farblose, dünne bis dicke, bis einen Millimeter lange, stäbchenförmige Kristalle, die als Bis-[4-{2-(Triphenylstannyl)-ethyl}pyridiniumchlorid]-monohydrat, 4a · H<sub>2</sub>O, charakterisiert wurden.

### 8.4.d 4-[2-(Triphenylstannyl)-ethyl]pyridiniumthiocyanat, 4d



0.091 g (= 0.20 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  und 0.23 g (= 0.1 mmol)  $\text{Sn}(\text{SCN})_2$  werden in 30 g Toluol bei 60 °C zusammengegeben. Nicht gelöste Bestandteile wurden heiß abfiltriert. Unter langsamem Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Verbindung in Form von dicken, bis zu ca. einen Millimeter großen, transparenten, meist spitzen Plättchen aus.



**8.4.m 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridinium-trichloridostannat(II), 4m**

Eine Spatelspitze  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  und  $\text{SnCl}_2$  werden auf einer Petrischale vorgelegt und mit einem Tropfen Dimethylformamid (DMF) überschichtet. Innerhalb weniger Minuten bildet sich eine milchige Lösung und nach ca. einer Stunde bilden sich erste stäbchen- bis plättchenförmige Kristalle. Nach weiterem Verdampfen des Lösungsmittels verbleiben transparente, dünne und schmale, millimeterlange Plättchen neben kleineren kristallinen Stäbchen, die jeweils als 4m identifiziert werden konnten.

## 8.5 Kokristallisate mit $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{A}$

### 8.5.b 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumbromid-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, 5b

s. Kap. 8.2.b

### 8.5.c 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, 5c

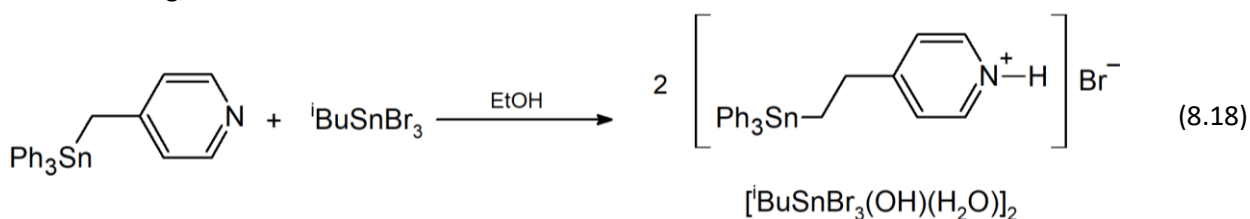
s. Kap. 8.2.c

### 8.5.m Bis-[4-{2-(Triphenylstannyl)ethyl}pyridiniumbromid]-co-1,3-Diaqua-1,1,3,3-tetrabromido-1,3-diisobutyldistannoxan, 5m

2  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$  &  $[\text{iBuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$

$\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{Br}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{Sn}_4$

$M = 1815.39 \text{ g/mol}$



Die Verbindung entsteht bei der Überschichtung einer Spatelspitze  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  mit  $\text{iBuSnBr}_3$  und wenigen Tropfen Ethanol. Nach erneuter Hinzugabe weniger Tropfen Ethanol bilden sich beim langsamen Verdampfen an der Luft einige nadel- bis plättchenförmige, millimetergroße, transparente Kristalle 5m.

## 8.6 Abbau- und Umlagerungsprodukte von $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

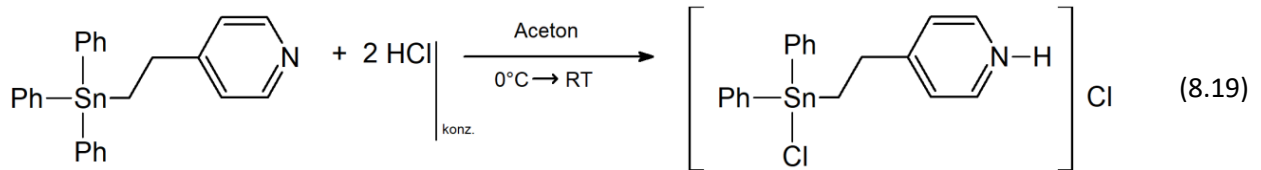
### 8.6.1 mit einer Halogensetzung: $\text{Ph}_2\text{HalSn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

#### 8.6.1.a 4-[2-(Chlordiphenylstannyl-)ethyl]pyridiniumchlorid, 61a

$[\text{ClPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl}$

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NSn}$

$M = 450.94 \text{ g/mol}$

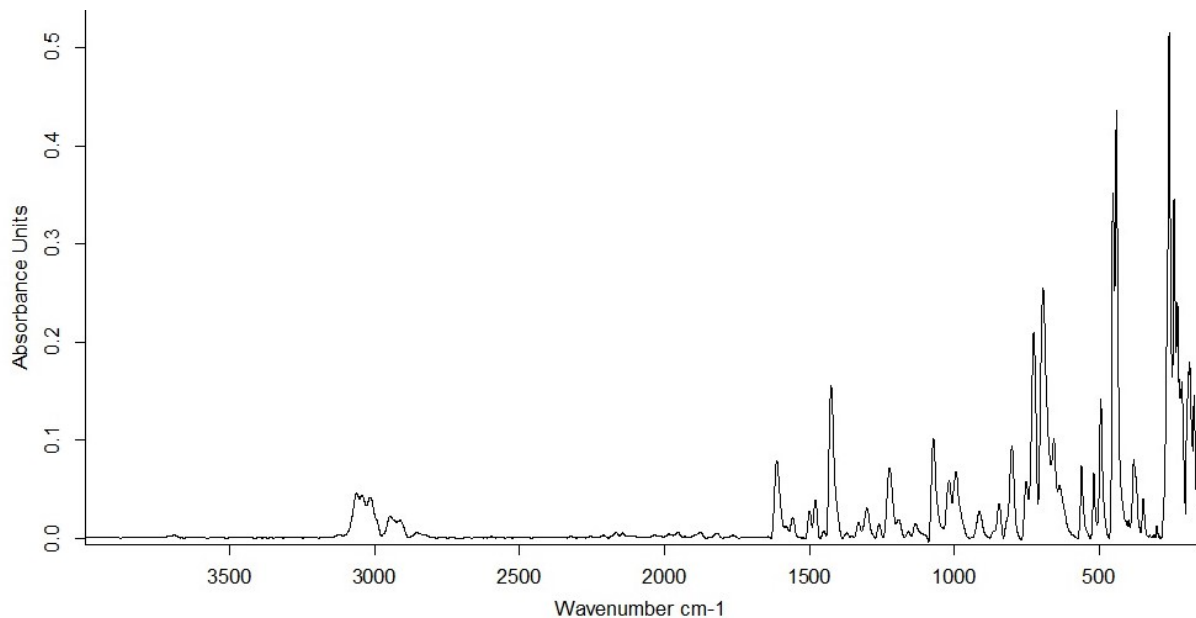


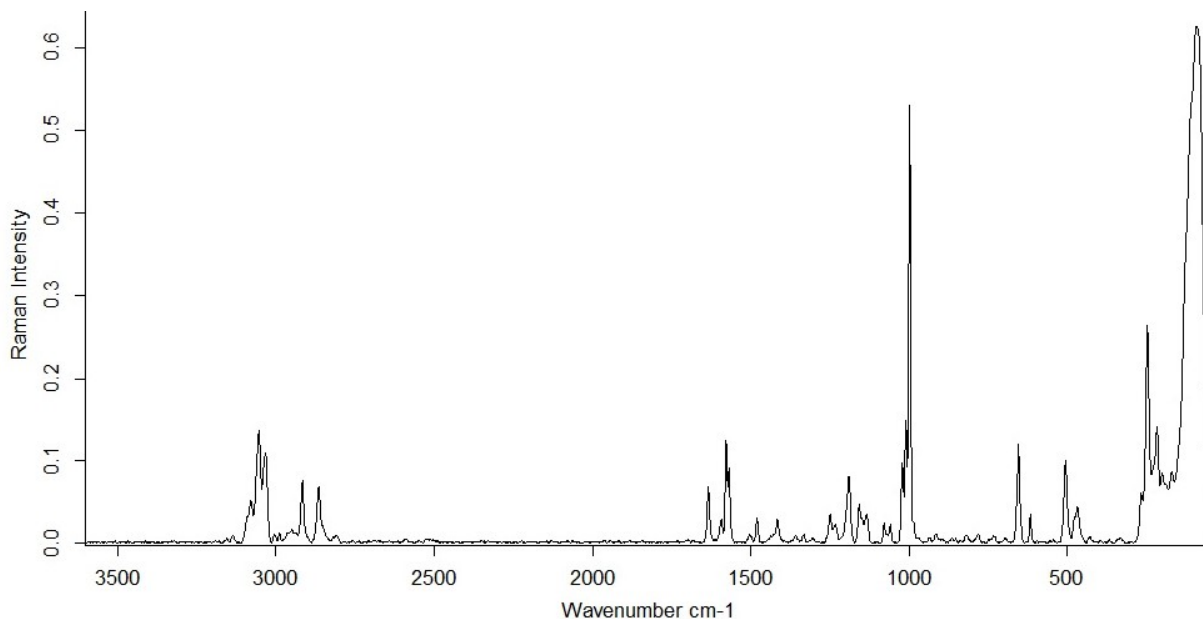
Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von 0.025 ml (= 0.30 mmol) konzentrierter Salzsäure (37 %,  $d = 1.190 \text{ g/cm}^3$ , 12.02 N) in 10 ml Aceton mit 0.067 g (= 0.15 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  in 7.5 ml Aceton bei ca. 0 °C durch Kühlung im Eisbad. Beim langsamen Verdampfen an der Luft entstehen rautenförmige Plättchen. Die transparenten Kristalle wurden als  $[\text{Ph}_2\text{ClSn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl}$  bestimmt.

Elementaranalyse (gef./ber.): C (49.94 % / 50.60 %), H (4.21 % / 4.25 %), N (3.09 % / 3.10 %)

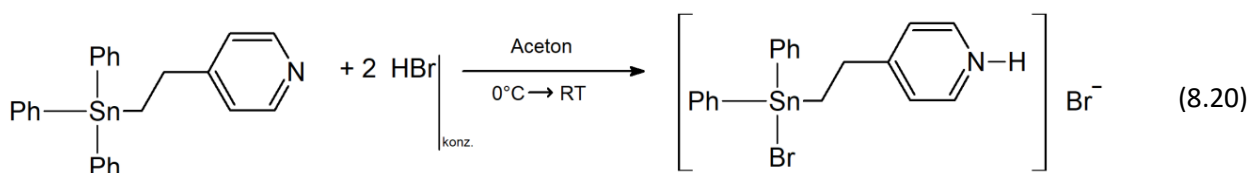
Ausbeute: 0.070 g (89.8 % d. Th.)

IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:



Raman-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

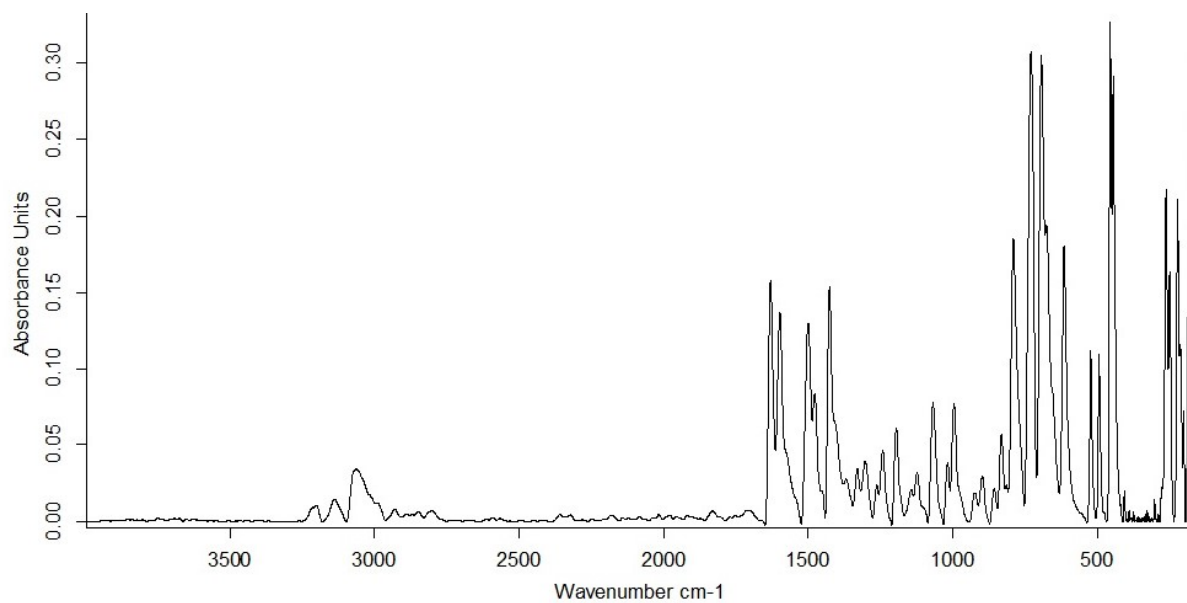
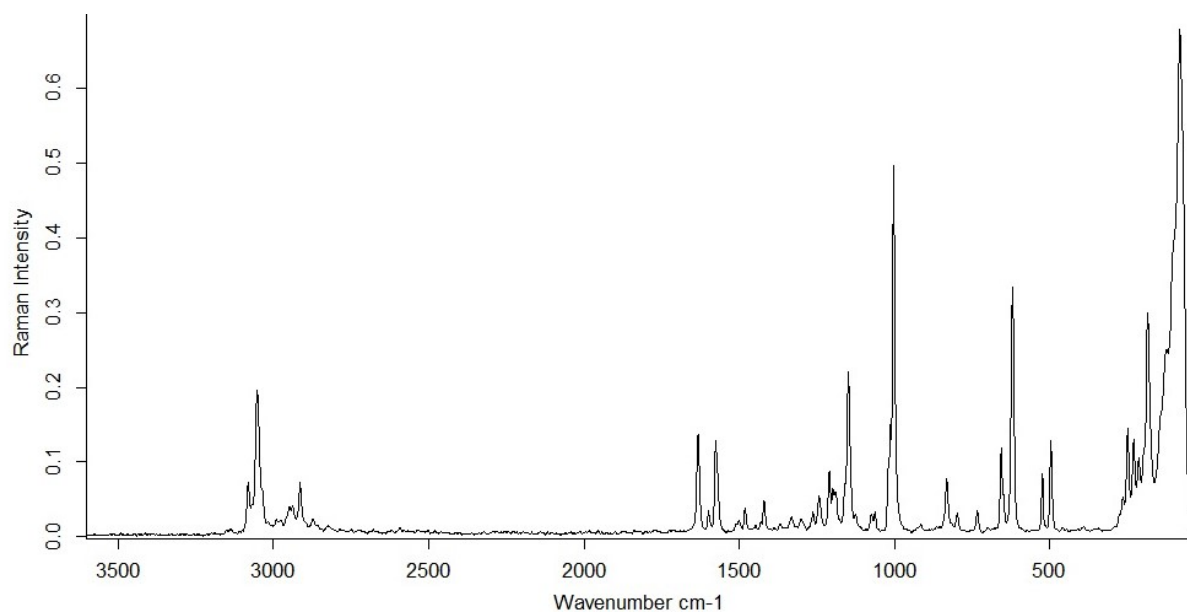
### 8.6.1.b 4-[2-(Bromdiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumbromid, **61b**

 $[\text{BrPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ 
 $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{NSn}$ 
 $M = 539.86 \text{ g/mol}$ 


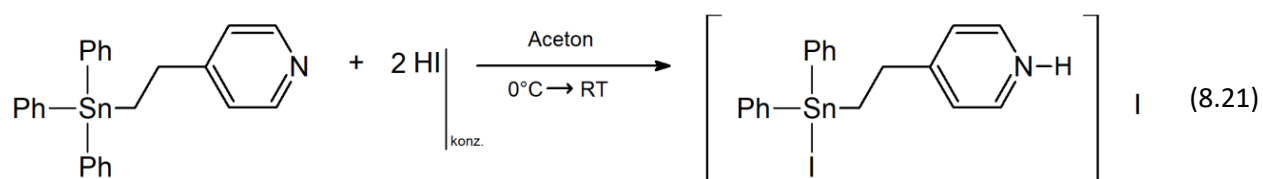
Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von 0.034 ml (= 0.30 mmol) konzentrierter Bromwasserstoffsäure (48 %,  $d = 1.482 \text{ g/cm}^3$ , 8.89 N) in 10 ml Aceton mit 0.067 g (= 0.15 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  in 7.5 ml Aceton bei ca.  $0^\circ\text{C}$  durch Kühlung im Eisbad. Beim langsamen Verdampfen an der Luft kristallisiert die Verbindung in Form von großen, farblosen, meistens verzwilligten Blöcken aus.

Elementaranalyse (gef./ber.): C (41.91 % / 42.27 %), H (3.89 % / 3.55 %), N (2.50 % / 2.59 %)

Ausbeute: 0.073 g (90.1 % d. Th.)

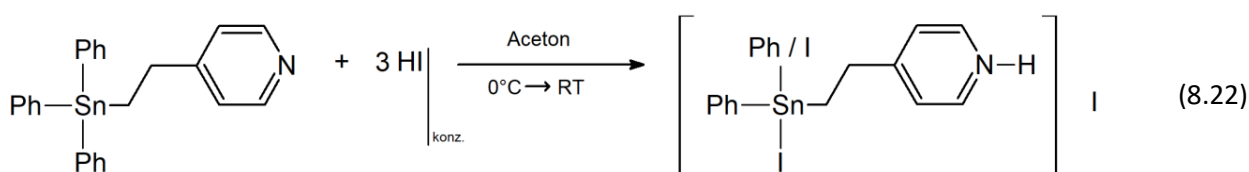
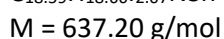
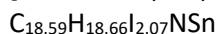
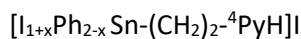
IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:Raman-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

### 8.6.1.c 4-[2-(Ioddiphenylstannyl)-ethyl]pyridiniumiodid, 61c

 $[\text{IPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$ 
 $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{I}_2\text{NSn}$ 
 $M = 633.84 \text{ g/mol}$ 


Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von 0.04 ml (= 0.30 mmol) konzentrierter Iodwasserstoffsäure (57 %, d = 1.701 g/cm<sup>3</sup>, 7.5 N) in 10 ml Aceton mit 0.067 g (= 0.15 mmol) Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py. Beim langsamen Verdampfen an der Luft kristallisiert die Verbindung in Form von teils großen, gelb-orange-transparenten, rautenförmigen Plättchen und gelb-orange-transparenten, breiten Stäbchen neben gelblich-transparentem amorphen Feststoff aus.

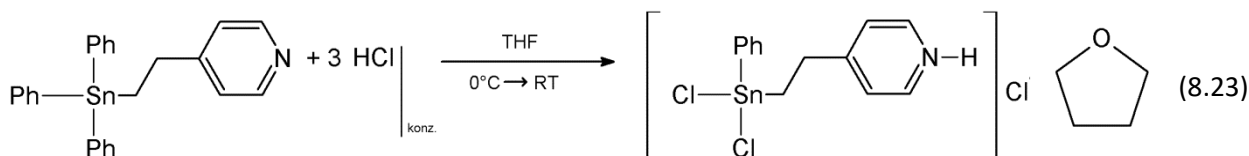
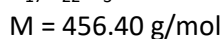
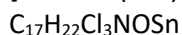
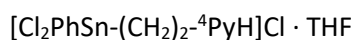
### 8.6.1.n Mischkristalle von 4-[2-(Iodphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid und 4-[2-(Diiodphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, 61n



Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von 0.06 ml (= 0.45 mmol) konzentrierter Iodwasserstoffsäure (57 %, d = 1.701 g/cm<sup>3</sup>, 7.5 N) in 10 ml Aceton mit einer acetonischen Lösung (10 ml) von 0.067 g (= 0.15 mmol) Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py. Beim langsamen Verdampfen an der Luft kristallisiert die Verbindung in Form von vereinzelt, meist kleineren, gelb-orange-transparenten Blöcken neben gelb-orange-transparenten Plättchen, die als 61c identifiziert wurden, und gelblich-transparentem amorphen Feststoff aus. Über einen stöchiometrischen Ansatz ließ sich die Verbindung nicht darstellen.

### 8.6.2 mit zweifacher Halogenersetzung: PhHal<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

#### 8.6.2.a 4-[2-(Dichloridphenylstannyl)ethyl]pyridiniumchlorid-tetrahydrofuransolvat, 62a

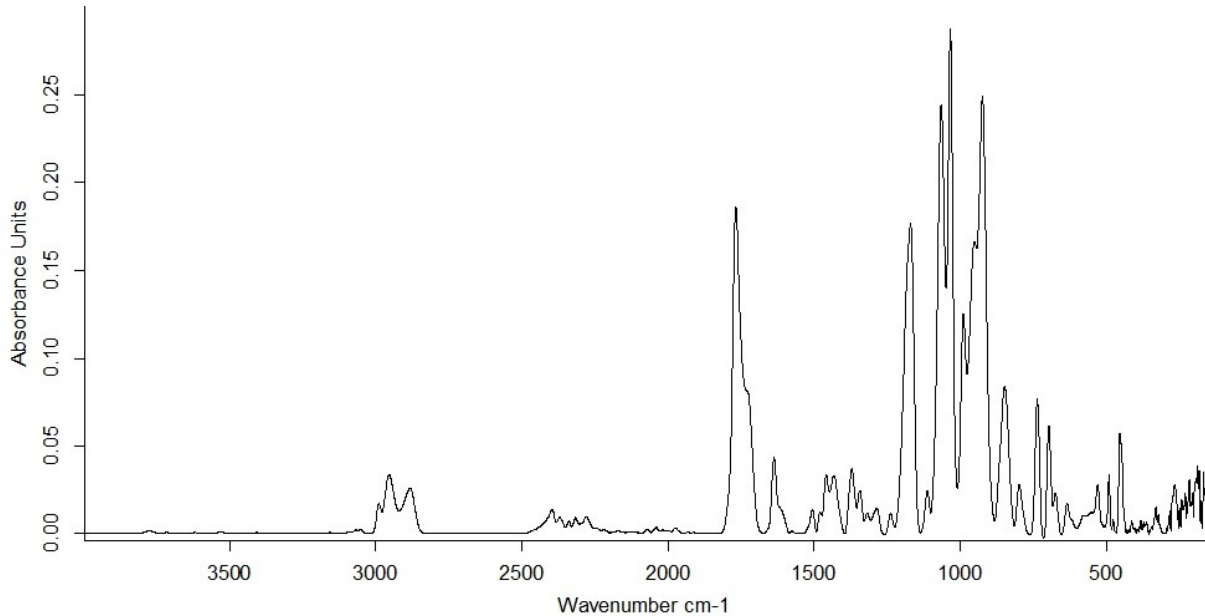


Die Verbindung entsteht beim langsamen Zutropfen von 0.0375 ml (= 0.45 mmol) konzentrierter Salzsäure (37 %, d = 1.190 g/cm<sup>3</sup>, 12.02 N), aufgefüllt auf 15 ml Tetrahydrofuran, auf eine im Eisbad gekühlte Lösung von 0.067 g (= 0.15 mmol) Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py in 10 ml Tetrahydrofuran. Beim langsamen Verdampfen an der Luft kristallisiert die Verbindung in Form von mittelgroßen, farblosen, einige Millimeter großen Blöcken aus.

Elementaranalyse (gef./ber.): C (43.88 % / 42.32 %), H (4.71 % / 4.81 %), N (2.28 % / 2.90 %)

Ausbeute: 0.062 g (90.6 % d. Th.)

IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

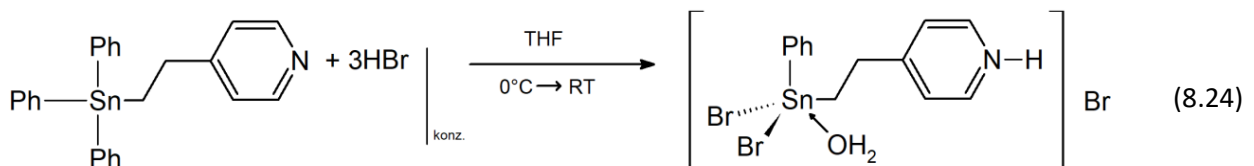


### 8.6.2.b 4-[2-(Dibromidophenylstannyl)ethyl]pyridiniumchlorid-monohydrat, 62b

$[\text{Br}_2\text{PhSn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Br}_3\text{NOSn}$

$M = 560.69 \text{ g/mol}$



Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von 0.051 ml (= 0.45 mmol) konzentrierter Bromwasserstoffsäure (48 %,  $d = 1.482 \text{ g/cm}^3$ , 8.89 N) in 10 ml Tetrahydrofuran mit 0.067 g (= 0.15 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  in 10 ml Tetrahydrofuran bei ca. 0 °C durch Kühlung im Eisbad. Beim langsamen Verdampfen an der Luft kristallisiert die Verbindung in Form von mittelgroßen, transparenten Plättchen aus.

### 8.6.2.n Mischkristalle von 4-[2-(Diiodphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid und 4-[2-(Iodidphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, 62n

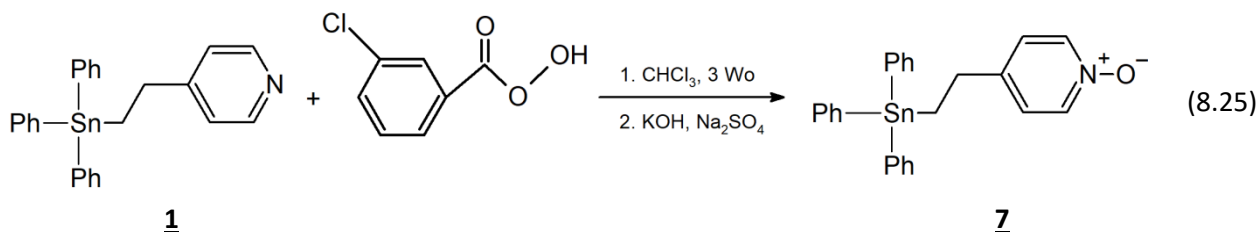
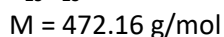
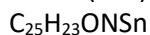
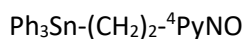
$[\text{I}_{2-x}\text{Ph}_{1+x}\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$

$\text{C}_{18.59}\text{H}_{18.66}\text{I}_{2.07}\text{NSn}$

$M = 637.20 \text{ g/mol}$

s. Kap. 8.6.1.n

### 8.7 Oxidationsprodukt: 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-N-oxid, 7

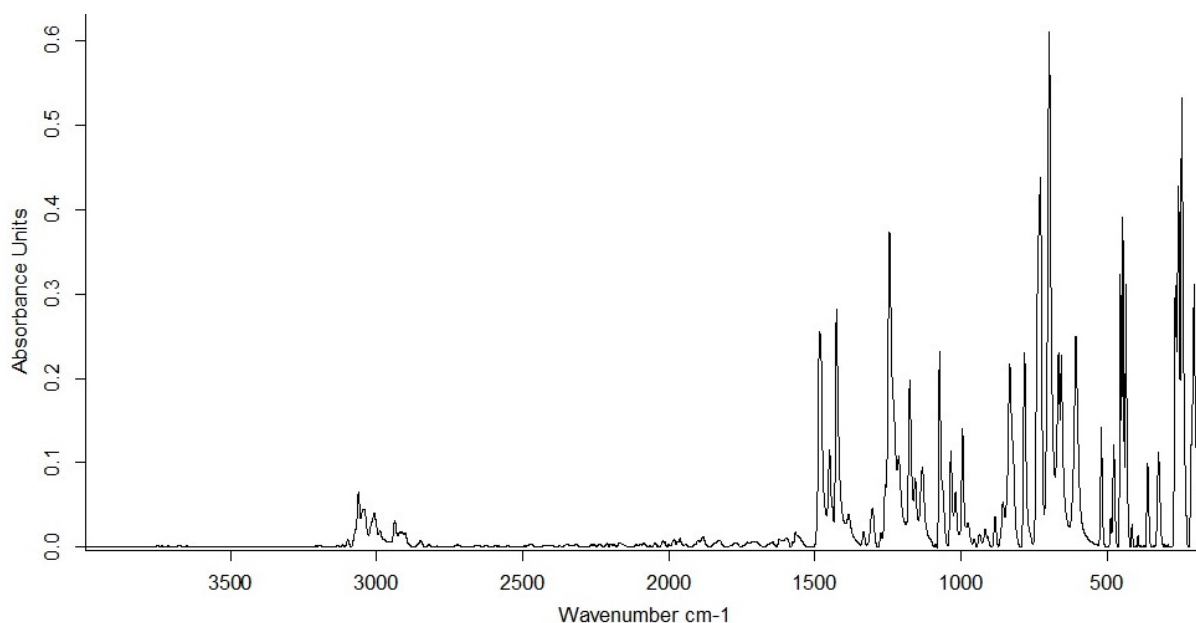


1.97 g 1 (= 4 mmol) werden mit 0.90 g meta-Chlorperbenzoesäure (77 % = 4 mmol) in 100 ml Chloroform zusammengegeben und für drei Wochen im Rundkolben unter Lichtausschluss stengelassen. Der Reaktionsansatz wird mit einer stöchiometrischen Menge 1-M-KOH-Lösung versetzt. Die organische Phase wird separiert und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt. Bei der Umkristallisation mit Tetrahydrofuran bilden sich transparente, wenige Millimeter große Plättchen mittlerer Dicke.

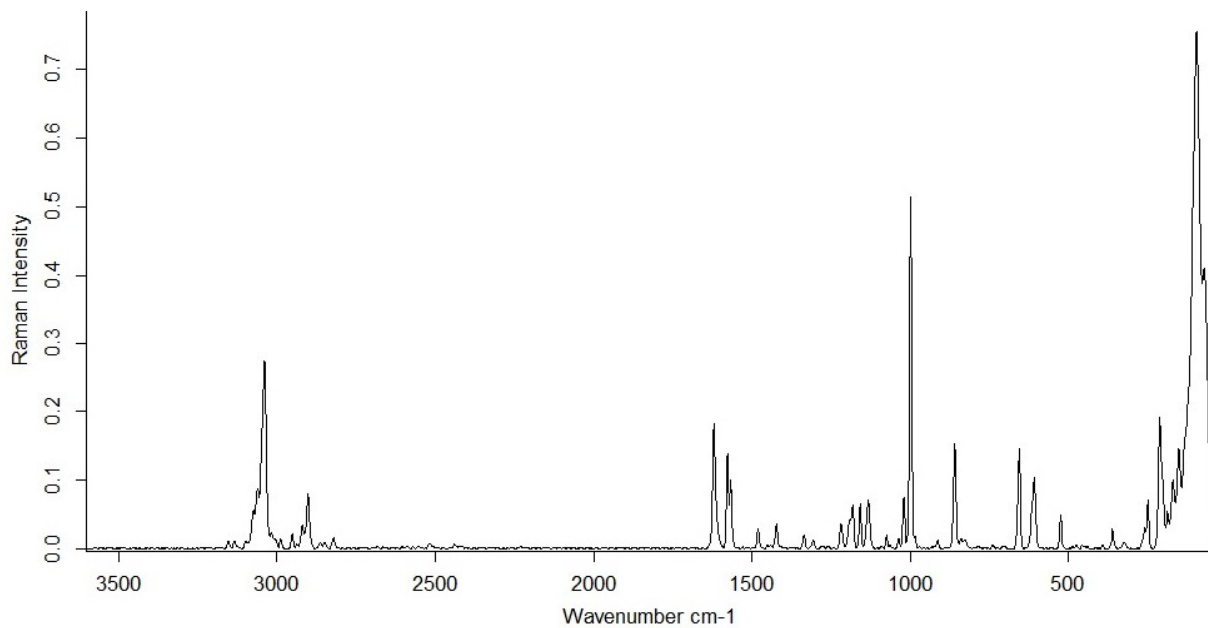
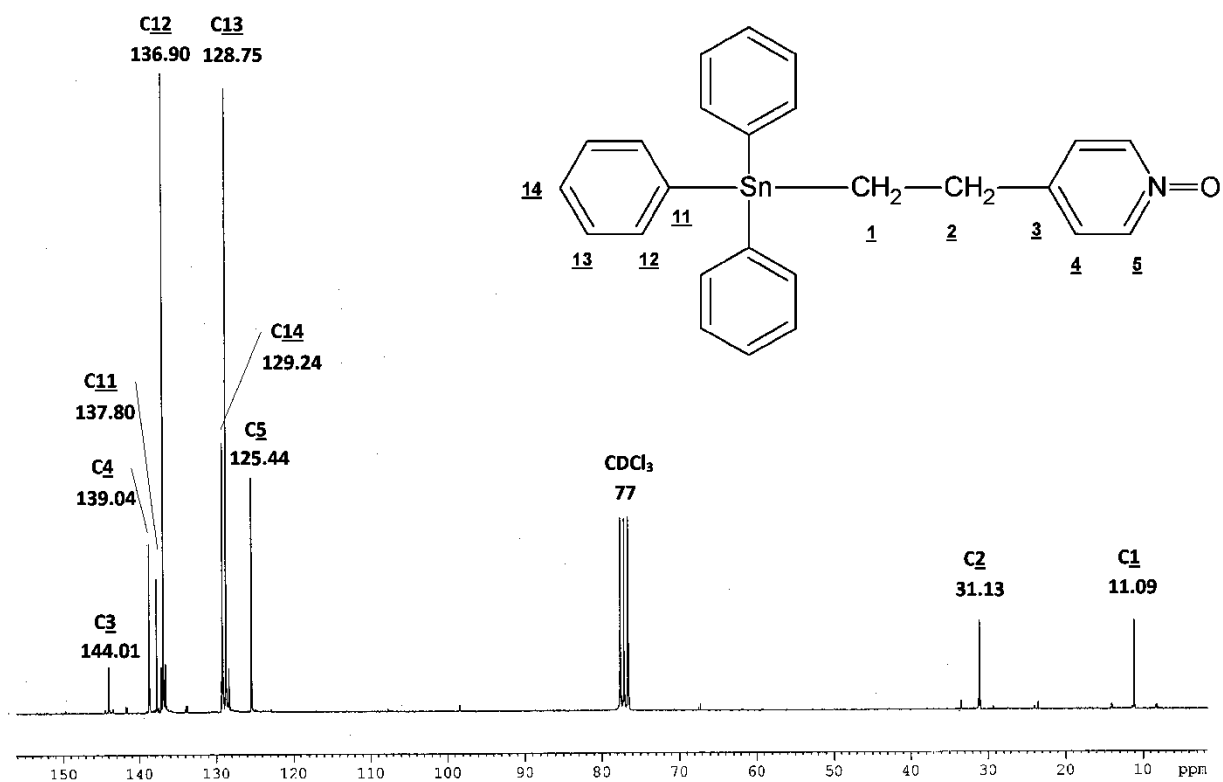
Elementaranalyse (gef./ber.): C (62.17 % / 63.59 %), H (4.63 % / 4.91 %), N (2.77 % / 2.97 %)

Ausbeute: 1.92 g (94.2 % d. Th.)

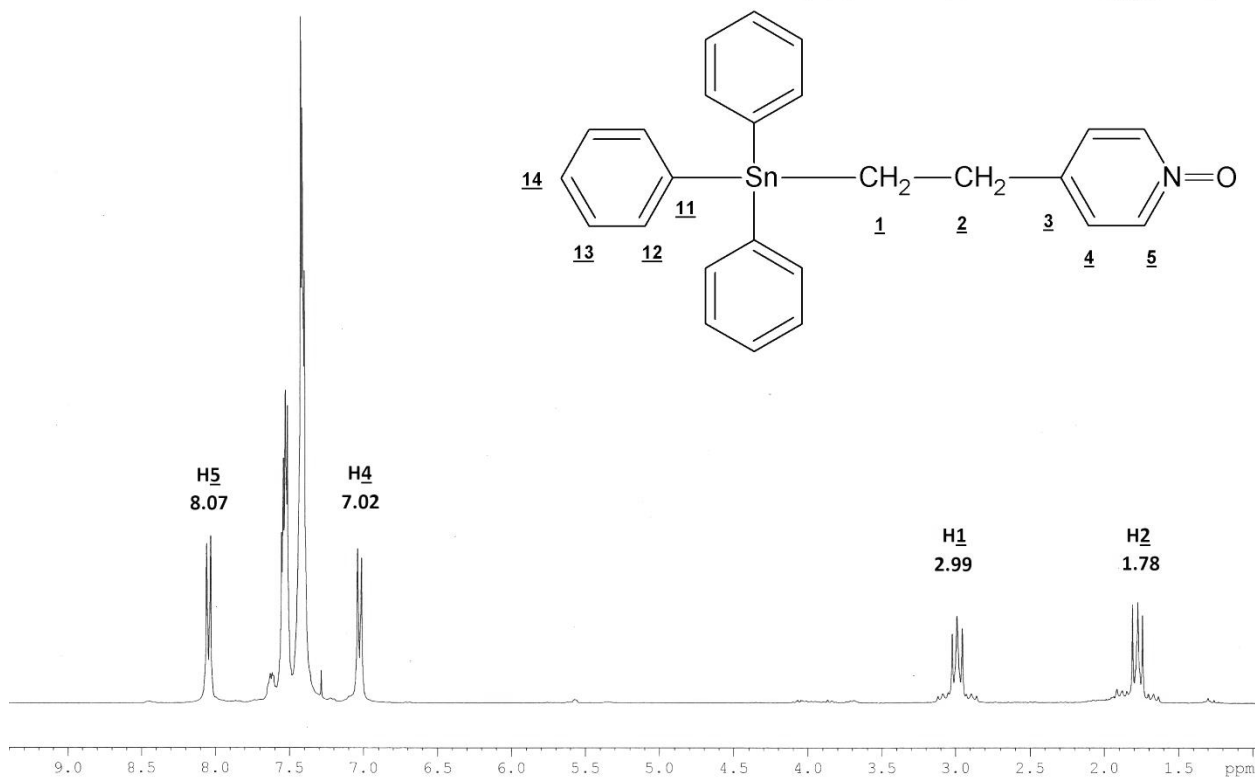
IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]:





Raman-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]: $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum:

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum:



## A. Strukturdaten

Die mittels Röntgenstrukturdiffraktometrie gewonnenen Messwerte der untersuchten Kristalle werden in diesem Kapitel angegeben. Zur Beschreibung der gemessenen Kristalle werden zunächst kurz die Kristallisationsbedingungen sowie der auf dem Diffraktometer gemessene Kristall abgebildet. Anfängliche Zellparameter wurden aus der Least-Squares-Verfeinerung der x,y,z-Positionen relativ starker Reflexe ( $I/\sigma(I) \approx 4$ ) mit drei Serien von zehn Bildern aus drei orthogonal orientierten Bereichen des reziproken Raumes mit der evaluate-Programmfunktion der APEX-Software errechnet. Die abschließenden Zellparameter wurden am Ende der Intensitätsmessung aus den x,y,z-Positionen von bis zu 10000 Einzelreflexen des Datensatzes berechnet. Die in der Einheitszelle enthaltenen Formeleinheiten Z werden in der Übersicht zu den Kristalldaten angegeben. Mit der allgemeinen Zähligkeit der jeweiligen Raumgruppe der Struktur ergibt sich die Information über die Anzahl der Moleküle in der asymmetrischen Einheit Z'.

In der jeweiligen Tabelle 1 befinden sich die kristallographischen Daten zu den einzelnen Verbindungen. Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

M	-	molare Masse
T	-	Messtemperatur
V	-	Volumen der Elementarzelle
Z	-	Formeleinheiten in der Einheitszelle
Z'	-	Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit
$d_{\text{calc}}$	-	berechnete Dichte
$\mu$	-	linearer Absorptionskoeffizient
F(000)	-	Anzahl der Elektronen in der Einheitszelle
Refl <sub>cell</sub>	-	Benutzte Reflexe zur Zellbestimmung
$\Theta_{\text{min}}/\Theta_{\text{max}}$	-	Winkel der zur Zellbestimmung benutzten Reflexe

Intensitätsdaten wurden mittels omega- und phi-Scans im Bereich bis  $2\Theta_{\text{max}} = 56^\circ$  und einer Scanbreite von  $0.5^\circ$  sowie Scangeschwindigkeiten im Bereich 3 - 20 Sekunden bei einem Detektorabstand von 40 mm gesammelt. Die genauen Scangeschwindigkeiten sind der Tabelle „Messgrößen der Datenreduktion“ der jeweilig ermittelten Strukturen zu entnehmen. Die Bestimmung und Wahl der Raumgruppe wird vor dieser jeweiligen Tabelle anhand der beobachteten Auslöschungsbedingungen erläutert.

Die Sammlungsstrategie wurde mit der Collect-Routine der APEX-Software [178] ermittelt, so dass eine mittlere Datenredundanz von zehn oder besser innerhalb von i.d.R. 24 Stunden erreicht wird. Informationen über die Kristallmosaizität wie auch über das Streuverhalten des Kristalls bei höheren  $\Theta$ -Werten wurden aus den Prescans abgeschätzt.

Integrierte Intensitäten wurden mit der Bruker SAINT-Software [179] als Bestandteil der APEX-Software-Suite mit einem narrow-frame-Algorithmus unter Berücksichtigung der räumlichen Auflösung der Frames, des Untergrundes, der Lorenz- und Polarisationskorrektur des Profils und der Fehleranalyse erhalten. Eine halbempirische Absorptionskorrektur, basierend auf äquivalenten Reflexen, wurde mit dem Programm SADABS [180] durchgeführt.

Details zur Datensammlung und den kristallographischen Daten sind in der Tabelle „Messgrößen der Datenreduktion“ der jeweiligen Struktur, mit  $R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - F_o^2(\text{Mittelwert})| / \sum F_o^2$ ,  $R_\sigma = \sum [\sigma/F_o^2] / [F_o^2]$ , aufgelistet. Mögliche Raumgruppen wurden anhand der systematischen Auslöschungsbedingungen und der E-Wert-Statistik eingeschränkt.

In der Übersicht zur Datenreduktion werden folgende Abkürzungen verwendet:

$V_{\text{mess}}$	-	Messgeschwindigkeit
-------------------	---	---------------------

t	-	Messzeit für ein Bild
Refl <sub>mess</sub>	-	Gemessene Reflexe
Refl <sub>num</sub>	-	Symmetrieunabhängige Reflexe
Refl <sub>beo</sub>	-	Beobachtete Reflexe
R <sub>int</sub>	-	interner Gütefaktor für die mehrfach gemessene Reflexe
R <sub>sigma</sub>	-	Gütefaktor für das Verhältnis I / $\sigma(I)$ gemittelt über alle Reflexe
$\tau_{\max/\min}$	-	maximale / minimale Transmission

Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (Patterson-Methode) und nachfolgenden Differenzfouriersynthesen gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in  $F^2$  verfeinert [181]. Die Daten zur Strukturverfeinerung (Tabelle „Daten zur Strukturverfeinerung“) werden mit diesen Abkürzungen angegeben:

Goof	-	Goodness-of-fit $F^2$
R( $l > 2\sigma$ )	-	Abschließender R-Wert (für $l > 2\sigma$ )
R <sub>all</sub>	-	Abschließender R-Wert (für alle Daten)
$\epsilon$	-	Extinktionskoeffizient

Die Lage der über eine Differenz-Fouriersynthese eindeutig identifizierten Wasserstoffatome einer Verbindung wird über eine festgelegte Bindungslänge zum entsprechend gebundenen Atom verfeinert. Hierfür sind die Wasserstoffatomabstände in den jeweils angegebenen Baugruppen festgelegt: 0.980 Å (-CH<sub>3</sub>), 0.990 Å (-CH<sub>2</sub>-), 1.000 Å (-CH=), 0.950 Å (H<sub>arom.</sub>), 0.983 Å (-OH) und 0.880 Å (N-H). Innerhalb von Wassermolekülen beträgt der festgelegte H-H-Abstand 1.523 Å, so dass sich ein H-O-H-Winkel von 104.98° ergibt.

Durch ein Kugel-Stab-Modell wird die asymmetrische Einheit der Struktur im entsprechenden Abschnitt nach der jeweiligen Tabelle „Daten zur Strukturverfeinerung“ dargestellt. Im Falle einer Fehlordnung werden beide Varianten der asymmetrischen Einheit dargestellt, die Besetzungsfaktoren angegeben und deren Modellierung beschrieben.

Abbildungen zu Strukturen aus der Röntgenstrukturanalyse werden üblicherweise mit DIAMOND [182] bzw. Mercury [183] dargestellt und teilweise mit dem Programm POV-Ray [184] verfeinert. In den Kugel-Stab-Modellen werden alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome als thermische Schwingungsellipsoide mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt, sofern nichts anderes angegeben wird. Die Wasserstoffatome werden als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt.

Zur Darstellung der Atome wird folgende Farbcodierung verwendet:

**Tab. A.1:** Farbcodierung zur Darstellung verschiedener Atomsorten im Programm DIAMOND [182]

Element	Farbe	RGB	Element	Farbe	RGB
<b>C</b>	grau - 80 %	51 : 51 : 51	<b>Cl</b>	hell grün	0 : 255 : 0
<b>O</b>	rot	255 : 0 : 0	<b>Br</b>	braun	153 : 51 : 0
<b>N</b>	blau	0 : 0 : 255	<b>I</b>	hell orange	255 : 153 : 0
<b>H</b>	grau - 25 %	192 : 192 : 192	<b>Co</b>	türkis	0 : 255 : 255
<b>Sn</b>	lila	153 : 51 : 102	<b>Ni</b>	violett-rose	204 : 153 : 255

Die tabellarisch aufgeführten Messdaten (Tabellen „Atomkoordinaten und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren“ und „Anisotrope Auslenkungsfaktoren“) enthalten die Koordinaten und Temperaturfaktoren der Atome der asymmetrischen Einheit sowie die Bindungsabstände und -winkel (Tabelle „Bindungslängen und -winkel“). Die Bezeichnungen der Atome entsprechen denen in der Abbildung zur asymmetrischen Einheit. Der in der Tabelle zu den Atomkoordinaten der Atome angegebene äquivalent-isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors. Auswertungstabellen mit berechneten Mittelwerten bestimmter Strukturaspekte werden bei entsprechenden Strukturen angehängt.

### A.1. 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

#### A.1.a $\alpha$ -4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, $\alpha\text{-Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , **1a**

Transparente bis leicht milchige, millimeterlange, breitere Plättchen bilden sich neben transparenten Nadeln beim Verdampfen einer Lösung aus 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin mit 60 % Ethylacetat und 40 % Hexan aber auch anderer Lösungsmittel.



**Tab. A.2:** Kristalldaten von  $\alpha\text{-Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

Empirische Formel	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NSn}$
M [g/mol]	456.13
T [K]	100(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ (Nr. 19)
Gitterkonstanten und -winkel	$a = 6.5562(2) \text{ \AA}$ $b = 11.8692(5) \text{ \AA}$ $c = 26.5583(8) \text{ \AA}$
$V [\text{\AA}^3]$	2066.7(1)
Z, Z'	4, 1
$d_{\text{calc}} [\text{mg}/\text{m}^3]$	1.466
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	1.245
F (000)	920
Refl <sub>cell</sub>	9706
$\Theta_{\text{min}} / \Theta_{\text{max}}$	$2.30^\circ / 25.63^\circ$

$h00$  ist nur vorhanden für  $h = 2n$ ,  $0k0$  nur für  $k = 2n$  und  $00l$  nur für  $l = 2n$ , was eindeutig zur azentrischen, chiralen Raumgruppe  $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$  führt.

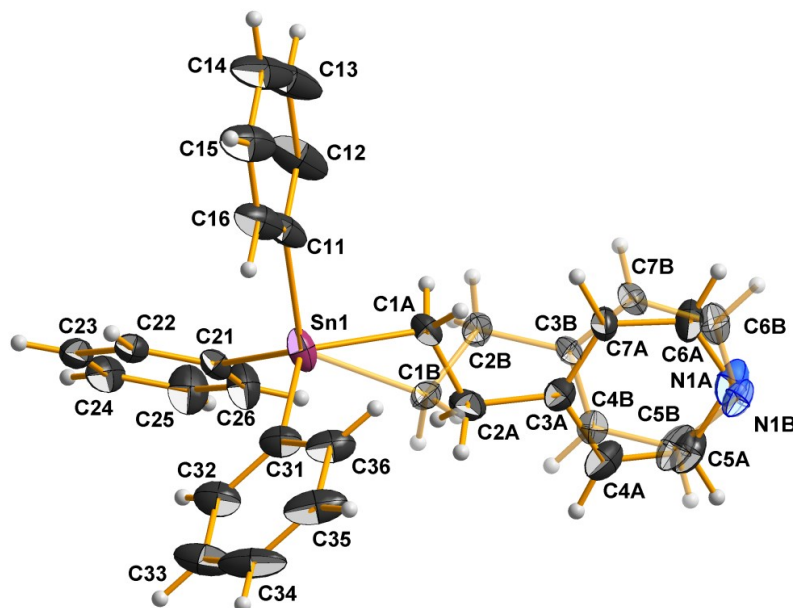
Da die Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten azentrischen Raumgruppe vier beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

**Tab. A.3:** Messgrößen der Datenreduktion von  $\alpha\text{-Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

Kristallform	Farbloses Plättchen
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	$0.231 \times 0.143 \times 0.122$
$\Theta$ -Bereich Datensammlung	$2.870^\circ - 27.997^\circ$
Messbereich Indizes $h / k / l$	$[-8; 8] / [-15; 15] / [-35; 35]$
$v_{\text{mess}} [\text{s}/\text{Bildfeld}] / \text{Bildfelder} / t [\text{h}]$	$5 / 4285 / 5.95$
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	$93949 / 4993 / 4727$
$R_{\text{int}} / R_{\text{sigma}}$	$0.0506 / 0.0173$
Vollständigkeit	99.9 %
$\tau_{\text{min/max}}$	$0.762 / 0.863$

**Tab. A.4:** Daten zur Strukturverfeinerung von  $\alpha$ -Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Daten / Restraints / Parameter	4993 / 19 / 322
Goof	1.081
R( $l > 2\sigma$ )	0.0258 / 0.0453
R <sub>all</sub>	0.0288 / 0.0465
p / q	0.0000 / 2.1313
Flack-Parameter	-0.026(8)
$\Delta e_{\max} / \Delta e_{\min}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.727 / -0.992

**Asymmetrische Einheit**

Der Ethylenpyridinrest weist eine Fehlordnung auf, so dass für die Atome C1 bis C7 und dem Stickstoffatom N1 zwei Positionen angegeben sind (vgl. Tab. A.5). Die fehlgeordneten Kohlenstoffatome der Ethylenbrücke sowie die Atome des Pyridinrings wurden in der Verfeinerung mit gleichen anisotropen Auslenkungsfaktoren berücksichtigt. Der Besetzungsfaktor für Variante A wurde mit 63.96 % ermittelt, der für Variante B beträgt entsprechend 36.04 %.

**Tab. A.5:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\alpha$ -Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	7285 (1)	5061 (1)	3593 (1)	33 (1)
C (11)	9136 (7)	6539 (3)	3675 (2)	42 (1)
C (12)	10375 (9)	6675 (4)	4096 (2)	64 (2)
C (13)	11576 (9)	7616 (4)	4156 (2)	80 (2)
C (14)	11579 (9)	8459 (4)	3793 (2)	71 (2)
C (15)	10352 (8)	8336 (4)	3373 (2)	57 (1)
C (16)	9145 (7)	7385 (3)	3314 (2)	46 (1)
C (21)	9223 (6)	3610 (3)	3541 (1)	25 (1)
C (22)	10846 (5)	3578 (3)	3209 (1)	27 (1)
C (23)	12171 (6)	2661 (3)	3196 (1)	32 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (24)	11883 (6)	1769 (3)	3524 (2)	39 (1)
C (25)	10294 (8)	1785 (3)	3859 (2)	47 (1)
C (26)	8941 (7)	2697 (3)	3867 (2)	41 (1)
C (31)	5523 (6)	5239 (3)	2924 (1)	34 (1)
C (32)	5744 (7)	4483 (3)	2531 (2)	42 (1)
C (33)	4587 (9)	4592 (4)	2096 (2)	58 (1)
C (34)	3212 (9)	5450 (4)	2047 (2)	62 (2)
C (35)	2962 (8)	6208 (3)	2431 (2)	56 (1)
C (36)	4098 (6)	6105 (3)	2873 (2)	41 (1)
C (1A)	5753 (8)	5193 (5)	4302 (2)	28 (1)
C (2A)	4098 (9)	4329 (5)	4384 (2)	36 (2)
C (3A)	2823 (10)	4502 (5)	4859 (2)	29 (1)
C (4A)	1241 (14)	3759 (7)	4968 (4)	39 (2)
C (5A)	41 (18)	3945 (10)	5390 (6)	41 (3)
N (1A)	287 (10)	4815 (7)	5708 (2)	41 (2)
C (6A)	1778 (13)	5528 (7)	5593 (3)	41 (2)
C (7A)	3076 (10)	5394 (6)	5183 (3)	32 (2)
C (1B)	4710 (14)	4662 (9)	4114 (3)	28 (2)
C (2B)	5191 (10)	4897 (11)	4660 (3)	40 (3)
C (3B)	3338 (13)	4928 (9)	5008 (3)	28 (3)
C (4B)	1920 (20)	4055 (10)	4993 (5)	33 (4)
C (5B)	190 (30)	4116 (17)	5292 (10)	47 (7)
N (1B)	-244 (13)	4983 (11)	5599 (4)	34 (3)
C (6B)	1160 (20)	5786 (12)	5625 (5)	47 (5)
C (7B)	2922 (18)	5802 (10)	5332 (5)	38 (3)

**Tab. A.6:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\alpha\text{-Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	45 (1)	30 (1)	23 (1)	3 (1)	4 (1)	17 (1)
C (11)	55 (3)	30 (2)	41 (3)	-14 (2)	-21 (2)	19 (2)
C (12)	87 (4)	43 (3)	61 (3)	-18 (2)	-46 (3)	36 (3)
C (13)	95 (4)	51 (3)	95 (4)	-36 (3)	-69 (4)	35 (3)
C (14)	63 (3)	33 (2)	117 (5)	-33 (3)	-45 (3)	20 (2)
C (15)	60 (3)	28 (2)	84 (4)	-10 (2)	-29 (3)	12 (2)
C (16)	54 (3)	31 (2)	53 (3)	-9 (2)	-26 (2)	16 (2)
C (21)	32 (2)	23 (2)	21 (2)	-1 (1)	-4 (2)	5 (1)
C (22)	29 (2)	24 (2)	27 (2)	0 (1)	-5 (1)	1 (1)
C (23)	29 (2)	30 (2)	38 (2)	-8 (1)	-4 (2)	2 (2)
C (24)	39 (2)	21 (2)	57 (3)	-7 (2)	-5 (2)	11 (1)
C (25)	58 (3)	25 (2)	57 (3)	13 (2)	10 (2)	12 (2)
C (26)	52 (3)	31 (2)	39 (2)	7 (2)	12 (2)	11 (2)
C (31)	39 (2)	24 (2)	38 (2)	6 (2)	-9 (2)	-4 (2)
C (32)	54 (3)	26 (2)	45 (2)	6 (2)	-10 (2)	-3 (2)
C (33)	88 (4)	38 (2)	48 (3)	4 (2)	-25 (3)	-23 (3)
C (34)	81 (4)	44 (2)	63 (3)	21 (2)	-46 (3)	-28 (3)
C (35)	58 (3)	26 (2)	83 (3)	24 (2)	-35 (3)	-11 (2)
C (36)	44 (2)	22 (2)	59 (3)	8 (2)	-18 (2)	-2 (2)
C (1A)	38 (3)	26 (3)	21 (3)	-4 (2)	0 (2)	1 (3)
C (2A)	40 (4)	27 (3)	40 (4)	-9 (3)	-2 (3)	-2 (3)
C (3A)	26 (4)	27 (3)	33 (4)	3 (3)	-1 (3)	3 (3)
C (4A)	29 (5)	30 (4)	58 (5)	9 (4)	2 (4)	2 (4)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (5A)	32 (5)	29 (5)	62 (7)	13 (6)	12 (4)	2 (3)
N (1A)	32 (4)	33 (4)	57 (4)	12 (3)	10 (3)	10 (3)
C (6A)	39 (5)	35 (4)	50 (5)	-3 (3)	21 (4)	1 (4)
C (7A)	31 (4)	33 (5)	31 (5)	-5 (3)	11 (3)	-2 (3)
C (1B)	23 (5)	33 (6)	28 (5)	2 (4)	0 (4)	-5 (4)
C (2B)	22 (4)	69 (8)	30 (5)	-12 (7)	-2 (4)	4 (7)
C (3B)	29 (6)	39 (9)	15 (6)	-6 (5)	0 (4)	-1 (7)
C (4B)	29 (10)	36 (9)	36 (7)	-5 (6)	3 (7)	0 (6)
C (5B)	39 (10)	38 (11)	64 (14)	21 (10)	13 (9)	-6 (7)
N (1B)	22 (5)	36 (7)	44 (6)	5 (6)	5 (4)	5 (6)
C (6B)	42 (10)	46 (9)	54 (10)	-16 (7)	14 (7)	5 (8)
C (7B)	43 (8)	43 (8)	29 (7)	-15 (6)	10 (6)	-8 (7)

**Tab. A.7:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung  $\alpha$ -Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn (1) -C (1A)	2.161 (4)	C (1A) -Sn (1) -C (11)	96.4 (2)
Sn (1) -C (1B)	2.161 (4)	C (1A) -Sn (1) -C (21)	113.2 (2)
Sn (1) -C (11)	2.146 (5)	C (1A) -Sn (1) -C (31)	118.4 (2)
Sn (1) -C (21)	2.144 (3)	C (11) -Sn (1) -C (1B)	121.8 (3)
Sn (1) -C (31)	2.126 (4)	C (21) -Sn (1) -C (1B)	108.6 (3)
		C (31) -Sn (1) -C (1B)	98.1 (2)
		C (21) -Sn (1) -C (11)	109.2 (1)
		C (31) -Sn (1) -C (11)	108.1 (2)
		C (31) -Sn (1) -C (21)	110.3 (2)
C (11) -C (16)	1.388 (6)	C (16) -C (11) -C (12)	118.1 (5)
C (11) -C (12)	1.393 (6)	C (13) -C (12) -C (11)	121.3 (5)
C (12) -C (13)	1.376 (8)	C (12) -C (13) -C (14)	120.3 (5)
C (13) -C (14)	1.389 (8)	C (15) -C (14) -C (13)	118.9 (5)
C (14) -C (15)	1.382 (7)	C (14) -C (15) -C (16)	120.7 (5)
C (15) -C (16)	1.387 (6)	C (15) -C (16) -C (11)	120.7 (4)
		C (16) -C (11) -Sn (1)	121.5 (3)
		C (12) -C (11) -Sn (1)	120.4 (4)
C (21) -C (22)	1.384 (5)	C (22) -C (21) -C (26)	118.4 (3)
C (21) -C (26)	1.398 (5)	C (21) -C (22) -C (23)	121.1 (3)
C (22) -C (23)	1.394 (5)	C (24) -C (23) -C (22)	119.7 (4)
C (23) -C (24)	1.386 (5)	C (25) -C (24) -C (23)	120.2 (3)
C (24) -C (25)	1.370 (6)	C (24) -C (25) -C (26)	120.1 (4)
C (25) -C (26)	1.400 (5)	C (21) -C (26) -C (25)	120.5 (4)
		C (22) -C (21) -Sn (1)	121.2 (2)
		C (26) -C (21) -Sn (1)	120.3 (3)
C (31) -C (32)	1.386 (5)	C (32) -C (31) -C (36)	118.2 (4)
C (31) -C (36)	1.397 (5)	C (31) -C (32) -C (33)	120.6 (3)
C (32) -C (33)	1.391 (6)	C (34) -C (33) -C (32)	120.6 (5)
C (33) -C (34)	1.366 (7)	C (33) -C (34) -C (35)	119.9 (4)
C (34) -C (35)	1.370 (7)	C (34) -C (35) -C (36)	120.3 (4)
C (35) -C (36)	1.394 (6)	C (35) -C (36) -C (31)	120.4 (4)
		C (32) -C (31) -Sn (1)	120.6 (3)
		C (36) -C (31) -Sn (1)	121.3 (3)

Fortsetzung folgt...



Fortsetzung...

C (2A) -C (3A)	1.536 (7)	C (1A) -C (2A) -C (3A)	115.4 (4)
C (3A) -C (7A)	1.377 (9)	C (7A) -C (3A) -C (4A)	116.8 (5)
C (3A) -C (4A)	1.384 (9)	C (4A) -C (3A) -C (2A)	122.0 (5)
C (4A) -C (5A)	1.38 (1)	C (7A) -C (3A) -C (2A)	121.1 (6)
C (5A) -N (1A)	1.343 (8)	C (5A) -C (4A) -C (3A)	119.8 (6)
N (1A) -C (6A)	1.331 (7)	N (1A) -C (5A) -C (4A)	124.4 (7)
C (6A) -C (7A)	1.403 (9)	C (6A) -N (1A) -C (5A)	115.7 (6)
		N (1A) -C (6A) -C (7A)	123.5 (6)
		C (3A) -C (7A) -C (6A)	119.8 (6)
C (1B) -C (2B)	1.505 (6)	C (2B) -C (1B) -Sn (1)	116.9 (5)
C (2B) -C (3B)	1.535 (7)	C (1B) -C (2B) -C (3B)	115.5 (4)
C (3B) -C (7B)	1.377 (8)	C (7B) -C (3B) -C (4B)	116.8 (5)
C (3B) -C (4B)	1.384 (9)	C (7B) -C (3B) -C (2B)	121.1 (5)
C (4B) -C (5B)	1.38 (1)	C (4B) -C (3B) -C (2B)	122.1 (6)
C (5B) -N (1B)	1.343 (8)	C (5B) -C (4B) -C (3B)	119.8 (6)
N (1B) -C (6B)	1.331 (7)	N (1B) -C (5B) -C (4B)	124.3 (7)
C (6B) -C (7B)	1.403 (9)	C (6B) -N (1B) -C (5B)	115.7 (6)
		N (1B) -C (6B) -C (7B)	123.5 (6)
		C (3B) -C (7B) -C (6B)	119.7 (6)

**Tab. A.8:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung  $\alpha$ -Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

<i>Bindungslängen</i>				
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	<b>MW</b>
d(Cn1-Cn2)	1.393	1.384	1.386	
d(Cn1-Cn6)	1.388	1.398	1.397	
<b>MW</b>	<b>1.391 (3)</b>	<b>1.391 (7)</b>	<b>1.392 (6)</b>	<b>1.391 (5)</b>
d(Cn2-Cn3)	1.376	1.394	1.391	
d(Cn5-Cn6)	1.387	1.400	1.394	
<b>MW</b>	<b>1.382 (6)</b>	<b>1.397 (3)</b>	<b>1.393 (1)</b>	<b>1.390 (7)</b>
d(Cn3-Cn4)	1.389	1.386	1.366	
d(Cn4-Cn5)	1.382	1.370	1.370	
<b>MW</b>	<b>1.386 (4)</b>	<b>1.378 (8)</b>	<b>1.368 (2)</b>	<b>1.377 (9)</b> <b>1.385(10)</b>
<i>Bindungswinkel</i>				
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	<b>MW</b>
∠(Sn1-Cn1-Cn2)	120.4	121.2	120.5	
∠(Sn1-Cn1-Cn6)	121.5	120.3	121.2	
<b>MW</b>	<b>121.0 (5)</b>	<b>120.8 (5)</b>	<b>120.9 (4)</b>	<b>120.9 (5)</b>
∠(Cn2-Cn1-Cn6)	118.1	118.4	118.3	<b>118.2 (2)</b>
∠(Cn1-Cn2-Cn3)	121.3	121.1	120.6	
∠(Cn1-Cn6-Cn5)	120.7	120.5	120.4	
<b>MW</b>	<b>121.0 (3)</b>	<b>120.8 (3)</b>	<b>120.5 (1)</b>	<b>120.8 (3)</b>

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

↔(Cn2-Cn3-Cn4)	120.3	119.7	120.6	
↔(Cn4-Cn5-Cn6)	120.7	120.1	120.3	
<b>MW</b>	<b>120.5 (2)</b>	<b>119.9 (2)</b>	<b>120.5 (1)</b>	<b>120.3 (3)</b>
↔(Cn3-Cn4-Cn5)	118.9	120.2	119.7	<b>119.7 (6)</b>

---

**A.1.b  $\beta$ -4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin,  $\beta$ -Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py, **1b****

Transparente Nadeln neben leicht milchig-trüben Plättchen beim Verdampfen einer Lösung von **1** in 60 % Ethylacetat und 40 % Hexan.

**Tab. A.9:** Kristalldaten von  $\beta$ -Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Empirische Formel	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> NSn	
M [g/mol]	456.13	
T [K]	296(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 7.0109(2) Å	$\alpha$ = 102.278(2)°
	b = 10.0770(3) Å	$\beta$ = 91.121(2)°
	c = 16.1565(5) Å	$\gamma$ = 103.835(2)°
V [Å <sup>3</sup> ]	1079.99(6)	
Z, Z'	2, 1	
d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1.403	
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.191	
F (000)	460	
Refl <sub>cell</sub>	9798	
$\Theta_{\min} / \Theta_{\max}$	2.24° / 28.04°	

Von denen im triklinen Kristallsystem möglichen Raumgruppen P1 und P $\bar{1}$  wurde letztere durch das Strukturmotiv bestätigt.

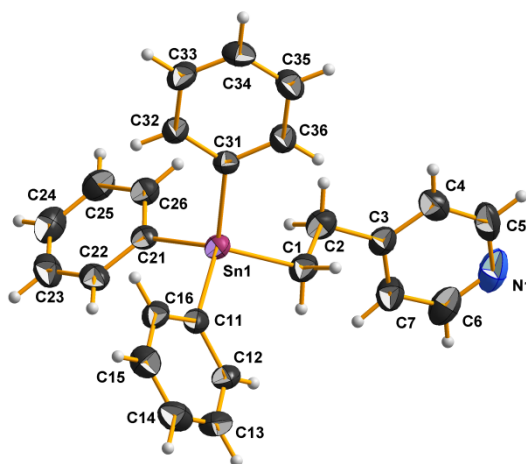
Da die Elementarzelle zwei Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe zwei beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

**Tab. A.10:** Messgrößen der Datenreduktion von  $\beta$ -Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Kristallform	Farblose Nadel
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.494 x 0.318 x 0.168
$\Theta$ -Bereich Datensammlung	2.734° - 27.999°
Messbereich Indizes h / k / l	[-9; 9] / [-13; 13] / [-21; 21]
v <sub>mess</sub> [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	5 / 9275 / 12.88
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	107724 / 5211 / 4739
R <sub>int</sub> / R <sub>sigma</sub>	0.0294 / 0.0094
Vollständigkeit	99.9 %
$\tau_{\min/\max}$	0.513 / 0.873

**Tab. A.11:** Daten zur Strukturverfeinerung von  $\beta$ -Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Daten / Restraints / Parameter	5211 / 0 / 249
Goof	1.095
R( $l > 2\sigma$ )	0.0263 / 0.0630
R <sub>all</sub>	0.0305 / 0.0666
p / q	0.0254 / 0.6201
$\Delta e_{\max} / \Delta e_{\min}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.308 / -0.793

**Tab. A.12:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\beta$ -Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	6248 (1)	7248 (1)	2757 (1)	54 (1)
C (1)	8015 (4)	7083 (3)	1684 (2)	67 (1)
C (2)	9971 (4)	8130 (3)	1822 (2)	70 (1)
C (3)	11169 (4)	7983 (3)	1045 (2)	63 (1)
C (4)	11597 (5)	8989 (4)	575 (2)	84 (1)
C (5)	12768 (6)	8799 (5)	-103 (2)	102 (1)
N (1)	13501 (5)	7716 (5)	-340 (2)	110 (1)
C (6)	13020 (5)	6731 (5)	86 (2)	97 (1)
C (7)	11853 (5)	6801 (4)	767 (2)	81 (1)
C (11)	3712 (4)	5516 (2)	2468 (1)	53 (1)
C (12)	1997 (4)	5522 (3)	2882 (2)	64 (1)
C (13)	341 (4)	4430 (3)	2653 (2)	78 (1)
C (14)	355 (5)	3312 (3)	2001 (2)	86 (1)
C (15)	2032 (6)	3279 (3)	1584 (2)	86 (1)
C (16)	3705 (5)	4363 (3)	1816 (2)	68 (1)
C (21)	5427 (3)	9198 (2)	2961 (1)	50 (1)
C (22)	4706 (4)	9742 (3)	3718 (2)	62 (1)
C (23)	4134 (5)	10988 (3)	3835 (2)	75 (1)
C (24)	4295 (5)	11719 (3)	3203 (2)	76 (1)
C (25)	5024 (5)	11205 (3)	2450 (2)	76 (1)
C (26)	5579 (4)	9957 (3)	2334 (2)	65 (1)
C (31)	7774 (3)	7164 (2)	3898 (2)	54 (1)
C (32)	7135 (4)	6077 (3)	4310 (2)	68 (1)
C (33)	8149 (6)	6032 (4)	5044 (2)	85 (1)
C (34)	9802 (6)	7061 (4)	5369 (2)	89 (1)
C (35)	10451 (5)	8141 (4)	4975 (2)	83 (1)
C (36)	9444 (4)	8188 (3)	4247 (2)	67 (1)

**Tab. A.13:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\beta\text{-Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	60(1)	52(1)	52(1)	11(1)	13(1)	21(1)
C(1)	66(2)	70(2)	62(2)	6(1)	14(1)	19(1)
C(2)	70(2)	73(2)	63(2)	2(1)	8(1)	19(1)
C(3)	52(1)	74(2)	58(1)	15(1)	5(1)	10(1)
C(4)	81(2)	81(2)	88(2)	32(2)	6(2)	6(2)
C(5)	90(2)	125(3)	81(2)	48(2)	9(2)	-14(2)
N(1)	85(2)	159(3)	76(2)	24(2)	26(2)	14(2)
C(6)	85(2)	131(3)	76(2)	8(2)	17(2)	44(2)
C(7)	85(2)	97(2)	71(2)	23(2)	19(2)	40(2)
C(11)	64(1)	48(1)	51(1)	12(1)	5(1)	20(1)
C(12)	70(2)	65(2)	60(1)	12(1)	9(1)	26(1)
C(13)	64(2)	85(2)	89(2)	28(2)	10(1)	19(1)
C(14)	79(2)	71(2)	100(2)	20(2)	-10(2)	0(2)
C(15)	111(3)	53(2)	82(2)	-2(1)	-1(2)	13(2)
C(16)	84(2)	54(1)	68(2)	8(1)	16(1)	26(1)
C(21)	49(1)	49(1)	53(1)	11(1)	6(1)	13(1)
C(22)	74(2)	60(1)	56(1)	14(1)	11(1)	23(1)
C(23)	90(2)	69(2)	69(2)	3(1)	15(2)	35(2)
C(24)	82(2)	54(1)	96(2)	16(1)	8(2)	28(1)
C(25)	86(2)	69(2)	88(2)	37(2)	17(2)	29(2)
C(26)	72(2)	70(2)	63(2)	24(1)	19(1)	27(1)
C(31)	58(1)	52(1)	57(1)	10(1)	12(1)	24(1)
C(32)	72(2)	60(1)	78(2)	22(1)	14(1)	24(1)
C(33)	107(3)	88(2)	84(2)	42(2)	20(2)	47(2)
C(34)	96(2)	115(3)	71(2)	22(2)	-1(2)	55(2)
C(35)	71(2)	96(2)	77(2)	4(2)	-5(2)	23(2)
C(36)	70(2)	64(2)	67(2)	11(1)	7(1)	17(1)

**Tab. A.14:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für die Verbindung  $\beta\text{-Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn(1)-C(1)	2.150(3)	C(21)-Sn(1)-C(11)	111.03(8)
Sn(1)-C(11)	2.136(2)	C(31)-Sn(1)-C(11)	108.57(9)
Sn(1)-C(21)	2.140(2)	C(31)-Sn(1)-C(21)	108.34(8)
Sn(1)-C(31)	2.141(2)	C(31)-Sn(1)-C(1)	112.5(1)
		C(21)-Sn(1)-C(1)	109.1(1)
		C(11)-Sn(1)-C(1)	107.3(1)
C(1)-C(2)	1.497(4)	C(1)-C(2)-C(3)	112.5(2)
C(2)-C(3)	1.524(4)	C(4)-C(3)-C(7)	116.3(3)
C(3)-C(4)	1.374(4)	C(4)-C(3)-C(2)	122.6(3)
C(4)-C(5)	1.390(5)	C(7)-C(3)-C(2)	121.1(3)
C(5)-N(1)	1.303(5)	C(3)-C(4)-C(5)	118.9(4)
N(1)-C(6)	1.309(5)	N(1)-C(5)-C(4)	124.8(4)
C(6)-C(7)	1.384(5)	C(6)-N(1)-C(5)	116.1(3)
C(7)-C(3)	1.380(4)	N(1)-C(6)-C(7)	124.1(4)
		C(6)-C(7)-C(3)	119.6(3)
		C(2)-C(1)-Sn(1)	114.2(2)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (11) -C (16)	1.392 (3)	C (16) -C (11) -C (12)	117.7 (2)
C (11) -C (12)	1.389 (3)	C (13) -C (12) -C (11)	121.2 (3)
C (12) -C (13)	1.377 (4)	C (14) -C (13) -C (12)	120.2 (3)
C (13) -C (14)	1.371 (5)	C (13) -C (14) -C (15)	119.7 (3)
C (14) -C (15)	1.369 (5)	C (14) -C (15) -C (16)	120.5 (3)
C (15) -C (16)	1.381 (4)	C (15) -C (16) -C (11)	120.7 (3)
		Sn (1) -C (11) -C (12)	122.1 (2)
		C (16) -C (11) -Sn (1)	120.1 (2)
C (21) -C (26)	1.385 (3)	C (26) -C (21) -C (22)	117.6 (2)
C (21) -C (22)	1.387 (3)	C (21) -C (22) -C (23)	121.0 (2)
C (22) -C (23)	1.384 (4)	C (22) -C (23) -C (24)	120.3 (3)
C (23) -C (24)	1.372 (4)	C (23) -C (24) -C (25)	119.6 (3)
C (24) -C (25)	1.376 (4)	C (24) -C (25) -C (26)	119.9 (3)
C (25) -C (26)	1.380 (4)	C (21) -C (26) -C (25)	121.6 (3)
		Sn (1) -C (21) -C (22)	121.5 (2)
		C (26) -C (21) -Sn (1)	120.9 (2)
C (31) -C (36)	1.379 (6)	C (36) -C (31) -C (32)	117.6 (2)
C (31) -C (32)	1.388 (3)	C (31) -C (32) -C (33)	120.8 (3)
C (32) -C (33)	1.387 (4)	C (32) -C (33) -C (34)	120.0 (3)
C (33) -C (34)	1.365 (5)	C (33) -C (34) -C (35)	120.1 (3)
C (34) -C (35)	1.367 (5)	C (34) -C (35) -C (36)	120.0 (3)
C (35) -C (36)	1.375 (4)	C (35) -C (36) -C (31)	121.5 (3)
		Sn (1) -C (31) -C (32)	121.5 (2)
		C (36) -C (31) -Sn (1)	120.9 (2)

**Tab. A.15:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung  $\beta$ -Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Bindungslängen				MW
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	
d(Cn1-Cn2)	1.389	1.387	1.388	
d(Cn1-Cn6)	1.392	1.385	1.379	
<b>MW</b>	<b>1.391 (1)</b>	<b>1.386 (1)</b>	<b>1.384 (4)</b>	<b>1.387 (4)</b>
d(Cn2-Cn3)	1.377	1.384	1.387	
d(Cn5-Cn6)	1.381	1.380	1.375	
<b>MW</b>	<b>1.379 (2)</b>	<b>1.382 (2)</b>	<b>1.381 (6)</b>	<b>1.381 (4)</b>
d(Cn3-Cn4)	1.371	1.372	1.365	
d(Cn4-Cn5)	1.369	1.376	1.367	
<b>MW</b>	<b>1.370 (1)</b>	<b>1.374 (2)</b>	<b>1.366 (1)</b>	<b>1.370 (4)</b> <b>1.377 (8)</b>
d(Sn-Cn1)	2.136	2.140	2.141	<b>2.139 (2)</b>
Bindungswinkel				
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	
∠(Sn1-Cn1-Cn2)	122.1	121.5	121.5	
∠(Sn1-Cn1-Cn6)	120.1	120.9	120.9	
<b>MW</b>	<b>121 (1)</b>	<b>121.2 (3)</b>	<b>121.2 (3)</b>	<b>121.2 (6)</b>
∠(Cn2-Cn1-Cn6)	117.7	117.6	117.6	<b>117.6 (1)</b>

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...				
∠(Cn1-Cn2-Cn3)	121.2	121.0	120.8	
∠(Cn1-Cn6-Cn5)	120.7	121.6	121.5	
<b>MW</b>	<b>121.0</b> (3)	<b>121.3</b> (3)	<b>121.2</b> (4)	<b>121.1</b> (3)
∠(Cn2-Cn3-Cn4)	120.2	120.3	120.0	
∠(Cn4-Cn5-Cn6)	120.5	119.9	120.0	
<b>MW</b>	<b>120.4</b> (1)	<b>120.1</b> (2)	<b>120.0</b> (1)	<b>120.2</b> (2)
∠(Cn3-Cn4-Cn5)	119.7	119.6	120.1	<b>119.8</b> (2)

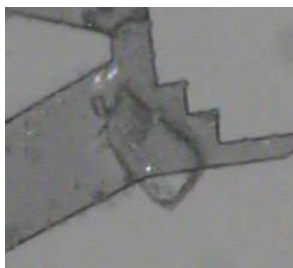
**Tab. A.16:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung  $\beta$ -Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
d(C1-C2)	1.497	d(C2-C3)	1.524	<b>1.51</b> (1)
d(C3-C4)	1.374	d(C3-C7)	1.380	<b>1.377</b> (3)
d(C4-C5)	1.390	d(C6-C7)	1.384	<b>1.387</b> (3)
				<b>1.382</b> (6)
d(C5-N1)	1.303	d(N1-C6)	1.309	<b>1.306</b> (3)
<i>Bindungswinkel</i>				<b>MW</b>
∠(Sn1-C1-C2)	114.2	∠(C1-C2-C3)	112.5	<b>113.4</b> (9)
∠(C2-C3-C4)	122.6	∠(C2-C3-C7)	121.1	<b>121.9</b> (8)
∠(C4-C5-N1)	124.8	∠(N1-C6-C7)	124.1	<b>124.5</b> (4)
∠(C3-C4-C5)	118.9	∠(C3-C7-C6)	119.6	<b>119.3</b> (4)

## A.2. Kokristallisate mit $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

### A.2.b 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumbromid, $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ & $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ , **2b**

Farbloses Plättchen nach Zusammengabe von 0.007 g (= 0.15 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  und 0.017 ml (= 0.15 mmol) 48 %-iger, wässriger Bromwasserstoffsäure in Aceton und Umkristallisation in Ethanol.



**Tab. A.17:** Kristalldaten von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$

Empirische Formel	$\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{BrN}_2\text{Sn}_2$	
M [g/mol]	993.18	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	Cc (Nr. 9)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 37.700(1) Å b = 9.1013(3) Å c = 12.9435(4) Å	$\beta = 102.872(2)^\circ$
V [Å <sup>3</sup> ]	4329.5(5)	
Z, Z'	4, 1	
d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1.524	
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.112	
F (000)	1984	
Refl <sub>cell</sub>	9304	
$\Theta_{\text{min}} / \Theta_{\text{max}}$	2.31° / 28.30°	

hkl nur vorhanden für  $h+k = 2n$ , h0l nur für  $h = 2n$  und  $l = 2n$ , 0k0 nur vorhanden für  $k = 2n$ , was mit den Raumgruppen Cc und C2/c in Einklang steht. Ein plausibles Strukturmotiv führt zur nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe Cc.

Da die Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten Raumgruppe vier beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

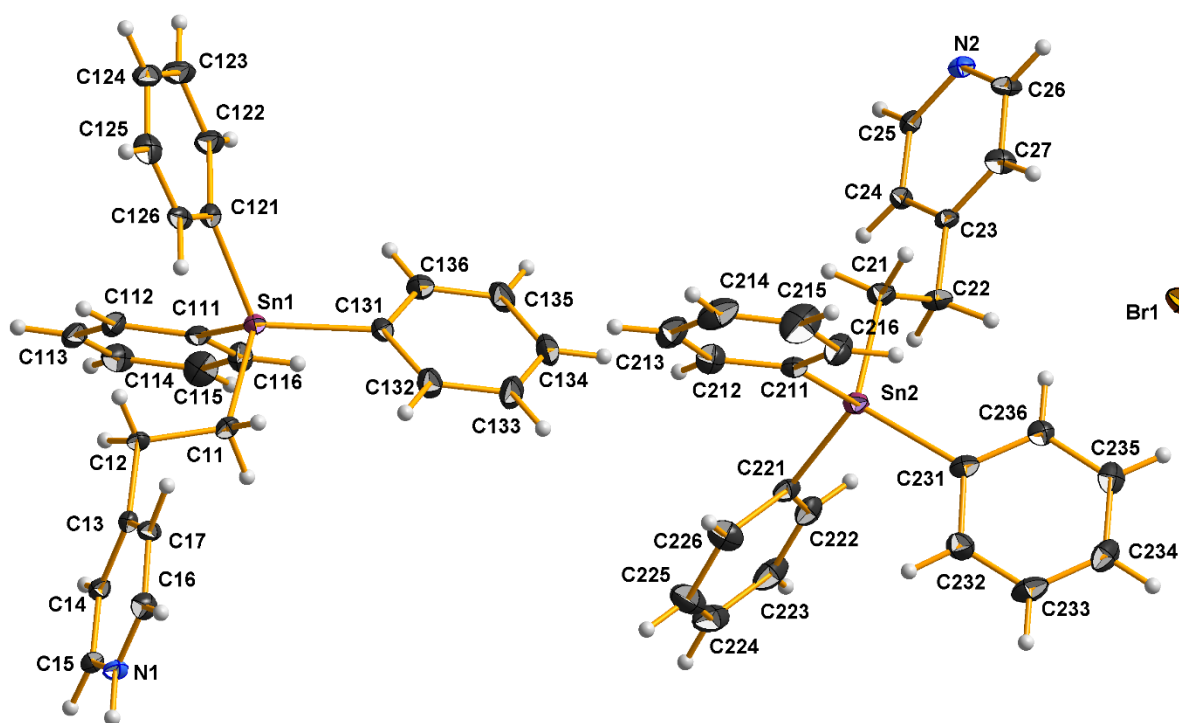
**Tab. A.18:** Messgrößen der Datenreduktion von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$

Kristallform	Farbloses Plättchen
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.345 x 0.221 x 0.082
$\Theta$ -Bereich Datensammlung	2.743° - 25.242°
Messbereich Indizes h / k / l	[-49; 49] / [-12; 12] / [-17; 17]
$v_{\text{mess}}$ [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	10 / 8523 / 23.68
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	193061 / 10430 / 10065
R <sub>int</sub> / R <sub>sigma</sub>	0.0399 / 0.0162
Vollständigkeit	100.0 %
$\tau_{\text{min/max}}$	0.589 / 0.932



**Tab. A.19:** Daten zur Strukturverfeinerung von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ 

Daten / Restraints / Parameter	10430 / 2 / 508
Goof	1.043
$R(I > 2\sigma)$	0.0166 / 0.0396
$R_{\text{all}}$	0.0180 / 0.0401
p / q	0.0223 / 1.7435
Flack-Parameter	0.089(7)
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0.634 / -0.392

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.20:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	6139 (1)	8534 (1)	4058 (1)	15 (1)
C (11)	6505 (1)	8362 (4)	5597 (3)	19 (1)
C (12)	6888 (1)	8975 (3)	5700 (2)	16 (1)
C (13)	7089 (1)	8961 (3)	6849 (2)	15 (1)
C (14)	7125 (1)	10240 (3)	7455 (3)	15 (1)
C (15)	7306 (1)	10190 (4)	8512 (3)	17 (1)
C (16)	7399 (1)	7666 (4)	8401 (3)	20 (1)
N (1)	7433 (1)	8917 (3)	8971 (2)	17 (1)
C (17)	7237 (1)	7665 (3)	7340 (3)	16 (1)
C (111)	6040 (1)	10794 (3)	3616 (2)	18 (1)
C (112)	6315 (1)	11618 (3)	3307 (3)	23 (1)

Fortsetzung folgt...

---

 Fortsetzung...

C (113)	6268 (1)	13093 (4)	3072 (3)	27 (1)
C (114)	5947 (1)	13799 (3)	3138 (3)	28 (1)
C (115)	5673 (1)	13008 (4)	3435 (3)	30 (1)
C (116)	5719 (1)	11511 (3)	3663 (2)	23 (1)
C (121)	6374 (1)	7491 (3)	2880 (3)	17 (1)
C (122)	6219 (1)	7642 (4)	1802 (3)	23 (1)
C (123)	6380 (1)	6991 (4)	1045 (3)	27 (1)
C (124)	6700 (1)	6203 (4)	1354 (3)	26 (1)
C (125)	6857 (1)	6055 (4)	2430 (3)	23 (1)
C (126)	6692 (1)	6683 (3)	3184 (3)	19 (1)
C (131)	5638 (1)	7624 (3)	4264 (2)	18 (1)
C (132)	5627 (1)	6844 (4)	5191 (2)	25 (1)
C (133)	5299 (1)	6354 (4)	5380 (3)	29 (1)
C (134)	4978 (1)	6634 (4)	4658 (3)	28 (1)
C (135)	4983 (1)	7404 (4)	3739 (3)	28 (1)
C (136)	5309 (1)	7887 (4)	3544 (2)	24 (1)
Br (1)	2572 (1)	924 (1)	4961 (1)	23 (1)
Sn (2)	4032 (1)	3403 (1)	6026 (1)	17 (1)
C (21)	3694 (1)	3438 (4)	4450 (3)	20 (1)
C (22)	3302 (1)	3999 (4)	4309 (3)	20 (1)
C (23)	3107 (1)	3987 (3)	3161 (2)	15 (1)
C (24)	3077 (1)	5249 (3)	2543 (3)	16 (1)
C (25)	2901 (1)	5192 (3)	1486 (3)	16 (1)
C (26)	2789 (1)	2705 (4)	1602 (3)	20 (1)
N (2)	2762 (1)	3941 (3)	1016 (2)	16 (1)
C (27)	2958 (1)	2696 (3)	2670 (3)	21 (1)
C (211)	4516 (1)	2236 (3)	5927 (2)	17 (1)
C (212)	4818 (1)	2917 (3)	5701 (2)	25 (1)
C (213)	5125 (1)	2118 (5)	5601 (3)	31 (1)
C (214)	5128 (1)	612 (4)	5733 (3)	36 (1)
C (215)	4836 (1)	-76 (4)	5982 (3)	42 (1)
C (216)	4529 (1)	722 (4)	6072 (3)	30 (1)
C (221)	4159 (1)	5542 (3)	6701 (2)	19 (1)
C (222)	3886 (1)	6580 (3)	6663 (3)	24 (1)
C (223)	3955 (1)	7909 (4)	7202 (3)	32 (1)
C (224)	4297 (1)	8208 (4)	7804 (3)	36 (1)
C (225)	4573 (1)	7198 (4)	7855 (3)	36 (1)
C (226)	4505 (1)	5877 (4)	7304 (3)	29 (1)
C (231)	3775 (1)	2297 (3)	7123 (3)	18 (1)
C (232)	3921 (1)	2400 (4)	8223 (3)	25 (1)
C (233)	3749 (1)	1744 (4)	8948 (3)	28 (1)
C (234)	3422 (1)	1026 (4)	8600 (3)	26 (1)
C (235)	3267 (1)	926 (4)	7528 (3)	23 (1)
C (236)	3448 (1)	1536 (3)	6790 (3)	19 (1)

---

**Tab. A.21:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	16 (1)	18 (1)	12 (1)	1 (1)	2 (1)	-3 (1)
C (11)	21 (2)	24 (2)	13 (2)	2 (1)	6 (2)	-4 (1)
C (12)	18 (2)	21 (2)	10 (1)	1 (1)	2 (1)	-3 (1)
C (13)	15 (2)	17 (2)	14 (1)	0 (1)	4 (1)	-4 (1)
C (14)	16 (2)	17 (1)	13 (1)	2 (1)	4 (1)	1 (1)
C (15)	17 (2)	19 (2)	16 (2)	-3 (1)	7 (1)	-1 (1)
C (16)	22 (2)	17 (2)	21 (2)	2 (1)	4 (1)	1 (1)
N (1)	18 (1)	22 (1)	10 (1)	1 (1)	2 (1)	-1 (1)
C (17)	23 (2)	13 (1)	14 (2)	-2 (1)	4 (1)	-3 (1)
C (111)	24 (2)	19 (1)	11 (1)	-1 (1)	4 (1)	-2 (1)
C (112)	26 (2)	24 (2)	22 (2)	-4 (1)	13 (2)	-5 (1)
C (113)	41 (2)	24 (2)	21 (2)	-2 (1)	16 (2)	-11 (2)
C (114)	44 (2)	17 (1)	22 (2)	2 (1)	5 (1)	-2 (1)
C (115)	28 (2)	27 (2)	34 (2)	4 (1)	6 (1)	8 (1)
C (116)	22 (2)	22 (2)	26 (2)	2 (1)	6 (1)	-3 (1)
C (121)	19 (2)	16 (1)	17 (2)	0 (1)	5 (1)	-4 (1)
C (122)	24 (2)	29 (2)	16 (2)	0 (1)	2 (1)	0 (1)
C (123)	37 (2)	29 (2)	13 (2)	1 (1)	2 (2)	-1 (2)
C (124)	40 (2)	20 (2)	20 (2)	-7 (1)	12 (2)	-7 (2)
C (125)	26 (2)	12 (1)	30 (2)	-1 (1)	7 (2)	2 (1)
C (126)	28 (2)	14 (2)	14 (2)	1 (1)	2 (2)	-6 (1)
C (131)	21 (2)	16 (1)	18 (1)	-2 (1)	5 (1)	-4 (1)
C (132)	20 (2)	29 (2)	22 (2)	6 (1)	0 (1)	-5 (1)
C (133)	26 (2)	35 (2)	25 (2)	10 (1)	5 (1)	-9 (1)
C (134)	24 (2)	30 (2)	29 (2)	1 (1)	3 (2)	-12 (1)
C (135)	21 (2)	34 (2)	24 (2)	2 (1)	-4 (1)	-8 (1)
C (136)	26 (2)	30 (2)	15 (1)	2 (1)	2 (1)	-5 (1)
Br (1)	25 (1)	19 (1)	23 (1)	-1 (1)	-2 (1)	1 (1)
Sn (2)	17 (1)	20 (1)	13 (1)	0 (1)	2 (1)	1 (1)
C (21)	16 (2)	30 (2)	14 (2)	0 (1)	0 (2)	4 (1)
C (22)	24 (2)	24 (2)	13 (2)	-2 (1)	4 (1)	4 (1)
C (23)	14 (2)	21 (2)	12 (1)	-1 (1)	4 (1)	3 (1)
C (24)	17 (2)	16 (1)	17 (2)	-2 (1)	5 (1)	-2 (1)
C (25)	17 (2)	17 (1)	15 (2)	3 (1)	5 (1)	0 (1)
C (26)	30 (2)	16 (2)	14 (2)	-4 (1)	3 (1)	1 (1)
N (2)	17 (2)	20 (1)	12 (1)	-1 (1)	3 (1)	3 (1)
C (27)	30 (2)	13 (1)	19 (2)	1 (1)	4 (2)	4 (1)
C (211)	19 (2)	19 (1)	13 (1)	0 (1)	2 (1)	2 (1)
C (212)	25 (2)	24 (2)	25 (2)	4 (1)	4 (1)	2 (1)
C (213)	24 (2)	44 (2)	26 (2)	5 (2)	9 (1)	5 (2)
C (214)	37 (2)	43 (2)	31 (2)	1 (2)	15 (2)	18 (2)
C (215)	59 (2)	21 (2)	53 (2)	2 (2)	27 (2)	12 (2)
C (216)	37 (2)	22 (2)	36 (2)	-2 (1)	19 (2)	-2 (1)
C (221)	25 (2)	20 (1)	14 (1)	4 (1)	6 (1)	1 (1)
C (222)	28 (2)	22 (2)	23 (2)	7 (1)	10 (2)	1 (1)
C (223)	47 (2)	22 (2)	32 (2)	6 (1)	23 (2)	8 (2)
C (224)	65 (3)	20 (2)	27 (2)	-4 (1)	19 (2)	-6 (2)
C (225)	45 (2)	31 (2)	29 (2)	-4 (1)	0 (2)	-8 (2)
C (226)	31 (2)	25 (2)	28 (2)	0 (1)	0 (1)	4 (1)
C (231)	21 (2)	19 (1)	16 (2)	0 (1)	4 (1)	6 (1)
C (232)	18 (2)	32 (2)	23 (2)	-3 (1)	2 (1)	1 (1)
C (233)	31 (2)	37 (2)	15 (2)	5 (2)	4 (2)	11 (2)
C (234)	32 (2)	20 (2)	30 (2)	5 (1)	15 (2)	3 (2)
C (235)	25 (2)	14 (2)	30 (2)	3 (1)	8 (1)	2 (1)
C (236)	24 (2)	14 (2)	19 (2)	1 (1)	5 (2)	2 (1)

**Tab. A.22:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py & [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Br

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn (1) -C (111)	2.145 (3)	C (111) -Sn (1) -C (131)	107.4 (1)
Sn (1) -C (131)	2.134 (3)	C (111) -Sn (1) -C (121)	108.0 (1)
Sn (1) -C (121)	2.149 (3)	C (131) -Sn (1) -C (121)	115.7 (1)
Sn (1) -C (11)	2.161 (4)	C (111) -Sn (1) -C (11)	110.7 (1)
		C (131) -Sn (1) -C (11)	105.0 (1)
		C (121) -Sn (1) -C (11)	110.0 (1)
C (11) -C (12)	1.525 (5)	C (13) -C (12) -C (11)	110.0 (3)
C (12) -C (13)	1.511 (4)	C (17) -C (13) -C (14)	118.1 (3)
C (13) -C (17)	1.396 (4)	C (17) -C (13) -C (12)	121.1 (3)
C (13) -C (14)	1.394 (4)	C (14) -C (13) -C (12)	120.8 (3)
C (14) -C (15)	1.386 (5)	C (15) -C (14) -C (13)	119.5 (3)
C (15) -N (1)	1.341 (4)	N (1) -C (15) -C (14)	120.9 (3)
N (1) -C (16)	1.347 (4)	C (15) -N (1) -C (16)	120.5 (3)
C (16) -C (17)	1.374 (5)	N (1) -C (16) -C (17)	121.0 (3)
		C (13) -C (17) -C (16)	119.9 (3)
		C (12) -C (11) -Sn (1)	116.9 (2)
C (111) -C (116)	1.390 (5)	C (116) -C (111) -C (112)	117.8 (3)
C (111) -C (112)	1.406 (5)	C (113) -C (112) -C (111)	121.1 (4)
C (112) -C (113)	1.379 (5)	C (112) -C (113) -C (114)	120.4 (4)
C (113) -C (114)	1.389 (6)	C (115) -C (114) -C (113)	119.5 (3)
C (114) -C (115)	1.383 (5)	C (114) -C (115) -C (116)	120.1 (3)
C (115) -C (116)	1.396 (4)	C (111) -C (116) -C (115)	121.1 (3)
		C (116) -C (111) -Sn (1)	122.6 (2)
		C (112) -C (111) -Sn (1)	119.5 (3)
C (121) -C (126)	1.387 (5)	C (126) -C (121) -C (122)	118.6 (3)
C (121) -C (122)	1.394 (5)	C (123) -C (122) -C (121)	120.7 (4)
C (122) -C (123)	1.393 (5)	C (124) -C (123) -C (122)	120.3 (4)
C (123) -C (124)	1.386 (6)	C (123) -C (124) -C (125)	119.1 (4)
C (124) -C (125)	1.392 (5)	C (126) -C (125) -C (124)	120.4 (4)
C (125) -C (126)	1.390 (5)	C (121) -C (126) -C (125)	120.8 (3)
		C (126) -C (121) -Sn (1)	120.1 (2)
		C (122) -C (121) -Sn (1)	121.3 (3)
C (131) -C (136)	1.394 (4)	C (136) -C (131) -C (132)	118.0 (3)
C (131) -C (132)	1.403 (4)	C (133) -C (132) -C (131)	120.6 (3)
C (132) -C (133)	1.388 (4)	C (134) -C (133) -C (132)	120.3 (3)
C (133) -C (134)	1.378 (5)	C (133) -C (134) -C (135)	119.9 (3)
C (134) -C (135)	1.385 (5)	C (136) -C (135) -C (134)	120.0 (3)
C (135) -C (136)	1.383 (4)	C (135) -C (136) -C (131)	121.2 (3)
		C (136) -C (131) -Sn (1)	121.9 (2)
		C (132) -C (131) -Sn (1)	119.8 (2)
Sn (2) -C (211)	2.139 (3)	C (211) -Sn (2) -C (231)	109.0 (1)
Sn (2) -C (231)	2.142 (3)	C (211) -Sn (2) -C (221)	111.1 (1)
Sn (2) -C (221)	2.144 (3)	C (231) -Sn (2) -C (221)	104.5 (1)
Sn (2) -C (21)	2.151 (4)	C (211) -Sn (2) -C (21)	106.5 (1)
		C (231) -Sn (2) -C (21)	112.0 (2)
		C (221) -Sn (2) -C (21)	113.8 (1)
C (21) -C (22)	1.537 (5)	C (23) -C (22) -C (21)	111.2 (3)
C (22) -C (23)	1.504 (5)	C (24) -C (23) -C (27)	117.5 (3)
C (23) -C (24)	1.390 (4)	C (24) -C (23) -C (22)	121.4 (3)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (23) –C (27)	1.392 (5)	C (27) –C (23) –C (22)	121.0 (3)
C (24) –C (25)	1.382 (5)	C (25) –C (24) –C (23)	119.9 (3)
C (25) –N (2)	1.341 (4)	N (2) –C (25) –C (24)	122.3 (3)
C (26) –N (2)	1.349 (4)	N (2) –C (26) –C (27)	121.7 (3)
C (26) –C (27)	1.387 (5)	C (25) –N (2) –C (26)	118.7 (3)
		C (26) –C (27) –C (23)	119.9 (3)
		C (22) –C (21) –Sn (2)	118.0 (3)
C (211) –C (212)	1.385 (4)	C (212) –C (211) –C (216)	117.8 (3)
C (211) –C (216)	1.389 (5)	C (211) –C (212) –C (213)	121.6 (3)
C (212) –C (213)	1.397 (5)	C (214) –C (213) –C (212)	119.3 (3)
C (213) –C (214)	1.381 (6)	C (215) –C (214) –C (213)	119.9 (3)
C (214) –C (215)	1.368 (6)	C (214) –C (215) –C (216)	120.6 (3)
C (215) –C (216)	1.391 (5)	C (211) –C (216) –C (215)	120.8 (3)
		c (212) –C (211) –Sn (2)	122.9 (2)
		C (216) –C (211) –Sn (2)	119.3 (2)
C (221) –C (222)	1.390 (5)	C (221) –C (222) –C (223)	121.4 (4)
C (221) –C (226)	1.394 (4)	C (224) –C (223) –C (222)	120.0 (4)
C (222) –C (223)	1.391 (5)	C (225) –C (224) –C (223)	119.7 (3)
C (223) –C (224)	1.379 (6)	C (224) –C (225) –C (226)	120.1 (3)
C (224) –C (225)	1.378 (5)	C (225) –C (226) –C (221)	121.2 (3)
C (225) –C (226)	1.392 (5)	C (222) –C (221) –C (226)	117.5 (3)
		C (222) –C (221) –Sn (2)	120.4 (3)
		C (226) –C (221) –Sn (2)	121.5 (2)
C (231) –C (236)	1.396 (5)	C (233) –C (232) –C (231)	121.2 (4)
C (231) –C (232)	1.411 (5)	C (234) –C (233) –C (232)	120.0 (4)
C (232) –C (233)	1.387 (6)	C (233) –C (234) –C (235)	120.3 (4)
C (233) –C (234)	1.381 (6)	C (234) –C (235) –C (236)	119.8 (4)
C (234) –C (235)	1.383 (6)	C (231) –C (236) –C (235)	120.9 (4)
C (235) –C (236)	1.404 (5)	C (236) –C (231) –C (232)	117.6 (3)
		C (236) –C (231) –Sn (2)	121.9 (3)
		C (232) –C (231) –Sn (2)	120.3 (3)

**Tab. A.23:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$

Bindungslängen	<i>m</i> = 1 (Molekül 1)			MW
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	
d(Cmn1-Cmn2)	1.406	1.394	1.403	
d(Cmn1-Cmn6)	1.390	1.387	1.394	
<b>MW</b>	<b>1.398 (8)</b>	<b>1.391 (3)</b>	<b>1.399 (5)</b>	<b>1.396 (7)</b>
d(Cmn2-Cmn3)	1.394	1.393	1.388	
d(Cmn5-Cmn6)	1.387	1.390	1.383	
<b>MW</b>	<b>1.391 (3)</b>	<b>1.392 (2)</b>	<b>1.386 (2)</b>	<b>1.389 (4)</b>
d(Cmn3-Cmn4)	1.386	1.386	1.378	
d(Cmn4-Cmn5)	1.392	1.392	1.385	
<b>MW</b>	<b>1.389 (3)</b>	<b>1.389 (3)</b>	<b>1.382 (4)</b>	<b>1.387 (5)</b>

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

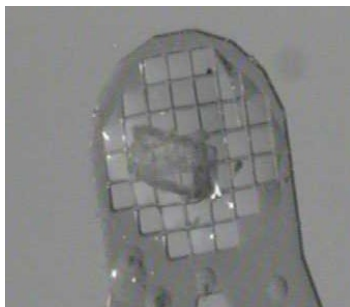
	<i>m = 2 (Molekül 2)</i>			
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
d(Cmn1-Cmn2)	1.385	1.390	1.411	
d(Cmn1-Cmn6)	1.389	1.394	1.396	
<b>MW</b>	<b>1.387 (2)</b>	<b>1.392 (2)</b>	<b>1.404 (8)</b>	<b>1.394 (8)</b>
d(Cmn2-Cmn3)	1.397	1.391	1.387	
d(Cmn5-Cmn6)	1.391	1.392	1.404	
<b>MW</b>	<b>1.394 (3)</b>	<b>1.392 (1)</b>	<b>1.396 (8)</b>	<b>1.394 (5)</b>
d(Cmn3-Cmn4)	1.381	1.379	1.381	
d(Cmn4-Cmn5)	1.368	1.378	1.383	
<b>MW</b>	<b>1.375 (6)</b>	<b>1.379 (1)</b>	<b>1.382 (1)</b>	<b>1.378 (5)</b>
<i>Bindungswinkel</i>				
	<i>m = 1 (Molekül 1)</i>			
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
∠(Sn1-Cn1-Cn2)	119.5	121.3	119.8	
∠(Sn1-Cn1-Cn6)	122.6	120.1	121.9	
<b>MW</b>	<b>121 (1)</b>	<b>120.7 (6)</b>	<b>121 (1)</b>	<b>121 (1)</b>
∠(Cn2-Cn1-Cn6)	117.8	118.6	118.0	<b>118.1 (4)</b>
∠(Cn1-Cn2-Cn3)	121.1	120.7	120.7	
∠(Cn1-Cn6-Cn5)	121.1	120.8	121.2	
<b>MW</b>	<b>121.1 (1)</b>	<b>120.8 (1)</b>	<b>121.0 (3)</b>	<b>120.9 (2)</b>
∠(Cn2-Cn3-Cn4)	120.4	120.3	120.3	
∠(Cn4-Cn5-Cn6)	120.1	120.4	120.0	
<b>MW</b>	<b>120.3 (2)</b>	<b>120.4 (1)</b>	<b>120.2 (1)</b>	<b>120.3 (2)</b>
∠(Cn3-Cn4-Cn5)	119.5	119.1	119.9	<b>119.5 (3)</b>
	<i>m = 2 (Molekül 2)</i>			
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
∠(Sn2-Cmn1-Cmn2)	122.9	120.4	120.3	
∠(Sn2-Cmn1-Cmn6)	119.3	121.5	121.9	
<b>MW</b>	<b>121 (2)</b>	<b>121.0 (5)</b>	<b>121.1 (8)</b>	<b>121 (1)</b>
∠(Cmn2-Cmn1-Cmn6)	117.8	117.5	117.6	<b>117.6 (2)</b>
∠(Cmn1-Cmn2-Cmn3)	121.6	121.4	121.2	
∠(Cmn1-Cmn6-Cmn5)	120.8	121.2	120.9	
<b>MW</b>	<b>121.2 (4)</b>	<b>121.3 (1)</b>	<b>121.1 (1)</b>	<b>121.2 (3)</b>
∠(Cmn2-Cmn3-Cmn4)	119.3	120.0	120.0	
∠(Cmn4-Cmn5-Cmn6)	120.6	120.1	119.8	
<b>MW</b>	<b>120.0 (6)</b>	<b>120.1 (1)</b>	<b>119.9 (1)</b>	<b>120.0 (4)</b>
∠(Cmn3-Cmn4-Cmn5)	119.9	119.7	120.3	<b>120.0 (2)</b>

**Tab. A.24:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$

<i>Bindungslängen</i>		
	<i>m = 1 (Molekül 1)</i>	<i>m = 2 (Molekül 2)</i>
d(Cm1-Cm2)	1.525	1.537
d(Cm2-Cm3)	1.511	1.504
<b>MW</b>	<b>1.518 (7)</b>	<b>1.52 (1)</b>
d(Cm3-Cm4)	1.394	1.390
d(Cm3-Cm7)	1.396	1.392
<b>MW</b>	<b>1.395 (1)</b>	<b>1.391 (1)</b>
d(Cm4-Cm5)	1.386	1.382
d(Cm6-Cm7)	1.374	1.387
<b>MW</b>	<b>1.380 (6)</b>	<b>1.385 (3)</b> <b>1.388 (4)</b>
d(Cm5-Nm)	1.341	1.341
d(Nm-Cm6)	1.347	1.349
<b>MW</b>	<b>1.344 (3)</b>	<b>1.345 (4)</b>
<i>Bindungswinkel</i>		
	<i>m = 1 (Molekül 1)</i>	<i>m = 2 (Molekül 2)</i>
$\sphericalangle$ (Snm-Cm1-Cm2)	116.9	118.0
$\sphericalangle$ (Cm1-Cm2-Cm3)	110.0	111.2
$\sphericalangle$ (Cm2-Cm3-Cm4)	120.8	121.4
$\sphericalangle$ (Cm2-Cm3-Cm7)	121.1	121.0
<b>MW</b>	<b>121.4 (5)</b>	<b>121.1 (5)</b>
$\sphericalangle$ (Cm4-Cm5-Nm)	120.9	122.3
$\sphericalangle$ (Nm-Cm6-Cm7)	121.0	121.7
<b>MW</b>	<b>121.0 (1)</b>	<b>122.0 (3)</b>
$\sphericalangle$ (Cm3-Cm4-Cm5)	119.5	119.9
$\sphericalangle$ (Cm3-Cm7-Cm6)	119.9	119.9
<b>MW</b>	<b>119.7 (2)</b>	<b>119.9 (1)</b>

**A.2.c 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid,  
Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py & [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]<sup>+</sup>I<sup>-</sup>, 2c**

Farblose Blöcke nach Zusammengabe von 0.134 g (= 0.30 mmol) Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py und 0.02 ml (= 0.15 mmol) 7.5-molarer, wässriger Iodwasserstoffsäure in Aceton.



**Tab. A.25:** Kristalldaten von Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py & [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]<sup>+</sup>I<sup>-</sup>

Empirische Formel	C <sub>50</sub> H <sub>47</sub> IN <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	
M [g/mol]	1040.17	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 6.2689(2) Å	α = 95.633(2)°
	b = 9.3179(3) Å	β = 93.755(2)°
	c = 19.4307(7) Å	γ = 105.705(1)°
V [Å <sup>3</sup> ]	1082.32(6)	
Z, Z'	1, 0.5	
d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1.596	
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.903	
F (000)	514	
Refl <sub>cell</sub>	9615	
Θ <sub>min</sub> / Θ <sub>max</sub>	2.40° / 28.27°	

Von denen im triklinen Kristallsystem möglichen Raumgruppen P1 und P $\bar{1}$  wurde letztere durch das Strukturmotiv bestätigt.

Da die Elementarzelle eine Formeleinheit enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe zwei beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer halben Formeleinheit.

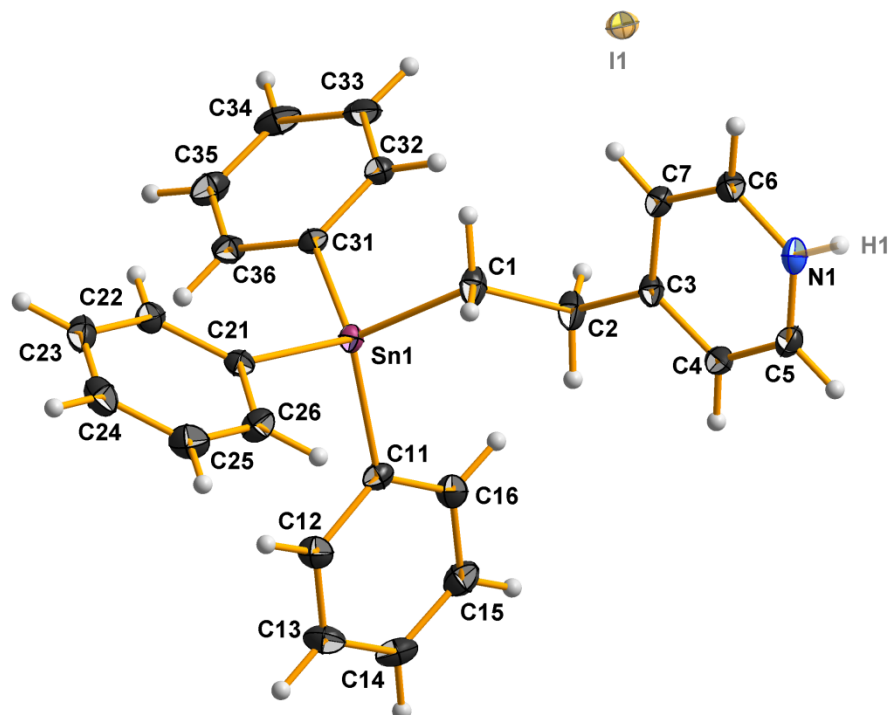
**Tab. A.26:** Messgrößen der Datenreduktion von Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py & [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]<sup>+</sup>I<sup>-</sup>

Kristallform	Farbloser Block
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.405 x 0.396 x 0.282
Θ-Bereich Datensammlung	2.287° - 27.995°
Messbereich Indizes h / k / l	[-8; 8] / [-12; 12] / [-25; 25]
v <sub>mess</sub> [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	5 / 8041 / 11.17
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	97360 / 5234 / 5064
R <sub>int</sub> / R <sub>sigma</sub>	0.0240 / 0.0082
Vollständigkeit	99.9 %
T <sub>min/max</sub>	0.513 / 0.616



**Tab. A.27:** Daten zur Strukturverfeinerung von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]$ 

Daten / Restraints / Parameter	5234 / 0 / 256
Goof	1.073
$R(I > 2\sigma)$	0.0125 / 0.0311
$R_{\text{all}}$	0.0132 / 0.0313
p / q	0.0124 / 0.5820
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0.380 / -0.254

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.28:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	4435 (1)	7362 (1)	7126 (1)	14 (1)
C (1)	2143 (2)	7190 (2)	7909 (1)	22 (1)
C (2)	2427 (2)	6227 (2)	8477 (1)	22 (1)
C (3)	463 (2)	5896 (1)	8903 (1)	17 (1)
C (4)	-634 (2)	4431 (1)	9006 (1)	19 (1)
C (5)	-2474 (2)	4154 (1)	9378 (1)	21 (1)
C (6)	-2196 (2)	6701 (1)	9563 (1)	18 (1)
C (7)	-349 (2)	7048 (1)	9197 (1)	17 (1)
I (1)	5000	0	0	21 (1)
N (1)	-3245 (2)	5274 (1)	9648 (1)	19 (1)
C (11)	5312 (2)	5304 (1)	6889 (1)	17 (1)
C (12)	5039 (2)	4638 (2)	6202 (1)	22 (1)
C (13)	5812 (2)	3401 (2)	6016 (1)	26 (1)
C (14)	6866 (2)	2808 (1)	6518 (1)	25 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (15)	7100 (2)	3424 (2)	7208 (1)	25 (1)
C (16)	6332 (2)	4665 (2)	7390 (1)	21 (1)
C (21)	2714 (2)	7663 (1)	6189 (1)	16 (1)
C (22)	3418 (2)	8906 (1)	5831 (1)	20 (1)
C (23)	2184 (2)	9070 (2)	5238 (1)	24 (1)
C (24)	224 (2)	7979 (2)	4989 (1)	26 (1)
C (25)	-501 (2)	6740 (2)	5338 (1)	26 (1)
C (26)	730 (2)	6581 (2)	5934 (1)	22 (1)
C (31)	7436 (2)	9110 (1)	7459 (1)	16 (1)
C (32)	7869 (2)	9682 (1)	8164 (1)	20 (1)
C (33)	9897 (2)	10700 (2)	8419 (1)	26 (1)
C (34)	11491 (2)	11207 (2)	7970 (1)	29 (1)
C (35)	11076 (2)	10682 (2)	7268 (1)	26 (1)
C (36)	9075 (2)	9622 (1)	7017 (1)	20 (1)

**Tab. A.29:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]^+$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	13 (1)	15 (1)	15 (1)	3 (1)	2 (1)	4 (1)
C (1)	20 (1)	28 (1)	25 (1)	12 (1)	10 (1)	12 (1)
C (2)	21 (1)	29 (1)	24 (1)	12 (1)	10 (1)	14 (1)
C (3)	17 (1)	20 (1)	15 (1)	6 (1)	2 (1)	8 (1)
C (4)	25 (1)	18 (1)	17 (1)	3 (1)	2 (1)	9 (1)
C (5)	23 (1)	17 (1)	21 (1)	6 (1)	0 (1)	2 (1)
C (6)	18 (1)	20 (1)	19 (1)	4 (1)	2 (1)	8 (1)
C (7)	18 (1)	16 (1)	20 (1)	5 (1)	2 (1)	5 (1)
I (1)	24 (1)	16 (1)	25 (1)	1 (1)	5 (1)	5 (1)
N (1)	16 (1)	24 (1)	19 (1)	7 (1)	3 (1)	5 (1)
C (11)	13 (1)	15 (1)	21 (1)	2 (1)	1 (1)	2 (1)
C (12)	21 (1)	22 (1)	22 (1)	0 (1)	-3 (1)	7 (1)
C (13)	25 (1)	23 (1)	26 (1)	-6 (1)	-3 (1)	7 (1)
C (14)	22 (1)	15 (1)	36 (1)	-1 (1)	0 (1)	6 (1)
C (15)	25 (1)	23 (1)	30 (1)	7 (1)	-2 (1)	9 (1)
C (16)	21 (1)	22 (1)	21 (1)	3 (1)	0 (1)	7 (1)
C (21)	16 (1)	17 (1)	17 (1)	1 (1)	2 (1)	7 (1)
C (22)	19 (1)	19 (1)	22 (1)	3 (1)	5 (1)	5 (1)
C (23)	28 (1)	27 (1)	22 (1)	10 (1)	7 (1)	12 (1)
C (24)	27 (1)	37 (1)	19 (1)	4 (1)	-1 (1)	18 (1)
C (25)	22 (1)	27 (1)	28 (1)	-1 (1)	-6 (1)	6 (1)
C (26)	21 (1)	19 (1)	27 (1)	4 (1)	-1 (1)	4 (1)
C (31)	16 (1)	14 (1)	18 (1)	2 (1)	1 (1)	6 (1)
C (32)	27 (1)	16 (1)	19 (1)	2 (1)	2 (1)	7 (1)
C (33)	37 (1)	16 (1)	24 (1)	-3 (1)	-7 (1)	8 (1)
C (34)	22 (1)	16 (1)	43 (1)	-2 (1)	-6 (1)	2 (1)
C (35)	19 (1)	20 (1)	39 (1)	4 (1)	7 (1)	4 (1)
C (36)	19 (1)	18 (1)	23 (1)	1 (1)	4 (1)	7 (1)

**Tab. A.30:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]$ 

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn(1)–C(21)	2.136(1)	C(21)–Sn(1)–C(31)	114.21(5)
Sn(1)–C(31)	2.142(1)	C(21)–Sn(1)–C(1)	106.93(5)
Sn(1)–C(1)	2.149(1)	C(31)–Sn(1)–C(1)	110.64(5)
Sn(1)–C(11)	2.149(1)	C(21)–Sn(1)–C(11)	105.05(5)
		C(31)–Sn(1)–C(11)	108.03(4)
		C(1)–Sn(1)–C(11)	111.93(5)
C(1)–C(2)	1.519(2)	C(3)–C(2)–C(1)	112.4(1)
C(2)–C(3)	1.508(2)	C(4)–C(3)–C(7)	117.6(1)
C(3)–C(4)	1.393(2)	C(4)–C(3)–C(2)	121.3(1)
C(3)–C(7)	1.397(2)	C(7)–C(3)–C(2)	121.1(1)
C(4)–C(5)	1.380(2)	C(5)–C(4)–C(3)	120.1(1)
C(5)–N(1)	1.340(2)	N(1)–C(5)–C(4)	121.3(1)
C(6)–N(1)	1.345(2)	N(1)–C(6)–C(7)	121.7(1)
C(6)–C(7)	1.379(2)	C(6)–C(7)–C(3)	119.6(1)
		C(5)–N(1)–C(6)	119.6(1)
		C(2)–C(1)–Sn(1)	116.63(8)
C(11)–C(12)	1.395(2)	C(12)–C(11)–C(16)	117.9(1)
C(11)–C(16)	1.397(2)	C(13)–C(12)–C(11)	121.3(1)
C(12)–C(13)	1.392(2)	C(14)–C(13)–C(12)	119.9(1)
C(13)–C(14)	1.383(2)	C(13)–C(14)–C(15)	119.9(1)
C(14)–C(15)	1.386(2)	C(14)–C(15)–C(16)	120.0(1)
C(15)–C(16)	1.393(2)	C(15)–C(16)–C(11)	121.0(1)
		C(12)–C(11)–Sn(1)	119.53(9)
		C(16)–C(11)–Sn(1)	122.33(9)
C(21)–C(22)	1.394(2)	C(22)–C(21)–C(26)	118.1(1)
C(21)–C(26)	1.396(2)	C(23)–C(22)–C(21)	121.1(1)
C(22)–C(23)	1.391(2)	C(24)–C(23)–C(22)	120.0(1)
C(23)–C(24)	1.388(2)	C(25)–C(24)–C(23)	119.6(1)
C(24)–C(25)	1.383(2)	C(24)–C(25)–C(26)	120.3(1)
C(25)–C(26)	1.391(2)	C(25)–C(26)–C(21)	120.9(1)
		C(22)–C(21)–Sn(1)	123.64(9)
		C(26)–C(21)–Sn(1)	118.25(9)
C(31)–C(36)	1.398(2)	C(36)–C(31)–C(32)	118.6(1)
C(31)–C(32)	1.400(2)	C(33)–C(32)–C(31)	120.9(1)
C(32)–C(33)	1.391(2)	C(34)–C(33)–C(32)	120.1(1)
C(33)–C(34)	1.386(2)	C(33)–C(34)–C(35)	120.0(1)
C(34)–C(35)	1.386(2)	C(34)–C(35)–C(36)	120.0(1)
C(35)–C(36)	1.394(2)	C(35)–C(36)–C(31)	120.9(1)
		C(36)–C(31)–Sn(1)	122.89(9)
		C(32)–C(31)–Sn(1)	118.73(9)

**Tab. A.31:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]$ 

Bindungslängen	MW		
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3
d(Cn1–Cn2)	1.395	1.394	1.400
d(Cn1–Cn6)	1.397	1.396	1.398
<b>MW</b>	<b>1.396(1)</b>	<b>1.395(1)</b>	<b>1.399(1)</b>
			<b>1.397(2)</b>

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...				
d(Cn2-Cn3)	1.392	1.391	1.391	
d(Cn5-Cn6)	1.393	1.391	1.394	
<b>MW</b>	<b>1.393 (1)</b>	<b>1.391 (1)</b>	<b>1.393 (1)</b>	<b>1.392 (1)</b>
d(Cn3-Cn4)	1.383	1.388	1.386	
d(Cn4-Cn5)	1.386	1.383	1.386	
<b>MW</b>	<b>1.385 (1)</b>	<b>1.386 (2)</b>	<b>1.386 (1)</b>	<b>1.385 (2)</b> <b>1.390 (5)</b>
d(Sn-Cn1)	2.149	2.136	2.142	<b>2.142 (5)</b>
<i>Bindungswinkel</i>				
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
∠(Sn1-Cn1-Cn2)	119.53	123.64	118.73	
∠(Sn1-Cn1-Cn6)	122.53	118.25	122.89	
<b>MW</b>	<b>121 (2)</b>	<b>121 (3)</b>	<b>121 (2)</b>	<b>121 (2)</b>
∠(Cn2-Cn1-Cn6)	117.9	118.1	118.6	<b>118.2 (4)</b>
∠(Cn1-Cn2-Cn3)	121.3	121.1	120.9	
∠(Cn1-Cn6-Cn5)	121.0	120.9	120.9	
<b>MW</b>	<b>121.2 (1)</b>	<b>121.0 (1)</b>	<b>120.9 (1)</b>	<b>121.0 (1)</b>
∠(Cn2-Cn3-Cn4)	119.9	120.0	120.1	
∠(Cn4-Cn5-Cn6)	120.0	120.3	120.0	
<b>MW</b>	<b>120.0 (1)</b>	<b>120.2 (1)</b>	<b>120.1 (1)</b>	<b>120.1 (1)</b>
∠(Cn3-Cn4-Cn5)	119.9	119.6	120.0	<b>119.8 (2)</b>

**Tab. A.32:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]$

<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
d(C1-C2)	1.519	d(C2-C3)	1.508	<b>1.514 (5)</b>
d(C3-C4)	1.393	d(C3-C7)	1.397	<b>1.395 (2)</b>
d(C4-C5)	1.380	d(C6-C7)	1.379	<b>1.380 (1)</b> <b>1.387 (8)</b>
d(C5-N1)	1.340	d(N1-C6)	1.345	<b>1.343 (3)</b>
<i>Bindungswinkel</i>				<b>MW</b>
∠(Sn1-C1-C2)	116.6	∠(C1-C2-C3)	112.4	<b>115 (2)</b>
∠(C2-C3-C4)	121.3	∠(C2-C3-C7)	121.1	<b>121.2 (1)</b>
∠(C4-C5-N1)	124.3	∠(N1-C6-C7)	121.7	<b>121.5 (2)</b>
∠(C3-C4-C5)	120.1	∠(C3-C7-C6)	119.6	<b>119.9 (3)</b>

**A.2.m 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-co-Aquatrimethylzinnchlorid,  
Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py & [Me<sub>3</sub>SnCl(H<sub>2</sub>O)], 2m**

Jeweils 0.25 mmol 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin (0.114 g) und Me<sub>3</sub>SnCl (0.050 g) werden in 50 ml warmes Ethanol gegeben und gerührt. Der Reaktionsansatz wird heiß abfiltriert und mit Tetrahydrofuran umkristallisiert. Beim langsamen Verdampfen an der Luft fallen transparente Stäbchen und Blöcke aus. Letztere stellen die Verbindung dar.



**Tab. A.33:** Kristalldaten von Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py & [Me<sub>3</sub>SnCl(H<sub>2</sub>O)]

Empirische Formel	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> ClNOSn <sub>2</sub>	
M [g/mol]	673.39	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 6.7707(2) Å	$\alpha$ = 95.794(1)°
	b = 9.8601(4) Å	$\beta$ = 95.593(2)°
	c = 22.3960(8) Å	$\gamma$ = 103.614(2)°
V [Å <sup>3</sup> ]	1434.31(9)	
Z, Z'	2, 1	
d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1.559	
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.854	
F (000)	668	
Refl <sub>cell</sub>	9651	
$\Theta_{\min} / \Theta_{\max}$	2.22° / 28.26°	

Von denen im triklinen Kristallsystem möglichen Raumgruppen P1 und P $\bar{1}$  wurde letztere durch das Strukturmotiv bestätigt.

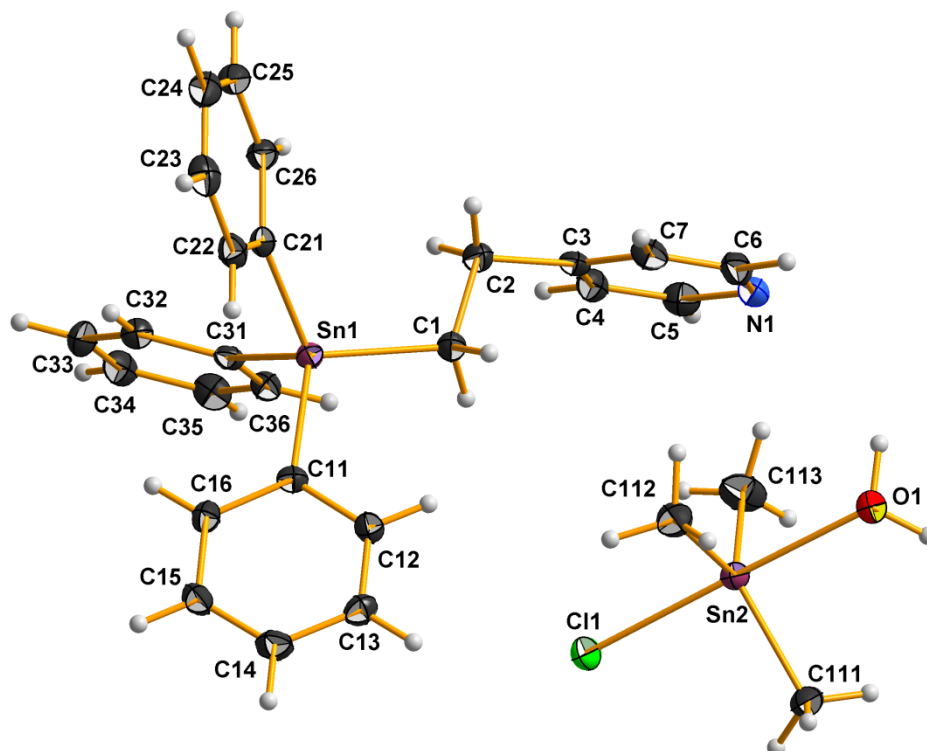
Da die Elementarzelle zwei Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe zwei beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

**Tab. A.34:** Messgrößen der Datenreduktion von Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py & [Me<sub>3</sub>SnCl(H<sub>2</sub>O)]

Kristallform	Farbloser Block
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.452 x 0.340 x 0.098
$\Theta$ -Bereich Datensammlung	2.439° - 28.000°
Messbereich Indizes h / k / l	[-8; 8] / [-13; 13] / [-29; 29]
v <sub>mess</sub> [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	6 / 8710 / 14.52
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	133463 / 6896 / 6443
R <sub>int</sub> / R <sub>sigma</sub>	0.0357 / 0.0125
Vollständigkeit	99.9 %
$\tau_{\min/\max}$	0.488 / 0.813

**Tab. A.35:** Daten zur Strukturverfeinerung von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})]$ 

Daten / Restraints / Parameter	6896 / 0 / 310
Goof	1.152
$R_{(I > 2\sigma)}$	0.0205 / 0.0449
$R_{\text{all}}$	0.0231 / 0.0458
p / q	0.0175 / 1.0709
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0.520 / -0.614

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.36:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})]$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	5775 (1)	7501 (1)	3359 (1)	18 (1)
C (1)	7409 (3)	7481 (2)	2583 (1)	23 (1)
C (2)	9496 (3)	8557 (2)	2662 (1)	25 (1)
C (3)	10366 (3)	8596 (2)	2067 (1)	21 (1)
C (4)	10169 (3)	9621 (2)	1700 (1)	24 (1)
C (5)	10809 (3)	9553 (2)	1133 (1)	27 (1)
N (1)	11647 (3)	8538 (2)	911 (1)	25 (1)
C (6)	11883 (3)	7567 (2)	1272 (1)	27 (1)
C (7)	11272 (3)	7558 (2)	1842 (1)	26 (1)
C (11)	3076 (3)	5803 (2)	3170 (1)	18 (1)
C (12)	2865 (3)	4797 (2)	2668 (1)	21 (1)
C (13)	1099 (3)	3714 (2)	2518 (1)	25 (1)
C (14)	-486 (3)	3618 (2)	2872 (1)	27 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C(15)	-323 (3)	4611 (2)	3367 (1)	26 (1)
C(16)	1443 (3)	5699 (2)	3516 (1)	22 (1)
C(21)	7529 (3)	7310 (2)	4178 (1)	19 (1)
C(22)	6981 (3)	6152 (2)	4494 (1)	24 (1)
C(23)	8174 (3)	6041 (2)	5020 (1)	28 (1)
C(24)	9934 (3)	7088 (2)	5239 (1)	31 (1)
C(25)	10487 (3)	8237 (2)	4934 (1)	28 (1)
C(26)	9298 (3)	8352 (2)	4408 (1)	23 (1)
C(31)	4997 (3)	9482 (2)	3498 (1)	18 (1)
C(32)	4552 (3)	9981 (2)	4061 (1)	22 (1)
C(33)	3946 (3)	11237 (2)	4151 (1)	27 (1)
C(34)	3790 (3)	12014 (2)	3675 (1)	27 (1)
C(35)	4250 (3)	11540 (2)	3110 (1)	26 (1)
C(36)	4853 (3)	10288 (2)	3026 (1)	22 (1)
Sn(2)	5584 (1)	2857 (1)	642 (1)	20 (1)
C(111)	3789 (3)	1686 (2)	-157 (1)	27 (1)
C(112)	6020 (3)	1826 (3)	1413 (1)	33 (1)
C(113)	7403 (4)	4928 (2)	641 (1)	39 (1)
Cl(1)	2563 (1)	3727 (1)	1013 (1)	33 (1)
O(1)	8311 (2)	2023 (2)	298 (1)	26 (1)

**Tab. A.37:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})]$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	17 (1)	16 (1)	19 (1)	0 (1)	2 (1)	3 (1)
C(1)	21 (1)	24 (1)	22 (1)	-2 (1)	5 (1)	3 (1)
C(2)	22 (1)	30 (1)	21 (1)	0 (1)	3 (1)	1 (1)
C(3)	14 (1)	23 (1)	22 (1)	0 (1)	1 (1)	0 (1)
C(4)	23 (1)	20 (1)	30 (1)	1 (1)	4 (1)	6 (1)
C(5)	26 (1)	25 (1)	29 (1)	7 (1)	2 (1)	4 (1)
N(1)	21 (1)	28 (1)	24 (1)	1 (1)	4 (1)	1 (1)
C(6)	22 (1)	26 (1)	32 (1)	-1 (1)	5 (1)	8 (1)
C(7)	23 (1)	25 (1)	30 (1)	7 (1)	1 (1)	9 (1)
C(11)	18 (1)	17 (1)	20 (1)	3 (1)	0 (1)	5 (1)
C(12)	21 (1)	20 (1)	23 (1)	2 (1)	5 (1)	5 (1)
C(13)	28 (1)	21 (1)	25 (1)	-3 (1)	2 (1)	3 (1)
C(14)	22 (1)	26 (1)	31 (1)	4 (1)	1 (1)	-2 (1)
C(15)	19 (1)	31 (1)	28 (1)	6 (1)	8 (1)	6 (1)
C(16)	24 (1)	21 (1)	21 (1)	1 (1)	4 (1)	7 (1)
C(21)	19 (1)	19 (1)	20 (1)	-1 (1)	3 (1)	7 (1)
C(22)	25 (1)	20 (1)	28 (1)	2 (1)	7 (1)	7 (1)
C(23)	34 (1)	29 (1)	28 (1)	10 (1)	9 (1)	17 (1)
C(24)	32 (1)	41 (1)	24 (1)	3 (1)	1 (1)	21 (1)
C(25)	22 (1)	33 (1)	27 (1)	-4 (1)	-1 (1)	7 (1)
C(26)	21 (1)	23 (1)	24 (1)	1 (1)	2 (1)	5 (1)
C(31)	13 (1)	16 (1)	24 (1)	0 (1)	0 (1)	1 (1)
C(32)	22 (1)	22 (1)	22 (1)	2 (1)	2 (1)	5 (1)
C(33)	29 (1)	27 (1)	26 (1)	-4 (1)	4 (1)	9 (1)
C(34)	25 (1)	20 (1)	37 (1)	0 (1)	4 (1)	7 (1)
C(35)	27 (1)	23 (1)	32 (1)	11 (1)	5 (1)	7 (1)
C(36)	20 (1)	23 (1)	23 (1)	3 (1)	4 (1)	3 (1)
Sn(2)	18 (1)	22 (1)	19 (1)	0 (1)	0 (1)	5 (1)
C(111)	26 (1)	29 (1)	23 (1)	-2 (1)	-2 (1)	6 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (112)	31 (1)	47 (1)	23 (1)	9 (1)	1 (1)	12 (1)
C (113)	32 (1)	24 (1)	57 (2)	2 (1)	3 (1)	3 (1)
Cl (1)	25 (1)	43 (1)	30 (1)	-7 (1)	2 (1)	15 (1)
O (1)	22 (1)	30 (1)	25 (1)	-1 (1)	4 (1)	7 (1)

**Tab. A.38:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  &  $[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})]$ 

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn (1) -C (21)	2.137 (2)	C (21) -Sn (1) -C (31)	106.37 (7)
Sn (1) -C (31)	2.141 (2)	C (21) -Sn (1) -C (11)	109.98 (7)
Sn (1) -C (11)	2.142 (2)	C (31) -Sn (1) -C (11)	110.90 (7)
Sn (1) -C (1)	2.150 (2)	C (21) -Sn (1) -C (1)	113.70 (7)
		C (31) -Sn (1) -C (1)	108.41 (7)
		C (11) -Sn (1) -C (1)	107.51 (7)
C (1) -C (2)	1.536 (3)	C (3) -C (2) -C (1)	109.9 (2)
C (2) -C (3)	1.510 (3)	C (4) -C (3) -C (7)	116.9 (2)
C (3) -C (4)	1.387 (3)	C (4) -C (3) -C (2)	121.3 (2)
C (3) -C (7)	1.389 (3)	C (7) -C (3) -C (2)	121.7 (2)
C (4) -C (5)	1.383 (3)	C (5) -C (4) -C (3)	119.9 (2)
C (5) -N (1)	1.338 (3)	N (1) -C (5) -C (4)	123.3 (2)
N (1) -C (6)	1.340 (3)	C (5) -N (1) -C (6)	116.9 (2)
C (6) -C (7)	1.381 (3)	N (1) -C (6) -C (7)	123.4 (2)
		C (6) -C (7) -C (3)	119.7 (2)
		C (2) -C (1) -Sn (1)	114.5 (1)
C (11) -C (12)	1.396 (3)	C (12) -C (11) -C (16)	118.0 (2)
C (11) -C (16)	1.401 (3)	C (13) -C (12) -C (11)	121.0 (2)
C (12) -C (13)	1.389 (3)	C (14) -C (13) -C (12)	120.0 (2)
C (13) -C (14)	1.386 (3)	C (15) -C (14) -C (13)	120.0 (2)
C (14) -C (15)	1.381 (3)	C (14) -C (15) -C (16)	120.0 (2)
C (15) -C (16)	1.392 (3)	C (15) -C (16) -C (11)	120.9 (2)
		C (12) -C (11) -Sn (1)	119.6 (1)
		C (16) -C (11) -Sn (1)	122.3 (1)
C (21) -C (26)	1.396 (3)	C (26) -C (21) -C (22)	118.1 (2)
C (21) -C (22)	1.399 (3)	C (23) -C (22) -C (21)	120.8 (2)
C (22) -C (23)	1.390 (3)	C (24) -C (23) -C (22)	120.1 (2)
C (23) -C (24)	1.389 (3)	C (25) -C (24) -C (23)	119.8 (2)
C (24) -C (25)	1.377 (3)	C (24) -C (25) -C (26)	120.3 (2)
C (25) -C (26)	1.391 (3)	C (25) -C (26) -C (21)	120.9 (2)
		C (26) -C (21) -Sn (1)	119.8 (1)
		C (22) -C (21) -Sn (1)	122.1 (1)
C (31) -C (32)	1.394 (3)	C (32) -C (31) -C (36)	118.0 (2)
C (31) -C (36)	1.395 (3)	C (31) -C (32) -C (33)	121.3 (2)
C (32) -C (33)	1.395 (3)	C (34) -C (33) -C (32)	119.8 (2)
C (33) -C (34)	1.385 (3)	C (33) -C (34) -C (35)	119.7 (2)
C (34) -C (35)	1.392 (3)	C (36) -C (35) -C (34)	120.1 (2)
C (35) -C (36)	1.389 (3)	C (35) -C (36) -C (31)	121.1 (2)
		C (32) -C (31) -Sn (1)	120.7 (1)
		C (36) -C (31) -Sn (1)	121.3 (1)

Fortsetzung folgt...



Fortsetzung folgt...

Sn (2) -C (112)	2.121 (2)	C (112) -Sn (2) -C (113)	118.2 (1)
Sn (2) -C (113)	2.122 (2)	C (112) -Sn (2) -C (111)	119.4 (1)
Sn (2) -C (111)	2.124 (2)	C (113) -Sn (2) -C (111)	121.4 (1)
Sn (2) -O (1)	2.354 (1)	C (112) -Sn (2) -O (1)	86.27 (7)
Sn (2) -Cl (1)	2.5730 (5)	C (113) -Sn (2) -O (1)	87.72 (8)
		C (111) -Sn (2) -O (1)	86.06 (7)
		C (112) -Sn (2) -Cl (1)	93.52 (6)
		C (113) -Sn (2) -Cl (1)	93.22 (7)
		C (111) -Sn (2) -Cl (1)	93.21 (6)
		O (1) -Sn (2) -Cl (1)	179.02 (4)
		Sn (2) -O (1) -H (2)	117.4
		Sn (2) -O (1) -H (1)	115.9
		H (2) -O (1) -H (1)	105.0

**Tab. A.39:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe im CRI Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
d(Cn1-Cn2)	1.396	1.399	1.394	
d(Cn1-Cn6)	1.401	1.396	1.395	
<b>MW</b>	<b>1.399 (3)</b>	<b>1.398 (2)</b>	<b>1.395 (1)</b>	<b>1.397 (2)</b>
d(Cn2-Cn3)	1.389	1.390	1.395	
d(Cn5-Cn6)	1.392	1.391	1.389	
<b>MW</b>	<b>1.391 (1)</b>	<b>1.391 (1)</b>	<b>1.392 (3)</b>	<b>1.391 (2)</b>
d(Cn3-Cn4)	1.386	1.389	1.385	
d(Cn4-Cn5)	1.381	1.377	1.392	
<b>MW</b>	<b>1.384 (2)</b>	<b>1.383 (6)</b>	<b>1.389 (3)</b>	<b>1.385 (6)</b> <b>1.389 (6)</b>
<i>Bindungswinkel</i>				
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
∠(Sn1-Cn1-Cn2)	119.6	122.1	120.7	
∠(Sn1-Cn1-Cn6)	122.3	119.8	121.3	
<b>MW</b>	<b>121 (1)</b>	<b>121 (1)</b>	<b>121.0 (3)</b>	<b>121 (1)</b>
∠(Cn2-Cn1-Cn6)	118.0	118.1	118.0	<b>118.0 (1)</b>
∠(Cn1-Cn2-Cn3)	121.0	120.8	121.3	
∠(Cn1-Cn6-Cn5)	120.9	120.9	121.1	
<b>MW</b>	<b>121.0 (1)</b>	<b>120.9 (1)</b>	<b>121.2 (1)</b>	<b>121.0 (2)</b>
∠(Cn2-Cn3-Cn4)	120.0	120.1	119.8	
∠(Cn4-Cn5-Cn6)	120.0	120.3	120.1	
<b>MW</b>	<b>120.0 (1)</b>	<b>120.2 (1)</b>	<b>120.0 (1)</b>	<b>120.1 (1)</b>
∠(Cn3-Cn4-Cn5)	120.0	119.8	119.7	<b>119.8 (1)</b>

**Tab. A.40:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes im CRI  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

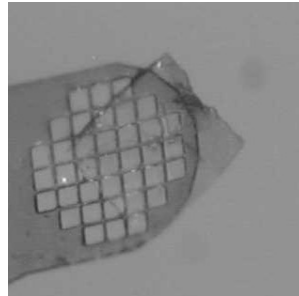
<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
d(C1-C2)	1.536	d(C2-C3)	1.510	<b>1.52 (1)</b>
d(C3-C4)	1.387	d(C3-C7)	1.389	<b>1.388 (1)</b>
d(C4-C5)	1.383	d(C6-C7)	1.381	<b>1.382 (1)</b>
				<b>1.385 (3)</b>
d(C5-N1)	1.338	d(N1-C6)	1.340	<b>1.339 (1)</b>
<i>Bindungswinkel</i>				<b>MW</b>
∠(Sn1-C1-C2)	114.5	∠(C1-C2-C3)	109.9	<b>112 (2)</b>
∠(C2-C3-C4)	121.3	∠(C2-C3-C7)	121.7	<b>121.5 (2)</b>
∠(C4-C5-N1)	123.3	∠(N1-C6-C7)	123.4	<b>123.4 (1)</b>
∠(C3-C4-C5)	119.9	∠(C3-C7-C6)	119.7	<b>119.8 (1)</b>

### A.3. $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ als Lewis-Base-Komplexligand

#### A.3.1. mit Übergangsmetallchloriden

##### A.3.1.a Dichlorido-tetrakis-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin- $\kappa\text{N}$ -cobalt(II), $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , **31a**

Eine Lösung aus 0.718 g (= 1.6 mmol) 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin und 0.052 g (= 0.4 mmol) Cobaltchlorid in Ethanol wurde auf 60 °C erhitzt und zum Verdampfen stehen gelassen. Transparente, millimeterlange, breitere, Tafeln bilden sich beim Verdampfen nach Umkristallisation in Acetonitril.



**Tab. A.41:** Kristalldaten von  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

Empirische Formel	$\text{C}_{100}\text{H}_{92}\text{Cl}_2\text{CoN}_4\text{Sn}_4$	
M [g/mol]	1954.36	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten und -winkel	$a = 9.6128(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.885(2)^\circ$
	$b = 9.8572(3) \text{ \AA}$	$\beta = 95.518(2)^\circ$
	$c = 23.9451(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 108.334(2)^\circ$
V [ $\text{\AA}^3$ ]	2141.3(1)	
Z, Z'	1, 0.5	
$d_{\text{calc}}$ [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	1.516	
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.452	
F (000)	981	
Refl <sub>cell</sub>	9383	
$\Theta_{\text{min}} / \Theta_{\text{max}}$	2.18° / 28.28°	

Von denen im triklinen Kristallsystem möglichen Raumgruppen  $P1$  und  $P\bar{1}$  wurde letztere durch das Strukturmotiv bestätigt.

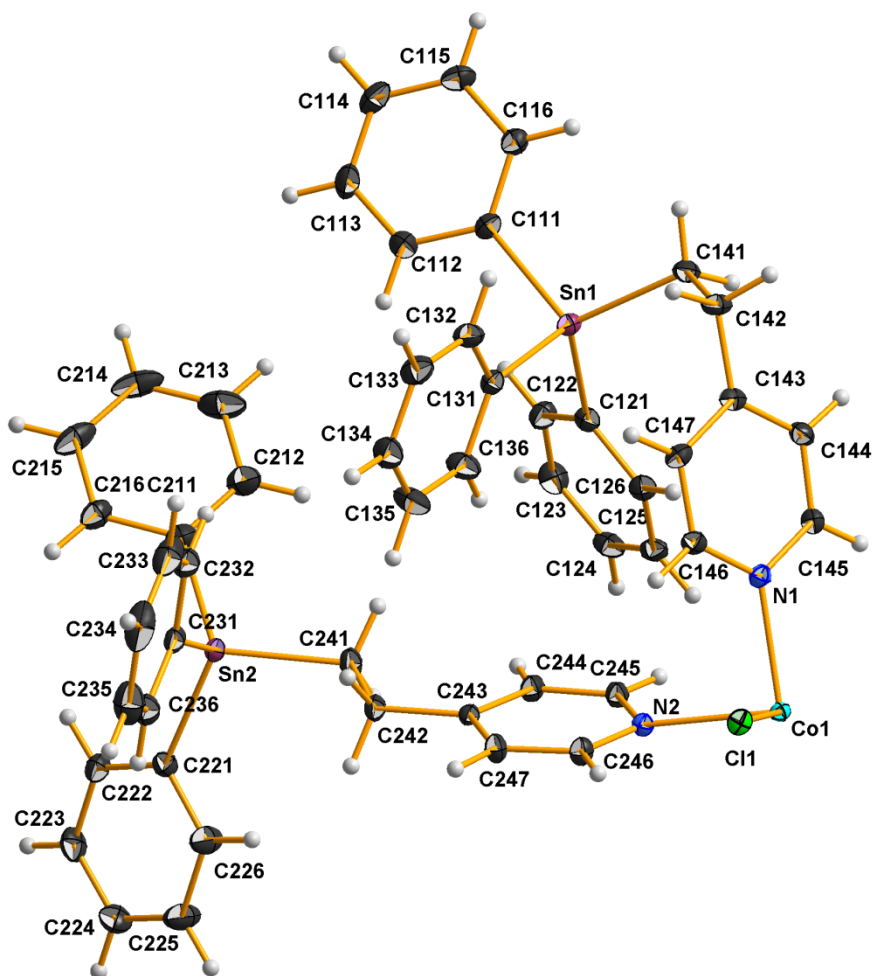
Da die Elementarzelle eine Formeleinheit enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe zwei beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer halben Formeleinheit.

**Tab. A.42:** Messgrößen der Datenreduktion von  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

Kristallform	Farbloses Plättchen
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	0.445 x 0.199 x 0.121
$\Theta$ -Bereich Datensammlung	2.486° - 27.999°
Messbereich Indizes h / k / l	[-12; 12] / [-12; 13] / [-31; 31]
$v_{\text{mess}}$ [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	7 / 7728 / 15.06
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	178016 / 10324 / 9540
$R_{\text{int}} / R_{\text{sigma}}$	0.0340 / 0.0127
Vollständigkeit	99.9 %
$\tau_{\text{min/max}}$	0.564 / 0.844

**Tab. A.43:** Daten zur Strukturverfeinerung von  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

Daten / Restraints / Parameter	10324 / 0 / 510
Goof	1.038
$R(I > 2\sigma)$	0.0167 / 0.0380
$R_{\text{all}}$	0.0194 / 0.0391
$p / q$	0.0148 / 1.4184
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0.418 / -0.295

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.44:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	x	y	z	U (eq)
Co (1)	10000	10000	5000	11 (1)
Cl (1)	12425 (1)	10144 (1)	4708 (1)	15 (1)
Sn (1)	5355 (1)	3543 (1)	3484 (1)	15 (1)
C (111)	3846 (2)	1912 (2)	2920 (1)	17 (1)
C (112)	3459 (2)	2243 (2)	2373 (1)	25 (1)
C (113)	2557 (2)	1193 (2)	1984 (1)	28 (1)
C (114)	2038 (2)	-212 (2)	2137 (1)	27 (1)
C (115)	2409 (2)	-564 (2)	2675 (1)	26 (1)

Fortsetzung folgt...

---

 Fortsetzung...

C(116)	3304(2)	490(2)	3065(1)	20(1)
C(121)	4379(2)	5160(2)	3657(1)	17(1)
C(122)	3016(2)	5114(2)	3378(1)	21(1)
C(123)	2393(2)	6179(2)	3483(1)	23(1)
C(124)	3107(2)	7293(2)	3872(1)	21(1)
C(125)	4451(2)	7352(2)	4156(1)	19(1)
C(126)	5087(2)	6299(2)	4046(1)	18(1)
C(131)	7113(2)	4508(2)	2981(1)	17(1)
C(132)	7957(2)	3708(2)	2794(1)	23(1)
C(133)	9070(2)	4286(2)	2454(1)	26(1)
C(134)	9364(2)	5684(2)	2296(1)	26(1)
C(135)	8554(2)	6500(2)	2485(1)	32(1)
C(136)	7438(2)	5918(2)	2823(1)	26(1)
C(141)	6042(2)	2622(2)	4229(1)	18(1)
C(142)	7701(2)	3159(2)	4424(1)	20(1)
C(143)	8261(2)	4746(1)	4567(1)	16(1)
C(144)	7890(2)	5329(2)	5042(1)	19(1)
N(1)	9214(1)	7719(1)	4814(1)	14(1)
C(145)	8375(2)	6796(2)	5148(1)	17(1)
C(146)	9581(2)	7160(2)	4358(1)	16(1)
C(147)	9135(2)	5701(2)	4224(1)	17(1)
Sn(2)	5463(1)	9093(1)	1284(1)	15(1)
C(211)	3650(2)	7206(2)	1030(1)	19(1)
C(212)	2990(2)	6262(2)	1427(1)	29(1)
C(213)	1864(2)	4993(2)	1261(1)	38(1)
C(214)	1380(2)	4663(2)	698(1)	39(1)
C(215)	2012(2)	5585(2)	302(1)	34(1)
C(216)	3144(2)	6848(2)	463(1)	24(1)
C(221)	5149(2)	11033(2)	1007(1)	18(1)
C(222)	4100(2)	11115(2)	574(1)	21(1)
C(223)	3891(2)	12418(2)	450(1)	25(1)
C(224)	4731(2)	13658(2)	752(1)	28(1)
C(225)	5785(2)	13600(2)	1178(1)	35(1)
C(226)	5987(2)	12299(2)	1303(1)	30(1)
C(231)	7430(2)	8892(2)	990(1)	18(1)
C(232)	7714(2)	7590(2)	1026(1)	25(1)
C(233)	9044(2)	7465(2)	890(1)	34(1)
C(234)	10110(2)	8635(2)	722(1)	38(1)
C(235)	9857(2)	9937(2)	685(1)	35(1)
C(236)	8523(2)	10066(2)	817(1)	24(1)
C(241)	5968(2)	9288(2)	2183(1)	20(1)
C(242)	7610(2)	10018(2)	2344(1)	17(1)
C(243)	8143(2)	10113(1)	2963(1)	14(1)
C(244)	7215(2)	9673(2)	3380(1)	17(1)
C(245)	7803(2)	9761(2)	3937(1)	17(1)
N(2)	9251(1)	10246(1)	4104(1)	13(1)
C(246)	10150(2)	10692(2)	3700(1)	17(1)
C(247)	9648(2)	10657(2)	3138(1)	18(1)

---

**Tab. A.45:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Co (1)	10 (1)	10 (1)	10 (1)	0 (1)	0 (1)	2 (1)
Cl (1)	12 (1)	17 (1)	15 (1)	-1 (1)	1 (1)	4 (1)
Sn (1)	15 (1)	13 (1)	16 (1)	-1 (1)	1 (1)	5 (1)
C (111)	15 (1)	18 (1)	18 (1)	-2 (1)	2 (1)	5 (1)
C (112)	29 (1)	21 (1)	21 (1)	2 (1)	3 (1)	4 (1)
C (113)	30 (1)	34 (1)	16 (1)	-2 (1)	0 (1)	5 (1)
C (114)	23 (1)	28 (1)	26 (1)	-10 (1)	0 (1)	2 (1)
C (115)	22 (1)	19 (1)	32 (1)	-2 (1)	1 (1)	2 (1)
C (116)	18 (1)	20 (1)	21 (1)	0 (1)	0 (1)	5 (1)
C (121)	17 (1)	16 (1)	18 (1)	2 (1)	4 (1)	6 (1)
C (122)	22 (1)	22 (1)	20 (1)	-2 (1)	-1 (1)	7 (1)
C (123)	19 (1)	28 (1)	25 (1)	4 (1)	1 (1)	12 (1)
C (124)	23 (1)	19 (1)	27 (1)	6 (1)	11 (1)	11 (1)
C (125)	20 (1)	15 (1)	21 (1)	1 (1)	9 (1)	2 (1)
C (126)	16 (1)	19 (1)	20 (1)	1 (1)	3 (1)	4 (1)
C (131)	18 (1)	16 (1)	16 (1)	-1 (1)	-1 (1)	4 (1)
C (132)	26 (1)	15 (1)	26 (1)	0 (1)	6 (1)	6 (1)
C (133)	25 (1)	24 (1)	29 (1)	-4 (1)	7 (1)	8 (1)
C (134)	23 (1)	28 (1)	24 (1)	3 (1)	6 (1)	2 (1)
C (135)	36 (1)	21 (1)	39 (1)	12 (1)	12 (1)	9 (1)
C (136)	29 (1)	21 (1)	32 (1)	5 (1)	7 (1)	12 (1)
C (141)	18 (1)	13 (1)	22 (1)	2 (1)	-1 (1)	2 (1)
C (142)	19 (1)	12 (1)	27 (1)	1 (1)	-3 (1)	5 (1)
C (143)	13 (1)	13 (1)	21 (1)	1 (1)	-5 (1)	5 (1)
C (144)	20 (1)	16 (1)	19 (1)	5 (1)	2 (1)	3 (1)
N (1)	13 (1)	13 (1)	14 (1)	0 (1)	-1 (1)	3 (1)
C (145)	19 (1)	17 (1)	14 (1)	1 (1)	2 (1)	5 (1)
C (146)	13 (1)	16 (1)	17 (1)	1 (1)	2 (1)	3 (1)
C (147)	14 (1)	16 (1)	19 (1)	-3 (1)	0 (1)	5 (1)
Sn (2)	16 (1)	14 (1)	13 (1)	0 (1)	-2 (1)	4 (1)
C (211)	15 (1)	17 (1)	24 (1)	-3 (1)	1 (1)	5 (1)
C (212)	29 (1)	24 (1)	32 (1)	-2 (1)	9 (1)	5 (1)
C (213)	29 (1)	22 (1)	61 (1)	2 (1)	21 (1)	1 (1)
C (214)	18 (1)	22 (1)	70 (1)	-14 (1)	0 (1)	1 (1)
C (215)	26 (1)	31 (1)	44 (1)	-16 (1)	-13 (1)	11 (1)
C (216)	21 (1)	24 (1)	27 (1)	-5 (1)	-4 (1)	9 (1)
C (221)	19 (1)	18 (1)	17 (1)	2 (1)	1 (1)	7 (1)
C (222)	21 (1)	23 (1)	17 (1)	-2 (1)	-1 (1)	7 (1)
C (223)	26 (1)	32 (1)	20 (1)	4 (1)	-2 (1)	16 (1)
C (224)	35 (1)	23 (1)	30 (1)	5 (1)	1 (1)	16 (1)
C (225)	43 (1)	18 (1)	39 (1)	-2 (1)	-14 (1)	9 (1)
C (226)	34 (1)	21 (1)	32 (1)	-1 (1)	-16 (1)	10 (1)
C (231)	20 (1)	21 (1)	12 (1)	-2 (1)	-3 (1)	7 (1)
C (232)	33 (1)	23 (1)	21 (1)	-2 (1)	-3 (1)	12 (1)
C (233)	44 (1)	44 (1)	25 (1)	-9 (1)	-8 (1)	31 (1)
C (234)	29 (1)	68 (1)	24 (1)	-6 (1)	-1 (1)	27 (1)
C (235)	24 (1)	51 (1)	26 (1)	2 (1)	5 (1)	7 (1)
C (236)	24 (1)	27 (1)	21 (1)	2 (1)	1 (1)	6 (1)
C (241)	19 (1)	25 (1)	14 (1)	2 (1)	-1 (1)	5 (1)
C (242)	19 (1)	20 (1)	12 (1)	1 (1)	-1 (1)	7 (1)
C (243)	19 (1)	12 (1)	12 (1)	-1 (1)	-1 (1)	7 (1)
C (244)	14 (1)	20 (1)	16 (1)	0 (1)	-1 (1)	3 (1)
C (245)	16 (1)	18 (1)	15 (1)	2 (1)	2 (1)	3 (1)
N (2)	14 (1)	13 (1)	12 (1)	0 (1)	0 (1)	4 (1)
C (246)	13 (1)	22 (1)	16 (1)	1 (1)	1 (1)	4 (1)
C (247)	16 (1)	22 (1)	14 (1)	2 (1)	3 (1)	6 (1)

**Tab. A.46:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Co(1)-N(1) <sup>1</sup>	2.159(1)	N(1) <sup>1</sup> -Co(1)-N(1)	180.0
Co(1)-N(1)	2.159(1)	N(1) <sup>1</sup> -Co(1)-N(2)	92.90(4)
Co(1)-N(2)	2.237(1)	N(1)-Co(1)-N(2)	87.10(4)
Co(1)-N(2) <sup>1</sup>	2.237(1)	N(1) <sup>1</sup> -Co(1)-N(2) <sup>1</sup>	87.10(4)
Co(1)-Cl(1) <sup>1</sup>	2.4597(3)	N(1)-Co(1)-N(2) <sup>1</sup>	92.90(4)
Co(1)-Cl(1)	2.4597(3)	N(2)-Co(1)-N(2) <sup>1</sup>	180.0
		N(1) <sup>1</sup> -Co(1)-Cl(1) <sup>1</sup>	90.66(3)
		N(1)-Co(1)-Cl(1) <sup>1</sup>	89.34(3)
		N(2)-Co(1)-Cl(1) <sup>1</sup>	91.54(3)
		N(2) <sup>1</sup> -Co(1)-Cl(1) <sup>1</sup>	88.46(3)
		N(1) <sup>1</sup> -Co(1)-Cl(1)	89.34(3)
		N(1)-Co(1)-Cl(1)	90.66(3)
		N(2)-Co(1)-Cl(1)	88.46(3)
		N(2) <sup>1</sup> -Co(1)-Cl(1)	91.55(3)
		Cl(1) <sup>1</sup> -Co(1)-Cl(1)	180.0
Sn(1)-C(121)	2.142(1)	C(121)-Sn(1)-C(111)	109.46(5)
Sn(1)-C(111)	2.145(1)	C(121)-Sn(1)-C(131)	106.27(5)
Sn(1)-C(131)	2.151(2)	C(111)-Sn(1)-C(131)	102.82(5)
Sn(1)-C(141)	2.155(1)	C(121)-Sn(1)-C(141)	113.32(6)
		C(111)-Sn(1)-C(141)	110.61(5)
		C(131)-Sn(1)-C(141)	113.75(5)
C(111)-C(116)	1.396(2)	C(116)-C(111)-C(112)	117.9(1)
C(111)-C(112)	1.399(2)	C(113)-C(112)-C(111)	121.3(2)
C(112)-C(113)	1.392(2)	C(114)-C(113)-C(112)	119.8(2)
C(113)-C(114)	1.384(2)	C(115)-C(114)-C(113)	119.9(2)
C(114)-C(115)	1.383(2)	C(114)-C(115)-C(116)	120.3(2)
C(115)-C(116)	1.394(2)	C(115)-C(116)-C(111)	120.9(1)
		C(116)-C(111)-Sn(1)	122.3(1)
		C(112)-C(111)-Sn(1)	119.7(1)
C(121)-C(126)	1.399(2)	C(126)-C(121)-C(122)	118.0(1)
C(121)-C(122)	1.400(2)	C(123)-C(122)-C(121)	120.8(1)
C(122)-C(123)	1.392(2)	C(124)-C(123)-C(122)	120.3(1)
C(123)-C(124)	1.385(2)	C(125)-C(124)-C(123)	119.8(1)
C(124)-C(125)	1.385(2)	C(124)-C(125)-C(126)	120.0(1)
C(125)-C(126)	1.394(2)	C(125)-C(126)-C(121)	121.1(1)
		C(126)-C(121)-Sn(1)	121.3(1)
		C(122)-C(121)-Sn(1)	120.7(1)
C(131)-C(136)	1.392(2)	C(136)-C(131)-C(132)	117.8(1)
C(131)-C(132)	1.393(2)	C(133)-C(132)-C(131)	121.3(1)
C(132)-C(133)	1.390(2)	C(134)-C(133)-C(132)	120.1(2)
C(133)-C(134)	1.383(2)	C(135)-C(134)-C(133)	119.4(2)
C(134)-C(135)	1.382(2)	C(134)-C(135)-C(136)	120.5(2)
C(135)-C(136)	1.389(2)	C(135)-C(136)-C(131)	121.0(2)
		C(136)-C(131)-Sn(1)	122.3(1)
		C(132)-C(131)-Sn(1)	119.9(1)
C(141)-C(142)	1.536(2)	C(143)-C(142)-C(141)	112.3(1)
C(142)-C(143)	1.508(2)	C(147)-C(143)-C(144)	116.7(1)
C(143)-C(147)	1.388(2)	C(147)-C(143)-C(142)	121.7(1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (143) -C (144)	1.391 (2)	C (144) -C (143) -C (142)	121.5 (1)
C (144) -C (145)	1.384 (2)	C (145) -C (144) -C (143)	119.9 (1)
N (1) -C (146)	1.341 (2)	C (146) -N (1) -C (145)	116.9 (1)
N (1) -C (145)	1.342 (2)	N (1) -C (145) -C (144)	123.3 (1)
C (146) -C (147)	1.388 (2)	N (1) -C (146) -C (147)	123.1 (1)
		C (146) -C (147) -C (143)	120.1 (1)
		C (142) -C (141) -Sn (1)	115.9 (1)
		C (146) -N (1) -Co (1)	120.56 (9)
		C (145) -N (1) -Co (1)	122.50 (9)
Sn (2) -C (221)	2.134 (1)	C (221) -Sn (2) -C (211)	114.36 (6)
Sn (2) -C (211)	2.142 (1)	C (221) -Sn (2) -C (231)	109.39 (6)
Sn (2) -C (231)	2.144 (2)	C (211) -Sn (2) -C (231)	109.47 (5)
Sn (2) -C (241)	2.153 (1)	C (221) -Sn (2) -C (241)	108.38 (6)
		C (211) -Sn (2) -C (241)	111.25 (6)
		C (231) -Sn (2) -C (241)	103.41 (5)
C (211) -C (212)	1.395 (2)	C (212) -C (211) -C (216)	118.1 (1)
C (211) -C (216)	1.397 (2)	C (213) -C (212) -C (211)	120.7 (2)
C (212) -C (213)	1.394 (2)	C (214) -C (213) -C (212)	120.1 (2)
C (213) -C (214)	1.381 (3)	C (215) -C (214) -C (213)	119.9 (2)
C (214) -C (215)	1.374 (3)	C (214) -C (215) -C (216)	120.4 (2)
C (215) -C (216)	1.392 (2)	C (215) -C (216) -C (211)	120.7 (2)
		C (212) -C (211) -Sn (2)	120.5 (1)
		C (216) -C (211) -Sn (2)	121.3 (1)
C (221) -C (226)	1.393 (2)	C (226) -C (221) -C (222)	117.7 (1)
C (221) -C (222)	1.397 (2)	C (223) -C (222) -C (221)	120.9 (1)
C (222) -C (223)	1.392 (2)	C (224) -C (223) -C (222)	120.4 (1)
C (223) -C (224)	1.381 (2)	C (223) -C (224) -C (225)	119.6 (2)
C (224) -C (225)	1.383 (2)	C (224) -C (225) -C (226)	119.9 (2)
C (225) -C (226)	1.389 (2)	C (225) -C (226) -C (221)	121.5 (2)
		C (226) -C (221) -Sn (2)	117.5 (1)
		C (222) -C (221) -Sn (2)	124.7 (1)
C (231) -C (236)	1.395 (2)	C (236) -C (231) -C (232)	118.1 (1)
C (231) -C (232)	1.396 (2)	C (233) -C (232) -C (231)	121.0 (2)
C (232) -C (233)	1.390 (2)	C (234) -C (233) -C (232)	120.1 (2)
C (233) -C (234)	1.376 (3)	C (233) -C (234) -C (235)	120.0 (2)
C (234) -C (235)	1.382 (3)	C (234) -C (235) -C (236)	120.1 (2)
C (235) -C (236)	1.392 (2)	C (235) -C (236) -C (231)	120.8 (2)
		C (236) -C (231) -Sn (2)	122.0 (1)
		C (232) -C (231) -Sn (2)	119.6 (1)
C (241) -C (242)	1.522 (2)	C (243) -C (242) -C (241)	116.4 (1)
C (242) -C (243)	1.513 (2)	C (244) -C (243) -C (247)	116.6 (1)
C (243) -C (244)	1.387 (2)	C (244) -C (243) -C (242)	123.8 (1)
C (243) -C (247)	1.394 (2)	C (247) -C (243) -C (242)	119.6 (1)
C (244) -C (245)	1.387 (2)	C (245) -C (244) -C (243)	119.9 (1)
C (245) -N (2)	1.340 (2)	N (2) -C (245) -C (244)	123.7 (1)
N (2) -C (246)	1.346 (2)	C (245) -N (2) -C (246)	116.4 (1)
C (246) -C (247)	1.382 (2)	N (2) -C (246) -C (247)	123.4 (1)
		C (246) -C (247) -C (243)	120.1 (1)
		C (242) -C (241) -Sn (2)	110.69 (9)
		C (245) -N (2) -Co (1)	118.23 (9)
		C (246) -N (2) -Co (1)	124.93 (9)

Symmetrieoperatoren zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome:  $^1(-x+2; -y+2; -z+1)$ ;



**Tab. A.47:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in den Komplexliganden  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

<i>Bindungslängen</i>	<i>m = 1</i>			<b>MW</b>
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
d(Cmn1-Cmn2)	1.399	1.400	1.393	
d(Cmn1-Cmn6)	1.396	1.399	1.392	
<b>MW</b>	<b>1.398 (2)</b>	<b>1.400 (1)</b>	<b>1.393 (1)</b>	<b>1.397 (3)</b>
d(Cmn2-Cmn3)	1.392	1.392	1.390	
d(Cmn5-Cmn6)	1.394	1.394	1.389	
<b>MW</b>	<b>1.393 (1)</b>	<b>1.393 (1)</b>	<b>1.390 (1)</b>	<b>1.392 (2)</b>
d(Cmn3-Cmn4)	1.384	1.385	1.383	
d(Cmn4-Cmn5)	1.383	1.385	1.382	
<b>MW</b>	<b>1.384 (1)</b>	<b>1.385 (1)</b>	<b>1.383 (1)</b>	<b>1.384 (1)</b> <b>1.389(6)</b>
d(Snm-Cmn1)	2.145	2.142	2.155	<b>2.147(6)</b>
		<i>m = 2</i>		
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
d(Cmn1-Cmn2)	1.395	1.397	1.396	
d(Cmn1-Cmn6)	1.397	1.393	1.395	
<b>MW</b>	<b>1.396 (1)</b>	<b>1.395 (2)</b>	<b>1.396 (1)</b>	<b>1.396 (1)</b>
d(Cmn2-Cmn3)	1.394	1.392	1.390	
d(Cmn5-Cmn6)	1.392	1.389	1.389	
<b>MW</b>	<b>1.393 (1)</b>	<b>1.391 (1)</b>	<b>1.390 (1)</b>	<b>1.392 (2)</b>
d(Cmn3-Cmn4)	1.381	1.381	1.381	
d(Cmn4-Cmn5)	1.374	1.383	1.383	
<b>MW</b>	<b>1.378 (3)</b>	<b>1.382 (1)</b>	<b>1.382 (1)</b>	<b>1.381 (3)</b> <b>1.387(7)</b>
d(Snm-Cmn1)	2.141	2.134	2.144	<b>2.140(4)</b>
		<i>m = 1</i>		
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
∠(Snm-Cmn1-Cmn2)	119.7	120.7	119.9	
∠(Snm-Cmn1-Cmn6)	122.3	121.3	122.3	
<b>MW</b>	<b>121 (1)</b>	<b>121.0 (3)</b>	<b>121 (1)</b>	<b>121 (1)</b>
∠(Cmn2-Cmn1-Cmn6)	117.9	118.0	117.8	<b>117.9 (1)</b>
∠(Cmn1-Cmn2-Cmn3)	121.3	120.8	121.3	
∠(Cmn1-Cmn6-Cmn5)	120.9	121.1	121.0	
<b>MW</b>	<b>121.1 (2)</b>	<b>121.1 (1)</b>	<b>121.2 (1)</b>	<b>121.1 (2)</b>
∠(Cmn2-Cmn3-Cmn4)	119.8	120.3	120.1	
∠(Cmn4-Cmn5-Cmn6)	120.3	120.0	120.5	
<b>MW</b>	<b>120.1 (3)</b>	<b>120.2 (1)</b>	<b>120.3 (2)</b>	<b>120.2 (2)</b>
∠(Cmn3-Cmn4-Cmn5)	119.9	119.8	119.4	<b>119.7 (2)</b> <b>120 (1)</b>

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...				
	$n = 1$	$m = 2$		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	
↔(Snm-Cmn1-Cmn2)	120.5	124.7	119.6	
↔(Snm-Cmn1-Cmn6)	121.3	117.5	122.0	
<b>MW</b>	<b>120.9 (4)</b>	<b>121 (4)</b>	<b>120 (1)</b>	<b>121 (2)</b>
↔(Cmn2-Cmn1-Cmn6)	118.1	117.7	118.1	<b>118.0 (2)</b>
↔(Cmn1-Cmn2-Cmn3)	120.7	120.9	121.0	
↔(Cmn1-Cmn6-Cmn5)	120.7	121.5	120.8	
<b>MW</b>	<b>120.7 (1)</b>	<b>121.2 (3)</b>	<b>120.9 (1)</b>	<b>120.9 (3)</b>
↔(Cmn2-Cmn3-Cmn4)	120.1	120.4	120.1	
↔(Cmn4-Cmn5-Cmn6)	120.4	119.9	120.1	
<b>MW</b>	<b>120.3 (2)</b>	<b>120.2 (3)</b>	<b>120.1 (1)</b>	<b>120.2 (2)</b>
↔(Cmn3-Cmn4-Cmn5)	119.9	119.6	120.0	<b>119.8 (2)</b> <b>120 (1)</b>

**Tab. A.48:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in den Komplexliganden  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

<i>Bindungslängen</i>				
		$m = 1$	<b>MW</b>	
d(Cm41-Cm42)	1.536	d(Cm42-Cm43)	1.508	<b>1.52 (1)</b>
d(Cm43-Cm44)	1.391	d(Cm43-Cm47)	1.388	<b>1.390 (1)</b>
d(Cm44-Cm45)	1.384	d(Cm46-Cm47)	1.388	<b>1.386 (2)</b> <b>1.388 (2)</b>
d(Cm45-Nm)	1.342	d(Nm-Cm46)	1.341	<b>1.342 (1)</b>
		$m = 2$	<b>MW</b>	
d(Cm41-Cm42)	1.522	d(Cm42-Cm43)	1.513	<b>1.518 (4)</b>
d(Cm43-Cm44)	1.387	d(Cm43-Cm47)	1.394	<b>1.391 (4)</b>
d(Cm44-Cm45)	1.387	d(Cm46-Cm47)	1.382	<b>1.385 (3)</b> <b>1.343 (3)</b>
d(Cm45-Nm)	1.307	d(Nm-Cm46)	1.307	<b>1.307 (1)</b>
<i>Bindungswinkel</i>				
		$m = 1$	<b>MW</b>	
↔(Snm-Cm41-Cm42)	119.9	↔(Cm41-Cm42-Cm43)	112.3	<b>116 (4)</b>
↔(Cm42-Cm43-Cm44)	121.5	↔(Cm42-Cm43-Cm47)	121.7	<b>121.6 (1)</b>
↔(Cm44-Cm45-Nm)	123.3	↔(Nm-Cm46-Cm47)	123.1	<b>123.2 (1)</b>
↔(Cm43-Cm44-Cm45)	119.9	↔(Cm43-Cm47-Cm46)	120.1	<b>120.0 (1)</b>
		$m = 2$	<b>MW</b>	
↔(Snm-Cm41-Cm42)	110.7	↔(Cm41-Cm42-Cm43)	116.4	<b>113 (1)</b>
↔(Cm42-Cm43-Cm44)	123.8	↔(Cm42-Cm43-Cm47)	119.6	<b>122 (2)</b>
↔(Cm44-Cm45-Nm)	123.7	↔(Nm-Cm46-Cm47)	123.4	<b>123.6 (2)</b>
↔(Cm43-Cm44-Cm45)	119.9	↔(Cm43-Cm47-Cm46)	120.1	<b>120.0 (1)</b>

**A.3.1.b Dichlorido-tetrakis-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-nickel(II),  
NiCl<sub>2</sub> · 4 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py, **31b****

0.364 (= 0.8 mmol) 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin wird in warmem Ethanol vorgelöst und zu einer ethanolischen Lösung von 0.048 g (= 0.2 mmol) Nickelchlorid hinzugegeben und zum Verdampfen stehen gelassen. Nach Umkristallisation mit Tetrahydrofuran bilden sich transparente Plättchen im Filterkuchen.



**Tab. A.49:** Kristalldaten von NiCl<sub>2</sub> · 4 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Empirische Formel	C <sub>100</sub> H <sub>92</sub> Cl <sub>2</sub> NiN <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	
M [g/mol]	1954.14	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 9.6200(4) Å	α = 90.830(2)°
	b = 9.8609(4) Å	β = 95.577(2)°
	c = 23.8785(8) Å	γ = 108.398(2)°
V [Å <sup>3</sup> ]	2136.8(2)	
Z, Z'	1, 0.5	
d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1.519	
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.481	
F (000)	982	
Refl <sub>cell</sub>	7482	
Θ <sub>min</sub> / Θ <sub>max</sub>	2.25° / 28.28°	

Von denen im triklinen Kristallsystem möglichen Raumgruppen P1 und P $\bar{1}$  wurde letztere durch das Strukturmotiv bestätigt.

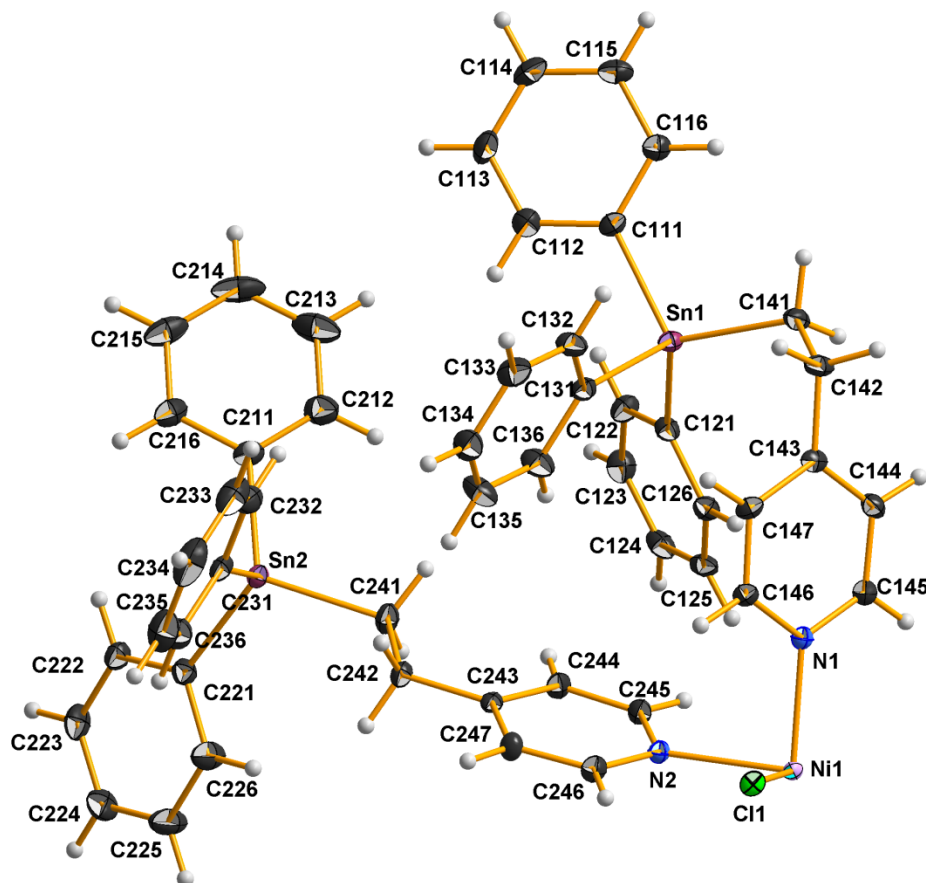
Da die Elementarzelle eine Formeleinheit enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe zwei beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer halben Formeleinheit.

**Tab. A.50:** Messgrößen der Datenreduktion von NiCl<sub>2</sub> · 4 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Kristallform	Farbloses Plättchen
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.472 x 0.256 x 0.062
Θ-Bereich Datensammlung	2.487° - 27.999°
Messbereich Indizes h / k / l	[-12; 12] / [-13; 13] / [-31; 31]
v <sub>mess</sub> [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	6 / 9335 / 15.56
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	215760 / 10294 / 9293
R <sub>int</sub> / R <sub>sigma</sub>	0.0470 / 0.0164
Vollständigkeit	99.9 %
τ <sub>min/max</sub>	0.542 / 0.914

**Tab. A.51:** Daten zur Strukturverfeinerung von Kristalldaten von  $\text{NiCl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

Daten / Restraints / Parameter	10294 / 0 / 510
Goof	1.054
$R(I > 2\sigma)$	0.0200 / 0.0436
$R_{\text{all}}$	0.0242 / 0.0450
$p / q$	0.0173 / 1.6266
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0.528 / -0.368

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.52:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{NiCl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	x	y	z	U (eq)
Ni (1)	10000	10000	5000	10 (1)
Cl (1)	12409 (1)	10127 (1)	4710 (1)	14 (1)
Sn (1)	5365 (1)	3556 (1)	3490 (1)	15 (1)
C (111)	3852 (2)	1917 (2)	2925 (1)	17 (1)
C (112)	3464 (2)	2244 (2)	2378 (1)	25 (1)
C (113)	2561 (2)	1193 (2)	1989 (1)	28 (1)
C (114)	2041 (2)	-212 (2)	2143 (1)	27 (1)
C (115)	2414 (2)	-566 (2)	2683 (1)	25 (1)
C (116)	3307 (2)	495 (2)	3073 (1)	19 (1)
C (121)	4384 (2)	5169 (2)	3661 (1)	16 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (122)	3018 (2)	5111 (2)	3381 (1)	21 (1)
C (123)	2389 (2)	6168 (2)	3484 (1)	23 (1)
C (124)	3102 (2)	7290 (2)	3874 (1)	21 (1)
C (125)	4445 (2)	7357 (2)	4159 (1)	19 (1)
C (126)	5087 (2)	6311 (2)	4050 (1)	17 (1)
C (131)	7123 (2)	4519 (2)	2985 (1)	16 (1)
C (132)	7965 (2)	3719 (2)	2800 (1)	22 (1)
C (133)	9075 (2)	4293 (2)	2458 (1)	26 (1)
C (134)	9368 (2)	5689 (2)	2297 (1)	26 (1)
C (135)	8559 (2)	6509 (2)	2483 (1)	31 (1)
C (136)	7446 (2)	5925 (2)	2823 (1)	25 (1)
C (141)	6055 (2)	2644 (2)	4240 (1)	18 (1)
C (142)	7716 (2)	3195 (2)	4437 (1)	19 (1)
C (143)	8270 (2)	4786 (2)	4576 (1)	15 (1)
C (144)	7899 (2)	5375 (2)	5050 (1)	18 (1)
N (1)	9225 (1)	7768 (1)	4820 (1)	13 (1)
C (145)	8382 (2)	6842 (2)	5154 (1)	17 (1)
C (146)	9591 (2)	7203 (2)	4365 (1)	15 (1)
C (147)	9144 (2)	5744 (2)	4232 (1)	16 (1)
Sn (2)	5469 (1)	9096 (1)	1291 (1)	15 (1)
C (211)	3654 (2)	7206 (2)	1037 (1)	19 (1)
C (212)	2999 (2)	6258 (2)	1434 (1)	29 (1)
C (213)	1873 (2)	4984 (2)	1269 (1)	39 (1)
C (214)	1383 (2)	4657 (2)	705 (1)	39 (1)
C (215)	2009 (2)	5582 (2)	307 (1)	34 (1)
C (216)	3141 (2)	6847 (2)	468 (1)	24 (1)
C (221)	5153 (2)	11035 (2)	1011 (1)	18 (1)
C (222)	4106 (2)	11113 (2)	575 (1)	21 (1)
C (223)	3897 (2)	12415 (2)	451 (1)	25 (1)
C (224)	4735 (2)	13656 (2)	752 (1)	29 (1)
C (225)	5788 (3)	13601 (2)	1182 (1)	36 (1)
C (226)	5989 (2)	12303 (2)	1308 (1)	31 (1)
C (231)	7433 (2)	8899 (2)	995 (1)	18 (1)
C (232)	7712 (2)	7594 (2)	1029 (1)	25 (1)
C (233)	9040 (2)	7467 (2)	892 (1)	34 (1)
C (234)	10104 (2)	8646 (3)	722 (1)	38 (1)
C (235)	9862 (2)	9945 (3)	688 (1)	34 (1)
C (236)	8528 (2)	10073 (2)	822 (1)	24 (1)
C (241)	5974 (2)	9293 (2)	2193 (1)	20 (1)
C (242)	7621 (2)	10030 (2)	2355 (1)	16 (1)
C (243)	8154 (2)	10122 (2)	2976 (1)	14 (1)
C (244)	7224 (2)	9683 (2)	3394 (1)	17 (1)
C (245)	7813 (2)	9771 (2)	3952 (1)	16 (1)
N (2)	9262 (1)	10245 (1)	4122 (1)	13 (1)
C (246)	10157 (2)	10688 (2)	3715 (1)	17 (1)
C (247)	9658 (2)	10657 (2)	3153 (1)	18 (1)

Tab. A.53: Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{NiCl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni (1)	9 (1)	10 (1)	11 (1)	0 (1)	0 (1)	3 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

Cl (1)	11 (1)	16 (1)	15 (1)	-1 (1)	1 (1)	5 (1)
Sn (1)	14 (1)	13 (1)	17 (1)	-1 (1)	0 (1)	5 (1)
C (111)	16 (1)	18 (1)	18 (1)	-3 (1)	1 (1)	6 (1)
C (112)	28 (1)	22 (1)	21 (1)	1 (1)	2 (1)	5 (1)
C (113)	30 (1)	35 (1)	15 (1)	-2 (1)	0 (1)	6 (1)
C (114)	22 (1)	28 (1)	25 (1)	-10 (1)	0 (1)	2 (1)
C (115)	21 (1)	18 (1)	32 (1)	-2 (1)	1 (1)	2 (1)
C (116)	16 (1)	19 (1)	22 (1)	0 (1)	1 (1)	6 (1)
C (121)	17 (1)	16 (1)	18 (1)	2 (1)	3 (1)	7 (1)
C (122)	20 (1)	23 (1)	20 (1)	-2 (1)	-1 (1)	8 (1)
C (123)	19 (1)	29 (1)	25 (1)	3 (1)	1 (1)	12 (1)
C (124)	23 (1)	19 (1)	26 (1)	7 (1)	11 (1)	12 (1)
C (125)	20 (1)	14 (1)	22 (1)	1 (1)	8 (1)	2 (1)
C (126)	15 (1)	17 (1)	20 (1)	2 (1)	2 (1)	4 (1)
C (131)	17 (1)	16 (1)	16 (1)	-1 (1)	-1 (1)	5 (1)
C (132)	25 (1)	15 (1)	27 (1)	0 (1)	6 (1)	7 (1)
C (133)	25 (1)	26 (1)	28 (1)	-5 (1)	8 (1)	9 (1)
C (134)	22 (1)	29 (1)	25 (1)	2 (1)	6 (1)	1 (1)
C (135)	34 (1)	21 (1)	38 (1)	11 (1)	10 (1)	8 (1)
C (136)	28 (1)	20 (1)	33 (1)	4 (1)	7 (1)	13 (1)
C (141)	18 (1)	13 (1)	21 (1)	2 (1)	0 (1)	2 (1)
C (142)	19 (1)	12 (1)	25 (1)	0 (1)	-3 (1)	6 (1)
C (143)	12 (1)	13 (1)	21 (1)	0 (1)	-5 (1)	5 (1)
C (144)	19 (1)	16 (1)	19 (1)	5 (1)	2 (1)	3 (1)
N (1)	12 (1)	13 (1)	14 (1)	1 (1)	0 (1)	4 (1)
C (145)	18 (1)	17 (1)	16 (1)	1 (1)	2 (1)	5 (1)
C (146)	11 (1)	16 (1)	16 (1)	0 (1)	1 (1)	3 (1)
C (147)	14 (1)	16 (1)	18 (1)	-4 (1)	1 (1)	5 (1)
Sn (2)	16 (1)	15 (1)	13 (1)	0 (1)	-3 (1)	4 (1)
C (211)	16 (1)	18 (1)	23 (1)	-3 (1)	0 (1)	6 (1)
C (212)	30 (1)	25 (1)	32 (1)	-2 (1)	9 (1)	6 (1)
C (213)	29 (1)	23 (1)	64 (2)	2 (1)	22 (1)	2 (1)
C (214)	17 (1)	25 (1)	72 (2)	-15 (1)	0 (1)	2 (1)
C (215)	25 (1)	32 (1)	44 (1)	-16 (1)	-13 (1)	12 (1)
C (216)	21 (1)	24 (1)	27 (1)	-5 (1)	-5 (1)	10 (1)
C (221)	18 (1)	19 (1)	18 (1)	2 (1)	1 (1)	7 (1)
C (222)	21 (1)	23 (1)	17 (1)	-1 (1)	-2 (1)	7 (1)
C (223)	26 (1)	34 (1)	20 (1)	4 (1)	-2 (1)	17 (1)
C (224)	37 (1)	24 (1)	30 (1)	6 (1)	2 (1)	18 (1)
C (225)	43 (1)	18 (1)	42 (1)	-2 (1)	-14 (1)	9 (1)
C (226)	35 (1)	21 (1)	34 (1)	-1 (1)	-17 (1)	10 (1)
C (231)	19 (1)	21 (1)	12 (1)	-2 (1)	-3 (1)	6 (1)
C (232)	32 (1)	22 (1)	23 (1)	-1 (1)	-4 (1)	13 (1)
C (233)	43 (1)	44 (1)	25 (1)	-9 (1)	-8 (1)	30 (1)
C (234)	27 (1)	68 (2)	24 (1)	-7 (1)	0 (1)	26 (1)
C (235)	24 (1)	52 (1)	26 (1)	1 (1)	5 (1)	9 (1)
C (236)	24 (1)	28 (1)	20 (1)	1 (1)	0 (1)	7 (1)
C (241)	18 (1)	27 (1)	15 (1)	1 (1)	-1 (1)	6 (1)
C (242)	18 (1)	19 (1)	12 (1)	0 (1)	0 (1)	7 (1)
C (243)	17 (1)	12 (1)	13 (1)	-1 (1)	0 (1)	7 (1)
C (244)	12 (1)	20 (1)	16 (1)	1 (1)	-1 (1)	3 (1)
C (245)	14 (1)	19 (1)	15 (1)	1 (1)	2 (1)	3 (1)
N (2)	12 (1)	13 (1)	13 (1)	1 (1)	0 (1)	4 (1)
C (246)	13 (1)	20 (1)	17 (1)	1 (1)	1 (1)	4 (1)
C (247)	16 (1)	23 (1)	14 (1)	2 (1)	3 (1)	6 (1)

Tab. A.54: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung NiCl<sub>2</sub> · 4 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ni (1)-N (1) <sup>1</sup>	2.112 (1)	N (1) <sup>1</sup> -Ni (1)-N (1)	180.0
Ni (1)-N (1)	2.112 (1)	N (1) <sup>1</sup> -Ni (1)-N (2) <sup>1</sup>	87.33 (5)
Ni (1)-N (2) <sup>1</sup>	2.190 (1)	N (1)-Ni (1)-N (2) <sup>1</sup>	92.67 (5)
Ni (1)-N (2)	2.190 (1)	N (1) <sup>1</sup> -Ni (1)-N (2)	92.67 (5)
Ni (1)-Cl (1)	2.4486 (4)	N (1)-Ni (1)-N (2)	87.33 (5)
Ni (1)-Cl (1) <sup>1</sup>	2.4486 (4)	N (2) <sup>1</sup> -Ni (1)-N (2)	180.0
		N (1) <sup>1</sup> -Ni (1)-Cl (1)	89.53 (4)
		N (1)-Ni (1)-Cl (1)	90.47 (4)
		N (2) <sup>1</sup> -Ni (1)-Cl (1)	91.25 (4)
		N (2)-Ni (1)-Cl (1)	88.75 (4)
		N (1) <sup>1</sup> -Ni (1)-Cl (1) <sup>1</sup>	90.47 (4)
		N (1)-Ni (1)-Cl (1) <sup>1</sup>	89.53 (4)
		N (2) <sup>1</sup> -Ni (1)-Cl (1) <sup>1</sup>	88.75 (4)
		N (2)-Ni (1)-Cl (1) <sup>1</sup>	91.25 (4)
		Cl (1)-Ni (1)-Cl (1) <sup>1</sup>	180.0
Sn (1)-C (121)	2.142 (2)	C (121)-Sn (1)-C (111)	109.28 (6)
Sn (1)-C (111)	2.150 (2)	C (121)-Sn (1)-C (131)	106.34 (6)
Sn (1)-C (131)	2.152 (2)	C (111)-Sn (1)-C (131)	102.86 (6)
Sn (1)-C (141)	2.156 (2)	C (121)-Sn (1)-C (141)	113.30 (7)
		C (111)-Sn (1)-C (141)	110.69 (6)
		C (131)-Sn (1)-C (141)	113.74 (6)
C (111)-C (112)	1.395 (2)	C (112)-C (111)-C (116)	117.9 (2)
C (111)-C (116)	1.397 (2)	C (113)-C (112)-C (111)	121.3 (2)
C (112)-C (113)	1.392 (3)	C (114)-C (113)-C (112)	119.9 (2)
C (113)-C (114)	1.385 (3)	C (115)-C (114)-C (113)	120.0 (2)
C (114)-C (115)	1.384 (3)	C (114)-C (115)-C (116)	120.0 (2)
C (115)-C (116)	1.396 (2)	C (115)-C (116)-C (111)	121.0 (2)
		C (112)-C (111)-Sn (1)	119.7 (1)
		C (116)-C (111)-Sn (1)	122.3 (1)
C (121)-C (126)	1.398 (2)	C (126)-C (121)-C (122)	118.1 (2)
C (121)-C (122)	1.399 (2)	C (123)-C (122)-C (121)	120.8 (2)
C (122)-C (123)	1.391 (3)	C (124)-C (123)-C (122)	120.3 (2)
C (123)-C (124)	1.388 (3)	C (125)-C (124)-C (123)	119.8 (2)
C (124)-C (125)	1.383 (3)	C (124)-C (125)-C (126)	120.0 (2)
C (125)-C (126)	1.393 (2)	C (125)-C (126)-C (121)	121.1 (2)
		C (126)-C (121)-Sn (1)	121.3 (1)
		C (122)-C (121)-Sn (1)	120.6 (1)
C (131)-C (136)	1.391 (2)	C (136)-C (131)-C (132)	117.7 (2)
C (131)-C (132)	1.393 (2)	C (133)-C (132)-C (131)	121.4 (2)
C (132)-C (133)	1.388 (3)	C (134)-C (133)-C (132)	120.0 (2)
C (133)-C (134)	1.384 (3)	C (135)-C (134)-C (133)	119.6 (2)
C (134)-C (135)	1.382 (3)	C (134)-C (135)-C (136)	120.0 (2)
C (135)-C (136)	1.390 (3)	C (135)-C (136)-C (131)	121.3 (2)
		C (136)-C (131)-Sn (1)	122.4 (1)
		C (132)-C (131)-Sn (1)	119.9 (1)
C (141)-C (142)	1.539 (2)	C (143)-C (142)-C (141)	112.5 (1)
C (142)-C (143)	1.510 (2)	C (147)-C (143)-C (144)	116.4 (2)
C (143)-C (147)	1.389 (2)	C (147)-C (143)-C (142)	122.0 (2)
C (143)-C (144)	1.392 (2)	C (144)-C (143)-C (142)	121.6 (2)
C (144)-C (145)	1.383 (2)	C (145)-C (144)-C (143)	120.1 (2)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

N (1) -C (146)	1.340 (2)	N (1) -C (145) -C (144)	123.5 (2)
N (1) -C (145)	1.345 (2)	N (1) -C (146) -C (147)	123.3 (2)
C (146) -C (147)	1.388 (2)	C (146) -N (1) -C (145)	116.6 (1)
		C (146) -C (147) -C (143)	120.3 (2)
		C (142) -C (141) -Sn (1)	115.6 (1)
		C (146) -N (1) -Ni (1)	120.6 (1)
		C (145) -N (1) -Ni (1)	122.8 (1)
Sn (2) -C (221)	2.135 (2)	C (221) -Sn (2) -C (231)	109.31 (7)
Sn (2) -C (231)	2.143 (2)	C (221) -Sn (2) -C (211)	114.30 (7)
Sn (2) -C (211)	2.144 (2)	C (231) -Sn (2) -C (211)	109.50 (6)
Sn (2) -C (241)	2.153 (2)	C (221) -Sn (2) -C (241)	108.40 (7)
		C (231) -Sn (2) -C (241)	103.56 (6)
		C (211) -Sn (2) -C (241)	111.21 (7)
C (211) -C (212)	1.393 (3)	C (212) -C (211) -C (216)	118.0 (2)
C (211) -C (216)	1.399 (3)	C (211) -C (212) -C (213)	120.9 (2)
C (212) -C (213)	1.397 (3)	C (214) -C (213) -C (212)	120.0 (2)
C (213) -C (214)	1.381 (4)	C (215) -C (214) -C (213)	120.0 (2)
C (214) -C (215)	1.374 (3)	C (214) -C (215) -C (216)	120.3 (2)
C (215) -C (216)	1.392 (3)	C (215) -C (216) -C (211)	120.8 (2)
		C (212) -C (211) -Sn (2)	120.6 (1)
		C (216) -C (211) -Sn (2)	121.4 (1)
C (221) -C (226)	1.393 (3)	C (226) -C (221) -C (222)	117.7 (2)
C (221) -C (222)	1.397 (2)	C (223) -C (222) -C (221)	120.7 (2)
C (222) -C (223)	1.393 (3)	C (224) -C (223) -C (222)	120.5 (2)
C (223) -C (224)	1.380 (3)	C (223) -C (224) -C (225)	119.6 (2)
C (224) -C (225)	1.385 (3)	C (224) -C (225) -C (226)	119.9 (2)
C (225) -C (226)	1.387 (3)	C (225) -C (226) -C (221)	121.6 (2)
		C (226) -C (221) -Sn (2)	117.5 (1)
		C (222) -C (221) -Sn (2)	124.7 (1)
C (231) -C (236)	1.396 (3)	C (236) -C (231) -C (232)	118.1 (2)
C (231) -C (232)	1.397 (2)	C (233) -C (232) -C (231)	121.0 (2)
C (232) -C (233)	1.391 (3)	C (234) -C (233) -C (232)	119.8 (2)
C (233) -C (234)	1.381 (3)	C (235) -C (234) -C (233)	120.5 (2)
C (234) -C (235)	1.374 (3)	C (234) -C (235) -C (236)	119.8 (2)
C (235) -C (236)	1.395 (3)	C (235) -C (236) -C (231)	120.9 (2)
		C (236) -C (231) -Sn (2)	122.1 (1)
		C (232) -C (231) -Sn (2)	119.5 (1)
C (241) -C (242)	1.528 (2)	C (243) -C (242) -C (241)	116.3 (1)
C (242) -C (243)	1.512 (2)	C (244) -C (243) -C (247)	116.5 (2)
C (243) -C (244)	1.388 (2)	C (244) -C (243) -C (242)	123.7 (2)
C (243) -C (247)	1.395 (2)	C (247) -C (243) -C (242)	119.8 (2)
C (244) -C (245)	1.387 (2)	C (245) -C (244) -C (243)	119.9 (2)
C (245) -N (2)	1.341 (2)	N (2) -C (245) -C (244)	123.9 (2)
N (2) -C (246)	1.347 (2)	C (245) -N (2) -C (246)	116.0 (1)
C (246) -C (247)	1.377 (2)	N (2) -C (246) -C (247)	123.6 (2)
		C (246) -C (247) -C (243)	120.2 (2)
		C (242) -C (241) -Sn (2)	110.7 (1)
		C (245) -N (2) -Ni (1)	118.6 (1)
		C (246) -N (2) -Ni (1)	124.9 (1)

Symmetrieoperatoren zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome:  $^1(-x+2; -y+2; -z+1)$



**Tab. A.55:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in den Komplexliganden  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

Bindungslängen	<i>m</i> = 1			MW
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	
d(Cmn1-Cmn2)	1.395	1.399	1.393	
d(Cmn1-Cmn6)	1.397	1.398	1.391	
<b>MW</b>	<b>1.396 (1)</b>	<b>1.399 (1)</b>	<b>1.392 (1)</b>	<b>1.396 (3)</b>
d(Cmn2-Cmn3)	1.392	1.391	1.388	
d(Cmn5-Cmn6)	1.393	1.393	1.390	
<b>MW</b>	<b>1.393 (1)</b>	<b>1.392 (1)</b>	<b>1.389 (1)</b>	<b>1.391 (2)</b>
d(Cmn3-Cmn4)	1.385	1.388	1.384	
d(Cmn4-Cmn5)	1.384	1.383	1.382	
<b>MW</b>	<b>1.385 (1)</b>	<b>1.386 (2)</b>	<b>1.383 (1)</b>	<b>1.384 (2)</b> <b>1.389(5)</b>
d(Snm-Cmn1)	2.150	2.142	2.125	<b>2.14(1)</b>
		<i>m</i> = 2		
d(Cmn1-Cmn2)	<i>n</i> = 1 1.393	<i>n</i> = 2 1.397	<i>n</i> = 3 1.397	
d(Cmn1-Cmn6)	1.399	1.393	1.396	
<b>MW</b>	<b>1.396 (3)</b>	<b>1.395 (2)</b>	<b>1.397 (1)</b>	<b>1.396 (2)</b>
d(Cmn2-Cmn3)	1.397	1.393	1.391	
d(Cmn5-Cmn6)	1.392	1.387	1.395	
<b>MW</b>	<b>1.395 (3)</b>	<b>1.390 (3)</b>	<b>1.393 (2)</b>	<b>1.393 (3)</b>
d(Cmn3-Cmn4)	1.381	1.380	1.381	
d(Cmn4-Cmn5)	1.374	1.385	1.374	
<b>MW</b>	<b>1.378 (3)</b>	<b>1.383 (3)</b>	<b>1.378 (3)</b>	<b>1.379 (4)</b> <b>1.387(8)</b>
d(Snm-Cmn1)	2.144	2.135	2.143	<b>2.141(4)</b>
		<i>m</i> = 1		
∠(Snm-Cmn1-Cmn2)	<i>n</i> = 1 119.7	<i>n</i> = 2 120.6	<i>n</i> = 3 119.9	
∠(Snm-Cmn1-Cmn6)	122.3	121.3	122.4	
<b>MW</b>	<b>121 (1)</b>	<b>121.0 (4)</b>	<b>121 (1)</b>	<b>121 (1)</b>
∠(Cmn2-Cmn1-Cmn6)	117.9	118.1	117.7	<b>117.9 (2)</b>
∠(Cmn1-Cmn2-Cmn3)	121.3	120.8	121.4	
∠(Cmn1-Cmn6-Cmn5)	121.0	121.1	121.3	
<b>MW</b>	<b>121.2 (2)</b>	<b>121.0 (1)</b>	<b>121.4 (1)</b>	<b>121.2 (2)</b>
∠(Cmn2-Cmn3-Cmn4)	119.9	120.3	120.0	
∠(Cmn4-Cmn5-Cmn6)	120.0	120.0	120.0	
<b>MW</b>	<b>120.0 (1)</b>	<b>120.2 (1)</b>	<b>120.0 (1)</b>	<b>120.0 (1)</b>
∠(Cmn3-Cmn4-Cmn5)	120.0	119.8	119.6	<b>119.8 (2)</b> <b>120 (1)</b>

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

	<i>m</i> = 2			
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	
↔(Snm-Cmn1-Cmn2)	120.6	124.7	119.5	
↔(Snm-Cmn1-Cmn6)	121.4	117.5	122.1	
<b>MW</b>	<b>121.0</b> (4)	<b>121</b> (4)	<b>121</b> (1)	<b>121</b> (2)
↔(Cmn2-Cmn1-Cmn6)	118.0	117.7	118.1	<b>117.9</b> (2)
↔(Cmn1-Cmn2-Cmn3)	120.9	120.7	121.0	
↔(Cmn1-Cmn6-Cmn5)	120.8	121.6	120.9	
<b>MW</b>	<b>120.9</b> (1)	<b>121.2</b> (4)	<b>121.0</b> (1)	<b>121.0</b> (3)
↔(Cmn2-Cmn3-Cmn4)	120.0	120.5	119.8	
↔(Cmn4-Cmn5-Cmn6)	120.3	119.9	119.8	
<b>MW</b>	<b>120.2</b> (1)	<b>120.2</b> (3)	<b>119.8</b> (1)	<b>120.1</b> (3)
↔(Cmn3-Cmn4-Cmn5)	120.0	119.6	120.5	<b>120.0</b> (4)
				<b>120</b> (1)

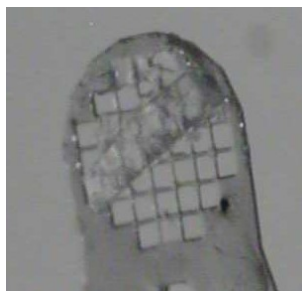
**Tab. A.56:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in den Komplexliganden  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

<i>Bindungslängen</i>		<i>m</i> = 1		<b>MW</b>
d(Cm41-Cm42)	1.539	d(Cm42-Cm43)	1.510	<b>1.53</b> (1)
d(Cm43-Cm44)	1.392	d(Cm43-Cm47)	1.389	<b>1.391</b> (2)
d(Cm44-Cm45)	1.383	d(Cm46-Cm47)	1.388	<b>1.386</b> (2)
				<b>1.343</b> (3)
d(Cm45-Nm)	1.345	d(Nm-Cm46)	1.340	<b>1.343</b> (3)
<i>Bindungswinkel</i>		<i>m</i> = 2		<b>MW</b>
d(Cm41-Cm42)	1.528	d(Cm42-Cm43)	1.512	<b>1.520</b> (8)
d(Cm43-Cm44)	1.388	d(Cm43-Cm47)	1.395	<b>1.392</b> (1)
d(Cm44-Cm45)	1.387	d(Cm46-Cm47)	1.377	<b>1.382</b> (2)
				<b>1.387</b> (6)
d(Cm45-Nm)	1.341	d(Nm-Cm46)	1.347	<b>1.344</b> (3)
<i>Bindungswinkel</i>		<i>m</i> = 1		<b>MW</b>
↔(Snm-Cm41-Cm42)	115.6	↔(Cm41-Cm42-Cm43)	112.5	<b>114</b> (2)
↔(Cm42-Cm43-Cm44)	121.6	↔(Cm42-Cm43-Cm47)	122.0	<b>121.8</b> (2)
↔(Cm44-Cm45-Nm)	123.5	↔(Nm-Cm46-Cm47)	123.3	<b>123.4</b> (1)
↔(Cm43-Cm44-Cm45)	120.1	↔(Cm43-Cm47-Cm46)	120.3	<b>120.2</b> (1)
<i>Bindungswinkel</i>		<i>m</i> = 2		<b>MW</b>
↔(Snm-Cm41-Cm42)	110.7	↔(Cm41-Cm42-Cm43)	110.7	<b>114</b> (3)
↔(Cm42-Cm43-Cm44)	123.7	↔(Cm42-Cm43-Cm47)	123.7	<b>122</b> (2)
↔(Cm44-Cm45-Nm)	123.9	↔(Nm-Cm46-Cm47)	123.9	<b>123.8</b> (2)
↔(Cm43-Cm44-Cm45)	119.9	↔(Cm43-Cm47-Cm46)	119.9	<b>120.1</b> (2)

### A.3.2. mit Triorganozinnchloriden

#### A.3.2.a Chloridotrimethyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-zinn(IV), Me<sub>3</sub>SnCl · Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py, **32a**

Jeweils 0.25 mmol 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin und Trimethylzinnchlorid werden in 50 ml warmes Ethanol oder Tetrahydrofuran gegeben und gerührt. Der Reaktionsansatz wird heiß abfiltriert und beim Verdampfen an der Luft fallen transparente Plättchen und Blöcke aus. Erstere stellen die Verbindung dar.



**Tab. A.57:** Kristalldaten von Me<sub>3</sub>SnCl · Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Empirische Formel	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> ClNSn <sub>2</sub>	
M [g/mol]	655.37	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 7.3847(4) Å	α = 92.405(2)°
	b = 9.7099(4) Å	β = 95.473(2)°
	c = 19.6218(8) Å	γ = 104.869(2)°
V [Å <sup>3</sup> ]	1350.4(1)	
Z, Z'	2, 1	
d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1.612	
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.964	
F (000)	648	
Refl <sub>cell</sub>	9674	
Θ <sub>min</sub> / Θ <sub>max</sub>	2.35° / 28.25°	

Von denen im triklinen Kristallsystem möglichen Raumgruppen P1 und P $\bar{1}$  wurde letztere durch das Strukturmotiv bestätigt.

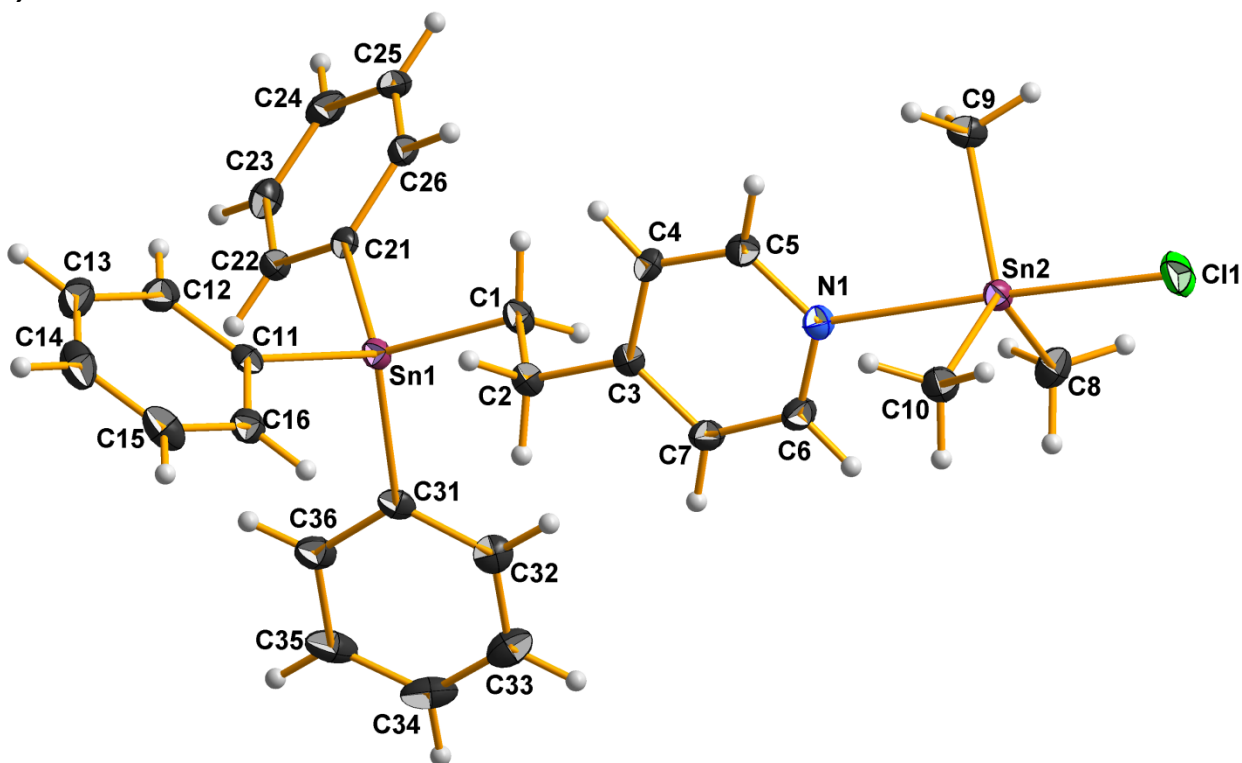
Da die Elementarzelle zwei Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe zwei beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

**Tab. A.58:** Messgrößen der Datenreduktion von Me<sub>3</sub>SnCl · Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Kristallform	Farbloses Plättchen
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.483 x 0.123 x 0.026
Θ-Bereich Datensammlung	2.871° - 27.995°
Messbereich Indizes h / k / l	[-9; 9] / [-12; 12] / [-25; 25]
v <sub>mess</sub> [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	5 / 9201 / 12.78
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	138688 / 6500 / 5594
R <sub>int</sub> / R <sub>sigma</sub>	0.0588 / 0.0208
Vollständigkeit	99.9 %
τ <sub>min/max</sub>	0.451 / 0.951

**Tab. A.59:** Daten zur Strukturverfeinerung von Kristalldaten von  $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

Daten / Restraints / Parameter	6500 / 0 / 297
Goof	1.020
$R(I > 2\sigma)$	0.0183 / 0.0364
$R_{\text{all}}$	0.0254 / 0.0387
$p / q$	0.0130 / 0.8286
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0.381 / -0.304

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.60:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	2451 (1)	3546 (1)	6727 (1)	16 (1)
C (1)	4731 (2)	4115 (2)	7538 (1)	20 (1)
C (2)	6559 (2)	4928 (2)	7269 (1)	20 (1)
C (3)	8168 (2)	5413 (2)	7831 (1)	16 (1)
C (4)	9006 (3)	4441 (2)	8148 (1)	19 (1)
C (5)	10480 (3)	4925 (2)	8660 (1)	20 (1)
N (1)	11140 (2)	6309 (2)	8887 (1)	19 (1)
C (6)	10327 (3)	7238 (2)	8578 (1)	23 (1)
C (7)	8865 (3)	6841 (2)	8058 (1)	22 (1)
C (11)	3336 (2)	2722 (2)	5820 (1)	17 (1)
C (12)	2411 (3)	1366 (2)	5525 (1)	24 (1)
C (13)	2982 (3)	824 (2)	4938 (1)	30 (1)
C (14)	4479 (3)	1635 (2)	4639 (1)	32 (1)
C (15)	5420 (3)	2979 (2)	4927 (1)	29 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (16)	4852 (3)	3524 (2)	5512 (1)	22 (1)
C (21)	93 (2)	1997 (2)	7028 (1)	17 (1)
C (22)	-1715 (3)	1764 (2)	6678 (1)	19 (1)
C (23)	-3277 (3)	909 (2)	6933 (1)	24 (1)
C (24)	-3064 (3)	268 (2)	7543 (1)	26 (1)
C (25)	-1286 (3)	472 (2)	7892 (1)	24 (1)
C (26)	278 (3)	1322 (2)	7637 (1)	20 (1)
C (31)	1582 (2)	5444 (2)	6513 (1)	19 (1)
C (32)	2340 (3)	6704 (2)	6923 (1)	24 (1)
C (33)	1692 (3)	7912 (2)	6823 (1)	31 (1)
C (34)	265 (3)	7872 (2)	6308 (1)	34 (1)
C (35)	-482 (3)	6647 (2)	5880 (1)	32 (1)
C (36)	178 (3)	5442 (2)	5983 (1)	25 (1)
Sn (2)	13530 (1)	7247 (1)	9897 (1)	17 (1)
Cl (1)	16043 (1)	8264 (1)	10885 (1)	34 (1)
C (8)	11680 (3)	8463 (2)	10202 (1)	27 (1)
C (9)	12885 (3)	5113 (2)	10205 (1)	22 (1)
C (10)	15367 (3)	7914 (2)	9132 (1)	24 (1)

**Tab. A.61:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	14 (1)	19 (1)	16 (1)	2 (1)	0 (1)	3 (1)
C (1)	16 (1)	24 (1)	18 (1)	2 (1)	0 (1)	4 (1)
C (2)	20 (1)	21 (1)	17 (1)	2 (1)	1 (1)	6 (1)
C (3)	13 (1)	20 (1)	16 (1)	2 (1)	4 (1)	4 (1)
C (4)	21 (1)	15 (1)	20 (1)	-2 (1)	2 (1)	4 (1)
C (5)	20 (1)	20 (1)	22 (1)	0 (1)	2 (1)	9 (1)
N (1)	16 (1)	19 (1)	20 (1)	1 (1)	0 (1)	4 (1)
C (6)	22 (1)	17 (1)	27 (1)	1 (1)	-1 (1)	2 (1)
C (7)	23 (1)	18 (1)	24 (1)	4 (1)	0 (1)	6 (1)
C (11)	16 (1)	21 (1)	16 (1)	4 (1)	0 (1)	9 (1)
C (12)	23 (1)	21 (1)	27 (1)	4 (1)	0 (1)	6 (1)
C (13)	37 (1)	24 (1)	30 (1)	-6 (1)	-3 (1)	13 (1)
C (14)	35 (1)	44 (1)	22 (1)	-4 (1)	2 (1)	23 (1)
C (15)	21 (1)	45 (1)	23 (1)	8 (1)	5 (1)	11 (1)
C (16)	20 (1)	24 (1)	21 (1)	3 (1)	0 (1)	4 (1)
C (21)	20 (1)	16 (1)	15 (1)	-1 (1)	3 (1)	6 (1)
C (22)	21 (1)	18 (1)	17 (1)	1 (1)	1 (1)	6 (1)
C (23)	18 (1)	24 (1)	28 (1)	-3 (1)	0 (1)	1 (1)
C (24)	26 (1)	19 (1)	32 (1)	2 (1)	11 (1)	-1 (1)
C (25)	38 (1)	15 (1)	20 (1)	3 (1)	7 (1)	9 (1)
C (26)	24 (1)	16 (1)	19 (1)	-1 (1)	-1 (1)	8 (1)
C (31)	15 (1)	22 (1)	20 (1)	7 (1)	5 (1)	5 (1)
C (32)	19 (1)	26 (1)	28 (1)	2 (1)	4 (1)	6 (1)
C (33)	28 (1)	23 (1)	42 (1)	2 (1)	8 (1)	3 (1)
C (34)	27 (1)	24 (1)	53 (2)	17 (1)	11 (1)	9 (1)
C (35)	21 (1)	34 (1)	42 (1)	21 (1)	0 (1)	5 (1)
C (36)	20 (1)	25 (1)	29 (1)	9 (1)	1 (1)	1 (1)
Sn (2)	15 (1)	18 (1)	16 (1)	2 (1)	1 (1)	2 (1)
Cl (1)	32 (1)	39 (1)	22 (1)	3 (1)	-10 (1)	-1 (1)
C (8)	28 (1)	24 (1)	29 (1)	-4 (1)	5 (1)	7 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (9)	18 (1)	23 (1)	26 (1)	7 (1)	4 (1)	6 (1)
C (10)	21 (1)	24 (1)	23 (1)	4 (1)	4 (1)	1 (1)

**Tab. A.62:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung Me<sub>3</sub>SnCl · Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn (1) -C (21)	2.137 (2)	C (21) -Sn (1) -C (11)	109.28 (7)
Sn (1) -C (11)	2.145 (2)	C (21) -Sn (1) -C (31)	108.20 (7)
Sn (1) -C (31)	2.146 (2)	C (11) -Sn (1) -C (31)	109.67 (7)
Sn (1) -C (1)	2.148 (2)	C (21) -Sn (1) -C (1)	111.31 (7)
		C (11) -Sn (1) -C (1)	110.85 (7)
		C (31) -Sn (1) -C (1)	107.48 (7)
C (1) -C (2)	1.533 (3)	C (3) -C (2) -C (1)	112.4 (2)
C (2) -C (3)	1.506 (2)	C (7) -C (3) -C (4)	117.3 (2)
C (3) -C (7)	1.387 (3)	C (7) -C (3) -C (2)	121.5 (2)
C (3) -C (4)	1.391 (2)	C (4) -C (3) -C (2)	121.2 (2)
C (4) -C (5)	1.381 (3)	C (5) -C (4) -C (3)	119.6 (2)
C (5) -N (1)	1.346 (2)	N (1) -C (5) -C (4)	123.1 (2)
N (1) -C (6)	1.340 (2)	C (6) -N (1) -C (5)	116.9 (2)
C (6) -C (7)	1.378 (3)	N (1) -C (6) -C (7)	123.4 (2)
N (1) -Sn (2)	2.497 (2)	C (6) -C (7) -C (3)	119.7 (2)
		C (2) -C (1) -Sn (1)	110.9 (1)
		C (6) -N (1) -Sn (2)	117.5 (1)
		C (5) -N (1) -Sn (2)	125.4 (1)
C (11) -C (12)	1.391 (3)	C (12) -C (11) -C (16)	118.2 (2)
C (11) -C (16)	1.395 (3)	C (12) -C (11) -Sn (1)	120.7 (1)
C (12) -C (13)	1.392 (3)	C (16) -C (11) -Sn (1)	121.2 (1)
C (13) -C (14)	1.379 (3)	C (11) -C (12) -C (13)	120.9 (2)
C (14) -C (15)	1.379 (3)	C (14) -C (13) -C (12)	120.1 (2)
C (15) -C (16)	1.389 (3)	C (13) -C (14) -C (15)	119.9 (2)
		C (14) -C (15) -C (16)	120.2 (2)
		C (15) -C (16) -C (11)	120.8 (2)
C (21) -C (26)	1.399 (2)	C (26) -C (21) -C (22)	117.9 (2)
C (21) -C (22)	1.401 (2)	C (23) -C (22) -C (21)	121.0 (2)
C (22) -C (23)	1.388 (3)	C (24) -C (23) -C (22)	120.1 (2)
C (23) -C (24)	1.386 (3)	C (25) -C (24) -C (23)	119.7 (2)
C (24) -C (25)	1.384 (3)	C (24) -C (25) -C (26)	120.3 (2)
C (25) -C (26)	1.386 (3)	C (25) -C (26) -C (21)	120.9 (2)
		C (26) -C (21) -Sn (1)	120.0 (1)
		C (22) -C (21) -Sn (1)	121.6 (1)
C (31) -C (32)	1.392 (3)	C (32) -C (31) -C (36)	117.8 (2)
C (31) -C (36)	1.397 (3)	C (33) -C (32) -C (31)	121.4 (2)
C (32) -C (33)	1.390 (3)	C (34) -C (33) -C (32)	119.8 (2)
C (33) -C (34)	1.380 (3)	C (33) -C (34) -C (35)	120.1 (2)
C (34) -C (35)	1.384 (3)	C (34) -C (35) -C (36)	119.7 (2)
C (35) -C (36)	1.392 (3)	C (35) -C (36) -C (31)	121.1 (2)
		C (32) -C (31) -Sn (1)	120.7 (1)
		C (36) -C (31) -Sn (1)	121.4 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

Sn (2) -C (10)	2.129 (2)	C (10) -Sn (2) -C (9)	121.75 (8)
Sn (2) -C (9)	2.131 (2)	C (10) -Sn (2) -C (8)	121.71 (8)
Sn (2) -C (8)	2.132 (2)	C (9) -Sn (2) -C (8)	114.60 (8)
Sn (2) -Cl (1)	2.527 (5)	C (10) -Sn (2) -N (1)	83.47 (6)
		C (9) -Sn (2) -N (1)	86.30 (6)
		C (8) -Sn (2) -N (1)	86.45 (7)
		C (10) -Sn (2) -Cl (1)	94.04 (5)
		C (9) -Sn (2) -Cl (1)	95.62 (5)
		C (8) -Sn (2) -Cl (1)	94.30 (6)
		N (1) -Sn (2) -Cl (1)	177.42 (4)

**Tab. A.63:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung  $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
d(Cn1-Cn2)	1.391	1.401	1.392	
d(Cn1-Cn6)	1.395	1.399	1.397	
<b>MW</b>	<b>1.393 (2)</b>	<b>1.400 (1)</b>	<b>1.395 (3)</b>	<b>1.396 (4)</b>
d(Cn2-Cn3)	1.392	1.388	1.390	
d(Cn5-Cn6)	1.389	1.386	1.392	
<b>MW</b>	<b>1.391 (1)</b>	<b>1.387 (1)</b>	<b>1.391 (1)</b>	<b>1.390 (2)</b>
d(Cn3-Cn4)	1.379	1.380	1.380	
d(Cn4-Cn5)	1.379	1.384	1.384	
<b>MW</b>	<b>1.379 (1)</b>	<b>1.382 (2)</b>	<b>1.382 (2)</b>	<b>1.381 (2)</b> <b>1.387 (7)</b>
d(Sn-Cn1)	2.145	2.137	2.146	<b>2.143 (4)</b>
<i>Bindungswinkel</i>				
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
∠(Sn1-Cn1-Cn2)	120.7	121.6	120.7	
∠(Sn1-Cn1-Cn6)	121.2	120.0	121.4	
<b>MW</b>	<b>121.0 (3)</b>	<b>120.8 (8)</b>	<b>121.1 (4)</b>	<b>120.9 (5)</b>
∠(Cn2-Cn1-Cn6)	118.2	117.9	117.8	<b>118.0 (2)</b>
∠(Cn1-Cn2-Cn3)	120.9	121.0	121.4	
∠(Cn1-Cn6-Cn5)	120.8	120.9	121.1	
<b>MW</b>	<b>120.9 (1)</b>	<b>121.0 (1)</b>	<b>121.3 (2)</b>	<b>121.0 (2)</b>
∠(Cn2-Cn3-Cn4)	120.1	120.1	119.8	
∠(Cn4-Cn5-Cn6)	120.2	120.3	119.7	
<b>MW</b>	<b>120.2 (1)</b>	<b>120.2 (1)</b>	<b>119.8 (1)</b>	<b>120.0 (2)</b>
∠(Cn3-Cn4-Cn5)	119.9	119.7	120.1	<b>119.9 (2)</b>

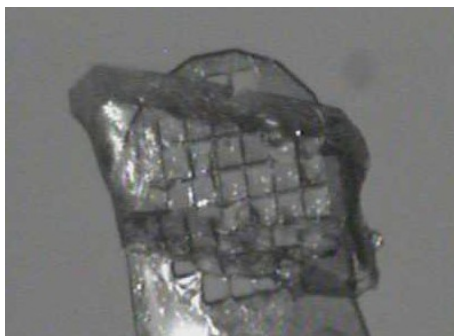
**Tab. A.64:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung  $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
d(C1-C2)	1.533	d(C2-C3)	1.506	<b>1.52</b> (1)
d(C3-C4)	1.391	d(C3-C7)	1.387	<b>1.389</b> (2)
d(C4-C5)	1.381	d(C6-C7)	1.378	<b>1.380</b> (2)
				<b>1.384</b> (5)
d(C5-N1)	1.346	d(N1-C6)	1.340	<b>1.343</b> (3)
<i>Bindungswinkel</i>				<b>MW</b>
∠(Sn1-C1-C2)	110.9	∠(C1-C2-C3)	112.4	<b>111.7</b> (8)
∠(C2-C3-C4)	121.2	∠(C2-C3-C7)	121.5	<b>121.4</b> (1)
∠(C4-C5-N1)	123.1	∠(N1-C6-C7)	123.4	<b>124.3</b> (1)
∠(C3-C4-C5)	119.6	∠(C3-C7-C6)	119.7	<b>119.7</b> (1)



**A.3.2.b Chloridotriphenyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-zinn(IV),  
Ph<sub>3</sub>SnCl · Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py, **32b****

Jeweils 0.3 mmol 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin (0.135 g) und Ph<sub>3</sub>SnCl (0.115 g) werden in 15 ml warmes Tetrahydrofuran gegeben und gerührt. Beim Verdampfen des Reaktionsansatzes an der Luft fallen transparente Plättchen und bis über einen Millimeter große, transparente, prismatische Blöcke aus.



**Tab. A.65:** Kristalldaten von Ph<sub>3</sub>SnCl · Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Empirische Formel	C <sub>43</sub> H <sub>38</sub> ClNSn <sub>2</sub>	
M [g/mol]	841.57	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 9.8094(4) Å b = 14.3194(4) Å c = 26.2053(8) Å	β = 92.261(2)°
V [Å <sup>3</sup> ]	3678.05(2)	
Z, Z'	4, 1	
d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1.520	
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.461	
F (000)	1680	
Refl <sub>cell</sub>	9627	
Θ <sub>min</sub> / Θ <sub>max</sub>	2.25° / 28.31°	

h0l ist nur vorhanden für h+l = 2n, 0k0 nur für k = 2n was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n führt.

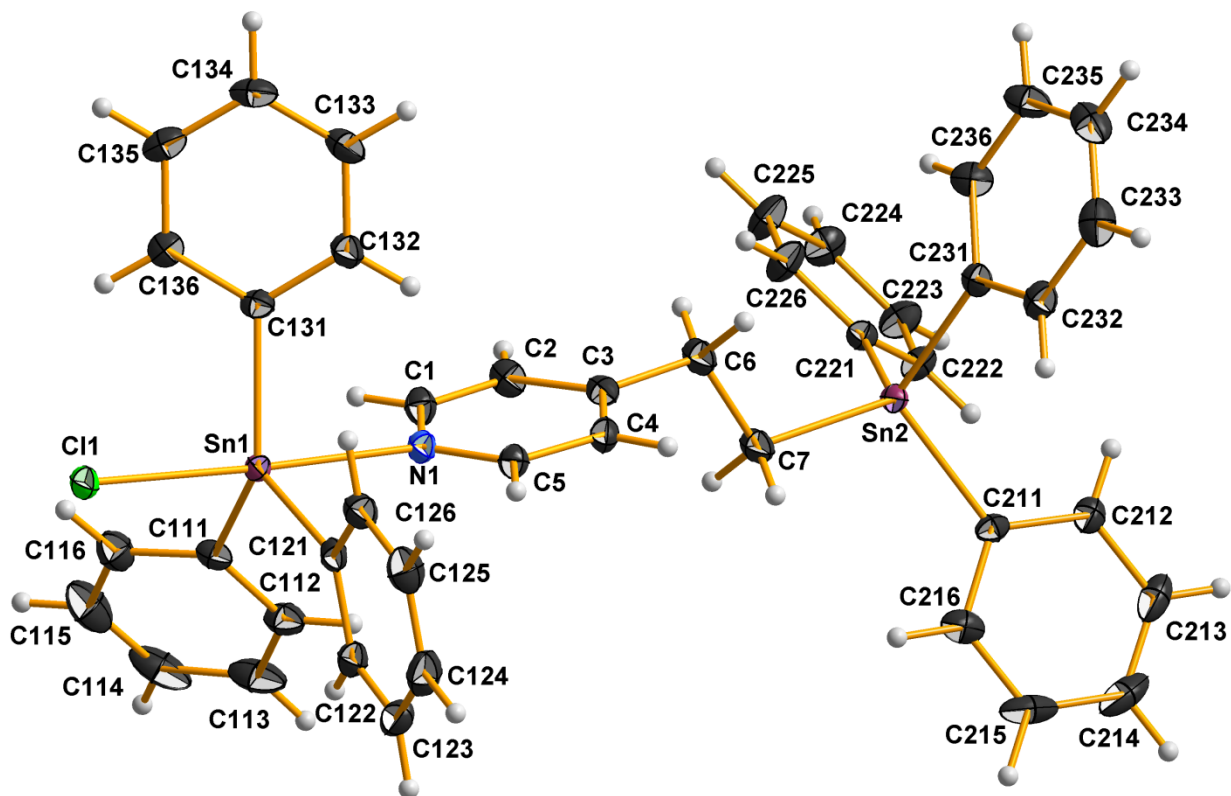
Da die Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe vier beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

**Tab. A.66:** Messgrößen der Datenreduktion von Ph<sub>3</sub>SnCl · Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Kristallform	Farbloses Prisma
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.364 x 0.188 x 0.112
Θ-Bereich Datensammlung	1.555° - 27.999°
Messbereich Indizes h / k / l	[-12; 12] / [-18; 18] / [-34; 34]
v <sub>mess</sub> [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	10 / 8065 / 22.40
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	202474 / 8855 / 8106
R <sub>int</sub> / R <sub>sigma</sub>	0.0398 / 0.0129
Vollständigkeit	100.0 %
τ <sub>min/max</sub>	0.618 / 0.853

**Tab. A.67:** Daten zur Strukturverfeinerung von Kristalldaten von  $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

Daten / Restraints / Parameter	8855 / 0 / 432
Goof	1.053
$R(I > 2\sigma)$	0.0178 / 0.0413
$R_{\text{all}}$	0.0214 / 0.0429
p / q	0.0169 / 2.9194
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0.874 / -0.640

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.68:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	5919 (1)	7088 (1)	1962 (1)	15 (1)
C (111)	4948 (2)	8076 (1)	2442 (1)	20 (1)
C (112)	5356 (2)	8151 (1)	2958 (1)	26 (1)
C (113)	4734 (2)	8792 (1)	3273 (1)	38 (1)
C (114)	3685 (2)	9347 (1)	3081 (1)	42 (1)
C (115)	3289 (2)	9296 (2)	2572 (1)	40 (1)
C (116)	3924 (2)	8670 (1)	2251 (1)	28 (1)
C (121)	8084 (2)	7131 (1)	2019 (1)	18 (1)
C (122)	8755 (2)	7756 (1)	2355 (1)	22 (1)
C (123)	10165 (2)	7825 (1)	2375 (1)	28 (1)
C (124)	10927 (2)	7265 (2)	2065 (1)	32 (1)
C (125)	10283 (2)	6645 (1)	1729 (1)	31 (1)
C (126)	8867 (2)	6576 (1)	1704 (1)	24 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (131)	4950 (2)	5942 (1)	1560 (1)	18 (1)
C (132)	5386 (2)	5021 (1)	1646 (1)	23 (1)
C (133)	4862 (2)	4288 (1)	1348 (1)	27 (1)
C (134)	3889 (2)	4463 (1)	962 (1)	28 (1)
C (135)	3437 (2)	5369 (1)	875 (1)	26 (1)
C (136)	3962 (2)	6107 (1)	1170 (1)	22 (1)
C1 (1)	5705 (1)	8132 (1)	1195 (1)	23 (1)
N (1)	5976 (1)	6059 (1)	2704 (1)	18 (1)
C (1)	4782 (2)	5879 (1)	2917 (1)	22 (1)
C (2)	4635 (2)	5220 (1)	3297 (1)	23 (1)
C (3)	5755 (2)	4703 (1)	3471 (1)	20 (1)
C (4)	7005 (2)	4904 (1)	3259 (1)	22 (1)
C (5)	7072 (2)	5577 (1)	2881 (1)	20 (1)
C (6)	5619 (2)	3952 (1)	3872 (1)	24 (1)
C (7)	6118 (2)	4276 (1)	4400 (1)	25 (1)
Sn (2)	5902 (1)	3216 (1)	4976 (1)	16 (1)
C (211)	7208 (2)	3553 (1)	5624 (1)	18 (1)
C (212)	7315 (2)	2934 (1)	6038 (1)	22 (1)
C (213)	8144 (2)	3136 (2)	6467 (1)	32 (1)
C (214)	8881 (2)	3958 (2)	6488 (1)	38 (1)
C (215)	8800 (2)	4579 (2)	6084 (1)	36 (1)
C (216)	7961 (2)	4382 (1)	5654 (1)	26 (1)
C (221)	3842 (2)	3114 (1)	5217 (1)	18 (1)
C (222)	3550 (2)	3060 (1)	5733 (1)	22 (1)
C (223)	2220 (2)	2958 (1)	5887 (1)	27 (1)
C (224)	1149 (2)	2905 (1)	5528 (1)	28 (1)
C (225)	1410 (2)	2963 (2)	5014 (1)	33 (1)
C (226)	2736 (2)	3065 (1)	4861 (1)	28 (1)
C (231)	6383 (2)	1831 (1)	4724 (1)	18 (1)
C (232)	7729 (2)	1516 (1)	4697 (1)	23 (1)
C (233)	8005 (2)	597 (1)	4556 (1)	28 (1)
C (234)	6951 (2)	-18 (1)	4436 (1)	30 (1)
C (235)	5615 (2)	284 (1)	4456 (1)	29 (1)
C (236)	5338 (2)	1199 (1)	4602 (1)	24 (1)

**Tab. A.69:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	20 (1)	14 (1)	11 (1)	0 (1)	-1 (1)	0 (1)
C (111)	23 (1)	16 (1)	20 (1)	-3 (1)	4 (1)	-2 (1)
C (112)	34 (1)	24 (1)	21 (1)	-4 (1)	3 (1)	-5 (1)
C (113)	57 (1)	30 (1)	26 (1)	-12 (1)	16 (1)	-15 (1)
C (114)	53 (1)	23 (1)	53 (1)	-12 (1)	33 (1)	-5 (1)
C (115)	36 (1)	28 (1)	58 (1)	3 (1)	17 (1)	9 (1)
C (116)	27 (1)	25 (1)	33 (1)	1 (1)	4 (1)	3 (1)
C (121)	21 (1)	18 (1)	16 (1)	5 (1)	0 (1)	0 (1)
C (122)	29 (1)	21 (1)	16 (1)	3 (1)	-1 (1)	0 (1)
C (123)	28 (1)	32 (1)	24 (1)	5 (1)	-7 (1)	-5 (1)
C (124)	21 (1)	38 (1)	37 (1)	10 (1)	-4 (1)	2 (1)
C (125)	28 (1)	30 (1)	35 (1)	3 (1)	6 (1)	8 (1)
C (126)	28 (1)	20 (1)	22 (1)	0 (1)	2 (1)	1 (1)
C (131)	24 (1)	18 (1)	14 (1)	-2 (1)	3 (1)	-4 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (132)	33 (1)	18 (1)	17 (1)	1 (1)	1 (1)	-1 (1)
C (133)	43 (1)	16 (1)	23 (1)	-1 (1)	7 (1)	-4 (1)
C (134)	35 (1)	26 (1)	23 (1)	-6 (1)	7 (1)	-15 (1)
C (135)	22 (1)	36 (1)	21 (1)	-5 (1)	1 (1)	-8 (1)
C (136)	21 (1)	24 (1)	21 (1)	0 (1)	2 (1)	-1 (1)
Cl (1)	36 (1)	18 (1)	15 (1)	3 (1)	-4 (1)	-1 (1)
N (1)	23 (1)	18 (1)	12 (1)	2 (1)	1 (1)	1 (1)
C (1)	24 (1)	22 (1)	19 (1)	2 (1)	2 (1)	3 (1)
C (2)	27 (1)	22 (1)	19 (1)	1 (1)	7 (1)	0 (1)
C (3)	33 (1)	16 (1)	11 (1)	-1 (1)	2 (1)	-2 (1)
C (4)	27 (1)	21 (1)	18 (1)	3 (1)	-3 (1)	3 (1)
C (5)	22 (1)	21 (1)	17 (1)	2 (1)	0 (1)	0 (1)
C (6)	39 (1)	19 (1)	15 (1)	3 (1)	3 (1)	-3 (1)
C (7)	40 (1)	18 (1)	15 (1)	2 (1)	1 (1)	-4 (1)
Sn (2)	20 (1)	16 (1)	11 (1)	2 (1)	0 (1)	-2 (1)
C (211)	16 (1)	20 (1)	17 (1)	-4 (1)	1 (1)	0 (1)
C (212)	22 (1)	24 (1)	19 (1)	-2 (1)	0 (1)	5 (1)
C (213)	32 (1)	44 (1)	20 (1)	-6 (1)	-6 (1)	17 (1)
C (214)	24 (1)	58 (1)	32 (1)	-23 (1)	-10 (1)	11 (1)
C (215)	22 (1)	36 (1)	50 (1)	-24 (1)	3 (1)	-8 (1)
C (216)	24 (1)	23 (1)	30 (1)	-5 (1)	5 (1)	-4 (1)
C (221)	21 (1)	17 (1)	18 (1)	-1 (1)	-1 (1)	1 (1)
C (222)	21 (1)	27 (1)	18 (1)	-3 (1)	-2 (1)	0 (1)
C (223)	26 (1)	36 (1)	20 (1)	-5 (1)	3 (1)	-1 (1)
C (224)	19 (1)	35 (1)	31 (1)	-3 (1)	3 (1)	1 (1)
C (225)	22 (1)	50 (1)	27 (1)	2 (1)	-9 (1)	-1 (1)
C (226)	25 (1)	42 (1)	17 (1)	3 (1)	-3 (1)	-2 (1)
C (231)	24 (1)	19 (1)	12 (1)	2 (1)	4 (1)	-2 (1)
C (232)	23 (1)	28 (1)	19 (1)	4 (1)	2 (1)	-2 (1)
C (233)	30 (1)	34 (1)	22 (1)	3 (1)	7 (1)	10 (1)
C (234)	47 (1)	22 (1)	21 (1)	-2 (1)	9 (1)	5 (1)
C (235)	38 (1)	24 (1)	26 (1)	-6 (1)	9 (1)	-8 (1)
C (236)	24 (1)	25 (1)	23 (1)	-4 (1)	6 (1)	-4 (1)

Tab. A.70: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn (1) - C (121)	2.125 (2)	C (121) - Sn (1) - C (111)	113.95 (6)
Sn (1) - C (111)	2.142 (2)	C (121) - Sn (1) - C (131)	118.55 (6)
Sn (1) - C (131)	2.151 (2)	C (111) - Sn (1) - C (131)	126.39 (6)
Sn (1) - N (1)	2.440 (1)	C (121) - Sn (1) - N (1)	88.23 (5)
Sn (1) - Cl (1)	2.5061 (4)	C (111) - Sn (1) - N (1)	85.81 (5)
		C (131) - Sn (1) - N (1)	85.71 (5)
		C (121) - Sn (1) - Cl (1)	95.26 (4)
		C (111) - Sn (1) - Cl (1)	92.99 (5)
		C (131) - Sn (1) - Cl (1)	92.37 (4)
		N (1) - Sn (1) - Cl (1)	176.50 (3)
C (111) - C (116)	1.394 (2)	C (116) - C (111) - C (112)	118.3 (2)
C (111) - C (112)	1.399 (2)	C (113) - C (112) - C (111)	120.5 (2)
C (112) - C (113)	1.391 (3)	C (114) - C (113) - C (112)	120.1 (2)
C (113) - C (114)	1.380 (3)	C (115) - C (114) - C (113)	120.1 (2)
C (114) - C (115)	1.376 (3)	C (114) - C (115) - C (116)	120.2 (2)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (115) -C (116)	1.392 (3)	C (115) -C (116) -C (111)	120.6 (2)
		C (116) -C (111) -Sn (1)	121.6 (1)
		C (112) -C (111) -Sn (1)	120.1 (1)
C (121) -C (126)	1.396 (2)	C (126) -C (121) -C (122)	118.6 (2)
C (121) -C (122)	1.400 (2)	C (123) -C (122) -C (121)	120.9 (2)
C (122) -C (123)	1.385 (3)	C (124) -C (123) -C (122)	119.9 (2)
C (123) -C (124)	1.382 (3)	C (123) -C (124) -C (125)	120.1 (2)
C (124) -C (125)	1.387 (3)	C (124) -C (125) -C (126)	120.3 (2)
C (125) -C (126)	1.392 (3)	C (125) -C (126) -C (121)	120.2 (2)
		C (126) -C (121) -Sn (1)	120.9 (1)
		C (122) -C (121) -Sn (1)	120.4 (1)
C (131) -C (136)	1.400 (2)	C (136) -C (131) -C (132)	118.3 (2)
C (131) -C (132)	1.402 (2)	C (133) -C (132) -C (131)	121.0 (2)
C (132) -C (133)	1.394 (2)	C (134) -C (133) -C (132)	120.1 (2)
C (133) -C (134)	1.387 (3)	C (135) -C (134) -C (133)	119.6 (2)
C (134) -C (135)	1.387 (3)	C (134) -C (135) -C (136)	120.7 (2)
C (135) -C (136)	1.395 (2)	C (135) -C (136) -C (131)	120.4 (2)
		C (136) -C (131) -Sn (1)	120.6 (1)
		C (132) -C (131) -Sn (1)	120.9 (1)
N (1) -C (1)	1.343 (2)	C (1) -N (1) -C (5)	117.2 (1)
N (1) -C (5)	1.345 (2)	N (1) -C (1) -C (2)	123.2 (2)
C (1) -C (2)	1.382 (2)	C (1) -C (2) -C (3)	119.8 (2)
C (2) -C (3)	1.387 (2)	C (2) -C (3) -C (4)	117.2 (2)
C (3) -C (4)	1.396 (2)	C (2) -C (3) -C (6)	121.1 (2)
C (3) -C (6)	1.513 (2)	C (4) -C (3) -C (6)	121.7 (2)
C (4) -C (5)	1.386 (2)	C (5) -C (4) -C (3)	119.6 (2)
C (6) -C (7)	1.522 (2)	N (1) -C (5) -C (4)	122.9 (2)
C (7) -Sn (2)	2.158 (2)	C (3) -C (6) -C (7)	112.4 (1)
		C (6) -C (7) -Sn (2)	112.7 (1)
		C (1) -N (1) -Sn (1)	117.1 (1)
		C (5) -N (1) -Sn (1)	125.3 (1)
Sn (2) -C (211)	2.142 (2)	C (211) -Sn (2) -C (221)	108.84 (6)
Sn (2) -C (221)	2.145 (2)	C (211) -Sn (2) -C (231)	108.66 (6)
Sn (2) -C (231)	2.149 (2)	C (221) -Sn (2) -C (231)	104.41 (6)
		C (211) -Sn (2) -C (7)	108.91 (6)
		C (221) -Sn (2) -C (7)	111.93 (7)
		C (231) -Sn (2) -C (7)	113.90 (6)
C (211) -C (216)	1.398 (2)	C (216) -C (211) -C (212)	118.1 (2)
C (211) -C (212)	1.400 (2)	C (213) -C (212) -C (211)	121.1 (2)
C (212) -C (213)	1.393 (2)	C (214) -C (213) -C (212)	119.7 (2)
C (213) -C (214)	1.382 (3)	C (215) -C (214) -C (213)	120.3 (2)
C (214) -C (215)	1.381 (3)	C (214) -C (215) -C (216)	120.1 (2)
C (215) -C (216)	1.397 (3)	C (215) -C (216) -C (211)	120.7 (2)
		C (216) -C (211) -Sn (2)	122.3 (1)
		C (212) -C (211) -Sn (2)	119.6 (1)
C (221) -C (222)	1.395 (2)	C (222) -C (221) -C (226)	117.3 (2)
C (221) -C (226)	1.404 (2)	C (223) -C (222) -C (221)	121.3 (2)
C (222) -C (223)	1.389 (2)	C (224) -C (223) -C (222)	120.2 (2)
C (223) -C (224)	1.385 (3)	C (225) -C (224) -C (223)	119.6 (2)
C (224) -C (225)	1.382 (3)	C (224) -C (225) -C (226)	120.1 (2)
C (225) -C (226)	1.384 (3)	C (225) -C (226) -C (221)	121.5 (2)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

		C (222) – C (221) – Sn (2)	121.4 (1)
		C (226) – C (221) – Sn (2)	121.3 (1)
C (231) – C (236)	1.395 (2)	C (236) – C (231) – C (232)	117.8 (2)
C (231) – C (232)	1.399 (2)	C (233) – C (232) – C (231)	120.7 (2)
C (232) – C (233)	1.397 (3)	C (234) – C (233) – C (232)	120.6 (2)
C (233) – C (234)	1.385 (3)	C (235) – C (234) – C (233)	119.5 (2)
C (234) – C (235)	1.383 (3)	C (234) – C (235) – C (236)	119.9 (2)
C (235) – C (236)	1.395 (2)	C (231) – C (236) – C (235)	121.5 (2)
		C (236) – C (231) – Sn (2)	120.0 (1)
		C (232) – C (231) – Sn (2)	122.1 (1)

**Tab. A.71:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung  $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

<i>Bindungslängen</i>	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	<b>MW</b>
d(Cn1-Cn2)	1.400	1.395	1.399	
d(Cn1-Cn6)	1.398	1.404	1.395	
<b>MW</b>	<b>1.399 (1)</b>	<b>1.400 (4)</b>	<b>1.397 (2)</b>	<b>1.399 (3)</b>
d(Cn2-Cn3)	1.393	1.389	1.397	
d(Cn5-Cn6)	1.397	1.384	1.395	
<b>MW</b>	<b>1.395 (2)</b>	<b>1.387 (3)</b>	<b>1.396 (1)</b>	<b>1.393 (5)</b>
d(Cn3-Cn4)	1.382	1.385	1.385	
d(Cn4-Cn5)	1.381	1.382	1.383	
<b>MW</b>	<b>1.382 (1)</b>	<b>1.384 (2)</b>	<b>1.384 (1)</b>	<b>1.383 (2)</b> <b>1.383 (2)</b>
d(Sn-Cn1)	2.142	2.145	2.149	<b>2.145 (3)</b>
<i>Bindungswinkel</i>	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
∠(Sn1-Cn1-Cn2)	119.6	121.4	122.1	
∠(Sn1-Cn1-Cn6)	122.3	121.3	120.0	
<b>MW</b>	<b>121 (1)</b>	<b>121.4 (1)</b>	<b>121 (1)</b>	<b>121 (1)</b>
∠(Cn2-Cn1-Cn6)	118.1	117.3	117.8	<b>117.7 (4)</b>
∠(Cn1-Cn2-Cn3)	121.1	121.3	120.7	
∠(Cn1-Cn6-Cn5)	120.7	121.5	121.5	
<b>MW</b>	<b>120.9 (2)</b>	<b>121.4 (1)</b>	<b>121.1 (4)</b>	<b>121.1 (3)</b>
∠(Cn2-Cn3-Cn4)	119.7	120.2	120.6	
∠(Cn4-Cn5-Cn6)	120.1	120.1	119.9	
<b>MW</b>	<b>119.9 (2)</b>	<b>120.2 (1)</b>	<b>120.3 (3)</b>	<b>120.1 (3)</b>
∠(Cn3-Cn4-Cn5)	120.3	119.6	119.5	<b>119.8 (4)</b>

**Tab. A.72:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung  $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
d(C6-C7)	1.522	d(C3-C6)	1.513	<b>1.518</b> (5)
d(C2-C3)	1.387	d(C3-C4)	1.396	<b>1.382</b> (4)
d(C4-C5)	1.386	d(C1-C2)	1.382	<b>1.384</b> (2)
				<b>1.388</b> (5)
d(C1-N1)	1.343	d(C1-N1)	1.345	<b>1.344</b> (1)
<i>Bindungswinkel</i>				<b>MW</b>
∠(Sn1-C7-C6)	112.7	∠(C3-C6-C7)	112.4	<b>112.6</b> (1)
∠(C4-C3-C6)	121.7	∠(C2-C3-C6)	121.1	<b>121.4</b> (3)
∠(C3-C4-C5)	119.6	∠(C1-C2-C3)	119.8	<b>119.7</b> (1)
∠(C2-C1-N1)	123.2	∠(C4-C5-N1)	122.9	<b>123.1</b> (1)

**A.3.2.b-y Mischkristalle von Chloridotriphenyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-zinn(IV),  $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  und Bromidotriphenyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-zinn(IV),  $\text{Ph}_3\text{SnBr} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ ,  $\text{Ph}_3\text{SnBr}_n\text{Cl}_{1-n} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , 32b-y**

0.017 ml (= 0.15 mmol) auf 10 ml Aceton verdünnte 8.89-molare Bromwasserstoffsäure wird zu im Eisbad gekühlten 0.067 g (= 0.15 mmol) 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin in 10 ml Aceton getropft. Beim langsamen Verdampfen des Reaktionsansatzes an der Luft fallen neben kleinen, transparenten Blöcken unter einem Millimeter große, rautenförmige Plättchen aus.



**Tab. A.73:** Kristalldaten von  $\text{Ph}_3\text{SnBr}_n\text{Cl}_{1-n} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

Empirische Formel	$\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{Br}_{0.87}\text{Cl}_{0.13}\text{NSn}_2$	
M [g/mol]	880.21	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	
Gitterkonstanten und -winkel	$a = 9.9081(3) \text{ \AA}$ $b = 14.2947(5) \text{ \AA}$ $c = 26.1355(8) \text{ \AA}$	$\beta = 91.815(1)^\circ$
V [ $\text{\AA}^3$ ]	3699.8(2)	
Z, Z'	4, 1	
$d_{\text{calc}}$ [ $\text{mg/m}^3$ ]	1.580	
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.238	
F (000)	1743	
Refl <sub>cell</sub>	9936	
$\Theta_{\text{min}} / \Theta_{\text{max}}$	2.50° / 28.26°	

$h0l$  ist nur vorhanden für  $h+l = 2n$ ,  $0k0$  nur für  $k = 2n$  was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$  führt.

Da die Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe vier beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

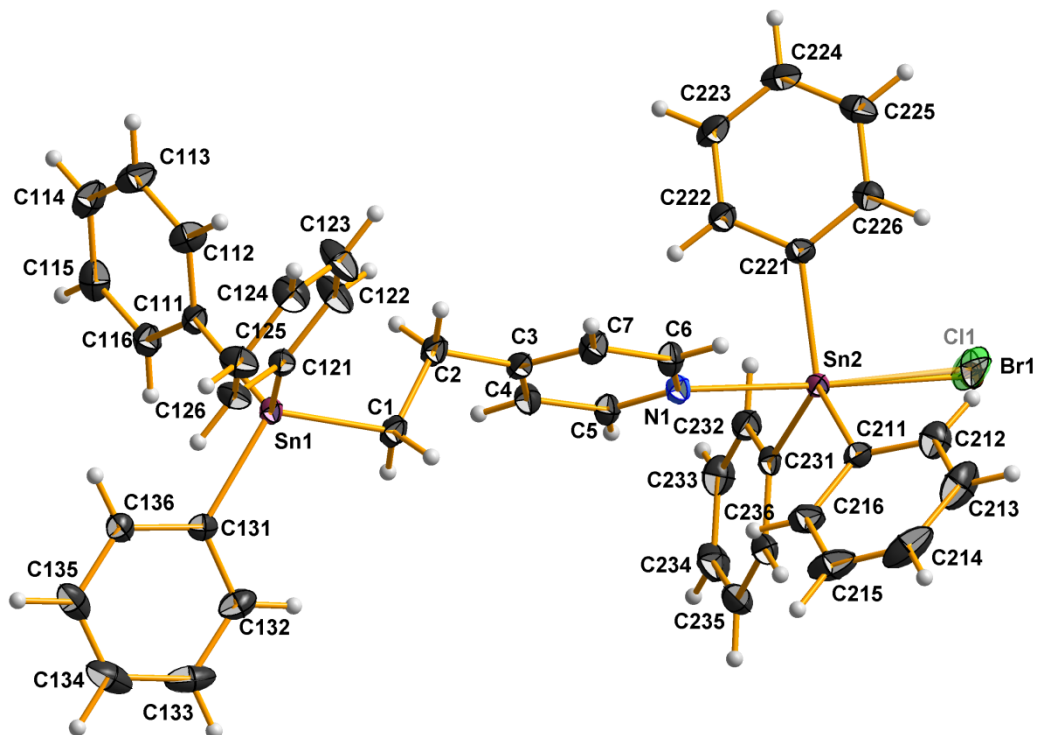
**Tab. A.74:** Messgrößen der Datenreduktion von  $\text{Ph}_3\text{SnBr}_n\text{Cl}_{1-n} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

Kristallform	Gelbliches Plättchen
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	0.408 x 0.324 x 0.112
$\Theta$ -Bereich Datensammlung	1.559° - 27.999°
Messbereich Indizes $h / k / l$	[-13; 13] / [-18; 18] / [-34; 34]
$v_{\text{mess}}$ [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	8 / 7313 / 16.25
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	296974 / 8917 / 8056
$R_{\text{int}} / R_{\text{sigma}}$	0.0417 / 0.0112
Vollständigkeit	99.9 %
$T_{\text{min/max}}$	0.450 / 0.780



**Tab. A.75:** Daten zur Strukturverfeinerung von  $\text{Ph}_3\text{SnBr}_n\text{Cl}_{1-n} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

Daten / Restraints / Parameter	8917 / 0 / 442
Goof	1.084
$R_{(I > 2\sigma)}$	0.0182 / 0.0436
$R_{\text{all}}$	0.0225 / 0.0455
p / q	0.0228 / 0.419
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0.607 / -0.593

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.76:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{SnBr}_n\text{Cl}_{1-n} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	5889 (1)	3199 (1)	4978 (1)	17 (1)
C (1)	6058 (2)	4269 (1)	4403 (1)	25 (1)
C (2)	5561 (2)	3952 (1)	3872 (1)	25 (1)
C (3)	5696 (2)	4704 (1)	3474 (1)	22 (1)
C (4)	6936 (2)	4908 (1)	3260 (1)	25 (1)
C (5)	7008 (2)	5584 (1)	2883 (1)	23 (1)
N (1)	5926 (2)	6063 (1)	2708 (1)	20 (1)
C (6)	4739 (2)	5882 (1)	2921 (1)	24 (1)
C (7)	4588 (2)	5221 (1)	3300 (1)	25 (1)
C (111)	6356 (2)	1813 (1)	4723 (1)	21 (1)
C (112)	5316 (2)	1194 (1)	4594 (1)	28 (1)
C (113)	5584 (2)	278 (2)	4449 (1)	34 (1)
C (115)	7951 (2)	569 (2)	4564 (1)	32 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (116)	7680 (2)	1488 (1)	4706 (1)	25 (1)
C (121)	3856 (2)	3096 (1)	5236 (1)	20 (1)
C (122)	2758 (2)	3042 (2)	4890 (1)	35 (1)
C (123)	1449 (2)	2931 (2)	5054 (1)	42 (1)
C (124)	1202 (2)	2879 (2)	5569 (1)	32 (1)
C (125)	2271 (2)	2941 (2)	5920 (1)	31 (1)
C (126)	3580 (2)	3046 (1)	5755 (1)	25 (1)
C (131)	7194 (2)	3517 (1)	5623 (1)	20 (1)
C (132)	7956 (2)	4338 (1)	5657 (1)	30 (1)
C (133)	8778 (2)	4518 (2)	6092 (1)	40 (1)
C (134)	8834 (2)	3889 (2)	6491 (1)	40 (1)
C (135)	8092 (2)	3076 (2)	6464 (1)	33 (1)
C (136)	7285 (2)	2893 (1)	6031 (1)	23 (1)
Sn (2)	5891 (1)	7079 (1)	1963 (1)	17 (1)
C (211)	4893 (2)	8068 (1)	2437 (1)	22 (1)
C (212)	3859 (2)	8633 (2)	2247 (1)	32 (1)
C (213)	3216 (2)	9262 (2)	2565 (1)	44 (1)
C (214)	3624 (3)	9347 (2)	3068 (1)	46 (1)
C (215)	4688 (3)	8817 (2)	3260 (1)	41 (1)
C (216)	5313 (2)	8171 (1)	2948 (1)	30 (1)
C (221)	4952 (2)	5931 (1)	1561 (1)	20 (1)
C (222)	5403 (2)	5016 (1)	1646 (1)	25 (1)
C (223)	4904 (2)	4280 (1)	1349 (1)	31 (1)
C (224)	3939 (2)	4446 (2)	965 (1)	31 (1)
C (225)	3465 (2)	5344 (2)	880 (1)	30 (1)
C (226)	3970 (2)	6084 (1)	1174 (1)	24 (1)
C (231)	8040 (2)	7122 (1)	2023 (1)	20 (1)
C (232)	8820 (2)	6566 (1)	1712 (1)	26 (1)
C (233)	10224 (2)	6625 (2)	1740 (1)	34 (1)
C (234)	10851 (2)	7241 (2)	2077 (1)	35 (1)
C (235)	10090 (2)	7809 (2)	2384 (1)	32 (1)
C (236)	8693 (2)	7746 (1)	2360 (1)	25 (1)
Br (1)	5719 (1)	8175 (1)	1144 (1)	21 (1)
Cl (1)	5358 (15)	8144 (11)	1216 (5)	53 (4)

**Tab. A.77:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{SnBr}_n\text{Cl}_{1-n} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	22 (1)	17 (1)	13 (1)	2 (1)	1 (1)	-1 (1)
C (1)	40 (1)	19 (1)	16 (1)	3 (1)	4 (1)	-2 (1)
C (2)	38 (1)	20 (1)	17 (1)	3 (1)	3 (1)	-2 (1)
C (3)	36 (1)	17 (1)	13 (1)	-1 (1)	2 (1)	-1 (1)
C (4)	30 (1)	24 (1)	22 (1)	4 (1)	-2 (1)	2 (1)
C (5)	25 (1)	22 (1)	20 (1)	4 (1)	1 (1)	0 (1)
N (1)	27 (1)	19 (1)	15 (1)	2 (1)	2 (1)	1 (1)
C (6)	27 (1)	25 (1)	21 (1)	4 (1)	3 (1)	4 (1)
C (7)	31 (1)	24 (1)	21 (1)	2 (1)	8 (1)	0 (1)
C (111)	29 (1)	20 (1)	13 (1)	2 (1)	5 (1)	-1 (1)
C (112)	30 (1)	27 (1)	27 (1)	-4 (1)	8 (1)	-3 (1)
C (113)	46 (1)	27 (1)	28 (1)	-7 (1)	10 (1)	-9 (1)
C (114)	55 (1)	22 (1)	25 (1)	-2 (1)	11 (1)	4 (1)
C (115)	37 (1)	34 (1)	25 (1)	4 (1)	8 (1)	11 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C(116)	29(1)	27(1)	20(1)	4(1)	3(1)	0(1)
C(121)	22(1)	19(1)	19(1)	0(1)	0(1)	2(1)
C(122)	29(1)	56(1)	19(1)	5(1)	-3(1)	-1(1)
C(123)	24(1)	69(2)	33(1)	7(1)	-9(1)	-2(1)
C(124)	21(1)	40(1)	35(1)	0(1)	4(1)	2(1)
C(125)	31(1)	40(1)	21(1)	-5(1)	5(1)	-3(1)
C(126)	24(1)	32(1)	20(1)	-3(1)	-1(1)	-3(1)
C(131)	18(1)	20(1)	21(1)	-3(1)	2(1)	0(1)
C(132)	27(1)	26(1)	37(1)	-4(1)	8(1)	-5(1)
C(133)	26(1)	38(1)	56(2)	-24(1)	4(1)	-9(1)
C(134)	27(1)	59(2)	35(1)	-22(1)	-8(1)	9(1)
C(135)	32(1)	44(1)	23(1)	-6(1)	-6(1)	15(1)
C(136)	24(1)	24(1)	21(1)	-2(1)	0(1)	4(1)
Sn(2)	23(1)	15(1)	13(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(211)	27(1)	17(1)	21(1)	-1(1)	3(1)	-4(1)
C(212)	30(1)	30(1)	35(1)	2(1)	4(1)	3(1)
C(213)	40(1)	31(1)	63(2)	2(1)	19(1)	11(1)
C(214)	59(2)	26(1)	56(2)	-12(1)	36(1)	-5(1)
C(215)	61(2)	35(1)	29(1)	-14(1)	18(1)	-16(1)
C(216)	38(1)	28(1)	23(1)	-5(1)	3(1)	-6(1)
C(221)	26(1)	20(1)	16(1)	-2(1)	4(1)	-3(1)
C(222)	36(1)	21(1)	18(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(223)	49(1)	18(1)	25(1)	-1(1)	8(1)	-4(1)
C(224)	39(1)	29(1)	25(1)	-8(1)	7(1)	-15(1)
C(225)	26(1)	38(1)	26(1)	-4(1)	-1(1)	-9(1)
C(226)	24(1)	26(1)	23(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
C(231)	25(1)	19(1)	16(1)	5(1)	1(1)	0(1)
C(232)	31(1)	23(1)	25(1)	0(1)	1(1)	1(1)
C(233)	31(1)	33(1)	37(1)	2(1)	6(1)	7(1)
C(234)	23(1)	43(1)	39(1)	9(1)	-3(1)	0(1)
C(235)	32(1)	36(1)	27(1)	4(1)	-9(1)	-5(1)
C(236)	29(1)	26(1)	19(1)	3(1)	-1(1)	0(1)
Br(1)	33(1)	17(1)	14(1)	2(1)	-3(1)	-2(1)
Cl(1)	91(9)	35(4)	32(4)	12(3)	11(4)	-18(5)

Tab. A.78: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{SnBr}_n\text{Cl}_{1-n} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn(1)-C(131)	2.140(2)	C(131)-Sn(1)-C(111)	108.11(7)
Sn(1)-C(111)	2.145(2)	C(131)-Sn(1)-C(121)	108.47(6)
Sn(1)-C(121)	2.150(2)	C(111)-Sn(1)-C(121)	104.36(7)
Sn(1)-C(1)	2.155(2)	C(131)-Sn(1)-C(1)	109.87(7)
		C(111)-Sn(1)-C(1)	114.59(7)
		C(121)-Sn(1)-C(1)	111.15(7)
C(1)-C(2)	1.527(2)	C(3)-C(2)-C(1)	112.5(2)
C(2)-C(3)	1.506(2)	C(7)-C(3)-C(4)	117.1(2)
C(3)-C(7)	1.388(3)	C(7)-C(3)-C(2)	121.3(2)
C(3)-C(4)	1.397(3)	C(4)-C(3)-C(2)	121.7(2)
C(4)-C(5)	1.383(2)	C(5)-C(4)-C(3)	119.8(2)
C(5)-N(1)	1.340(2)	N(1)-C(5)-C(4)	122.8(2)
N(1)-C(6)	1.341(2)	C(5)-N(1)-C(6)	117.6(2)
C(6)-C(7)	1.382(3)	N(1)-C(6)-C(7)	123.1(2)
		C(6)-C(7)-C(3)	119.7(2)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

		C (2) -C (1) -Sn (1)	113.2 (1)
C (111) -C (112)	1.392 (3)	C (112) -C (111) -C (116)	118.0 (2)
C (111) -C (116)	1.394 (3)	C (113) -C (112) -C (111)	121.3 (2)
C (112) -C (113)	1.391 (3)	C (114) -C (113) -C (112)	120.0 (2)
C (113) -C (114)	1.379 (3)	C (113) -C (114) -C (115)	119.8 (2)
C (114) -C (115)	1.386 (3)	C (114) -C (115) -C (116)	120.1 (2)
C (115) -C (116)	1.394 (3)	C (115) -C (116) -C (111)	120.8 (2)
		C (112) -C (111) -Sn (1)	119.9 (1)
		C (116) -C (111) -Sn (1)	122.0 (1)
C (121) -C (126)	1.394 (2)	C (126) -C (121) -C (122)	117.1 (2)
C (121) -C (122)	1.394 (3)	C (123) -C (122) -C (121)	121.6 (2)
C (122) -C (123)	1.388 (3)	C (124) -C (123) -C (122)	120.3 (2)
C (123) -C (124)	1.379 (3)	C (123) -C (124) -C (125)	119.2 (2)
C (124) -C (125)	1.381 (3)	C (124) -C (125) -C (126)	120.4 (2)
C (125) -C (126)	1.387 (3)	C (125) -C (126) -C (121)	121.4 (2)
		C (126) -C (121) -Sn (1)	121.5 (2)
		C (122) -C (121) -Sn (1)	121.3 (1)
C (131) -C (136)	1.392 (3)	C (136) -C (131) -C (132)	117.9 (2)
C (131) -C (132)	1.396 (3)	C (131) -C (132) -C (133)	120.3 (2)
C (132) -C (133)	1.403 (3)	C (134) -C (133) -C (132)	120.2 (2)
C (133) -C (134)	1.375 (4)	C (133) -C (134) -C (135)	120.4 (2)
C (134) -C (135)	1.377 (3)	C (134) -C (135) -C (136)	119.5 (2)
C (135) -C (136)	1.390 (3)	C (135) -C (136) -C (131)	121.7 (2)
		C (136) -C (131) -Sn (1)	119.3 (1)
		C (132) -C (131) -Sn (1)	122.7 (1)
Sn (2) -C (231)	2.131 (2)	C (231) -Sn (2) -C (211)	114.63 (7)
Sn (2) -C (211)	2.143 (2)	C (231) -Sn (2) -C (221)	118.36 (7)
Sn (2) -C (221)	2.145 (2)	C (211) -Sn (2) -C (221)	125.96 (7)
Sn (2) -Cl (1)	2.518 (14)	C (231) -Sn (2) -N (1)	88.26 (6)
Sn (2) -Br (1)	2.6543 (6)	C (211) -Sn (2) -N (1)	85.70 (6)
Sn (2) -N (1)	2.429 (1)	C (221) -Sn (2) -N (1)	86.02 (6)
		C (231) -Sn (2) -Br (1)	94.64 (5)
		C (211) -Sn (2) -Br (1)	93.34 (5)
		C (221) -Sn (2) -Br (1)	92.34 (5)
		N (1) -Sn (2) -Br (1)	177.09 (4)
		C (5) -N (1) -Sn (2)	124.7 (1)
		C (6) -N (1) -Sn (2)	117.2 (1)
C (211) -C (212)	1.385 (3)	C (212) -C (211) -C (216)	118.6 (2)
C (211) -C (216)	1.393 (3)	C (211) -C (212) -C (213)	120.6 (2)
C (212) -C (213)	1.393 (3)	C (214) -C (213) -C (212)	120.3 (2)
C (213) -C (214)	1.368 (4)	C (213) -C (214) -C (215)	119.9 (2)
C (214) -C (215)	1.380 (4)	C (214) -C (215) -C (216)	120.1 (2)
C (215) -C (216)	1.390 (3)	C (215) -C (216) -C (211)	120.4 (2)
		C (212) -C (211) -Sn (2)	121.8 (1)
		C (216) -C (211) -Sn (2)	119.7 (1)
C (221) -C (226)	1.397 (2)	C (226) -C (221) -C (222)	118.3 (2)
C (221) -C (222)	1.398 (3)	C (223) -C (222) -C (221)	120.8 (2)
C (222) -C (223)	1.389 (3)	C (224) -C (223) -C (222)	120.1 (2)
C (223) -C (224)	1.384 (3)	C (225) -C (224) -C (223)	120.0 (2)
C (224) -C (225)	1.383 (3)	C (224) -C (225) -C (226)	120.1 (2)
C (225) -C (226)	1.392 (3)	C (225) -C (226) -C (221)	120.7 (2)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

			C (226) – C (221) – Sn (2)	121.1 (1)
			C (222) – C (221) – Sn (2)	120.4 (1)
C (231) – C (232)	1.389 (3)		C (232) – C (231) – C (236)	118.6 (2)
C (231) – C (236)	1.398 (3)		C (231) – C (232) – C (233)	120.5 (2)
C (232) – C (233)	1.393 (3)		C (234) – C (233) – C (232)	120.1 (2)
C (233) – C (234)	1.380 (3)		C (233) – C (234) – C (235)	120.2 (2)
C (234) – C (235)	1.382 (3)		C (234) – C (235) – C (236)	119.8 (2)
C (235) – C (236)	1.387 (3)		C (235) – C (236) – C (231)	120.8 (2)
			C (232) – C (231) – Sn (2)	120.9 (1)
			C (236) – C (231) – Sn (2)	120.4 (1)

**Tab. A.79:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung  $\text{Ph}_3\text{SnBr}_n\text{Cl}_{1-n} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

Bindungslängen				MW
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	
d(Cn1-Cn2)	1.392	1.394	1.396	
d(Cn1-Cn6)	1.394	1.392	1.392	
<b>MW</b>	<b>1.393 (1)</b>	<b>1.393 (1)</b>	<b>1.394 (2)</b>	<b>1.393 (1)</b>
d(Cn2-Cn3)	1.391	1.403	1.403	
d(Cn5-Cn6)	1.394	1.390	1.390	
<b>MW</b>	<b>1.393 (1)</b>	<b>1.397 (7)</b>	<b>1.397 (7)</b>	<b>1.395 (6)</b>
d(Cn3-Cn4)	1.379	1.375	1.375	
d(Cn4-Cn5)	1.386	1.377	1.377	
<b>MW</b>	<b>1.383 (3)</b>	<b>1.376 (1)</b>	<b>1.376 (1)</b>	<b>1.378 (4)</b> <b>1.388 (9)</b>
d(Sn-Cn1)	2.145	2.150	2.140	<b>2.145 (4)</b>
Bindungswinkel				
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	
∠(Sn1-Cn1-Cn2)	119.9	121.3	122.7	
∠(Sn1-Cn1-Cn6)	122.0	121.5	119.3	
<b>MW</b>	<b>121 (1)</b>	<b>121.4 (1)</b>	<b>121 (2)</b>	<b>121 (1)</b>
∠(Cn2-Cn1-Cn6)	118.0	117.1	117.9	<b>117.7 (5)</b>
∠(Cn1-Cn2-Cn3)	121.3	121.6	120.3	
∠(Cn1-Cn6-Cn5)	120.8	121.4	121.7	
<b>MW</b>	<b>121.1 (3)</b>	<b>121.1 (5)</b>	<b>121.0 (7)</b>	<b>121.2 (5)</b>
∠(Cn2-Cn3-Cn4)	120.0	120.3	120.2	
∠(Cn4-Cn5-Cn6)	120.1	120.4	119.5	
<b>MW</b>	<b>120.1 (1)</b>	<b>120.4 (1)</b>	<b>119.9 (4)</b>	<b>120.1 (3)</b>
∠(Cn3-Cn4-Cn5)	119.8	119.2	120.4	<b>119.8 (5)</b>

**Tab. A.80:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung  $\text{Ph}_3\text{SnBr}_n\text{Cl}_{1-n} \cdot \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
d(C1-C2)	1.527	d(C2-C3)	1.506	<b>1.52</b> (1)
d(C3-C4)	1.397	d(C3-C7)	1.388	<b>1.393</b> (5)
d(C4-C5)	1.383	d(C6-C7)	1.382	<b>1.383</b> (1)
				<b>1.388</b> (6)
d(C5-N1)	1.340	d(N1-C6)	1.341	<b>1.341</b> (1)
<i>Bindungswinkel</i>				<b>MW</b>
∠(Sn1-C1-C2)	113.2	∠(C1-C2-C3)	112.5	<b>112.9</b> (4)
∠(C2-C3-C4)	121.7	∠(C2-C3-C7)	121.3	<b>121.5</b> (2)
∠(C4-C5-N1)	122.8	∠(N1-C6-C7)	123.1	<b>123.0</b> (1)
∠(C3-C4-C5)	119.8	∠(C3-C7-C6)	119.7	<b>119.8</b> (1)

**A.3.2.b-ViPy Chloridotriphenyl-(4-vinylpyridin- $\kappa$ N)-zinn(IV),  $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot \text{CH}_2\text{-CH}^4\text{Py}$ , 32b-ViPy**

Transparente Blöcke nach Abfiltrieren als Nebenprodukt der Hydrostannylierung von 2.5 g (= 23.7 mmol) 4-Vinylpyridin mit 7.0 g (= 19,9 mmol) Triphenylzinn(IV)hydrid in heißer ethanolischer Lösung.

**Tab. A.81:** Kristalldaten von  $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot 4\text{-ViPy}$ 

Empirische Formel	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{ClNSn}$	
M [g/mol]	490.57	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 17.8179(8) Å b = 15.6453(6) Å c = 17.4603(7) Å	$\beta = 116.588(2)^\circ$
V [Å <sup>3</sup> ]	4352.6(3)	
Z, Z'	8, 2	
d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1.497	
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.307	
F (000)	1968	
Refl <sub>cell</sub>	9711	
$\Theta_{\text{min}} / \Theta_{\text{max}}$	2.56° / 27.66°	

$h0l$  ist nur vorhanden für  $l = 2n$  und  $0k0$  nur für  $k = 2n$ , was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  führt.

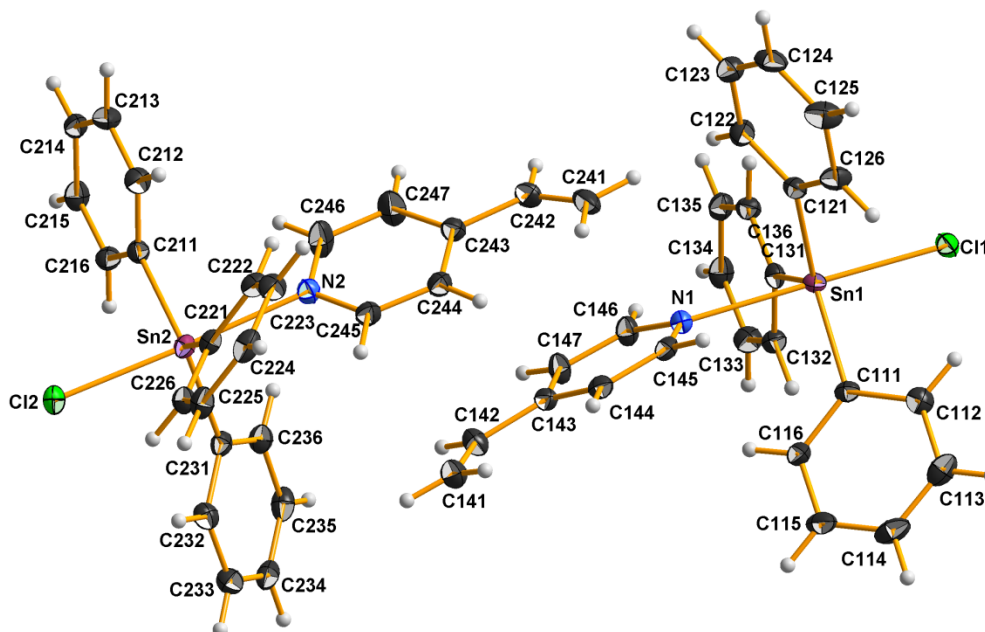
Da die Elementarzelle acht Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe vier beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus zwei Formeleinheiten.

**Tab. A.82:** Messgrößen der Datenreduktion von  $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot 4\text{-ViPy}$ 

Kristallform	Farbloser Block
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.212 x 0.134 x 0.122
$\Theta$ -Bereich Datensammlung	2.336° - 27.999°
Messbereich Indizes h / k / l	[-23; 23] / [-20; 20] / [-23; 23]
$v_{\text{mess}}$ [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	10 / 3710 / 10.31
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	209691 / 10503 / 9081
R <sub>int</sub> / R <sub>sigma</sub>	0.0667 / 0.0257
Vollständigkeit	99.9 %
$\tau_{\text{min/max}}$	0.769 / 0.857

**Tab. A.83:** Daten zur Strukturverfeinerung von  $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot 4\text{-ViPy}$ 

Daten / Restraints / Parameter	10503 / 0 / 513
Goof	1.077
$R_{(I > 2\sigma)}$	0.0297 / 0.0637
$R_{\text{all}}$	0.0381 / 0.0682
p / q	0.0228 / 0.419
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	1.175 / -0.478

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.84:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot 4\text{-ViPy}$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	5465 (1)	6545 (1)	2456 (1)	16 (1)
Cl (1)	6568 (1)	7281 (1)	2192 (1)	22 (1)
C (111)	5671 (2)	7324 (2)	3542 (2)	18 (1)
C (112)	5986 (2)	8150 (2)	3591 (2)	22 (1)
C (113)	6100 (2)	8682 (2)	4274 (2)	29 (1)
C (114)	5906 (2)	8398 (2)	4915 (2)	30 (1)
C (115)	5618 (2)	7577 (2)	4886 (2)	30 (1)
C (116)	5502 (2)	7039 (2)	4206 (2)	23 (1)
C (121)	4482 (2)	6807 (2)	1213 (2)	18 (1)
C (122)	4100 (2)	6141 (2)	642 (2)	25 (1)
C (123)	3477 (2)	6299 (2)	-181 (2)	29 (1)
C (124)	3225 (2)	7129 (2)	-441 (2)	28 (1)
C (125)	3602 (2)	7794 (2)	122 (2)	31 (1)
C (126)	4226 (2)	7636 (2)	942 (2)	25 (1)
C (131)	6051 (2)	5329 (2)	2676 (2)	18 (1)
C (132)	6579 (2)	5084 (2)	3517 (2)	21 (1)
C (133)	6968 (2)	4290 (2)	3688 (2)	24 (1)

Fortsetzung folgt...



Fortsetzung...

C (134)	6827 (2)	3725 (2)	3026 (2)	25 (1)
C (135)	6297 (2)	3959 (2)	2188 (2)	24 (1)
C (136)	5921 (2)	4755 (2)	2017 (2)	21 (1)
N (1)	4366 (1)	5805 (1)	2743 (1)	17 (1)
C (141)	2284 (2)	5125 (2)	4000 (2)	29 (1)
C (142)	2855 (2)	4739 (2)	3837 (2)	26 (1)
C (143)	3346 (2)	5121 (2)	3437 (2)	20 (1)
C (147)	3920 (2)	4620 (2)	3302 (2)	24 (1)
C (144)	3272 (2)	5971 (2)	3176 (2)	20 (1)
C (146)	4413 (2)	4981 (2)	2962 (2)	23 (1)
C (145)	3780 (2)	6284 (2)	2833 (2)	19 (1)
Sn (2)	-402 (1)	3164 (1)	2356 (1)	17 (1)
Cl (2)	-1401 (1)	2429 (1)	2811 (1)	22 (1)
C (211)	-550 (2)	2184 (2)	1459 (2)	18 (1)
C (212)	-1028 (2)	2334 (2)	587 (2)	23 (1)
C (213)	-1141 (2)	1699 (2)	-9 (2)	26 (1)
C (214)	-780 (2)	902 (2)	262 (2)	24 (1)
C (215)	-294 (2)	748 (2)	1122 (2)	24 (1)
C (216)	-174 (2)	1384 (2)	1722 (2)	21 (1)
C (221)	-1160 (2)	4293 (2)	1995 (2)	18 (1)
C (222)	-1265 (2)	4804 (2)	1296 (2)	22 (1)
C (223)	-1729 (2)	5553 (2)	1118 (2)	26 (1)
C (224)	-2102 (2)	5804 (2)	1626 (2)	26 (1)
C (225)	-2016 (2)	5300 (2)	2314 (2)	25 (1)
C (226)	-1555 (2)	4550 (2)	2489 (2)	22 (1)
C (231)	623 (2)	3134 (2)	3605 (2)	19 (1)
C (232)	489 (2)	3359 (2)	4308 (2)	23 (1)
C (233)	1144 (2)	3359 (2)	5134 (2)	26 (1)
C (234)	1937 (2)	3111 (2)	5271 (2)	26 (1)
C (235)	2082 (2)	2877 (2)	4586 (2)	26 (1)
C (236)	1432 (2)	2901 (2)	3758 (2)	23 (1)
N (2)	542 (1)	3847 (1)	1879 (1)	20 (1)
C (241)	2202 (2)	5995 (2)	988 (2)	29 (1)
C (242)	2127 (2)	5156 (2)	1018 (2)	27 (1)
C (243)	1590 (2)	4713 (2)	1328 (2)	22 (1)
C (247)	1437 (2)	3843 (2)	1193 (2)	35 (1)
C (244)	1212 (2)	5131 (2)	1769 (2)	22 (1)
C (246)	907 (2)	3438 (2)	1462 (2)	33 (1)
C (245)	711 (2)	4684 (2)	2037 (2)	22 (1)

Tab. A.85: Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot 4\text{-ViPy}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	18 (1)	16 (1)	18 (1)	0 (1)	-6 (1)	-2 (1)
Cl (1)	22 (1)	25 (1)	22 (1)	2 (1)	12 (1)	-1 (1)
C (111)	15 (1)	21 (1)	15 (1)	-1 (1)	6 (1)	2 (1)
C (112)	23 (1)	20 (1)	24 (1)	2 (1)	11 (1)	4 (1)
C (113)	24 (1)	22 (1)	36 (2)	-7 (1)	9 (1)	2 (1)
C (114)	20 (1)	42 (2)	26 (1)	-14 (1)	8 (1)	4 (1)
C (115)	21 (1)	50 (2)	18 (1)	-9 (1)	10 (1)	-5 (1)
C (116)	20 (1)	30 (1)	18 (1)	-5 (1)	8 (1)	-7 (1)
C (121)	16 (1)	24 (1)	15 (1)	2 (1)	7 (1)	1 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (122)	25 (1)	23 (1)	22 (1)	2 (1)	7 (1)	-3 (1)
C (123)	25 (1)	37 (2)	22 (1)	-2 (1)	8 (1)	-5 (1)
C (124)	22 (1)	44 (2)	16 (1)	5 (1)	7 (1)	5 (1)
C (125)	33 (2)	34 (2)	24 (1)	7 (1)	11 (1)	15 (1)
C (126)	29 (1)	23 (1)	20 (1)	-1 (1)	10 (1)	6 (1)
C (131)	15 (1)	20 (1)	22 (1)	1 (1)	9 (1)	-2 (1)
C (132)	22 (1)	21 (1)	19 (1)	-2 (1)	9 (1)	-1 (1)
C (133)	24 (1)	23 (1)	23 (1)	3 (1)	8 (1)	3 (1)
C (134)	26 (1)	16 (1)	34 (2)	0 (1)	15 (1)	2 (1)
C (135)	26 (1)	21 (1)	30 (1)	-6 (1)	16 (1)	-3 (1)
C (136)	19 (1)	27 (1)	18 (1)	-1 (1)	9 (1)	-1 (1)
N (1)	18 (1)	18 (1)	17 (1)	-1 (1)	9 (1)	-3 (1)
C (141)	26 (1)	36 (2)	29 (1)	-2 (1)	15 (1)	-5 (1)
C (142)	27 (1)	29 (2)	27 (1)	4 (1)	16 (1)	-1 (1)
C (143)	19 (1)	22 (1)	18 (1)	-2 (1)	9 (1)	-2 (1)
C (147)	28 (1)	16 (1)	33 (1)	2 (1)	18 (1)	-1 (1)
C (144)	18 (1)	23 (1)	19 (1)	-3 (1)	8 (1)	0 (1)
C (146)	24 (1)	17 (1)	32 (1)	-1 (1)	17 (1)	0 (1)
C (145)	17 (1)	19 (1)	18 (1)	-2 (1)	4 (1)	-1 (1)
Sn (2)	17 (1)	15 (1)	18 (1)	0 (1)	7 (1)	0 (1)
Cl (2)	22 (1)	19 (1)	26 (1)	1 (1)	12 (1)	-4 (1)
C (211)	19 (1)	17 (1)	20 (1)	0 (1)	10 (1)	-1 (1)
C (212)	25 (1)	20 (1)	22 (1)	3 (1)	9 (1)	2 (1)
C (213)	27 (1)	31 (2)	17 (1)	1 (1)	7 (1)	-2 (1)
C (214)	26 (1)	24 (1)	25 (1)	-8 (1)	16 (1)	-7 (1)
C (215)	25 (1)	17 (1)	31 (1)	1 (1)	13 (1)	1 (1)
C (216)	20 (1)	22 (1)	17 (1)	2 (1)	5 (1)	0 (1)
C (221)	16 (1)	16 (1)	21 (1)	-3 (1)	7 (1)	-2 (1)
C (222)	22 (1)	21 (1)	20 (1)	-2 (1)	7 (1)	0 (1)
C (223)	29 (1)	22 (1)	23 (1)	4 (1)	7 (1)	1 (1)
C (224)	19 (1)	17 (1)	35 (2)	-2 (1)	6 (1)	3 (1)
C (225)	19 (1)	21 (1)	35 (2)	-3 (1)	13 (1)	0 (1)
C (226)	19 (1)	22 (1)	24 (1)	0 (1)	10 (1)	-1 (1)
C (231)	18 (1)	15 (1)	20 (1)	1 (1)	6 (1)	-1 (1)
C (232)	22 (1)	22 (1)	24 (1)	3 (1)	10 (1)	1 (1)
C (233)	29 (1)	26 (1)	22 (1)	2 (1)	11 (1)	-1 (1)
C (234)	23 (1)	21 (1)	25 (1)	5 (1)	2 (1)	-6 (1)
C (235)	16 (1)	22 (1)	35 (2)	7 (1)	7 (1)	2 (1)
C (236)	23 (1)	19 (1)	28 (1)	0 (1)	11 (1)	-1 (1)
N (2)	22 (1)	17 (1)	23 (1)	-1 (1)	13 (1)	-1 (1)
C (241)	29 (1)	40 (2)	23 (1)	3 (1)	15 (1)	-3 (1)
C (242)	28 (1)	34 (2)	27 (1)	-6 (1)	18 (1)	-4 (1)
C (243)	21 (1)	27 (1)	20 (1)	-2 (1)	10 (1)	-2 (1)
C (247)	43 (2)	26 (2)	53 (2)	-10 (1)	37 (2)	-3 (1)
C (244)	24 (1)	22 (1)	23 (1)	-4 (1)	11 (1)	-3 (1)
C (246)	41 (2)	17 (1)	54 (2)	-7 (1)	32 (2)	-3 (1)
C (245)	24 (1)	22 (1)	22 (1)	-4 (1)	11 (1)	-2 (1)

**Tab. A.86:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung Ph<sub>3</sub>SnCl · 4-ViPy

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn (1) -C (131)	2.121 (2)	C (131) -Sn (1) -C (121)	118.0 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

Sn(1)-C(121)	2.132(2)	C(131)-Sn(1)-C(111)	118.32(9)
Sn(1)-C(111)	2.143(2)	C(121)-Sn(1)-C(111)	121.97(9)
Sn(1)-Cl(1)	2.4918(6)	C(131)-Sn(1)-Cl(1)	94.79(7)
Sn(1)-N(1)	2.510(2)	C(121)-Sn(1)-Cl(1)	94.53(7)
		C(111)-Sn(1)-Cl(1)	93.72(7)
		C(131)-Sn(1)-N(1)	85.09(8)
		C(121)-Sn(1)-N(1)	86.15(8)
		C(111)-Sn(1)-N(1)	85.72(8)
		Cl(1)-Sn(1)-N(1)	179.28(5)
C(111)-C(116)	1.395(3)	C(116)-C(111)-C(112)	118.4(2)
C(111)-C(112)	1.396(4)	C(113)-C(112)-C(111)	120.5(3)
C(112)-C(113)	1.392(4)	C(114)-C(113)-C(112)	120.4(3)
C(113)-C(114)	1.384(4)	C(115)-C(114)-C(113)	119.6(3)
C(114)-C(115)	1.376(4)	C(114)-C(115)-C(116)	120.4(3)
C(115)-C(116)	1.393(4)	C(115)-C(116)-C(111)	120.7(3)
		C(112)-C(111)-Sn(1)	119.0(2)
		C(116)-C(111)-Sn(1)	122.6(2)
C(121)-C(126)	1.387(4)	C(126)-C(121)-C(122)	118.4(2)
C(121)-C(122)	1.391(4)	C(123)-C(122)-C(121)	121.0(3)
C(122)-C(123)	1.389(4)	C(124)-C(123)-C(122)	119.9(3)
C(123)-C(124)	1.383(4)	C(125)-C(124)-C(123)	119.4(3)
C(124)-C(125)	1.382(4)	C(124)-C(125)-C(126)	120.7(3)
C(125)-C(126)	1.386(4)	C(125)-C(126)-C(121)	120.6(3)
		C(126)-C(121)-Sn(1)	121.5(2)
		C(122)-C(121)-Sn(1)	120.1(2)
C(131)-C(136)	1.396(3)	C(136)-C(131)-C(132)	118.4(2)
C(131)-C(132)	1.396(3)	C(133)-C(132)-C(131)	120.6(2)
C(132)-C(133)	1.388(4)	C(134)-C(133)-C(132)	120.2(2)
C(133)-C(134)	1.387(4)	C(133)-C(134)-C(135)	119.6(2)
C(134)-C(135)	1.388(4)	C(136)-C(135)-C(134)	120.1(2)
C(135)-C(136)	1.382(4)	C(135)-C(136)-C(131)	121.1(2)
		C(136)-C(131)-Sn(1)	122.8(2)
		C(132)-C(131)-Sn(1)	118.8(2)
N(1)-C(146)	1.338(3)	C(146)-N(1)-C(145)	116.9(2)
N(1)-C(145)	1.350(3)	C(141)-C(142)-C(143)	126.6(3)
C(141)-C(142)	1.319(4)	C(147)-C(143)-C(144)	116.9(2)
C(142)-C(143)	1.470(3)	C(147)-C(143)-C(142)	119.4(2)
C(143)-C(147)	1.389(4)	C(144)-C(143)-C(142)	123.7(2)
C(143)-C(144)	1.392(4)	C(146)-C(147)-C(143)	120.0(2)
C(147)-C(146)	1.381(4)	C(145)-C(144)-C(143)	119.7(2)
C(144)-C(145)	1.380(3)	N(1)-C(145)-C(144)	123.1(2)
		N(1)-C(146)-C(147)	123.2(2)
		C(146)-N(1)-Sn(1)	123.2(2)
		C(145)-N(1)-Sn(1)	118.7(2)
Sn(2)-C(211)	2.123(2)	C(211)-Sn(2)-C(231)	120.42(9)
Sn(2)-C(231)	2.128(2)	C(211)-Sn(2)-C(221)	121.69(9)
Sn(2)-C(221)	2.139(2)	C(231)-Sn(2)-C(221)	117.35(9)
Sn(2)-N(2)	2.432(2)	C(211)-Sn(2)-N(2)	86.59(8)
Sn(2)-Cl(2)	2.5272(6)	C(231)-Sn(2)-N(2)	87.28(8)
		C(221)-Sn(2)-N(2)	88.76(8)
		C(211)-Sn(2)-Cl(2)	91.79(7)
		C(231)-Sn(2)-Cl(2)	94.03(7)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...			
		C (221) -Sn (2) -Cl (2)	91.62 (7)
		N (2) -Sn (2) -Cl (2)	178.28 (5)
C (211) -C (212)	1.392 (3)	C (212) -C (211) -C (216)	118.6 (2)
C (211) -C (216)	1.397 (4)	C (213) -C (212) -C (211)	120.8 (2)
C (212) -C (213)	1.386 (4)	C (212) -C (213) -C (214)	120.0 (2)
C (213) -C (214)	1.386 (4)	C (215) -C (214) -C (213)	119.8 (2)
C (214) -C (215)	1.378 (4)	C (214) -C (215) -C (216)	120.4 (2)
C (215) -C (216)	1.390 (4)	C (215) -C (216) -C (211)	120.3 (2)
		C (212) -C (211) -Sn (2)	119.9 (2)
		C (216) -C (211) -Sn (2)	121.5 (2)
C (221) -C (226)	1.396 (3)	C (226) -C (221) -C (222)	117.8 (2)
C (221) -C (222)	1.399 (4)	C (223) -C (222) -C (221)	120.8 (2)
C (222) -C (223)	1.387 (4)	C (224) -C (223) -C (222)	120.3 (3)
C (223) -C (224)	1.383 (4)	C (223) -C (224) -C (225)	119.7 (2)
C (224) -C (225)	1.387 (4)	C (226) -C (225) -C (224)	119.9 (3)
C (225) -C (226)	1.385 (4)	C (225) -C (226) -C (221)	121.4 (2)
		C (226) -C (221) -Sn (2)	118.8 (2)
		C (222) -C (221) -Sn (2)	123.3 (2)
C (231) -C (236)	1.391 (3)	C (236) -C (231) -C (232)	117.8 (2)
C (231) -C (232)	1.397 (4)	C (233) -C (232) -C (231)	121.1 (2)
C (232) -C (233)	1.390 (4)	C (234) -C (233) -C (232)	119.9 (3)
C (233) -C (234)	1.378 (4)	C (233) -C (234) -C (235)	120.0 (2)
C (234) -C (235)	1.381 (4)	C (234) -C (235) -C (236)	120.0 (2)
C (235) -C (236)	1.392 (4)	C (231) -C (236) -C (235)	121.1 (3)
		C (236) -C (231) -Sn (2)	122.9 (2)
		C (232) -C (231) -Sn (2)	119.3 (2)
N (2) -C (246)	1.337 (3)	C (246) -N (2) -C (245)	117.3 (2)
N (2) -C (245)	1.345 (3)	C (241) -C (242) -C (243)	125.3 (3)
C (241) -C (242)	1.322 (4)	C (247) -C (243) -C (244)	116.6 (2)
C (242) -C (243)	1.468 (4)	C (247) -C (243) -C (242)	120.8 (2)
C (243) -C (247)	1.388 (4)	C (244) -C (243) -C (242)	122.6 (2)
C (243) -C (244)	1.391 (4)	C (246) -C (247) -C (243)	120.2 (3)
C (247) -C (246)	1.382 (4)	C (245) -C (244) -C (243)	120.0 (2)
C (244) -C (245)	1.371 (4)	N (2) -C (246) -C (247)	122.6 (3)
		N (2) -C (245) -C (244)	123.2 (2)
		C (246) -N (2) -Sn (2)	123.8 (2)
		C (245) -N (2) -Sn (2)	118.9 (2)

**Tab. A.87:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung  $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot 4\text{-ViPy}$

Bindungslängen	<i>m</i> = 1 (Molekül 1)			MW
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	
d(Cmn1-Cmn2)	1.396	1.391	1.396	
d(Cmn1-Cmn6)	1.395	1.387	1.396	
<b>MW</b>	<b>1.396 (1)</b>	<b>1.389 (2)</b>	<b>1.396 (1)</b>	<b>1.394 (3)</b>
d(Cmn2-Cmn3)	1.392	1.388	1.388	
d(Cmn5-Cmn6)	1.393	1.386	1.382	
<b>MW</b>	<b>1.393 (1)</b>	<b>1.387 (1)</b>	<b>1.385 (3)</b>	<b>1.388 (4)</b>

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

d(Cmn3-Cmn4)	1.384	1.383	1.387	
d(Cmn4-Cmn5)	1.376	1.382	1.388	
<b>MW</b>	<b>1.380 (4)</b>	<b>1.383 (1)</b>	<b>1.388 (1)</b>	<b>1.383 (4)</b>

 $m = 2$ 

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	<b>MW</b>
d(Cmn1-Cmn2)	1.392	1.399	1.379	
d(Cmn1-Cmn6)	1.397	1.396	1.391	
<b>MW</b>	<b>1.395 (3)</b>	<b>1.398 (2)</b>	<b>1.394 (3)</b>	<b>1.395 (3)</b>

d(Cmn2-Cmn3)	1.386	1.387	1.390	
d(Cmn5-Cmn6)	1.390	1.385	1.392	
<b>MW</b>	<b>1.388 (2)</b>	<b>1.386 (1)</b>	<b>1.391 (1)</b>	<b>1.388 (2)</b>

d(Cmn3-Cmn4)	1.386	1.383	1.378	
d(Cmn4-Cmn5)	1.378	1.387	1.381	
<b>MW</b>	<b>1.382 (4)</b>	<b>1.385 (2)</b>	<b>1.380 (2)</b>	<b>1.382 (4)</b>

*Bindungswinkel* $m = 1$ 

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	<b>MW</b>
✧ (Sn1-Cmn1-Cmn2)	119.0	120.1	118.8	
✧ (Sn1-Cmn1-Cmn6)	122.6	121.5	122.8	
<b>MW</b>	<b>121 (2)</b>	<b>120.8 (7)</b>	<b>121 (2)</b>	<b>121 (2)</b>

✧ (Cmn2-Cmn1-Cmn6)	118.4	118.4	118.4	<b>118.4 (1)</b>
--------------------	-------	-------	-------	------------------

✧ (Cmn1-Cmn2-Cmn3)	120.5	121.0	120.6	
✧ (Cmn1-Cmn6-Cmn5)	120.7	120.6	121.1	
<b>MW</b>	<b>120.6 (1)</b>	<b>120.8 (4)</b>	<b>120.9 (1)</b>	<b>120.8 (3)</b>

✧ (Cmn2-Cmn3-Cmn4)	120.4	119.9	120.2	
✧ (Cmn4-Cmn5-Cmn6)	120.4	120.7	120.1	
<b>MW</b>	<b>120.4 (1)</b>	<b>120.3 (4)</b>	<b>120.2 (1)</b>	<b>120.3 (3)</b>

✧ (Cmn3-Cmn4-Cmn5)	119.6	119.4	119.6	<b>119.5 (1)</b>
--------------------	-------	-------	-------	------------------

 $m = 2$ 

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	<b>MW</b>
✧ (Sn2-Cmn1-Cmn2)	119.9	123.3	119.3	
✧ (Sn2-Cmn1-Cmn6)	121.5	118.8	122.9	
<b>MW</b>	<b>120.7 (8)</b>	<b>121 (2)</b>	<b>121 (2)</b>	<b>121 (2)</b>

✧ (Cmn2-Cmn1-Cmn6)	118.6	117.8	117.8	<b>118.1 (5)</b>
--------------------	-------	-------	-------	------------------

✧ (Cmn1-Cmn2-Cmn3)	120.0	120.3	119.9	
✧ (Cmn1-Cmn6-Cmn5)	120.4	119.9	120.0	
<b>MW</b>	<b>120.2 (3)</b>	<b>120.1 (3)</b>	<b>120.0 (1)</b>	<b>120.1 (3)</b>

✧ (Cmn2-Cmn3-Cmn4)	120.0	120.3	119.9	<b>120.1 (2)</b>
✧ (Cmn4-Cmn5-Cmn6)	120.4	119.9	120.0	<b>120.1 (2)</b>

<b>MW</b>	<b>120.2 (2)</b>	<b>120.1 (2)</b>	<b>120.0 (1)</b>	<b>120.1 (2)</b>
-----------	------------------	------------------	------------------	------------------

✧ (Cmn3-Cmn4-Cmn5)	119.8	119.7	120.0	<b>119.8 (1)</b>
--------------------	-------	-------	-------	------------------

**Tab. A.88:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Vinylpyridins in der Verbindung Ph<sub>3</sub>SnCl · 4-ViPy

- Pyridinringe -				
Bindungslängen	<i>m</i> = 1		<i>m</i> = 2	MW
	<i>n</i> = 4			
d(Nm-Cmn5)	1.350		1.345	
d(Nm-Cmn6)	1.338		1.337	
<b>MW</b>	<b>1.344</b> (6)		<b>1.341</b> (4)	<b>1.343</b> (5)
d(Cmn4-Cmn5)	1.380		1.371	
d(Cmn6-Cmn7)	1.381		1.382	
<b>MW</b>	<b>1.381</b> (1)		<b>1.377</b> (5)	<b>1.379</b> (4)
d(Cmn3-Cmn4)	1.392		1.391	
d(Cmn3-Cmn7)	1.389		1.388	
<b>MW</b>	<b>1.391</b> (1)		<b>1.390</b> (2)	<b>1.390</b> (2)
Bindungswinkel				
	<i>m</i> = 1		<i>m</i> = 2	MW
	<i>n</i> = 4			
∠(Cmn5-Nm-Cmn6)	116.9		117.3	<b>117.1</b> (3)
∠(Nm-Cmn6-Cmn7)	123.2		122.6	
∠(Nm-Cmn5-Cmn4)	123.1		123.2	
<b>MW</b>	<b>123.2</b> (1)		<b>122.9</b> (3)	<b>123.0</b> (2)
∠(Cmn6-Cmn7-Cmn3)	120.0		120.2	
∠(Cmn3-Cmn4-Cmn5)	119.7		120.0	
<b>MW</b>	<b>119.9</b> (1)		<b>120.1</b> (1)	<b>120.0</b> (2)
∠(Cmn4-Cmn3-Cmn7)	116.9		116.6	<b>116.8</b> (2)
- Vinylgruppe -				
Bindungslängen	<i>m</i> = 1		<i>m</i> = 2	MW
	<i>n</i> = 4			
d(Cmn1-Cmn2)	1.319		1.322	
d(Cmn2-Cmn3)	1.470		1.468	
<b>MW</b>	<b>1.40</b> (8)		<b>1.40</b> (7)	<b>1.40</b> (7)
Bindungswinkel				
	<i>m</i> = 1		<i>m</i> = 2	MW
	<i>n</i> = 4			
∠(Cmn1-Cmn2-Cmn3)	126.6		125.3	<b>126.0</b> (6)
∠(Cmn2-Cmn3-Cmn4)	123.7		122.6	
∠(Cmn2-Cmn3-Cmn7)	119.4		120.8	
<b>MW</b>	<b>122</b> (2)		<b>121.7</b> (9)	<b>122</b> (2)

### A.3.3. mit Diorganozinndichloriden

#### A.3.3.a Dichloridodiisopropyl-4-[2-(triphenylstannyl)ethyl]pyridin-κN-zinn(IV),



0.3 mmol  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-{}^4\text{Py}$  und 0.15 mmol  ${}^i\text{Pr}_2\text{SnCl}_2$  in 15 ml Tetrahydrofuran werden bei 50 °C zusammengegeben. Unter langsamem Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Verbindung in Form von dicken, häufig verwachsenen, bis zu einem Millimeter großen, transparenten, Blöcken und Tafeln aus.



Die Kristalle trüben unter Tieftemperaturkühlung rasch ein, die Breite der Reflexe nimmt dabei zu.

**Tab. A.89:** Kristalldaten von  ${}^i\text{Pr}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-{}^4\text{Py}$

Empirische Formel	$\text{C}_{56}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Sn}_3$	
M [g/mol]	1188.03	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	
Gitterkonstanten und -winkel	$a = 15.1404(5) \text{ \AA}$ $b = 9.6238(3) \text{ \AA}$ $c = 17.8095(6) \text{ \AA}$	$\beta = 97.594(2)^\circ$
V [ $\text{\AA}^3$ ]	2572.2(2)	
Z, Z'	2, 0.5	
$d_{\text{calc}}$ [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	1.534	
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.587	
F (000)	1188	
Refl <sub>cell</sub>	9236	
$\Theta_{\text{min}} / \Theta_{\text{max}}$	2.41° / 28.32°	

$h0l$  ist nur vorhanden für  $h+l = 2n$ ,  $0k0$  nur für  $k = 2n$ , was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$  führt.

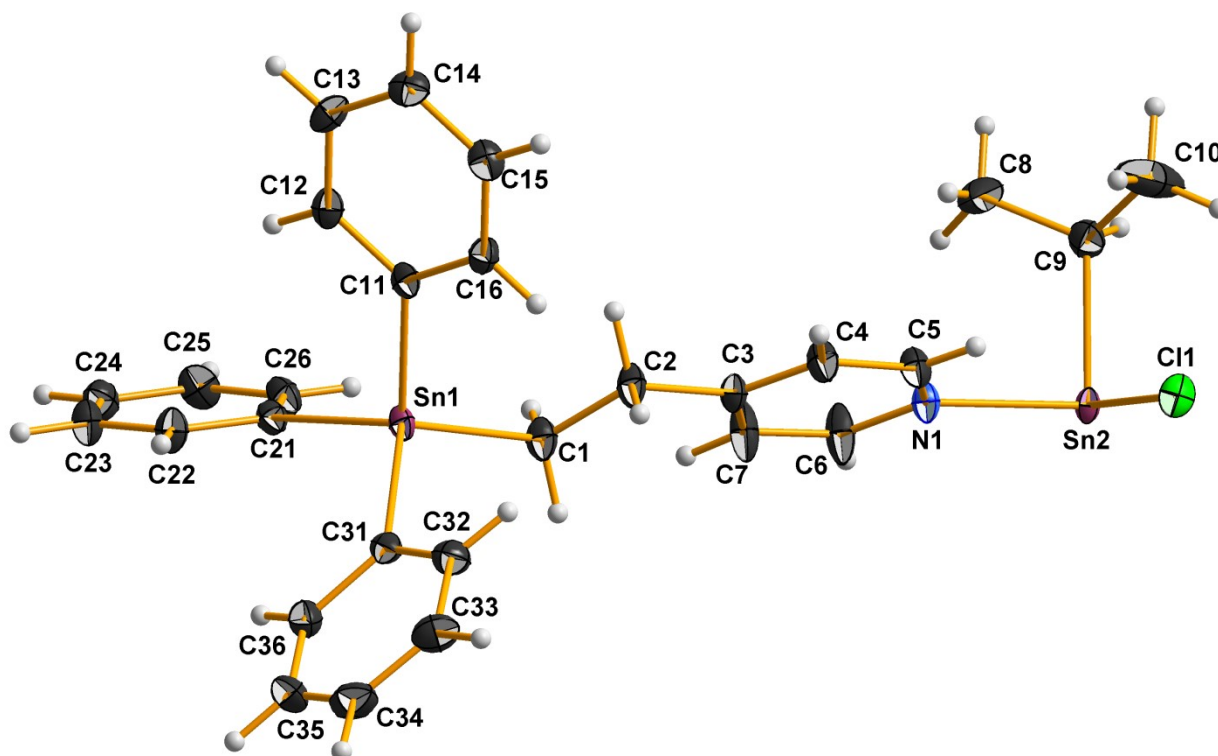
Da die Elementarzelle zwei Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe vier beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer halben Formeleinheit.

**Tab. A.90:** Messgrößen der Datenreduktion von  ${}^i\text{Pr}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2-{}^4\text{Py}$

Kristallform	Farbloser Block
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	0.328 x 0.277 x 0.106
$\Theta$ -Bereich Datensammlung	2.690° - 27.997°
Messbereich Indizes h / k / l	[-20; 20] / [-12; 12] / [-23; 23]
$v_{\text{mess}}$ [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	8 / 4634 / 10.30
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	125464 / 6214 / 5711
$R_{\text{int}} / R_{\text{sigma}}$	0.0397 / 0.0134
Vollständigkeit	99.8 %
$\tau_{\text{min/max}}$	0.624 / 0.850

**Tab. A.91:** Daten zur Strukturverfeinerung von Kristalldaten von  $i\text{Pr}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

Daten / Restraints / Parameter	6214 / 0 / 293
Goof	1.088
$R(I > 2\sigma)$	0.0264 / 0.0664
$R_{\text{all}}$	0.0298 / 0.0694
p / q	0.0393 / 2.6626
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	1.567 / -0.687

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.92:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $i\text{Pr}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	4576 (1)	3127 (1)	6230 (1)	17 (1)
C (1)	3717 (2)	4928 (2)	6143 (1)	24 (1)
C (2)	2914 (2)	4745 (2)	5548 (1)	24 (1)
C (3)	2262 (1)	5939 (2)	5450 (1)	20 (1)
C (4)	1441 (2)	5768 (2)	5009 (1)	24 (1)
C (5)	847 (2)	6856 (2)	4916 (1)	23 (1)
C (6)	1810 (2)	8279 (3)	5651 (2)	34 (1)
C (7)	2436 (2)	7229 (3)	5781 (2)	33 (1)
N (1)	1024 (1)	8114 (2)	5220 (1)	20 (1)
C (11)	4480 (1)	2118 (2)	5147 (1)	18 (1)
C (12)	5251 (2)	1946 (2)	4803 (1)	22 (1)

Fortsetzung folgt...



Fortsetzung...

C (13)	5210 (2)	1348 (2)	4093 (1)	25 (1)
C (14)	4402 (2)	922 (2)	3704 (1)	25 (1)
C (15)	3630 (2)	1059 (2)	4044 (1)	25 (1)
C (16)	3673 (2)	1647 (2)	4760 (1)	21 (1)
C (21)	5937 (1)	3742 (2)	6526 (1)	20 (1)
C (22)	6602 (2)	2777 (3)	6781 (1)	26 (1)
C (23)	7488 (2)	3172 (3)	6946 (2)	28 (1)
C (24)	7735 (2)	4542 (3)	6849 (1)	27 (1)
C (25)	7090 (2)	5510 (3)	6595 (1)	28 (1)
C (26)	6202 (2)	5123 (2)	6439 (1)	24 (1)
C (31)	4194 (2)	1696 (2)	7053 (1)	20 (1)
C (32)	3397 (2)	965 (3)	6924 (1)	26 (1)
C (33)	3184 (2)	-56 (3)	7425 (2)	32 (1)
C (34)	3773 (2)	-357 (3)	8068 (2)	36 (1)
C (35)	4560 (2)	387 (3)	8216 (2)	35 (1)
C (36)	4771 (2)	1404 (3)	7717 (1)	26 (1)
Sn (2)	0	10000	5000	16 (1)
Cl (1)	-1259 (1)	8217 (1)	4609 (1)	23 (1)
C (8)	1237 (2)	9877 (4)	3754 (2)	51 (1)
C (9)	299 (2)	10269 (3)	3845 (1)	27 (1)
C (10)	-353 (3)	9670 (6)	3235 (2)	74 (1)

**Tab. A.93:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{iPr}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	17 (1)	14 (1)	20 (1)	1 (1)	-1 (1)	4 (1)
C (1)	23 (1)	16 (1)	32 (1)	-1 (1)	0 (1)	5 (1)
C (2)	21 (1)	18 (1)	32 (1)	-4 (1)	-2 (1)	6 (1)
C (3)	17 (1)	15 (1)	25 (1)	1 (1)	1 (1)	4 (1)
C (4)	25 (1)	17 (1)	28 (1)	-6 (1)	-4 (1)	5 (1)
C (5)	21 (1)	19 (1)	27 (1)	-4 (1)	-4 (1)	3 (1)
C (6)	22 (1)	16 (1)	58 (2)	-9 (1)	-12 (1)	4 (1)
C (7)	19 (1)	17 (1)	57 (2)	-6 (1)	-12 (1)	3 (1)
N (1)	18 (1)	14 (1)	29 (1)	0 (1)	-1 (1)	3 (1)
C (11)	21 (1)	12 (1)	22 (1)	3 (1)	1 (1)	4 (1)
C (12)	21 (1)	16 (1)	29 (1)	1 (1)	2 (1)	1 (1)
C (13)	26 (1)	21 (1)	31 (1)	-4 (1)	11 (1)	2 (1)
C (14)	34 (1)	18 (1)	24 (1)	-4 (1)	5 (1)	1 (1)
C (15)	25 (1)	20 (1)	28 (1)	-3 (1)	-2 (1)	0 (1)
C (16)	19 (1)	19 (1)	26 (1)	2 (1)	3 (1)	3 (1)
C (21)	21 (1)	17 (1)	20 (1)	-1 (1)	0 (1)	2 (1)
C (22)	24 (1)	17 (1)	36 (1)	1 (1)	2 (1)	3 (1)
C (23)	21 (1)	25 (1)	35 (1)	1 (1)	-1 (1)	5 (1)
C (24)	21 (1)	31 (1)	29 (1)	1 (1)	0 (1)	-4 (1)
C (25)	31 (1)	20 (1)	32 (1)	4 (1)	0 (1)	-5 (1)
C (26)	28 (1)	19 (1)	24 (1)	3 (1)	-2 (1)	4 (1)
C (31)	24 (1)	18 (1)	18 (1)	-1 (1)	3 (1)	6 (1)
C (32)	30 (1)	28 (1)	22 (1)	2 (1)	4 (1)	0 (1)
C (33)	37 (1)	30 (1)	32 (1)	0 (1)	11 (1)	-5 (1)
C (34)	46 (2)	32 (1)	32 (1)	11 (1)	17 (1)	6 (1)
C (35)	37 (1)	44 (2)	24 (1)	12 (1)	4 (1)	14 (1)
C (36)	25 (1)	28 (1)	24 (1)	1 (1)	2 (1)	6 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

Sn (2)	13 (1)	11 (1)	23 (1)	0 (1)	1 (1)	1 (1)
Cl (1)	21 (1)	17 (1)	33 (1)	-4 (1)	3 (1)	-3 (1)
C (8)	35 (2)	90 (3)	29 (1)	-5 (2)	13 (1)	8 (2)
C (9)	26 (1)	27 (1)	29 (1)	8 (1)	6 (1)	3 (1)
C (10)	54 (2)	142 (4)	24 (1)	8 (2)	0 (1)	-43 (2)

**Tab. A.94:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung  ${}^i\text{Pr}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn (1)–C (21)	2.141 (2)	C (21)–Sn (1)–C (31)	110.27 (8)
Sn (1)–C (31)	2.145 (2)	C (21)–Sn (1)–C (11)	107.16 (8)
Sn (1)–C (11)	2.146 (2)	C (31)–Sn (1)–C (11)	109.31 (8)
Sn (1)–C (1)	2.160 (2)	C (21)–Sn (1)–C (1)	110.25 (9)
		C (31)–Sn (1)–C (1)	110.52 (9)
		C (11)–Sn (1)–C (1)	109.26 (9)
C (1)–C (2)	1.515 (3)	C (3)–C (2)–C (1)	116.4 (2)
C (2)–C (3)	1.510 (3)	C (7)–C (3)–C (4)	116.9 (2)
C (3)–C (7)	1.385 (3)	C (7)–C (3)–C (2)	123.3 (2)
C (3)–C (4)	1.389 (3)	C (4)–C (3)–C (2)	119.8 (2)
C (4)–C (5)	1.376 (3)	C (5)–C (4)–C (3)	119.9 (2)
C (5)–N (1)	1.338 (3)	N (1)–C (5)–C (4)	123.2 (2)
C (6)–N (1)	1.339 (3)	N (1)–C (6)–C (7)	123.2 (2)
C (6)–C (7)	1.383 (3)	C (6)–C (7)–C (3)	119.7 (2)
N (1)–Sn (2)	2.385 (2)	C (5)–N (1)–C (6)	117.0 (2)
		C (2)–C (1)–Sn (1)	112.1 (2)
		C (5)–N (1)–Sn (2)	122.1 (2)
		C (6)–N (1)–Sn (2)	120.9 (2)
C (11)–C (16)	1.398 (3)	C (16)–C (11)–C (12)	118.1 (2)
C (11)–C (12)	1.398 (3)	C (13)–C (12)–C (11)	120.8 (2)
C (12)–C (13)	1.384 (3)	C (12)–C (13)–C (14)	120.6 (2)
C (13)–C (14)	1.385 (3)	C (13)–C (14)–C (15)	119.5 (2)
C (14)–C (15)	1.392 (3)	C (16)–C (15)–C (14)	119.9 (2)
C (15)–C (16)	1.388 (3)	C (15)–C (16)–C (11)	121.2 (2)
		C (16)–C (11)–Sn (1)	122.8 (2)
		C (12)–C (11)–Sn (1)	119.1 (2)
C (21)–C (22)	1.401 (3)	C (22)–C (21)–C (26)	117.4 (2)
C (21)–C (26)	1.403 (3)	C (23)–C (22)–C (21)	121.3 (2)
C (22)–C (23)	1.389 (3)	C (24)–C (23)–C (22)	120.2 (2)
C (23)–C (24)	1.387 (4)	C (25)–C (24)–C (23)	119.4 (2)
C (24)–C (25)	1.383 (4)	C (24)–C (25)–C (26)	120.6 (2)
C (25)–C (26)	1.388 (3)	C (25)–C (26)–C (21)	121.0 (2)
		C (22)–C (21)–Sn (1)	121.6 (2)
		C (26)–C (21)–Sn (1)	121.0 (2)
C (31)–C (32)	1.390 (3)	C (32)–C (31)–C (36)	117.9 (2)
C (31)–C (36)	1.402 (3)	C (31)–C (32)–C (33)	121.4 (2)
C (32)–C (33)	1.394 (3)	C (34)–C (33)–C (32)	119.9 (3)
C (33)–C (34)	1.386 (4)	C (35)–C (34)–C (33)	119.5 (2)
C (34)–C (35)	1.385 (4)	C (34)–C (35)–C (36)	120.5 (2)
C (35)–C (36)	1.387 (4)	C (35)–C (36)–C (31)	120.8 (2)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

		C (32)–C (31)–Sn (1)	121.2 (2)
		C (36)–C (31)–Sn (1)	120.7 (2)
Sn (2)–C (9) <sup>1</sup>	2.179 (2)	C (9) <sup>1</sup> –Sn (2)–C (9)	180.0
Sn (2)–C (9)	2.179 (2)	C (9) <sup>1</sup> –Sn (2)–N (1)	88.06 (8)
Sn (2)–N (1) <sup>1</sup>	2.385 (2)	C (9)–Sn (2)–N (1)	91.94 (8)
Sn (2)–Cl (1)	2.5902 (5)	C (9) <sup>1</sup> –Sn (2)–N (1) <sup>1</sup>	91.94 (8)
Sn (2)–Cl (1) <sup>1</sup>	2.5902 (5)	C (9)–Sn (2)–N (1) <sup>1</sup>	88.06 (8)
C (8)–C (9)	1.498 (4)	N (1)–Sn (2)–N (1) <sup>1</sup>	180.00 (7)
C (9)–C (10)	1.486 (4)	C (9) <sup>1</sup> –Sn (2)–Cl (1)	86.43 (7)
		C (9)–Sn (2)–Cl (1)	93.57 (7)
		N (1)–Sn (2)–Cl (1)	88.80 (5)
		N (1) <sup>1</sup> –Sn (2)–Cl (1)	91.20 (5)
		C (9) <sup>1</sup> –Sn (2)–Cl (1) <sup>1</sup>	93.57 (7)
		C (9)–Sn (2)–Cl (1) <sup>1</sup>	86.43 (7)
		N (1)–Sn (2)–Cl (1) <sup>1</sup>	91.20 (5)
		N (1) <sup>1</sup> –Sn (2)–Cl (1) <sup>1</sup>	88.80 (5)
		Cl (1)–Sn (2)–Cl (1) <sup>1</sup>	180.0
		C (10)–C (9)–C (8)	111.8 (3)
		C (10)–C (9)–Sn (2)	116.4 (2)
		C (8)–C (9)–Sn (2)	113.0 (2)

Symmetrieeoperatoren zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome: <sup>1</sup>(-x; -y+2; -z+1)**Tab. A.95:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
d(Cn1-Cn2)	1.398	1.401	1.390	
d(Cn1-Cn6)	1.398	1.403	1.402	
<b>MW</b>	<b>1.398 (1)</b>	<b>1.402 (1)</b>	<b>1.396 (6)</b>	<b>1.399 (4)</b>
d(Cn2-Cn3)	1.384	1.389	1.394	
d(Cn5-Cn6)	1.388	1.388	1.387	
<b>MW</b>	<b>1.386 (2)</b>	<b>1.389 (1)</b>	<b>1.391 (3)</b>	<b>1.388 (3)</b>
d(Cn3-Cn4)	1.385	1.387	1.386	
d(Cn4-Cn5)	1.392	1.383	1.385	
<b>MW</b>	<b>1.389 (3)</b>	<b>1.385 (2)</b>	<b>1.386 (1)</b>	<b>1.386 (1)</b> <b>1.389 (7)</b>
d(Sn-Cn1)	2.146	2.141	2.145	<b>2.144 (2)</b>
<i>Bindungswinkel</i>				
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
∠(Sn1-Cn1-Cn2)	119.1	121.6	121.2	
∠(Sn1-Cn1-Cn6)	122.8	121.0	120.7	
<b>MW</b>	<b>121 (2)</b>	<b>121.3 (3)</b>	<b>121.0 (3)</b>	<b>121 (1)</b>
∠(Cn2-Cn1-Cn6)	118.1	117.4	117.9	<b>117.8 (4)</b>
∠(Cn1-Cn2-Cn3)	120.8	121.3	121.3	
∠(Cn1-Cn6-Cn5)	121.2	121.0	121.0	
<b>MW</b>	<b>121.0 (2)</b>	<b>121.2 (1)</b>	<b>121.1 (1)</b>	<b>121.1 (2)</b>

Fortsetzung folgt...

---

Fortsetzung...				
∠(Cn2-Cn3-Cn4)	120.6	120.2	120.2	
∠(Cn4-Cn5-Cn6)	119.9	120.6	120.6	
<b>MW</b>	<b>120.3 (3)</b>	<b>120.4 (2)</b>	<b>120.4 (2)</b>	<b>120.4 (3)</b>
∠(Cn3-Cn4-Cn5)	119.5	119.4	119.4	<b>119.4 (1)</b>

---

**Tab. A.96:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung  $i\text{Pr}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

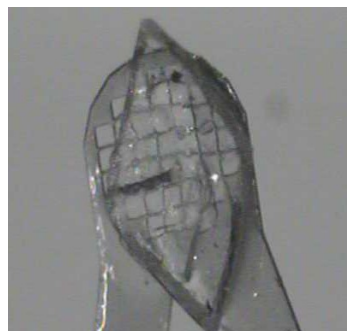
---

<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
d(C1-C2)	1.515	d(C2-C3)	1.510	<b>1.513 (2)</b>
d(C3-C4)	1.389	d(C3-C7)	1.385	<b>1.387 (2)</b>
d(C4-C5)	1.376	d(C6-C7)	1.383	<b>1.380 (4)</b>
				<b>1.383 (4)</b>
d(C5-N1)	1.338	d(N1-C6)	1.339	<b>1.339 (1)</b>
<i>Bindungswinkel</i>				<b>MW</b>
∠(Sn1-C1-C2)	112.1	∠(C1-C2-C3)	116.4	<b>114 (2)</b>
∠(C2-C3-C4)	119.8	∠(C2-C3-C7)	123.3	<b>122 (2)</b>
∠(C4-C5-N1)	123.2	∠(N1-C6-C7)	123.2	<b>123.2 (1)</b>
∠(C3-C4-C5)	119.9	∠(C3-C7-C6)	119.7	<b>119.8 (1)</b>

---

**A.3.3.b- $\alpha$   $\alpha$ -Dichloridodiphenyl-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin- $\kappa$ N]-zinn(IV),  
 $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , **33b- $\alpha$****

0.137 g (= 0.3 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  und 0.052 g (= 0.15 mmol)  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  in 40 ml Chloroform werden zusammengegeben. Beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Verbindung in Form von transparenten, einigen Millimeter großen Plättchen aus.



**Tab. A.97:** Kristalldaten von  $\alpha$ - $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

Empirische Formel	$\text{C}_{62}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Sn}_3$	
M [g/mol]	1256.05	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	Cc (Nr. 9)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 9.9419(4) Å b = 15.7771(6) Å c = 35.508(2) Å	$\beta = 93.983(2)^\circ$
V [Å <sup>3</sup> ]	5556.2(4)	
Z, Z'	4, 1	
d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1.502	
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.474	
F (000)	2504	
Refl <sub>cell</sub>	9954	
$\Theta_{\text{min}} / \Theta_{\text{max}}$	2.43° / 28.51°	

hkl nur vorhanden für  $h+k = 2n$ , h0l nur für  $h = 2n$  und  $l = 2n$ , 0k0 nur vorhanden für  $k = 2n$ , was mit den Raumgruppen Cc und C2/c im Einklang steht. Ein plausibles Strukturmotiv führt zur nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe Cc.

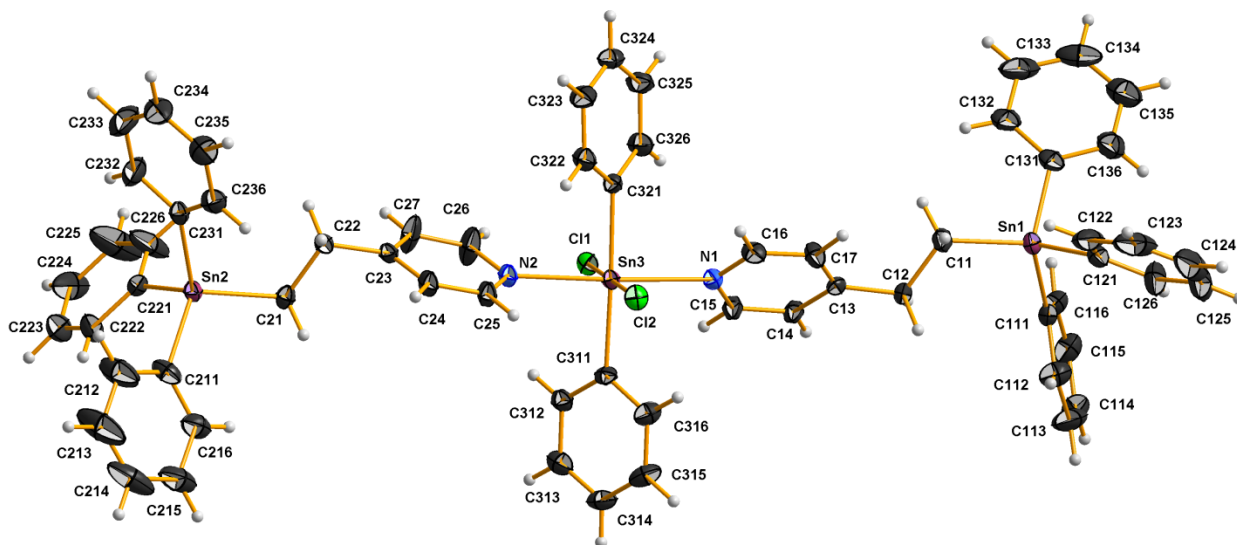
Da die Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe vier beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

**Tab. A.98:** Messgrößen der Datenreduktion von  $\alpha$ - $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

Kristallform	Farbloses Plättchen
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.418 x 0.212 x 0.140
$\Theta$ -Bereich Datensammlung	2.426° - 29.999°
Messbereich Indizes h / k / l	[-13; 13] / [-22; 22] / [-49; 49]
$v_{\text{mess}}$ [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	7 / 9069 / 17.63
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	301781 / 16134 / 15768
$R_{\text{int}} / R_{\text{sigma}}$	0.0485 / 0.0186
Vollständigkeit	99.8 %
$\tau_{\text{min/max}}$	0.578 / 0.820

**Tab. A.99:** Daten zur Strukturverfeinerung von Kristalldaten von  $\alpha\text{-Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

Daten / Restraints / Parameter	16134 / 2 / 635
Goof	1.193
$R(I > 2\sigma)$	0.0276 / 0.0673
$R_{\text{all}}$	0.0286 / 0.0678
p / q	0.0307 / 6.7863
Flack-Parameter	0.51(2)
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}}$ [ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ]	0.972 / -0.968

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.100:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\alpha\text{-Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	9712 (1)	10884 (1)	3419 (1)	36 (1)
C (11)	8830 (5)	9873 (3)	3724 (2)	35 (1)
C (12)	7445 (4)	10079 (3)	3859 (1)	24 (1)
C (13)	6936 (4)	9448 (3)	4139 (1)	22 (1)
C (14)	6140 (4)	9739 (3)	4422 (1)	25 (1)
C (15)	5608 (5)	9157 (3)	4666 (1)	26 (1)
N (1)	5850 (4)	8327 (2)	4646 (1)	23 (1)
C (16)	6649 (4)	8054 (3)	4383 (1)	28 (1)
C (17)	7203 (5)	8589 (3)	4129 (1)	29 (1)
C (111)	8614 (5)	12047 (4)	3413 (2)	38 (1)
C (112)	7430 (6)	12153 (4)	3183 (2)	51 (2)
C (113)	6775 (7)	12923 (5)	3162 (2)	58 (2)
C (114)	7268 (6)	13610 (4)	3375 (2)	52 (2)
C (115)	8444 (7)	13515 (4)	3607 (2)	51 (2)
C (116)	9107 (6)	12741 (4)	3618 (2)	47 (1)
C (121)	9849 (5)	10566 (5)	2835 (2)	47 (2)
C (122)	9899 (6)	9745 (5)	2710 (2)	56 (2)
C (123)	10111 (7)	9571 (7)	2328 (2)	77 (3)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (124)	10259 (7)	10211 (9)	2076 (2)	85 (3)
C (125)	10174 (8)	11019 (9)	2194 (2)	86 (3)
C (126)	9974 (7)	11214 (6)	2570 (2)	65 (2)
C (131)	11701 (5)	11122 (4)	3660 (2)	39 (1)
C (132)	12147 (6)	10843 (4)	4024 (2)	45 (1)
C (133)	13396 (7)	11056 (6)	4183 (2)	63 (2)
C (134)	14262 (7)	11551 (5)	3981 (2)	64 (2)
C (135)	13877 (6)	11818 (4)	3628 (2)	59 (2)
C (136)	12597 (6)	11608 (4)	3464 (2)	47 (1)
Sn (2)	435 (1)	3752 (1)	6686 (1)	24 (1)
C (21)	1271 (5)	4721 (3)	6341 (1)	24 (1)
C (22)	2632 (4)	4468 (3)	6197 (1)	24 (1)
C (23)	3100 (4)	5137 (3)	5937 (1)	22 (1)
C (24)	2740 (4)	5102 (3)	5551 (1)	26 (1)
C (25)	3132 (5)	5752 (3)	5320 (1)	27 (1)
N (2)	3864 (3)	6415 (2)	5447 (1)	22 (1)
C (26)	4211 (6)	6446 (3)	5817 (1)	42 (1)
C (27)	3861 (7)	5835 (4)	6069 (1)	45 (2)
C (211)	-1574 (5)	3439 (3)	6476 (2)	34 (1)
C (212)	-2146 (6)	2675 (4)	6557 (3)	66 (2)
C (213)	-3496 (8)	2492 (5)	6428 (3)	84 (3)
C (214)	-4223 (6)	3062 (5)	6222 (2)	68 (2)
C (215)	-3686 (6)	3829 (5)	6139 (2)	55 (2)
C (216)	-2356 (5)	4014 (4)	6263 (2)	41 (1)
C (221)	283 (5)	4274 (3)	7236 (1)	30 (1)
C (222)	-966 (6)	4295 (4)	7397 (2)	45 (1)
C (223)	-1102 (7)	4704 (5)	7740 (2)	56 (2)
C (224)	-18 (7)	5064 (6)	7925 (2)	73 (3)
C (225)	1226 (8)	5049 (9)	7769 (2)	105 (4)
C (226)	1365 (6)	4667 (7)	7427 (2)	74 (3)
C (231)	1707 (4)	2658 (3)	6722 (1)	28 (1)
C (232)	2168 (7)	2345 (4)	7076 (2)	47 (1)
C (233)	2980 (8)	1626 (4)	7105 (2)	59 (2)
C (234)	3341 (6)	1218 (4)	6787 (2)	51 (2)
C (235)	2920 (6)	1518 (3)	6435 (2)	42 (1)
C (236)	2107 (5)	2236 (3)	6405 (2)	33 (1)
Sn (3)	4813 (1)	7372 (1)	5036 (1)	20 (1)
Cl (1)	5261 (1)	8426 (1)	5571 (1)	24 (1)
Cl (2)	4349 (1)	6363 (1)	4494 (1)	27 (1)
C (311)	2886 (4)	7963 (2)	4907 (1)	22 (1)
C (312)	2094 (4)	8231 (3)	5192 (1)	26 (1)
C (313)	849 (5)	8626 (3)	5105 (2)	33 (1)
C (314)	407 (5)	8764 (3)	4733 (2)	37 (1)
C (315)	1184 (5)	8491 (4)	4448 (2)	40 (1)
C (316)	2418 (5)	8095 (3)	4533 (1)	33 (1)
C (321)	6714 (4)	6761 (3)	5180 (1)	23 (1)
C (322)	6783 (5)	5877 (3)	5186 (1)	29 (1)
C (323)	7995 (5)	5464 (3)	5292 (2)	33 (1)
C (324)	9148 (5)	5931 (3)	5387 (2)	35 (1)
C (325)	9091 (5)	6815 (3)	5375 (2)	37 (1)
C (326)	7884 (5)	7219 (3)	5275 (2)	33 (1)

**Tab. A.101:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\alpha\text{-Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	25 (1)	52 (1)	31 (1)	19 (1)	12 (1)	9 (1)
C (11)	34 (2)	37 (3)	37 (3)	15 (2)	18 (2)	14 (2)
C (12)	23 (2)	29 (2)	20 (2)	8 (2)	4 (1)	1 (2)
C (13)	18 (2)	30 (2)	18 (2)	4 (2)	0 (1)	0 (2)
C (14)	31 (2)	20 (2)	26 (2)	5 (2)	6 (2)	6 (2)
C (15)	31 (2)	21 (2)	27 (2)	4 (2)	9 (2)	3 (2)
N (1)	20 (2)	24 (2)	26 (2)	4 (1)	3 (1)	0 (1)
C (16)	25 (2)	18 (2)	43 (2)	1 (2)	6 (2)	2 (2)
C (17)	27 (2)	29 (2)	32 (2)	-2 (2)	10 (2)	0 (2)
C (111)	25 (2)	54 (3)	35 (2)	25 (2)	9 (2)	7 (2)
C (112)	42 (3)	55 (4)	54 (4)	13 (3)	-5 (3)	10 (3)
C (113)	44 (3)	58 (4)	69 (4)	19 (3)	-14 (3)	14 (3)
C (114)	45 (3)	54 (4)	58 (4)	25 (3)	9 (3)	11 (3)
C (115)	55 (4)	53 (4)	44 (3)	18 (3)	0 (3)	2 (3)
C (116)	39 (3)	56 (3)	45 (3)	25 (3)	-4 (2)	1 (2)
C (121)	23 (2)	85 (5)	34 (3)	20 (3)	8 (2)	9 (3)
C (122)	33 (3)	97 (5)	38 (3)	10 (3)	-3 (2)	23 (3)
C (123)	41 (4)	139 (8)	50 (4)	-15 (5)	-13 (3)	32 (4)
C (124)	39 (3)	189 (12)	29 (3)	4 (5)	6 (3)	7 (5)
C (125)	50 (4)	169 (11)	38 (4)	33 (5)	11 (3)	-16 (5)
C (126)	52 (4)	102 (6)	42 (3)	28 (4)	14 (3)	-8 (4)
C (131)	27 (2)	52 (3)	38 (3)	5 (2)	11 (2)	16 (2)
C (132)	32 (3)	60 (4)	44 (3)	4 (3)	9 (2)	22 (2)
C (133)	43 (4)	84 (5)	62 (4)	-5 (4)	-7 (3)	33 (4)
C (134)	42 (3)	57 (4)	91 (6)	-14 (4)	-13 (4)	24 (3)
C (135)	36 (3)	47 (3)	94 (5)	2 (3)	10 (3)	5 (3)
C (136)	36 (3)	44 (3)	62 (4)	8 (3)	14 (3)	7 (2)
Sn (2)	19 (1)	22 (1)	32 (1)	7 (1)	4 (1)	-2 (1)
C (21)	28 (2)	21 (2)	24 (2)	2 (2)	2 (2)	-3 (2)
C (22)	18 (2)	26 (2)	29 (2)	6 (2)	-1 (2)	-6 (2)
C (23)	17 (2)	20 (2)	30 (2)	5 (2)	1 (1)	-4 (1)
C (24)	28 (2)	21 (2)	29 (2)	1 (2)	1 (2)	-11 (2)
C (25)	28 (2)	28 (2)	24 (2)	2 (2)	0 (2)	-11 (2)
N (2)	21 (2)	17 (2)	26 (2)	2 (1)	3 (1)	-5 (1)
C (26)	64 (4)	34 (3)	26 (2)	3 (2)	-6 (2)	-33 (2)
C (27)	69 (4)	43 (3)	24 (2)	10 (2)	-6 (2)	-32 (3)
C (211)	22 (2)	31 (2)	50 (3)	-9 (2)	8 (2)	-4 (2)
C (212)	34 (3)	35 (3)	131 (7)	5 (4)	13 (4)	-5 (2)
C (213)	39 (4)	45 (4)	170 (10)	-24 (5)	18 (5)	-17 (3)
C (214)	26 (3)	85 (5)	93 (6)	-53 (5)	9 (3)	-7 (3)
C (215)	29 (3)	89 (5)	45 (3)	-21 (3)	-3 (2)	6 (3)
C (216)	28 (2)	53 (3)	41 (3)	-6 (2)	0 (2)	2 (2)
C (221)	27 (2)	36 (2)	28 (2)	13 (2)	5 (2)	7 (2)
C (222)	36 (3)	51 (3)	51 (3)	12 (3)	20 (2)	2 (2)
C (223)	45 (3)	77 (5)	48 (3)	15 (3)	24 (3)	23 (3)
C (224)	55 (4)	140 (8)	25 (3)	-6 (4)	5 (3)	42 (5)
C (225)	40 (4)	221 (13)	52 (4)	-66 (6)	-4 (3)	8 (5)
C (226)	25 (3)	157 (8)	41 (3)	-31 (4)	6 (2)	5 (4)
C (231)	22 (2)	25 (2)	38 (2)	9 (2)	5 (2)	-4 (2)
C (232)	58 (4)	46 (3)	39 (3)	19 (2)	9 (3)	11 (3)
C (233)	72 (5)	50 (4)	55 (4)	24 (3)	4 (3)	20 (3)
C (234)	45 (3)	31 (3)	77 (4)	20 (3)	14 (3)	13 (2)
C (235)	44 (3)	26 (2)	58 (3)	0 (2)	11 (2)	2 (2)
C (236)	30 (2)	28 (2)	39 (3)	1 (2)	-2 (2)	-4 (2)

Fortsetzung folgt...



Fortsetzung...

Sn(3)	18(1)	17(1)	23(1)	3(1)	1(1)	-3(1)
Cl(1)	24(1)	20(1)	26(1)	-1(1)	-1(1)	-6(1)
Cl(2)	30(1)	25(1)	26(1)	-3(1)	3(1)	-2(1)
C(311)	19(2)	16(2)	30(2)	2(2)	-2(1)	0(1)
C(312)	22(2)	24(2)	33(2)	2(2)	1(2)	-3(2)
C(313)	25(2)	27(2)	47(3)	-3(2)	5(2)	0(2)
C(314)	26(2)	32(2)	53(3)	5(2)	-9(2)	5(2)
C(315)	39(3)	41(3)	38(3)	3(2)	-14(2)	7(2)
C(316)	34(2)	32(2)	32(2)	0(2)	-3(2)	7(2)
C(321)	19(2)	21(2)	28(2)	6(2)	0(2)	0(1)
C(322)	25(2)	22(2)	40(2)	2(2)	3(2)	-2(2)
C(323)	32(2)	23(2)	45(3)	4(2)	3(2)	6(2)
C(324)	25(2)	35(3)	45(3)	8(2)	1(2)	8(2)
C(325)	22(2)	35(3)	52(3)	8(2)	-6(2)	-3(2)
C(326)	26(2)	23(2)	49(3)	5(2)	-1(2)	-4(2)

**Tab. A.102:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung  $\alpha$ -Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn(1)-C(131)	2.132(6)	C(131)-Sn(1)-C(111)	108.2(2)
Sn(1)-C(111)	2.135(5)	C(131)-Sn(1)-C(121)	108.0(2)
Sn(1)-C(121)	2.147(6)	C(111)-Sn(1)-C(121)	104.9(2)
Sn(1)-C(11)	2.148(5)	C(131)-Sn(1)-C(11)	109.2(2)
		C(111)-Sn(1)-C(11)	114.7(2)
		C(121)-Sn(1)-C(11)	111.7(2)
C(11)-C(12)	1.523(6)	C(13)-C(12)-C(11)	114.6(4)
C(12)-C(13)	1.518(6)	C(17)-C(13)-C(14)	117.3(4)
C(13)-C(17)	1.383(6)	C(17)-C(13)-C(12)	123.6(4)
C(13)-C(14)	1.400(6)	C(14)-C(13)-C(12)	119.1(4)
C(14)-C(15)	1.391(6)	C(15)-C(14)-C(13)	119.3(4)
C(15)-N(1)	1.335(6)	N(1)-C(15)-C(14)	122.6(4)
N(1)-C(16)	1.339(6)	C(15)-N(1)-C(16)	118.0(4)
N(1)-Sn(3)	2.333(4)	N(1)-C(16)-C(17)	122.9(4)
C(16)-C(17)	1.378(6)	C(16)-C(17)-C(13)	119.9(4)
		C(12)-C(11)-Sn(1)	114.2(3)
		C(15)-N(1)-Sn(3)	121.0(3)
		C(16)-N(1)-Sn(3)	121.0(3)
C(111)-C(116)	1.385(9)	C(116)-C(111)-C(112)	117.8(5)
C(112)-C(113)	1.378(9)	C(113)-C(112)-C(111)	121.0(7)
C(111)-C(112)	1.394(8)	C(112)-C(113)-C(114)	120.6(6)
C(113)-C(114)	1.392(11)	C(115)-C(114)-C(113)	119.2(6)
C(114)-C(115)	1.390(9)	C(116)-C(115)-C(114)	119.3(7)
C(115)-C(116)	1.387(9)	C(111)-C(116)-C(115)	122.1(6)
		C(116)-C(111)-Sn(1)	120.8(4)
		C(112)-C(111)-Sn(1)	121.3(5)
C(121)-C(122)	1.373(11)	C(122)-C(121)-C(126)	117.6(6)
C(121)-C(126)	1.402(9)	C(121)-C(122)-C(123)	120.4(8)
C(122)-C(123)	1.413(10)	C(124)-C(123)-C(122)	121.1(10)
C(123)-C(124)	1.364(14)	C(125)-C(124)-C(123)	119.0(7)
C(124)-C(125)	1.346(16)	C(124)-C(125)-C(126)	121.4(9)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (125) -C (126)	1.398 (11)	C (125) -C (126) -C (121)	120.5 (9)
		C (122) -C (121) -Sn (1)	122.7 (4)
		C (126) -C (121) -Sn (1)	119.6 (6)
C (131) -C (136)	1.396 (8)	C (136) -C (131) -C (132)	117.2 (6)
C (131) -C (132)	1.408 (8)	C (133) -C (132) -C (131)	121.4 (6)
C (132) -C (133)	1.370 (10)	C (132) -C (133) -C (134)	119.9 (7)
C (133) -C (134)	1.397 (12)	C (135) -C (134) -C (133)	120.4 (7)
C (134) -C (135)	1.354 (11)	C (134) -C (135) -C (136)	120.0 (7)
C (135) -C (136)	1.401 (9)	C (131) -C (136) -C (135)	121.1 (6)
		C (136) -C (131) -Sn (1)	120.2 (4)
		C (132) -C (131) -Sn (1)	122.5 (4)
Sn (2) -C (221)	2.138 (5)	C (221) -Sn (2) -C (231)	109.6 (2)
Sn (2) -C (231)	2.138 (5)	C (221) -Sn (2) -C (211)	106.5 (2)
Sn (2) -C (211)	2.140 (5)	C (231) -Sn (2) -C (211)	111.7 (2)
Sn (2) -C (21)	2.160 (4)	C (221) -Sn (2) -C (21)	107.5 (2)
		C (231) -Sn (2) -C (21)	110.9 (2)
		C (211) -Sn (2) -C (21)	110.7 (2)
C (21) -C (22)	1.532 (6)	C (23) -C (22) -C (21)	110.0 (3)
C (22) -C (23)	1.498 (6)	C (24) -C (23) -C (27)	117.2 (4)
C (23) -C (24)	1.393 (6)	C (24) -C (23) -C (22)	120.6 (4)
C (23) -C (27)	1.398 (6)	C (27) -C (23) -C (22)	122.1 (4)
C (24) -C (25)	1.387 (6)	C (25) -C (24) -C (23)	119.3 (4)
C (25) -N (2)	1.334 (5)	N (2) -C (25) -C (24)	123.2 (4)
N (2) -C (26)	1.335 (6)	C (25) -N (2) -C (26)	117.4 (4)
N (2) -Sn (3)	2.344 (3)	N (2) -C (26) -C (27)	123.6 (4)
C (26) -C (27)	1.376 (6)	C (26) -C (27) -C (23)	119.3 (4)
		C (22) -C (21) -Sn (2)	112.9 (3)
		C (25) -N (2) -Sn (3)	121.8 (3)
		C (26) -N (2) -Sn (3)	120.0 (3)
C (211) -C (212)	1.372 (8)	C (212) -C (211) -C (216)	117.7 (5)
C (211) -C (216)	1.385 (8)	C (211) -C (212) -C (213)	120.6 (7)
C (212) -C (213)	1.418 (10)	C (214) -C (213) -C (212)	120.2 (7)
C (213) -C (214)	1.339 (13)	C (213) -C (214) -C (215)	120.6 (6)
C (214) -C (215)	1.363 (12)	C (214) -C (215) -C (216)	119.6 (7)
C (215) -C (216)	1.395 (8)	C (211) -C (216) -C (215)	121.3 (6)
		C (212) -C (211) -Sn (2)	121.4 (5)
		C (216) -C (211) -Sn (2)	120.9 (4)
C (221) -C (226)	1.378 (9)	C (226) -C (221) -C (222)	118.3 (5)
C (221) -C (222)	1.402 (7)	C (223) -C (222) -C (221)	120.5 (6)
C (222) -C (223)	1.393 (9)	C (224) -C (223) -C (222)	119.9 (6)
C (223) -C (224)	1.348 (11)	C (223) -C (224) -C (225)	120.1 (6)
C (224) -C (225)	1.390 (10)	C (226) -C (225) -C (224)	120.5 (7)
C (225) -C (226)	1.370 (9)	C (225) -C (226) -C (221)	120.6 (6)
		C (226) -C (221) -Sn (2)	121.4 (4)
		C (222) -C (221) -Sn (2)	120.1 (4)
C (231) -C (236)	1.390 (7)	C (236) -C (231) -C (232)	117.7 (5)
C (231) -C (232)	1.398 (7)	C (233) -C (232) -C (231)	120.4 (6)
C (232) -C (233)	1.392 (9)	C (234) -C (233) -C (232)	120.4 (6)
C (233) -C (234)	1.369 (10)	C (233) -C (234) -C (235)	120.5 (5)
C (234) -C (235)	1.376 (9)	C (234) -C (235) -C (236)	119.2 (6)
C (235) -C (236)	1.390 (7)	C (235) -C (236) -C (231)	121.7 (5)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

		C (236)–C (231)–Sn (2)	122.6 (3)
		C (232)–C (231)–Sn (2)	119.7 (4)
Sn (3)–C (311)	2.151 (4)	C (311)–Sn (3)–C (321)	178.2 (2)
Sn (3)–C (321)	2.152 (4)	C (311)–Sn (3)–N (1)	91.0 (1)
Sn (3)–Cl (2)	2.516 (1)	C (321)–Sn (3)–N (1)	90.7 (1)
Sn (3)–Cl (1)	2.540 (1)	C (311)–Sn (3)–N (2)	91.2 (1)
		C (321)–Sn (3)–N (2)	87.0 (1)
		N (1)–Sn (3)–N (2)	177.3 (1)
		C (311)–Sn (3)–Cl (2)	89.9 (1)
		C (321)–Sn (3)–Cl (2)	90.5 (1)
		N (1)–Sn (3)–Cl (2)	91.1 (1)
		N (2)–Sn (3)–Cl (2)	90.5 (1)
		C (311)–Sn (3)–Cl (1)	89.0 (1)
		C (321)–Sn (3)–Cl (1)	90.6 (1)
		N (1)–Sn (3)–Cl (1)	87.6 (1)
		N (2)–Sn (3)–Cl (1)	90.8 (1)
		Cl (2)–Sn (3)–Cl (1)	178.4 (4)
C (311)–C (312)	1.391 (6)	C (312)–C (311)–C (316)	118.7 (4)
C (311)–C (316)	1.393 (6)	C (311)–C (312)–C (313)	120.6 (4)
C (312)–C (313)	1.402 (6)	C (314)–C (313)–C (312)	120.0 (5)
C (313)–C (314)	1.380 (8)	C (313)–C (314)–C (315)	119.6 (4)
C (314)–C (315)	1.384 (8)	C (314)–C (315)–C (316)	120.6 (5)
C (315)–C (316)	1.391 (7)	C (315)–C (316)–C (311)	120.4 (5)
		C (312)–C (311)–Sn (3)	121.2 (3)
		C (316)–C (311)–Sn (3)	120.1 (3)
C (321)–C (326)	1.391 (6)	C (326)–C (321)–C (322)	118.4 (4)
C (321)–C (322)	1.397 (6)	C (321)–C (322)–C (323)	120.6 (4)
C (322)–C (323)	1.398 (6)	C (324)–C (323)–C (322)	120.1 (4)
C (323)–C (324)	1.384 (7)	C (323)–C (324)–C (325)	119.5 (4)
C (324)–C (325)	1.397 (7)	C (326)–C (325)–C (324)	120.1 (5)
C (325)–C (326)	1.382 (7)	C (325)–C (326)–C (321)	121.3 (4)
		C (326)–C (321)–Sn (3)	122.1 (3)
		C (322)–C (321)–Sn (3)	119.5 (3)

**Tab. A.103:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung  $\alpha$ -Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Bindungslängen	MW					
	<i>n</i> = 1	<i>m</i> = 1			<i>m</i> = 2	
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3
d(Cmn1-Cmn2)	1.394	1.373	1.408	1.372	1.402	1.398
d(Cmn1-Cmn6)	1.385	1.402	1.396	1.385	1.378	1.390
<b>MW</b>	<b>1.390</b> (4)	<b>1.39</b> (2)	<b>1.402</b> (6)	<b>1.379</b> (6)	<b>1.39</b> (1)	<b>1.394</b> (4)
			<b>1.39</b> (1)			<b>1.39</b> (1)
d(Cmn2-Cmn3)	1.378	1.413	1.370	1.418	1.393	1.392
d(Cmn5-Cmn6)	1.387	1.398	1.401	1.395	1.370	1.390
<b>MW</b>	<b>1.383</b> (5)	<b>1.406</b> (8)	<b>1.39</b> (2)	<b>1.41</b> (1)	<b>1.38</b> (1)	<b>1.391</b> (1)
			<b>1.39</b> (1)			<b>1.39</b> (1)
d(Cmn3-Cmn4)	1.392	1.364	1.397	1.339	1.348	1.369
d(Cmn4-Cmn5)	1.390	1.346	1.354	1.363	1.390	1.376

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...							
<b>MW</b>	<b>1.391</b> (1)	<b>1.355</b> (9)	<b>1.38</b> (2) <b>1.37</b> (2)	<b>1.35</b> (1)	<b>1.37</b> (2)	<b>1.373</b> (3)	<b>1.36</b> (2) <b>1.37</b> (2)
d(Snm-Cmn1)	2.135	2.147	2.132 <b>2.138</b> (6)	2.140	2.138	2.138 <b>2.139</b> (1)	<b>2.138</b> (5)
<i>Bindungswinkel</i>							
	<i>m = 1</i>			<i>m = 2</i>			
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
∠(Snm-Cmn1-Cmn2)	121.3	122.7	122.5	121.4	120.1	119.7	
∠(Snm-Cmn1-Cmn6)	120.8	119.6	120.2	120.9	121.4	122.6	
<b>MW</b>	<b>121.1</b> (3)	<b>121</b> (2)	<b>121</b> (1) <b>121</b> (1)	<b>121.2</b> (3)	<b>120.8</b> (7)	<b>121</b> (2) <b>121.0</b> (9)	<b>121</b> (1)
∠(Cmn2-Cmn1-Cmn6)	117.8	117.6	117.2 <b>117.5</b> (3)	117.7	118.3	117.7 <b>117.9</b> (3)	<b>117.7</b> (3)
∠(Cmn1-Cmn2-Cmn3)	121.0	120.4	121.4	120.6	120.5	120.4	
∠(Cmn1-mCn6-Cmn5)	122.1	120.5	121.1	121.3	120.6	121.7	
<b>MW</b>	<b>121.6</b> (5)	<b>120.5</b> (1)	<b>121.3</b> (2) <b>121.1</b> (6)	<b>121.0</b> (4)	<b>120.6</b> (1)	<b>121.1</b> (6) <b>120.9</b> (5)	<b>121.0</b> (5)
∠(Cmn2-Cmn3-Cmn4)	120.6	121.1	119.9	120.2	119.9	120.4	
∠(Cmn4-Cmn5-Cmn6)	119.3	121.4	120.0	119.6	120.5	119.2	
<b>MW</b>	<b>120.0</b> (6)	<b>121.3</b> (2)	<b>120.0</b> (1) <b>120.4</b> (7)	<b>119.9</b> (3)	<b>120.2</b> (3)	<b>119.8</b> (6) <b>120.0</b> (5)	<b>120.2</b> (6)
∠(Cmn3-Cmn4-Cmn5)	119.2	119.0	120.4	120.6	120.1	120.5	
<b>MW</b>			<b>119.5</b> (6)			<b>120.4</b> (2)	<b>120.0</b> (6)

**Tab. A.104:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung  $\alpha$ -Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

<i>Bindungslängen</i>	<i>m = 1</i>	<i>m = 2</i>	<b>MW</b>
d(Cm1-Cm2)	1.523	1.532	
d(Cm2-Cm3)	1.518	1.498	
<b>MW</b>	<b>1.521</b> (2)	<b>1.52</b> (2)	<b>1.52</b> (1)
d(Cm3-Cm4)	1.400	1.393	
d(Cm3-Cm7)	1.383	1.398	
<b>MW</b>	<b>1.392</b> (8)	<b>1.396</b> (2)	<b>1.394</b> (7)
d(Cm4-Cm5)	1.391	1.387	
d(Cm6-Cm7)	1.378	1.376	
<b>MW</b>	<b>1.385</b> (7)	<b>1.382</b> (6)	<b>1.383</b> (6) <b>1.388</b> (8)
d(Cm5-Nm1)	1.335	1.334	
d(Nm1-Cm6)	1.339	1.335	
<b>MW</b>	<b>1.337</b> (2)	<b>1.335</b> (1)	<b>1.336</b> (2)

Fortsetzung folgt...

---

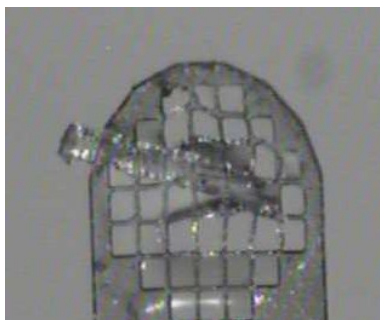
 Fortsetzung...
*Bindungswinkel*

	<i>m = 1</i>	<i>m = 2</i>	<b>MW</b>
↯(Sm1-Cm1-Cm2)	114.2	112.9	
↯(Cm1-Cm2-Cm3)	114.6	110.0	
<b>MW</b>	<b>114.4 (2)</b>	<b>112 (1)</b>	<b>113 (2)</b>
↯(Cm2-Cm3-Cm4)	119.1	120.6	
↯(Cm2-Cm3-Cm7)	122.1	122.1	
<b>MW</b>	<b>121 (2)</b>	<b>121.4 (8)</b>	<b>121 (2)</b>
↯(Cm3-Cm4-Cm5)	119.3	119.3	
↯(Cm3-Cm7-Cm6)	119.9	119.3	
<b>MW</b>	<b>119.6 (3)</b>	<b>119.3 (1)</b>	<b>119.5 (3)</b>
↯(Cm4-Cm5-Nm1)	122.6	123.2	
↯(Nm1-Cm6-Cm7)	122.9	123.6	
<b>MW</b>	<b>122.8 (2)</b>	<b>123.4 (2)</b>	<b>123.1 (4)</b>

---

**A.3.3.b-β β-Dichloridodiphenyl-[4-{2-(triphenylstannyl)ethyl}pyridin-κN]-zinn(IV),  
Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py, **33b-β****

0.137 g (= 0.3 mmol) Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py und 0.052 g (= 0.15 mmol) Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> in 40 ml Chloroform werden zusammengegeben. Unter langsamem Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Verbindung in Form von transparenten, eher dünnen, wenigen Millimeter großen Nadeln aus.



**Tab. A.105:** Kristalldaten von β-Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Empirische Formel	C <sub>62</sub> H <sub>56</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>	
M [g/mol]	1256.05	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 21.2323(4) Å b = 17.9642(6) Å c = 14.6822(4) Å	β = 102.748(2)°
V [Å <sup>3</sup> ]	5462.1(3)	
Z, Z'	4, 0.5	
d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1.527	
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.499	
F (000)	2504	
Refl <sub>cell</sub>	9923	
Θ <sub>min</sub> / Θ <sub>max</sub>	2.21° / 23.35°	

hkl nur vorhanden für h+k = 2n, h0l nur für h = 2n und l = 2n, 0k0 nur vorhanden für k = 2n, was mit den Raumgruppen C2/c und Cc im Einklang steht. Ein plausibles Strukturmotiv führt zur zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/c.

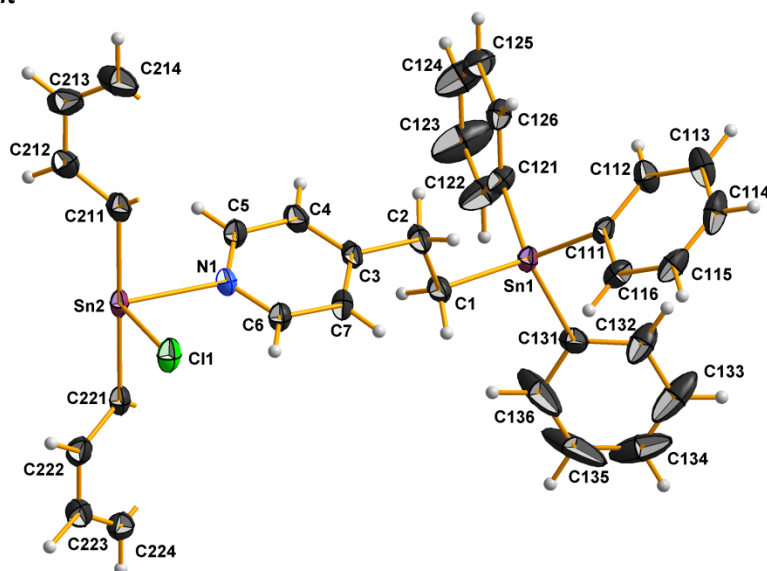
Da die Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe acht beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer halben Formeleinheit.

**Tab. A.106:** Messgrößen der Datenreduktion von β-Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Kristallform	Farblose Nadel
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.452 x 0.289 x 0.098
Θ-Bereich Datensammlung	1.967° - 27.994°
Messbereich Indizes h / k / l	[-28; 28] / [-23; 23] / [-19; 19]
v <sub>mess</sub> [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	15 / 6126 / 25.53
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	157946 / 6598 / 5162
R <sub>int</sub> / R <sub>sigma</sub>	0.1037 / 0.0341
Vollständigkeit	99.9 %
T <sub>min</sub> /max	0.551 / 0.867

**Tab. A.107:** Daten zur Strukturverfeinerung von Kristalldaten von  $\beta$ - $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

Daten / Restraints / Parameter	6598 / 0 / 321
Goof	1.036
$R(I > 2\sigma)$	0.0364 / 0.0803
$R_{\text{all}}$	0.0565 / 0.0926
p / q	0.0395 / 22.7992
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	1.141 / -0.632

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.108:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\beta$ - $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	1919 (1)	4538 (1)	6201 (1)	25 (1)
C (1)	2690 (2)	4583 (2)	5468 (3)	32 (1)
C (2)	2989 (2)	3821 (2)	5394 (3)	34 (1)
C (3)	3459 (2)	3828 (2)	4755 (3)	28 (1)
C (4)	3281 (2)	3556 (2)	3851 (3)	33 (1)
C (5)	3714 (2)	3572 (2)	3279 (3)	31 (1)
N (1)	4310 (1)	3846 (2)	3549 (2)	26 (1)
C (6)	4489 (2)	4110 (2)	4425 (2)	29 (1)
C (7)	4077 (2)	4114 (2)	5031 (3)	31 (1)
C (111)	2197 (2)	3925 (2)	7466 (2)	26 (1)
C (112)	1791 (2)	3436 (2)	7803 (3)	34 (1)
C (113)	1966 (2)	3153 (3)	8705 (3)	44 (1)
C (114)	2548 (2)	3366 (3)	9277 (3)	47 (1)
C (115)	2957 (2)	3842 (3)	8955 (3)	43 (1)
C (116)	2781 (2)	4118 (2)	8055 (3)	34 (1)
C (121)	1106 (2)	4050 (2)	5284 (3)	31 (1)
C (122)	646 (3)	4494 (3)	4716 (4)	63 (2)
C (123)	129 (3)	4180 (3)	4083 (5)	89 (3)
C (124)	69 (3)	3427 (4)	4017 (4)	74 (2)
C (125)	508 (2)	2972 (3)	4579 (3)	46 (1)
C (126)	1023 (2)	3289 (2)	5205 (3)	34 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (131)	1712 (2)	5607 (2)	6707 (3)	35 (1)
C (132)	1549 (2)	5651 (3)	7558 (3)	50 (1)
C (133)	1450 (3)	6330 (4)	7950 (4)	81 (2)
C (134)	1534 (3)	6958 (4)	7523 (6)	88 (3)
C (135)	1692 (4)	6943 (3)	6692 (9)	147 (5)
C (136)	1783 (4)	6257 (3)	6267 (7)	119 (4)
Sn (2)	5000	3854 (1)	2500	23 (1)
Cl (1)	5964 (1)	3887 (1)	3847 (1)	34 (1)
C (211)	5000	2662 (3)	2500	31 (1)
C (212)	4877 (2)	2265 (2)	1666 (3)	40 (1)
C (213)	4885 (2)	1488 (3)	1678 (4)	54 (1)
C (214)	5000	1102 (4)	2500	58 (2)
C (221)	5000	5059 (3)	2500	27 (1)
C (222)	5497 (2)	5457 (2)	2255 (3)	36 (1)
C (223)	5492 (2)	6228 (3)	2242 (3)	41 (1)
C (224)	5000	6616 (3)	2500	38 (1)

**Tab. A.109:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\beta\text{-Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	27 (1)	28 (1)	24 (1)	-2 (1)	12 (1)	2 (1)
C (1)	36 (2)	30 (2)	37 (2)	2 (2)	21 (2)	0 (2)
C (2)	41 (2)	31 (2)	37 (2)	6 (2)	24 (2)	5 (2)
C (3)	32 (2)	24 (2)	32 (2)	4 (2)	20 (2)	6 (2)
C (4)	28 (2)	36 (2)	40 (2)	0 (2)	17 (2)	-4 (2)
C (5)	28 (2)	41 (2)	25 (2)	-2 (2)	9 (2)	-2 (2)
N (1)	24 (2)	30 (2)	24 (2)	2 (1)	9 (1)	1 (1)
C (6)	26 (2)	37 (2)	24 (2)	0 (2)	8 (1)	0 (2)
C (7)	36 (2)	37 (2)	23 (2)	1 (2)	12 (2)	5 (2)
C (111)	24 (2)	30 (2)	25 (2)	-6 (2)	9 (1)	3 (1)
C (112)	24 (2)	47 (2)	31 (2)	6 (2)	7 (2)	2 (2)
C (113)	39 (2)	60 (3)	40 (2)	16 (2)	20 (2)	10 (2)
C (114)	52 (3)	66 (3)	23 (2)	3 (2)	8 (2)	27 (2)
C (115)	42 (2)	49 (3)	31 (2)	-13 (2)	-5 (2)	8 (2)
C (116)	30 (2)	35 (2)	33 (2)	-10 (2)	3 (2)	1 (2)
C (121)	33 (2)	30 (2)	29 (2)	-5 (2)	2 (2)	5 (2)
C (122)	73 (4)	38 (3)	59 (3)	-12 (2)	-23 (3)	26 (2)
C (123)	83 (4)	58 (4)	91 (5)	-16 (3)	-58 (4)	34 (3)
C (124)	56 (3)	73 (4)	72 (4)	-27 (3)	-27 (3)	8 (3)
C (125)	52 (3)	40 (2)	45 (3)	-8 (2)	7 (2)	-6 (2)
C (126)	36 (2)	38 (2)	28 (2)	2 (2)	7 (2)	5 (2)
C (131)	31 (2)	28 (2)	52 (3)	-5 (2)	22 (2)	-2 (2)
C (132)	59 (3)	53 (3)	33 (2)	-8 (2)	2 (2)	27 (2)
C (133)	87 (4)	82 (5)	55 (3)	-35 (3)	-22 (3)	53 (4)
C (134)	34 (3)	53 (4)	171 (8)	-57 (4)	10 (4)	1 (3)
C (135)	155 (8)	24 (3)	325 (14)	12 (5)	186 (10)	-2 (4)
C (136)	176 (8)	38 (3)	204 (9)	27 (4)	170 (8)	25 (4)
Sn (2)	18 (1)	36 (1)	18 (1)	0	7 (1)	0
Cl (1)	24 (1)	54 (1)	23 (1)	0 (1)	2 (1)	2 (1)
C (211)	23 (2)	38 (3)	36 (3)	0	14 (2)	0
C (212)	34 (2)	44 (2)	48 (3)	-6 (2)	20 (2)	-10 (2)
C (213)	42 (3)	46 (3)	82 (4)	-22 (3)	33 (3)	-17 (2)

Fortsetzung folgt...



Fortsetzung...

C (214)	45 (4)	38 (4)	104 (7)	0	45 (4)	0
C (221)	21 (2)	41 (3)	20 (2)	0	6 (2)	0
C (222)	32 (2)	46 (2)	33 (2)	-10 (2)	12 (2)	-6 (2)
C (223)	42 (2)	48 (3)	37 (2)	-6 (2)	16 (2)	-12 (2)
C (224)	54 (4)	31 (3)	30 (3)	0	10 (3)	0

**Tab. A.110:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung  $\beta$ -Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn(1)-C(111)	2.127 (4)	C(111)-Sn(1)-C(121)	111.6 (2)
Sn(1)-C(121)	2.129 (4)	C(111)-Sn(1)-C(131)	101.6 (2)
Sn(1)-C(131)	2.138 (4)	C(121)-Sn(1)-C(131)	112.9 (2)
Sn(1)-C(1)	2.150 (4)	C(111)-Sn(1)-C(1)	111.2 (1)
		C(121)-Sn(1)-C(1)	107.4 (2)
		C(131)-Sn(1)-C(1)	112.2 (2)
C(1)-C(2)	1.525 (5)	C(3)-C(2)-C(1)	112.3 (3)
C(2)-C(3)	1.513 (5)	C(7)-C(3)-C(4)	116.9 (3)
C(3)-C(7)	1.384 (5)	C(7)-C(3)-C(2)	122.3 (4)
C(3)-C(4)	1.386 (5)	C(4)-C(3)-C(2)	120.8 (4)
C(4)-C(5)	1.375 (5)	C(5)-C(4)-C(3)	119.9 (4)
C(5)-N(1)	1.335 (5)	N(1)-C(5)-C(4)	123.0 (4)
N(1)-C(6)	1.345 (5)	C(5)-N(1)-C(6)	117.6 (3)
N(1)-Sn(2)	2.347 (3)	N(1)-C(6)-C(7)	122.3 (4)
C(6)-C(7)	1.378 (5)	C(6)-C(7)-C(3)	120.3 (4)
		C(2)-C(1)-Sn(1)	112.2 (2)
		C(5)-N(1)-Sn(2)	119.7 (2)
		C(6)-N(1)-Sn(2)	122.7 (2)
C(111)-C(116)	1.390 (5)	C(116)-C(111)-C(112)	118.2 (4)
C(111)-C(112)	1.395 (5)	C(113)-C(112)-C(111)	120.7 (4)
C(112)-C(113)	1.392 (6)	C(114)-C(113)-C(112)	119.4 (4)
C(113)-C(114)	1.386 (7)	C(115)-C(114)-C(113)	120.7 (4)
C(114)-C(115)	1.373 (7)	C(114)-C(115)-C(116)	119.6 (4)
C(115)-C(116)	1.383 (6)	C(115)-C(116)-C(111)	121.4 (4)
		C(116)-C(111)-Sn(1)	116.8 (3)
		C(112)-C(111)-Sn(1)	124.1 (3)
C(121)-C(126)	1.380 (6)	C(126)-C(121)-C(122)	117.2 (4)
C(121)-C(122)	1.388 (6)	C(121)-C(122)-C(123)	121.1 (5)
C(122)-C(123)	1.391 (7)	C(124)-C(123)-C(122)	119.9 (5)
C(123)-C(124)	1.360 (8)	C(123)-C(124)-C(125)	120.6 (5)
C(124)-C(125)	1.371 (7)	C(124)-C(125)-C(126)	119.1 (5)
C(125)-C(126)	1.386 (6)	C(121)-C(126)-C(125)	122.1 (4)
		C(126)-C(121)-Sn(1)	122.1 (3)
		C(122)-C(121)-Sn(1)	120.6 (3)
C(131)-C(136)	1.360 (7)	C(136)-C(131)-C(132)	117.4 (5)
C(131)-C(132)	1.371 (6)	C(131)-C(132)-C(133)	121.5 (6)
C(132)-C(133)	1.385 (7)	C(134)-C(133)-C(132)	120.4 (6)
C(133)-C(134)	1.321 (10)	C(133)-C(134)-C(135)	120.3 (6)
C(134)-C(135)	1.334 (12)	C(134)-C(135)-C(136)	120.5 (6)
C(135)-C(136)	1.415 (10)	C(131)-C(136)-C(135)	119.9 (6)
		C(136)-C(131)-Sn(1)	123.6 (4)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

		C (132) - C (131) - Sn (1)	118.8 (3)
Sn (2) - C (211)	2.140 (6)	C (211) - Sn (2) - C (221)	180.0
Sn (2) - C (221)	2.165 (6)	C (211) - Sn (2) - N (1) <sup>1</sup>	89.67 (8)
Sn (2) - N (1) <sup>1</sup>	2.347 (3)	C (221) - Sn (2) - N (1) <sup>1</sup>	90.33 (8)
Sn (2) - Cl (1) <sup>1</sup>	2.5138 (9)	C (211) - Sn (2) - N (1)	89.67 (8)
Sn (2) - Cl (1)	2.5138 (9)	C (221) - Sn (2) - N (1)	90.33 (8)
		N (1) <sup>1</sup> - Sn (2) - N (1)	179.3 (2)
		C (211) - Sn (2) - Cl (1) <sup>1</sup>	91.39 (3)
		C (221) - Sn (2) - Cl (1) <sup>1</sup>	88.61 (3)
		N (1) <sup>1</sup> - Sn (2) - Cl (1) <sup>1</sup>	90.09 (8)
		N (1) - Sn (2) - Cl (1) <sup>1</sup>	89.93 (8)
		C (211) - Sn (2) - Cl (1)	91.39 (3)
		C (221) - Sn (2) - Cl (1)	88.61 (3)
		N (1) <sup>1</sup> - Sn (2) - Cl (1)	89.93 (8)
		N (1) - Sn (2) - Cl (1)	90.09 (8)
		Cl (1) <sup>1</sup> - Sn (2) - Cl (1)	177.23 (5)
C (211) - C (212)	1.391 (5)	C (212) - C (211) - C (212) <sup>1</sup>	118.3 (6)
C (211) - C (212) <sup>1</sup>	1.391 (5)	C (211) - C (212) - C (213)	120.1 (5)
C (212) - C (213)	1.397 (7)	C (214) - C (213) - C (212)	121.2 (5)
C (213) - C (214)	1.365 (7)	C (213) <sup>1</sup> - C (214) - C (213)	119.1 (7)
C (214) - C (213) <sup>1</sup>	1.365 (7)	C (212) - C (211) - Sn (2)	120.9 (3)
		C (212) <sup>1</sup> - C (211) - Sn (2)	120.9 (3)
C (221) - C (222) <sup>1</sup>	1.387 (5)	C (222) <sup>1</sup> - C (221) - C (222)	117.9 (5)
C (221) - C (222)	1.387 (5)	C (222) <sup>1</sup> - C (221) - Sn (2)	121.1 (3)
C (222) - C (223)	1.385 (6)	C (222) - C (221) - Sn (2)	121.1 (3)
C (223) - C (224)	1.377 (5)	C (223) - C (222) - C (221)	121.0 (4)
C (224) - C (223) <sup>1</sup>	1.377 (5)	C (224) - C (223) - C (222)	120.4 (4)
		C (223) <sup>1</sup> - C (224) - C (223)	119.2 (6)

Symmetrieoperatoren zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome: <sup>1</sup>(-x+1; y; -z+0.5)**Tab. A.111:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung  $\beta$ -Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

Bindungslängen	MW		
	n = 1	n = 2	n = 3
d(Cn1-Cn2)	1.395	1.388	1.371
d(Cn1-Cn6)	1.390	1.380	1.360
<b>MW</b>	<b>1.393 (3)</b>	<b>1.384 (4)</b>	<b>1.366 (5)</b>
d(Cn2-Cn3)	1.392	1.391	1.385
d(Cn5-Cn6)	1.383	1.386	1.415
<b>MW</b>	<b>1.388 (4)</b>	<b>1.389 (3)</b>	<b>1.40 (2)</b>
d(Cn3-Cn4)	1.386	1.360	1.321
d(Cn4-Cn5)	1.373	1.371	1.334
<b>MW</b>	<b>1.380 (6)</b>	<b>1.366 (3)</b>	<b>1.328 (7)</b>
			<b>1.38 (2)</b>
d(Sn-Cn1)	2.127	2.129	2.138
			<b>2.131 (5)</b>
<b>Bindungswinkel</b>			
	n = 1	n = 2	n = 3
∠(Sn1-Cn1-Cn2)	124.1	120.6	118.8

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

∠(Sn1-Cn1-Cn6)	116.8	122.1	123.6	
<b>MW</b>	<b>121</b> (4)	<b>121.4</b> (8)	<b>121.2</b> (2)	<b>121</b> (3)
∠(Cn2-Cn1-Cn6)	118.2	117.2	117.4	<b>117.6</b> (5)
∠(Cn1-Cn2-Cn3)	120.7	121.1	121.5	
∠(Cn1-Cn6-Cn5)	121.4	122.1	119.9	
<b>MW</b>	<b>121.1</b> (4)	<b>121.6</b> (5)	<b>120.7</b> (8)	<b>121.1</b> (7)
∠(Cn2-Cn3-Cn4)	119.4	119.9	120.4	
∠(Cn4-Cn5-Cn6)	119.6	119.1	120.5	
<b>MW</b>	<b>119.5</b> (1)	<b>119.5</b> (4)	<b>120.5</b> (1)	<b>119.8</b> (5)
∠(Cn3-Cn4-Cn5)	120.7	120.6	120.3	<b>120.5</b> (2)

**Tab. A.112:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung  $\beta$ -Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · 2 Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py

*Bindungslängen*

d(C1-C2)	1.525	d(C2-C3)	1.513	<b>MW</b> <b>1.519</b> (6)
d(C3-C4)	1.386	d(C3-C7)	1.384	<b>1.385</b> (1)
d(C4-C5)	1.375	d(C6-C7)	1.378	<b>1.377</b> (1)
				<b>1.381</b> (4)
d(C5-N1)	1.335	d(N1-C6)	1.345	<b>1.340</b> (5)

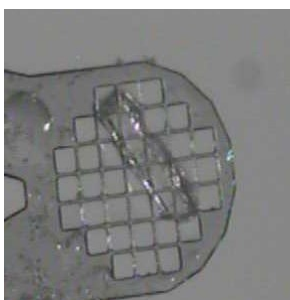
*Bindungswinkel*

∠(Sn1-C1-C2)	112.2	∠(C1-C2-C3)	112.3	<b>MW</b> <b>112.3</b> (1)
∠(C2-C3-C4)	120.8	∠(C2-C3-C7)	122.3	<b>121.6</b> (8)
∠(C4-C5-N1)	123.0	∠(N1-C6-C7)	122.3	<b>122.7</b> (4)
∠(C3-C4-C5)	119.9	∠(C3-C7-C6)	120.3	<b>120.1</b> (2)

#### A.4. $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ als Brönsted-Base

##### A.4.a Bis-[4-{2-(triphenylstannyl)-ethyl}pyridiniumchlorid]-monohydrat, $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , 4a · $\text{H}_2\text{O}$

0.067 g (= 0.15 mmol) 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin wird in 7.5 ml Aceton vollständig gelöst und im Eisbad gekühlt. 0.0125 ml (= 0.15 mmol) konzentrierter Salzsäure (37%,  $d = 1.190 \text{ g/cm}^3$ , 12.02 N) wird mit 10 ml Aceton verdünnt und über einen Tropftrichter zur gekühlten und gerührten Lösung über 15 min hinzuge tropft. Nach vollständigem Verdampfen unter Parafilm bilden sich neben gelblichem Pulver farblose, stäbchenförmige Kristalle der Verbindung.



**Tab. A.113:** Kristalldaten von  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

Empirische Formel	$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{ClNO}_{0.5}\text{Sn}$	
M [g/mol]	501.60	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	
Gitterkonstanten und -winkel	$a = 17.1912(8) \text{ \AA}$ $b = 7.8034(3) \text{ \AA}$ $c = 16.8794(7) \text{ \AA}$	$\beta = 101.517(2)^\circ$
V [ $\text{\AA}^3$ ]	2218.8(2)	
Z, Z'	2, 1	
$d_{\text{calc}}$ [ $\text{mg/m}^3$ ]	1.502	
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.285	
F (000)	1012	
$\text{Refl}_{\text{cell}}$	9857	
$\Theta_{\text{min}} / \Theta_{\text{max}}$	$2.52^\circ / 27.81^\circ$	

$h0l$  ist nur vorhanden für  $h+l = 2n$ ,  $0k0$  nur für  $k = 2n$ , was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$  führt.

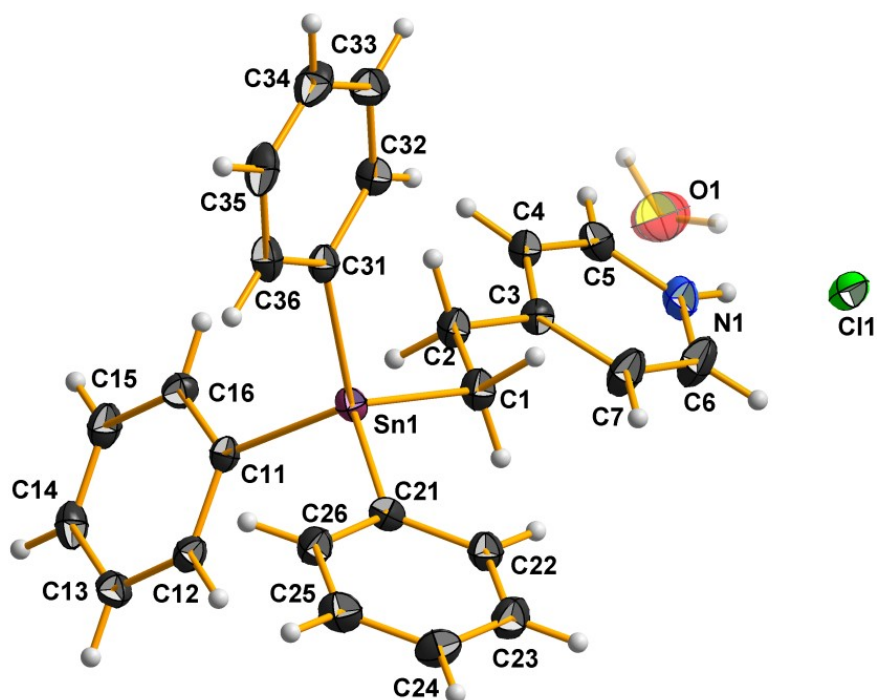
Da die Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe vier beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

**Tab. A.114:** Messgrößen der Datenreduktion von  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

Kristallform	Farbloses Stäbchen
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	$0.372 \times 0.164 \times 0.081$
$\Theta$ -Bereich Datensammlung	$2.518^\circ - 28.000^\circ$
Messbereich Indizes $h / k / l$	$[-22; 22] / [-10; 10] / [-22; 22]$
$v_{\text{mess}}$ [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	10 / 4250 / 11.81
$\text{Refl}_{\text{mess}} / \text{Refl}_{\text{num}} / \text{Refl}_{\text{beo}}$	101424 / 5360 / 4847
$R_{\text{int}} / R_{\text{sigma}}$	0.0405 / 0.0150
Vollständigkeit	99.9 %
$T_{\text{min}}/\text{max}$	0.646 / 0.903

**Tab. A.115:** Daten zur Strukturverfeinerung von Kristalldaten von  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 

Daten / Restraints / Parameter	5360 / 0 / 275
Goof	1.074
$R(I > 2\sigma)$	0.0225 / 0.0534
$R_{\text{all}}$	0.0262 / 0.0551
p / q	0.0269 / 1.3748
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0.807 / -0.255

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.116:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	1989 (1)	6438 (1)	4252 (1)	20 (1)
C (1)	2803 (1)	4708 (2)	4993 (1)	26 (1)
C (2)	2935 (1)	3061 (2)	4555 (1)	24 (1)
C (3)	3474 (1)	1746 (2)	5042 (1)	20 (1)
C (4)	3711 (1)	331 (2)	4648 (1)	23 (1)
C (5)	4162 (1)	-929 (2)	5077 (1)	25 (1)
N (1)	4391 (1)	-787 (2)	5879 (1)	29 (1)
C (6)	4196 (1)	557 (3)	6281 (1)	39 (1)
C (7)	3736 (1)	1842 (3)	5871 (1)	35 (1)
C (11)	948 (1)	5003 (2)	3740 (1)	21 (1)
C (12)	243 (1)	5203 (2)	4022 (1)	23 (1)
C (13)	-411 (1)	4162 (2)	3744 (1)	26 (1)
C (14)	-369 (1)	2890 (3)	3181 (1)	30 (1)
C (15)	322 (1)	2683 (3)	2890 (1)	30 (1)
C (16)	974 (1)	3729 (2)	3163 (1)	26 (1)
C (21)	1695 (1)	8463 (2)	4993 (1)	20 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (22)	2109 (1)	8656 (2)	5789 (1)	26 (1)
C (23)	1953 (1)	10027 (3)	6256 (1)	33 (1)
C (24)	1382 (1)	11227 (2)	5940 (1)	31 (1)
C (25)	967 (1)	11054 (2)	5154 (1)	30 (1)
C (26)	1119 (1)	9679 (2)	4685 (1)	26 (1)
C (31)	2544 (1)	7584 (2)	3353 (1)	22 (1)
C (32)	3272 (1)	6962 (2)	3235 (1)	24 (1)
C (33)	3704 (1)	7818 (3)	2740 (1)	29 (1)
C (34)	3410 (1)	9316 (3)	2359 (1)	34 (1)
C (35)	2681 (1)	9945 (3)	2456 (1)	35 (1)
C (36)	2252 (1)	9094 (3)	2951 (1)	29 (1)
Cl (1)	5577 (1)	6767 (2)	6765 (1)	30 (1)
Cl (2)	5166 (1)	5947 (2)	6566 (1)	36 (1)
O (1)	4768 (3)	4577 (6)	5258 (2)	70 (1)

**Tab. A.117:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	19 (1)	16 (1)	23 (1)	-1 (1)	2 (1)	3 (1)
C (1)	28 (1)	20 (1)	27 (1)	-2 (1)	0 (1)	7 (1)
C (2)	27 (1)	19 (1)	23 (1)	0 (1)	1 (1)	4 (1)
C (3)	22 (1)	17 (1)	22 (1)	1 (1)	3 (1)	-1 (1)
C (4)	23 (1)	21 (1)	22 (1)	-1 (1)	1 (1)	1 (1)
C (5)	23 (1)	21 (1)	30 (1)	0 (1)	3 (1)	2 (1)
N (1)	29 (1)	26 (1)	29 (1)	8 (1)	1 (1)	6 (1)
C (6)	52 (1)	39 (1)	22 (1)	1 (1)	-3 (1)	14 (1)
C (7)	48 (1)	31 (1)	22 (1)	-4 (1)	1 (1)	13 (1)
C (11)	22 (1)	20 (1)	19 (1)	2 (1)	1 (1)	2 (1)
C (12)	27 (1)	21 (1)	20 (1)	2 (1)	4 (1)	3 (1)
C (13)	22 (1)	29 (1)	27 (1)	6 (1)	5 (1)	0 (1)
C (14)	28 (1)	27 (1)	30 (1)	2 (1)	-4 (1)	-6 (1)
C (15)	34 (1)	28 (1)	25 (1)	-7 (1)	-2 (1)	0 (1)
C (16)	26 (1)	28 (1)	23 (1)	-3 (1)	4 (1)	3 (1)
C (21)	20 (1)	16 (1)	25 (1)	0 (1)	6 (1)	0 (1)
C (22)	25 (1)	24 (1)	27 (1)	1 (1)	3 (1)	3 (1)
C (23)	36 (1)	34 (1)	26 (1)	-6 (1)	3 (1)	2 (1)
C (24)	39 (1)	24 (1)	32 (1)	-7 (1)	12 (1)	3 (1)
C (25)	33 (1)	23 (1)	36 (1)	2 (1)	9 (1)	9 (1)
C (26)	29 (1)	25 (1)	24 (1)	0 (1)	3 (1)	5 (1)
C (31)	23 (1)	21 (1)	21 (1)	-3 (1)	1 (1)	-1 (1)
C (32)	26 (1)	20 (1)	24 (1)	-1 (1)	3 (1)	2 (1)
C (33)	31 (1)	30 (1)	28 (1)	-1 (1)	8 (1)	-3 (1)
C (34)	42 (1)	34 (1)	25 (1)	6 (1)	4 (1)	-8 (1)
C (35)	41 (1)	29 (1)	29 (1)	9 (1)	-6 (1)	1 (1)
C (36)	25 (1)	28 (1)	30 (1)	1 (1)	-4 (1)	4 (1)
Cl (1)	37 (1)	30 (1)	23 (1)	6 (1)	8 (1)	15 (1)
Cl (2)	43 (1)	37 (1)	29 (1)	10 (1)	10 (1)	20 (1)
O (1)	66 (3)	96 (3)	54 (2)	-25 (2)	22 (2)	-41 (3)

**Tab. A.118:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Cl · ½ H<sub>2</sub>O

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn(1)-C(21)	2.138 (2)	C(21)-Sn(1)-C(11)	110.24 (6)
Sn(1)-C(11)	2.142 (2)	C(21)-Sn(1)-C(31)	107.27 (6)
Sn(1)-C(31)	2.143 (2)	C(11)-Sn(1)-C(31)	112.74 (6)
Sn(1)-C(1)	2.156 (2)	C(21)-Sn(1)-C(1)	108.98 (7)
Cl(1)-Cl(2)	0.962 (2)	C(11)-Sn(1)-C(1)	107.45 (7)
O(1)-O(1) <sup>1</sup>	1.450 (8)	C(31)-Sn(1)-C(1)	110.11 (7)
C(1)-C(2)	1.522 (2)	C(3)-C(2)-C(1)	116.3 (2)
C(2)-C(3)	1.511 (2)	C(7)-C(3)-C(4)	117.3 (2)
C(3)-C(7)	1.384 (3)	C(7)-C(3)-C(2)	123.6 (2)
C(3)-C(4)	1.391 (2)	C(4)-C(3)-C(2)	119.1 (2)
C(4)-C(5)	1.367 (2)	C(5)-C(4)-C(3)	120.5 (2)
C(5)-N(1)	1.337 (2)	N(1)-C(5)-C(4)	119.9 (2)
N(1)-C(6)	1.327 (3)	C(6)-N(1)-C(5)	121.9 (2)
C(6)-C(7)	1.376 (3)	N(1)-C(6)-C(7)	119.9 (2)
		C(6)-C(7)-C(3)	120.4 (2)
		C(2)-C(1)-Sn(1)	112.9 (1)
C(11)-C(12)	1.397 (2)	C(12)-C(11)-C(16)	117.8 (2)
C(11)-C(16)	1.398 (2)	C(13)-C(12)-C(11)	121.2 (2)
C(12)-C(13)	1.391 (3)	C(14)-C(13)-C(12)	120.0 (2)
C(13)-C(14)	1.386 (3)	C(15)-C(14)-C(13)	119.6 (2)
C(14)-C(15)	1.384 (3)	C(14)-C(15)-C(16)	120.4 (2)
C(15)-C(16)	1.389 (3)	C(15)-C(16)-C(11)	120.9 (2)
		C(12)-C(11)-Sn(1)	121.1 (1)
		C(16)-C(11)-Sn(1)	120.8 (1)
C(21)-C(26)	1.395 (2)	C(26)-C(21)-C(22)	118.2 (2)
C(21)-C(22)	1.397 (3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.7 (2)
C(22)-C(23)	1.387 (3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.4 (2)
C(23)-C(24)	1.384 (3)	C(25)-C(24)-C(23)	119.7 (2)
C(24)-C(25)	1.382 (3)	C(24)-C(25)-C(26)	120.2 (2)
C(25)-C(26)	1.388 (3)	C(25)-C(26)-C(21)	120.9 (2)
		C(26)-C(21)-Sn(1)	121.2 (1)
		C(22)-C(21)-Sn(1)	120.5 (1)
C(31)-C(32)	1.394 (2)	C(32)-C(31)-C(36)	118.0 (2)
C(31)-C(36)	1.401 (3)	C(33)-C(32)-C(31)	121.3 (2)
C(32)-C(33)	1.394 (3)	C(34)-C(33)-C(32)	119.7 (2)
C(33)-C(34)	1.380 (3)	C(33)-C(34)-C(35)	120.1 (2)
C(34)-C(35)	1.386 (3)	C(34)-C(35)-C(36)	120.2 (2)
C(35)-C(36)	1.390 (3)	C(35)-C(36)-C(31)	120.7 (2)
		C(32)-C(31)-Sn(1)	119.7 (2)
		C(36)-C(31)-Sn(1)	121.7 (2)

Symmetrieeoperatoren zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome: <sup>1</sup>(-x+1; -y+1; -z+1)

**Tab. A.119:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Cl · ½ H<sub>2</sub>O

Bindungslängen	MW		
	n = 1	n = 2	n = 3
d(Cn1-Cn2)	1.397	1.397	1.394

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...				
d(Cn1-Cn6)	1.398	1.395	1.401	
<b>MW</b>	<b>1.398</b> (1)	<b>1.396</b> (1)	<b>1.398</b> (4)	<b>1.397</b> (2)
d(Cn2-Cn3)	1.391	1.387	1.394	
d(Cn5-Cn6)	1.389	1.388	1.390	
<b>MW</b>	<b>1.390</b> (1)	<b>1.388</b> (1)	<b>1.392</b> (2)	<b>1.390</b> (2)
d(Cn3-Cn4)	1.386	1.384	1.380	
d(Cn4-Cn5)	1.384	1.382	1.386	
<b>MW</b>	<b>1.385</b> (1)	<b>1.383</b> (1)	<b>1.383</b> (3)	<b>1.384</b> (2) <b>1.388</b> (6)
d(Sn-Cn1)	2.142	2.138	2.143	<b>2.141</b> (2)
<i>Bindungswinkel</i>				
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
∠(Sn1-Cn1-Cn2)	121.1	120.5	119.7	
∠(Sn1-Cn1-Cn6)	120.8	121.2	121.7	
<b>MW</b>	<b>121.0</b> (1)	<b>120.9</b> (4)	<b>121</b> (1)	<b>120.8</b> (6)
∠(Cn2-Cn1-Cn6)	117.8	118.2	118.0	<b>118.0</b> (2)
∠(Cn1-Cn2-Cn3)	121.2	120.7	121.3	
∠(Cn1-Cn6-Cn5)	120.9	120.9	120.7	
<b>MW</b>	<b>121.1</b> (1)	<b>120.8</b> (1)	<b>121.0</b> (3)	<b>121.0</b> (2)
∠(Cn2-Cn3-Cn4)	120.0	120.4	119.7	
∠(Cn4-Cn5-Cn6)	120.4	120.2	120.2	
<b>MW</b>	<b>120.2</b> (2)	<b>120.3</b> (1)	<b>120.0</b> (3)	<b>120.2</b> (2)
∠(Cn3-Cn4-Cn5)	119.6	119.7	120.1	<b>119.8</b> (2)

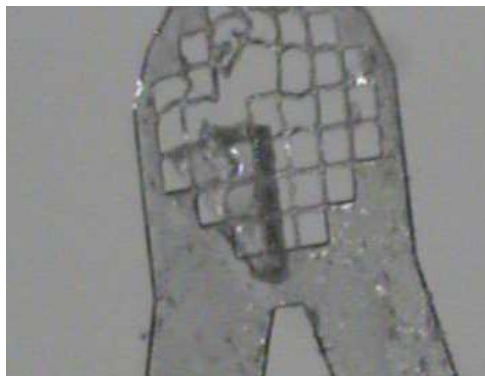
**Tab. A.120:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung  $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
d(C1-C2)	1.522	d(C2-C3)	1.511	<b>1.517</b> (6)
d(C3-C4)	1.391	d(C3-C7)	1.384	<b>1.388</b> (4)
d(C4-C5)	1.367	d(C6-C7)	1.376	<b>1.372</b> (4) <b>1.380</b> (9)
d(C5-N1)	1.337	d(N1-C6)	1.327	<b>1.332</b> (5)
<i>Bindungswinkel</i>				<b>MW</b>
∠(Sn1-C1-C2)	112.9	∠(C1-C2-C3)	116.3	<b>115</b> (2)
∠(C2-C3-C4)	119.1	∠(C2-C3-C7)	123.6	<b>121</b> (2)
∠(C4-C5-N1)	119.9	∠(N1-C6-C7)	119.9	<b>119.9</b> (1)
∠(C3-C4-C5)	120.5	∠(C3-C7-C6)	120.4	<b>120.5</b> (1)



#### A.4.d 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumthiocyanat, $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{SCN}$ , **4d**

0.091 g (= 0.20 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  und 0.023 g (= 0.10 mmol)  $\text{Sn}(\text{SCN})_2$  in 30 g Toluol werden bei 60 °C zusammengegeben. Nicht gelöste Bestandteile wurden heiß abfiltriert. Unter langsamem Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Verbindung in Form von dicken, bis zu ca. einen Millimeter großen, transparenten, meist spitzen Plättchen aus.



**Tab. A.121:** Kristalldaten von  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{SCN}$

Empirische Formel	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{SSn}_2$	
M [g/mol]	515.22	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten und -winkel	$a = 6.2127(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 86.473(2)^\circ$
	$b = 9.4729(3) \text{ \AA}$	$\beta = 81.940(2)^\circ$
	$c = 20.9663(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 74.189(1)^\circ$
V [ $\text{\AA}^3$ ]	1175.15(7)	
Z, Z'	2, 1	
$d_{\text{calc}}$ [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	1.456	
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.191	
F (000)	520	
$\text{Refl}_{\text{cell}}$	9876	
$\Theta_{\text{min}} / \Theta_{\text{max}}$	2.42° / 28.28°	

Von denen im triklinen Kristallsystem möglichen Raumgruppen  $P1$  und  $P\bar{1}$  wurde letztere durch das Strukturmotiv bestätigt.

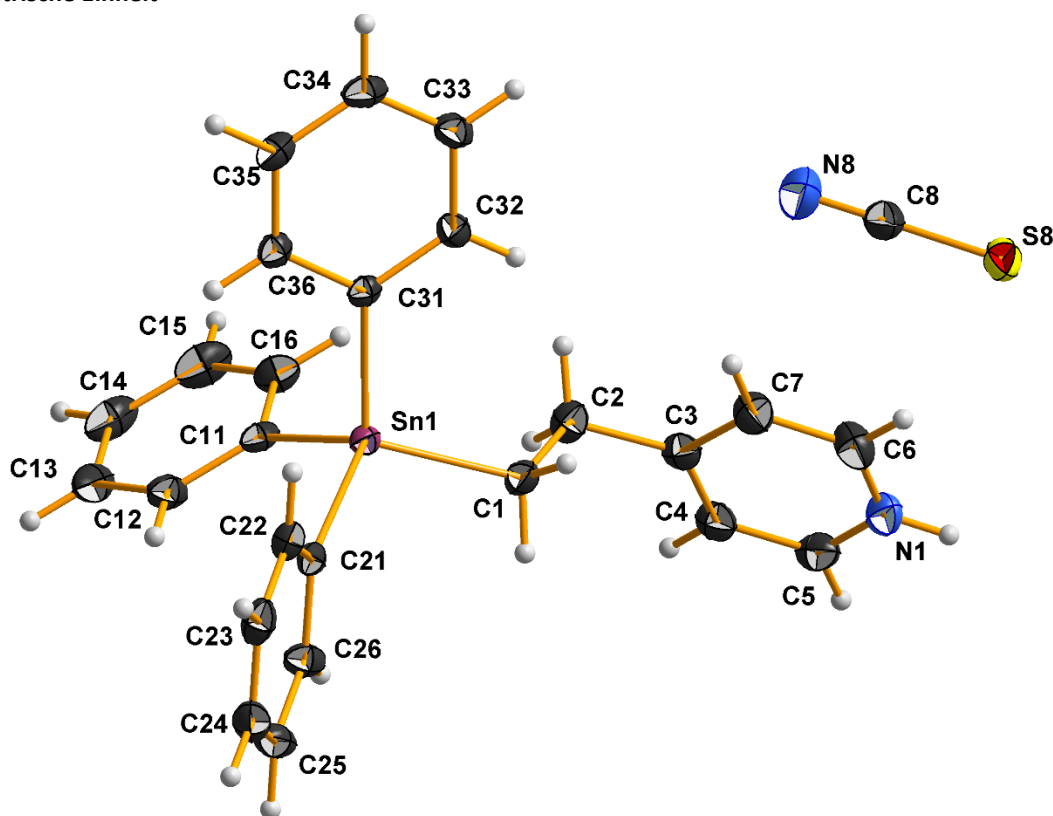
Da die Elementarzelle zwei Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe zwei beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

**Tab. A.122:** Messgrößen der Datenreduktion von  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{SCN}$

Kristallform	Farbloser Block
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	0.321 x 0.184 x 0.154
$\Theta$ -Bereich Datensammlung	2.939° - 28.000°
Messbereich Indizes h / k / l	[-8; 8] / [-12; 12] / [-27; 27]
$v_{\text{mess}}$ [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	10 / 4971 / 13.81
$\text{Refl}_{\text{mess}} / \text{Refl}_{\text{num}} / \text{Refl}_{\text{beo}}$	60016 / 5661 / 5408
$R_{\text{int}} / R_{\text{sigma}}$	0.0296 / 0.0134
Vollständigkeit	99.9 %
$\tau_{\text{min/max}}$	0.701 / 0.838

**Tab. A.123:** Daten zur Strukturverfeinerung von Kristalldaten von  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{SCN}$ 

Daten / Restraints / Parameter	5661 / 0 / 276
Goof	1.083
$R(I > 2\sigma)$	0.0179 / 0.0442
$R_{\text{all}}$	0.0191 / 0.0446
p / q	0.0230 / 0.4499
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0.897 / -0.207

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.124:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{SCN}$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	2122 (1)	7125 (1)	8067 (1)	18 (1)
C (1)	4915 (2)	7050 (2)	7323 (1)	24 (1)
C (2)	4839 (3)	6420 (2)	6671 (1)	28 (1)
C (3)	6826 (3)	6610 (2)	6204 (1)	26 (1)
C (4)	8705 (3)	5447 (2)	6042 (1)	29 (1)
C (5)	10543 (3)	5696 (2)	5653 (1)	33 (1)
N (1)	10526 (2)	7048 (2)	5426 (1)	35 (1)
C (6)	8729 (3)	8197 (2)	5565 (1)	37 (1)
C (7)	6861 (3)	8004 (2)	5954 (1)	32 (1)
C (11)	1104 (2)	5131 (2)	8194 (1)	21 (1)
C (12)	863 (3)	4485 (2)	8805 (1)	28 (1)
C (13)	-8 (3)	3269 (2)	8909 (1)	36 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (14)	-633 (3)	2685 (2)	8397 (1)	39 (1)
C (15)	-370 (3)	3297 (2)	7786 (1)	39 (1)
C (16)	495 (3)	4509 (2)	7685 (1)	30 (1)
C (21)	3186 (2)	7470 (2)	8955 (1)	20 (1)
C (22)	2253 (2)	8750 (2)	9304 (1)	24 (1)
C (23)	3080 (3)	8962 (2)	9865 (1)	29 (1)
C (24)	4837 (3)	7891 (2)	10086 (1)	32 (1)
C (25)	5786 (3)	6615 (2)	9744 (1)	31 (1)
C (26)	4966 (3)	6409 (2)	9185 (1)	26 (1)
C (31)	-693 (2)	8857 (1)	7830 (1)	18 (1)
C (36)	-2691 (2)	9274 (2)	8258 (1)	22 (1)
C (32)	-603 (2)	9562 (2)	7226 (1)	23 (1)
C (35)	-4529 (2)	10366 (2)	8082 (1)	26 (1)
C (33)	-2456 (3)	10633 (2)	7047 (1)	27 (1)
C (34)	-4414 (3)	11038 (2)	7477 (1)	29 (1)
N (8)	4131 (3)	7527 (3)	4642 (1)	59 (1)
C (8)	5628 (3)	7901 (2)	4368 (1)	37 (1)
S (8)	7773 (1)	8412 (1)	3979 (1)	37 (1)

**Tab. A.125:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{SCN}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	16 (1)	17 (1)	20 (1)	0 (1)	-3 (1)	-5 (1)
C (1)	19 (1)	31 (1)	23 (1)	-3 (1)	-1 (1)	-7 (1)
C (2)	26 (1)	31 (1)	26 (1)	-7 (1)	0 (1)	-9 (1)
C (3)	26 (1)	29 (1)	20 (1)	-5 (1)	-3 (1)	-4 (1)
C (4)	31 (1)	30 (1)	22 (1)	-4 (1)	-3 (1)	-2 (1)
C (5)	26 (1)	43 (1)	24 (1)	-7 (1)	-3 (1)	2 (1)
N (1)	30 (1)	52 (1)	22 (1)	-1 (1)	0 (1)	-12 (1)
C (6)	45 (1)	37 (1)	27 (1)	3 (1)	0 (1)	-11 (1)
C (7)	33 (1)	29 (1)	29 (1)	-1 (1)	1 (1)	-2 (1)
C (11)	16 (1)	17 (1)	31 (1)	-1 (1)	-7 (1)	-3 (1)
C (12)	27 (1)	25 (1)	36 (1)	5 (1)	-12 (1)	-11 (1)
C (13)	30 (1)	26 (1)	53 (1)	15 (1)	-12 (1)	-12 (1)
C (14)	28 (1)	18 (1)	76 (1)	0 (1)	-12 (1)	-9 (1)
C (15)	35 (1)	30 (1)	58 (1)	-15 (1)	-11 (1)	-12 (1)
C (16)	28 (1)	28 (1)	34 (1)	-6 (1)	-7 (1)	-8 (1)
C (21)	19 (1)	21 (1)	21 (1)	2 (1)	-3 (1)	-10 (1)
C (22)	20 (1)	26 (1)	25 (1)	-1 (1)	1 (1)	-9 (1)
C (23)	29 (1)	37 (1)	25 (1)	-9 (1)	4 (1)	-16 (1)
C (24)	34 (1)	47 (1)	22 (1)	0 (1)	-7 (1)	-23 (1)
C (25)	31 (1)	33 (1)	33 (1)	8 (1)	-15 (1)	-12 (1)
C (26)	27 (1)	22 (1)	30 (1)	1 (1)	-10 (1)	-8 (1)
C (31)	17 (1)	16 (1)	24 (1)	0 (1)	-4 (1)	-6 (1)
C (36)	21 (1)	20 (1)	25 (1)	0 (1)	-3 (1)	-8 (1)
C (32)	23 (1)	21 (1)	24 (1)	2 (1)	-3 (1)	-6 (1)
C (35)	18 (1)	23 (1)	37 (1)	-3 (1)	-1 (1)	-5 (1)
C (33)	30 (1)	23 (1)	30 (1)	7 (1)	-10 (1)	-7 (1)
C (34)	23 (1)	21 (1)	42 (1)	3 (1)	-12 (1)	-4 (1)
N (8)	40 (1)	96 (2)	42 (1)	9 (1)	1 (1)	-26 (1)
C (8)	28 (1)	48 (1)	28 (1)	5 (1)	-2 (1)	-1 (1)
S (8)	29 (1)	38 (1)	35 (1)	9 (1)	4 (1)	0 (1)

**Tab. A.126:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] in der Verbindung  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{SCN}$ 

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn(1)–C(21)	2.133(1)	C(21)–Sn(1)–C(31)	112.26(5)
Sn(1)–C(31)	2.140(1)	C(21)–Sn(1)–C(11)	106.38(5)
Sn(1)–C(11)	2.141(1)	C(31)–Sn(1)–C(11)	108.39(5)
Sn(1)–C(1)	2.154(1)	C(21)–Sn(1)–C(1)	107.41(5)
		C(31)–Sn(1)–C(1)	108.46(6)
		C(11)–Sn(1)–C(1)	114.01(6)
C(1)–C(2)	1.536(2)	C(3)–C(2)–C(1)	109.1(1)
C(2)–C(3)	1.508(2)	C(4)–C(3)–C(7)	118.3(2)
C(3)–C(4)	1.388(2)	C(4)–C(3)–C(2)	121.9(2)
C(3)–C(7)	1.395(2)	C(7)–C(3)–C(2)	119.8(1)
C(4)–C(5)	1.374(2)	C(5)–C(4)–C(3)	119.7(2)
C(5)–N(1)	1.337(2)	N(1)–C(5)–C(4)	120.4(2)
N(1)–C(6)	1.342(2)	C(5)–N(1)–C(6)	121.6(2)
C(6)–C(7)	1.370(2)	N(1)–C(6)–C(7)	120.1(1)
		C(6)–C(7)–C(3)	119.9(1)
		C(2)–C(1)–Sn(1)	118.0(1)
C(11)–C(12)	1.392(2)	C(12)–C(11)–C(16)	118.2(1)
C(11)–C(16)	1.394(2)	C(11)–C(12)–C(13)	121.1(2)
C(12)–C(13)	1.394(2)	C(14)–C(13)–C(12)	119.7(2)
C(13)–C(14)	1.384(3)	C(15)–C(14)–C(13)	120.0(2)
C(14)–C(15)	1.380(3)	C(14)–C(15)–C(16)	120.2(2)
C(15)–C(16)	1.388(2)	C(15)–C(16)–C(11)	120.9(2)
		C(12)–C(11)–Sn(1)	120.2(1)
		C(16)–C(11)–Sn(1)	121.5(1)
C(21)–C(22)	1.395(2)	C(22)–C(21)–C(26)	118.2(1)
C(21)–C(26)	1.396(2)	C(23)–C(22)–C(21)	120.8(1)
C(22)–C(23)	1.393(2)	C(24)–C(23)–C(22)	120.1(2)
C(23)–C(24)	1.385(2)	C(23)–C(24)–C(25)	119.7(1)
C(24)–C(25)	1.386(2)	C(24)–C(25)–C(26)	120.1(2)
C(25)–C(26)	1.387(2)	C(25)–C(26)–C(21)	121.1(1)
		C(22)–C(21)–Sn(1)	122.8(1)
		C(26)–C(21)–Sn(1)	119.0(1)
C(31)–C(32)	1.396(2)	C(32)–C(31)–C(36)	118.3(1)
C(31)–C(36)	1.402(2)	C(35)–C(36)–C(31)	120.5(1)
C(36)–C(35)	1.392(2)	C(33)–C(32)–C(31)	121.1(1)
C(32)–C(33)	1.391(2)	C(34)–C(35)–C(36)	120.3(1)
C(35)–C(34)	1.386(2)	C(34)–C(33)–C(32)	119.9(1)
C(33)–C(34)	1.385(2)	C(33)–C(34)–C(35)	119.9(1)
		C(32)–C(31)–Sn(1)	120.0(1)
		C(36)–C(31)–Sn(1)	121.7(1)
N(8)–C(8)	1.151(3)	N(8)–C(8)–S(8)	179.3(2)
C(8)–S(8)	1.635(2)		

**Tab. A.127:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]SCN

<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
d(Cn1-Cn2)	1.392	1.395	1.396	
d(Cn1-Cn6)	1.394	1.396	1.402	
<b>MW</b>	<b>1.393 (1)</b>	<b>1.396 (1)</b>	<b>1.399 (3)</b>	<b>1.396 (3)</b>
d(Cn2-Cn3)	1.394	1.393	1.391	
d(Cn5-Cn6)	1.388	1.387	1.392	
<b>MW</b>	<b>1.391 (3)</b>	<b>1.390 (3)</b>	<b>1.392 (1)</b>	<b>1.391 (3)</b>
d(Cn3-Cn4)	1.384	1.385	1.385	
d(Cn4-Cn5)	1.380	1.386	1.386	
<b>MW</b>	<b>1.382 (2)</b>	<b>1.386 (1)</b>	<b>1.386 (1)</b>	<b>1.384 (2)</b> <b>1.389 (6)</b>
d(Sn-Cn1)	2.137	2.133	2.131	<b>2.134 (2)</b>
<i>Bindungswinkel</i>				
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
∠(Sn1-Cn1-Cn2)	120.1	122.8	120.0	
∠(Sn1-Cn1-Cn6)	121.5	119.0	121.7	
<b>MW</b>	<b>120.8 (7)</b>	<b>121 (2)</b>	<b>120.9 (9)</b>	<b>121 (1)</b>
∠(Cn2-Cn1-Cn6)	118.2	118.2	118.3	<b>118.2 (1)</b>
∠(Cn1-Cn2-Cn3)	121.1	120.8	121.1	
∠(Cn1-Cn6-Cn5)	120.9	121.1	120.5	
<b>MW</b>	<b>121.0 (1)</b>	<b>121.0 (1)</b>	<b>120.8 (3)</b>	<b>120.9 (2)</b>
∠(Cn2-Cn3-Cn4)	119.7	120.1	119.9	
∠(Cn4-Cn5-Cn6)	120.2	120.1	120.3	
<b>MW</b>	<b>120.0 (3)</b>	<b>120.1 (1)</b>	<b>120.1 (2)</b>	<b>120.1 (2)</b>
∠(Cn3-Cn4-Cn5)	120.0	119.7	119.9	<b>119.9 (1)</b>

**Tab. A.128:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]SCN

<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
d(C1-C2)	1.536	d(C2-C3)	1.508	<b>1.52 (1)</b>
d(C3-C4)	1.388	d(C3-C7)	1.395	<b>1.392 (4)</b>
d(C4-C5)	1.374	d(C6-C7)	1.370	<b>1.372 (2)</b> <b>1.38 (1)</b>
d(C5-N1)	1.337	d(N1-C6)	1.342	<b>1.340 (3)</b>
<i>Bindungswinkel</i>				<b>MW</b>
∠(Sn1-C1-C2)	118.0	∠(C1-C2-C3)	109.1	<b>114 (5)</b>
∠(C2-C3-C4)	121.9	∠(C2-C3-C7)	119.8	<b>121 (1)</b>
∠(C4-C5-N1)	120.4	∠(N1-C6-C7)	120.1	<b>120.3 (2)</b>
∠(C3-C4-C5)	119.7	∠(C3-C7-C6)	119.9	<b>119.8 (1)</b>

**A.4.m 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridinium-trichloridostannat(II), [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]SnCl<sub>3</sub>, 4m**

Geringe Mengen Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py und SnCl<sub>2</sub> werden zusammengegeben und mit Dimethylformamid überschichtet. Beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Verbindung in Form von dünnen und schmalen, millimeterlangen, transparenten Plättchen und kleineren kristallinen Stäbchen aus.

**Tab. A.129:** Kristalldaten von [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]SnCl<sub>3</sub>

Empirische Formel	C <sub>50</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Sn <sub>4</sub>	
M [g/mol]	1364.36	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 6.9919(2) Å	α = 63.518(1)°
	b = 19.2317(5) Å	β = 87.385(1)°
	c = 21.3520(7) Å	γ = 87.330(1)°
V [Å <sup>3</sup> ]	2566.1(1)	
Z, Z'	2, 1	
d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1.766	
μ [mm <sup>-1</sup> ]	2.272	
F (000)	1328	
Refl <sub>cell</sub>	6642	
Θ <sub>min</sub> / Θ <sub>max</sub>	3.02° / 27.99°	

Von denen im triklinen Kristallsystem möglichen Raumgruppen P1 und P $\bar{1}$  wurde letztere durch das Strukturmotiv bestätigt.

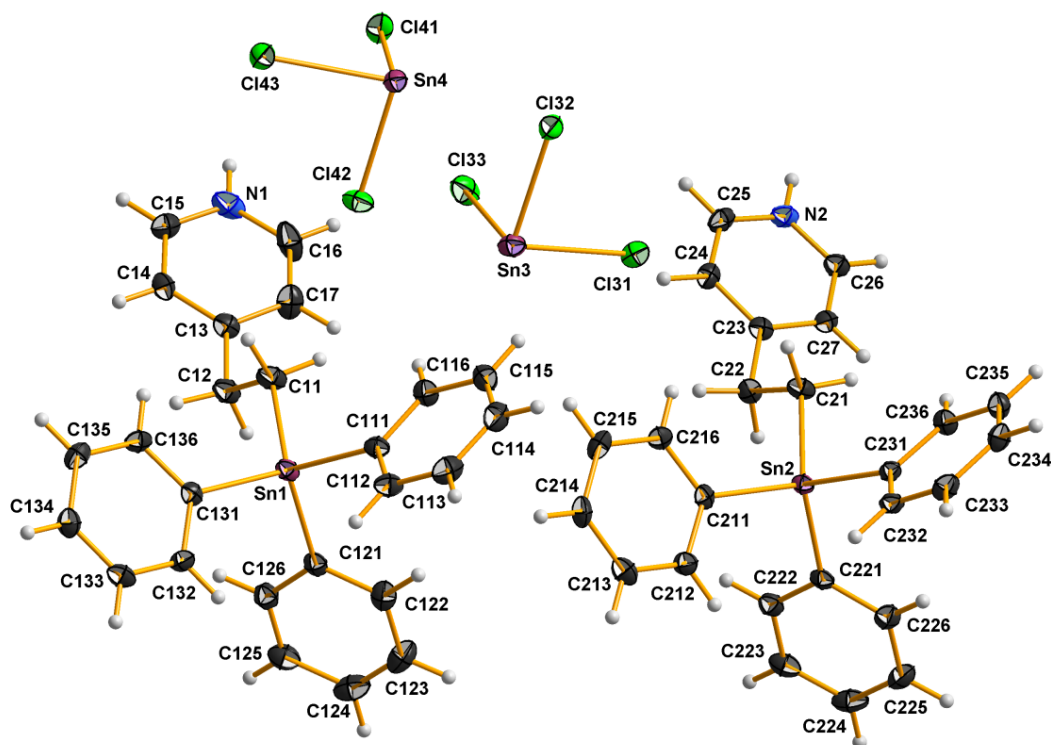
Da die Elementarzelle zwei Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe zwei trägt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

**Tab. A.130:** Messgrößen der Datenreduktion von [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]SnCl<sub>3</sub>

Kristallform	Farbloses Plättchen
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.339 x 0.198 x 0.096
Θ-Bereich Datensammlung	1.924° - 27.999°
Messbereich Indizes h / k / l	[-9; 9] / [-25; 25] / [-28; 28]
v <sub>mess</sub> [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	10 / 8987 / 24.96
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	258869 / 12388 / 10621
R <sub>int</sub> / R <sub>sigma</sub>	0.0695 / 0.0294
Vollständigkeit	99.9 %
T <sub>min</sub> /max	0.513 / 0.811

**Tab. A.131:** Daten zur Strukturverfeinerung von Kristalldaten von  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{SnCl}_3$ 

Daten / Restraints / Parameter	12388 / 0 / 559
GoF	1.069
$R(I > 2\sigma)$	0.0252 / 0.0543
$R_{\text{all}}$	0.0331 / 0.0572
p / q	0.0231 / 1.9370
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	1.067 / -0.405

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.132:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{SnCl}_3$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	10043 (1)	2556 (1)	1930 (1)	18 (1)
C (111)	11742 (3)	3312 (1)	2156 (1)	20 (1)
C (112)	13460 (4)	3610 (2)	1791 (1)	25 (1)
C (113)	14510 (4)	4109 (2)	1940 (1)	30 (1)
C (114)	13867 (4)	4323 (2)	2456 (2)	29 (1)
C (115)	12191 (4)	4025 (2)	2830 (1)	27 (1)
C (116)	11140 (4)	3524 (2)	2683 (1)	23 (1)
C (121)	8474 (3)	3275 (1)	1016 (1)	20 (1)
C (122)	8564 (4)	4083 (2)	711 (2)	28 (1)
C (123)	7551 (4)	4549 (2)	118 (2)	34 (1)
C (124)	6432 (4)	4215 (2)	-187 (2)	33 (1)
C (125)	6309 (4)	3412 (2)	112 (1)	30 (1)
C (126)	7324 (4)	2950 (2)	704 (1)	24 (1)
C (131)	11792 (3)	1750 (1)	1703 (1)	17 (1)
C (132)	12723 (4)	1983 (1)	1053 (1)	21 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (133)	13920 (4)	1468 (2)	910 (1)	25 (1)
C (134)	14203 (4)	710 (2)	1423 (1)	25 (1)
C (135)	13284 (4)	468 (2)	2072 (1)	25 (1)
C (136)	12081 (3)	983 (1)	2211 (1)	21 (1)
C (11)	8182 (4)	1956 (2)	2822 (1)	25 (1)
C (12)	6463 (4)	1582 (2)	2691 (1)	24 (1)
C (13)	5130 (3)	1265 (2)	3322 (1)	20 (1)
C (14)	4836 (4)	469 (2)	3702 (1)	23 (1)
C (15)	3651 (4)	199 (2)	4285 (1)	25 (1)
N (1)	2782 (3)	702 (1)	4489 (1)	31 (1)
C (16)	3010 (4)	1466 (2)	4139 (2)	36 (1)
C (17)	4181 (4)	1762 (2)	3553 (2)	29 (1)
Sn (2)	4918 (1)	7585 (1)	1791 (1)	16 (1)
C (211)	6640 (3)	6700 (1)	1670 (1)	17 (1)
C (212)	7495 (4)	6838 (2)	1023 (1)	22 (1)
C (213)	8739 (4)	6289 (2)	951 (1)	27 (1)
C (214)	9149 (4)	5594 (2)	1528 (1)	25 (1)
C (215)	8290 (4)	5442 (2)	2173 (1)	26 (1)
C (216)	7043 (3)	5991 (1)	2241 (1)	20 (1)
C (221)	3323 (3)	8224 (1)	866 (1)	18 (1)
C (222)	2116 (3)	7851 (2)	617 (1)	22 (1)
C (223)	1020 (4)	8272 (2)	30 (1)	28 (1)
C (224)	1124 (4)	9073 (2)	-316 (1)	31 (1)
C (225)	2306 (4)	9455 (2)	-79 (1)	29 (1)
C (226)	3410 (4)	9035 (2)	502 (1)	23 (1)
C (231)	6755 (3)	8370 (1)	1921 (1)	17 (1)
C (232)	8587 (3)	8541 (1)	1611 (1)	20 (1)
C (233)	9801 (4)	8987 (2)	1771 (1)	24 (1)
C (234)	9218 (4)	9264 (1)	2252 (1)	24 (1)
C (235)	7403 (4)	9105 (2)	2560 (1)	23 (1)
C (236)	6185 (3)	8668 (1)	2394 (1)	19 (1)
C (21)	3077 (3)	7107 (2)	2715 (1)	21 (1)
C (22)	1428 (3)	6620 (1)	2687 (1)	21 (1)
C (23)	16 (3)	6426 (1)	3292 (1)	18 (1)
C (24)	-256 (3)	5666 (1)	3801 (1)	21 (1)
C (25)	-1569 (4)	5520 (2)	4341 (1)	24 (1)
N (2)	-2590 (3)	6108 (1)	4377 (1)	23 (1)
C (26)	-2396 (3)	6848 (2)	3902 (1)	22 (1)
C (27)	-1084 (3)	7016 (1)	3359 (1)	20 (1)
Sn (3)	6274 (1)	3638 (1)	4104 (1)	24 (1)
Cl (31)	4463 (1)	4865 (1)	4018 (1)	25 (1)
Cl (32)	7465 (1)	3449 (1)	5256 (1)	27 (1)
Cl (33)	3370 (1)	2913 (1)	4635 (1)	33 (1)
Sn (4)	9505 (1)	1732 (1)	5705 (1)	22 (1)
Cl (41)	6302 (1)	1319 (1)	6213 (1)	34 (1)
Cl (42)	8394 (1)	1945 (1)	4537 (1)	27 (1)
Cl (43)	10601 (1)	330 (1)	5947 (1)	25 (1)

**Tab. A.133:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{SnCl}_3$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	17 (1)	22 (1)	18 (1)	-11 (1)	3 (1)	-3 (1)

Fortsetzung folgt...



Fortsetzung...

C(111)	18(1)	22(1)	18(1)	-9(1)	-2(1)	0(1)
C(112)	23(1)	28(1)	21(1)	-9(1)	1(1)	-3(1)
C(113)	25(1)	31(2)	28(1)	-8(1)	-2(1)	-8(1)
C(114)	31(2)	24(1)	32(2)	-11(1)	-10(1)	-4(1)
C(115)	28(1)	28(1)	28(1)	-16(1)	-6(1)	4(1)
C(116)	20(1)	24(1)	26(1)	-12(1)	1(1)	-1(1)
C(121)	18(1)	23(1)	21(1)	-12(1)	4(1)	-1(1)
C(122)	27(1)	24(1)	33(2)	-14(1)	2(1)	-2(1)
C(123)	32(2)	22(1)	40(2)	-6(1)	0(1)	2(1)
C(124)	24(1)	39(2)	26(1)	-6(1)	-1(1)	7(1)
C(125)	25(1)	39(2)	26(1)	-16(1)	-3(1)	-1(1)
C(126)	24(1)	25(1)	25(1)	-13(1)	2(1)	-3(1)
C(131)	15(1)	20(1)	19(1)	-10(1)	1(1)	-5(1)
C(132)	24(1)	18(1)	17(1)	-4(1)	-1(1)	0(1)
C(133)	24(1)	32(1)	21(1)	-14(1)	5(1)	-2(1)
C(134)	22(1)	24(1)	31(1)	-14(1)	0(1)	2(1)
C(135)	23(1)	19(1)	28(1)	-6(1)	-3(1)	-2(1)
C(136)	18(1)	23(1)	18(1)	-7(1)	2(1)	-6(1)
C(11)	22(1)	34(2)	22(1)	-14(1)	6(1)	-10(1)
C(12)	24(1)	30(1)	22(1)	-14(1)	3(1)	-7(1)
C(13)	14(1)	26(1)	22(1)	-12(1)	0(1)	-4(1)
C(14)	20(1)	25(1)	27(1)	-15(1)	-1(1)	0(1)
C(15)	21(1)	28(1)	23(1)	-9(1)	-1(1)	-5(1)
N(1)	25(1)	44(2)	30(1)	-22(1)	12(1)	-14(1)
C(16)	26(1)	42(2)	56(2)	-36(2)	15(1)	-8(1)
C(17)	20(1)	28(1)	42(2)	-18(1)	4(1)	-4(1)
Sn(2)	15(1)	18(1)	15(1)	-8(1)	1(1)	0(1)
C(211)	14(1)	18(1)	21(1)	-11(1)	1(1)	-4(1)
C(212)	23(1)	22(1)	19(1)	-8(1)	-1(1)	1(1)
C(213)	25(1)	32(2)	29(1)	-19(1)	3(1)	1(1)
C(214)	23(1)	21(1)	34(2)	-16(1)	0(1)	2(1)
C(215)	28(1)	15(1)	30(1)	-6(1)	-2(1)	-2(1)
C(216)	19(1)	21(1)	21(1)	-9(1)	3(1)	-4(1)
C(221)	16(1)	22(1)	16(1)	-10(1)	4(1)	1(1)
C(222)	22(1)	24(1)	20(1)	-10(1)	3(1)	-1(1)
C(223)	24(1)	39(2)	23(1)	-16(1)	-3(1)	0(1)
C(224)	25(1)	41(2)	20(1)	-7(1)	-3(1)	7(1)
C(225)	32(2)	21(1)	25(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
C(226)	22(1)	22(1)	24(1)	-9(1)	3(1)	-1(1)
C(231)	17(1)	15(1)	16(1)	-5(1)	-1(1)	1(1)
C(232)	21(1)	20(1)	16(1)	-6(1)	4(1)	1(1)
C(233)	19(1)	23(1)	26(1)	-8(1)	5(1)	-5(1)
C(234)	22(1)	20(1)	29(1)	-10(1)	1(1)	-4(1)
C(235)	25(1)	22(1)	27(1)	-14(1)	2(1)	0(1)
C(236)	14(1)	23(1)	23(1)	-11(1)	3(1)	0(1)
C(21)	16(1)	28(1)	19(1)	-12(1)	2(1)	-3(1)
C(22)	18(1)	22(1)	23(1)	-12(1)	2(1)	-3(1)
C(23)	14(1)	22(1)	18(1)	-10(1)	-2(1)	-4(1)
C(24)	19(1)	18(1)	24(1)	-8(1)	-4(1)	-1(1)
C(25)	25(1)	21(1)	22(1)	-4(1)	-4(1)	-8(1)
N(2)	21(1)	27(1)	19(1)	-9(1)	6(1)	-7(1)
C(26)	20(1)	24(1)	21(1)	-10(1)	2(1)	-2(1)
C(27)	20(1)	20(1)	17(1)	-6(1)	-2(1)	-3(1)
Sn(3)	25(1)	27(1)	18(1)	-8(1)	3(1)	-1(1)
Cl(31)	22(1)	25(1)	24(1)	-7(1)	0(1)	1(1)
Cl(32)	35(1)	20(1)	25(1)	-8(1)	-7(1)	-1(1)
Cl(33)	35(1)	38(1)	32(1)	-20(1)	7(1)	-15(1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

Sn (4)	27 (1)	21 (1)	18 (1)	-8 (1)	1 (1)	-5 (1)
Cl (41)	41 (1)	25 (1)	35 (1)	-12 (1)	23 (1)	-7 (1)
Cl (42)	26 (1)	38 (1)	20 (1)	-14 (1)	0 (1)	4 (1)
Cl (43)	24 (1)	23 (1)	27 (1)	-10 (1)	3 (1)	0 (1)

**Tab. A.134:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]SnCl<sub>3</sub>

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn (1) -C (121)	2.138 (2)	C (121) -Sn (1) -C (131)	108.03 (9)
Sn (1) -C (131)	2.140 (2)	C (121) -Sn (1) -C (111)	106.89 (9)
Sn (1) -C (111)	2.144 (2)	C (131) -Sn (1) -C (111)	111.56 (9)
Sn (1) -C (11)	2.146 (2)	C (121) -Sn (1) -C (11)	111.9 (1)
		C (131) -Sn (1) -C (11)	110.8 (1)
		C (111) -Sn (1) -C (11)	107.65 (9)
C (111) -C (112)	1.400 (3)	C (112) -C (111) -C (116)	117.9 (2)
C (111) -C (116)	1.400 (3)	C (113) -C (112) -C (111)	120.9 (2)
C (112) -C (113)	1.385 (4)	C (112) -C (113) -C (114)	120.2 (3)
C (113) -C (114)	1.389 (4)	C (115) -C (114) -C (113)	119.7 (3)
C (114) -C (115)	1.381 (4)	C (114) -C (115) -C (116)	120.2 (2)
C (115) -C (116)	1.386 (4)	C (115) -C (116) -C (111)	121.1 (2)
		C (112) -C (111) -Sn (1)	122.2 (2)
		C (116) -C (111) -Sn (1)	120.0 (2)
C (121) -C (122)	1.394 (4)	C (122) -C (121) -C (126)	117.7 (2)
C (121) -C (126)	1.396 (3)	C (123) -C (122) -C (121)	121.4 (3)
C (122) -C (123)	1.385 (4)	C (124) -C (123) -C (122)	120.0 (3)
C (123) -C (124)	1.384 (4)	C (123) -C (124) -C (125)	119.6 (3)
C (124) -C (125)	1.388 (4)	C (126) -C (125) -C (124)	120.1 (3)
C (125) -C (126)	1.383 (4)	C (125) -C (126) -C (121)	121.2 (2)
		C (122) -C (121) -Sn (1)	121.3 (2)
		C (126) -C (121) -Sn (1)	121.0 (2)
C (131) -C (132)	1.393 (3)	C (132) -C (131) -C (136)	118.4 (2)
C (131) -C (136)	1.399 (3)	C (131) -C (132) -C (133)	121.1 (2)
C (132) -C (133)	1.395 (3)	C (134) -C (133) -C (132)	119.8 (2)
C (133) -C (134)	1.390 (4)	C (135) -C (134) -C (133)	119.9 (2)
C (134) -C (135)	1.386 (4)	C (134) -C (135) -C (136)	120.1 (2)
C (135) -C (136)	1.393 (4)	C (135) -C (136) -C (131)	120.7 (2)
		C (132) -C (131) -Sn (1)	120.7 (2)
		C (136) -C (131) -Sn (1)	120.8 (2)
C (11) -C (12)	1.527 (3)	C (13) -C (12) -C (11)	111.2 (2)
C (12) -C (13)	1.503 (3)	C (17) -C (13) -C (14)	117.9 (2)
C (13) -C (17)	1.389 (4)	C (17) -C (13) -C (12)	120.4 (2)
C (13) -C (14)	1.397 (4)	C (14) -C (13) -C (12)	121.7 (2)
C (14) -C (15)	1.369 (3)	C (15) -C (14) -C (13)	120.1 (2)
C (15) -N (1)	1.340 (3)	N (1) -C (15) -C (14)	119.6 (2)
N (1) -C (16)	1.332 (4)	C (16) -N (1) -C (15)	122.2 (2)
C (16) -C (17)	1.368 (4)	N (1) -C (16) -C (17)	120.2 (3)
		C (16) -C (17) -C (13)	120.0 (3)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

		C (12) -C (11) -Sn (1)	115.6 (2)
Sn (2) -C (221)	2.136 (2)	C (221) -Sn (2) -C (231)	108.33 (9)
Sn (2) -C (231)	2.142 (2)	C (221) -Sn (2) -C (211)	109.20 (9)
Sn (2) -C (211)	2.142 (2)	C (231) -Sn (2) -C (211)	109.03 (9)
Sn (2) -C (21)	2.158 (2)	C (221) -Sn (2) -C (21)	111.78 (9)
		C (231) -Sn (2) -C (21)	106.68 (9)
		C (211) -Sn (2) -C (21)	111.72 (9)
C (211) -C (216)	1.393 (3)	C (216) -C (211) -C (212)	118.0 (2)
C (211) -C (212)	1.396 (3)	C (213) -C (212) -C (211)	121.2 (2)
C (212) -C (213)	1.392 (3)	C (214) -C (213) -C (212)	120.0 (2)
C (213) -C (214)	1.384 (4)	C (213) -C (214) -C (215)	119.6 (2)
C (214) -C (215)	1.388 (4)	C (214) -C (215) -C (216)	120.2 (2)
C (215) -C (216)	1.390 (3)	C (215) -C (216) -C (211)	121.1 (2)
		C (216) -C (211) -Sn (2)	121.2 (2)
		C (212) -C (211) -Sn (2)	120.8 (2)
C (221) -C (222)	1.395 (3)	C (222) -C (221) -C (226)	117.8 (2)
C (221) -C (226)	1.402 (3)	C (223) -C (222) -C (221)	121.1 (2)
C (222) -C (223)	1.393 (4)	C (224) -C (223) -C (222)	119.8 (3)
C (223) -C (224)	1.384 (4)	C (225) -C (224) -C (223)	120.2 (3)
C (224) -C (225)	1.381 (4)	C (224) -C (225) -C (226)	119.9 (3)
C (225) -C (226)	1.387 (4)	C (225) -C (226) -C (221)	121.2 (2)
		C (222) -C (221) -Sn (2)	121.2 (2)
		C (226) -C (221) -Sn (2)	121.0 (2)
C (231) -C (232)	1.398 (3)	C (232) -C (231) -C (236)	117.7 (2)
C (231) -C (236)	1.402 (3)	C (233) -C (232) -C (231)	121.0 (2)
C (232) -C (233)	1.388 (4)	C (232) -C (233) -C (234)	120.3 (2)
C (233) -C (234)	1.391 (4)	C (235) -C (234) -C (233)	119.4 (2)
C (234) -C (235)	1.385 (3)	C (236) -C (235) -C (234)	120.2 (2)
C (235) -C (236)	1.384 (3)	C (235) -C (236) -C (231)	121.3 (2)
		C (232) -C (231) -Sn (2)	123.3 (2)
		C (236) -C (231) -Sn (2)	118.8 (2)
C (21) -C (22)	1.538 (3)	C (23) -C (22) -C (21)	112.3 (2)
C (22) -C (23)	1.507 (3)	C (24) -C (23) -C (27)	117.5 (2)
C (23) -C (24)	1.394 (3)	C (24) -C (23) -C (22)	122.3 (2)
C (23) -C (27)	1.397 (3)	C (27) -C (23) -C (22)	120.2 (2)
C (24) -C (25)	1.375 (4)	C (25) -C (24) -C (23)	120.0 (2)
C (25) -N (2)	1.338 (3)	N (2) -C (25) -C (24)	119.9 (2)
N (2) -C (26)	1.339 (3)	C (25) -N (2) -C (26)	122.6 (2)
C (26) -C (27)	1.373 (3)	N (2) -C (26) -C (27)	119.0 (2)
		C (26) -C (27) -C (23)	120.9 (2)
		C (22) -C (21) -Sn (2)	115.6 (2)
Sn (3) -Cl (33)	2.4493 (7)	Cl (33) -Sn (3) -Cl (32)	92.91 (2)
Sn (3) -Cl (32)	2.4967 (7)	Cl (33) -Sn (3) -Cl (31)	88.27 (2)
Sn (3) -Cl (31)	2.5613 (6)	Cl (32) -Sn (3) -Cl (31)	88.09 (2)
Sn (4) -Cl (41)	2.4488 (7)	Cl (41) -Sn (4) -Cl (42)	90.10 (2)
Sn (4) -Cl (42)	2.4945 (6)	Cl (41) -Sn (4) -Cl (43)	92.39 (2)
Sn (4) -Cl (43)	2.5931 (6)	Cl (42) -Sn (4) -Cl (43)	89.05 (2)

**Tab. A.135:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{SnCl}_3$

Bindungslängen	<i>m</i> = 1			MW
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	
d(Cmn1-Cmn2)	1.400	1.394	1.393	
d(Cmn1-Cmn6)	1.400	1.396	1.399	
<b>MW</b>	<b>1.400</b> (1)	<b>1.395</b> (1)	<b>1.396</b> (3)	<b>1.397</b> (3)
d(Cmn2-Cmn3)	1.385	1.385	1.395	
d(Cmn5-Cmn6)	1.386	1.383	1.393	
<b>MW</b>	<b>1.386</b> (1)	<b>1.384</b> (1)	<b>1.394</b> (1)	<b>1.388</b> (4)
d(Cmn3-Cmn4)	1.389	1.384	1.390	
d(Cmn4-Cmn5)	1.381	1.388	1.386	
<b>MW</b>	<b>1.385</b> (4)	<b>1.386</b> (2)	<b>1.388</b> (2)	<b>1.386</b> (3) <b>1.389</b> (6)
d(Snm-Cmn1)	2.144	2.138	2.140	<b>2.141</b> (2)
		<i>m</i> = 2		
d(Cmn1-Cmn2)	1.396	1.395	1.398	
d(Cmn1-Cmn6)	1.393	1.402	1.402	
<b>MW</b>	<b>1.396</b> (1)	<b>1.399</b> (3)	<b>1.400</b> (2)	<b>1.398</b> (3)
d(Cmn2-Cmn3)	1.385	1.385	1.395	
d(Cmn5-Cmn6)	1.386	1.383	1.393	
<b>MW</b>	<b>1.386</b> (1)	<b>1.384</b> (1)	<b>1.394</b> (1)	<b>1.388</b> (4)
d(Cmn3-Cmn4)	1.389	1.384	1.390	
d(Cmn4-Cmn5)	1.381	1.388	1.386	
<b>MW</b>	<b>1.385</b> (4)	<b>1.386</b> (2)	<b>1.388</b> (2)	<b>1.386</b> (3) <b>1.389</b> (6)
d(Snm-Cmn1)	2.141	2.136	2.142	<b>2.140</b> (3)
		<i>m</i> = 1		
∠(Snm-Cmn1-Cmn2)	122.2	121.3	120.7	
∠(Snm-Cmn1-Cmn6)	120.0	121.0	120.8	
<b>MW</b>	<b>121</b> (1)	<b>121.2</b> (1)	<b>120.8</b> (1)	<b>121.0</b> (7)
∠(Cmn2-Cmn1-Cmn6)	117.9	117.7	118.4	<b>118.0</b> (4)
∠(Cmn1-Cmn2-Cmn3)	120.9	121.4	121.1	
∠(Cmn1-Cmn6-Cmn5)	121.1	121.2	120.7	
<b>MW</b>	<b>121.0</b> (1)	<b>121.3</b> (1)	<b>120.9</b> (2)	<b>121.1</b> (2)
∠(Cmn2-Cmn3-Cmn4)	120.2	120.0	119.8	
∠(Cmn4-Cmn5-Cmn6)	120.2	120.1	120.1	
<b>MW</b>	<b>120.2</b> (1)	<b>120.1</b> (1)	<b>120.0</b> (1)	<b>120.1</b> (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...				
∠(Cmn3-Cmn4-Cmn5)	119.7	119.6	119.9	<b>119.7</b> (1) <b>120</b> (1)
		<i>m = 2</i>		
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
∠(Snm-Cmn1-Cmn2)	120.8	121.2	123.3	
∠(Snm-Cmn1-Cmn6)	121.2	121.0	118.8	
<b>MW</b>	<b>121.0</b> (2)	<b>121.1</b> (1)	<b>121</b> (2)	<b>121</b> (1)
∠(Cmn2-Cmn1-Cmn6)	118.0	117.8	117.7	<b>117.8</b> (2)
∠(Cmn1-Cmn2-Cmn3)	121.2	121.1	121.0	
∠(Cmn1-Cmn6-Cmn5)	121.1	121.2	121.3	
<b>MW</b>	<b>121.2</b> (1)	<b>121.2</b> (1)	<b>121.2</b> (1)	<b>121.2</b> (1)
∠(Cmn2-Cmn3-Cmn4)	120.0	119.8	120.3	
∠(Cmn4-Cmn5-Cmn6)	120.2	119.9	120.2	
<b>MW</b>	<b>120.1</b> (1)	<b>119.9</b> (1)	<b>120.3</b> (0)	<b>120.1</b> (2)
∠(Cmn3-Cmn4-Cmn5)	119.7	119.6	119.9	<b>119.7</b> (3) <b>120</b> (1)

**Tab. A.136:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{SnCl}_3$

<i>Bindungslängen</i>				
		<i>m = 1</i>		<b>MW</b>
d(Cm1-Cm2)	1.527	d(Cm2-Cm3)	1.503	<b>1.52</b> (1)
d(Cm3-Cm4)	1.397	d(Cm3-Cm7)	1.389	<b>1.393</b> (4)
d(Cm4-Cm5)	1.369	d(Cm6-Cm7)	1.368	<b>1.369</b> (1) <b>1.381</b> (13)
d(Cm5-Nm)	1.340	d(Nm-Cm6)	1.332	<b>1.336</b> (4)
		<i>m = 2</i>		<b>MW</b>
d(Cm1-Cm2)	1.538	d(Cm2-Cm3)	1.507	<b>1.52</b> (1)
d(Cm3-Cm4)	1.394	d(Cm3-Cm7)	1.397	<b>1.396</b> (2)
d(Cm4-Cm5)	1.375	d(Cm6-Cm7)	1.373	<b>1.374</b> (1) <b>1.385</b> (11)
d(Cm5-Nm)	1.338	d(Nm-Cm6)	1.339	<b>1.339</b> (1)
<i>Bindungswinkel</i>				
		<i>m = 1</i>		<b>MW</b>
∠(Snm-Cm1-Cm2)	115.6	∠(Cm1-Cm2-Cm3)	111.2	<b>113</b> (2)
∠(Cm2-Cm3-Cm4)	121.7	∠(Cm2-Cm3-Cm7)	120.4	<b>121.1</b> (7)
∠(Cm4-Cm5-Nm)	119.6	∠(Nm-Cm6-Cm7)	120.2	<b>119.9</b> (3)
∠(Cm3-Cm4-Cm5)	120.1	∠(Cm3-Cm7-Cm6)	120.0	<b>120.1</b> (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

		$m = 2$	<b>MW</b>	
↔(Snm-Cm1-Cm2)	115.6	↔(Cm1-Cm2-Cm3)	112.3	<b>114</b> (2)
↔(Cm2-Cm3-Cm4)	122.3	↔(Cm2-Cm3-Cm7)	120.2	<b>121</b> (1)
↔(Cm4-Cm5-Nm)	119.9	↔(Nm-Cm6-Cm7)	119.0	<b>119.5</b> (5)
↔(Cm3-Cm4-Cm5)	120.0	↔(Cm3-Cm7-Cm6)	120.9	<b>120.5</b> (5)

---

### A.5. Kokkristallisate mit $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{A}$

#### A.5.b 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumbromid-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ & $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , 5b

s. Kap. A.2.b

#### A.5.c 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid-co-4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$ & $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$ , 5c

s. Kap. A.2.c

#### A.5.m Bis-[4-{2-(Triphenylstannyl)ethyl}pyridiniumbromid]-co-1,3-Diaqua-1,1,3,3-tetrabromido-1,3-diisobutyldistannoxan, 2 $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ & $[\text{iBuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$ , 5m

Die Verbindung entsteht bei der Überschichtung einer Spatelspitze  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  mit  $\text{iBuSnBr}_3$  und weniger Tropfen Ethanol. Nach erneuter Hinzugabe weniger Tropfen Ethanol bilden sich beim langsamen Verdampfen an der Luft einige nadel- bis plättchenförmige, millimetergroße, transparente Kristalle.



**Tab. A.137:** Kristalldaten von 2  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$  &  $[\text{iBuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$

Empirische Formel	$\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{Br}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{Sn}_4$	
M [g/mol]	1815.39	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 7.3437(3) Å	$\alpha = 67.485(2)^\circ$
	b = 20.8946(8) Å	$\beta = 86.352(2)^\circ$
	c = 22.4969(9) Å	$\gamma = 83.389(2)^\circ$
V [Å <sup>3</sup> ]	3167.0(2)	
Z, Z'	2, 1	
d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1.904	
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.388	
F (000)	1752	
Refl <sub>cell</sub>	9862	
$\Theta_{\text{min}} / \Theta_{\text{max}}$	2.28° / 28.01°	

Von denen im triklinen Kristallsystem möglichen Raumgruppen  $P1$  und  $P\bar{1}$  wurde letztere durch das Strukturmotiv bestätigt.

Da die Elementarzelle zwei Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe zwei beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

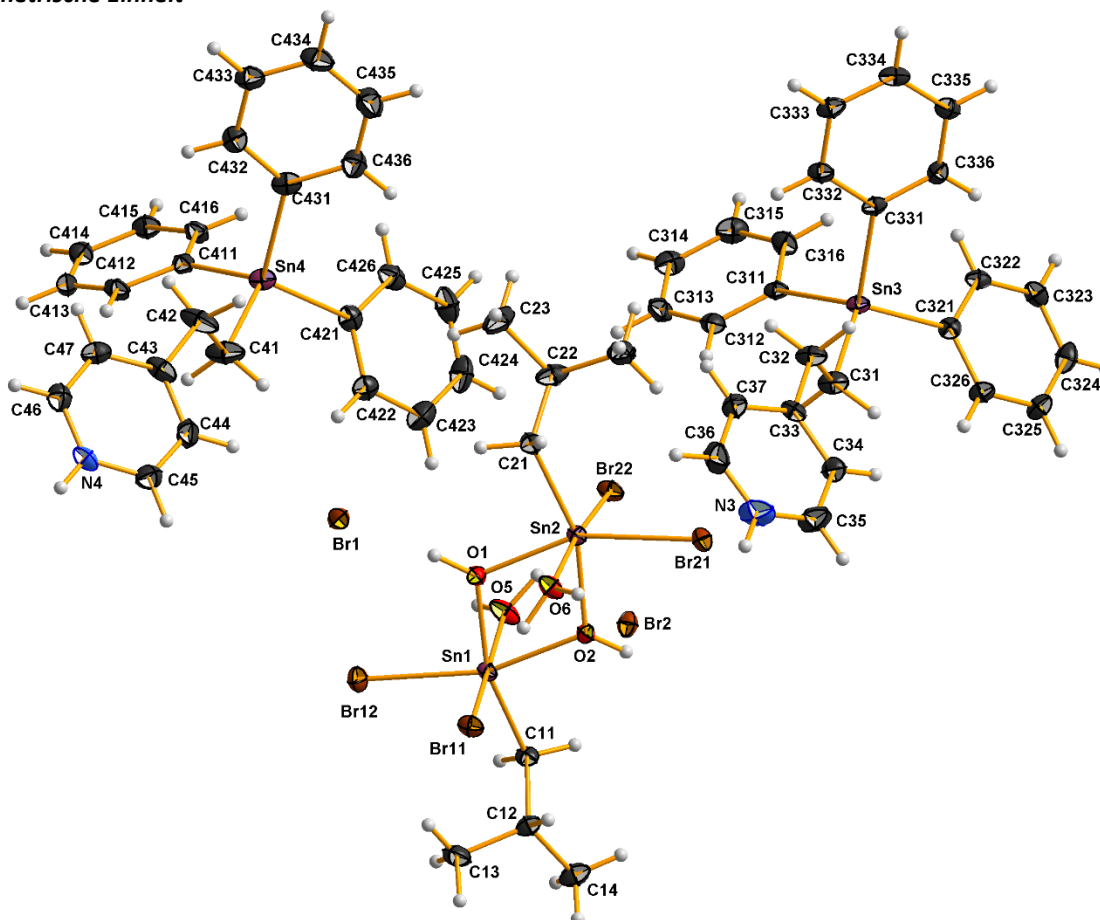
**Tab. A.138:** Messgrößen der Datenreduktion von  $2 [\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$  &  $[\text{tBuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$

Kristallform	Farbloses Plättchen
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	0.453 x 0.188 x 0.076
$\Theta$ -Bereich Datensammlung	2.558° - 28.000°
Messbereich Indizes h / k / l	[-9; 9] / [-27; 27] / [-29; 29]
$v_{\text{mess}}$ [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	10 / 9033 / 25.09
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	312051 / 15305 / 13236
$R_{\text{int}}$ / $R_{\text{sigma}}$	0.0610 / 0.0237
Vollständigkeit	99.9 %
$T_{\text{min/max}}$	0.194 / 0.685

**Tab. A.139:** Daten zur Strukturverfeinerung von  $2 [\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$  &  $[\text{tBuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$

Daten / Restraints / Parameter	15305 / 0 / 685
GoF	1.095
$R_{(I > 2\sigma)}$	0.0276 / 0.0606
$R_{\text{all}}$	0.0352 / 0.0631
p / q	0.0277 / 3.9973
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}}$ [ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ]	1.518 / -0.493

### Asymmetrische Einheit





**Tab. A.140:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung 2  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$  &  $[\text{tBuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	8265 (1)	5441 (1)	2572 (1)	14 (1)
Sn (2)	6922 (1)	4104 (1)	2214 (1)	15 (1)
Br (11)	5181 (1)	6206 (1)	2142 (1)	20 (1)
C (11)	10251 (4)	6145 (2)	2073 (1)	18 (1)
Br (12)	7927 (1)	5614 (1)	3655 (1)	25 (1)
C (12)	9552 (4)	6894 (2)	1685 (1)	20 (1)
C (13)	8849 (5)	7283 (2)	2113 (2)	29 (1)
Br (21)	6965 (1)	4074 (1)	1084 (1)	21 (1)
C (21)	5289 (4)	3308 (2)	2837 (2)	24 (1)
Br (22)	10195 (1)	3418 (1)	2470 (1)	20 (1)
C (22)	6038 (4)	2555 (2)	3026 (2)	27 (1)
C (23)	5028 (5)	2100 (2)	3627 (2)	38 (1)
C (24)	5870 (5)	2304 (2)	2485 (2)	35 (1)
O (1)	6931 (3)	4566 (1)	2935 (1)	18 (1)
O (2)	8165 (3)	5009 (1)	1849 (1)	16 (1)
O (5)	10728 (3)	4667 (1)	2949 (1)	27 (1)
O (6)	4295 (3)	4817 (1)	1927 (1)	22 (1)
Sn (3)	10071 (1)	1406 (1)	1054 (1)	16 (1)
C (311)	11171 (4)	1235 (2)	1967 (1)	18 (1)
C (312)	10589 (4)	1645 (2)	2322 (2)	23 (1)
C (313)	11261 (5)	1491 (2)	2927 (2)	27 (1)
C (314)	12560 (5)	927 (2)	3188 (2)	28 (1)
C (315)	13177 (5)	523 (2)	2841 (2)	29 (1)
C (316)	12480 (4)	669 (2)	2242 (2)	25 (1)
C (321)	12304 (4)	1448 (2)	384 (1)	17 (1)
C (322)	13538 (4)	857 (2)	479 (1)	19 (1)
C (323)	15028 (4)	875 (2)	65 (2)	22 (1)
C (324)	15320 (4)	1483 (2)	-446 (2)	28 (1)
C (325)	14112 (4)	2073 (2)	-554 (2)	24 (1)
C (326)	12619 (4)	2055 (2)	-142 (1)	20 (1)
C (331)	8795 (4)	487 (2)	1193 (1)	18 (1)
C (332)	7411 (4)	270 (2)	1659 (2)	20 (1)
C (333)	6596 (4)	-338 (2)	1758 (2)	23 (1)
C (334)	7153 (4)	-727 (2)	1391 (2)	24 (1)
C (335)	8532 (4)	-523 (2)	933 (2)	23 (1)
C (336)	9341 (4)	78 (2)	832 (1)	19 (1)
C (31)	8182 (4)	2336 (2)	727 (2)	24 (1)
C (32)	6181 (4)	2210 (2)	815 (2)	25 (1)
C (33)	4882 (4)	2863 (2)	591 (2)	19 (1)
C (34)	5142 (4)	3414 (2)	10 (2)	25 (1)
N (3)	2585 (4)	4064 (2)	223 (2)	38 (1)
C (35)	3978 (5)	4006 (2)	-164 (2)	35 (1)
C (36)	2243 (5)	3554 (2)	781 (2)	33 (1)
C (37)	3361 (4)	2946 (2)	970 (2)	24 (1)
Sn (4)	4819 (1)	1830 (1)	5884 (1)	20 (1)
C (14)	11067 (4)	7263 (2)	1227 (2)	28 (1)
C (411)	5998 (4)	1637 (2)	6790 (1)	19 (1)
C (412)	5236 (4)	1987 (2)	7182 (2)	22 (1)
C (413)	6080 (4)	1910 (2)	7744 (2)	24 (1)
C (414)	7681 (4)	1480 (2)	7929 (2)	25 (1)
C (415)	8454 (4)	1123 (2)	7549 (2)	26 (1)
C (416)	7625 (4)	1204 (2)	6986 (2)	22 (1)
C (421)	6970 (4)	2032 (2)	5174 (1)	21 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (422)	7127 (4)	2716 (2)	4756 (2)	24 (1)
C (423)	8545 (5)	2874 (2)	4296 (2)	33 (1)
C (424)	9808 (5)	2347 (2)	4258 (2)	38 (1)
C (425)	9658 (5)	1670 (2)	4667 (2)	35 (1)
C (426)	8257 (4)	1509 (2)	5124 (2)	27 (1)
C (431)	3559 (4)	932 (2)	5942 (2)	21 (1)
C (432)	2459 (4)	586 (2)	6473 (2)	24 (1)
C (433)	1627 (4)	13 (2)	6509 (2)	29 (1)
C (434)	1860 (5)	-228 (2)	6015 (2)	33 (1)
C (435)	2920 (5)	113 (2)	5481 (2)	36 (1)
C (436)	3770 (5)	682 (2)	5450 (2)	29 (1)
C (41)	2835 (4)	2721 (2)	5680 (2)	34 (1)
C (42)	924 (5)	2541 (2)	5832 (2)	36 (1)
C (43)	-432 (4)	3148 (2)	5811 (2)	26 (1)
C (44)	-537 (5)	3784 (2)	5289 (2)	29 (1)
C (45)	-1721 (5)	4325 (2)	5316 (2)	28 (1)
N (4)	-2791 (4)	4245 (1)	5840 (1)	25 (1)
C (46)	-2754 (5)	3638 (2)	6342 (2)	28 (1)
C (47)	-1593 (4)	3090 (2)	6335 (2)	26 (1)
Br (1)	3698 (1)	4281 (1)	4049 (1)	21 (1)
Br (2)	1363 (1)	5343 (1)	760 (1)	21 (1)

Tab. A.141: Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für 2  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$  &  $[\text{tBuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	12 (1)	13 (1)	17 (1)	-6 (1)	0 (1)	-1 (1)
Sn (2)	13 (1)	14 (1)	18 (1)	-7 (1)	1 (1)	-2 (1)
Br (11)	14 (1)	17 (1)	27 (1)	-8 (1)	-1 (1)	1 (1)
C (11)	13 (1)	17 (1)	25 (2)	-9 (1)	3 (1)	-4 (1)
Br (12)	32 (1)	27 (1)	18 (1)	-11 (1)	0 (1)	-6 (1)
C (12)	16 (1)	20 (2)	21 (2)	-4 (1)	0 (1)	-4 (1)
C (13)	29 (2)	18 (2)	40 (2)	-13 (1)	3 (2)	-1 (1)
Br (21)	26 (1)	21 (1)	20 (1)	-11 (1)	-1 (1)	-3 (1)
C (21)	24 (2)	24 (2)	29 (2)	-14 (1)	10 (1)	-12 (1)
Br (22)	15 (1)	17 (1)	29 (1)	-9 (1)	-1 (1)	1 (1)
C (22)	22 (2)	24 (2)	29 (2)	-2 (1)	-6 (1)	-9 (1)
C (23)	49 (2)	40 (2)	23 (2)	-5 (2)	-4 (2)	-26 (2)
C (24)	39 (2)	25 (2)	41 (2)	-13 (2)	16 (2)	-10 (2)
O (1)	18 (1)	17 (1)	20 (1)	-9 (1)	4 (1)	-4 (1)
O (2)	14 (1)	16 (1)	18 (1)	-9 (1)	4 (1)	-4 (1)
O (5)	23 (1)	22 (1)	40 (1)	-17 (1)	-11 (1)	4 (1)
O (6)	18 (1)	21 (1)	30 (1)	-14 (1)	-5 (1)	3 (1)
Sn (3)	13 (1)	14 (1)	19 (1)	-4 (1)	-1 (1)	-1 (1)
C (311)	16 (1)	15 (1)	21 (1)	-5 (1)	1 (1)	-4 (1)
C (312)	24 (2)	16 (1)	29 (2)	-8 (1)	1 (1)	-2 (1)
C (313)	31 (2)	26 (2)	31 (2)	-17 (1)	2 (1)	-9 (1)
C (314)	30 (2)	27 (2)	26 (2)	-7 (1)	-9 (1)	-10 (1)
C (315)	24 (2)	26 (2)	34 (2)	-7 (2)	-9 (1)	1 (1)
C (316)	23 (2)	23 (2)	28 (2)	-10 (1)	-1 (1)	3 (1)
C (321)	13 (1)	19 (1)	19 (1)	-7 (1)	-2 (1)	-4 (1)
C (322)	18 (1)	17 (1)	22 (2)	-6 (1)	-3 (1)	-2 (1)
C (323)	17 (1)	23 (2)	26 (2)	-12 (1)	-4 (1)	3 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C(324)	20(2)	38(2)	24(2)	-12(2)	4(1)	-4(1)
C(325)	24(2)	25(2)	18(2)	-2(1)	0(1)	-3(1)
C(326)	18(1)	19(2)	21(2)	-4(1)	-2(1)	0(1)
C(331)	17(1)	15(1)	18(1)	-2(1)	-5(1)	-1(1)
C(332)	16(1)	17(1)	25(2)	-6(1)	-1(1)	0(1)
C(333)	18(1)	20(2)	27(2)	-3(1)	0(1)	-3(1)
C(334)	24(2)	14(1)	30(2)	-3(1)	-6(1)	-3(1)
C(335)	26(2)	18(2)	25(2)	-9(1)	-5(1)	-2(1)
C(336)	18(1)	20(2)	17(1)	-5(1)	0(1)	-1(1)
C(31)	17(1)	19(2)	33(2)	-5(1)	-1(1)	-2(1)
C(32)	21(2)	16(2)	36(2)	-5(1)	-1(1)	-1(1)
C(33)	16(1)	16(1)	27(2)	-11(1)	-2(1)	0(1)
C(34)	22(2)	23(2)	29(2)	-9(1)	6(1)	0(1)
N(3)	30(2)	24(2)	51(2)	-7(1)	2(1)	11(1)
C(35)	31(2)	26(2)	35(2)	-1(2)	1(2)	5(2)
C(36)	25(2)	38(2)	39(2)	-20(2)	9(2)	0(2)
C(37)	20(2)	27(2)	26(2)	-11(1)	2(1)	-6(1)
Sn(4)	15(1)	17(1)	24(1)	-5(1)	-3(1)	-1(1)
C(14)	22(2)	27(2)	31(2)	-4(1)	2(1)	-8(1)
C(411)	18(1)	17(1)	22(2)	-8(1)	4(1)	-4(1)
C(412)	18(1)	18(2)	32(2)	-10(1)	4(1)	0(1)
C(413)	30(2)	24(2)	22(2)	-13(1)	7(1)	-9(1)
C(414)	28(2)	26(2)	23(2)	-10(1)	0(1)	-8(1)
C(415)	25(2)	22(2)	28(2)	-6(1)	-4(1)	2(1)
C(416)	22(2)	17(1)	26(2)	-9(1)	1(1)	2(1)
C(421)	17(1)	25(2)	22(2)	-10(1)	-6(1)	0(1)
C(422)	23(2)	25(2)	23(2)	-7(1)	-4(1)	1(1)
C(423)	34(2)	34(2)	26(2)	-5(2)	3(1)	-7(2)
C(424)	30(2)	54(2)	30(2)	-19(2)	7(2)	-6(2)
C(425)	28(2)	48(2)	37(2)	-27(2)	-4(2)	7(2)
C(426)	28(2)	25(2)	30(2)	-12(1)	-8(1)	-1(1)
C(431)	14(1)	19(2)	28(2)	-4(1)	-6(1)	0(1)
C(432)	18(1)	26(2)	26(2)	-11(1)	-1(1)	-1(1)
C(433)	25(2)	23(2)	35(2)	-7(1)	3(1)	-4(1)
C(434)	28(2)	25(2)	47(2)	-15(2)	1(2)	-7(1)
C(435)	36(2)	38(2)	41(2)	-23(2)	2(2)	-8(2)
C(436)	27(2)	31(2)	27(2)	-11(1)	2(1)	-4(1)
C(41)	20(2)	21(2)	53(2)	-5(2)	-3(2)	0(1)
C(42)	22(2)	24(2)	70(3)	-26(2)	1(2)	-1(1)
C(43)	14(1)	24(2)	46(2)	-21(2)	1(1)	-2(1)
C(44)	30(2)	36(2)	28(2)	-18(2)	11(1)	-10(2)
C(45)	32(2)	25(2)	26(2)	-6(1)	-2(1)	-4(1)
N(4)	24(1)	21(1)	32(2)	-14(1)	-2(1)	4(1)
C(46)	27(2)	32(2)	26(2)	-12(1)	2(1)	-4(1)
C(47)	25(2)	21(2)	29(2)	-5(1)	-2(1)	-5(1)
Br(1)	22(1)	19(1)	21(1)	-6(1)	3(1)	2(1)
Br(2)	18(1)	26(1)	20(1)	-9(1)	3(1)	-3(1)

Tab. A.142: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung 2 [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Br & [<sup>1</sup>BuSnBr<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn(1)-O(1)	2.035(2)	O(1)-Sn(1)-C(11)	161.12(9)
Sn(1)-C(11)	2.138(3)	O(1)-Sn(1)-O(2)	70.40(7)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

Sn (1) -O (2)	2.150 (2)	C (11) -Sn (1) -O (2)	95.55 (9)
Sn (1) -O (5)	2.254 (2)	O (1) -Sn (1) -O (5)	82.16 (8)
Sn (1) -Br (12)	2.5893 (4)	C (11) -Sn (1) -O (5)	84.5 (1)
Sn (1) -Br (11)	2.6235 (3)	O (2) -Sn (1) -O (5)	86.46 (8)
Sn (2) -O (2)	2.050 (2)	O (1) -Sn (1) -Br (12)	91.89 (6)
Sn (2) -C (21)	2.151 (3)	C (11) -Sn (1) -Br (12)	101.37 (8)
Sn (2) -O (1)	2.185 (2)	O (2) -Sn (1) -Br (12)	162.22 (5)
Sn (2) -O (6)	2.263 (2)	O (5) -Sn (1) -Br (12)	89.73 (6)
Sn (2) -Br (21)	2.5637 (4)	O (1) -Sn (1) -Br (11)	90.84 (6)
Sn (2) -Br (22)	2.6291 (3)	C (11) -Sn (1) -Br (11)	101.74 (8)
		O (2) -Sn (1) -Br (11)	88.99 (5)
		O (5) -Sn (1) -Br (11)	172.61 (6)
		Br (12) -Sn (1) -Br (11)	92.86 (1)
		O (2) -Sn (2) -C (21)	160.0 (1)
		O (2) -Sn (2) -O (1)	69.43 (7)
		C (21) -Sn (2) -O (1)	91.3 (1)
		O (2) -Sn (2) -O (6)	84.41 (8)
		C (21) -Sn (2) -O (6)	87.8 (1)
		O (1) -Sn (2) -O (6)	82.37 (7)
		O (2) -Sn (2) -Br (21)	89.74 (5)
		C (21) -Sn (2) -Br (21)	108.14 (9)
		O (1) -Sn (2) -Br (21)	157.07 (5)
		O (6) -Sn (2) -Br (21)	86.26 (5)
		O (2) -Sn (2) -Br (22)	88.32 (5)
		C (21) -Sn (2) -Br (22)	99.35 (9)
		O (1) -Sn (2) -Br (22)	95.91 (5)
		O (6) -Sn (2) -Br (22)	172.67 (6)
		Br (21) -Sn (2) -Br (22)	92.84 (1)
		Sn (1) -O (1) -Sn (2)	109.64 (9)
		Sn (2) -O (2) -Sn (1)	110.46 (9)
C (11) -C (12)	1.516 (4)	C (12) -C (11) -Sn (1)	117.5 (2)
C (12) -C (13)	1.516 (4)	C (11) -C (12) -C (13)	111.9 (3)
C (12) -C (14)	1.529 (4)	C (11) -C (12) -C (14)	109.9 (2)
C (21) -C (22)	1.508 (4)	C (13) -C (12) -C (14)	110.6 (3)
C (22) -C (24)	1.516 (5)	C (22) -C (21) -Sn (2)	118.8 (2)
C (22) -C (23)	1.527 (4)	C (21) -C (22) -C (24)	111.3 (3)
		C (21) -C (22) -C (23)	110.3 (3)
		C (24) -C (22) -C (23)	109.6 (3)
Sn (3) -C (331)	2.140 (3)	C (331) -Sn (3) -C (321)	106.6 (1)
Sn (3) -C (321)	2.141 (3)	C (331) -Sn (3) -C (311)	105.6 (1)
Sn (3) -C (311)	2.141 (3)	C (321) -Sn (3) -C (311)	108.5 (1)
Sn (3) -C (31)	2.159 (3)	C (331) -Sn (3) -C (31)	112.6 (1)
		C (321) -Sn (3) -C (31)	112.0 (1)
		C (311) -Sn (3) -C (31)	111.2 (1)
C (311) -C (312)	1.396 (4)	C (312) -C (311) -C (316)	117.5 (3)
C (311) -C (316)	1.400 (4)	C (313) -C (312) -C (311)	121.2 (3)
C (312) -C (313)	1.382 (5)	C (312) -C (313) -C (314)	120.2 (3)
C (313) -C (314)	1.387 (5)	C (315) -C (314) -C (313)	119.6 (3)
C (314) -C (315)	1.379 (5)	C (314) -C (315) -C (316)	120.2 (3)
C (315) -C (316)	1.381 (5)	C (315) -C (316) -C (311)	121.3 (3)
		C (312) -C (311) -Sn (3)	123.2 (2)
		C (316) -C (311) -Sn (3)	119.2 (2)
C (321) -C (326)	1.395 (4)	C (326) -C (321) -C (322)	117.9 (3)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (321) -C (322)	1.400 (4)	C (323) -C (322) -C (321)	120.9 (3)
C (322) -C (323)	1.386 (4)	C (324) -C (323) -C (322)	120.0 (3)
C (323) -C (324)	1.376 (5)	C (323) -C (324) -C (325)	120.1 (3)
C (324) -C (325)	1.383 (5)	C (324) -C (325) -C (326)	120.0 (3)
C (325) -C (326)	1.383 (4)	C (325) -C (326) -C (321)	121.1 (3)
		C (326) -C (321) -Sn (3)	122.4 (2)
		C (322) -C (321) -Sn (3)	119.7 (2)
C (331) -C (332)	1.395 (4)	C (332) -C (331) -C (336)	118.0 (3)
C (331) -C (336)	1.400 (4)	C (331) -C (332) -C (333)	120.6 (3)
C (332) -C (333)	1.400 (4)	C (334) -C (333) -C (332)	120.1 (3)
C (333) -C (334)	1.380 (4)	C (335) -C (334) -C (333)	120.0 (3)
C (334) -C (335)	1.378 (4)	C (334) -C (335) -C (336)	120.2 (3)
C (335) -C (336)	1.385 (4)	C (335) -C (336) -C (331)	121.2 (3)
		C (332) -C (331) -Sn (3)	120.5 (2)
		C (336) -C (331) -Sn (3)	121.5 (2)
C (31) -C (32)	1.511 (4)	C (33) -C (32) -C (31)	114.2 (3)
C (32) -C (33)	1.504 (4)	C (34) -C (33) -C (37)	117.0 (3)
C (33) -C (34)	1.392 (4)	C (34) -C (33) -C (32)	122.3 (3)
C (33) -C (37)	1.397 (4)	C (37) -C (33) -C (32)	120.7 (3)
C (34) -C (35)	1.357 (5)	C (35) -C (34) -C (33)	120.5 (3)
N (3) -C (35)	1.326 (5)	C (35) -N (3) -C (36)	122.6 (3)
N (3) -C (36)	1.332 (5)	N (3) -C (35) -C (34)	120.0 (3)
C (36) -C (37)	1.364 (5)	N (3) -C (36) -C (37)	119.4 (3)
		C (36) -C (37) -C (33)	120.5 (3)
		C (32) -C (31) -Sn (3)	114.8 (2)
Sn (4) -C (421)	2.130 (3)	C (421) -Sn (4) -C (411)	107.8 (1)
Sn (4) -C (411)	2.141 (3)	C (421) -Sn (4) -C (431)	110.2 (1)
Sn (4) -C (431)	2.142 (3)	C (411) -Sn (4) -C (431)	109.4 (1)
Sn (4) -C (41)	2.146 (3)	C (421) -Sn (4) -C (41)	110.8 (1)
		C (411) -Sn (4) -C (41)	107.5 (1)
		C (431) -Sn (4) -C (41)	111.0 (1)
C (411) -C (416)	1.398 (4)	C (416) -C (411) -C (412)	117.8 (3)
C (411) -C (412)	1.400 (4)	C (413) -C (412) -C (411)	121.0 (3)
C (412) -C (413)	1.389 (4)	C (414) -C (413) -C (412)	120.2 (3)
C (413) -C (414)	1.377 (5)	C (413) -C (414) -C (415)	119.7 (3)
C (414) -C (415)	1.390 (4)	C (416) -C (415) -C (414)	120.2 (3)
C (415) -C (416)	1.385 (4)	C (415) -C (416) -C (411)	121.0 (3)
		C (416) -C (411) -Sn (4)	121.3 (2)
		C (412) -C (411) -Sn (4)	120.6 (2)
C (421) -C (422)	1.391 (4)	C (422) -C (421) -C (426)	118.6 (3)
C (421) -C (426)	1.396 (4)	C (421) -C (422) -C (423)	120.6 (3)
C (422) -C (423)	1.394 (5)	C (424) -C (423) -C (422)	119.7 (3)
C (423) -C (424)	1.380 (5)	C (425) -C (424) -C (423)	120.2 (3)
C (424) -C (425)	1.375 (6)	C (424) -C (425) -C (426)	120.5 (3)
C (425) -C (426)	1.382 (5)	C (425) -C (426) -C (421)	120.4 (3)
		C (422) -C (421) -Sn (4)	118.7 (2)
		C (426) -C (421) -Sn (4)	122.6 (2)
C (431) -C (436)	1.388 (5)	C (436) -C (431) -C (432)	117.7 (3)
C (431) -C (432)	1.397 (4)	C (433) -C (432) -C (431)	121.2 (3)
C (432) -C (433)	1.379 (4)	C (432) -C (433) -C (434)	120.2 (3)
C (433) -C (434)	1.379 (5)	C (433) -C (434) -C (435)	119.6 (3)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (434)–C (435)	1.382 (5)	C (436)–C (435)–C (434)	120.0 (3)
C (435)–C (436)	1.382 (5)	C (435)–C (436)–C (431)	121.3 (3)
		C (436)–C (431)–Sn (4)	121.4 (2)
		C (432)–C (431)–Sn (4)	120.9 (2)
C (41)–C (42)	1.480 (5)	C (41)–C (42)–C (43)	113.8 (3)
C (42)–C (43)	1.507 (4)	C (47)–C (43)–C (44)	117.6 (3)
C (43)–C (47)	1.385 (5)	C (47)–C (43)–C (42)	119.6 (3)
C (43)–C (44)	1.394 (5)	C (44)–C (43)–C (42)	122.8 (3)
C (44)–C (45)	1.363 (5)	C (45)–C (44)–C (43)	119.8 (3)
C (45)–N (4)	1.340 (4)	N (4)–C (45)–C (44)	120.2 (3)
N (4)–C (46)	1.335 (4)	C (46)–N (4)–C (45)	121.6 (3)
C (46)–C (47)	1.352 (5)	N (4)–C (46)–C (47)	120.0 (3)
		C (46)–C (47)–C (43)	120.8 (3)
		C (42)–C (41)–Sn (4)	113.6 (2)

**Tab. A.143:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung  $2 [\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$  &  $[\text{iBuSnBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$

Bindungslängen							MW
	<i>m</i> = 3			<i>m</i> = 4			
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	
d(Cmn1-Cmn2)	1.396	1.400	1.395	1.400	1.391	1.397	
d(Cmn1-Cmn6)	1.400	1.395	1.400	1.398	1.396	1.388	
<b>MW</b>	<b>1.398</b>	<b>1.398</b> (2)	<b>1.398</b> (2)	<b>1.399</b>	<b>1.394</b> (2)	<b>1.393</b> (5)	<b>1.396</b> (4)
			<b>1.398</b> (2)			<b>1.395</b> (4)	
d(Cmn2-Cmn3)	1.382	1.386	1.400	1.389	1.394	1.379	
d(Cmn5-Cmn6)	1.381	1.383	1.385	1.385	1.382	1.382	
<b>MW</b>	<b>1.382</b>	<b>1.385</b> (1)	<b>1.393</b> (7)	<b>1.387</b>	<b>1.388</b> (6)	<b>1.381</b> (1)	<b>1.386</b> (6)
			<b>1.386</b> (6)			<b>1.385</b> (5)	
d(Cmn3-Cmn4)	1.387	1.376	1.380	1.377	1.380	1.379	
d(Cmn4-Cmn5)	1.379	1.383	1.378	1.390	1.375	1.382	
<b>MW</b>	<b>1.383</b>	<b>1.380</b> (4)	<b>1.379</b> (1)	<b>1.384</b>	<b>1.378</b> (2)	<b>1.381</b> (1)	<b>1.381</b> (5)
			<b>1.381</b> (4)				<b>1.381</b> (4)
d(Snm-Cmn1)	2.140	2.141	2.141	2.130	2.141	2.138	
			<b>2.141</b> (1)			<b>2.138</b> (5)	<b>2.139</b> (4)
Bindungswinkel							
	<i>m</i> = 3			<i>m</i> = 4			
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	
∠(Snm-Cmn1-Cmn2)	121.2	120.9	120.6	121.0	120.6	121.2	
∠(Snm-Cmn1-Cmn6)	121.3	121.1	121.1	121.0	120.5	121.3	
<b>MW</b>	<b>121.3</b> (1)	<b>121.0</b> (1)	<b>120.9</b> (3)	<b>121.0</b> (1)	<b>120.5</b> (1)	<b>121.3</b> (1)	<b>120.9</b> (3)
			<b>121.1</b> (2)			<b>120.9</b> (3)	<b>120.9</b> (3)
∠(Cmn2-Cmn1-Cmn6)	117.5	117.9	118.0	117.8	118.6	117.7	
			<b>117.8</b> (2)			<b>118.0</b> (3)	<b>117.9</b> (3)
∠(Cmn1-Cmn2-Cmn3)	121.2	120.9	120.6	121.0	120.6	121.2	
∠(Cmn1-Cmn6-Cmn5)	121.3	121.1	121.1	121.0	120.5	121.3	
<b>MW</b>	<b>121.3</b> (1)	<b>121.0</b> (1)	<b>120.9</b> (3)	<b>121.0</b> (1)	<b>120.5</b> (1)	<b>121.3</b> (1)	<b>120.9</b> (3)
			<b>121.1</b> (2)			<b>120.9</b> (3)	<b>120.9</b> (3)

Fortsetzung...

Fortsetzung...							
∠(Cmn2-Cmn3-Cmn4)	120.2	120.0	120.1	120.2	119.7	120.2	
∠(Cmn4-Cmn5-Cmn6)	120.2	120.0	120.2	120.2	120.1	120.1	
<b>MW</b>	<b>120.2</b> (1)	<b>120.0</b> (1)	<b>120.2</b> (1)	<b>120.2</b> (1)	<b>120.1</b>	<b>120.1</b> (1)	
			<b>120.1</b> (1)			<b>120.1</b> (2)	<b>120.1</b> (2)
∠(Cmn3-Cmn4-Cmn5)	119.6	120.1	120.0	119.7	120.2	119.6	
<b>MW</b>			<b>119.9</b> (2)			<b>119.8</b> (3)	<b>119.9</b> (2)

**Tab. A.144:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung 2 [Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Br & [iBuSnBr<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>

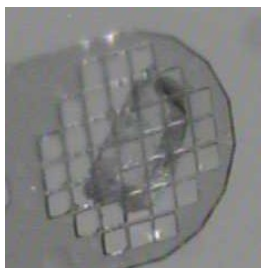
<i>Bindungslängen</i>			
	<i>m = 3</i>	<i>m = 4</i>	<b>MW</b>
d(Cm1-Cm2)	1.511	1.480	
d(Cm2-Cm3)	1.504	1.507	
<b>MW</b>	<b>1.508</b> (3)	<b>1.49</b> (1)	<b>1.50</b> (1)
d(Cm3-Cm4)	1.392	1.394	
d(Cm3-Cm7)	1.397	1.352	
<b>MW</b>	<b>1.395</b> (3)	<b>1.37</b> (2)	<b>1.384</b> (2)
d(Cm4-Cm5)	1.357	1.363	
d(Cm6-Cm7)	1.364	1.352	
<b>MW</b>	<b>1.361</b> (4)	<b>1.358</b> (5)	<b>1.359</b> (5) <b>1.38</b> (1)
d(Cm5-Nm1)	1.326	1.340	
d(Nm1-Cm6)	1.332	1.335	
<b>MW</b>	<b>1.329</b> (3)	<b>1.338</b> (3)	<b>1.333</b> (5)
<i>Bindungswinkel</i>			
	<i>m = 3</i>	<i>m = 4</i>	<b>MW</b>
∠(Snm-Cm1-Cm2)	114.8	113.6	
∠(Cm1-Cm2-Cm3)	114.2	113.8	
<b>MW</b>	<b>114.5</b> (3)	<b>113.7</b> (1)	<b>114.1</b> (5)
∠(Cm2-Cm3-Cm4)	122.3	122.8	
∠(Cm2-Cm3-Cm7)	120.7	119.6	
<b>MW</b>	<b>121.5</b> (8)	<b>121</b> (2)	<b>121</b> (1)
∠(Cm3-Cm4-Cm5)	120.5	119.8	
∠(Cm3-Cm7-Cm6)	120.5	120.8	
<b>MW</b>	<b>120.5</b> (1)	<b>120.3</b> (5)	<b>120.4</b> (4)
∠(Cm4-Cm5-Nm1)	120.0	120.2	
∠(Nm1-Cm6-Cm7)	119.4	120.0	
<b>MW</b>	<b>119.7</b> (3)	<b>120.1</b> (1)	<b>119.9</b> (3)

## A.6. Abbau- und Umlagerungsprodukte von $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$

### A.6.1 mit einer Halogenersetzung

#### A.6.1.a 4-[2-(Chlordiphenylstanny)ethyl]pyridiniumchlorid, $[\text{CIPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl}$ , **61a**

Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von 0.025 ml (= 0.30 mmol) konzentrierter Salzsäure in 10 ml Aceton mit 0.067 g (= 0.15 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  in 7.5 ml Aceton bei ca. 0 °C durch Kühlung im Eisbad. Beim langsamen Verdampfen an der Luft entstehen rautenförmige Plättchen.



**Tab. A.145:** Kristalldaten von  $[\text{CIPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl}$

Empirische Formel	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NSn}$	
M [g/mol]	450.94	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr. 14)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 8.9288(4) Å b = 16.9926(7) Å c = 11.8711(5) Å	$\beta = 93.588(2)^\circ$
V [Å <sup>3</sup> ]	1797.6(1)	
Z, Z'	4, 1	
$d_{\text{calc}}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1.666	
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.717	
F (000)	896	
Refl <sub>cell</sub>	9663	
$\Theta_{\text{min}} / \Theta_{\text{max}}$	2.40° / 28.26°	

$h0l$  ist nur vorhanden für  $h+l = 2n$ ,  $0k0$  nur für  $k = 2n$ , was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{n}$  führt.

Da die Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe vier beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

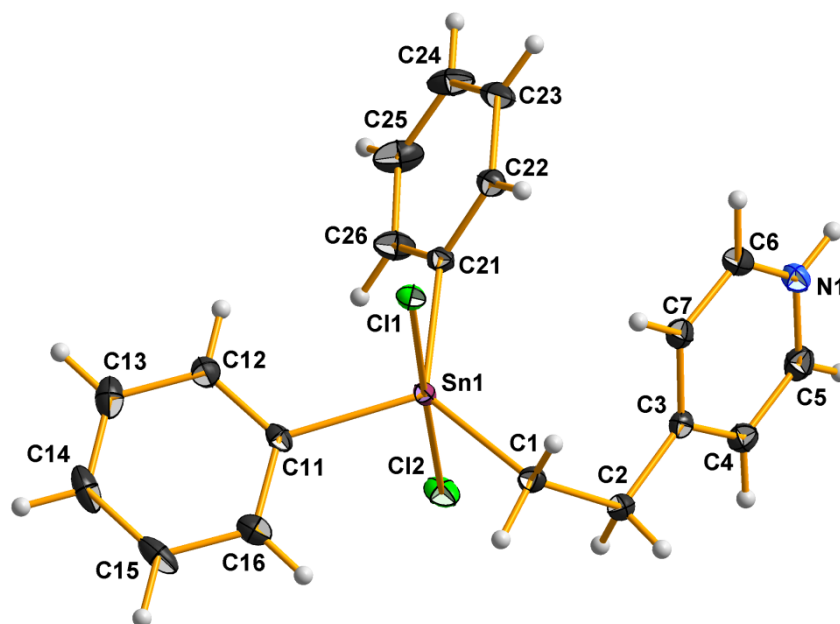
**Tab. A.146:** Messgrößen der Datenreduktion von  $[\text{CIPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl}$

Kristallform	Farbloser Block
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.296 x 0.241 x 0.192
$\Theta$ -Bereich Datensammlung	2.581° - 28.000°
Messbereich Indizes h / k / l	[-11; 11] / [-22; 22] / [-15; 15]
$v_{\text{mess}}$ [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	3 / 8814 / 7.35
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	173305 / 4342 / 4189
$R_{\text{int}} / R_{\text{sigma}}$	0.0324 / 0.0078
Vollständigkeit	99.9 %
$\tau_{\text{min/max}}$	0.630 / 0.734



**Tab. A.147:** Daten zur Strukturverfeinerung von  $[\text{ClPh}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl}$ 

Daten / Restraints / Parameter	4342 / 0 / 210
Goof	1.086
$R(I > 2\sigma)$	0.0136 / 0.0339
$R_{\text{all}}$	0.0145 / 0.0342
p / q	0.0144 / 1.0594
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0.383 / -0.203

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.148:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[\text{ClPh}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl}$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	5364 (1)	3073 (1)	8005 (1)	12 (1)
Cl (1)	6887 (1)	4032 (1)	9400 (1)	15 (1)
Cl (2)	3904 (1)	2106 (1)	6706 (1)	22 (1)
C (1)	6103 (2)	2143 (1)	9146 (1)	18 (1)
C (2)	6586 (2)	1371 (1)	8618 (1)	20 (1)
C (3)	7905 (1)	1429 (1)	7890 (1)	16 (1)
C (4)	8118 (2)	848 (1)	7086 (1)	19 (1)
C (5)	9322 (2)	885 (1)	6422 (1)	21 (1)
N (1)	10310 (1)	1477 (1)	6560 (1)	21 (1)
C (6)	10161 (2)	2049 (1)	7323 (1)	21 (1)
C (7)	8959 (2)	2039 (1)	7996 (1)	19 (1)
C (11)	3353 (1)	3673 (1)	8370 (1)	15 (1)
C (12)	3057 (2)	4413 (1)	7900 (1)	20 (1)
C (13)	1774 (2)	4830 (1)	8146 (1)	25 (1)
C (14)	775 (2)	4507 (1)	8861 (1)	26 (1)
C (15)	1049 (2)	3774 (1)	9337 (1)	26 (1)
C (16)	2336 (2)	3357 (1)	9094 (1)	21 (1)
C (21)	6486 (1)	3585 (1)	6636 (1)	15 (1)
C (22)	7990 (2)	3819 (1)	6762 (1)	18 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (23)	8680 (2)	4178 (1)	5880 (1)	23 (1)
C (24)	7869 (2)	4333 (1)	4872 (1)	28 (1)
C (25)	6370 (2)	4123 (1)	4744 (1)	31 (1)
C (26)	5686 (2)	3741 (1)	5616 (1)	24 (1)

**Tab. A.149:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[\text{ClPh}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	10 (1)	13 (1)	14 (1)	0 (1)	3 (1)	0 (1)
Cl (1)	15 (1)	16 (1)	15 (1)	-1 (1)	1 (1)	-2 (1)
Cl (2)	18 (1)	23 (1)	24 (1)	-9 (1)	2 (1)	-6 (1)
C (1)	21 (1)	16 (1)	18 (1)	2 (1)	7 (1)	2 (1)
C (2)	18 (1)	14 (1)	27 (1)	1 (1)	7 (1)	0 (1)
C (3)	14 (1)	15 (1)	18 (1)	3 (1)	1 (1)	2 (1)
C (4)	20 (1)	16 (1)	23 (1)	-2 (1)	1 (1)	-1 (1)
C (5)	26 (1)	19 (1)	20 (1)	-2 (1)	3 (1)	3 (1)
N (1)	18 (1)	22 (1)	22 (1)	3 (1)	7 (1)	3 (1)
C (6)	17 (1)	20 (1)	28 (1)	0 (1)	2 (1)	-2 (1)
C (7)	18 (1)	17 (1)	22 (1)	-2 (1)	3 (1)	1 (1)
C (11)	11 (1)	18 (1)	15 (1)	-4 (1)	0 (1)	-1 (1)
C (12)	17 (1)	21 (1)	22 (1)	-2 (1)	1 (1)	1 (1)
C (13)	22 (1)	24 (1)	27 (1)	-6 (1)	-4 (1)	7 (1)
C (14)	14 (1)	40 (1)	24 (1)	-16 (1)	-3 (1)	7 (1)
C (15)	14 (1)	43 (1)	21 (1)	-9 (1)	5 (1)	-4 (1)
C (16)	17 (1)	25 (1)	19 (1)	-1 (1)	3 (1)	-3 (1)
C (21)	16 (1)	14 (1)	15 (1)	-1 (1)	5 (1)	-1 (1)
C (22)	17 (1)	19 (1)	19 (1)	-1 (1)	3 (1)	-2 (1)
C (23)	21 (1)	22 (1)	28 (1)	-3 (1)	9 (1)	-6 (1)
C (24)	40 (1)	26 (1)	20 (1)	-1 (1)	11 (1)	-13 (1)
C (25)	41 (1)	34 (1)	16 (1)	4 (1)	-3 (1)	-13 (1)
C (26)	23 (1)	29 (1)	20 (1)	2 (1)	-1 (1)	-9 (1)

**Tab. A.150:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für die Verbindung  $[\text{ClPh}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl}$ 

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn (1) - C (11)	2.132 (1)	C (11) - Sn (1) - C (21)	113.52 (5)
Sn (1) - C (21)	2.146 (1)	C (11) - Sn (1) - C (1)	116.80 (5)
Sn (1) - C (1)	2.158 (1)	C (21) - Sn (1) - C (1)	129.29 (5)
Sn (1) - Cl (2)	2.5549 (3)	C (11) - Sn (1) - Cl (2)	91.49 (3)
Sn (1) - Cl (1)	2.6386 (3)	C (21) - Sn (1) - Cl (2)	92.77 (3)
		C (1) - Sn (1) - Cl (2)	91.84 (4)
		C (11) - Sn (1) - Cl (1)	89.14 (3)
		C (21) - Sn (1) - Cl (1)	88.73 (3)
		C (1) - Sn (1) - Cl (1)	86.17 (4)
		Cl (2) - Sn (1) - Cl (1)	177.98 (1)
C (1) - C (2)	1.527 (2)	C (3) - C (2) - C (1)	115.5 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (2) -C (3)	1.507 (2)	C (4) -C (3) -C (7)	117.8 (1)
C (3) -C (4)	1.394 (2)	C (4) -C (3) -C (2)	119.5 (1)
C (3) -C (7)	1.400 (2)	C (7) -C (3) -C (2)	122.8 (1)
C (4) -C (5)	1.374 (2)	C (5) -C (4) -C (3)	120.4 (1)
C (5) -N (1)	1.341 (2)	N (1) -C (5) -C (4)	119.8 (1)
N (1) -C (6)	1.340 (2)	C (6) -N (1) -C (5)	122.3 (1)
C (6) -C (7)	1.378 (2)	N (1) -C (6) -C (7)	119.7 (1)
		C (6) -C (7) -C (3)	120.0 (1)
		C (2) -C (1) -Sn (1)	117.05 (9)
C (11) -C (12)	1.394 (2)	C (12) -C (11) -C (16)	118.6 (1)
C (11) -C (16)	1.396 (2)	C (13) -C (12) -C (11)	120.8 (1)
C (12) -C (13)	1.394 (2)	C (14) -C (13) -C (12)	119.8 (1)
C (13) -C (14)	1.382 (2)	C (13) -C (14) -C (15)	120.3 (1)
C (14) -C (15)	1.383 (2)	C (14) -C (15) -C (16)	120.0 (1)
C (15) -C (16)	1.395 (2)	C (15) -C (16) -C (11)	120.5 (1)
		C (12) -C (11) -Sn (1)	119.36 (9)
		C (16) -C (11) -Sn (1)	122.0 (1)
C (21) -C (26)	1.393 (2)	C (26) -C (21) -C (22)	118.4 (1)
C (21) -C (22)	1.400 (2)	C (23) -C (22) -C (21)	120.9 (1)
C (22) -C (23)	1.388 (2)	C (24) -C (23) -C (22)	120.1 (1)
C (23) -C (24)	1.385 (2)	C (25) -C (24) -C (23)	119.7 (1)
C (24) -C (25)	1.384 (2)	C (24) -C (25) -C (26)	120.3 (1)
C (25) -C (26)	1.394 (2)	C (21) -C (26) -C (25)	120.6 (1)
		C (26) -C (21) -Sn (1)	119.84 (9)
		C (22) -C (21) -Sn (1)	121.66 (9)

**Tab. A.151:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung [ClPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Cl

Bindungslängen	MW	
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2
d(Cn1-Cn2)	1.394	1.400
d(Cn1-Cn6)	1.396	1.393
<b>MW</b>	<b>1.395 (1)</b>	<b>1.397 (3)</b>
d(Cn2-Cn3)	1.394	1.388
d(Cn5-Cn6)	1.395	1.394
<b>MW</b>	<b>1.395 (1)</b>	<b>1.391 (3)</b>
d(Cn3-Cn4)	1.382	1.385
d(Cn4-Cn5)	1.383	1.384
<b>MW</b>	<b>1.383 (1)</b>	<b>1.385 (1)</b>
		<b>1.384 (1)</b>
		<b>1.389 (6)</b>
d(Sn-Cn1)	2.132	2.146
		<b>2.139 (7)</b>
Bindungswinkel		
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2
∠(Sn1-Cn1-Cn2)	119.4	121.7
∠(Sn1-Cn1-Cn6)	122.0	119.8
<b>MW</b>	<b>121 (1)</b>	<b>121 (1)</b>
		<b>121 (1)</b>
∠(Cn2-Cn1-Cn6)	118.6	117.4
		<b>118.5 (1)</b>

Fortsetzung folgt...

---

Fortsetzung...

∠(Cn1-Cn2-Cn3)	120.8	120.9	
∠(Cn1-Cn6-Cn5)	120.5	120.6	
<b>MW</b>	<b>120.7 (1)</b>	<b>120.8 (2)</b>	<b>120.7 (2)</b>
∠(Cn2-Cn3-Cn4)	119.8	120.1	
∠(Cn4-Cn5-Cn6)	120.0	120.3	
<b>MW</b>	<b>119.9 (1)</b>	<b>120.2 (1)</b>	<b>120.1 (2)</b>
∠(Cn3-Cn4-Cn5)	120.3	119.7	<b>120.0 (3)</b>

---

**Tab. A.152:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung [ClPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Cl

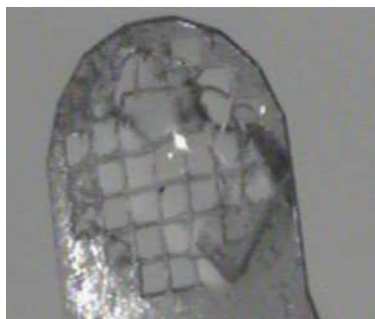
---

<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
d(C1-C2)	1.527	d(C2-C3)	1.507	<b>1.52 (1)</b>
d(C3-C4)	1.394	d(C3-C7)	1.400	<b>1.397 (3)</b>
d(C4-C5)	1.374	d(C6-C7)	1.378	<b>1.376 (2)</b>
				<b>1.39 (1)</b>
d(C5-N1)	1.341	d(N1-C6)	1.340	<b>1.341 (1)</b>
<i>Bindungswinkel</i>				<b>MW</b>
∠(Sn1-C1-C2)	117.1	∠(C1-C2-C3)	115.5	<b>116.3 (8)</b>
∠(C2-C3-C4)	119.5	∠(C2-C3-C7)	122.8	<b>121 (2)</b>
∠(C4-C5-N1)	119.8	∠(N1-C6-C7)	119.7	<b>119.7 (1)</b>
∠(C3-C4-C5)	120.4	∠(C3-C7-C6)	120.0	<b>120.2 (2)</b>

---

**A.6.1.b 4-[2-(Bromdiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumbromid, [BrPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Br, 61b**

Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von 0.034 ml (= 0.30 mmol) konzentrierter Bromwasserstoffsäure in 10 ml Aceton mit 0.067 g (= 0.15 mmol) Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py in 7.5 ml Aceton bei ca. 0 °C durch Kühlung im Eisbad. Beim langsamen Verdampfen an der Luft kristallisiert die Verbindung in Form von großen, farblosen, meistens verzwilligten Blöcken aus.

**Tab. A.153:** Kristalldaten von [BrPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Br

Empirische Formel	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> Br <sub>2</sub> NSn	
M [g/mol]	539.86	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 9.3621(4) Å	$\alpha$ = 100.589(2)°
	b = 9.4233(4) Å	$\beta$ = 100.367(2)°
	c = 12.1677(5) Å	$\gamma$ = 113.444(2)°
V [Å <sup>3</sup> ]	929.17(7)	
Z, Z'	2, 1	
d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1.930	
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.674	
F (000)	520	
Refl <sub>cell</sub>	9956	
$\Theta_{\min}$ / $\Theta_{\max}$	2.46° / 28.29°	

Von denen im triklinen Kristallsystem möglichen Raumgruppen P1 und P $\bar{1}$  wurde letztere durch das Strukturmotiv bestätigt.

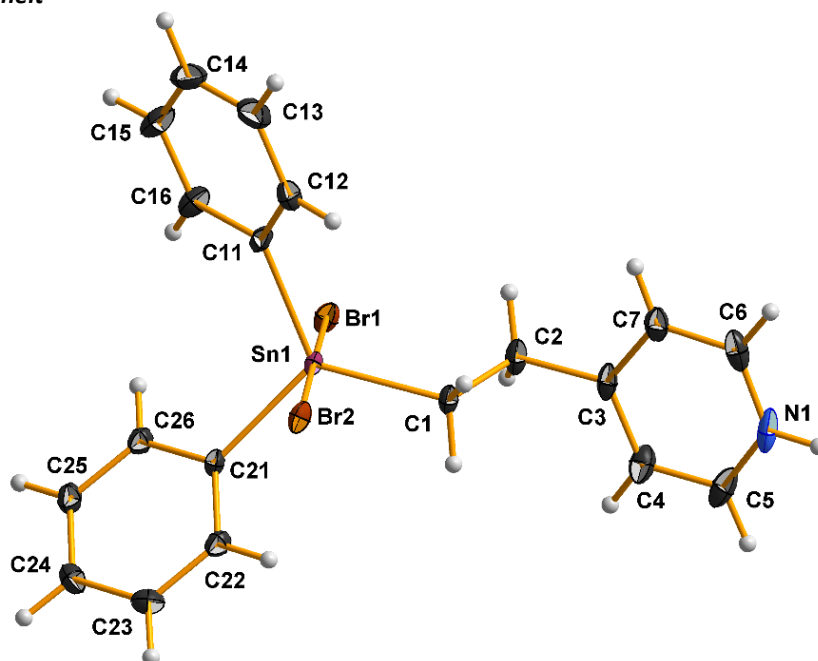
Da die Elementarzelle zwei Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe zwei beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

**Tab. A.154:** Messgrößen der Datenreduktion von [BrPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Br

Kristallform	Farbloser Block
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.318 x 0.126 x 0.080
$\Theta$ -Bereich Datensammlung	1.774° - 27.996°
Messbereich Indizes h / k / l	[-12; 12] / [-12; 12] / [-16; 16]
v <sub>mess</sub> [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	8 / 8368 / 18.60
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	84709 / 4486 / 4188
R <sub>int</sub> / R <sub>sigma</sub>	0.0355 / 0.0130
Vollständigkeit	99.9 %
$\tau_{\min/\max}$	0.266 / 0.660

**Tab. A.155:** Daten zur Strukturverfeinerung von  $[\text{BrPh}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ 

Daten / Restraints / Parameter	4486 / 0 / 212
Goof	1.033
$R(I > 2\sigma)$	0.0157 / 0.0360
$R_{\text{all}}$	0.0183 / 0.0369
$p / q$	0.0153 / 0.8137
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0.706 / -0.475

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.156:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[\text{BrPh}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	6350 (1)	7670 (1)	7669 (1)	13 (1)
C (1)	3995 (2)	5634 (2)	7076 (2)	16 (1)
C (2)	3194 (2)	5114 (2)	8020 (2)	22 (1)
C (3)	1491 (2)	3799 (2)	7445 (2)	19 (1)
C (4)	1202 (2)	2218 (2)	6957 (2)	25 (1)
C (5)	-353 (3)	1056 (2)	6373 (2)	28 (1)
N (1)	-1577 (2)	1460 (2)	6264 (1)	27 (1)
C (6)	-1367 (2)	2950 (3)	6718 (2)	25 (1)
C (7)	167 (2)	4148 (2)	7324 (2)	21 (1)
C (11)	6673 (2)	10101 (2)	8254 (2)	16 (1)
C (12)	5581 (2)	10628 (2)	7794 (2)	24 (1)
C (13)	5848 (3)	12216 (3)	8237 (2)	30 (1)
C (14)	7235 (3)	13292 (3)	9109 (2)	30 (1)
C (15)	8371 (3)	12795 (2)	9543 (2)	28 (1)
C (16)	8090 (2)	11206 (2)	9126 (2)	22 (1)
C (21)	8383 (2)	7504 (2)	7169 (1)	14 (1)
C (22)	8205 (2)	6570 (2)	6085 (2)	17 (1)
C (23)	9556 (2)	6650 (2)	5731 (2)	20 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (24)	11113 (2)	7681 (2)	6462 (2)	21 (1)
C (25)	11300 (2)	8592 (2)	7559 (2)	21 (1)
C (26)	9939 (2)	8502 (2)	7908 (2)	18 (1)
Br (1)	7206 (1)	7446 (1)	9779 (1)	18 (1)
Br (2)	5324 (1)	7911 (1)	5202 (1)	18 (1)

**Tab. A.157:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[\text{BrPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	10 (1)	10 (1)	15 (1)	2 (1)	3 (1)	1 (1)
C (1)	11 (1)	15 (1)	16 (1)	4 (1)	2 (1)	1 (1)
C (2)	14 (1)	22 (1)	18 (1)	6 (1)	2 (1)	-1 (1)
C (3)	16 (1)	21 (1)	16 (1)	11 (1)	4 (1)	0 (1)
C (4)	22 (1)	21 (1)	29 (1)	12 (1)	3 (1)	5 (1)
C (5)	30 (1)	17 (1)	27 (1)	10 (1)	3 (1)	0 (1)
N (1)	15 (1)	27 (1)	21 (1)	11 (1)	0 (1)	-6 (1)
C (6)	14 (1)	38 (1)	22 (1)	14 (1)	6 (1)	6 (1)
C (7)	20 (1)	24 (1)	18 (1)	10 (1)	8 (1)	5 (1)
C (11)	18 (1)	10 (1)	16 (1)	4 (1)	6 (1)	2 (1)
C (12)	15 (1)	23 (1)	32 (1)	6 (1)	9 (1)	7 (1)
C (13)	30 (1)	30 (1)	43 (1)	13 (1)	18 (1)	21 (1)
C (14)	44 (1)	19 (1)	33 (1)	7 (1)	21 (1)	16 (1)
C (15)	39 (1)	15 (1)	20 (1)	1 (1)	4 (1)	6 (1)
C (16)	26 (1)	16 (1)	18 (1)	4 (1)	2 (1)	7 (1)
C (21)	11 (1)	12 (1)	14 (1)	5 (1)	3 (1)	2 (1)
C (22)	15 (1)	14 (1)	17 (1)	3 (1)	1 (1)	6 (1)
C (23)	25 (1)	22 (1)	16 (1)	5 (1)	6 (1)	14 (1)
C (24)	18 (1)	25 (1)	25 (1)	11 (1)	10 (1)	12 (1)
C (25)	13 (1)	20 (1)	23 (1)	4 (1)	2 (1)	4 (1)
C (26)	15 (1)	17 (1)	15 (1)	2 (1)	2 (1)	4 (1)
Br (1)	18 (1)	17 (1)	15 (1)	5 (1)	1 (1)	4 (1)
Br (2)	15 (1)	15 (1)	18 (1)	5 (1)	-1 (1)	2 (1)

**Tab. A.158:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für die Verbindung  $[\text{BrPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$ 

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn (1) - C (1)	2.149 (2)	C (1) - Sn (1) - C (11)	122.17 (7)
Sn (1) - C (11)	2.149 (2)	C (1) - Sn (1) - C (21)	120.85 (7)
Sn (1) - C (21)	2.152 (2)	C (11) - Sn (1) - C (21)	113.77 (7)
Sn (1) - Br (1)	2.6215 (2)	C (1) - Sn (1) - Br (1)	98.06 (5)
Sn (1) - Br (2)	3.0608 (2)	C (11) - Sn (1) - Br (1)	94.23 (5)
		C (21) - Sn (1) - Br (1)	95.46 (4)
		C (1) - Sn (1) - Br (2)	81.49 (5)
		C (11) - Sn (1) - Br (2)	85.97 (5)
		C (21) - Sn (1) - Br (2)	84.84 (4)
		Br (1) - Sn (1) - Br (2)	179.545 (7)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (1) -C (2)	1.532 (2)	C (3) -C (2) -C (1)	109.0 (2)
C (2) -C (3)	1.508 (2)	C (4) -C (3) -C (7)	118.0 (2)
C (3) -C (4)	1.393 (3)	C (4) -C (3) -C (2)	121.0 (2)
C (3) -C (7)	1.394 (3)	C (7) -C (3) -C (2)	120.9 (2)
C (4) -C (5)	1.378 (3)	C (5) -C (4) -C (3)	120.1 (2)
C (5) -N (1)	1.337 (3)	N (1) -C (5) -C (4)	119.5 (2)
N (1) -C (6)	1.331 (3)	C (6) -N (1) -C (5)	122.7 (2)
C (6) -C (7)	1.380 (3)	N (1) -C (6) -C (7)	119.7 (2)
		C (6) -C (7) -C (3)	120.0 (2)
		C (2) -C (1) -Sn (1)	116.3 (1)
C (11) -C (12)	1.381 (3)	C (12) -C (11) -C (16)	118.9 (2)
C (11) -C (16)	1.399 (2)	C (11) -C (12) -C (13)	120.4 (2)
C (12) -C (13)	1.396 (3)	C (14) -C (13) -C (12)	120.4 (2)
C (13) -C (14)	1.379 (3)	C (13) -C (14) -C (15)	119.7 (2)
C (14) -C (15)	1.384 (3)	C (14) -C (15) -C (16)	120.0 (2)
C (15) -C (16)	1.388 (3)	C (15) -C (16) -C (11)	120.6 (2)
		C (12) -C (11) -Sn (1)	123.5 (1)
		C (16) -C (11) -Sn (1)	117.7 (1)
C (21) -C (22)	1.386 (2)	C (22) -C (21) -C (26)	119.0 (2)
C (21) -C (26)	1.394 (2)	C (21) -C (22) -C (23)	120.5 (2)
C (22) -C (23)	1.387 (3)	C (22) -C (23) -C (24)	120.3 (2)
C (23) -C (24)	1.395 (3)	C (25) -C (24) -C (23)	119.5 (2)
C (24) -C (25)	1.388 (3)	C (24) -C (25) -C (26)	119.8 (2)
C (25) -C (26)	1.390 (3)	C (25) -C (26) -C (21)	120.8 (2)
		C (22) -C (21) -Sn (1)	121.9 (1)
		C (26) -C (21) -Sn (1)	118.7 (1)

**Tab. A.159:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] der Phenylringe in der Verbindung  $[\text{BrPh}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br}$

Bindungslängen	MW		
	$n = 1$	$n = 2$	
d(Cn1-Cn2)	1.381	1.386	
d(Cn1-Cn6)	1.399	1.394	
<b>MW</b>	<b>1.390 (9)</b>	<b>1.390 (4)</b>	<b>1.390 (7)</b>
d(Cn2-Cn3)	1.396	1.387	
d(Cn5-Cn6)	1.388	1.390	
<b>MW</b>	<b>1.392 (4)</b>	<b>1.389 (1)</b>	<b>1.390 (3)</b>
d(Cn3-Cn4)	1.379	1.395	
d(Cn4-Cn5)	1.384	1.388	
<b>MW</b>	<b>1.382 (2)</b>	<b>1.392 (4)</b>	<b>1.387 (6)</b> <b>1.389 (6)</b>
d(Sn-Cn1)	2.149	2.152	<b>2.151 (2)</b>
Bindungswinkel	$n = 1$	$n = 2$	
$\sphericalangle(\text{Sn1-Cn1-Cn2})$	123.5	121.9	
$\sphericalangle(\text{Sn1-Cn1-Cn6})$	117.7	118.7	
<b>MW</b>	<b>121 (3)</b>	<b>120 (2)</b>	<b>121 (2)</b>

Fortsetzung folgt...



Fortsetzung...

∠(Cn2-Cn1-Cn6)	118.9	119.0	<b>119.0</b> (1)
∠(Cn1-Cn2-Cn3)	120.4	120.5	
∠(Cn1-Cn6-Cn5)	120.6	120.8	
<b>MW</b>	<b>120.5</b> (1)	<b>120.7</b> (1)	<b>120.6</b> (1)
∠(Cn2-Cn3-Cn4)	120.4	120.3	
∠(Cn4-Cn5-Cn6)	120.0	119.8	
<b>MW</b>	<b>120.2</b> (2)	<b>120.1</b> (3)	<b>120.1</b> (2)
∠(Cn3-Cn4-Cn5)	119.7	119.7	<b>119.7</b> (1)

**Tab. A.160:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung [BrPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Br

*Bindungslängen*

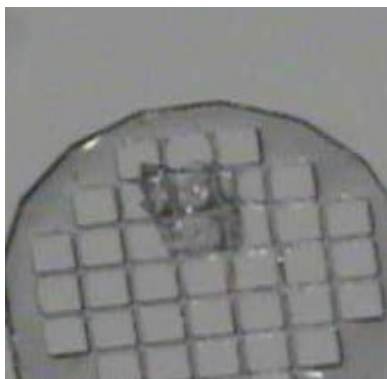
d(C1-C2)	1.532	d(C2-C3)	1.508	<b>MW</b> <b>1.52</b> (1)
d(C3-C4)	1.393	d(C3-C7)	1.394	<b>1.394</b> (1)
d(C4-C5)	1.378	d(C6-C7)	1.380	<b>1.379</b> (1)
				<b>1.386</b> (7)
d(C5-N1)	1.337	d(N1-C6)	1.331	<b>1.334</b> (3)

*Bindungswinkel*

∠(Sn1-C1-C2)	116.3	∠(C1-C2-C3)	109.0	<b>MW</b> <b>113</b> (4)
∠(C2-C3-C4)	121.0	∠(C2-C3-C7)	120.9	<b>121.0</b> (1)
∠(C4-C5-N1)	119.5	∠(N1-C6-C7)	119.7	<b>119.6</b> (1)
∠(C3-C4-C5)	120.1	∠(C3-C7-C6)	120.0	<b>120.1</b> (1)

**A.6.1.c 4-[2-(Ioddiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, [IPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I, 61c**

Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von 1.5 ml (= 11.25 mmol) konzentrierter Iodwasserstoffsäure mit 0.067 g (= 0.15 mmol) Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py. Beim langsamen Verdampfen an der Luft kristallisiert die Verbindung neben gelblich-transparentem, amorphem Feststoff in Form von dicken, orange-gelblich transparenten, bis zu einem Millimeter langen, spitzen, rautenförmigen Plättchen und Stäbchen aus.

**Tab. A.161:** Kristalldaten von [IPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I

Empirische Formel	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> I <sub>2</sub> NSn	
M [g/mol]	633.84	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 9.5347(3) Å	$\alpha$ = 100.787(1)°
	b = 9.7781(4) Å	$\beta$ = 97.364(1)°
	c = 12.3204(5) Å	$\gamma$ = 114.794(1)°
V [Å <sup>3</sup> ]	990.79(7)	
Z, Z'	2, 1	
d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	2.125	
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	4.405	
F (000)	592	
Refl <sub>cell</sub>	9800	
$\Theta_{\min}$ / $\Theta_{\max}$	2.43° / 28.00°	

Von denen im triklinen Kristallsystem möglichen Raumgruppen P1 und P $\bar{1}$  wurde letztere durch das Strukturmotiv bestätigt.

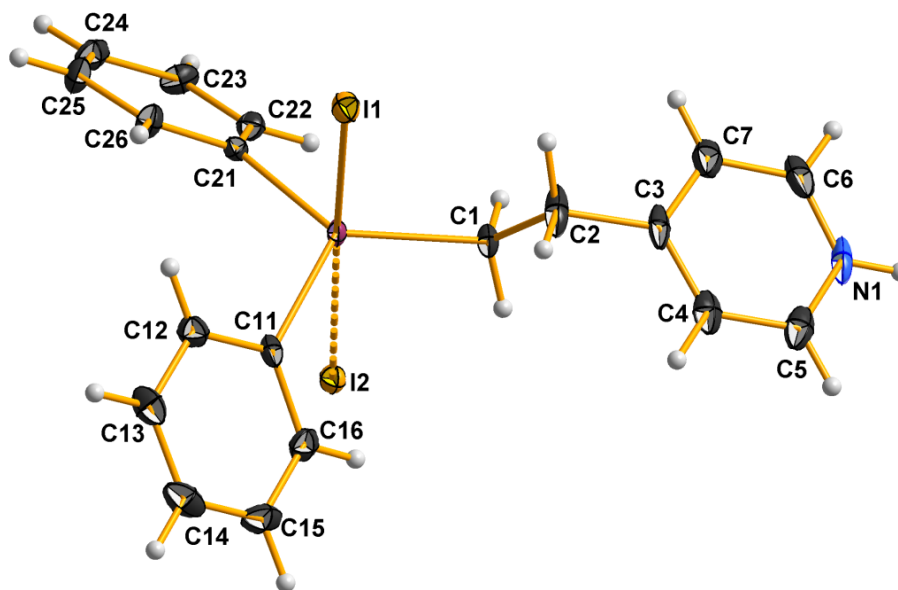
Da die Elementarzelle zwei Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe zwei trägt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

**Tab. A.162:** Messgrößen der Datenreduktion von [IPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I

Kristallform	Farbloses Plättchen
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.452 x 0.218 x 0.179
$\Theta$ -Bereich Datensammlung	1.740° - 28.000°
Messbereich Indizes h / k / l	[-12; 12] / [-12; 12] / [-16; 16]
v <sub>mess</sub> [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	3 / 10068 / 8.39
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	81297 / 4784 / 4588
R <sub>int</sub> / R <sub>sigma</sub>	0.0336 / 0.0124
Vollständigkeit	99.9 %
$\tau_{\min/\max}$	0.241 / 0.506

**Tab. A.163:** Daten zur Strukturverfeinerung von  $[\text{IPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$ 

Daten / Restraints / Parameter	4784 / 0 / 212
Goof	1.081
$R(I > 2\sigma)$	0.0165 / 0.0371
$R_{\text{all}}$	0.0176 / 0.0376
p / q	0.0101 / 0.0020
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	1.472 / -0.849

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.164:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[\text{IPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{I}$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	6415 (1)	7673 (1)	7683 (1)	13 (1)
C (1)	4028 (3)	5768 (3)	7060 (2)	16 (1)
C (2)	3227 (3)	5161 (4)	7975 (2)	31 (1)
C (3)	1536 (3)	3920 (3)	7432 (2)	25 (1)
C (4)	285 (3)	4308 (3)	7372 (2)	25 (1)
C (5)	-1242 (3)	3178 (3)	6821 (2)	28 (1)
N (1)	-1518 (3)	1706 (3)	6356 (2)	28 (1)
C (6)	-366 (3)	1263 (3)	6403 (2)	31 (1)
C (7)	1180 (3)	2358 (3)	6936 (2)	29 (1)
C (11)	6736 (3)	10036 (3)	8286 (2)	16 (1)
C (12)	8104 (3)	11134 (3)	9128 (2)	20 (1)
C (13)	8355 (3)	12671 (3)	9541 (2)	26 (1)
C (14)	7230 (4)	13115 (3)	9141 (2)	28 (1)
C (15)	5882 (3)	12032 (3)	8303 (2)	27 (1)
C (16)	5650 (3)	10502 (3)	7862 (2)	21 (1)
C (21)	8415 (3)	7554 (3)	7123 (2)	14 (1)
C (22)	8247 (3)	6575 (3)	6067 (2)	17 (1)
C (23)	9590 (3)	6646 (3)	5700 (2)	21 (1)
C (24)	11108 (3)	7693 (3)	6373 (2)	23 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (25)	11280 (3)	8644 (3)	7435 (2)	23 (1)
C (26)	9941 (3)	8570 (3)	7809 (2)	19 (1)
I (1)	7190 (1)	7329 (1)	9850 (1)	19 (1)
I (2)	5407 (1)	7930 (1)	5002 (1)	18 (1)

**Tab. A.165:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[\text{IPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	8 (1)	10 (1)	16 (1)	2 (1)	3 (1)	1 (1)
C (1)	11 (1)	14 (1)	16 (1)	4 (1)	2 (1)	1 (1)
C (2)	16 (1)	39 (2)	18 (1)	12 (1)	-1 (1)	-7 (1)
C (3)	16 (1)	30 (1)	17 (1)	14 (1)	1 (1)	-4 (1)
C (4)	22 (1)	28 (1)	17 (1)	10 (1)	5 (1)	2 (1)
C (5)	19 (1)	39 (2)	22 (1)	14 (1)	5 (1)	6 (1)
N (1)	14 (1)	31 (1)	23 (1)	12 (1)	-1 (1)	-7 (1)
C (6)	30 (1)	22 (1)	29 (1)	14 (1)	5 (1)	0 (1)
C (7)	21 (1)	31 (1)	30 (1)	18 (1)	4 (1)	5 (1)
C (11)	15 (1)	14 (1)	16 (1)	6 (1)	4 (1)	1 (1)
C (12)	22 (1)	17 (1)	20 (1)	4 (1)	2 (1)	8 (1)
C (13)	32 (1)	17 (1)	22 (1)	1 (1)	4 (1)	6 (1)
C (14)	42 (2)	20 (1)	29 (1)	7 (1)	17 (1)	18 (1)
C (15)	31 (1)	32 (1)	32 (1)	13 (1)	15 (1)	23 (1)
C (16)	17 (1)	24 (1)	24 (1)	6 (1)	8 (1)	10 (1)
C (21)	12 (1)	13 (1)	16 (1)	6 (1)	3 (1)	5 (1)
C (22)	16 (1)	16 (1)	17 (1)	3 (1)	1 (1)	7 (1)
C (23)	26 (1)	27 (1)	16 (1)	5 (1)	6 (1)	17 (1)
C (24)	20 (1)	32 (1)	25 (1)	13 (1)	12 (1)	16 (1)
C (25)	12 (1)	24 (1)	27 (1)	5 (1)	4 (1)	5 (1)
C (26)	14 (1)	20 (1)	18 (1)	1 (1)	3 (1)	6 (1)
I (1)	18 (1)	18 (1)	17 (1)	6 (1)	1 (1)	5 (1)
I (2)	14 (1)	16 (1)	19 (1)	5 (1)	1 (1)	4 (1)

**Tab. A.166:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für die Verbindung  $[\text{IPh}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]$ 

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn (1) - C (21)	2.149 (2)	C (21) - Sn (1) - C (11)	113.44 (8)
Sn (1) - C (11)	2.153 (2)	C (21) - Sn (1) - C (1)	122.81 (9)
Sn (1) - C (1)	2.156 (2)	C (11) - Sn (1) - C (1)	118.78 (9)
Sn (1) - I (1)	2.8036 (2)	C (21) - Sn (1) - I (1)	96.30 (6)
Sn (1) - I (2)	3.4100 (2)	C (11) - Sn (1) - I (1)	95.94 (6)
		C (1) - Sn (1) - I (1)	99.85 (6)
		C (21) - Sn (1) - I (2)	83.33 (6)
		C (11) - Sn (1) - I (2)	86.30 (6)
		C (1) - Sn (1) - I (2)	78.49 (6)
		I (1) - Sn (1) - I (2)	177.682 (7)
C (1) - C (2)	1.523 (3)	C (3) - C (2) - C (1)	109.7 (2)
C (2) - C (3)	1.507 (3)	C (4) - C (3) - C (7)	117.9 (2)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (3) -C (4)	1.393 (4)	C (4) -C (3) -C (2)	120.9 (3)
C (3) -C (7)	1.397 (4)	C (7) -C (3) -C (2)	121.1 (3)
C (4) -C (5)	1.375 (4)	C (5) -C (4) -C (3)	120.2 (3)
C (5) -N (1)	1.332 (4)	N (1) -C (5) -C (4)	119.5 (3)
N (1) -C (6)	1.338 (4)	C (5) -N (1) -C (6)	122.8 (2)
C (6) -C (7)	1.375 (4)	N (1) -C (6) -C (7)	119.6 (3)
		C (6) -C (7) -C (3)	119.9 (3)
		C (2) -C (1) -Sn (1)	115.3 (2)
C (11) -C (16)	1.381 (3)	C (16) -C (11) -C (12)	119.3 (2)
C (11) -C (12)	1.397 (3)	C (13) -C (12) -C (11)	120.2 (2)
C (12) -C (13)	1.389 (3)	C (14) -C (13) -C (12)	120.2 (2)
C (13) -C (14)	1.388 (4)	C (15) -C (14) -C (13)	119.6 (2)
C (14) -C (15)	1.382 (4)	C (14) -C (15) -C (16)	120.4 (2)
C (15) -C (16)	1.394 (4)	C (11) -C (16) -C (15)	120.3 (2)
		C (16) -C (11) -Sn (1)	122.3 (2)
		C (12) -C (11) -Sn (1)	118.4 (2)
C (21) -C (22)	1.394 (3)	C (22) -C (21) -C (26)	119.0 (2)
C (21) -C (26)	1.396 (3)	C (23) -C (22) -C (21)	120.0 (2)
C (22) -C (23)	1.391 (3)	C (24) -C (23) -C (22)	120.7 (2)
C (23) -C (24)	1.390 (4)	C (25) -C (24) -C (23)	119.5 (2)
C (24) -C (25)	1.386 (4)	C (24) -C (25) -C (26)	120.0 (2)
C (25) -C (26)	1.391 (3)	C (25) -C (26) -C (21)	120.7 (2)
		C (22) -C (21) -Sn (1)	122.3 (2)
		C (26) -C (21) -Sn (1)	118.6 (2)

**Tab. A.167:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung [IPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I

Bindungslängen			MW
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	
d(Cn1-Cn2)	1.397	1.394	
d(Cn1-Cn6)	1.381	1.396	
<b>MW</b>	<b>1.389</b> (8)	<b>1.395</b> (1)	<b>1.392</b> (6)
d(Cn2-Cn3)	1.389	1.391	
d(Cn5-Cn6)	1.394	1.391	
<b>MW</b>	<b>1.392</b> (2)	<b>1.391</b> (1)	<b>1.391</b> (2)
d(Cn3-Cn4)	1.388	1.390	
d(Cn4-Cn5)	1.382	1.386	
<b>MW</b>	<b>1.385</b> (3)	<b>1.388</b> (2)	<b>1.387</b> (3) <b>1.389</b> (5)
d(Sn-Cn1)	2.153	2.149	<b>2.151</b> (2)
Bindungswinkel			
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	
∠(Sn1-Cn1-Cn2)	118.4	122.3	
∠(Sn1-Cn1-Cn6)	122.3	118.6	
<b>MW</b>	<b>120</b> (2)	<b>121</b> (2)	<b>120</b> (2)

Fortsetzung folgt...

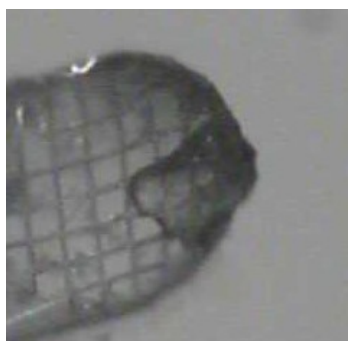
Fortsetzung...			
∠(Cn2-Cn1-Cn6)	119.0	119.0	<b>119.0</b> (1)
∠(Cn1-Cn2-Cn3)	120.4	120.0	
∠(Cn1-Cn6-Cn5)	120.7	120.7	
<b>MW</b>	<b>120.4</b> (4)	<b>120.4</b> (4)	<b>120.4</b> (4)
∠(Cn2-Cn3-Cn4)	120.7	120.7	
∠(Cn4-Cn5-Cn6)	120.0	120.0	
<b>MW</b>	<b>120.4</b> (4)	<b>120.4</b> (4)	<b>120.4</b> (4)
∠(Cn3-Cn4-Cn5)	119.5	119.5	<b>119.5</b> (1)

**Tab. A.168:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung [IPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]

<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
d(C1-C2)	1.523	d(C2-C3)	1.507	<b>1.515</b> (8)
d(C3-C4)	1.393	d(C3-C7)	1.397	<b>1.395</b> (2)
d(C4-C5)	1.375	d(C6-C7)	1.375	<b>1.375</b> (1)
				<b>1.39</b> (1)
d(C5-N1)	1.338	d(N1-C6)	1.332	<b>1.335</b> (3)
<i>Bindungswinkel</i>				<b>MW</b>
∠(Sn1-C1-C2)	115.3	∠(C1-C2-C3)	109.7	<b>113</b> (3)
∠(C2-C3-C4)	120.9	∠(C2-C3-C7)	121.1	<b>121.0</b> (1)
∠(C4-C5-N1)	119.5	∠(N1-C6-C7)	119.9	<b>120.1</b> (1)
∠(C3-C4-C5)	120.2	∠(C3-C7-C6)	119.9	<b>120.1</b> (1)

**A.6.1.n Mischkristalle von 4-[2-(Ioddiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, [IPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I, und 4-[2-(Diioddiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, [I<sub>2</sub>PhSn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I, [I<sub>1+x</sub>Ph<sub>2-x</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I, **61n****

Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von 0.06 ml (= 0.45 mmol) konzentrierter Iodwasserstoffsäure mit 0.067 g (= 0.15 mmol) Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py in Aceton. Beim langsamen Verdampfen an der Luft kristallisieren vereinzelt, meist kleinere, gelb-orange-transparente Blöcke **61n** neben gelb-orange-transparenten Plättchen **61c** und gelblich-transparentem amorphen Feststoff aus.



**Tab. A.169:** Kristalldaten von [I<sub>1+x</sub>Ph<sub>2-x</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I

Empirische Formel	C <sub>18.59</sub> H <sub>18.66</sub> I <sub>2.07</sub> NSn	
M [g/mol]	637.20	
T [K]	80(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 12.8060(4) Å b = 10.9577(3) Å c = 14.1642(4) Å	β = 98.193(2)°
V [Å <sup>3</sup> ]	1967.3(1)	
Z, Z'	4, 1	
d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	2.151	
μ [mm <sup>-1</sup> ]	4.542	
F (000)	1187	
Refl <sub>cell</sub>	9707	
Θ <sub>min</sub> / Θ <sub>max</sub>	2.36° / 28.14°	

h0l ist nur vorhanden für h+l = 2n, 0k0 nur für k = 2n, was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n führt.

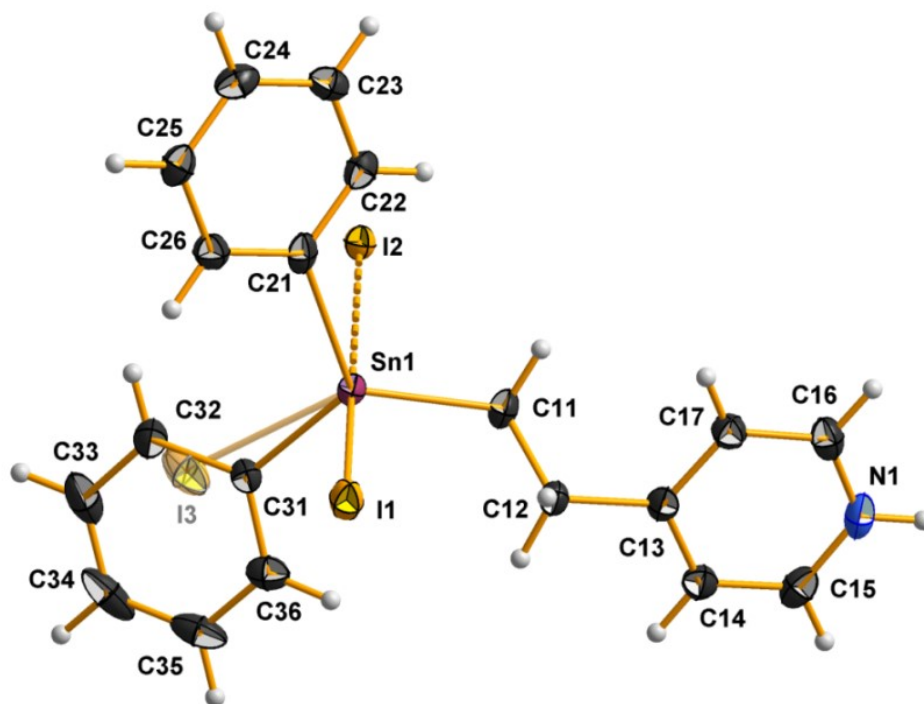
Da die Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe vier beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

**Tab. A.170:** Messgrößen der Datenreduktion von [I<sub>1+x</sub>Ph<sub>2-x</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I

Kristallform	Gelb-oranger Block
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.344 x 0.181 x 0.055
Θ-Bereich Datensammlung	2.736° - 27.999°
Messbereich Indizes h / k / l	[-16; 16] / [-14; 14] / [-18; 18]
v <sub>mess</sub> [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	10 / 4696 / 13.04
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	95829 / 4755 / 4167
R <sub>int</sub> / R <sub>sigma</sub>	0.0396 / 0.0152
Vollständigkeit	99.9 %
τ <sub>min/max</sub>	0.304 / 0.788

**Tab. A.171:** Daten zur Strukturverfeinerung von  $[I_{1+x}Ph_{2-x}Sn-(CH_2)_2^{-4}PyH]I$ 

Daten / Restraints / Parameter	4755 / 0 / 221
Goof	1.076
$R(I > 2\sigma)$	0.0260 / 0.0613
$R_{all}$	0.0320 / 0.0635
$p / q$	0.0316 / 3.8330
$\Delta e_{max} / \Delta e_{min} [e\text{\AA}^{-3}]$	1.373 / -0.549

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.172:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[I_{1+x}Ph_{2-x}Sn-(CH_2)_2^{-4}PyH]I$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	5280 (1)	2100 (1)	3218 (1)	22 (1)
I (1)	4464 (1)	2838 (1)	4866 (1)	31 (1)
I (2)	6157 (1)	1137 (1)	1136 (1)	23 (1)
C (11)	5241 (3)	3794 (3)	2453 (3)	25 (1)
C (12)	5239 (3)	4926 (3)	3053 (2)	25 (1)
C (13)	5130 (3)	6086 (3)	2470 (2)	23 (1)
C (14)	5925 (3)	6968 (3)	2573 (2)	26 (1)
C (15)	5798 (3)	8025 (3)	2053 (3)	29 (1)
N (1)	4921 (3)	8204 (3)	1438 (2)	29 (1)
C (16)	4138 (3)	7381 (3)	1304 (2)	28 (1)
C (17)	4223 (3)	6317 (3)	1818 (2)	26 (1)
C (21)	4098 (3)	717 (3)	2821 (2)	24 (1)
C (22)	3442 (3)	785 (3)	1965 (3)	26 (1)
C (23)	2677 (3)	-104 (3)	1729 (3)	28 (1)

Fortsetzung folgt...



Fortsetzung...

C (24)	2591 (3)	-1054 (3)	2352 (3)	28 (1)
C (25)	3251 (3)	-1120 (3)	3215 (3)	29 (1)
C (26)	4004 (3)	-225 (3)	3450 (2)	26 (1)
C (31) x	6764 (4)	1532 (4)	3931 (3)	23 (1)
C (32) x	7055 (6)	281 (6)	3995 (4)	33 (1)
C (33) x	8031 (4)	-45 (5)	4472 (3)	42 (1)
C (34) x	8714 (3)	827 (5)	4908 (3)	43 (1)
C (35) x	8437 (3)	2028 (5)	4862 (3)	36 (1)
C (36) x	7466 (3)	2388 (4)	4382 (3)	27 (1)
I (3) y	7147 (5)	863 (8)	4042 (4)	43 (2)

**Tab. A.173:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[\text{I}_{1+x}\text{Ph}_{2-x}\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	25 (1)	15 (1)	24 (1)	3 (1)	-2 (1)	-1 (1)
I (1)	46 (1)	25 (1)	21 (1)	2 (1)	7 (1)	4 (1)
I (2)	26 (1)	21 (1)	22 (1)	3 (1)	2 (1)	-3 (1)
C (11)	31 (2)	17 (2)	28 (2)	5 (1)	6 (1)	1 (1)
C (12)	36 (2)	17 (2)	22 (2)	3 (1)	1 (1)	-1 (1)
C (13)	32 (2)	20 (2)	16 (1)	0 (1)	7 (1)	2 (1)
C (14)	31 (2)	23 (2)	23 (2)	0 (1)	4 (1)	0 (1)
C (15)	36 (2)	23 (2)	32 (2)	-3 (1)	13 (2)	-2 (2)
N (1)	44 (2)	19 (1)	27 (2)	6 (1)	14 (1)	8 (1)
C (16)	33 (2)	30 (2)	23 (2)	5 (1)	6 (1)	8 (2)
C (17)	30 (2)	25 (2)	22 (2)	1 (1)	4 (1)	1 (1)
C (21)	32 (2)	19 (2)	21 (2)	1 (1)	10 (1)	9 (1)
C (22)	26 (2)	21 (2)	31 (2)	0 (1)	7 (1)	2 (1)
C (23)	24 (2)	33 (2)	26 (2)	-2 (2)	-1 (1)	0 (1)
C (24)	22 (2)	29 (2)	35 (2)	-6 (2)	8 (1)	-6 (1)
C (25)	32 (2)	24 (2)	32 (2)	5 (1)	10 (2)	-4 (1)
C (26)	27 (2)	27 (2)	24 (2)	2 (1)	3 (1)	-2 (1)
C (31)	26 (2)	21 (2)	20 (2)	3 (2)	0 (2)	2 (2)
C (32)	46 (3)	22 (3)	30 (3)	3 (2)	0 (2)	4 (3)
C (33)	50 (3)	49 (3)	27 (2)	7 (2)	2 (2)	26 (2)
C (34)	27 (2)	83 (4)	18 (2)	6 (2)	3 (2)	18 (2)
C (35)	25 (2)	65 (3)	19 (2)	-4 (2)	3 (2)	-10 (2)
C (36)	28 (2)	34 (2)	21 (2)	-3 (2)	6 (1)	-5 (2)
I (3)	39 (3)	61 (6)	29 (2)	15 (3)	3 (2)	-5 (4)

**Tab. A.174:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für die Verbindung  $[\text{I}_{1+x}\text{Ph}_{2-x}\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]$ 

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn (1) - C (31)	2.115 (5)	C (31) - Sn (1) - C (11)	116.7 (2)
Sn (1) - C (11)	2.146 (3)	C (31) - Sn (1) - C (21)	117.8 (1)
Sn (1) - C (21)	2.158 (4)	C (11) - Sn (1) - C (21)	120.7 (1)
Sn (1) - I (1)	2.8096 (3)	C (31) - Sn (1) - I (1)	95.9 (1)
Sn (1) - I (3)	2.851 (7)	C (11) - Sn (1) - I (1)	100.71 (9)
Sn (1) - I (2)	3.4669 (3)	C (21) - Sn (1) - I (1)	95.09 (8)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

		C (11) -Sn (1) -I (3)	125.2 (2)
		C (21) -Sn (1) -I (3)	106.8 (2)
		I (1) -Sn (1) -I (3)	100.7 (1)
		C (31) -Sn (1) -I (2)	86.5 (1)
		C (11) -Sn (1) -I (2)	79.68 (9)
		C (21) -Sn (1) -I (2)	82.24 (8)
		I (1) -Sn (1) -I (2)	177.04 (1)
		I (3) -Sn (1) -I (2)	81.3 (1)
C (11) -C (12)	1.504 (5)	C (11) -C (12) -C (13)	113.1 (3)
C (12) -C (13)	1.512 (4)	C (14) -C (13) -C (17)	117.9 (3)
C (13) -C (14)	1.396 (5)	C (14) -C (13) -C (12)	121.0 (3)
C (13) -C (17)	1.401 (5)	C (17) -C (13) -C (12)	121.1 (3)
C (14) -C (15)	1.370 (5)	C (15) -C (14) -C (13)	120.0 (3)
C (15) -N (1)	1.335 (5)	N (1) -C (15) -C (14)	119.9 (3)
N (1) -C (16)	1.341 (5)	C (15) -N (1) -C (16)	122.5 (3)
C (16) -C (17)	1.371 (5)	N (1) -C (16) -C (17)	119.7 (3)
		C (16) -C (17) -C (13)	119.9 (3)
		C (12) -C (11) -Sn (1)	115.5 (2)
C (21) -C (22)	1.375 (5)	C (22) -C (21) -C (26)	120.7 (3)
C (21) -C (26)	1.380 (5)	C (21) -C (22) -C (23)	119.8 (3)
C (22) -C (23)	1.388 (5)	C (24) -C (23) -C (22)	119.5 (3)
C (23) -C (24)	1.380 (5)	C (23) -C (24) -C (25)	120.6 (3)
C (24) -C (25)	1.386 (5)	C (26) -C (25) -C (24)	119.5 (3)
C (25) -C (26)	1.382 (5)	C (21) -C (26) -C (25)	119.9 (3)
		C (22) -C (21) -Sn (1)	120.6 (2)
		C (26) -C (21) -Sn (1)	118.6 (2)
C (31) -C (36)	1.391 (5)	C (36) -C (31) -C (32)	118.4 (4)
C (31) -C (32)	1.420 (7)	C (33) -C (32) -C (31)	119.5 (6)
C (32) -C (33)	1.380 (8)	C (32) -C (33) -C (34)	120.8 (5)
C (33) -C (34)	1.380 (7)	C (35) -C (34) -C (33)	120.2 (4)
C (34) -C (35)	1.363 (7)	C (34) -C (35) -C (36)	120.5 (4)
C (35) -C (36)	1.387 (6)	C (35) -C (36) -C (31)	120.6 (4)
		C (36) -C (31) -Sn (1)	119.9 (4)
		C (32) -C (31) -Sn (1)	121.6 (3)

**Tab. A.175:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung  $[I_{1+x}Ph_{2-x}Sn-(CH_2)_2-^A PyH]I$

Bindungslängen	MW		
	$n = 2$	$n = 3$	
d(Cn1-Cn2)	1.375	1.420	
d(Cn1-Cn6)	1.380	1.391	
<b>MW</b>	<b>1.378 (2)</b>	<b>1.406 (15)</b>	<b>1.392 (17)</b>
d(Cn2-Cn3)	1.388	1.380	
d(Cn5-Cn6)	1.382	1.387	
<b>MW</b>	<b>1.385 (3)</b>	<b>1.384 (4)</b>	<b>1.384 (3)</b>
d(Cn3-Cn4)	1.380	1.380	
d(Cn4-Cn5)	1.386	1.363	
<b>MW</b>	<b>1.383 (3)</b>	<b>1.372 (8)</b>	<b>1.377 (9)</b> <b>1.382 (13)</b>

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...			
d(Sn-Cn1)	2.158	2.115	<b>2.137 (21)</b>
<i>Bindungswinkel</i>			
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	
∠(Sn1-Cn1-Cn2)	120.6	121.6	
∠(Sn1-Cn1-Cn6)	118.6	119.9	
<b>MW</b>	<b>120 (1)</b>	<b>120.8 (8)</b>	<b>120 (1)</b>
∠(Cn2-Cn1-Cn6)	120.7	118.4	<b>120 (2)</b>
∠(Cn1-Cn2-Cn3)	119.8	119.5	
∠(Cn1-Cn6-Cn5)	119.9	120.6	
<b>MW</b>	<b>119.9 (1)</b>	<b>120.1 (5)</b>	<b>120.0 (4)</b>
∠(Cn2-Cn3-Cn4)	119.5	120.8	
∠(Cn4-Cn5-Cn6)	119.5	120.5	
<b>MW</b>	<b>119.5 (1)</b>	<b>120.7 (1)</b>	<b>120.1 (6)</b>
∠(Cn3-Cn4-Cn5)	120.6	120.2	<b>120.4 (2)</b>

**Tab. A.176:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung  $[1_{1+x}\text{Ph}_{2-x}\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]$

<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
d(C11-C12)	1.504	d(C12-C13)	1.512	<b>1.508 (4)</b>
d(C13-C14)	1.396	d(C13-C17)	1.401	<b>1.399 (3)</b>
d(C14-C15)	1.370	d(C16-C17)	1.371	<b>1.371 (1)</b>
				<b>1.39 (1)</b>
d(C15-N1)	1.335	d(N1-C16)	1.341	<b>1.338 (3)</b>
<i>Bindungswinkel</i>				<b>MW</b>
∠(Sn1-C11-C12)	115.5	∠(C11-C12-C13)	113.1	<b>114 (1)</b>
∠(C12-C13-C14)	121.0	∠(C12-C13-C17)	121.1	<b>121.1 (1)</b>
∠(C14-C15-N1)	119.9	∠(N1-C16-C17)	119.7	<b>119.8 (1)</b>
∠(C13-C14-C15)	120.0	∠(C13-C17-C16)	119.9	<b>120.0 (1)</b>

### A.6.2 mit zweifacher Halogenersetzung

#### A.6.2.a 4-[2-(Dichloridophenylstannyl)ethyl]pyridiniumchlorid-tetrahydrofuransolvat, [Cl<sub>2</sub>PhSn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Cl · THF, **62a**

Die Verbindung entsteht beim langsamen Zutropfen von 0.0375 ml (= 0.45 mmol) konzentrierter Salzsäure, auf 15 ml Tetrahydrofuran aufgefüllt, auf eine im Eisbad gekühlte Lösung von 0.067 g (= 0.15 mmol) Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>Py in 10 ml Tetrahydrofuran. Beim langsamen Verdampfen an der Luft kristallisiert die Verbindung in Form von dicken, farblosen, unter einem Millimeter langen Blöcken aus.



**Tab. A.177:** Kristalldaten von [Cl<sub>2</sub>PhSn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Cl · THF

Empirische Formel	C <sub>34</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	
M [g/mol]	962.79	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 13.572(3) Å b = 9.072(2) Å c = 15.927(4) Å	β = 105.30(3)°
V [Å <sup>3</sup> ]	1891.5(8)	
Z, Z'	2, 0.5	
d <sub>calc</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1.690	
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.777	
F (000)	960	
Refl <sub>cell</sub>	9994	
Θ <sub>min</sub> / Θ <sub>max</sub>	2.30° / 26.90°	

h0l ist nur vorhanden für h+l = 2n, 0k0 nur für k = 2n, was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n führt.

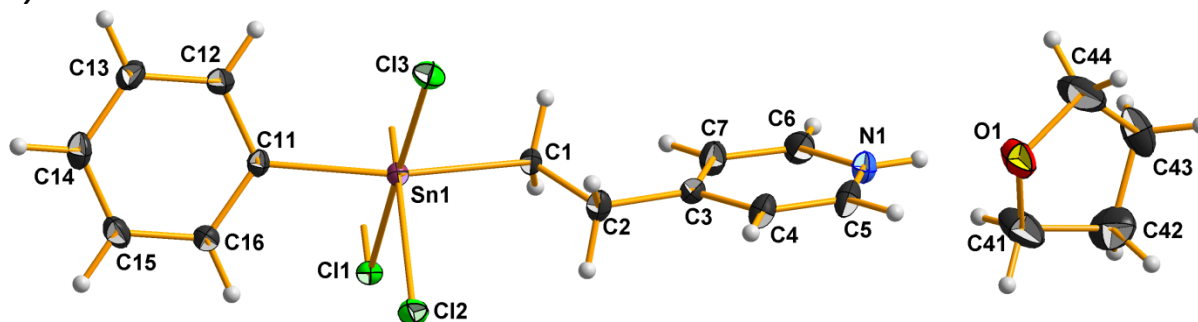
Da die Elementarzelle zwei Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe vier beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer halben Formeleinheit.

**Tab. A.178:** Messgrößen der Datenreduktion von [Cl<sub>2</sub>PhSn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]Cl · THF

Kristallform	Farbloser Block
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.204 x 0.175 x 0.099
Θ-Bereich Datensammlung	2.607° - 27.991°
Messbereich Indizes h / k / l	[-17; 17] / [-11; 11] / [-21; 21]
v <sub>mess</sub> [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	5 / 9325 / 12.95
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	184767 / 4556 / 4102
R <sub>int</sub> / R <sub>sigma</sub>	0.0652 / 0.0160
Vollständigkeit	99.9 %
T <sub>min/max</sub>	0.713 / 0.844

**Tab. A.179:** Daten zur Strukturverfeinerung von  $[\text{Cl}_2\text{PhSn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \text{THF}$ 

Daten / Restraints / Parameter	4556 / 0 / 212
Goof	1.020
$R(I > 2\sigma)$	0.0182 / 0.0397
$R_{\text{all}}$	0.0228 / 0.0417
p / q	0.0149 / 1.7107
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0.397 / -0.301

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.180:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[\text{Cl}_2\text{PhSn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \text{THF}$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	5507 (1)	-283 (1)	3882 (1)	15 (1)
C1 (1)	3942 (1)	1082 (1)	4326 (1)	17 (1)
Cl1 (2)	4826 (1)	672 (1)	2394 (1)	22 (1)
Cl1 (3)	7034 (1)	-1513 (1)	3567 (1)	22 (1)
C (1)	6421 (1)	1575 (2)	4429 (1)	18 (1)
C (2)	6786 (1)	2516 (2)	3783 (1)	21 (1)
C (3)	7486 (1)	3757 (2)	4194 (1)	18 (1)
C (4)	8055 (2)	4512 (2)	3718 (1)	23 (1)
C (5)	8674 (2)	5660 (2)	4091 (1)	26 (1)
C (6)	8207 (2)	5365 (2)	5392 (1)	27 (1)
C (7)	7582 (2)	4208 (2)	5050 (1)	25 (1)
N (1)	8742 (1)	6055 (2)	4913 (1)	24 (1)
C (11)	4644 (1)	-2286 (2)	3665 (1)	15 (1)
C (12)	5087 (1)	-3605 (2)	4017 (1)	20 (1)
C (13)	4547 (2)	-4918 (2)	3828 (1)	24 (1)
C (14)	3567 (2)	-4921 (2)	3277 (1)	25 (1)
C (15)	3116 (1)	-3607 (2)	2932 (1)	26 (1)
C (16)	3654 (1)	-2291 (2)	3129 (1)	22 (1)
O (1)	9632 (1)	8443 (2)	5753 (1)	39 (1)
C (41)	8851 (2)	9472 (3)	5794 (2)	45 (1)
C (42)	9385 (2)	10842 (3)	6142 (2)	51 (1)
C (43)	10361 (2)	10294 (3)	6760 (2)	40 (1)
C (44)	10535 (2)	8815 (3)	6404 (2)	58 (1)

**Tab. A.181:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[\text{Cl}_2\text{PhSn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \text{THF}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	14 (1)	14 (1)	16 (1)	1 (1)	2 (1)	-2 (1)
Cl (1)	15 (1)	16 (1)	17 (1)	2 (1)	2 (1)	1 (1)
Cl (2)	21 (1)	26 (1)	16 (1)	6 (1)	2 (1)	-2 (1)
Cl (3)	18 (1)	25 (1)	24 (1)	0 (1)	6 (1)	3 (1)
C (1)	18 (1)	15 (1)	18 (1)	1 (1)	3 (1)	-4 (1)
C (2)	26 (1)	19 (1)	18 (1)	-1 (1)	6 (1)	-7 (1)
C (3)	18 (1)	15 (1)	21 (1)	2 (1)	4 (1)	0 (1)
C (4)	29 (1)	17 (1)	25 (1)	0 (1)	12 (1)	-3 (1)
C (5)	29 (1)	17 (1)	37 (1)	-1 (1)	17 (1)	-4 (1)
C (6)	34 (1)	25 (1)	20 (1)	0 (1)	2 (1)	-4 (1)
C (7)	31 (1)	25 (1)	20 (1)	1 (1)	7 (1)	-9 (1)
N (1)	23 (1)	16 (1)	31 (1)	-2 (1)	2 (1)	-4 (1)
C (11)	18 (1)	14 (1)	14 (1)	-2 (1)	5 (1)	-3 (1)
C (12)	18 (1)	18 (1)	22 (1)	0 (1)	3 (1)	2 (1)
C (13)	28 (1)	15 (1)	28 (1)	0 (1)	7 (1)	1 (1)
C (14)	30 (1)	21 (1)	24 (1)	-6 (1)	8 (1)	-9 (1)
C (15)	21 (1)	30 (1)	23 (1)	-2 (1)	-1 (1)	-7 (1)
C (16)	19 (1)	21 (1)	22 (1)	4 (1)	0 (1)	-3 (1)
O (1)	29 (1)	27 (1)	54 (1)	-17 (1)	-3 (1)	0 (1)
C (41)	27 (1)	51 (2)	52 (2)	-20 (1)	-1 (1)	10 (1)
C (42)	67 (2)	31 (1)	48 (2)	-13 (1)	5 (1)	8 (1)
C (43)	33 (1)	54 (2)	35 (1)	-20 (1)	12 (1)	-14 (1)
C (44)	42 (1)	52 (2)	60 (2)	-15 (1)	-20 (1)	10 (1)

**Tab. A.182:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für die Verbindung  $[\text{Cl}_2\text{PhSn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \text{THF}$ 

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn (1) - C (1)	2.138 (2)	C (1) - Sn (1) - C (11)	165.76 (6)
Sn (1) - C (11)	2.140 (2)	C (1) - Sn (1) - Cl (2)	98.33 (5)
Sn (1) - Cl (2)	2.4621 (8)	C (11) - Sn (1) - Cl (2)	95.38 (5)
Sn (1) - Cl (3)	2.5172 (6)	C (1) - Sn (1) - Cl (3)	90.61 (5)
Sn (1) - Cl (1)	2.7091 (6)	C (11) - Sn (1) - Cl (3)	92.03 (5)
Sn (1) - Cl (1) <sup>1</sup>	2.8483 (9)	Cl (2) - Sn (1) - Cl (3)	94.83 (3)
Cl (1) - Sn (1) <sup>1</sup>	2.8482 (9)	C (1) - Sn (1) - Cl (1)	86.80 (5)
		C (11) - Sn (1) - Cl (1)	89.82 (5)
		Cl (2) - Sn (1) - Cl (1)	88.25 (2)
		Cl (3) - Sn (1) - Cl (1)	176.24 (1)
		C (1) - Sn (1) - Cl (1) <sup>1</sup>	79.69 (5)
		C (11) - Sn (1) - Cl (1) <sup>1</sup>	86.16 (5)
		Cl (2) - Sn (1) - Cl (1) <sup>1</sup>	170.74 (1)
		Cl (3) - Sn (1) - Cl (1) <sup>1</sup>	94.24 (3)
		Cl (1) - Sn (1) - Cl (1) <sup>1</sup>	82.61 (2)
		Sn (1) - Cl (1) - Sn (1) <sup>1</sup>	97.39 (2)
C (1) - C (2)	1.516 (2)	C (3) - C (2) - C (1)	114.0 (1)
C (2) - C (3)	1.507 (2)	C (7) - C (3) - C (4)	117.7 (2)
C (3) - C (7)	1.396 (3)	C (7) - C (3) - C (2)	122.0 (2)
C (3) - C (4)	1.396 (2)	C (4) - C (3) - C (2)	120.4 (2)
C (4) - C (5)	1.372 (3)	C (5) - C (4) - C (3)	120.1 (2)
C (5) - N (1)	1.338 (3)	N (1) - C (5) - C (4)	120.2 (2)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (6) -N (1)	1.338 (3)	N (1) -C (6) -C (7)	120.3 (2)
C (6) -C (7)	1.369 (3)	C (6) -C (7) -C (3)	120.1 (2)
		C (5) -N (1) -C (6)	121.7 (2)
		C (2) -C (1) -Sn (1)	115.2 (1)
C (11) -C (12)	1.388 (2)	C (12) -C (11) -C (16)	119.4 (2)
C (11) -C (16)	1.390 (2)	C (11) -C (12) -C (13)	120.3 (2)
C (12) -C (13)	1.389 (2)	C (14) -C (13) -C (12)	120.2 (2)
C (13) -C (14)	1.386 (3)	C (13) -C (14) -C (15)	119.9 (2)
C (14) -C (15)	1.386 (3)	C (14) -C (15) -C (16)	119.9 (2)
C (15) -C (16)	1.392 (3)	C (11) -C (16) -C (15)	120.4 (2)
		C (12) -C (11) -Sn (1)	120.5 (1)
		C (16) -C (11) -Sn (1)	120.1 (1)
O (1) -C (44)	1.421 (3)	C (44) -O (1) -C (41)	108.7 (2)
O (1) -C (41)	1.427 (3)	O (1) -C (41) -C (42)	105.7 (2)
C (41) -C (42)	1.472 (3)	C (41) -C (42) -C (43)	103.2 (2)
C (42) -C (43)	1.511 (3)	C (44) -C (43) -C (42)	104.3 (2)
C (43) -C (44)	1.500 (3)	O (1) -C (44) -C (43)	107.3 (2)

Symmetrieoperatoren zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome:  $^1(-x+1; y; -z+1)$ **Tab. A.183:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung  $[\text{Cl}_2\text{PhSn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \text{THF}$ *Bindungslängen*

d(C11-C12)	1.388	d(C12-C13)	1.389
d(C11-C16)	1.390	d(C15-C16)	1.392
<b>MW</b>	<b>1.389 (1)</b>	<b>MW</b>	<b>1.391 (1)</b>

d(C13-C14)	1.389
d(C14-C15)	1.392
<b>MW</b>	<b>1.391 (2)</b>

*Bindungswinkel*

∠(Sn1-C11-C12)	120.5	∠(C11-C12-C13)	120.3
∠(Sn1-C11-C16)	120.1	∠(C11-C16-C15)	120.4
<b>MW</b>	<b>120.3 (2)</b>	<b>MW</b>	<b>120.4 (1)</b>

∠(C12-C13-C14)	120.2
∠(C14-C15-C16)	119.9
<b>MW</b>	<b>120.1 (1)</b>

**Tab. A.184:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung  $[\text{Cl}_2\text{PhSn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Cl} \cdot \text{THF}$ *Bindungslängen*

d(C1-C2)	1.516	d(C2-C3)	1.507	<b>MW</b>	<b>1.512 (5)</b>
d(C3-C4)	1.396	d(C3-C7)	1.396	<b>MW</b>	<b>1.396 (1)</b>

Fortsetzung folgt...

---

Fortsetzung...

d(C4-C5)	1.372	d(C6-C7)	1.369	<b>1.371</b> (2) <b>1.38</b> (1)
d(C5-N1)	1.338	d(N1-C6)	1.338	<b>1.338</b> (1)
<i>Bindungswinkel</i>				<b>MW</b>
∠(Sn1-C1-C2)	115.2	∠(C1-C2-C3)	114.0	<b>114.6</b> (6)
∠(C2-C3-C4)	120.4	∠(C2-C3-C7)	122.0	<b>121.2</b> (8)
∠(C4-C5-N1)	120.2	∠(N1-C6-C7)	120.3	<b>119.5</b> (1)
∠(C3-C4-C5)	120.1	∠(C3-C7-C6)	120.1	<b>120.1</b> (1)

---



**A.6.2.b 4-[2-(Aquadibromidophenylstannyl)ethyl]pyridiniumbromid,  $[\text{Br}_2\text{PhSn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , **62b****

Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von 0.05 ml (= 0.45 mmol) konzentrierter Bromwasserstoffsäure mit 0.067 g (= 0.15 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{Py}$  in 10 ml Tetrahydrofuran. Beim langsamen Verdampfen an der Luft kristallisiert die Verbindung in Form von mittelgroßen, farblosen, wenige Millimeter großen Plättchen aus.



**Tab. A.185:** Kristalldaten von  $[\text{Br}_2\text{PhSn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Empirische Formel	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{I}_2\text{NSn}$	
M [g/mol]	560.69	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten und -winkel	$a = 9.2401(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 63.178(1)^\circ$
	$b = 10.2001(3) \text{ \AA}$	$\beta = 73.672(2)^\circ$
	$c = 10.5088(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 70.223(2)^\circ$
V [ $\text{\AA}^3$ ]	821.97(5)	
Z, Z'	2, 1	
$d_{\text{calc}}$ [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	2.265	
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	8.838	
F (000)	528	
Refl <sub>cell</sub>	9647	
$\Theta_{\text{min}} / \Theta_{\text{max}}$	2.31° / 28.28°	

Von den im triklinen Kristallsystem möglichen Raumgruppen P1 und  $\text{P}\bar{1}$  wurde letztere durch das Strukturmotiv bestätigt.

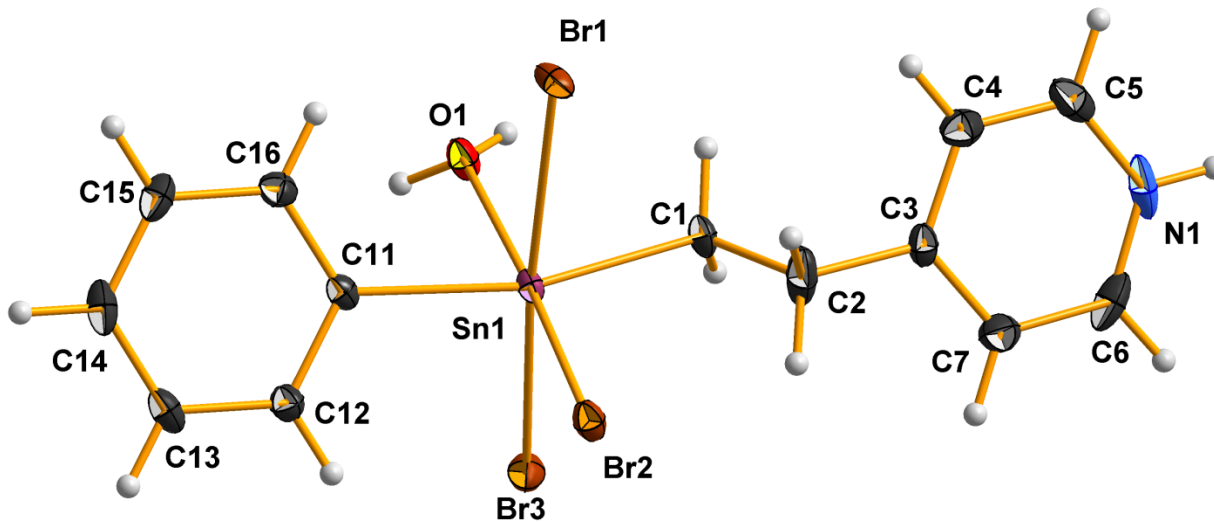
Da die Elementarzelle zwei Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe zwei beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

**Tab. A.186:** Messgrößen der Datenreduktion von  $[\text{Br}_2\text{PhSn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Kristallform	Farbloses Plättchen
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	0.317 x 0.135 x 0.060
$\Theta$ -Bereich Datensammlung	2.197° - 27.994°
Messbereich Indizes h / k / l	[-12; 12] / [-13; 13] / [-13; 13]
$v_{\text{mess}}$ [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	5 / 8182 / 11.36
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	71501 / 3964 / 3682
$R_{\text{int}} / R_{\text{sigma}}$	0.0324 / 0.0120
Vollständigkeit	100.0 %
$\tau_{\text{min/max}}$	0.166 / 0.619

**Tab. A.187:** Daten zur Strukturverfeinerung von  $[\text{Br}_2\text{PhSn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Daten / Restraints / Parameter	3964 / 0 / 183
Goof	1.054
$R(I > 2\sigma)$	0.0143 / 0.0333
$R_{\text{all}}$	0.0164 / 0.0339
$p / q$	0.0162 / 0.4645
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0.526 / -0.366

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.188:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[\text{Br}_2\text{PhSn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	2724 (1)	6301 (1)	2786 (1)	13 (1)
Br (1)	-523 (1)	7908 (1)	2759 (1)	19 (1)
Br (2)	3233 (1)	7916 (1)	1 (1)	19 (1)
Br (3)	5657 (1)	4638 (1)	2794 (1)	21 (1)
O (1)	2222 (2)	4964 (2)	5385 (1)	20 (1)
C (1)	1990 (2)	4508 (2)	2806 (2)	17 (1)
C (2)	1777 (3)	4789 (2)	1318 (2)	33 (1)
C (3)	1315 (2)	3512 (2)	1315 (2)	18 (1)
C (4)	-158 (2)	3279 (2)	1936 (2)	22 (1)
C (5)	-585 (2)	2146 (3)	1907 (2)	29 (1)
N (1)	436 (2)	1238 (2)	1288 (2)	31 (1)
C (6)	1876 (3)	1397 (2)	679 (2)	29 (1)
C (7)	2350 (2)	2537 (2)	682 (2)	24 (1)
C (11)	3124 (2)	7886 (2)	3394 (2)	14 (1)
C (12)	4551 (2)	8271 (2)	2867 (2)	18 (1)
C (13)	4839 (2)	9318 (2)	3207 (2)	21 (1)
C (14)	3693 (2)	9997 (2)	4053 (2)	23 (1)
C (15)	2281 (2)	9612 (2)	4579 (2)	22 (1)
C (16)	1998 (2)	8537 (2)	4261 (2)	18 (1)

**Tab. A.189:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $[\text{Br}_2\text{PhSn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	14(1)	12(1)	16(1)	-6(1)	-4(1)	-5(1)
Br(1)	13(1)	15(1)	30(1)	-6(1)	-4(1)	-5(1)
Br(2)	24(1)	19(1)	15(1)	-4(1)	-4(1)	-11(1)
Br(3)	15(1)	22(1)	28(1)	-14(1)	-7(1)	1(1)
O(1)	25(1)	20(1)	18(1)	-4(1)	-5(1)	-13(1)
C(1)	22(1)	13(1)	20(1)	-6(1)	-6(1)	-7(1)
C(2)	60(2)	29(1)	21(1)	-9(1)	-3(1)	-29(1)
C(3)	27(1)	17(1)	13(1)	-4(1)	-5(1)	-9(1)
C(4)	20(1)	24(1)	21(1)	-9(1)	-4(1)	-3(1)
C(5)	28(1)	41(1)	22(1)	-5(1)	-7(1)	-20(1)
N(1)	54(1)	23(1)	26(1)	-3(1)	-16(1)	-23(1)
C(6)	45(1)	20(1)	24(1)	-14(1)	-12(1)	4(1)
C(7)	20(1)	31(1)	21(1)	-12(1)	-2(1)	-6(1)
C(11)	15(1)	13(1)	12(1)	-2(1)	-5(1)	-5(1)
C(12)	18(1)	17(1)	18(1)	-7(1)	-2(1)	-5(1)
C(13)	22(1)	20(1)	25(1)	-5(1)	-7(1)	-10(1)
C(14)	32(1)	15(1)	29(1)	-9(1)	-17(1)	-3(1)
C(15)	27(1)	20(1)	22(1)	-12(1)	-9(1)	3(1)
C(16)	16(1)	19(1)	18(1)	-6(1)	-4(1)	-4(1)

**Tab. A.190:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für die Verbindung  $[\text{Br}_2\text{PhSn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn(1)-C(31)	2.115(5)	C(31)-Sn(1)-C(11)	116.7(2)
Sn(1)-C(1)	2.146(2)	C(1)-Sn(1)-C(11)	163.53(7)
Sn(1)-C(11)	2.151(2)	C(1)-Sn(1)-O(1)	82.54(6)
Sn(1)-O(1)	2.426(1)	C(11)-Sn(1)-O(1)	81.82(6)
Sn(1)-Br(1)	2.8926(2)	C(1)-Sn(1)-Br(2)	100.92(5)
Sn(1)-Br(2)	2.6272(2)	C(11)-Sn(1)-Br(2)	94.58(4)
Sn(1)-Br(3)	2.6666(2)	O(1)-Sn(1)-Br(2)	176.15(3)
		C(1)-Sn(1)-Br(3)	90.34(5)
		C(11)-Sn(1)-Br(3)	94.60(4)
		O(1)-Sn(1)-Br(3)	89.31(3)
		Br(2)-Sn(1)-Br(3)	92.338(7)
		C(1)-Sn(1)-Br(1)	84.96(5)
		C(11)-Sn(1)-Br(1)	90.03(4)
		O(1)-Sn(1)-Br(1)	90.48(3)
		Br(2)-Sn(1)-Br(1)	88.166(7)
		Br(3)-Sn(1)-Br(1)	175.283(7)
C(1)-C(2)	1.516(3)	C(3)-C(2)-C(1)	112.4(2)
C(2)-C(3)	1.503(3)	C(4)-C(3)-C(7)	118.2(2)
C(3)-C(4)	1.383(3)	C(4)-C(3)-C(2)	120.7(2)
C(3)-C(7)	1.393(3)	C(7)-C(3)-C(2)	121.1(2)
C(4)-C(5)	1.356(3)	C(5)-C(4)-C(3)	120.7(2)
C(5)-N(1)	1.334(3)	N(1)-C(5)-C(4)	119.4(2)
N(1)-C(6)	1.334(3)	C(6)-N(1)-C(5)	122.7(2)
C(6)-C(7)	1.375(3)	N(1)-C(6)-C(7)	119.5(2)
		C(6)-C(7)-C(3)	119.5(2)
		C(2)-C(1)-Sn(1)	112.1(1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (11) -C (16)	1.378 (2)	C (16) -C (11) -C (12)	120.1 (2)
C (11) -C (12)	1.394 (2)	C (13) -C (12) -C (11)	120.1 (2)
C (12) -C (13)	1.389 (3)	C (14) -C (13) -C (12)	119.8 (2)
C (13) -C (14)	1.386 (3)	C (15) -C (14) -C (13)	120.1 (2)
C (14) -C (15)	1.381 (3)	C (14) -C (15) -C (16)	120.2 (2)
C (15) -C (16)	1.398 (3)	C (11) -C (16) -C (15)	119.7 (2)
		C (16) -C (11) -Sn (1)	121.5 (1)
		C (12) -C (11) -Sn (1)	118.4 (1)

**Tab. A.191:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung  $[\text{Br}_2\text{PhSn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$

<i>Bindungslängen</i>			
d(C11-C12)	1.394	d(C12-C13)	1.389
d(C11-C16)	1.378	d(C15-C16)	1.394
<b>MW</b>	<b>1.386 (8)</b>	<b>MW</b>	<b>1.394 (4)</b>
d(C13-C14)	1.386		
d(C14-C15)	1.381		
<b>MW</b>	<b>1.384 (2)</b>		
<i>Bindungswinkel</i>			
∠(Sn1-C11-C12)	118.4	∠(C11-C12-	120.1
∠(Sn1-C11-C16)	121.5	∠(C11-C16-	119.7
<b>MW</b>	<b>120 (2)</b>	<b>MW</b>	<b>119.9 (2)</b>
∠(C12-C13-C14)	119.8		
∠(C14-C15-C16)	120.2		
<b>MW</b>	<b>120.0 (2)</b>		

**Tab. A.192:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung  $[\text{Br}_2\text{PhSn}(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyH}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$

<i>Bindungslängen</i>			
d(C1-C2)	1.516	d(C2-C3)	1.503
			<b>MW</b>
			<b>1.510 (7)</b>
d(C3-C4)	1.383	d(C3-C7)	1.393
d(C4-C5)	1.356	d(C6-C7)	1.375
			<b>1.388 (5)</b>
			<b>1.366 (9)</b>
			<b>1.38 (1)</b>
d(C5-N1)	1.334	d(N1-C6)	1.334
			<b>1.334 (1)</b>
<i>Bindungswinkel</i>			
			<b>MW</b>
∠(Sn1-C1-C2)	112.1	∠(C1-C2-C3)	112.4
∠(C2-C3-C4)	120.7	∠(C2-C3-C7)	121.1
∠(C4-C5-N1)	119.4	∠(N1-C6-C7)	119.5
∠(C3-C4-C5)	120.7	∠(C3-C7-C6)	119.5
			<b>112.3 (2)</b>
			<b>120.9 (2)</b>
			<b>119.5 (1)</b>
			<b>120.1 (6)</b>

---

**A.6.2.n Mischkristalle von 4-[2-(Diiodphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, [I<sub>2</sub>PhSn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I, und 4-[2-(Ioddiphenylstannyl)ethyl]pyridiniumiodid, [IPh<sub>2</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I, [I<sub>1+x</sub>Ph<sub>2-x</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyH]I, 62n**

*s. Kap. A.6.1.n*

### A.7. Oxidationsprodukt: 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin-N-oxid, $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyNO}$ , 7

Die Verbindung entsteht unter Lichtausschluss bei der Umsetzung von 1.97 g 1 (= 4 mmol) mit 0.90 g meta-Chlorperbenzoesäure (77 % = 4 mmol) in 100 ml Chloroform über einen Zeitraum von drei Wochen. Der Reaktionsansatz wird mit einer stöchiometrischen Menge 1-M-KOH-Lösung versetzt. Nach Abscheidung der organischen Phase und Trocknung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt. Die organische Phase bildet eine gelblich-transparente, kristalline Schicht. Bei der Umkristallisation mit Tetrahydrofuran bilden sich transparente, wenige Millimeter große Plättchen mittlerer Dicke.



**Tab. A.193:** Kristalldaten von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyNO}$

Empirische Formel	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NOSn}$	
M [g/mol]	472.13	
T [K]	100(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten und -winkel	a = 7.2577(4) Å	$\alpha = 104.005(1)^\circ$
	b = 9.8808(5) Å	$\beta = 97.593(2)^\circ$
	c = 15.6436(8) Å	$\gamma = 101.921(2)^\circ$
V [Å <sup>3</sup> ]	1045.2(1)	
Z, Z'	2, 1	
$d_{\text{calc}}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1.500	
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.237	
F (000)	476	
Refl <sub>cell</sub>	9763	
$\Theta_{\text{min}} / \Theta_{\text{max}}$	2.24° / 28.34°	

Von den im triklinen Kristallsystem möglichen Raumgruppen  $\text{P}\bar{1}$  und  $\text{P}1$  wurde letztere durch das Strukturmotiv bestätigt.

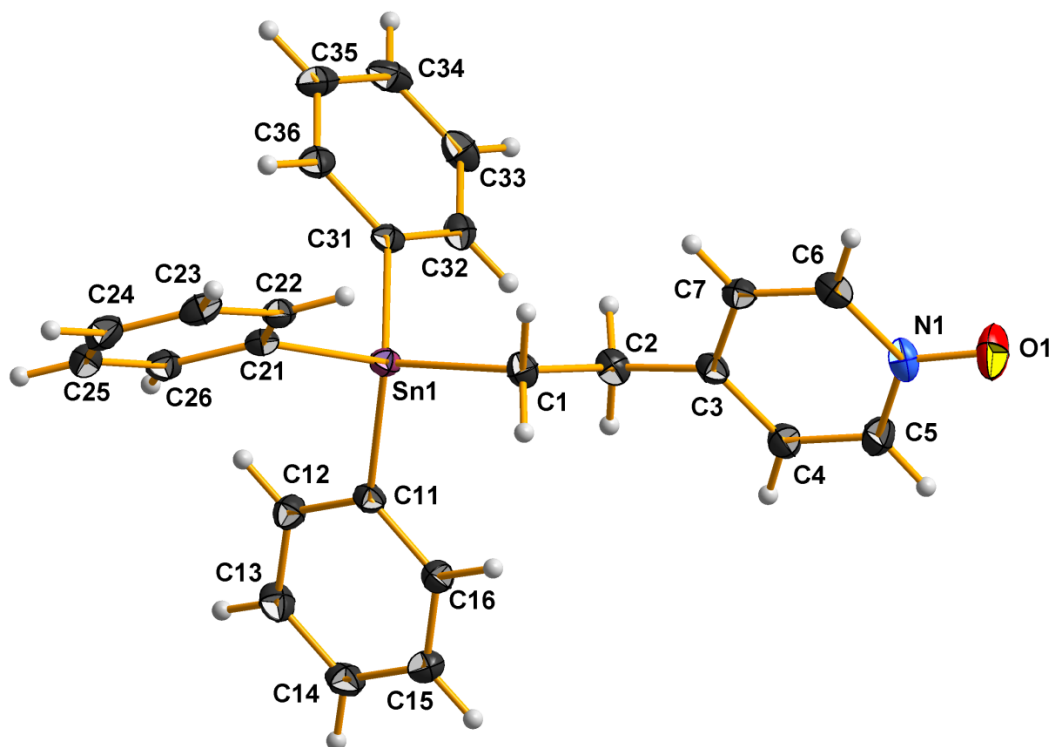
Da die Elementarzelle zwei Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe zwei beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

**Tab. A.194:** Messgrößen der Datenreduktion von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyNO}$

Kristallform	Farbloses Plättchen
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.446 x 0.227 x 0.200
$\Theta$ -Bereich Datensammlung	1.367° - 28.000°
Messbereich Indizes h / k / l	[-9; 9] / [-13; 13] / [-20; 20]
$v_{\text{mess}}$ [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h]	5 / 9344 / 12.98
Refl <sub>mess</sub> / Refl <sub>num</sub> / Refl <sub>beo</sub>	107617 / 5041 / 4901
$R_{\text{int}} / R_{\text{sigma}}$	0.0217 / 0.0067
Vollständigkeit	99.9 %
$\tau_{\text{min/max}}$	0.608 / 0.790

**Tab. A.195:** Daten zur Strukturverfeinerung von  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyNO}$ 

Daten / Restraints / Parameter	5041 / 0 / 258
Goof	1.076
$R(I > 2\sigma)$	0.0167 / 0.0421
$R_{\text{all}}$	0.0173 / 0.0425
p / q	0.0168 / 0.8928
$\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	1.152 / -0.733

**Asymmetrische Einheit****Tab. A.196:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyNO}$ 

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	5979 (1)	2219 (1)	2749 (1)	17 (1)
C (1)	7527 (2)	2022 (2)	1660 (1)	21 (1)
C (2)	9494 (2)	3103 (2)	1944 (1)	22 (1)
C (3)	10703 (2)	3005 (2)	1230 (1)	20 (1)
C (4)	11423 (2)	4183 (2)	929 (1)	25 (1)
C (5)	12672 (2)	4113 (2)	337 (1)	28 (1)
N (1)	13240 (2)	2889 (2)	37 (1)	26 (1)
O (1)	14473 (2)	2827 (2)	-488 (1)	42 (1)
C (6)	12503 (2)	1707 (2)	291 (1)	23 (1)
C (7)	11246 (2)	1742 (2)	875 (1)	21 (1)
C (11)	5243 (2)	4250 (2)	2987 (1)	18 (1)
C (12)	4319 (2)	4710 (2)	3693 (1)	22 (1)
C (13)	3771 (2)	6002 (2)	3826 (1)	26 (1)
C (14)	4156 (2)	6864 (2)	3257 (1)	27 (1)
C (15)	5098 (2)	6439 (2)	2560 (1)	26 (1)

Fortsetzung folgt...

Fortsetzung...

C (16)	5634 (2)	5140 (2)	2429 (1)	23 (1)
C (21)	3463 (2)	490 (2)	2417 (1)	18 (1)
C (22)	3263 (2)	-717 (2)	1693 (1)	21 (1)
C (23)	1555 (2)	-1791 (2)	1411 (1)	26 (1)
C (24)	32 (2)	-1686 (2)	1852 (1)	28 (1)
C (25)	217 (2)	-501 (2)	2579 (1)	26 (1)
C (26)	1915 (2)	576 (2)	2858 (1)	22 (1)
C (31)	7717 (2)	2139 (2)	3944 (1)	18 (1)
C (32)	9453 (2)	3160 (2)	4338 (1)	22 (1)
C (33)	10571 (2)	3101 (2)	5117 (1)	28 (1)
C (34)	9961 (3)	2025 (2)	5515 (1)	30 (1)
C (35)	8241 (3)	1003 (2)	5137 (1)	28 (1)
C (36)	7129 (2)	1057 (2)	4356 (1)	22 (1)

**Tab. A.197:** Anisotrope Auslenkungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_2\text{-}^4\text{PyNO}$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	18 (1)	18 (1)	16 (1)	4 (1)	3 (1)	6 (1)
C (1)	19 (1)	23 (1)	20 (1)	4 (1)	3 (1)	4 (1)
C (2)	20 (1)	21 (1)	22 (1)	1 (1)	3 (1)	5 (1)
C (3)	16 (1)	20 (1)	21 (1)	4 (1)	0 (1)	4 (1)
C (4)	21 (1)	18 (1)	35 (1)	6 (1)	7 (1)	4 (1)
C (5)	24 (1)	23 (1)	36 (1)	10 (1)	8 (1)	1 (1)
N (1)	18 (1)	30 (1)	27 (1)	4 (1)	7 (1)	3 (1)
O (1)	38 (1)	46 (1)	45 (1)	11 (1)	25 (1)	6 (1)
C (6)	21 (1)	23 (1)	23 (1)	2 (1)	2 (1)	7 (1)
C (7)	20 (1)	20 (1)	22 (1)	6 (1)	1 (1)	6 (1)
C (11)	16 (1)	18 (1)	20 (1)	4 (1)	1 (1)	4 (1)
C (12)	24 (1)	20 (1)	22 (1)	6 (1)	5 (1)	4 (1)
C (13)	27 (1)	22 (1)	28 (1)	2 (1)	9 (1)	7 (1)
C (14)	25 (1)	19 (1)	35 (1)	5 (1)	4 (1)	8 (1)
C (15)	27 (1)	25 (1)	32 (1)	14 (1)	6 (1)	8 (1)
C (16)	23 (1)	26 (1)	24 (1)	10 (1)	7 (1)	10 (1)
C (21)	20 (1)	19 (1)	18 (1)	8 (1)	2 (1)	6 (1)
C (22)	26 (1)	20 (1)	22 (1)	8 (1)	6 (1)	10 (1)
C (23)	34 (1)	17 (1)	24 (1)	6 (1)	2 (1)	4 (1)
C (24)	26 (1)	26 (1)	31 (1)	14 (1)	0 (1)	-1 (1)
C (25)	24 (1)	32 (1)	29 (1)	16 (1)	9 (1)	8 (1)
C (26)	27 (1)	23 (1)	19 (1)	8 (1)	5 (1)	10 (1)
C (31)	20 (1)	18 (1)	18 (1)	4 (1)	4 (1)	9 (1)
C (32)	23 (1)	22 (1)	21 (1)	4 (1)	6 (1)	6 (1)
C (33)	21 (1)	34 (1)	24 (1)	1 (1)	0 (1)	7 (1)
C (34)	32 (1)	38 (1)	22 (1)	8 (1)	0 (1)	19 (1)
C (35)	39 (1)	26 (1)	26 (1)	12 (1)	7 (1)	16 (1)
C (36)	25 (1)	19 (1)	24 (1)	5 (1)	5 (1)	7 (1)



**Tab. A.198:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyNO

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn(1)-C(21)	2.134(1)	C(21)-Sn(1)-C(11)	110.73(5)
Sn(1)-C(11)	2.141(1)	C(21)-Sn(1)-C(31)	108.14(5)
Sn(1)-C(31)	2.142(1)	C(11)-Sn(1)-C(31)	109.07(5)
Sn(1)-C(1)	2.153(2)	C(21)-Sn(1)-C(1)	110.05(6)
		C(11)-Sn(1)-C(1)	108.25(6)
		C(31)-Sn(1)-C(1)	110.59(6)
C(1)-C(2)	1.532(2)	C(3)-C(2)-C(1)	114.3(1)
C(2)-C(3)	1.505(2)	C(4)-C(3)-C(7)	116.6(1)
C(3)-C(4)	1.389(2)	C(4)-C(3)-C(2)	121.9(1)
C(3)-C(7)	1.395(2)	C(7)-C(3)-C(2)	121.4(1)
C(4)-C(5)	1.379(2)	C(5)-C(4)-C(3)	121.2(2)
C(5)-N(1)	1.354(2)	N(1)-C(5)-C(4)	120.7(2)
N(1)-O(1)	1.293(2)	O(1)-N(1)-C(6)	119.2(1)
N(1)-C(6)	1.354(2)	O(1)-N(1)-C(5)	121.4(1)
C(6)-C(7)	1.374(2)	C(6)-N(1)-C(5)	119.4(1)
		N(1)-C(6)-C(7)	121.1(1)
		C(6)-C(7)-C(3)	120.9(1)
		C(2)-C(1)-Sn(1)	110.7(1)
C(11)-C(16)	1.397(2)	C(16)-C(11)-C(12)	118.0(1)
C(11)-C(12)	1.399(2)	C(13)-C(12)-C(11)	121.1(1)
C(12)-C(13)	1.390(2)	C(14)-C(13)-C(12)	120.0(2)
C(13)-C(14)	1.390(2)	C(15)-C(14)-C(13)	119.9(1)
C(14)-C(15)	1.387(2)	C(14)-C(15)-C(16)	119.8(2)
C(15)-C(16)	1.393(2)	C(15)-C(16)-C(11)	121.2(1)
		C(16)-C(11)-Sn(1)	120.9(1)
		C(12)-C(11)-Sn(1)	121.1(1)
C(21)-C(22)	1.400(2)	C(22)-C(21)-C(26)	118.2(1)
C(21)-C(26)	1.400(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.7(1)
C(22)-C(23)	1.394(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.3(2)
C(23)-C(24)	1.387(2)	C(23)-C(24)-C(25)	119.6(2)
C(24)-C(25)	1.390(2)	C(24)-C(25)-C(26)	120.1(2)
C(25)-C(26)	1.391(2)	C(25)-C(26)-C(21)	121.0(1)
		C(22)-C(21)-Sn(1)	119.9(1)
		C(26)-C(21)-Sn(1)	121.7(1)
C(31)-C(32)	1.397(2)	C(32)-C(31)-C(36)	118.1(1)
C(31)-C(36)	1.399(2)	C(33)-C(32)-C(31)	121.0(2)
C(32)-C(33)	1.392(2)	C(34)-C(33)-C(32)	119.9(2)
C(33)-C(34)	1.383(3)	C(33)-C(34)-C(35)	120.1(2)
C(34)-C(35)	1.387(3)	C(34)-C(35)-C(36)	120.0(2)
C(35)-C(36)	1.391(2)	C(35)-C(36)-C(31)	120.9(2)
		C(32)-C(31)-Sn(1)	121.4(1)
		C(36)-C(31)-Sn(1)	120.4(1)

**Tab. A.199:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Phenylringe in der Verbindung Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyNO

<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
d(Cn1-Cn2)	1.399	1.400	1.397	
d(Cn1-Cn6)	1.397	1.400	1.399	
<b>MW</b>	<b>1.398 (1)</b>	<b>1.400 (1)</b>	<b>1.398 (1)</b>	<b>1.399 (1)</b>
d(Cn2-Cn3)	1.390	1.394	1.392	
d(Cn5-Cn6)	1.393	1.391	1.391	
<b>MW</b>	<b>1.392 (2)</b>	<b>1.393 (1)</b>	<b>1.392 (1)</b>	<b>1.392 (1)</b>
d(Cn3-Cn4)	1.390	1.387	1.383	
d(Cn4-Cn5)	1.387	1.390	1.387	
<b>MW</b>	<b>1.389 (1)</b>	<b>1.389 (1)</b>	<b>1.385 (2)</b>	<b>1.387 (2)</b> <b>1.391(5)</b>
d(Sn-Cn1)	2.141	2.134	2.142	<b>2.139(4)</b>
<i>Bindungswinkel</i>				
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>	
∠(Sn1-Cn1-Cn2)	121.1	120.7	121.0	
∠(Sn1-Cn1-Cn6)	121.2	121.0	120.9	
<b>MW</b>	<b>121.2 (1)</b>	<b>120.9 (1)</b>	<b>121.0 (1)</b>	<b>121.0 (1)</b>
∠(Cn2-Cn1-Cn6)	118.0	118.2	118.1	<b>118.1 (1)</b>
∠(Cn1-Cn2-Cn3)	121.1	120.7	121.0	
∠(Cn1-Cn6-Cn5)	121.2	121.0	120.9	
<b>MW</b>	<b>121.2 (1)</b>	<b>120.9 (1)</b>	<b>121.0 (1)</b>	<b>121.0 (2)</b>
∠(Cn2-Cn3-Cn4)	120.0	120.3	119.9	
∠(Cn4-Cn5-Cn6)	119.8	120.1	120.0	
<b>MW</b>	<b>119.9 (1)</b>	<b>120.2 (1)</b>	<b>120.0 (1)</b>	<b>120.0 (2)</b>
∠(Cn3-Cn4-Cn5)	119.9	119.6	120.1	<b>119.9 (2)</b>

**Tab. A.200:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Ethylenpyridinrestes in der Verbindung Ph<sub>3</sub>Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-<sup>4</sup>PyNO

<i>Bindungslängen</i>				<b>MW</b>
d(C1-C2)	1.532	d(C2-C3)	1.505	<b>1.52 (1)</b>
d(C3-C4)	1.389	d(C3-C7)	1.395	<b>1.392 (3)</b>
d(C4-C5)	1.379	d(C6-C7)	1.374	<b>1.377 (3)</b> <b>1.384 (8)</b>
d(C5-N1)	1.354	d(N1-C6)	1.354	<b>1.354 (1)</b>
<i>Bindungswinkel</i>				<b>MW</b>
∠(Sn1-C1-C2)	110.7	∠(C1-C2-C3)	114.3	<b>113 (2)</b>
∠(C2-C3-C4)	121.9	∠(C2-C3-C7)	121.4	<b>121.7 (3)</b>
∠(C4-C5-N1)	120.7	∠(N1-C6-C7)	121.1	<b>120.9 (2)</b>
∠(C3-C4-C5)	121.2	∠(C3-C7-C6)	120.9	<b>121.1 (2)</b>

## B. Verwendete Chemikalien

### B.1. Lithiumaluminiumhydrid

Bei Lithiumaluminiumhydrid,  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ , liegt ein Lithiumkation einem Komplexanion, dem Tetrahydridoaluminatanion, gegenüber. Der Gesamtkomplex wird als Lithiumtetrahydridoaluminat bezeichnet. Lithiumaluminiumhydrid wird zudem als Lithiumalanat, Lithiumhydroaluminat, Aluminiumlithiumhydrid, Lithiumaluminiumhydrid und LAH bezeichnet. Die äußere Form stellt sich als geruchsloser weiß bis gräulicher Feststoff dar und wird hauptsächlich als Reduktionsmittel eingesetzt. Das Pulver ist brennbar, jedoch schwer zu entzünden. Der Kontakt mit Wasser löst eine chemische Reaktion aus, bei der Wasserstoff und die Metallhydroxide entstehen. Ab einer Temperatur von  $125\text{ }^\circ\text{C}$  kommt es zur Zersetzungsreaktion, bei der Wasserstoff, Aluminium und Lithiumhydrid gebildet werden.

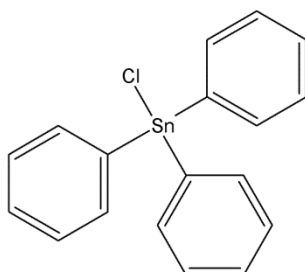
Die Chemikalie ist als ätzend eingestuft. Es gelten die Gefahrenhinweise H260, H314 und EUH014 sowie die Sicherheitshinweise P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P370+P378, P308+P310 und P402+P404. Das verwendete Lithiumaluminiumhydrid wurde von der Firma Sigma Aldrich bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) in ihrer Stoffdatenbank entnommen [185, 186].

#### **Physikalische Daten** [185, 186]

$\text{LiAlH}_4$	CAS-Nr.: 16853-85-3
37.95 g/mol	
Schmelzpunkt:	Zers.
Zersetzungstemperatur:	$> 125\text{ }^\circ\text{C}$
Dichte:	$0.917\text{ g/cm}^3$ (bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ )

### B.2. Triphenylzinn(IV)chlorid

Triphenylzinnchlorid ist ein weißes, kristallines Pulver, welches in Wasser praktisch unlöslich mit diesem und Oxidationsmitteln aber in gefährlicher Weise reagieren kann und nur schwer entzündbar ist. Er ist auch unter dem Namen Fentinchlorid und TPTC bekannt [187, 188].



**Abb. B.1:** Strukturformel von Triphenylzinnchlorid

Die Verbindung Triphenylzinnchlorid ist eine vierwertige Organozinnverbindung, das Zinnatom wird tetraedisch von drei Phenylringen und einem Chloratom umgeben (Abb. B.1).

Die Substanz ist als akut toxisch und gewässergefährdend eingestuft wird mit dem Signalwort „Gefahr“ gekennzeichnet. Es gelten die Gefahrenhinweise H301+H311+H331, H315, H318 und H410 sowie die Sicherheitshinweise P261, P280, P301+P310+P330, P305+P351+P338+P310 und P403+P233. Das für diese Arbeit verwendete Triphenylzinnchlorid wurde von der Firma Sigma-Aldrich bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechendem Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) in ihrer Stoffdatenbank entnommen [187, 188].

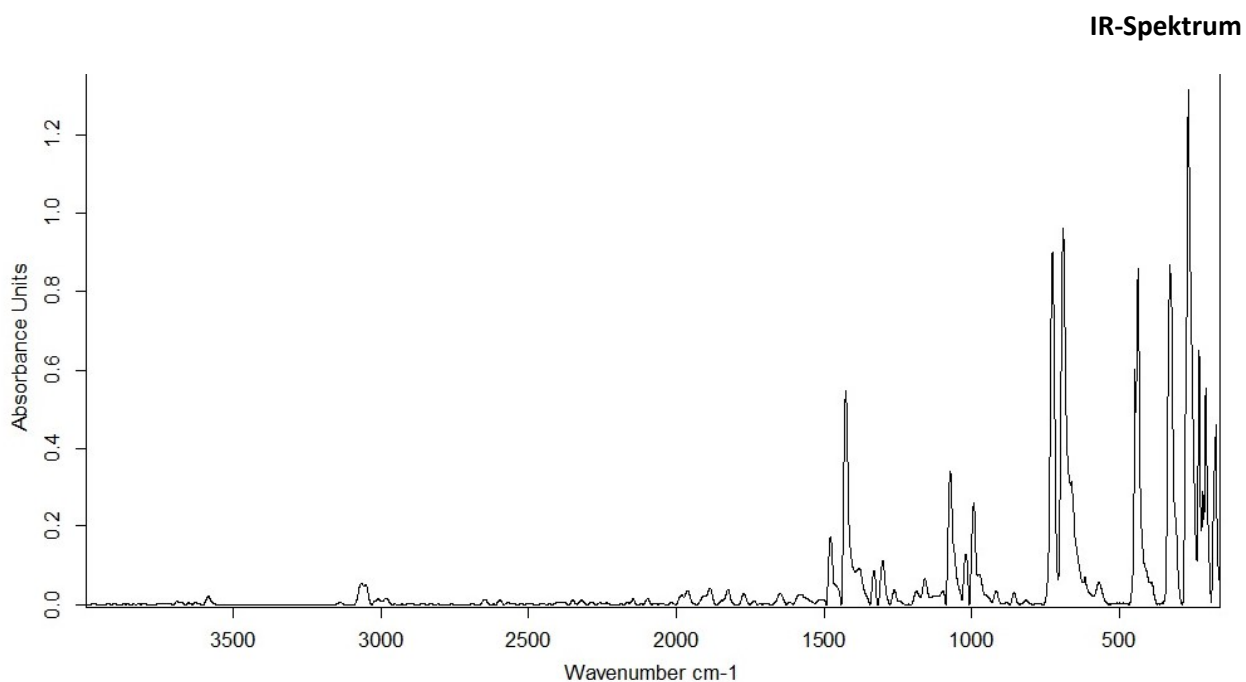
**Physikalische Daten** [187, 188]

$C_{18}H_{15}ClSn$  CAS-Nr.: 639-58-7  
 385.47 g/mol  
 Schmelzpunkt: 108 °C  
 Siedepunkt: 240 °C  
 Flammpunkt: > 150 °C  
 Dichte: 1.49 g/cm<sup>3</sup> (bei 25 °C)

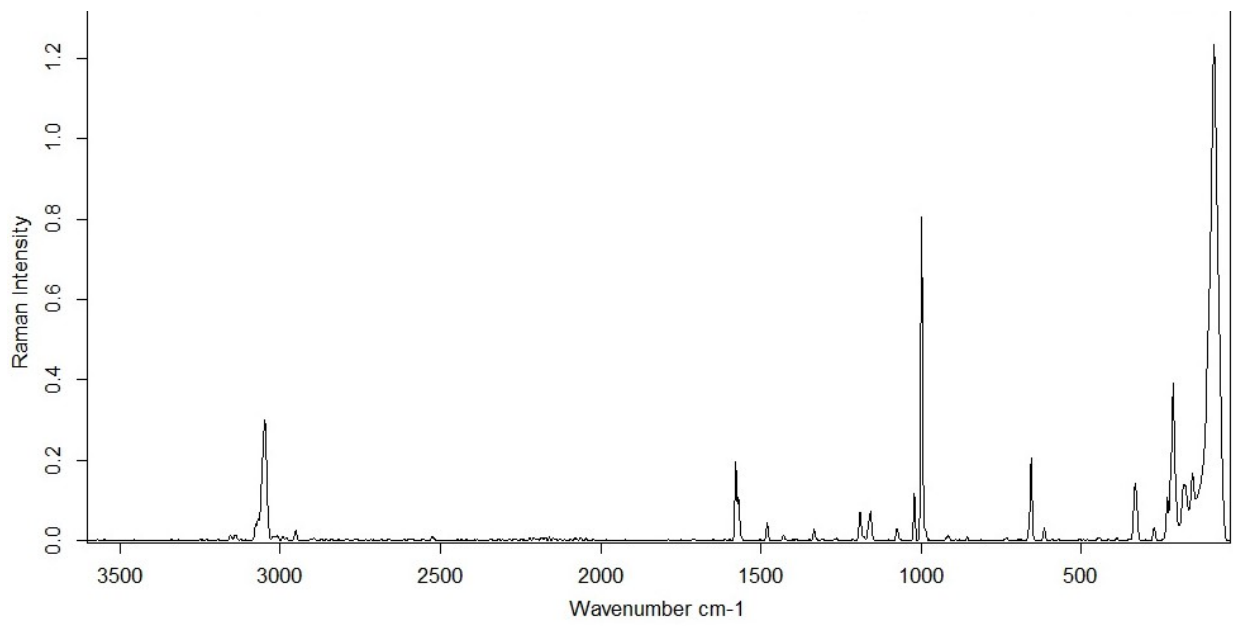
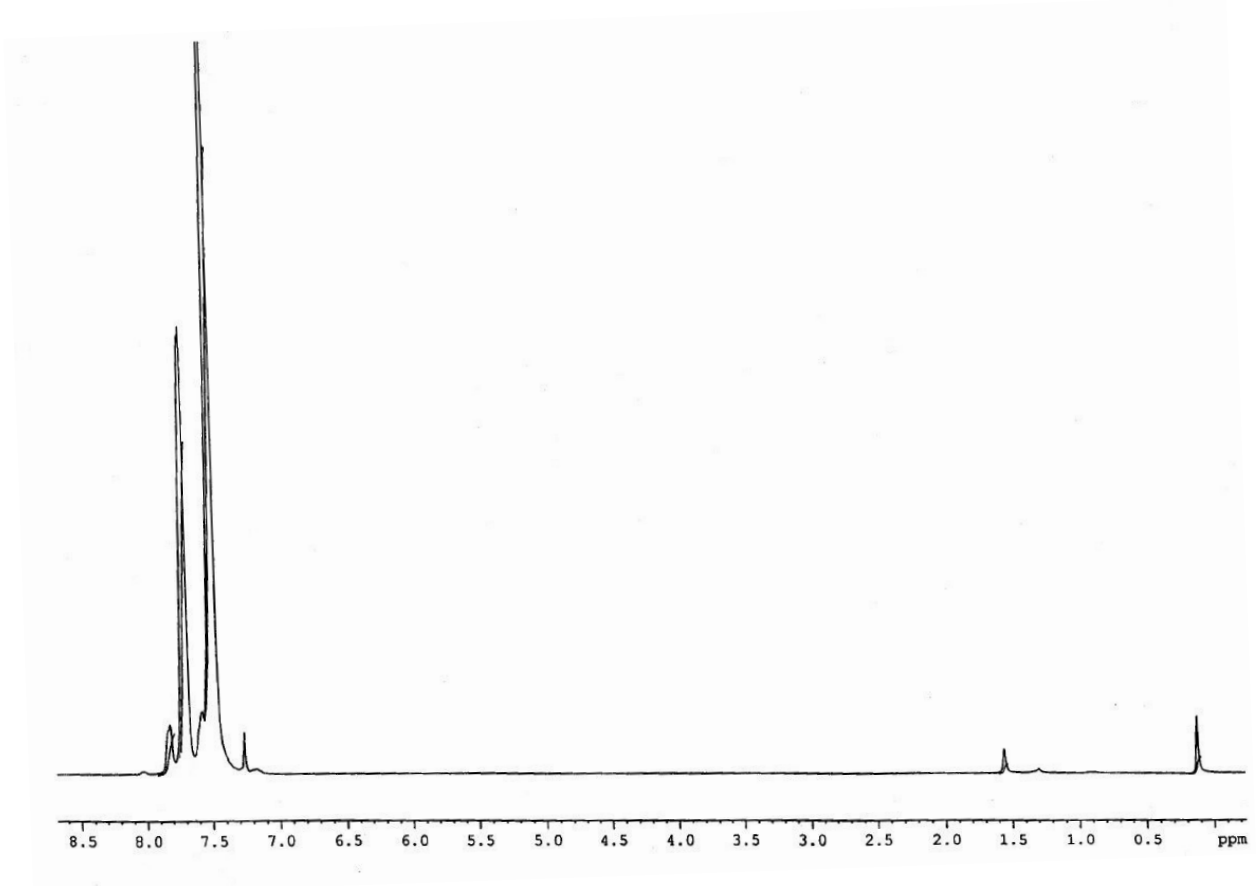
In der Literatur sind drei Modifikationen (Tab. B.1) von Triphenylzinnchlorid strukturell charakterisiert und beschrieben worden [189, 190, 191], zudem entstammt eine zusätzliche Modifikation unserer Arbeitsgruppe, dessen Ergebnisse bisher nicht veröffentlicht wurden.

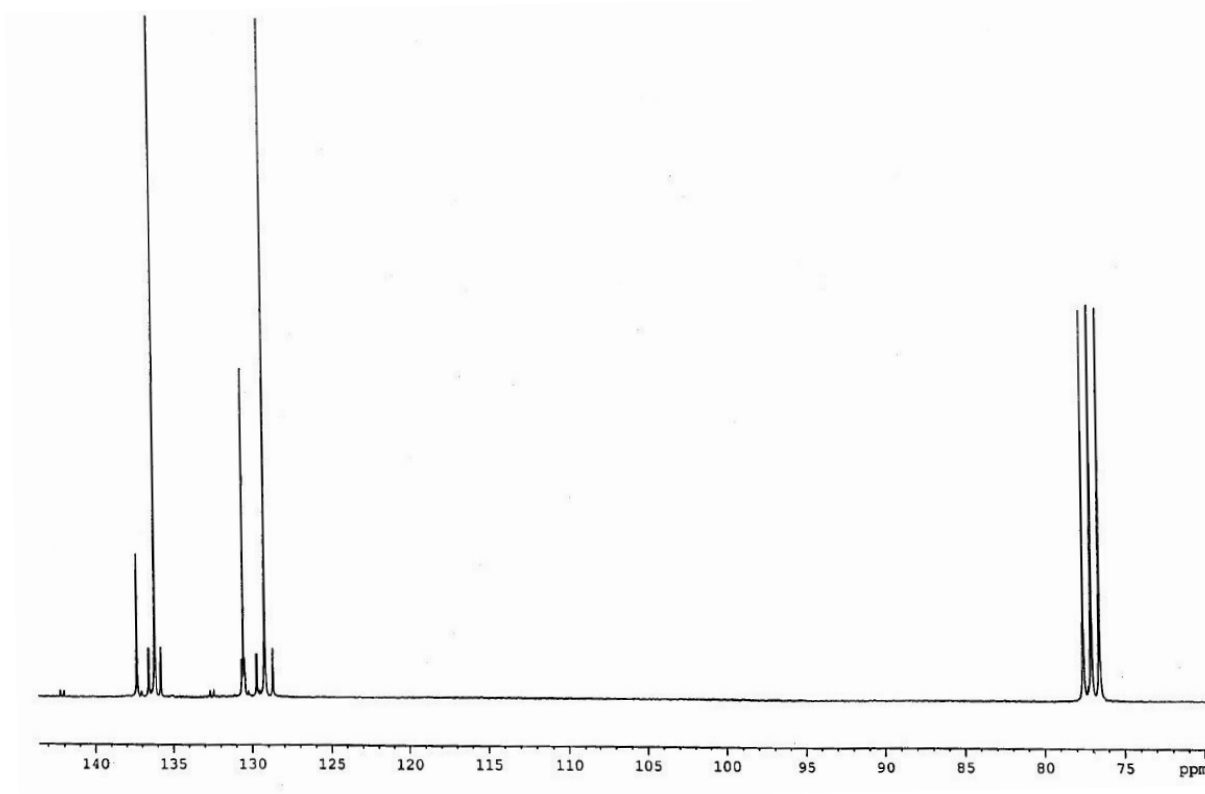
**Tab. B.1:** Strukturübersicht der bekannten Modifikationen von Triphenylzinnchlorid

Nr.	Kristallsystem	Raumgruppe	Z, Z'	Temperatur [K]	R-Wert [%]	Quelle
1	monoklin	P 2 <sub>1</sub> /a	8, 2	110	3.1	[189]
2	trigonal	R $\bar{3}$	24, 1.33	283-303	3.44	[190]
3	monoklin	P 2 <sub>1</sub> /c	16, 4	120	3.65	[191]



## Raman-Spektrum

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum

### B.3. Natriumsulfat

Natriumsulfat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , auch Dinatriumsulfat, ist ein weißer, geruchsloser Feststoff. Er ist nicht brennbar, leicht löslich in Wasser und hygroskopisch. Gut bekannt ist daher auch das Decahydrat (CAS-Nr. 7727-73-3) dieses Salzes, welches auch unter dem Handelsnamen Glaubersalz vertrieben wird. Zersetzung tritt oberhalb von 1700 °C ein.

Die Substanz ist schwach wassergefährdend, sie wird nicht als gefährlicher Stoff nach GHS klassifiziert. Das verwendete Natriumsulfat wurde von der Firma Sigma Aldrich bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) in ihrer Stoffdatenbank entnommen [192, 193].

#### **Physikalische Daten** [192, 193]

$\text{Na}_2\text{SO}_4$	CAS-Nr.: 7757-82-6
142,04 g/mol	
Schmelzpunkt:	884 °C
Siedepunkt:	> 1700 °C
Flammpunkt:	n.b.
Dichte:	2.70 g/cm <sup>3</sup> (bei 20 °C)

Kristallstruktur: [194]

#### B.4. Triphenylzinn(IV)hydrid

Triphenylzinnhydrid ist wie Triphenylzinnchlorid ebenso ein weißer wie geruchsloser Feststoff. Für eine stabile Lagerung ist Lichtabschluss und eine Kühlung im Temperaturbereich von 2 bis 8 °C vorgesehen und kann zusätzlich unter Stickstoff aufbewahrt werden [195], da es sich sonst leichter zu Tetraphenylzinn oder Hexaphenyldistannan zersetzen kann.

Das zentrale Zinnatom des vierwertigen Organozinnhydrids wird von drei Phenylringen und einem Wasserstoffatom tetraedrisch umgeben (Abb. B.2).

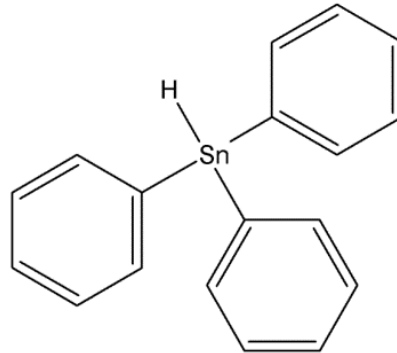


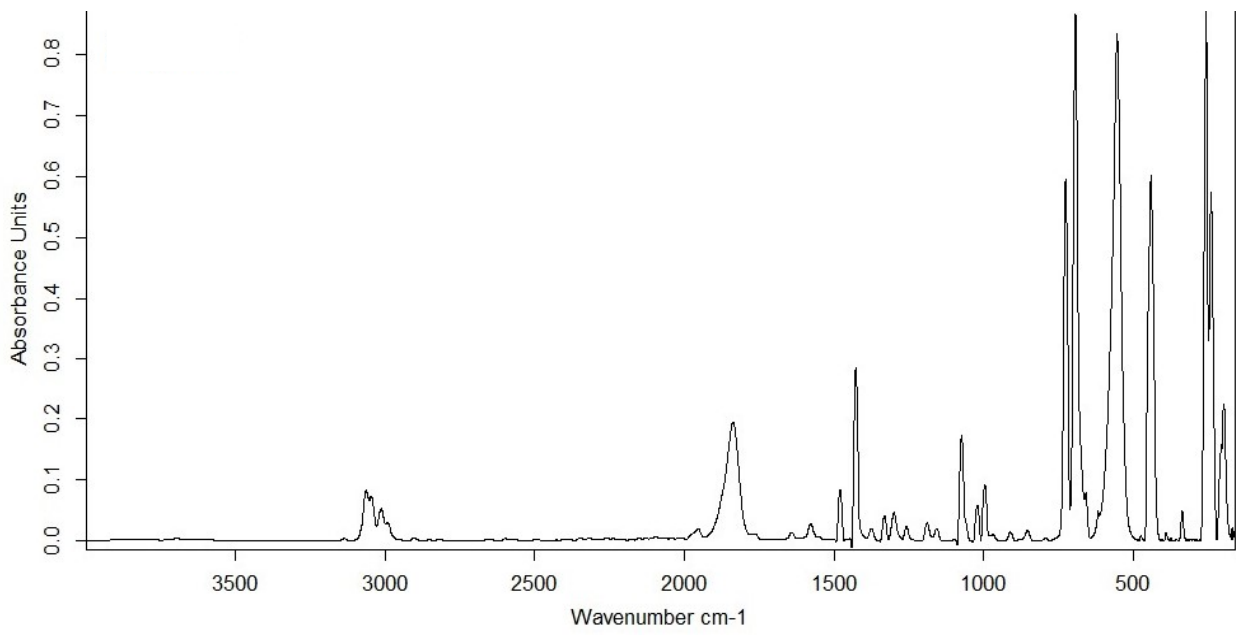
Abb. B.2: Strukturformel von Triphenylzinnhydrid

Die Substanz ist als wassergefährdend und akut toxisch eingestuft. Es gelten die Gefahrenhinweise H301+H311+H331 und H410 sowie die Sicherheitshinweise P273, P280, P301+P310+P330, P302+P352+P312 und P304+P340+P311. Die verwendeten Informationen wurden dem Sicherheitsdatenblatt der Firma Sigma-Aldrich entnommen [195].

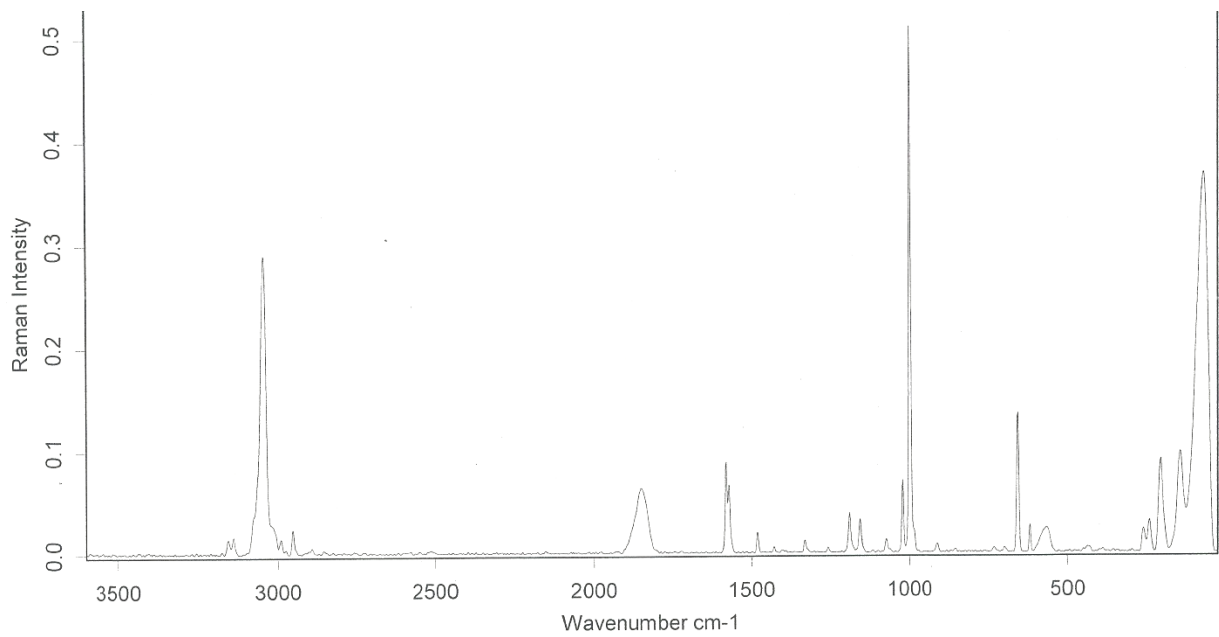
##### **Physikalische Daten** [195]

$C_{18}H_{15}ClH$	CAS-Nr.: 892-20-6
351,03 g/mol	
Schmelzpunkt:	28 °C
Siedepunkt:	163-165 °C
Flammpunkt:	113 °C
Dichte:	1.37 g/cm <sup>3</sup> (bei 25 °C)
Kristallstruktur:	[196]

IR-Spektrum



Raman-Spektrum





## B.5. 4-Vinylpyridin

Der Stoff 4-Vinylpyridin (Abb. B.3) an sich ist eine blassgelbe bis dunkelrote Flüssigkeit, die leicht entzündlich und im richtigen Verhältnis mit Luft bei Erhitzen durch ihre Dämpfe explosiv ist. Die Chemikalie neigt zur eigenständigen Polymerisation, wodurch Stabilisatoren zur Lagerung der Chemikalie zugegeben werden.

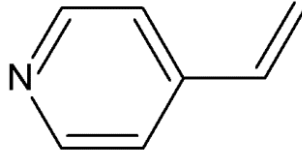
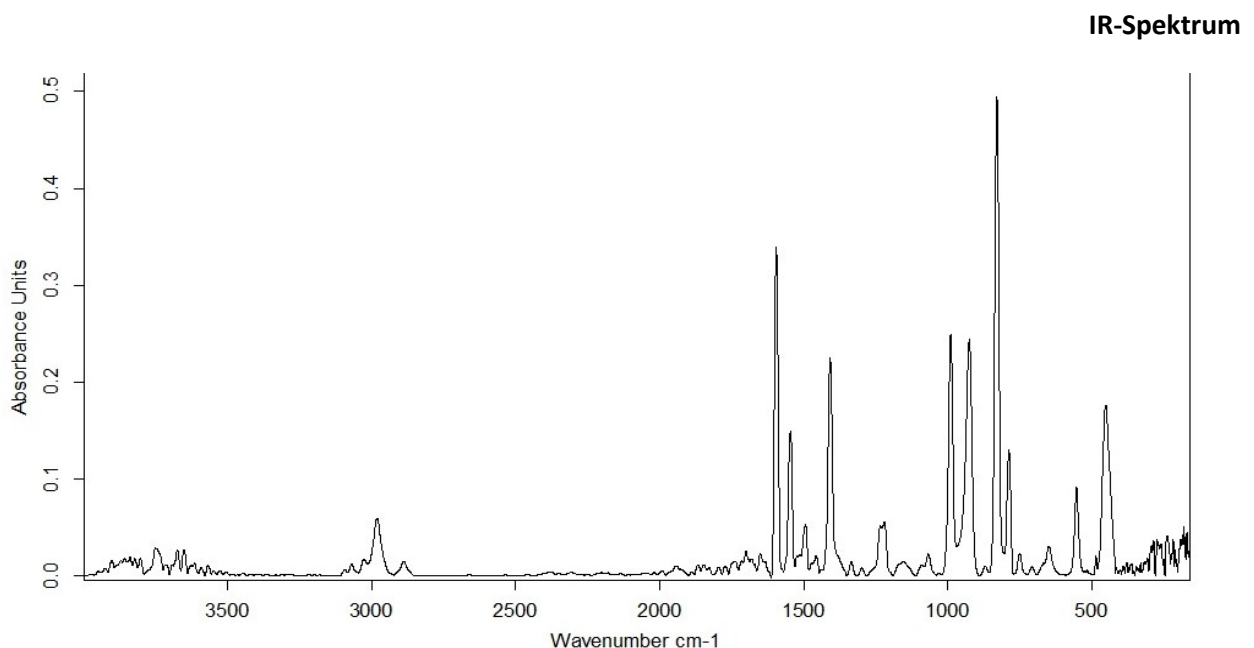


Abb. B.3: Strukturformel von 4-Vinylpyridin

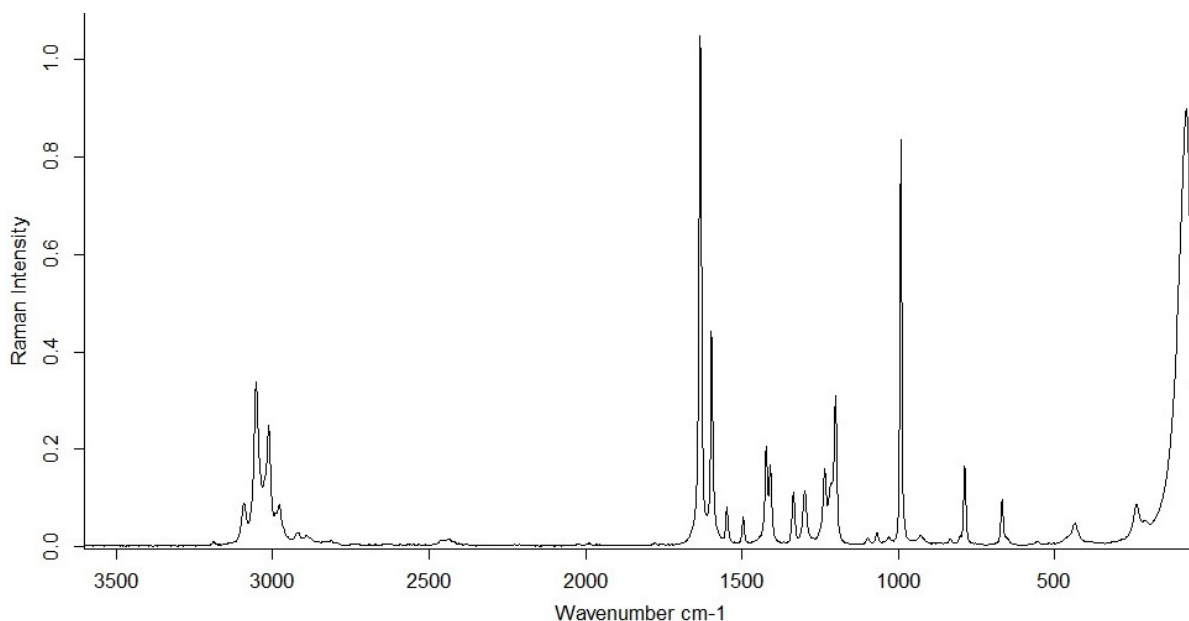
4-Vinylpyridin ist als entzündbare Flüssigkeit mit akuter Toxizität und Ätzwirkung auf die Haut sowie als gewässergefährdend eingestuft. Es gelten die Gefahrenhinweise H226, H301, H311, H331, H314, H317 und H411 sowie die Sicherheitshinweise P210, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338 und P310. Das für die experimentellen Arbeiten dieses Projektes verwendete 4-Vinylpyridin wurde von der Firma Sigma-Aldrich bezogen, dessen bereitgestelltem Sicherheitsdatenblatt zur Chemikalie und den Angaben der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) in ihrer Stoffdatenbank die hier verwendeten Informationen entnommen wurden [197, 198].

### Physikalische Daten [197, 198]

$C_7H_7N$	CAS-Nr.: 100-43-6
105.14 g/mol	
Siedepunkt:	62-65 °C
Flammpunkt:	ca. 50 °C
Dampfdruck:	2.28 hPa (bei 20 °C)
Dichte:	0.975 g/cm <sup>3</sup> (bei 20 °C)



Raman-Spektrum



### B.6. Azobis(isobutyronitril)

Azobis(isobutyronitril) wird zumeist unter der Abkürzung AIBN verwendet, eine weitere Bezeichnung ist 2,2-Dimethyl-2,2-azodipropionitril. In stofflicher Form handelt es sich bei AIBN um einen weißen, geruchlosen Feststoff, der brennbar aber schwer entzündlich ist. Die Wasserlöslichkeit von AIBN ist gering. Leicht findet bei AIBN eine Zersetzungsreaktion unter Normalbedingungen statt.

Die Chemikalie wird als selbstzersetzender Stoff mit akuter Toxizität sowie als gewässergefährdend eingestuft. Es gelten die Gefahrenhinweise H242, H302, H332 und H412 sowie die Sicherheitshinweise P210, P280 und P273. Das verwendete Azobis(isobutyronitril) wurde von der Firma Sigma Aldrich bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) in ihrer Stoffdatenbank entnommen [199, 200].

#### **Physikalische Daten** [199, 200]

$C_8H_{12}N_4$	CAS-Nr.: 78-67-1
164.21 g/mol	
Schmelztemperatur:	102-104 °C
Zündtemperatur:	63-64 °C
Zersetzungstemperatur:	~ 50 °C
Löslichkeit in Wasser:	0.35 g/mol
Dichte:	1.11 g/cm <sup>3</sup> (bei 20 °C)

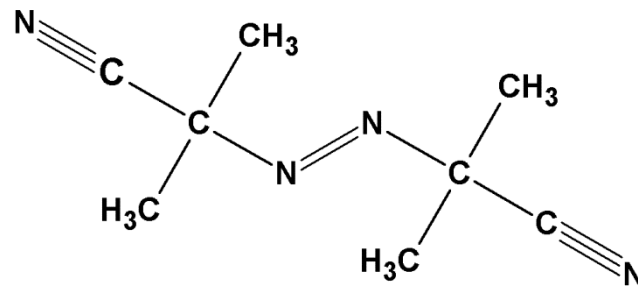


Abb. B.4: Strukturformel von AIBN

Azobis(isobutyronitril) (Abb. B.4) ist ein radikalischer Reaktionsstarter. Durch Freisetzung von Stickstoff kann der Stoff in zwei Isobutyronitrilradikale zerfallen (Abb. B.5), die für eine radikalische Initiierung zur Verfügung stehen. Erschütterungen können bereits zu einer Zersetzung führen, die Zersetzungstemperatur liegt neuesten Untersuchungen zu Folge um 50 °C [201].

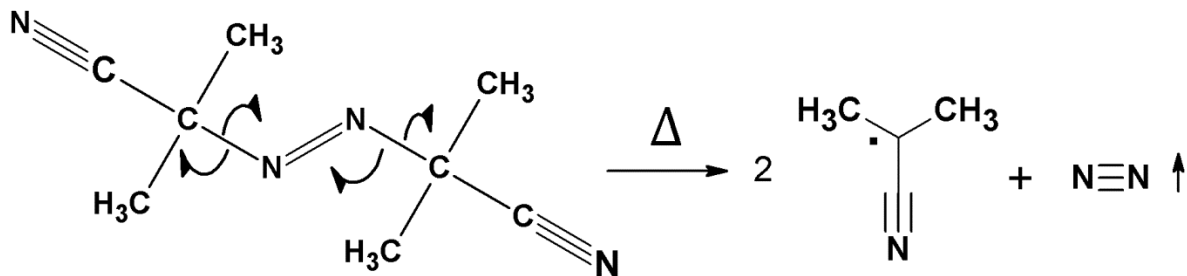


Abb. B.5: Zersetzung von AIBN zu Stickstoff und Isobutyronitrilradikalen

## B.7. Chlorwasserstoffsäure

Die Chlorwasserstoffsäure in ihrer wässrigen, salzsauren Lösung ist flüssig, farblos bis gelblich und besitzt einen stechenden Geruch. In ihrer konzentrierten Form von ~37 % besitzt sie stark ätzende Eigenschaften und bildet mit der Luft einen ätzenden Säurer Rauch mit höherer Dichte als Luft. Sie reagiert als sehr starke Säure heftig mit Basen, unedle Metalle werden unter Bildung von Wasserstoff gelöst. Gelöst werden ebenfalls Oxide sowie Carbonate, bei deren Reaktion zudem Kohlenstoffdioxid gebildet wird. Bei der Umsetzung mit Oxidationsmitteln entsteht Chlor, von dem akute oder chronische Gefahren für die Gesundheit ausgehen. Bei Kontakt mit Kalium, Natrium, Kaliumpermanganat und konzentrierter Schwefelsäure besteht Explosionsgefahr. Der Kontakt mit Aluminium, Aminen, Fluor, konzentrierten Laugen, Oxidationsmitteln, Caesiumcarbid, Calciumcarbid, Calciumhydrid, Calciumhypochlorit, Formaldehyd, Kupfersulfid, Lithiumsilicid, unedleren Metallen, Natriumhydrid, Natriumhypochlorit und seinen Lösungen, Natronbleichlauge, Rubidiumcarbid, Silanen, Siliziumdioxid, Vinylmethylether und Zink sollte vermieden werden, da eine gefährliche Reaktion möglich ist.

Die Substanz ist schwach wassergefährdend. Es gelten die Gefahrenhinweise H290, H314 und H335 sowie die Sicherheitshinweise P260, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310 und P305+P351+P338. Die verwendete konzentrierte Salzsäure wurde von der Firma Honeywell Fluka™ bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) in ihrer Stoffdatenbank entnommen [202, 203].

**Physikalische Daten** [202, 203]

HCl	CAS-Nr.: 7647-01-0
36,46 g/mol	
Löslichkeit in Wasser:	12.97 g/mol (bei 20 °C)
Dichte:	1.19 g/cm <sup>3</sup> (bei 20 °C)

**B.8. Bromwasserstoffsäure**

Die Bromwasserstoffsäure in ihrer wässrigen Lösung ist flüssig, farblos und besitzt einen stechenden Geruch. In ihrer konzentrierten Form von ~48 % ist sie nicht brennbar und gut mit Wasser mischbar. Sie ist licht- und luftempfindlich, bildet an letzterer einen feuchten Nebel aus. Bei der Umsetzung mit Kalium besteht Explosionsgefahr und der Stoff kann in gefährlicher Weise mit Alkalihydroxiden, Fluor, Metallen, Ozon und Vinylmethylether reagieren.

Die Substanz ist als ätzend sowie mit einer spezifischen Organtoxizität klassifiziert. Es gelten die Gefahrenhinweise H314 und H335 sowie die Sicherheitshinweise P260, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310 und P305+P351+P338. Die verwendete konzentrierte Bromwasserstoffsäure wurde von der Firma Sigma Aldrich bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) in ihrer Stoffdatenbank entnommen [204, 205].

**Physikalische Daten** [204, 205]

HBr	CAS-Nr.: 10035-10-6
80,91 g/mol	
Löslichkeit in Wasser:	12.61 g/mol (bei 20 °C)
Dichte:	1.19 g/cm <sup>3</sup> (bei 20 °C)

**B.9. Iodwasserstoffsäure**

Die Iodwasserstoffsäure in ihrer wässrigen, konzentrierten Lösung von ~57 % ist flüssig, schwach gelblich und besitzt einen stechenden Geruch. Sie entfärbt sich bei Einwirken von Licht und Luft durch Freiwerden von Iod dunkel und ist leicht rauchend. Eine Brennbarkeit besteht nicht, sie zersetzt beim allmählichen Erhitzen. Mit konzentrierten Laugen und starken Oxidationsmittel sowie mit Metallen kann sie in gefährlicher Weise reagieren.

Die Substanz ist als ätzend klassifiziert. Es gilt der Gefahrenhinweis H314. Die verwendete konzentrierte Iodwasserstoffsäurelösung wurde von der Firma Alfa Aesar bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) in ihrer Stoffdatenbank entnommen [206, 207].

**Physikalische Daten** [206, 207]

HI	CAS-Nr.: 10034-85-2
127,91 g/mol	
Siedepunkt (~57%)	127 °C

Löslichkeit in Wasser: 7.65 g/mol (bei 20 °C)  
 Dichte: 1.7 g/cm<sup>3</sup> (bei 20 °C)

### B.10. Trimethylzinnchlorid

Trimethylzinnchlorid (Abb. B.6) ist ein weißes, kristallines Pulver, welches sich in Wasser langsam zersetzt, schwer entzündlich jedoch brennbar ist. Die Substanz gehört zur Klasse der vierwertigen Triorganozinnhalogeniden.

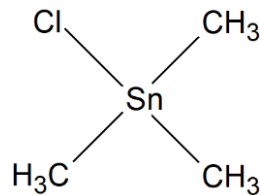


Abb. B.6: Strukturformel von Trimethylzinnchlorid

Die Substanz ist als akut toxisch und gewässergefährdend eingestuft und wird mit dem Signalwort „Gefahr“ gekennzeichnet. Es gelten die Gefahrenhinweise H301+H310+H330 und H410 sowie die Sicherheitshinweise P260, P264, P273, P280, P284 und P301+P310. Das für diese Arbeit verwendete Trimethylzinnchlorid wurde von der Firma TCI bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) in ihrer Stoffdatenbank entnommen [208, 209].

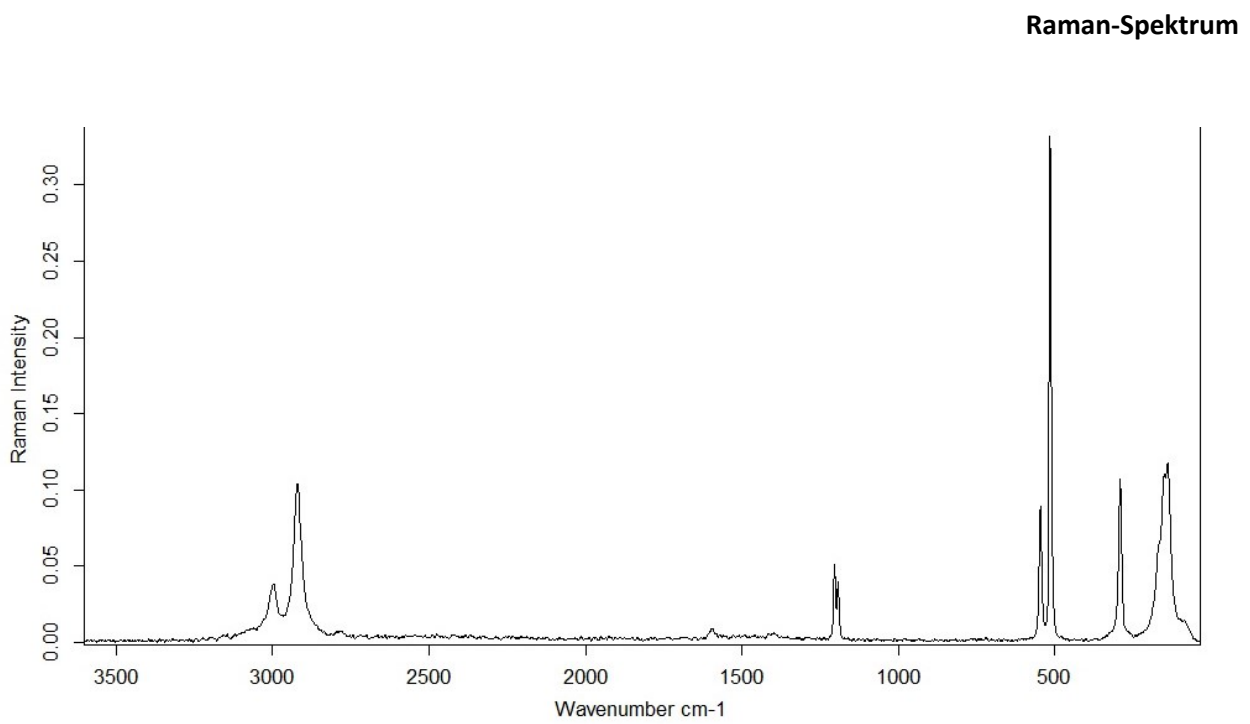
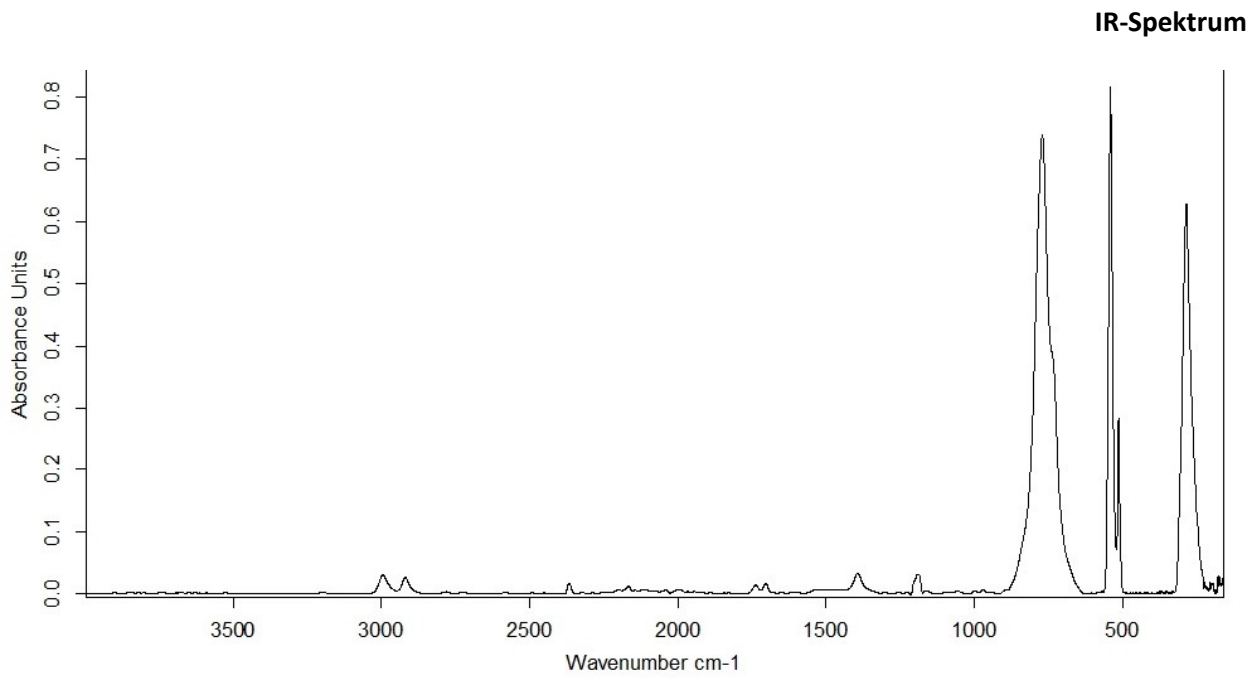
#### Physikalische Daten [208, 209]

$C_3H_9ClSn$  CAS-Nr.: 1066-45-1  
 199.27 g/mol  
 Schmelzpunkt: 37.5 °C  
 Siedepunkt: 148 °C  
 Flammpunkt: 97 °C  
 Dichte: 1.356 g/cm<sup>3</sup> (bei 25 °C)

In der Literatur sind zwei Modifikationen von Trimethylzinnchlorid strukturell charakterisiert und beschrieben worden (Tab. B.2). Beide besitzen eine trigonal-bipyramidale Koordination um das Zinnatom, die durch die Einbettung eines benachbarten Chloratoms in die Koordinationssphäre einer  $Me_3SnCl$ -Einheit als Lewis-Base entsteht. In der Primärliteratur wird das Trimethylzinnchlorid mit seiner entstehenden Kettenstruktur als lineares Polymer bezeichnet [210, 211].

Tab. B.2: Strukturübersicht der bekannten Modifikationen von Trimethylzinnchlorid

Nr.	Kristallsystem	Raumgruppe	Z, Z'	Temperatur [K]	R-Wert [%]	Quelle
1	monoklin	P 2 <sub>1</sub>	8, 4	135	5.80	[210]
2	monoklin	I 2/c	8, 1	138	4.10	[211]



### B.11. Cobalt(II)-chlorid

Cobalt(II)-chlorid,  $\text{CoCl}_2$ , auch Cobaltdichlorid, ist im wasserfreien Zustand ein blauer, geruchsloser Feststoff und kommt in hydratisierter Form in verschiedenen Farben vor. Er ist nicht brennbar, leicht löslich in Wasser und hygroskopisch. Die wasserfreie Form ist sublimierbar. Gut bekannt ist das Hexahydrat (CAS-Nr. 7791-13-1) dieses Salzes in rosa Farbgebung.

Die Substanz ist als akut toxisch, haut- und atemwegssensibilisierend, keimzellenmutagenisierend, karzinogen, reproduktionstoxisch und gewässergefährdend klassifiziert. Es gelten die Gefahrenhinweise H350i, H360F, H302, H317, H334, H341, H410 sowie die Sicherheitshinweise P201, P273, P280, P302+P352, P304+P340 und P342+P311. Das verwendete Cobaltchlorid wurde von der Firma Merck-Schuchardt bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) in ihrer Stoffdatenbank entnommen [212, 213].

#### **Physikalische Daten** [212, 213]

$\text{CoCl}_2$	CAS-Nr.: 7646-79-9
129,84 g/mol	
Schmelzpunkt:	735 °C
Siedepunkt:	1049 °C
Dichte:	3.36 g/cm <sup>3</sup> (bei 25 °C)
Kristallstruktur:	[214]

### B.12. Nickel(II)-chlorid Hexahydrat

Nickel(II)-chlorid-hexahydrat,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , auch Nickeldichlorid-hexahydrat, ist ein grüner, geruchsloser Feststoff, der im wasserfreien Zustand (CAS-Nr. 7718-54-9) einen gelb-orangen Farbdruck macht. Die Substanz ist nicht brennbar und leicht löslich in Wasser, wobei die wässrige Lösung sauer reagiert.

Der Stoff ist als akut toxisch, haut- und atemwegssensibilisierend, keimzellenmutagenisierend, karzinogen, reproduktionstoxisch, reizend, gewässergefährdend und mit einer spezifischen Organtoxizität klassifiziert. Es gelten die Gefahrenhinweise H350i, H360D, H301, H315, H317, H334, H341, H372, H400 und H410 sowie die Sicherheitshinweise P273, P281, P302+P352, P304+P340 und P309+P310. Das verwendete Nickel(II)-chlorid-hexahydrat wurde von der Firma Sigma-Aldrich bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) in ihrer Stoffdatenbank entnommen [215, 216].

#### **Physikalische Daten** [215, 216]

$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	CAS-Nr.: 7791-20-0
129,62 g/mol	
Schmelzpunkt:	Zersetzung beim Erhitzen
Zersetzungstemperatur:	1001 °C (wasserfrei)
Dichte:	1.92 g/cm <sup>3</sup>
Kristallstruktur:	[217] bzw. [218] (wasserfrei)

### B.13. Diisopropylzinndichlorid

Diisopropylzinndichlorid (Abb. B.7) ist ein weißlich-kristalliner Feststoff und zählt zur Verbindungsklasse der vierwertigen Organozinnverbindungen. Sie wurde über die Synthese von Diphenyldiisopropylzinn (*eigene Synthese*) und Chlorwasserstoffgas (*entwickelt mit  $H_2SO_4$  über  $NaCl$* ) hergestellt.

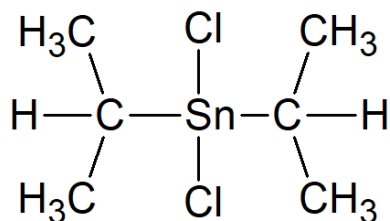


Abb. B.7: Strukturformel von Diisopropylzinndichlorid

Elementaranalyse (gef./ber.): C (26.16 % / 26.13 %), H (4.94 % / 5.12 %)

#### Physikalische Daten [219]

$C_6H_{14}Cl_2Sn$  CAS-Nr.: 38802-82-3

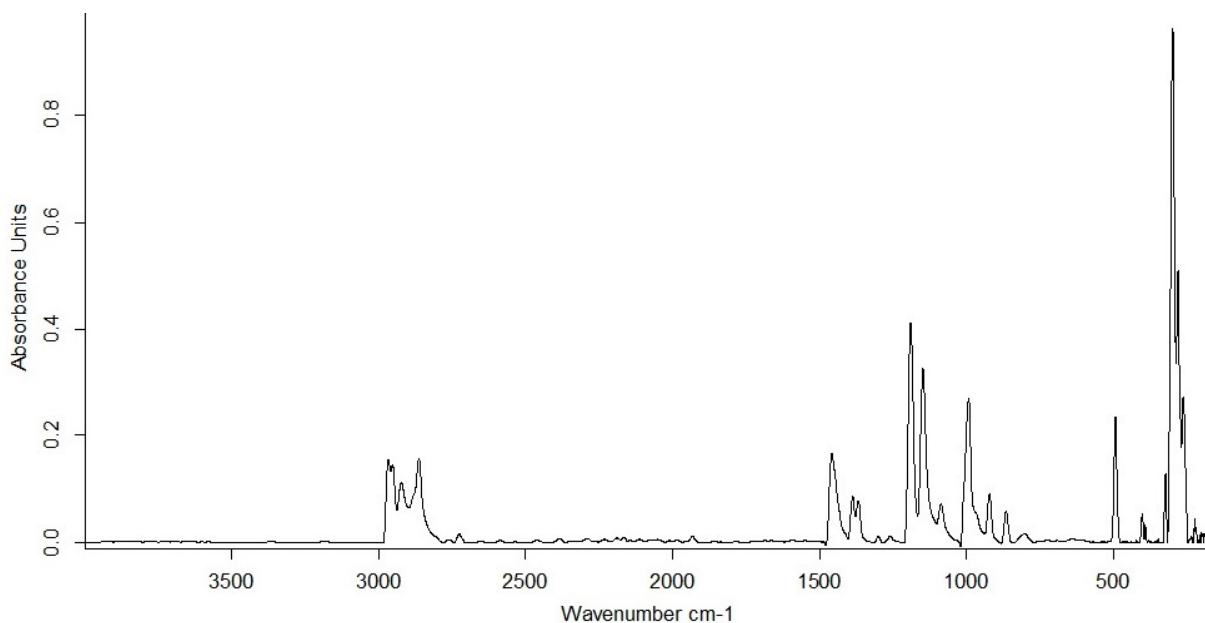
275.79 g/mol

Siedepunkt: ~204 °C

Flammpunkt: ~77 °C

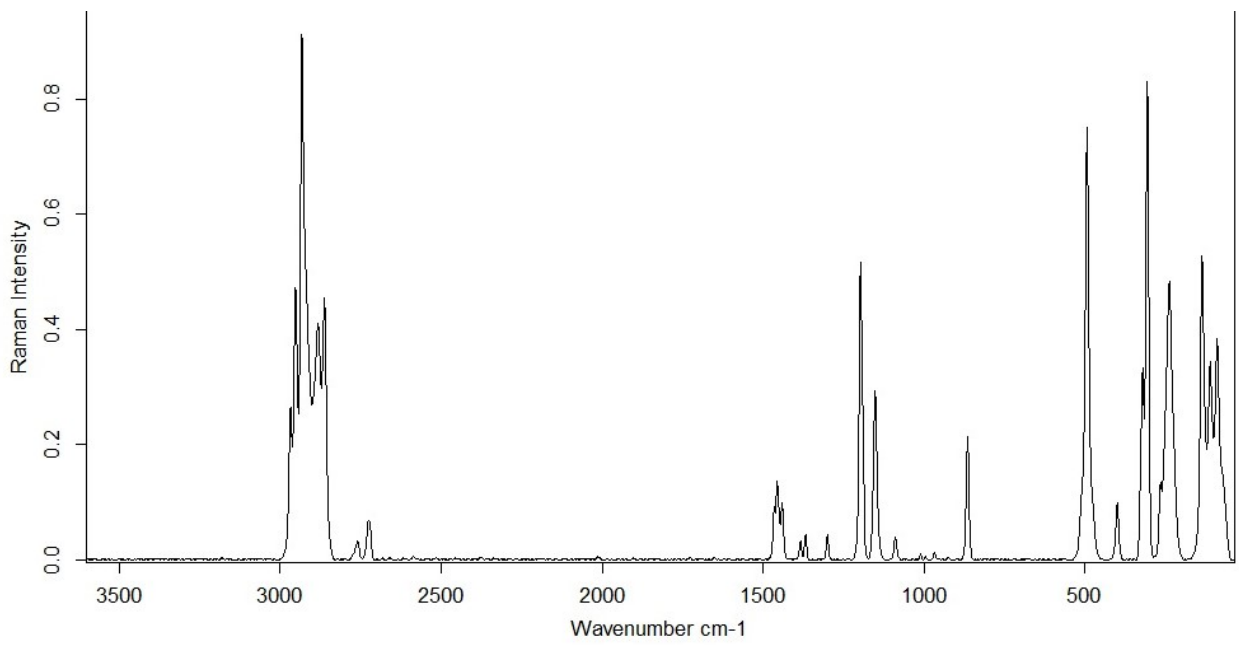
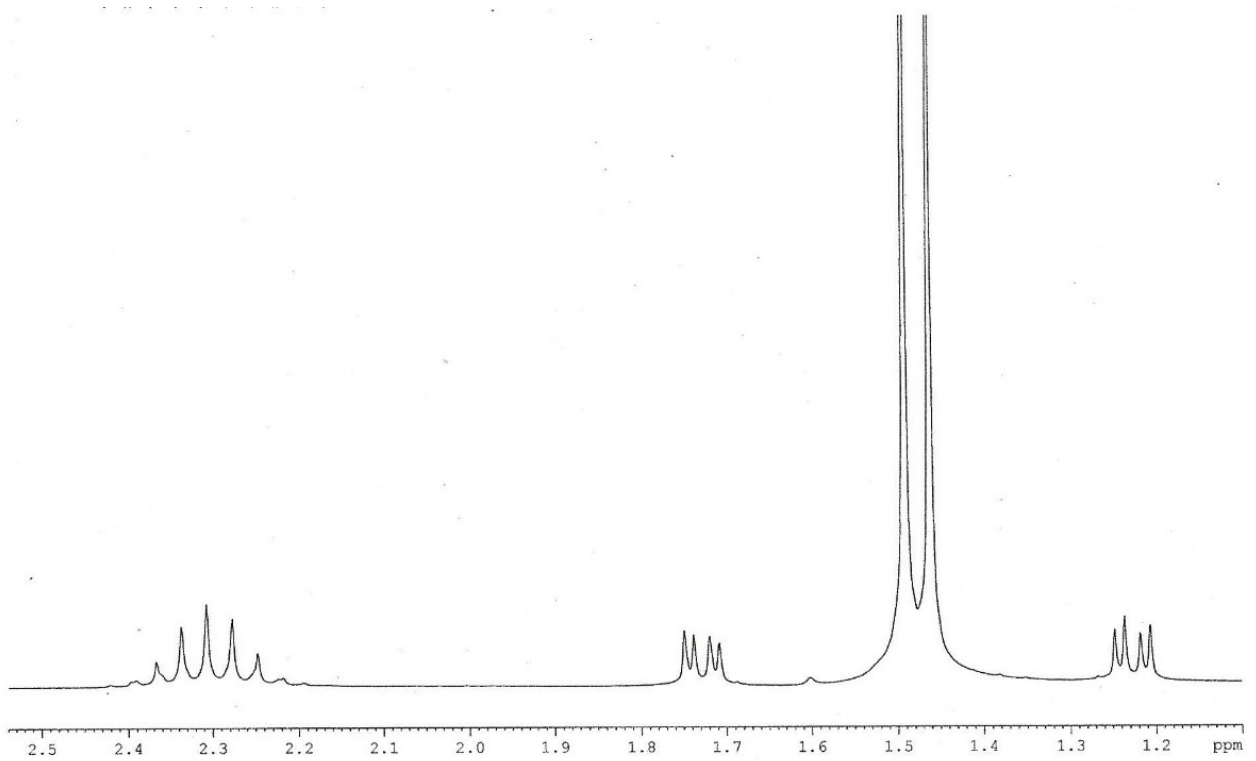
Die in der Literatur beschriebene Kristallstruktur von Diisopropylzinndichlorid weist eine tetraedrische Koordination des Zinnatoms durch die zwei *iso*-Propylgruppen sowie die beiden umgebenden Chloratome auf [220].

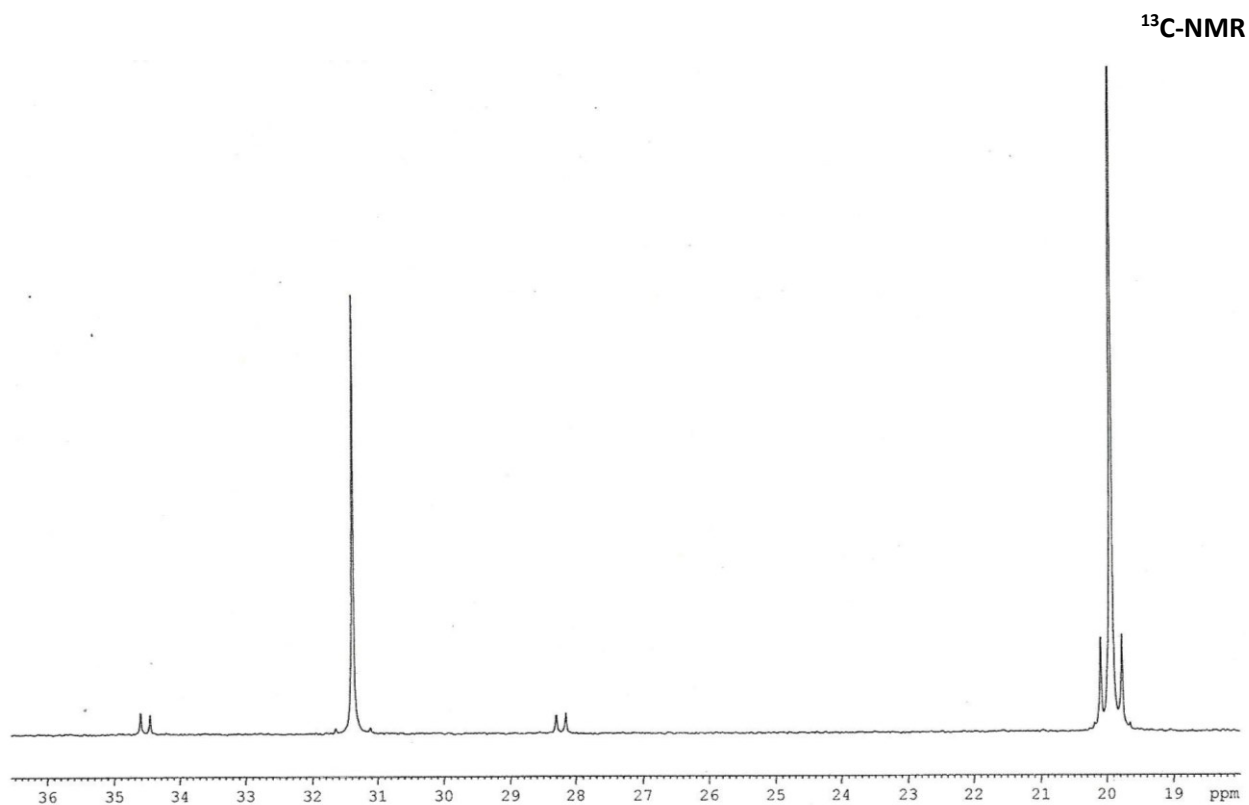
#### IR-Spektrum





## Raman-Spektrum

<sup>1</sup>H-NMR



#### B.14. Diphenylzinndichlorid

Diphenylzinndichlorid (Abb. B.8) ist ein weiß-gräuliches, kristallines Pulver, welches in Wasser schlecht löslich ist und zur Zersetzung neigt. Die Substanz gehört zur Klasse der vierwertigen Organozinnverbindungen.

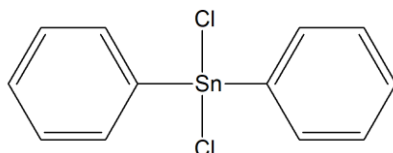


Abb. B.8: Strukturformel von Diphenylzinndichlorid

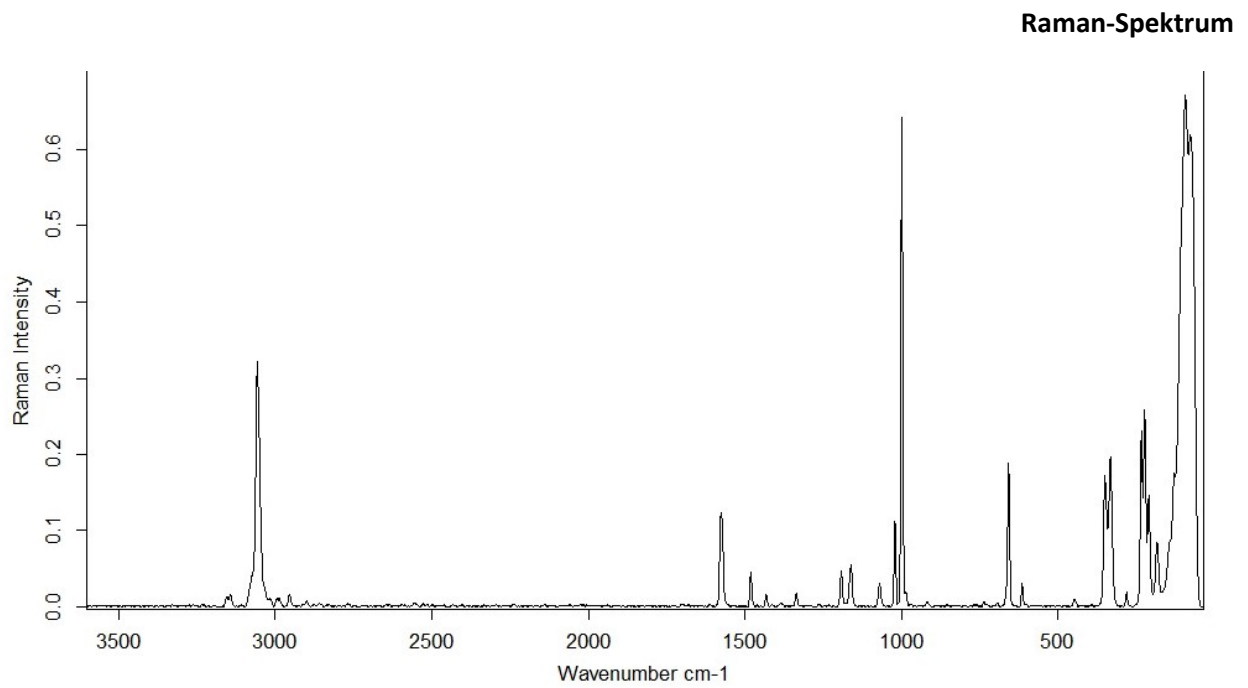
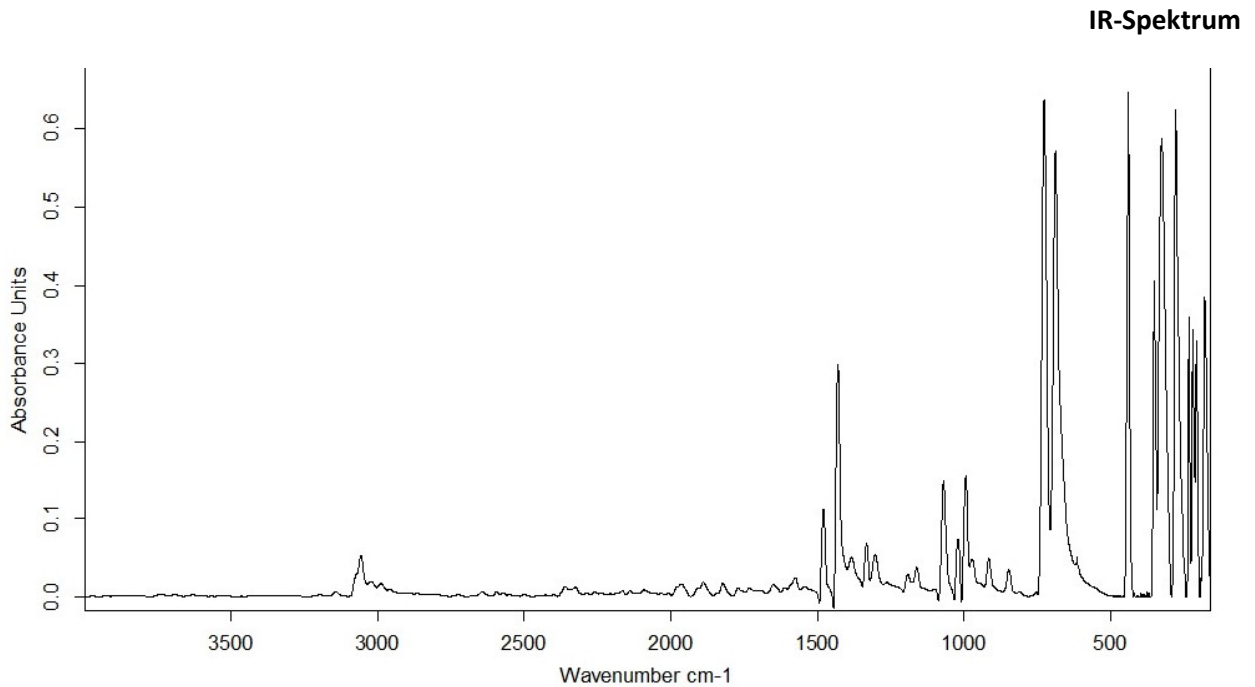
Die Substanz ist als akut toxisch, reizend und ätzend auf der Haut, augenschädigend und toxisch für bestimmte Organe eingestuft. Es gelten die Gefahrenhinweise H309, H302, H312, H332, H315 und H335 sowie die Sicherheitshinweise P302+P352, P280, P261, P301+312, P304+P340, P280, P305+P351+P338. Das für diese Arbeit verwendete Diphenylzinndichlorid wurde von der Firma Merck-Schuchardt bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt der Firma thermoFischer Scientific entnommen [221].

#### Physikalische Daten [221]

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>Sn            CAS-Nr.: 1135-99-5  
 343.83 g/mol  
 Schmelzbereich:        39-43 °C  
 Siedebereich:            333-337 °C

Flammpunkt: 110 °C

Die in der Literatur beschriebene Kristallstruktur von Diphenylzinndichlorid weist eine tetraedrische Koordination des Zinnatoms durch die zwei Phenylgruppen sowie die beiden umgebenden Chloratome auf [222].



### B.15. Zinn(II)-thiocyanat

Zinn(II)-thiocyanat,  $\text{Sn}(\text{SCN})_2$ , auch Zinndithiocyanat, Zinndirhodanid oder Zinn(II)-rhodanid, ist ein gelber, geruchsloser Feststoff. Er gehört zur anorganischen Stoffklasse der zweiwertigen Zinnsalze und stellt ein Pseudohalogenid des Zinns dar. Die Substanz wurde über die Reaktion von Zinn(II)-sulfat (Sigma-Aldrich) mit Natriumthiocyanat (ACROS Organics) synthetisiert.

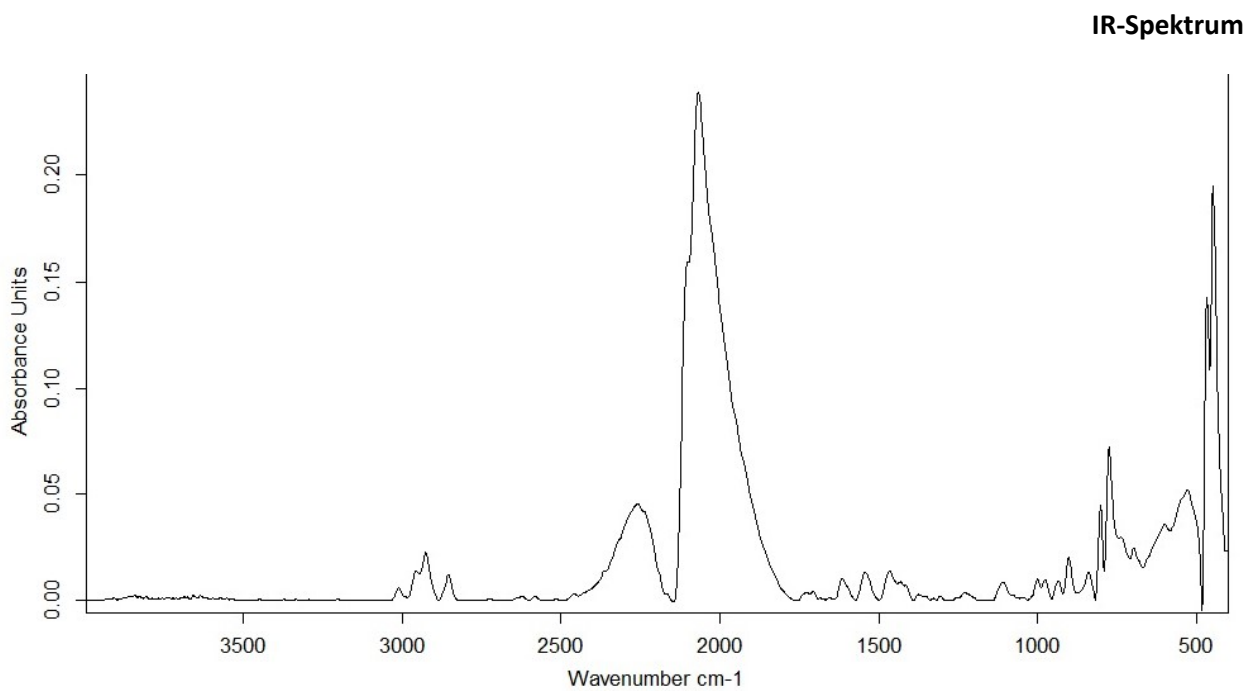
Elementaranalyse (gef./ber.): C (10.06 % / 10.23 %), N (11.91 % / 11.93 %), S (27.50 % / 27.30 %)

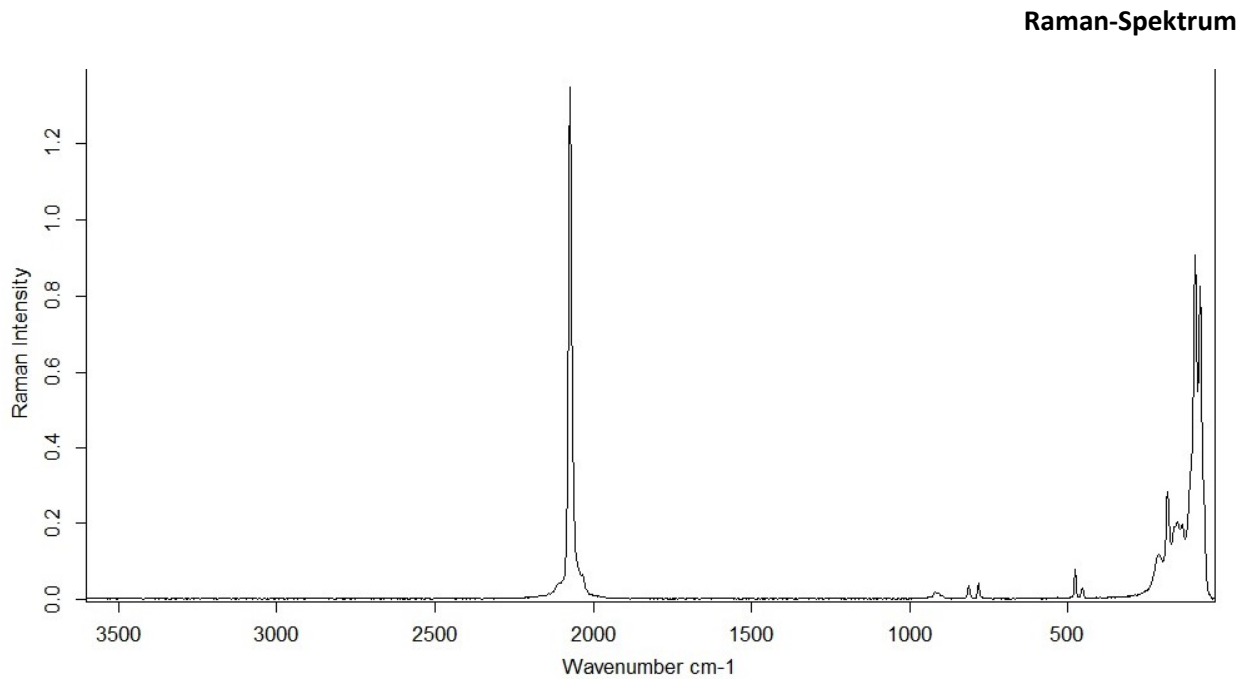
#### **Physikalische Daten**

$\text{Sn}(\text{SCN})_2$

234,87 g/mol

Kristallstruktur: [223]





### B.16. Zinn(II)-chlorid

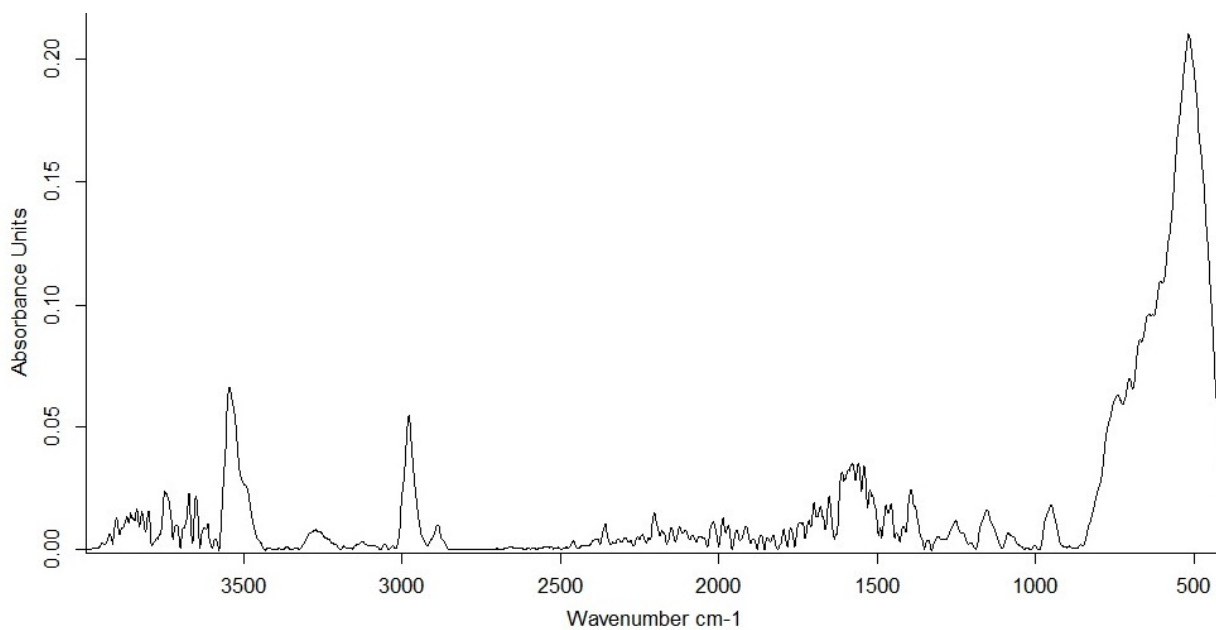
Zinn(II)-chlorid,  $\text{SnCl}_2$ , auch Zinndichlorid, ist ein weißer, geruchsloser, kristalliner Feststoff. Er ist nicht brennbar, leicht löslich in Wasser und hygroskopisch. Gut bekannt ist daher auch das Dihydrat (CAS-Nr. 10025-69-1) dieses Salzes. Eine wässrige Zinn(II)-chlorid-Lösung reagiert stark sauer.

Die Substanz ist als akut toxisch, korrosiv gegenüber Metallen, ätzend, schwer augenschädigend, hautsensibilisierend, toxisch für bestimmte Organe und schwach wassergefährdend klassifiziert. Es gelten die Gefahrenhinweise H290, H302, H332, H314, H317, H335, H373 und H412 sowie die Sicherheitshinweise P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338 und P310. Das verwendete Zinn(II)-chlorid wurde von der Firma Sigma Aldrich bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) in ihrer Stoffdatenbank entnommen [224, 225].

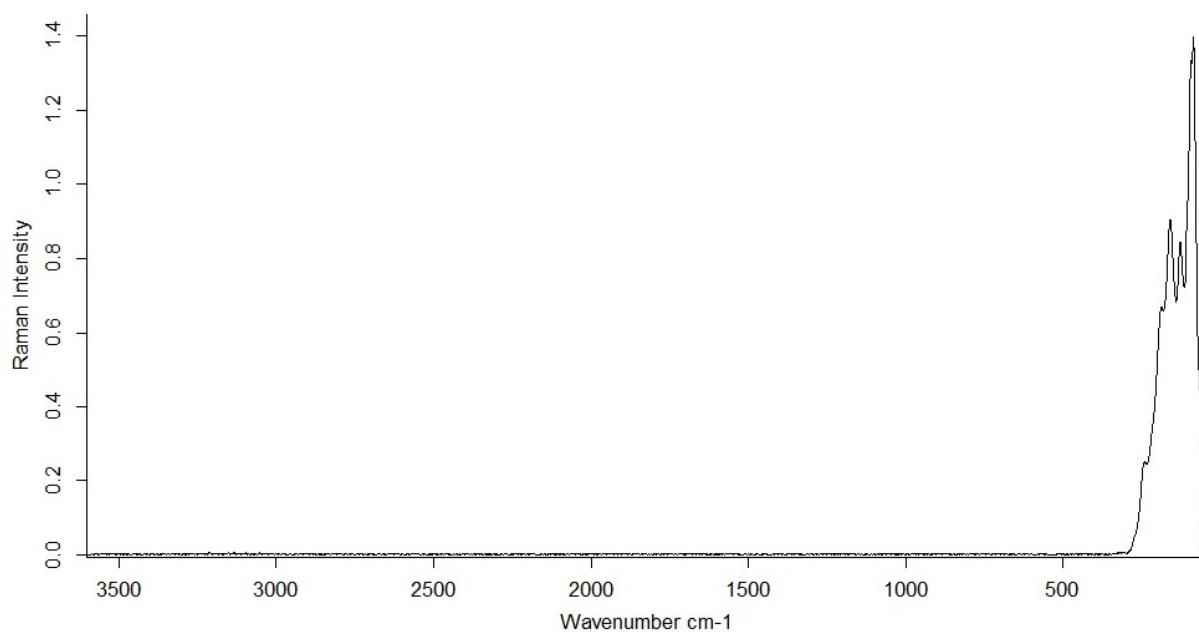
#### **Physikalische Daten** [224, 225]

$\text{SnCl}_2$	CAS-Nr.: 7772-99-8
189,60 g/mol	
Schmelzpunkt:	246 °C
Siedepunkt:	623 °C
Dichte:	3.95 g/cm <sup>3</sup> (bei 20 °C)
Kristallstruktur:	[226]

IR-Spektrum



Raman-Spektrum



### B.17. Isobutylzintribromid

Isobutylzintribromid (Abb. B.9),  $i\text{BuSnBr}_3$ , ist eine transparente, leicht braune Flüssigkeit und zählt zur Verbindungsklasse der vierwertigen Organozinnverbindungen. Sie wurde über die *Finkelstein-Synthese* von Isobutylzintrichlorid (*eigene Synthese*) mit Ammoniumbromid (*Bernd Kraft. Der Standard*) hergestellt. Im NMR waren geringe Verunreinigungen von Triisobutylzinnbromid,  $i\text{Bu}_3\text{SnBr}$ , erkennbar.

Elementaranalyse (gef./ber.): C (13.77 % / 11.60 %), H (2.87 % / 2.18 %)

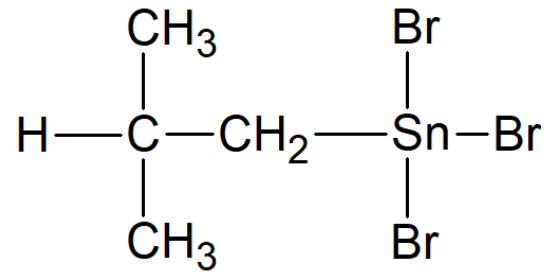
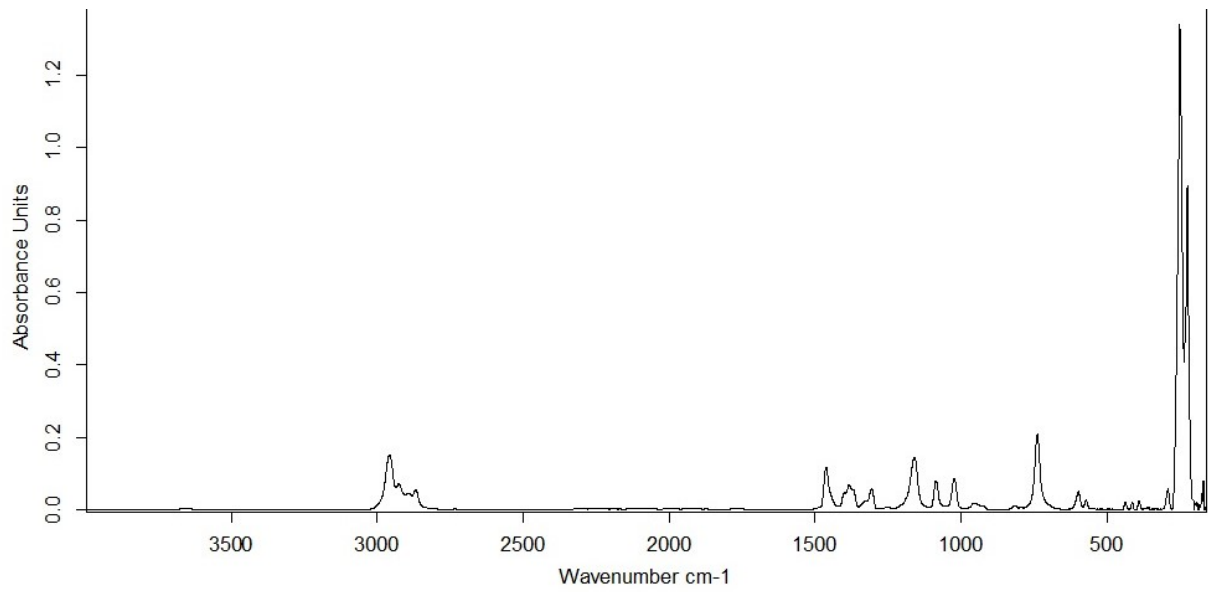
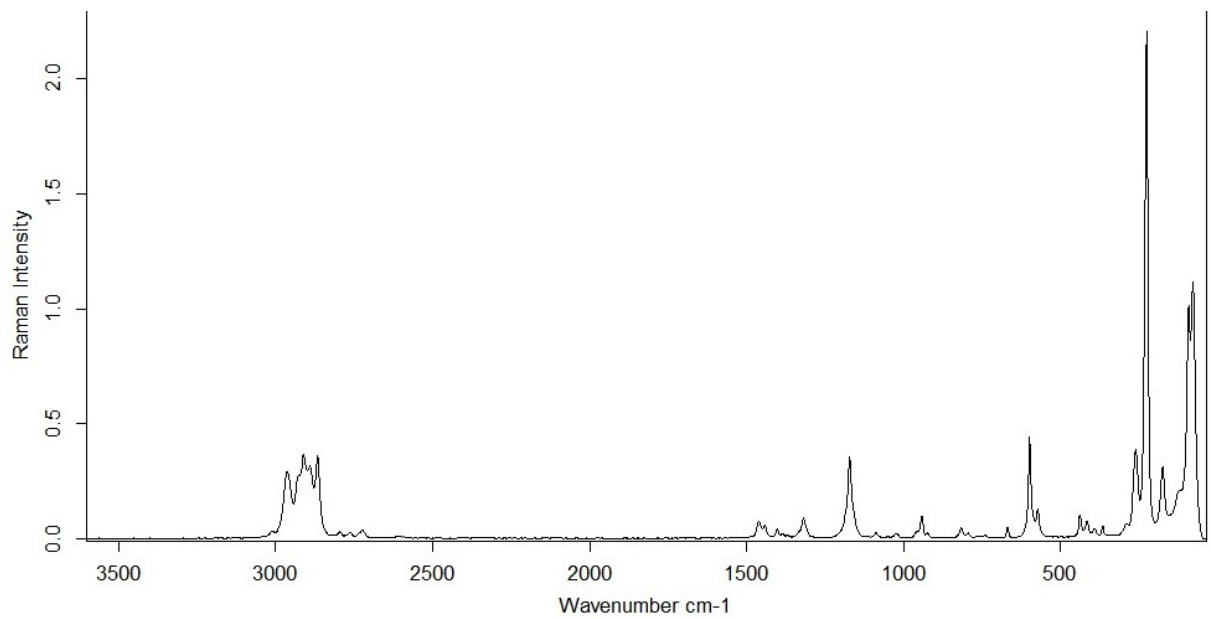


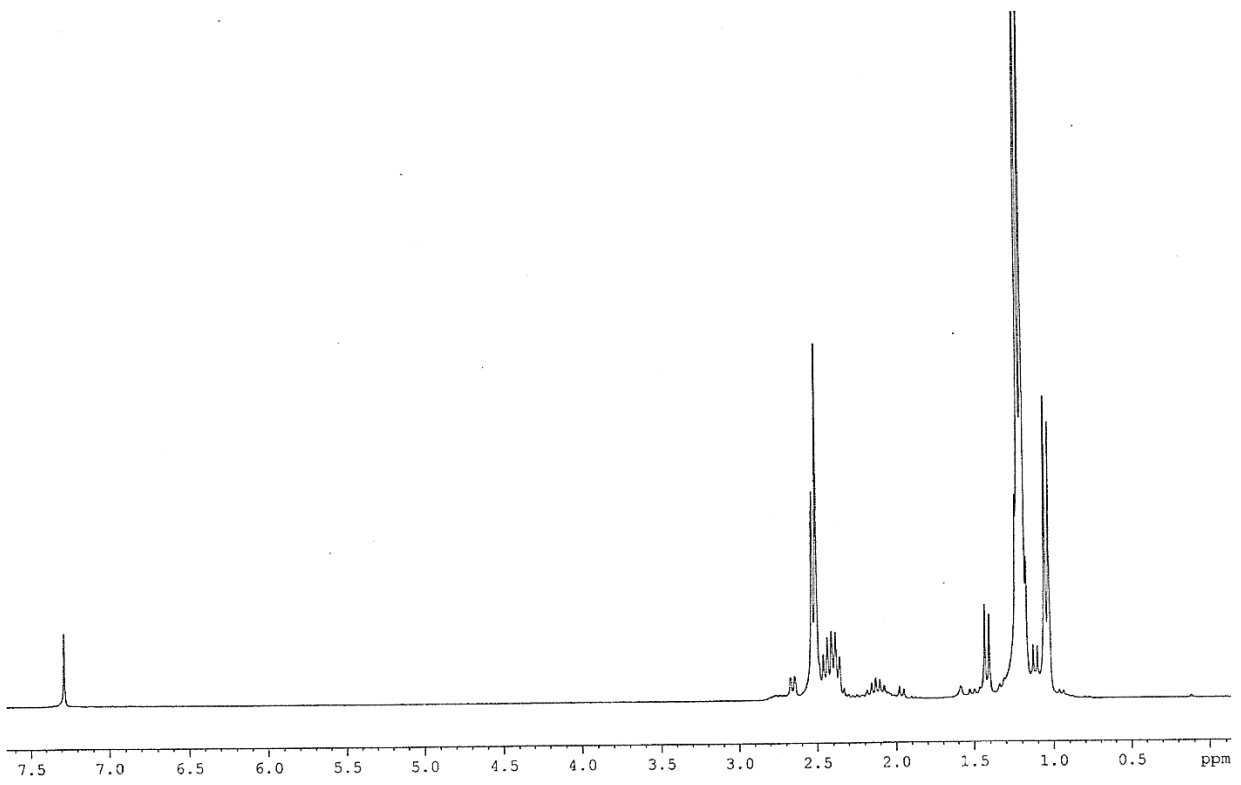
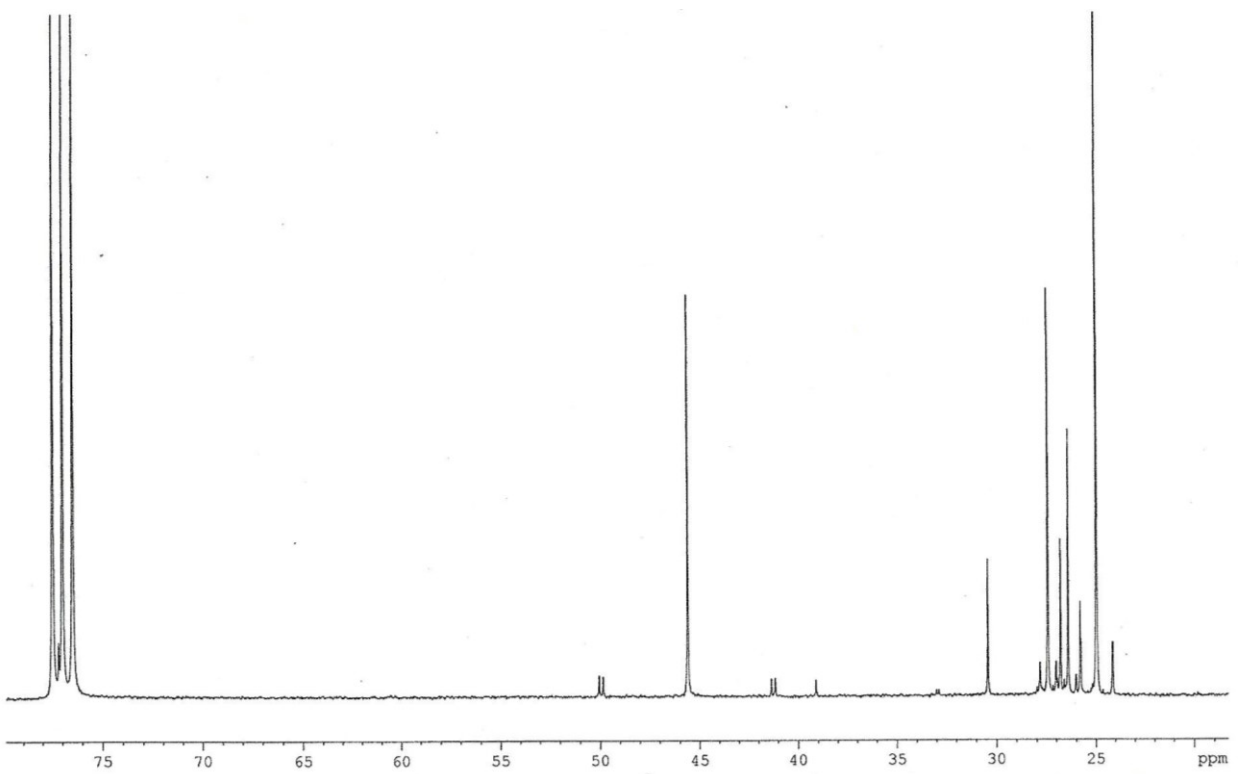
Abb. B.9: Strukturformel von Isobutylzinntribromid

### IR-Spektrum



### Raman-Spektrum



<sup>1</sup>H-NMR<sup>13</sup>C-NMR



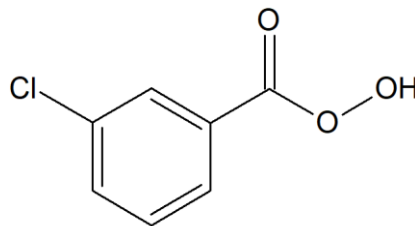
### B.18. *Meta*-Chlorperbenzoesäure

*Meta*-Chlorperbenzoesäure (Abb. B.10), auch 3-Chlorperbenzoesäure, mCPBA oder MCPBA, ist ein weißes, feuchtes Pulver, welches in Wasser praktisch unlöslich, schwer entzündbar jedoch brennbar und bei erhöhten Temperaturen instabil ist. Der Stoff zählt zur Klasse der Peroxycarbonsäuren und ist damit, wie alle Stoffe dieser Substanzklasse, ein starkes Oxidationsmittel. Bei Trockenheit neigt der Stoff wie bei Wärme und bei Kontakt mit Verunreinigungen zur Explosion. Gefährliche Reaktionen sind beim Kontakt mit brennbaren Stoffen zu erwarten.

Die Substanz ist als organisches Peroxid, augen- und hautreizend, hautsensibilisierend und toxisch für bestimmte Organe eingestuft. Es gelten die Gefahrenhinweise H242, H315, H317, H319 und H335 sowie die Sicherheitshinweise P220, P261, P280, P305+P351+P338, P410 und P411+P235. Die für diese Arbeit verwendete 3-Chlorperbenzoesäure wurde von der Firma Sigma-Aldrich bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) in ihrer Stoffdatenbank entnommen [227, 228].

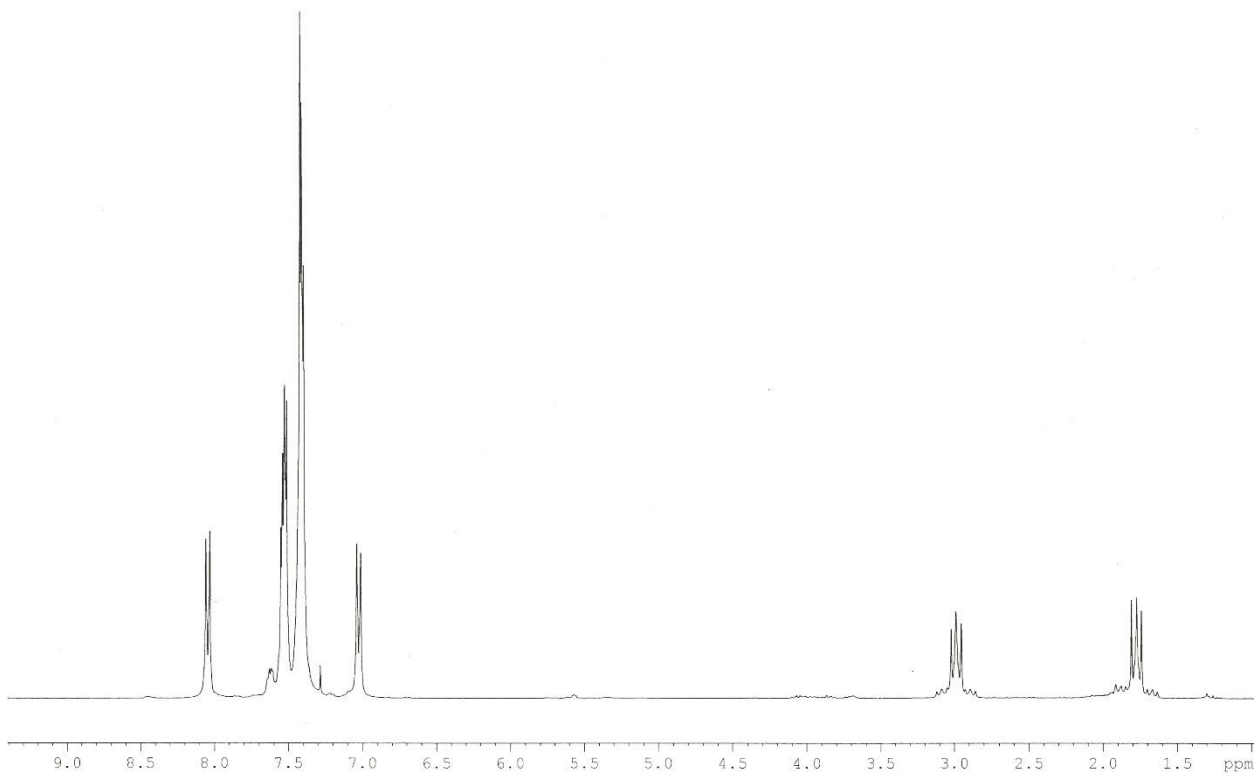
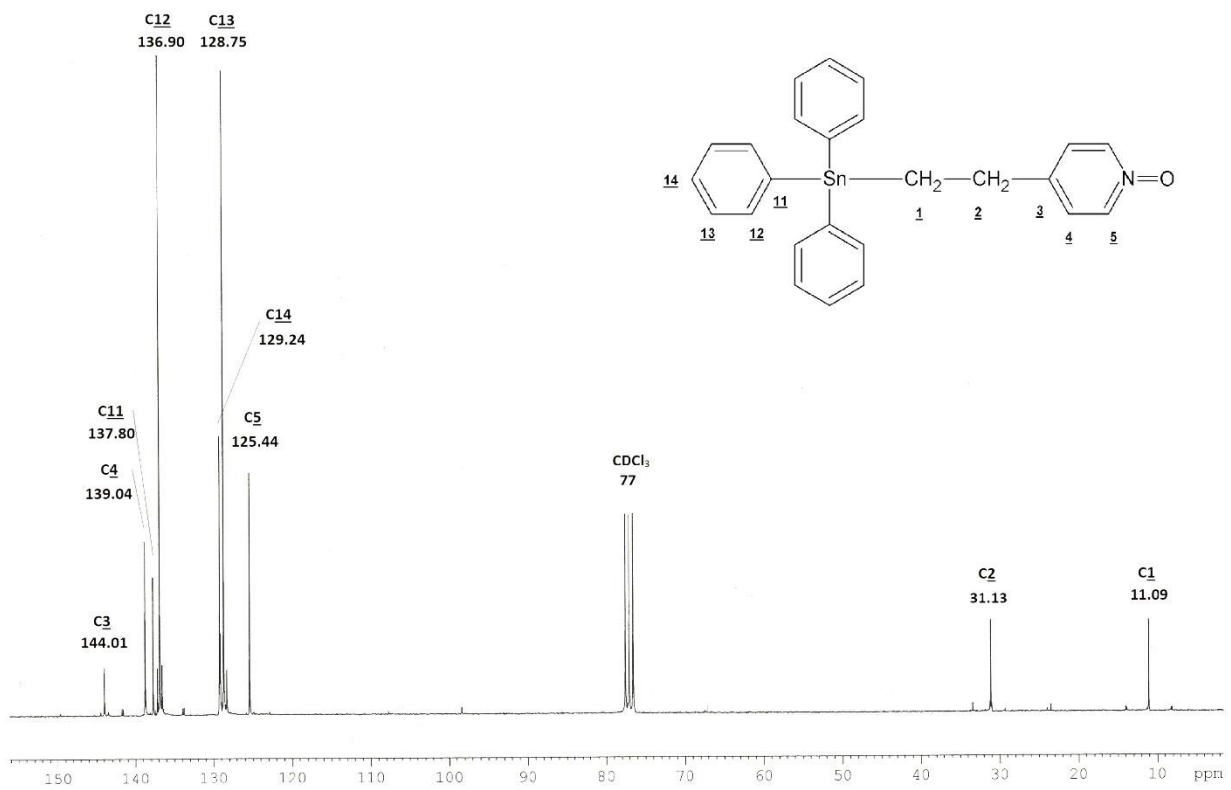
#### **Physikalische Daten** [187, 188]

$C_7H_5ClO$	CAS-Nr.: 937-14-4
172.57 g/mol	
Schmelzbereich:	69-71 °C
Zersetzungstemperatur:	≥ 60 °C (Explosion möglich)



**Abb. B.10:** Strukturformel von 3-Chlorperbenzoesäure

IR-Spektrum:	[229]
Raman-Spektrum:	[230]
NMR-Spektren:	[231, 232]

$^1\text{H-NMR}$  $^{13}\text{C-NMR}$ 

## B.19. Lösungsmittel

Als Lösungsmittel fanden im Rahmen dieser Arbeit folgende Substanzen Verwendung (Tab. B.3):

**Tab. B.3:** Übersicht verwendeter Lösungsmittel

<b>Lösungsmittel</b>	<b>Kurzschreibweise</b>	<b>Formel</b>	<b>Hersteller</b>	<b>CAS-Nr.</b>
Diethylether	Et <sub>2</sub> O	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	<i>Fluka Analytical</i>	60-29-7
Aceton (Propan-2-on)	-	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	<i>Stockmeier Chemie</i>	67-64-1
Ethanol	EtOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	<i>Berkel AHK</i>	64-17-5
Tetrahydrofuran	THF	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	<i>Merck</i>	109-99-9
Chloroform (Trichlormethan)	TCM	CHCl <sub>3</sub>	<i>Fluka Analytical</i>	67-66-3
Toluol (Methylenbenzen)	-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	<i>Acros Organics</i>	108-88-3
Dimethylformamid	DMF	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	<i>Sigma Aldrich</i>	68-12-2



## C. Literaturverzeichnis

- [1] Elschenbroich, C.: Organometallchemie, 4. Auflage, B. G. Teubner Verlag Wiesbaden 2003
- [2] Hönekop, M.: Untersuchungen zur Komplexbildung zwischen Diethylzinn(IV)-dihalogeniden und Pyridin. *Masterarbeit*, Universität Osnabrück 2018
- [3] Mastall, I.: Untersuchungen zur Synthese, Struktur und Reaktivität von 2,2'-Bipyridin-Komplexen der Diethylzinn-dihalogenide. *Masterarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2013
- [4] Budau, S.: 1,4-Dithian-1,4-dioxid als potentiell zweizähniger Komplexlignand gegenüber anorganischen und organischen Zinnverbindungen. *Masterarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2013
- [5] Carow, L.: Untersuchungen zur Synthese und Struktur von Komplexen der Triorganozinnhalogenide mit N,N-Dimethylformamid. *Bachelorarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2013
- [6] Mundt, F.: Untersuchungen zur Synthese und Struktur von DMSO-Komplexen der Diorganozinn-dichloride, -dibromide und -diiodide,  $R_2SnHal_2$ , mit R = Methyl und 4-Methylbenzyl. *Bachelorarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2013
- [7] Pranger, K.: Untersuchungen zur Synthese und Struktur von Komplexen der Triorganozinnhalogenide mit Pyridin-N-oxid. *Bachelorarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2013
- [8] Wilmes, S.: Untersuchungen zur Synthese von Komplexen der  $\beta$ -Methoxyethylzinntrihalogenide. *Masterarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2015
- [9] Lohmann, P.: Untersuchungen zur Synthese und Struktur von 1,10-Phenanthrolin-Komplexen ausgewählter Diorganozinnhalogenide. *Bachelorarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2013
- [10] Pranger, K.: Untersuchungen zur Synthese und Struktur von Komplexen der Monoorganozinntrihalogenide mit 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin. *Masterarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2015
- [11] Wilmes, S.: Untersuchungen zur Synthese und Struktur von Komplexen der Triorganozinnhalogenide mit Dimethylsulfoxid. *Bachelorarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2013
- [12] Budke, M.: Synthese und strukturelle Charakterisierung von Komplexen ausgewählter Monoorganozinntrihalogenide mit Dimethylsulfoxid. *Masterarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2015
- [13] Schwarte, D.: Untersuchungen zur Synthese und Struktur von Komplexen ausgewählter Diorganozinn(IV)-dihalogenide mit Pyridin-N-Oxid. *Masterarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2014

- [14] Rötepohl, K.: Untersuchungen zur Bildung und Struktur von Triphenylphosphinoxid-Komplexen der Monoorganozintrichloride und -bromide,  $R\text{SnHal}_3$ , mit  $R = {}^i\text{Propyl}$ ,  ${}^n\text{Butyl}$  und Phenyl. *Bachelorarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2014
- [15] Henkel, F. A.: Untersuchungen zur Bildung und Struktur von N,N-Dimethylformamid-Komplexen der Monoorganozintrichloride und -bromide,  $R\text{SnHal}_3$ , mit  $R = {}^i\text{Butyl}$ ,  ${}^n\text{Butyl}$  und Phenyl. *Bachelorarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2014
- [16] Klecker, C. J.: Untersuchungen zur Bildung und Struktur von Diphenylsulfoxid-Komplexen der Monoorganozintrichloride und -bromide,  $R\text{SnHal}_3$ , mit  $R = {}^i\text{Propyl}$ ,  ${}^n\text{Butyl}$  und  ${}^i\text{Butyl}$ . *Bachelorarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2014
- [17] Wedler, M.: Untersuchungen zur Bildung von Komplexen zwischen den n-Propylzintrihalogeniden,  $R\text{SnHal}_3$ , mit  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  und Dimethylformamid, DMF. *Bachelorarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2015
- [18] Robers, L.: Untersuchungen zur Bildung von Komplexen zwischen den n-Propylzintrihalogeniden,  $R\text{SnHal}_3$ , mit  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , und Dimethylsulfoxid, DMSO. *Bachelorarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2015
- [19] Richter, J.: Untersuchungen zur Bildung von Komplexen zwischen den n-Propylzintrihalogeniden,  $R\text{SnHal}_3$  mit  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , und Triphenylphosphinoxid, TPPO, *Bachelorarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2015
- [20] Peckskamp, K.: Untersuchungen zur Bildung von Komplexen zwischen den n-Propylzintrihalogeniden,  $R\text{SnHal}_3$  mit  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  und Pyridin-N-oxid, PyNO. *Bachelorarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2015
- [21] Klecker, C. J.: Untersuchungen zu den Strukturen oktaedrischer Dimethylsulfoxid-Komplexe der Ethylzinthalogenide,  $\text{Et}_{4-n}\text{SnHal}_n$ , mit  $n = 2,3$ . *Masterarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2016
- [22] Dame, J. L.: Untersuchungen zur Bildung von Komplexen zwischen den n-Propylzintrihalogeniden,  $R\text{SnHal}_3$  mit  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  und Diphenylsulfoxid,  $\text{Ph}_2\text{SO}$ . *Bachelorarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2015
- [23] Jeroschewski, A.L.: Über die strukturellen Parameter der Anbindung von Dimethylformamid an Dibenzylzinn(IV)-dihalogenide. *Masterarbeit*, Universität Osnabrück 2019
- [24] Joswig, K.: Über die strukturellen Parameter der Anbindung von Dimethylsulfoxid an Diorganozinn(IV)-dihalogenide. *Masterarbeit*, Universität Osnabrück 2019
- [25] Rötepohl, K.: Synthese und Charakterisierung von Diphenylsulfoxid-Komplexen ausgewählter Diorganozindihalogenide. *Masterarbeit*, Universität Osnabrück 2017
- [26] Dehnen, S.; Massa, W.; Nayek, H. P.: A Heterometallic, Heterovalent  $\text{CuI}/\text{SnII}/\text{IV}/\text{S}$  Cluster with an Unprecedented  $\text{Cu}_4\text{Sn}$  Core and Stannacyclopentane Units, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 9146-9148
- [27] Dehnen, S.; Hrdina, R.; Engel, A.; Berndt, J. P.; Schreiner, P. R.: Azido-Adamantyl Tin Sulfide Clusters for Bioconjugation, *Organometallics* **38** (2019) 329-335

- [28] Dehnen, S.; Engel, A.; Dornsiepen, E.: Click Reactions and Intramolecular Condensation Reactions on Azido-Adamantyl-Functionalized Tin Sulfide Clusters, *Inorg. Chem. Front.* **6** (2019) 1973-1976
- [29] Dehnen, S.; Rinn, N.; You, Z.; Leusmann, E.; Barth, B. E. K.; Eußner, J. P.: Functionalized Organotin-Chalcogenide Complexes That Exhibit Defect Heterocubane Scaffolds: Formation, Synthesis, and Characterization, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 13792-13802
- [30] Dehnen, S.; Holyriska, M.; Fard, Z. H.: Organotin Chalcogenide Salts: Synthesis, Characterization, and Extended Crystal Structures, *Inorg. Chem.* **49** (2010) 5748-5752
- [31] Molter, A.; Kaluđerović, G. N.; Kommera, Harish; Paschke, R.; Langer, T.; Pöttgen, R.; Mohr, F.: Synthesis, structures, <sup>119</sup>Sn Mössbauer spectroscopic studies and biological activity of some tin(IV) complexes containing pyridyl functionalised selenosemicarbazonato ligands. *J. Organomet. Chem.* 2012 **701**, 80-86
- [32] Vaganova, L. B.; Shchepalov, A. A.; Meshcheryakova, I. N.; Chegerev, M. G.; Piskunov, A. V.; Grishin, D. F.: Tin(IV) o-lominosemiquinone Complex: An Example of a New Type of Organometallic Iniferter, *Dokl. Chem.* **447** (2) (2012) 634-640
- [33] Ward, J. S.; Butler, P. W. V.: The Synthesis of Quinoline-based Tin Complexes with Pendant Schiff Bases, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **645** (2019) 694-699
- [34] Poller, R. C.; Toley, D. L. B.: Preparation and structure of some complexes derived from an organotin base, *J. Organomet. Chem.* **14** (1968) 453-456
- [35] Mahon, M. F.; Molloy, K. C.; Waterfield, P. C.: Synthesis, Characterization, and Reaction Chemistry of [2-(2-Pyridyl)ethyl]-, [2-(4-Pyridyl)ethyl]-, and [2-(2-Oxo-N-pyrrolidinyl)ethyl]triphenyltin(IV), *Organometallics* **12** (1993) 769-774
- [36] Kuivila, H. G.; Beumel Jr., O. F.: Reduction of Some Aldehydes and Ketones with Organotin Hydrides, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 1246-1250
- [37] Birnbaum, H. J.; Javora, P. H.: The reaction of organotin chlorides with sodium borohydride: a new preparation of organotin hydrides, *J. Organomet. Chem.* **9** (1967) 379-382
- [38] Neumann, W. P.; Sommer, R.: Zum Mechanismus der Hydrostannierung von Olefinen und Acetylenen, *Liebigs Ann. Chem.* **675** (1964) 10-18
- [39] Neumann, W. P.; Niermann, H.; Sommer, R.: Die radikal-katalysierte Synthese von Zinnalkylen aus Olefinen und Organozinnhydriden, *Liebigs Ann. Chem.* **659** (1962) 27-39
- [40] van der Kerk, G. J. M.; Luitjen, J. G. A.; Noltes, J. G.: Neue Ergebnisse der Organozinn-Forschung, *Angew. Chem.* **70** (1958) 298-306
- [41] Lautens, M.; Kumanovic, S.; Meyer, C.: Heterogenkatalysierte, regioselektive Hydrostannylierung von Alkenen, *Angew. Chem.* **108** (1996) 1428-1429
- [42] Nakamura, E.; Imanishi, Y.; Machii, D.: Sonochemical Initiation of Radical Chain Reactions. Hydrostannation and Hydroxystannation of C-C Multiple Bonds, *J. Organomet. Chem.* **59** (1994) 8179-8186

- [43] van der Kerk, G. J. M.; Noltes, J. C.: Investigations on Organo-Tin Compounds. X\*. The Addition of Organo-Tin Hydrides to Carbon-Carbon unsaturated compounds, *J. Appl. Chem.* **7** (1959) 106-113
- [44] Kavanagh, Y.; Ford, L.; Schiesser, C. H.: Free Radical Hydrostannylation of Unactivated Alkenes with Chiral Trialkylstannanes, *Organometallics* **30** (2011) 4387-4392
- [45] van der Kerk, G. J. M.; Noltes, J. G.; Luitjen, J. G. A.: Investigations on Organo-Tin Compounds. VIII.\* Preparation of some Organo-Tin Hydrides, *J. Appl. Chem.* **7** (1957) 366-369
- [46] Gilman, H.; Eisch, J.: Preparation and Stability of some Organotin and Organolead Compounds, *J. Org. Chem.* **20** (1955) 763-769
- [47] Hollemann, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage, *Walter de Gruyter* Berlin u.A. 2007
- [48] Henkel, F. A.: Untersuchung zu Hydrostannylierungen mit Triphenylzinnhydrid. *Masterarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2017
- [49] Clive, D. L. J.; Yang, W.: A Nitrogen-Containing Stannane for Free Radical Chemistry, *J. Org. Chem.* **60** (1995) 2607-2609
- [50] Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R.: Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part 1. Bond Lengths in Organic Compounds, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1987) S1-S19
- [51] Maetzke, T.; Seebach, D.: 69. Röntgenstrukturanalyse von 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyl-lithium x N,N,N',N'-Tetramethylpropan-1,2-diamin: eine monomere Organolithium-Verbindung, *Helv. Chim. Acta* **72** (1989) 624-630
- [52] Jones, P. G.: The distortion of pentafluorophenyl groups in metal complexes limitations of rigid-body refinement, *J. Organomet. Chem.* **345** (1988) 405-411
- [53] Wallis, J. D.; Dunitz, J. D.: Structure of the 2-Dimethylaminobenzenediaonium Cation: Retention of Planarity Despite Excessive Steric Crowding, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1374-1378
- [54] Domenicano, A.; Murray-Rust, P.: Geometrical Substituent Parameters for Benzene Derivates: Inductive and Resonance Effects, *Tetrahedron Letters* **24** (1979) 2283-2286
- [55] Domenicano, A.; Vaciago, A.; Coulson, C. A.: Molecular Geometry of Substituted Benzene Derivatives. II.\* A Bond Angle versus Electronegativity Correlation for the Phenyl Derivates of Second-Row Elements, *Acta Cryst.* **B31** (1975) 1630-1641
- [56] Domenicano, A.; Mazzeo, P.; Vaciago, A.: Substituent Effects in the Benzene Series: A Structural Approach, *Tetrahedron Letters* **13** (1976) 1029-1032
- [57] Cordero, B.; Gomez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverria, J.; Cremades, E.; Barragan, F.; Alvarez, S.: Covalent radii revisited, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2008) 2832-2838
- [58] Britton, D.: Dimethyl- and diethyldithiocyanatotin(IV), *Acta Cryst.* **C62** (2006) m93-m94
- [59] Allan, G.; Low, J. N.; Skakle, J. M. S.; Wardell, J. L.; Wardell, S. M. S. V.: Triphenyltetradecylstannane, *Acta Cryst.* **E57** (2001) m95-m96



- [60] Allan, G. M.; Howie, R. A.; Low, J. N.; Skakle, J. M. S.; Wardell, J. L.; Wardell, S. M. S. V.: Structural relationships in the homologous series of alkyltriphenylstannane compounds of formula  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{-}_1\text{CH}_3$ , with  $n$  even and in the range 4-14 and 18, *Polyhedron* **25** (2006) 695-701
- [61] Casas, J. S.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; García-Tasende, M. S.; Gómez-Torres, J. P.; Sánchez, A.; Sordo, J.: Ethyltriphenyltin(IV),  $\text{Et}(\text{Ph})_3\text{Sn}$ , *Appl. Organometal. Chem.* **18** (2004) 99-100
- [62] Claborn, K.; Kahr, B.; Kaminsky, W.: Calculation of optical properties of the tetraphenyl-X family of isomorphous crystals ( $X = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ), *CrystEngComm* **4** (46) (2002) 252-256
- [63] Dumartin, M. L.; Hamzaoui, H. E.; Jousseume, B.; Rasclé, M. C.; Toupance, T.: Synthesis and Characterization of Lipophilic Organotin. Application to the Functionalization of Silica Gel, *Organometallics* **26** (2007) 5576-5580
- [64] Mootz, D.; Wussow, H. G.: Crystal structures of pyridine and pyridine trihydrate, *J. Chem. Phys.* **75** (3) (1981) 1517-1522
- [65] Ohms, U.; Guth, H.; Treutmann, W.; Dannöhl, H.; Schweig, A.; Heger, G.: Crystal structure and charge density of 4-methylpyridine ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ ) at 120 K, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 273-279
- [66] Bond, A. D.: What is a co-crystal? *CrystEngComm* **9** (2007) 833-834
- [67] Aakeröy, C.B.; Abhijeet, S.S.: Co-Crystals: Introduction and Scope, in: RSC (Ed.) Co-crystals: Preparation, Characterization and Applications, RSC, 2018, pp. 1-32.
- [68] Dunitz, J. D.: Crystal and co-crystal: a second opinion, *CrystEngComm* **5** (91) (2003) 506-506
- [69] Korotkova, E. I.; Kratochvil, B.: Pharmaceutical Cocrystals, *Procedia Chemistry* **10** (2014) 473-476
- [70] U.S. Department of Health and Human Services. Food and Drug Administration (FDA). Center for Drug Evaluation and Research (CDER): Regulatory Classification of Pharmaceutical Co-Crystals. Guidance for Industry, **1** (2018)
- [71] Aakeröy, C. B.; Salmon, D. J.: Building co-crystals with molecular sense and supramolecular sensibility, *CrystEngComm* **7** (72) (2005) 439-448
- [72] Gieschen, T.: Untersuchungen zur Umsetzung der Zinn(II)-halogenide mit Phosphinsäure. *Bachelorarbeit*, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien 2012
- [73] Schmidt, H.; Hennings, E.; Voigt, W.: Crystal structures of hydrates of simple inorganic salts. III. Water-rich aluminium halide hydrates:  $\text{AlCl}_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlBr}_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlI}_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlI}_3 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{AlBr}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  *Acta Cryst.* **C70** (2014) 882-888
- [74] Reuter, H.; Reichelt, M.: Hexa- $\mu_2$ -acetato-hexa- $n$ -butylhexa- $\mu_3$ -oxido-tin(IV) toluene monosolvate, *Acta Cryst.* **E69** (2013) m4
- [75] Iwamoto, T.; Miyoshi, T.; Sasaki, Y.: The Metal Ammine Cyanide Aromatic Clathrates. XIII. The Crystal Structure of the Hofmann-type Biphenyl Clathrate, Diamminenickel(II) Tetracyanonickelate(II) Dibiphenyl:  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ , *Acta Cryst.* **B30** (1974) 292-295
- [76] Jacobs, A.; Noa, F. M. A.: Co-crystals and co-crystal hydrates of vanillic acid, *CrystEngComm* **17** (2015) 98-106

- [77] Kaur, R.; Cherukuvada, S.; Managutti, P. B.; Row, T. B. G.: A gallic acid-succinimide co-crystal landscape: polymorphism, pseudopolymorphism, variable stoichiometry co-crystals and concomitant growth of non-solvated and solvated co-crystals, *CrystEngComm* **18** (2016) 3191-3203
- [78] Wöhler, F.: Untersuchungen über das Chinon, *Ann. Chim.* **51** (2) (1844) 145-163
- [79] Matsuda, H.; Osaki, K.; Nitta, I.: Crystal Structure of Quinhydrone, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **31** (1958) 611-620
- [80] Sakurai, T.: On the Refinement of the Crystal Structures of Phenoquinone and Monoclinic Quinhydrone, *Acta Cryst.* **B24** (1968) 403-412
- [81] Anderson, J. S.: Structure of Organic molecular Compounds, *Nature* **140** (1937) 583-584
- [82] Childs, S. L.; Rodríguez-Hornedo, N.; Reddy, L. S.; Jayasankar, A.; Maheshwari, C.; McCausland, L.; Shipplett, R.; Stahly, B. C.: Screening strategies based on solubility and solution composition generate pharmaceutically acceptable cocrystals of carbamazepine, *CrystEngComm* **10** (2008) 856-864
- [83] Rodríguez-Hornedo, N.; Nehm, S.; Seefeldt, K. F.; Pagnán-Torres, Y.; Faikiewicz, C. J.: Reaction Crystallization of Pharmaceutical Molecular Complexes, *Mol. Pharm.* **3** (2) (2006) 362-367
- [84] Delori, A.; Friscic, T.; Jones, W.: The role of mechanochemistry and supramolecular design in the development of pharmaceutical materials, *CrystEngComm* **14** (2012) 2350-2362
- [85] Thakuria, R.; Delori, A.; Jones, W.; Lipert, M. P.; Roy, L.; Rodríguez-Hornedo, N.: Pharmaceutical cocrystals and poorly soluble drugs, *Int. J. Pharm.* **453** (2013) 101-125
- [86] Berry, D. J.; Seaton, C. C.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; Soles, S. J.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B.; Storey, R.; Jones, W.; Friscic, T.; Blagden, N.: Applying Hot-Stage Microscopy to Co-Crystal Screening: A Study of Nicotinamide with Seven Active Pharmaceutical Ingredients, *Cryst. Growth* **8** (5) (2008) 1697-1712
- [87] Srinivasan, N.; Thirumaran, S.; Ciattini, S.: Effect of co-crystallization of ethanol, pyridine and 2,2'-bipyridine on molecular aggregation in bis(1,2,3,4-tetrahydroquinolinedithiocarbamate-S,S')mercury(II) and synthesis of HgS nanoparticles, *RSC Adv.* **4** (2014) 22971-22979
- [88] Cherukuvada, S.; Kaur, R.; Row, T. N. G.: Co-crystallization and small molecule crystal form diversity: from pharmaceutical to materials applications, *CrystEngComm* **18** (2016) 8528-8555
- [89] Lu, E.; Rodríguez-Hornedo, N.; Suryanarayanan, R.: A rapid thermal method for cocrystal screening, *CrystEngComm* **10** (2008) 665-668
- [90] James, S. L.; Adams, C. L.; Bolm, C.; Bragn, D.; Collier, P.; Friscic, T.; Grepioni, F.; Harris, K. D. M.; Hyeth, G.; Jones, W.; Krebs, A.; Mack, J.; Maini, L.; Orpen, A. G.; Parkin, I. P.; Shearouse, W. C.; Steed, J. W.; Wadden, D. C.: Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413-447
- [91] Chiarella, R. A.; Davey, R. J.; Peterson, M. L.: Making Co-Crystals - The Utility of Ternary Phase Diagrams, *Cryst. Growth* **7** (7) (2007) 1223-1226
- [92] Mootz, D.; Hocken, J.: Das System Pyridin-Chlorwasserstoff: Bildung und Struktur kristalliner Addukte, *Z. Naturforsch. B* **44** (1989) 1239-1246

- [93] Klooster, W. T.; Coles, S. J.; Coletta, M.; Brechin, E. K.: Experimental Crystal Structure Determination, *CCSD TISROF* (2019) 1896195
- [94] Mootz, D.; Boenigk, D.: The System Pyridine-Hydrogen Fluoride at Low Temperatures: Formation and Crystal Structures of Solid Complexes with Very Strong NHF and FHF Hydrogen Bonding, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2135-2139
- [95] Hensen, K.; Pullmann, P.; Bats, J. W.: Die Kristall- und Molekülstrukturen von Chlorotrispyridinium-bis-(tetrachloroaluminat(III)) und einer weiteren Modifikation von Pyridiniumchlorid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **556** (1988) 62-69
- [96] Hartl, H.: Die Kristallstruktur von Pyridiniumjodid, *Acta Cryst.* **B31** (1975) 1781-1783
- [97] Steiner, T.: The Hydrogen Bond in the Solid State, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 48-76
- [98] Jeffrey, G. A.: An Introduction to Hydrogen Bonding. *Oxford University Press* 1997
- [99] Jones, W. C.; Bull, W. E.: Transition-metal Ion Complexes containing Perchlorate Groups and Pyridine or Substituted Pyridines, *J. Chem. Soc.* (1968) 1849-1852
- [100] Gill, N. S.; Nyholm, R. S.: The structure of bis-pyridine metal dihalide complexes, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **18** (1961) 88-97
- [101] Gritter, R. J.; Godfrey, A. W.: The Phenylation of Pyridine-Metal Complexes, *J. Amer. Chem. Soc.* **86** (1964) 4724-4725
- [102] Kauffmann, G. B.; Albers, R. A.; Harlan, F. L.: The Preparation and Analysis of Some Metal-Pyridine Complexes. A general chemistry experiment, *J. Chem. Educ.* **50** (1973) 70-71
- [103] Kurihara, M.; Kawashima, T.; Ozutsumi, K.: Complexation of Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) Ions with Pyridine, 2-Methylpyridine, 3-Methylpyridine, and 4-Methylpyridine in Acetonitrile, *Z. Naturforsch.* **55 b** (2000) 277-284
- [104] Mortimer, C. T.; Beech, G.; Tylor, E. G.: Thermochemistry of Transition Metal Complexes. Part V.  $M(\text{pyridine})_2X_2$  and  $M(\text{quinoline})_2X_2$  Complexes ( $M = \text{Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, or Cd}$ ;  $X = \text{Cl, Br, or I}$ ), *J. Chem. Soc.* (1969) 512-515
- [105] Mortimer, C. T.; Beech, G.; Tyler, E. G.: Thermochemistry of Transition-metal Complexes. Part II:  $ML_nX_2$  Complexes, where  $M = \text{Mn, Fe, or Ni}$ ;  $L = \text{Pyridine, } \alpha\text{-, } \beta\text{-, or } \gamma\text{-Picoline, Aniline, or Quinoline}$ ;  $n = 2$  or 4; and  $X = \text{Cl, Br, or } \beta$ , *J. Chem. Soc.* (1967) 1111-1115
- [106] Greenwood, N. N.; Perkins, P. G.; Twentyman, M. E.: An Investigation of the Properties and Thermochemistry of Complexes of Pyridine with Triphenyl-boron, -aluminium, -gallium, and -indium and Diphenylgallium Chloride, *J. Chem. Soc.* (1969) 249-253
- [107] Orioli, P. L.; Colamarino, P.: Crystal and Molecular Structures of *cis*- and *trans*-Dichlorobispyridine-platinum(II), *J. C. S. Dalton* (1974) 1656-1659
- [108] Steinborn, D.; Bögel, H.; Pelz, K.; Heinemann, F. W.; Schenzel, K.; Junicke, H.: Synthesis and Characterization of *cis*- and *trans*-Tetrachlorobis(pyridine)platinum(IV), *Z. anorg. u. allg. Chem.* **623** (1997) 603-607

- [109] Ha, K.: Crystal structure of *cis*-tetrachloridobis-(pyridine- $\kappa$ N)platinum(IV),  $C_{10}H_{10}Cl_4N_2Pt$ , *Z. Kristallogr.* **230** (2015) 379-380
- [110] Timoshkin, A. Y.; Bodensteiner, M.; Sevastianova, T. N.; Lisovenko, A. S.; Davydova, E. I.; Scheer, M.; Graßl, C.; Butlak, A. V.: Do Solid-State Structures Reflect Lewis Acidity Trends of Heavier Group 13 Trihalides? Experimental and Theoretical Case Study, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 11602-11611
- [111] Sinclair, I.; Small, R. W. H.; Worrall, I. J.: The Structure of *trans*-Dichlorotetrakis(pyridine)gallium(III) Tetrachlorogallate(III), *Acta Cryst.* **B37** (1981) 1290-1292
- [112] Schmidbaur, H.; Schriewer, A.; Nogai, S.: Reactions of trichlorogermane  $HGeCl_3$  and dichlorogallane  $HGaCl_2$  with pyridine donors, *Dalton Trans.* (2003) 3165-3171
- [113] Rochon, F. D.; Tessier, C.: Multinuclear NMR study and crystal structures of complexes of the types *cis*- and *trans*- $Pt(Ypy)_2X_2$ , where Ypy = pyridine derivative and X = Cl and I, *Inorg. Chim. Acta* **295** (1999) 25-38
- [114] Sakai, K.; Yokoyama, Y.; Masaoka, S.: *cis*-Dichlorobis(4-methylpyridine- $\kappa$ N)platinum(II), *Acta Cryst.* **E63** (2007) m97-m99
- [115] Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC): WebCSD, *Aufruf vom 17.09.2019*, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>
- [116] Mazo, F. N.; Bobilev, A. P.; Troyanov, S. I.: *VESTN MOSK UNIV KHIM* **28** (1987) 459
- [117] Poller, R. C.: Infra-red spectra of phenyltin halides in the  $667\text{-}222\text{ cm}^{-1}$  region, *Spectrochimica Acta* **22** (1966) 935-939
- [118] Tamborski, C.; Harrah, L. A.; Ryan, M. T.: Infrared spectra of phenyl derivatives of group IVb, Vb, VIIb elements, *Spectrochimica Acta* **18** (1962) 21-37
- [119] Kriegsmann, H.; Geissler, H.: Infrarot- und ramanspektroskopische Untersuchungen an Phenylzinnverbindungen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **323** (1963) 170-189
- [120] Kriegsmann, H.; Ulbricht, K.: Spektroskopische und chemische Untersuchungen an einigen Triorganozinnhydriden, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **328** (1964) 90-104
- [121] Srivastava, T. N.: Far infrared and  $^{35}Cl$  NQR spectra of triphenyltin chloride, *J. Organomet. Chem.* **10** (1967) 373-374
- [122] Ramasubramanian, R.; Indrani, M.; Kumaresan, S.; Soriano-García, M.: Synthesis and Single Crystal Structural Characterisation of Hexaaquacobalt(II) 1-oxopyridinium-2-thiopropionate, *Analytical Sciences* **23** (2007) x127-x128
- [123] Wang, L. H.: Study on Crystal Structure and Thermal Stability of hexaaquanickel (II) bis[4-amino-3-methyl-benzenesulfonate], *Adv. Mater. Res.* **643** (2013) 64-67
- [124] Maslennikova, I. S.: *Zh. Fiz. Khim* **55** (1981) 1038
- [125] Griffith, W. P.; Lane, J. R.: The Structures in Aqueous Solution of Pentacyanonickelate(II) and Pentacyanocobaltate(II) Ions, *J. C. S. Dalton* (1972) 158-159

- [126] Long, G. J.; Clarke, P. J.: Crystal and Molecular Structures of *trans*-Tetrakis(pyridine)dichloroiron(II), -nickel(II), and -cobalt(II) and *trans*-Tetrakis(pyridine)dichloroiron(II) Monohydrate, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 1394-1401
- [127] Weber, B.: Koordinationschemie, *Springer-Verlag* Heidelberg 2014
- [128] Srivastava, T. N.; Tandon, S. K.: Infrared spectra of triphenyltin compounds in the 650-200 cm<sup>-1</sup> region, *Spectrochimica Acta* **27A** (1970) 598-597
- [129] Hulme, R.: The Crystal and Molecular Structure of Chloro(trimethyl)-pyridinetin(IV), *J. Chem. Soc.* (1963) 1524-1527
- [130] Kuivila, H. G.; Zubieta, J. A.; Austin, M.; Gebreyes, K.; Swami, K.: Complexes of Bis(Chlorodimethylstannyl)- and Bis(dichloromethylstannyl)methanes with Aromatic Nitrogen Heterocycles, *Organometallics* **6** (4) (1987) 834-842
- [131] Gieschen, T.; Reuter, H.: Crystal structure of (4-vinylpyridine-κN)triphenyltin(IV) chloride, C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>ClNSn, *Z. Kristallogr.* **231** (4) (2016) 1101-1104
- [132] Jubit, H.: Untersuchungen zur Umsetzung von Zinn(II)-Verbindungen mit Pyridin und Pyridin-Derivaten. *Bachelorarbeit*, Universität Osnabrück 2016
- [133] Shimizu, S.; Watanabe, N.; Kataoka, T.; Shoji, T.; Abe, N.; Morishita, S.; Ichimura, H.: Pyridine and Pyridine Derivates, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **30** (2012) 557-589
- [134] Aslanov, L. A.; Ionov, V. M.; Attiya, V. M.; Permin, A. B.; Petrosyan, V. S.: Crystal and Molecular Structures of the Complexes of Various Methyltin Halides with Pyridine, *Zh. Strukt. Khim.* **19** (1978) 166-169
- [135] Casas, J. S.; Garcíá-Martínez, E.; Sánchez-González, A.; Sordo, J.; Villar, R.: Dichlorodiethylbis(pyridine-N)tin(IV), *Acta Cryst.* **C56** (2000) 299-300
- [136] Allouchi, H.; Cotrait, M.; Jousseume, B.; Rasclé, M. -.; Toupance, T.: Dichlorobis(pyridine-κN)bis(3,3,3-trifluoropropyl-κC<sup>1</sup>)tin(IV), *Acta Cryst.* **C58** (2002) m363-m364
- [137] Yin, H.; Chen, S.; Wang, D.: Dichlorodiphenylbis(pyridine-κN)tin(IV), *Acta Cryst.* **E61** (2005) m2568-m2569
- [138] Momeni, B. Z.; Kheirandish, S.; Aghamohammadi, N.; Noroozi, V.; Rominger, F.; Notash, B.: *Cis*- and *trans*- [SnR<sub>2</sub>] configurational isomers in diorganozin(IV) complexes containing mono or bidentate N-donor ligands, *Polyhedron* **63** (2013) 111-116
- [139] Donaldson, J. D.: The Chemistry of Bivalent Tin, *Prog. Inorg. Chem.* **8** (1967) 287-356
- [140] Veith, M.; Recktenwald, O.: Structure and Reactivity of Monomeric Molecular Tin(II) Compounds. *Conference Paper* 2005 1-55
- [141] Harrison, P.G.: Chemistry of Tin, *Blackie & Son Ltd.* New York 1989
- [142] Chouaib, H.; Kamoun, S.; Costa, L. C.; Graca, M. P. F.: Synthesis, crystal structure and electric properties of N,N-dimethylanilinium trichloridostannate (II): (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N)SnCl<sub>3</sub>, *J. Mol. Struct.* **1102** (2015) 71-80

- [143] Tao, X.; Xia, H.; Xia, S.; Wang, L.; Ju, D.; Zhang, G.; Zhong, C.; Dang, Y.: Crystallographic Investigations into Properties of Acentric Hybrid Perovskite Single Crystals  $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{SnX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), *Chem. Mater.* **28** (2016) 6968-6974
- [144] Veith, M.; Jarczyk, M.; Huch, V.: Zur Umsetzung von (*tert*-Butylimino)stannylen mit Chlorwasserstoff, *Chem. Ber.* **121** (1988) 347-355
- [145] Yamada, K.; Kuranaga, Y.; Ueda, K.; Goto, S.; Okuda, T.; Furukawa, Y.: Phase Transition and Electric Conductivity of  $\text{ASnCl}_3$  ( $\text{A} = \text{Cs}$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ), *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71** (1998) 127-134
- [146] Reuter, H.; Ye, F.: Synthesis and structural characterization of a dimeric N,N-dimethylformamide solvate of isobutyltin(IV) dichloride hydroxide,  $[\text{iBuSnCl}_2(\text{OH})(\text{DMF})]_2$ , *Main Group Met. Chem.* **36** (5-6) (2013) 225-227
- [147] Puff, H.; Reuter, H.: Zur Hydrolyse von Monoorganylzinn-trihalogeniden. I. Molekül- und Kristallstruktur von *i*-Propyl- und *i*-Butylzinn-hydroxid-dihalogenid-hydrat  $\text{RSn}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *J. Organomet. Chem.* **364** (1989) 57-65
- [148] Chen, W.: A reinvestigation of the crystal structure of the organotin complex formed in the reaction of butyltin trichloride with 1-(2-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yl)-propan-2-one, *J. Organomet. Chem.* **471** (1994) 69-70
- [149] Teo, S. B.; Teoh, S. G.; Okechukwu, R. C.; Fun, H. K.: A complex salt formed in reactions of  $^n\text{BuSnCl}_3$  with 1-(2-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yl)-2-ketones, *J. Organomet. Chem.* **454** (1993) 67-71
- [150] Johnson, S. E.; Knobler, C. B.: Molecular Receptors for Tin: Structural Studies of Organotin-Coronand Adducts Mediated by Hydrogen-Bonding Interactions, *Organometallics* **13** (1994) 4928-4938
- [151] Lecompte, C.; Protas, J.: Dichlorohydroxo(éthyl)étain ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnOHCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), *Acta Cryst.* **B32** (1976) 923-924
- [152] Holmes, R. R.; Shafieezad, S.; Chandrasekhar, V.; Holmes, J. M.; Day, R. O.: Hydrolysis Reactions Leading to Ring-Containing Hexacoordinated Distannoxanes. Tin-Sulfur vs Tin-Oxygen Bonding, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1174-1180
- [153] Jatsenko, A. V.; Medvedev, S. V.; Paseshnitchenko, K. A.; Aslanov, L. A.: The *trans*-strengthening of the Sn-O Bond in six-coordinated Complexes of Tin(IV): Crystal and Molecular Structures of  $\text{SnI}_4 \cdot 2\text{DPSO}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnI}_3 \cdot 2\text{DPSO}$ , *J. Organomet. Chem.* **284** (1985) 181-188
- [154] Kozeschkow, K. A.; Nadj, M. M.: Untersuchungen über metallorganische Verbindungen, IV. Mitteil.: Über aromatische Stannonsäuren und einige ihrer Reaktionen, *Chem. Ber.* **67** (5) (1934) 717-721
- [155] Kozeschkow, K. A.: Untersuchungen über metallorganische Verbindungen, I. Mitteilung: Eine neue Klasse von Arylzinnverbindungen: Phenyl-trihalogen-stannane, *Chem. Ber.* **62** (4) (1929) 996-999
- [156] Kozeschkow, K. A.: Untersuchungen über metallorganische Verbindungen, II. Mitteil.: Die Reaktion zwischen zinnorganischen Verbindungen der Fettreihe und Tetrahalogeniden des Zinns, *Chem. Ber.* **66** (11) (1933) 1661-1665

- [157] Kozeschkow, K. A.; Nadj, M. M.; Alexandrow, A. P.: Untersuchungen über metallorganische Verbindungen, VII. Mitteil.: Vereinfachte Methode zur Darstellung von Triaryl-zinnhalogeniden, *Chem. Ber.* **67** (8) (1934) 1348-1349
- [158] Moedritzer, K.: Redistribution Reactions of Organometallic Compounds of Silicon, Germanium, Tin, and Lead, *Orgmet. Chem. Rev.* **1** (1966) 179-278
- [159] Puff, H.; Reuter, H.: Zur Hydrolyse von Monoorganylzinn-trihalogeniden. II. Darstellung und Struktur des i-Propylzinn-oxid-hydroxid-chlorids (i-PrSn)<sub>9</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub> · 6 DMSO, *J. Organomet. Chem.* **368** (1989) 173-183
- [160] Friedrichs, E.: *Dissertation*, Universität Bonn 1982
- [161] Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC): WebCSD, *Aufruf vom 31.01.2020*, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>
- [162] Sow, Y.; Diop, L.; Kociok-Kohn, G.; Molloy, K. C.: Dimethylammonium dichloridotriphenylstannate(IV), *Acta Cryst. E* (2012) m1015-m1016
- [163] Diop, T.; Diop, L.; Jasinski, J. P.; Keeley, A. D.: Trimethylammonium dichloridotriphenylstannate(IV), *Acta Cryst. E* **68** (2012) m1279
- [164] Ng, S. W.: Tetramethylammonium Dichlorotriphenylstannate, *Acta Cryst. C* (1995) 1124-1125
- [165] Nayek, H. P.; Massa, W.; Dehnen, S.: Presence or Absence of a Central Se Atom in Silver Selenide/Selenolate Clusters with Halite Topology: Syntheses and Properties of [(Ph<sub>3</sub>PAg)<sub>8</sub>Ag<sub>6</sub>(μ<sub>6</sub>-Se)<sub>1-x/2</sub>(SePh)<sub>12</sub>]<sup>x+</sup> (x = 0,1), *Inorg. Chem.* **49** (2010) 144-149
- [166] Ng, S. W.: 2,2'-Iminodipyridinium(1+) dichlorotriphenylstannate and 2,2'-iminodipyridinium(1+) tricyclohexylbis(trifluoroacetato)stannate, *Acta Cryst. C* **55** (1999)
- [167] Lorentiis, L. d.; Graiff, C.; Predieri, G.: Bis(triphenylphosphanylidene)iminium dichloridotriphenylstannate(IV), *Acta Cryst. E* **67** (2011) m1356
- [168] Owczarzak, A.; Kubicki, M.; Grzeskiewicz, A. M.: Structural and Thermal Studies of New Triphenyltin Complexes, *ACS Omega* **4** (2019) 10311-10321
- [169] Harrison, P. G.; Molloy, K.; Phillips, R. C.: Structural Studies in main group chemistry. XXII \*. Structural and Tin-119-Mössbauer Studies of Some Five-Coordinate Triorganotin Anions, *J. Organomet. Chem.* **160** (1978) 421-434
- [170] Traore, B.; Boye, M. S.; Sidibe, M.; Diop, L.; Guionneau, P.: Benzyltriphenylphosphonium dichloridotriphenylstannate(IV), *Acta Cryst. E* **69** (2013) m42
- [171] Li, Z.; Borger, J. E.; Müller, F.; Harmer, J. R.; Su, C. -.; Grützmacher, H.: Phosphanyl Cyanophosphide Salts: Versatile PCN Building Blocks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** (2019) 11429-11433
- [172] Wharf, I.; Simard, M. G.: Studies in Aryltin Chemistry. 8.\* Structures of Tetraethylammonium Dibromotriphenyl- and Dibromotris(*p*-methylthiophenyl)stannate(IV), *Acta Cryst. C* **47** (1991) 1605-1609
- [173] Ng, S. W.; Lo, K. M.; Norhafiza, I.: 4-(Dimethylamino)pyridinium dibromidotriphenylstannate(IV), *Acta Cryst. E* **64** (2008) m720

- [174] Ng, S. W.; Lo, K. M.; Yap, Q. L.: Trimethylphenylammonium dibromidotriphenylstannate(IV), *Acta Cryst.* **E65** (2009) m714
- [175] Neculai, A. M.; Nebulai, D.; Nikiforov, G. B.; Roesky, H. W.; Schlicker, C.; Herbst-Irmer, R.; Magull, J.; Noltemeyer, M.: Partially Fluorinated Rare Earth Metal Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 3120-3126
- [176] Damay, F.; Carretero-Genevri er, A.; Cousson, A.; Van Beek, W.; Rodriguez-Carvajal, J.; Fillaux, F.: Synchrotron and neutron diffraction study of 4-methylpyridine-N-oxide at low temperature, *Acta Cryst.* **B62** (2006) 627-633
- [177] Damay, F.; Palatinus, L.: Towards a more reliable symmetry determination from powder diffraction: a redetermination of the low-temperature structure of 4-methylpyridine-N-oxide, *Acta Cryst.* **B65** (2009) 784-786
- [178] Bruker: APEX 2, *Bruker AXS Inc.* Madison, Wisconsin, USA 2012
- [179] Bruker: SAINT, *Bruker AXS Inc.* Madison, Wisconsin, USA 2012
- [180] Bruker: SADABS, *Bruker AXS Inc.* Madison, Wisconsin, USA 2001
- [181] Sheldrick, G. M.: SHELXL, *Acta Cryst.* **C71** (2015) 3-8
- [182] Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR: Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization. <http://www.crystalimpact.com/diamond> 2011 **3.2g**,
- [183] Macrae, C. F.; Sovago, I.; Cottrell, S. J.; Galek, P. T. A.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Platings, M.; Shields, G. P.; Stevens, J. S.; Towler, M.; Wood, P. A.: Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction, *J. Appl. Cryst.* **53** (2020)
- [184] Persistence of Vision Pty. Ltd.: Persistence of Vision (TM) Raytracer. <http://www.povray.org/> 2004 **3.7**,
- [185] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV): Lithiumaluminiumhydrid, *Aufruf vom 18.09.2017*, <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>
- [186] Sigma-Aldrich: Lithium-Aluminiumhydrid. *Sicherheitsdatenblatt*, Sigma-Aldrich Chemie GmbH 2014
- [187] Sigma-Aldrich: Fentinchlorid. *Sicherheitsdatenblatt*, Sigma-Aldrich Chemie GmbH 2015
- [188] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV): Fentinchlorid, *Aufruf vom 18.09.2017*, <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>
- [189] Tse, J. S.; Lee, F. L.; Gabe, E. J.: Room-Temperature and Low-Temperature Structure of Triphenyltin Chloride, *Acta Cryst.* **C42** (1986) 1876-1878
- [190] Ng, S. W.: Rhombohedral Chlorotriphenyltin, *Acta Cryst.* **C51** (1995) 2292-2293
- [191] Balas, V. I.; Banti, C. N.; Kourkoumelis, N.; Hadjikakou, S. K.; Geromichalos, G. D.; Sahpaidou, D.; Male, L.; Hursthouse, M. B.; Bednarz, B.; Kubicki, M.; Charalabopoulos, K.; Hadjiliadis, N.: Structural and In Vitro Biological Studies of Organotin(IV) Precursors; Selective Inhibitory Activity Against Human Breast Cancer Cells, Positive to Estrogen Receptors, *Aust. J. Chem.* **65 (12)** (2012) 1625-1637



- [192] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV): Pyridin, *Aufruf vom 18.09.2017*, <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>
- [193] Sigma-Aldrich: Natriumsulfat. *Sicherheitsdatenblatt*, Sigma-Aldrich Chemie GmbH 2019
- [194] Nord, A. G.: Refinement of the Crystal Structure of Thenardite, *Acta Chem. Scand.* **27** (1973) 814-822
- [195] Sigma-Aldrich: Triphenylzinnhydrid. *Sicherheitsdatenblatt*, Sigma Aldrich Chemie GmbH 2015
- [196] Pichler, J.; Torvisco, A.; Bottke, P.; Wilkening, M.; Uhlig, F.: Novel amino propyl substituted organotin compounds, *Can. J. Chem.* **92** (6) (2014) 565-573
- [197] Sigma-Aldrich: 4-Vinylpyridin. *Sicherheitsdatenblatt*, Sigma-Aldrich Chemie GmbH 2013
- [198] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV): 4-Vinylpyridin, *Aufruf vom 18.09.2017*, <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>
- [199] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV): 2,2'-Dimethyl-2,2'-azodipropionitril, *Aufruf vom 13.12.2017*, <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>
- [200] Sigma-Aldrich: Azobisisobutyronitrile. *Sicherheitsdatenblatt*, Sigma-Aldrich 2020
- [201] Roduit, B.; Hartmann, M.; Folly, P.; Sarbach, A.; Brodard, P.; Baltensperger, R.: Thermal decomposition of AIBN, Part B: Simulation of SADT value based on DSC results and large scale tests according to conventional and new kinetic merging approach, *Thermochim. Acta* **621** (2015) 6-24
- [202] ThermoFisher Scientific: Salzsäure ~37%. *Sicherheitsdatenblatt*, Honeywell Fluka 2020
- [203] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV): Chlorwasserstoffsäure, *Aufruf vom 18.03.2020*, <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>
- [204] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV): Bromwasserstoffsäure, *Aufruf vom 18.03.2020*, <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>
- [205] Sigma-Aldrich: Bromwasserstoffsäure. *Sicherheitsdatenblatt*, Sigma-Aldrich 2019
- [206] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV): Iodwasserstoffsäure, *Aufruf vom 18.03.2020*, <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>
- [207] ThermoFisher Scientific: Hydriodic acid, 57%, stabilized with 1.5% hypophosphorous acid. *Sicherheitsdatenblatt*, Alfa Aesar 2018
- [208] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV): Trimethylzinnchlorid, *Aufruf vom 19.03.2020*, <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>
- [209] TCI EUROPE N.V.: Trimethyltin Chloride. *Sicherheitsdatenblatt*, TCI EUROPE N.V. 2018
- [210] Molloy, K. C.; Hossain, M. B.; van der Helm, D.; Zuckerman, J. J.: The Crystal and Molecular Structure of Trimethyltin Chloride at 135 K. A Highly Volatile Organotin Polymer, *Inorg. Chim. Acta* **36** (1979) L409-L410

- [211] Molloy, K. C.; Lefferts, J. L.; Hossain, M. B.; van der Helm, D.; Zuckerman, J. J.: The Crystal and Molecular Structure of Trimethyltin(IV) Chloride, a Chlorine-Bridged, Linear Polymer, *J. Organomet. Chem.* **240** (1982) 349-361
- [212] Merck-Schuchardt: Cobalt(II)-chlorid (wasserfrei) zur Synthese. *Sicherheitsdatenblatt*, Merck 2018
- [213] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV): Cobalt(II)-chlorid, *Aufruf vom 19.03.2020*, <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>
- [214] Wilkinson, M. K.; Cable, J. W.; Wollan, E. O.; Koehler, W. C.: Neutron Diffraction Investigations of the Magnetic Ordering in FeBr<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> and CoCl<sub>2</sub>, *Phys. Rev.* **113** (2) (1959) 497-507
- [215] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV): Nickel(II)-chlorid, *Aufruf vom 19.03.2020*, <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>
- [216] Sigma-Aldrich: Nickel(II)-chlorid Hexahydrat. *Sicherheitsdatenblatt*, Sigma-Aldrich 2019
- [217] Mizuno, J.: The Crystal Structure of Nickel Chloride Hexahydrate, NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16** (1961) 1574-1580
- [218] Ferrari, A.; Braibanti, A.; Bigliardi, G.: Refinement of the crystal structure of NiCl<sub>2</sub> and of unit-cell parameters of some anhydrous chlorides of divalent metals, *Acta Cryst.* **16** (1963) 846-847
- [219] RSC: Diisopropyltin dichloride, *Aufruf vom 20.03.2020*, <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.188406.html>
- [220] Jurkschat, K.; Tiekink, E. R. T.; Dakternieks, D.: Crystal and Molecular Structures of Diisopropyltindichloride and Ditertbutyltindichloride, *Main Group Met. Chem.* **17** (7) (1994) 471-480
- [221] ThermoFisher Scientific: Diphenyltin dichloride. *Sicherheitsdatenblatt*, ThermoFisher Scientific 2018
- [222] Greene, P. T.; Bryan, R. F.: Crystal Structure of Dichloro(diphenyl)tin, *Inorg. Phys. Theor.* (1971) 2549-2554
- [223] Pattanasattayavoung, P.; Harding, D. J.; Kongpatpanich, K.; Promarak, V.; Chanlek, N.; Ittisanronnachai, S.; Worakajit, P.; Chaopaknam, J.; Packwood, D. M.; Wechwithayakhlung, C.: Tinn(II) thiocyanate Sn(NCS)<sub>2</sub> - a wide band gap coordination polymer semiconductor with a 2D structure, *J. Mater. Chem.* **7** (2019) 3452-3462
- [224] Sigma-Aldrich: Zinn(II)-chlorid. *Sicherheitsdatenblatt*, Sigma-Aldrich 2019
- [225] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV): Zinn(II)-chlorid, *Aufruf vom 21.03.2020*, <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>
- [226] Leger, J. M.; Haines, J.; Atouf, A.: The High Pressure Behaviour of the Cotunnite and Post-Cotunnite Phases of PbCl<sub>2</sub> and SnCl<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. Solids* **57** (1) (1996) 7-16
- [227] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV): 3-Chlorperbenzoesäure, *Aufruf vom 21.03.2020*, <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>
- [228] Sigma-Aldrich: 3-Chlor-perbenzoesäure. *Sicherheitsdatenblatt*, Sigma-Aldrich 2019

[229] Kavcic, R.; Plesnicar, B.; Hadzi, D.: A note on the infrared spectra of substituted perbenzoic acids, *Spectrochim. Acta A* **23 (8)** (1967) 2483-2486

[230] Feth, M. P.; Bolm, C.; Hildebrand, J. P.; Köhler, M.; Beckmann, O.; Bauer, M.; Ramamonjisoa, R.; Bertagnolli, H.: Structural Investigation of High-Valent Manganese-Salen Complexes by UV/Vis, Raman, XANES, and EXAFS Spectroscopy, *Chem. Eur. J.* **9 (6)** (2003) 1348-1359

[231] Capon, B.; Farquarson, J.; McNeillie, D. J.: Reactions of m-Chloroperbenzoic Acid with Olefins which have Neighbouring Functional Groups, *J. C. S. Perkin II* (1977) 914-916

[232] Plesnicar, B.; Hodoscek, M.; Menart, V.; Koller, J.; Kovac, F.; Skerjanc, J.: Calorimetric, <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance, and Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonding between Peroxy Acids and Oxygen Bases. Implications for Mono-oxygen Donation Potential of Peroxy Acids, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1986) 1397-1405



## D. Eidesstattliche Erklärung

**Name:** Tobias Gieschen M.Ed.

**Matrikel:** 938247

**Fach:** Chemie

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel verfasst habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift