

Dissertation

zur Erlangung des wissenschaftlichen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

an der **Universität Osnabrück**

Thema

Gezielte Synthese und strukturelle Untersuchung gemischtvalenter Organozinnverbindungen

Felix Alexander Henkel, M.Ed.

Matrikel 945904

Universität Osnabrück

Institut für Chemie neuer Materialien

Fachbereich Biologie / Chemie

Osnabrück, 2021

Die vorgelegte Arbeit wurde im Zeitraum vom Januar 2018 bis zum Mai 2021 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

Universität Osnabrück, Anorganische Chemie II - Strukturchemie

Prof. Dr. rer. nat. Markus Haase

Universität Osnabrück, Anorganische Chemie I - Funktionale Nanomaterialien

Prof. Dr. rer. nat. Andreas Hennig

Universität Osnabrück, Organische Chemie II – Supramolekulare Chemie

Dr. rer. nat. Ulrich Wahlbrink

Universität Osnabrück, Anorganische Chemie

Danksagung

Großer Dank gebührt Allen, die mich bei der Fertigstellung dieser Arbeit begleitet und unterstützt haben. Für die finanzielle Förderung danke ich der Hans Mühlenhoff-Stiftung.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Hans Reuter für seine fachliche Unterstützung sowie seine einzigartige Betreuung bedanken. Aber auch allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie II - Strukturchemie, ehemaligen Bachelor*innen und Masterand*innen möchte ich Dank aussprechen. Insbesondere Eva Kamrowski, M.Ed. sowie meinen Mitpromoventen Dr. Tobias Gieschen und Christopher Klecker M.Ed. möchte ich Dank zollen für ihre Unterstützung und den regen Austausch sowohl was das Fachliche angeht als auch im Privaten. Frau Dipl.-Chem. Anja Schuster möchte ich für die technische Durchführung von Elementar- und Spektralanalysen sowie unzählige Anregungen für Synthesen danken.

Für die Durchsicht und Prüfung der vorliegenden Dissertation bedanke ich mich bei allen Mitgliedern des Prüfungsausschusses.

Meiner Familie danke ich dafür, dass sie mir mein Studium überhaupt erst ermöglicht haben und mich in all den Jahren immer unterstützt haben. Besonderer Dank gilt meiner Partnerin Anna Zielasko, die mich im Prozess dieser Arbeit immer unterstützt hat und bestärkt hat, diesen Weg weiterzugehen. Ohne deine Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Danke!

Inhaltsverzeichnis (Kurzfassung)

| | |
|--|-----|
| Zusammenfassung | 7 |
| Übersicht: Verbindungen und Verbindungsklassen | 11 |
| | |
| 1 Einleitung | 12 |
| 2 Organozinn(IV)-Bausteine | 19 |
| 3 [SnHal ₃][RPyH] (R= H, Br, Me ₃ Sn) | 27 |
| 4 Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe | 46 |
| 5 Grundlagen zur Strukturanalyse | 188 |
| 6 Untersuchungsmethoden | 199 |
| 7 Experimentelle Präparation | 203 |
| | |
| A. Strukturdaten | 223 |
| B. Verwendete Chemikalien | 321 |
| C. IR-Spektren | 344 |
| D. Raman-Spektren | 364 |
| E. NMR-Spektren | 375 |
| | |
| Literaturverzeichnis | 394 |
| Eidesstattliche Erklärung | 394 |

Inhaltsverzeichnis (Langfassung)

| | |
|---|-----------|
| Zusammenfassung | 7 |
| Übersicht: Verbindungen und Verbindungsklassen | 11 |
| 1 Einleitung | 12 |
| 1.1 Stand der Forschung | 12 |
| 1.2 Molekulares Lego | 14 |
| 1.3 Ziele der Arbeit | 15 |
| 1.4 Auswahl eines geeigneten Organozinn(IV)-Bausteins | 15 |
| 1.5 Strategie | 17 |
| 2 Organozinn(IV)-Bausteine | 19 |
| 2.1 4-Trimethylstannylpyridin, Me ₃ SnPy | 19 |
| 2.2 4-Trimethylstannylpyridin-N-oxid, Me ₃ SnPyNO | 21 |
| 3 [SnHal₃][RPyH] (R= H, Br, Me₃Sn) | 27 |
| 3.1 Säure-Base-Konzept nach Brønsted und Lowry | 27 |
| 3.2 [SnHal ₃][RPyH] (R= H) | 28 |
| [PyH][SnBr ₃] | 29 |
| 3.3 [SnHal ₃][RPyH] (R= Br) | 34 |
| [BrPyH][SnCl ₃], 2.2a | 35 |
| 3.4 [SnHal ₃][RPyH] (R= Me ₃ Sn) | 41 |
| [Me ₃ SnPyH][SnBr ₃], 2.3b | 41 |
| 4 Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe | 46 |
| 4.1 Säure-Konzept nach Lewis | 46 |
| 4.2 Organozinn(IV)-Verbindungen als Lewis-Säuren | 47 |
| 4.3 Me ₃ SnHal ^{LS} + Me ₃ SnPy ^{LB} | 50 |
| Allgemeine Synthese | 50 |
| Me ₃ SnCl · Me ₃ SnPy | 51 |
| Me ₃ SnBr · Me ₃ SnPy | 52 |
| Me ₃ SnI · Me ₃ SnPy | 53 |
| Me ₃ Sn(NCS) · Me ₃ SnPy | 54 |
| Strukturanalyse von 3.1a, 3.1b, 3.1c und 3.1d | 55 |
| 4.4 Me ₂ SnHal ₂ ^{LS} + Me ₃ SnPy ^{LB} | 62 |
| Allgemeine Synthese | 62 |
| Me ₂ SnCl ₂ · 2 Me ₃ SnPy | 63 |
| Me ₂ SnBr ₂ · 2 Me ₃ SnPy | 64 |

| | | |
|------|---|-----|
| | Strukturanalyse von 3.2a und 3.2b..... | 65 |
| 4.5 | Me ₃ SnHal ^{LS} + Me ₃ SnPyNO ^{LB} | 70 |
| | Allgemeine Synthese | 70 |
| | Me ₃ SnCl · Me ₃ SnPyNO..... | 71 |
| | Me ₃ SnBr · Me ₃ SnPyNO | 72 |
| | Strukturanalyse von 4.1a und 4.1b..... | 73 |
| 4.6 | Me ₂ SnHal ₂ ^{LS} + Me ₃ SnPyNO ^{LB} | 78 |
| | Me ₂ SnCl ₂ · 2 Me ₃ SnPyNO & CHCl ₃ | 78 |
| 4.7 | Zinn(II)-halogenide als Lewis-Säuren..... | 84 |
| 4.8 | SnHal ₂ ^{LS} + Py ^{LB} | 87 |
| | SnCl ₂ · 2 Py | 90 |
| 4.9 | SnHal ₂ ^{LS} + MePy ^{LB} | 95 |
| | Allgemeine Synthese | 95 |
| | SnCl ₂ · 2 MePy | 96 |
| | SnBr ₂ · 2 MePy | 97 |
| | Strukturanalyse von 5.2a und 5.2b..... | 98 |
| | 2 [SnCl ₂ · DMSO, MePy] & SnCl ₂ · 2 MePy | 107 |
| 4.10 | SnHal ₂ ^{LS} + Me ₃ SnPy ^{LB} | 115 |
| | SnCl ₂ · 2 Me ₃ SnPy | 115 |
| 4.11 | SnHal ₂ ^{LS} + PyNO ^{LB} | 121 |
| | Allgemeine Synthese | 122 |
| | SnCl ₂ · PyNO | 123 |
| | SnBr ₂ · PyNO..... | 124 |
| | Strukturanalyse von 6.1a1 und 6.1b..... | 125 |
| | SnCl ₂ · 2 PyNO | 132 |
| 4.12 | SnHal ₂ ^{LS} + MePyNO ^{LB} | 137 |
| | Allgemeine Synthese | 137 |
| | SnCl ₂ · MePyNO | 138 |
| | SnCl ₂ · 2 MePyNO | 143 |
| | SnBr ₂ · 2 MePyNO | 144 |
| | Strukturanalyse von 6.2a2 und 6.2b..... | 145 |
| | Sn(NCS) ₂ · 2 MePyNO..... | 151 |
| 4.13 | SnHal ₂ ^{LS} + BrPyNO ^{LB} | 160 |
| | Allgemeine Synthese | 160 |
| | SnCl ₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan | 162 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| | SnBr ₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan..... | 163 |
| | Strukturanalyse von 6.3as und 6.3bs..... | 164 |
| | SnBr ₂ · BrPyNO..... | 172 |
| | SnI ₂ · BrPyNO..... | 173 |
| | Strukturanalyse von 6.3b und 6.3c..... | 174 |
| 4.14 | SnHal ₂ ^{LS} + Me ₃ SnPyNO ^{LB} | 182 |
| | SnBr ₂ · 2 Me ₃ SnPyNO..... | 182 |
| 5 | Grundlagen zur Strukturanalyse..... | 188 |
| 5.1 | Kovalenz- und Van-der-Waals-Radien..... | 188 |
| 5.2 | Zinn(IV)-Halogen-Abstände..... | 188 |
| 5.3 | Organische Reste..... | 189 |
| 5.4 | Zinn(IV)-Methylgruppen-Abstand..... | 189 |
| 5.5 | Zinn(II)-Halogenide..... | 190 |
| 5.6 | Pyridin- / Pyridinium-Derivate..... | 191 |
| 5.7 | Pyridin-N-oxid-Derivate..... | 196 |
| 5.8 | Dimethylsulfoxid..... | 197 |
| 6 | Untersuchungsmethoden..... | 199 |
| 6.1 | Röntgenstrukturanalyse..... | 199 |
| 6.2 | IR-Spektroskopie..... | 201 |
| 6.3 | Raman-Spektroskopie..... | 201 |
| 6.4 | NMR-Spektroskopie..... | 202 |
| 6.5 | Elementaranalyse..... | 202 |
| 7 | Experimentelle Präparation..... | 203 |
| A. | Strukturdaten..... | 223 |
| B. | Verwendete Chemikalien..... | 321 |
| C. | IR-Spektren..... | 344 |
| D. | Raman-Spektren..... | 364 |
| E. | NMR-Spektren..... | 375 |
| | Literaturverzeichnis..... | 394 |
| | Eidesstattliche Erklärung..... | 394 |

Zusammenfassung

Das Forschungsgebiet der Zinnchemie erstreckt sich über viele Teilbereiche. Dabei wurde den gemischtvalenten Zinnverbindungen bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Beim Beginn dieser Arbeit war nur eine geringe Anzahl dieser Verbindungen bekannt, welche allesamt Zufallsfunde und nicht Produkte gezielter Synthesen darstellten. Analysiert man diese Verbindungen im Hinblick auf ihren strukturellen Aufbau, so fallen sofort verschiedene molekulare anorganische und organische Bausteine ins Auge, die solche gemischtvalenten Verbindungen prägen. Durch eine Verallgemeinerung diese Bausteine, zeichnet sich ein generelles Aufbauprinzip ab, das durch verwandte oder konzeptionell neue Bausteine leicht erweitert werden kann und damit wie mit einem molekularen LEGO-Baukasten die Möglichkeit eröffnet, neue gemischtvalente Zinn(II)-Zinn(IV)-Verbindungen zu planen und gezielt herzustellen.

In diesem Sinne wurden in der vorliegenden Arbeit als Basisbausteine mit vierwertigem Zinn die Verbindungen 4-Trimethylstannylpyridin, Me_3SnPy , 1.1, und 4-Trimethylstannylpyridin-N-oxid, Me_3SnPyNO , 1.2, hergestellt, die - je nach Reaktionsbedingungen bzw. Reaktionsmedium - als Komplexliganden oder Brønsted-Base gegenüber Zinn(II)-Bausteinen in den angestrebten gemischtvalenten Verbindungen fungieren sollten. Um die für diese Umsetzungen erforderlichen Reaktionsbedingungen zu ermitteln, war es erforderlich, zum einen das Reaktionsverhalten der Stammverbindungen gegenüber Zinn(II)-Bausteinen und zum anderen die Lewis-Base- bzw. Brønsted-Base-Reaktivität der Basisverbindungen zu bestimmen. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass es unter diesen Randbedingungen möglich ist, gemischtvalente Zinnverbindungen gezielt zu synthetisieren.

Basisbausteine

Die Synthese von 1.1 erfolgte durch Umsetzung von Trimethylzinn(IV)-chlorid, Me_3SnCl , mit 4-Brompyridin und Lithium in Diethylether, wobei formal das Chloratom der Ausgangsverbindung durch einen Pyridin-Rest substituiert und die Lewis-Säure-Aktivität des vierwertigen Zinnatoms über das N-Atom des Pyridin-Restes sowohl in eine Lewis-Base-Funktion als auch in eine Brønsted-Base-Funktion umgepolt wird. Die Verbindung stellt unter Normalbedingungen eine Flüssigkeit dar, die anhand ihrer NMR-Spektren charakterisiert werden konnte.

1.1 wurde mittels *meta*-Chlorperbenzoesäure zu 1.2 oxidiert, welches über das O-Atom der NO-Gruppe im Wesentlichen nur noch die Funktion einer Lewis-Base besitzt. Unter Normalbedingungen ist die Verbindung kristallin, sodass sie zusätzlich zu den spektroskopischen Untersuchungsmethoden in Lösung auch mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. In dem Molekül ist das vierwertige Zinnatom verzerrt tetraedrisch von den drei Methylgruppen und dem Pyridin-N-oxid-Rest umgeben. Durch die Methylgruppe und den Verzicht eines Spacers zwischen dem Zinnatom und dem Pyridin-N-oxid-Rest ist 1.2 mit ca. 10.6 Å relativ kompakt und zudem weitgehend starr, da seine konformative Beweglichkeit auf die Rotation der Trimethylstannylgruppe um die Bindung zwischen dem Zinnatom und dem Kohlenstoffatom des Pyridin-N-oxid-Ringe beschränkt ist.

Brønsted-Base Eigenschaften

Im Rahmen der Untersuchungen zur Brønsted-Base-Funktionalität von Pyridin-Derivaten wurden Pyridin, Py, bzw. 4-Brompyridin, 4-BrPy, eingesetzt, wobei die beiden Verbindungen Pyridinium-tribromidostannat(II), $[\text{PyH}][\text{SnBr}_3]$, 2.1b, und 4-Brompyridinium-trichlorido-stannat(II), $[\text{BrPyH}][\text{SnCl}_3]$, 2.2a, isoliert und strukturell charakterisiert werden konnten. Beide Verbindungen bestehen aus einem Pyridinium-Kation PyH^+ bzw. BrPyH^+ und einem Zinn(II)-trihalogenid-Anion, SnBr_3^- bzw. SnCl_3^- . Die Strukturen der Kationen ähneln hinsichtlich der Bindungslängen und -winkeln den Vergleichsstrukturen Pyridiniumchlorid und 4-Brompyridiniumchlorid. Die Zinn(II)-trihalogenid-Anionen besitzen einen trigonal-pyramidalen Aufbau mit dem zweiwertigen Zinnatom an der Spitze der trigonalen Pyramide und Bindungswinkeln von 90° . In den Strukturen beider Verbindungen finden sich Hinweise auf schwache intermolekulare Lewis-Base-Lewis-Säure-Wechselwirkungen zwischen den Anionen, die zu Ketten flächenverknüpfter Oktaeder führt.

Auf den Erfahrungen mit den Stammverbindungen aufbauend gelang anschließend mit der Basisverbindung 1.1 die gezielte Synthese der gemischtvalenten, ionisch aufgebauten, organisch-anorganischen Zinn(IV)-Zinn(II)-Verbindung 4-(Trimethylstannyl)-pyridinium-tribromidostannat(II), $[\text{Me}_3\text{SnPyH}][\text{SnBr}_3]$, 2.3b. Sie weist als Kation die protonierte Form von 1.1 und als Anion ebenfalls ein Zinn(II)-trichlorid-Anion auf. Im Gegensatz zu den beiden Verbindungen 2.1b und 2.2a zeigt das Anion in 2.3b keine intermolekularen Wechselwirkungen.

Zinn(IV)-Zinn(IV)-Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe

Zur Überprüfung der Lewis-Base-Funktionalität der Basisverbindungen 1.1 und 1.2 gegenüber Zinn(IV)-Lewis-Säuren wurde exemplarisch deren Komplexbildung mit Trimethylzinn(IV)-halogeniden, Me_3SnHal , und Dimethylzinn(IV)-dihalogeniden, $\text{Me}_2\text{SnHal}_2$, näher untersucht.

Mit Trimethylzinn(IV)-halogeniden als Lewis-Säuren

Die synthetisierten Trimethylzinn(IV)-halogen-Komplexe besitzen ein Verhältnis von 1:1 zwischen den Trimethylzinn(IV)-halogeniden und 1.1 oder 1.2 bei einer trigonal-bipyramidalen Koordination des zentralen Zinnatoms. Dabei besetzen die Methylgruppen die äquatorialen Positionen, während die 1.1-Liganden bzw. 1.2-Liganden *trans* zum jeweiligen Halogenatom eine axiale Position einnehmen. Mit 1.1 gelang die Synthese für Trimethylzinn(IV)-chlorid, -bromid, -iodid und -thiocyanat, wobei die letzten beiden nicht gezielt synthetisiert wurden, sondern als Nebenprodukt entstanden. Ausgehend von 1.2 gelang die Komplexbildung mit Trimethylzinn(IV)-chlorid und -bromid.

Mit Dimethylzinn(IV)-dihalogeniden als Lewis-Säuren

Die synthetisierten Dimethylzinn(IV)-dihalogenid-Komplexe besitzen ein Verhältnis von 1:2 zwischen den Trimethylzinn(IV)-halogeniden und 1.1 oder 1.2 bei einer oktaedrischen Koordination des zentralen Zinnatoms mit jeweils *trans*-ständiger Position aller Liganden. Mit 1.1 gelang die Synthese für Dimethylzinn(IV)-dichlorid und -bromid. Ausgehend von 1.2 gelang die Komplexbildung mit Dimethylzinn(IV)-dichlorid, wobei sich ein Molekül des Lösungsmittels Chloroform in die Struktur mit einlagert.

Komplexe mit SnHal_2 als Lewis-Säure

Vor dieser Arbeit lagen als Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexen zwischen Zinn(II)-halogeniden und einzähnigen Lewis-Basen nur ca. 40 strukturell beschriebene Komplexe vor. Diese geringe Anzahl führte zu einer notwendigen und grundlegenden Erforschung der Reaktionsbedingungen für eine erfolgreiche Komplexbildung zwischen Zinn(II)-halogeniden und einzähnigen Lewis-Basen. Um eine Grundlage für die Komplexbildung zwischen Zinn(II)-halogeniden und den Basisbausteinen 1.1 und 1.2 zu schaffen, wurden hierfür verschiedene Pyridin- bzw. Pyridin-N-oxid-Derivate exemplarisch als Lewis-Basen ausgewählt. Dabei konnten insgesamt fünfzehn neue Komplexe erstmals mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden. Dies stellt eine deutliche Erweiterung der Anzahl der bisher beschriebenen Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe zwischen Zinn(II)-halogeniden als Lewis-Säure und einzähnigen Lewis-Base-Komplexliganden dar. Dabei weisen die Komplexe deutliche Unterschiede in ihrer Synthese und Stabilität auf. Die besser synthetisierbaren und stabileren Komplexe zeigen alle eine Erweiterung der Koordinationssphäre am Zinnatom oder intermolekulare Wechselwirkungen auf. Diese umfassen die Bildung von Komplexdimeren, Oktaederein-fachketten bzw. -doppelketten hin zu Oktaederschichten.

Ausgehend von den Erkenntnissen der Komplex-Bildung zwischen den Zinn(II)-halogeniden und den Pyridin- bzw. Pyridin-N-oxid-Liganden gelang die gezielte Synthese zweier gemischtvalenter, neutraler, anorganisch-organischen Zinn(II)-Zinn(IV)-Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe. Beide Komplexe weisen keinerlei Erweiterung der Koordinationssphäre am Zinnatom oder intermolekulare Wechselwirkungen auf.

Mit Pyridin-Derivaten als Lewis-Basen

Als Pyridin-Derivate fungierten Pyridin und 4-Methylpyridin. Insgesamt konnten vier Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe mit Zinn(II)-halogeniden als Lewis-Säure und Pyridin-Derivaten als Lewis-Base synthetisiert werden. Die Komplexe weisen alle ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:2 mit einer wippenförmigen Koordination des zentralen Zinnatoms auf. Von den vier beschriebenen Komplexen fällt einer besonders ins Auge. Dabei handelt es sich um den Komplex Dichlorido-[(dimethylsulfoxid)- κO]-[(4-methylpyridin)- κN]-zinn(II)-co-Dichlorido-bis-[(4-methyl-pyridin)- κN]-zinn(II), $2 [\text{SnCl}_2 \cdot \text{DMSO}, \text{MePy}] \& \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{MePy}$, 5.2gk. Dieser ist zum einen das einzige Kokristallisat innerhalb der Arbeit und das erste beschriebene Kokristallisat eines Zinn(II)-halogen-Komplexes, zum anderen ist seine erste Komponente der zweite jemals beschriebene Zinn(II)-halogen-Komplex mit gemischten Lewis-Basen.

Basierend auf den Beobachtungen und Erkenntnissen, die bei der Synthese dieser vier Komplexe gewonnen wurden, gelang die Komplexbildung zwischen Zinn(II)-chlorid und 1.1. Die Verbindung Dichlorido-bis-[(4-trimethylstannylpyridin)- κN]-zinn(II), $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$, 5.3a, konnte isoliert sowie strukturell mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Sie stellt den ersten jemals gezielt synthetisierten, gemischtvalenten, neutralen, anorganisch-organischen Zinn(II)-Zinn(IV)-Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplex und die zweite gemischtvalente Organozinnverbindung dieser Arbeit dar. Am zentralen Zinn(II)-atom weist der Komplex wie die anderen 1:2-Komplexe eine wippenförmige Koordination auf.

Mit Pyridin-N-oxid-Derivaten als Lewis-Basen

Als Pyridin-N-oxid-Derivate fungierten Pyridin-N-oxid, 4-Methylpyridin-N-oxid und 4-Brompyridin-N-oxid. Insgesamt konnten elf Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe mit Zinn(II)-halogeniden als Lewis-Säure und Pyridin-N-oxid-Derivaten als Lewis-Base synthetisiert werden. Von diesen elf charakterisierten Komplexen weisen sieben ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:1 auf, während die verbleibenden vier eines von 1:2 besitzen. Die 1:1-Komplexe zeigen bei erster Betrachtung immer eine trigonal-pyramidale Koordination und die 1:2 eine wippenförmige. Bei zwei der 1:1-Komplexe kommt es durch eine μ_2 -Verbrückung des Pyridin-N-oxid-Derivat-Liganden zu einer Erweiterung der Koordination in Form einer wippenförmigen Koordination. Insgesamt sind die Pyridin-N-oxid-Derivat-Liganden in fünf Komplexen μ_1 -verbrückend, in fünf weiteren μ_2 -verbrückend und in zwei Verbindungen kommt sowohl eine μ_1 - als auch ein μ_2 -Verbrückung vor. Das Lewis-Säure-Lewis-Base-Paar Zinn(II)-chlorid mit unsubstituierten Pyridin-N-oxid bzw. 4-Methylpyridin-N-oxid stellt die zweite bzw. dritte Paarung dar, von der sowohl der 1:1- als auch der 1:2-Komplex strukturell beschrieben werden konnte.

Die Synthesebedingungen dieser elf Komplexe lieferten grundlegende Erkenntnisse. Aufbauend auf diesen gelang die erfolgreiche Komplexbildung zwischen Zinn(II)-bromid und 1.2. Die Verbindung Dibromido-bis-[(4-trimethylstannylpyridin-N-oxid)- κ O]-zinn(II), $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO}$, 6.4b, konnte isoliert sowie strukturell mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Somit stellt sie einen weiteren gezielt synthetisierten, gemischtvalenten, neutralen, anorganisch-organischen Zinn(II)-Zinn(IV)-Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplex und die dritte gemischtvalente Organozinnverbindung innerhalb dieser Arbeit dar. Wie die anderen 1:2-Komplexe weist der Komplex am zentralen Zinn(II)-atom eine wippenförmige Koordination auf.

Übersicht: Verbindungen und Verbindungsklassen

Erklärung der Buchstaben: a = Cl, b = Br, c = I, d = NCS, s = Solvat, g = gemischte LB, k = Kokkristalliat

| Nr. | Bezeichnung / Formel | Kristallsystem | Raumgruppe | T [K] | R [%] |
|--------------|--|----------------|---|-------|-------|
| 1 | Basisverbindungen | | | | |
| <u>1.1</u> | Me ₃ SnPy | - | - | - | - |
| <u>1.2</u> | Me ₃ SnPyNO | orthorhombisch | <i>P2₁2₁2₁</i> | 100 | 1.18 |
| 2 | [RPyH] [Sn^{II}Hal₃] | | | | |
| 2.1 | R = H | | | | |
| <u>2.1b</u> | [PyH][SnBr ₃] | monoklin | <i>P2₁/n</i> | 100 | 3.01 |
| 2.2 | R = BrPy | | | | |
| <u>2.2a</u> | [BrPyH][SnCl ₃] | monoklin | <i>P2₁/n</i> | 100 | 2.97 |
| 2.3 | R = TMSn | | | | |
| <u>2.3b</u> | [Me ₃ SnPyH][SnBr ₃] | monoklin | <i>P2₁/c</i> | 100 | 3.75 |
| 3 | Me₃Sn^{IV}Py^{LB} | | | | |
| 3.1 | Me₃SnHal^{LS} | | | | |
| <u>3.1a</u> | Me ₃ SnCl · Me ₃ SnPy | orthorhombisch | <i>Pca2₁</i> | 100 | 2.60 |
| <u>3.1b</u> | Me ₃ SnBr · Me ₃ SnPy | orthorhombisch | <i>Pnma</i> | 100 | 2.75 |
| <u>3.1c</u> | Me ₃ SnI · Me ₃ SnPy | orthorhombisch | <i>Pnma</i> | 100 | 2.37 |
| <u>3.1d</u> | Me ₃ Sn(NCS) · Me ₃ SnPy | monoklin | <i>P2₁/m</i> | 100 | 2.09 |
| 3.2 | Me₂SnHal^{LS} | | | | |
| <u>3.2a</u> | Me ₂ SnCl ₂ · 2 Me ₃ SnPy | triklin | <i>P$\bar{1}$</i> | 100 | 1.61 |
| <u>3.2b</u> | Me ₂ SnBr ₂ · 2 Me ₃ SnPy | triklin | <i>P$\bar{1}$</i> | 100 | 1.54 |
| 4 | Me₃Sn^{IV}PyNO^{LB} | | | | |
| 4.1 | Me₃SnHal^{LS} | | | | |
| <u>4.1a</u> | Me ₃ SnCl · Me ₃ SnPyNO | triklin | <i>P$\bar{1}$</i> | 100 | 2.10 |
| <u>4.1b</u> | Me ₃ SnBr · Me ₃ SnPyNO | triklin | <i>P$\bar{1}$</i> | 100 | 3.64 |
| 4.2 | Me₂SnHal^{LS} | | | | |
| <u>4.2as</u> | Me ₂ SnCl ₂ · 2 Me ₃ SnPyNO & CHCl ₃ | triklin | <i>P$\bar{1}$</i> | 100 | 1.61 |
| 5 | SnHal₂^{LS} | | | | |
| 5.1 | Py^{LB} | | | | |
| <u>5.1a</u> | SnCl ₂ · 2 Py | monoklin | <i>P2₁/n</i> | 100 | 1.88 |
| 5.2 | MePy^{LB} | | | | |
| <u>5.2a</u> | SnCl ₂ · 2 MePy | triklin | <i>P$\bar{1}$</i> | 100 | 1.97 |
| <u>5.2b</u> | SnBr ₂ · 2 MePy | monoklin | <i>P2₁/n</i> | 100 | 2.12 |
| <u>5.2gk</u> | 2 [SnCl ₂ · DMSO, MePy] & SnCl ₂ · 2 MePy | monoklin | <i>C2/c</i> | 100 | 2.13 |
| 5.3 | TMSn-Py^{LB} | | | | |
| <u>5.3a</u> | SnCl ₂ · 2 Me ₃ SnPy | monoklin | <i>P2₁/n</i> | 100 | 2.66 |
| 6 | SnHal₂^{LS} | | | | |
| 6.1 | PyNO^{LB} | | | | |
| <u>6.1a1</u> | SnCl ₂ · PyNO | monoklin | <i>P2₁/c</i> | 100 | 1.60 |
| <u>6.1b</u> | SnBr ₂ · PyNO | monoklin | <i>P2₁/n</i> | 100 | 1.85 |
| <u>6.1a2</u> | SnCl ₂ · 2 PyNO | monoklin | <i>C2/c</i> | 100 | 1.51 |
| 6.2 | MePyNO^{LB} | | | | |
| <u>6.2a1</u> | SnCl ₂ · MePyNO | monoklin | <i>P2₁/c</i> | 100 | 1.26 |
| <u>6.2a2</u> | SnCl ₂ · 2 MePyNO | orthorhombisch | <i>Pbcn</i> | 100 | 2.53 |
| <u>6.2b</u> | SnBr ₂ · 2 MePyNO | triklin | <i>P$\bar{1}$</i> | 100 | 2.00 |
| <u>6.2d</u> | Sn(NCS) ₂ · 2 MePyNO | monoklin | <i>Cc</i> | 100 | 1.63 |
| 6.3 | BrPyNO^{LB} | | | | |
| <u>6.3as</u> | SnCl ₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan | triklin | <i>P$\bar{1}$</i> | 100 | 1.51 |
| <u>6.3bs</u> | SnBr ₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan | triklin | <i>P$\bar{1}$</i> | 100 | 1.82 |
| <u>6.3b</u> | SnBr ₂ · BrPyNO | monoklin | <i>P2₁/n</i> | 100 | 2.20 |
| <u>6.3c</u> | SnI ₂ · BrPyNO | monoklin | <i>P2₁/n</i> | 100 | 2.99 |
| 6.4 | TMSn-PyNO^{LB} | | | | |
| <u>6.4b</u> | SnBr ₂ · 2 Me ₃ SnPyNO | triklin | <i>P$\bar{1}$</i> | 100 | 2.00 |

1 Einleitung

Es sind zahlreiche rein anorganische und metallorganische Verbindungen des Zinns strukturell charakterisiert. Jedoch ist die Zahl der beschriebenen Zinn(IV)-verbindungen im Vergleich zu den Verbindungen des zweiwertigen Zinns deutlich größer. Während es von den vierwertigen Verbindungen alleine in unserer Arbeitsgruppe mehrere hundert beschriebene Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe gibt, gibt es gerade einmal an die 40 veröffentlichte Strukturen von Komplexen zwischen Zinn(II)-halogeniden und einzähnigen Lewis-Base-Komplexen dieser Art. Noch geringer als die Anzahl der beschriebenen zweiwertigen Zinnkomplexe ist die Anzahl der gemischtvalenten Zinn(II)-Zinn(IV)-Verbindungen.

1.1 Stand der Forschung

Von denen der am längsten bekannten gemischtvalenten Verbindungen sind die meisten rein anorganischer Natur. Einige dieser Verbindungen wie z.B. Sn_2S_3 (= $\text{Sn}_{\text{II}}\text{Sn}_{\text{IV}}\text{S}_3$) [1, 2], Sn_3F_8 (= $\text{Sn}_{\text{II}}\text{Sn}_{\text{IV}}\text{F}_8$) [3] und $\text{Sn}_4\text{O}_2\text{F}_{10}$ (= $\text{Sn}_{\text{II}}\text{Sn}_{\text{IV}}\text{O}_2\text{F}_{10}$) [4] sind schon seit längerem bekannt und im Vergleich zu dem in neuer Zeit wieder intensiv untersuchten Sn_3O_4 (= $\text{Sn}_{\text{II}}\text{Sn}_{\text{IV}}\text{O}_4$) [5-8] strukturell hinreichend charakterisiert.

Diese Liste wird durch sogenannte Hybridmaterialien ergänzt. Als Beispiele lassen sich hier $\text{Sn}_5\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8$ (= $\text{Sn}_{\text{II}}\text{Sn}_{\text{IV}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8$) [9], $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3]_8[\text{CH}_3\text{NH}_3]_2[\text{Sn}_{13}\text{I}_{46}]$ (= [Dikation]₈[Kation]₂[$\text{Sn}_{\text{II}}\text{Sn}_{\text{IV}}\text{I}_{46}$]) [10], $\text{Sn}_3\text{I}_8 \cdot 2$ (18-crown-6) (= $\text{Sn}_{\text{II}}\text{Sn}_{\text{IV}}\text{I}_8 \cdot 2$ (18-crown-6)) [11] oder $(\text{Ph}_3\text{PCuI})_6[(\text{CH}_2)_4\text{Sn}_{\text{IV}}\text{S}_2]\text{CuI}_4\text{Sn}_{\text{II}}$ [12] nennen.

Bei Untersuchungen innerhalb unserer Arbeitsgruppe über Zinn(II)-Halogenide, SnHal_2 , und Monoorganozinn(IV)-trihalogenide, RSnHal_3 , wurden zudem durch Zufall zwei weitere gemischtvalente Zinnverbindungen gefunden. Die Verbindung $[\text{PrSn}_{\text{IV}}\text{I}_2(\text{PyNO})_3][\text{Sn}_{\text{II}}\text{I}_3] \cdot \text{CHCl}_3$ [13] stellt dabei die erste organisch-anorganische Zinn(IV)-Zinn(II)-Verbindung dar. Das Neue an der zweiten Verbindung $[\text{Sn}_{\text{II}}\text{F}(\text{H}_2\text{O})\text{bipy}]_2[\text{Sn}_{\text{IV}}\text{F}_6]$ [14] ist, dass sie einen neuartigen kationischen Zinn(II)-Komplex enthält, der durch einen anionischen Zinn(IV)-Baustein im Kristallgitter neutralisiert wird.

Die oben genannten Verbindungen sind zum Großteil Zufallsprodukte bzw. nicht das Produkt einer gezielten Synthese. Sie stammen hauptsächlich aus einer ungesteuerten, partiellen Oxidation eines Zinn(II)-Bausteins oder aus einer ungerichteten Reduktion eines Zinn(IV)-Eduktes.

Erstmals konnte eine gemischtvalente, organisch-anorganische Zinn(IV)-Zinn(II)-Verbindung $[\text{Ph}_3\text{Sn}_{\text{IV}}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}][\text{Sn}_{\text{II}}\text{Cl}_3]$ (Abb. 1) von *Gieschen* im Jahr hergestellt werden [15]. Er verwendet dazu einen funktionalisierten Organozinn(IV)-Baustein, das 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin. Über die Brønsted-Base-Funktion des Pyridins gelingt ihm die Bildung eines kationischen Organozinn(IV)-Bausteins, welcher durch ein Zinn(II)-Anion neutralisiert wird.

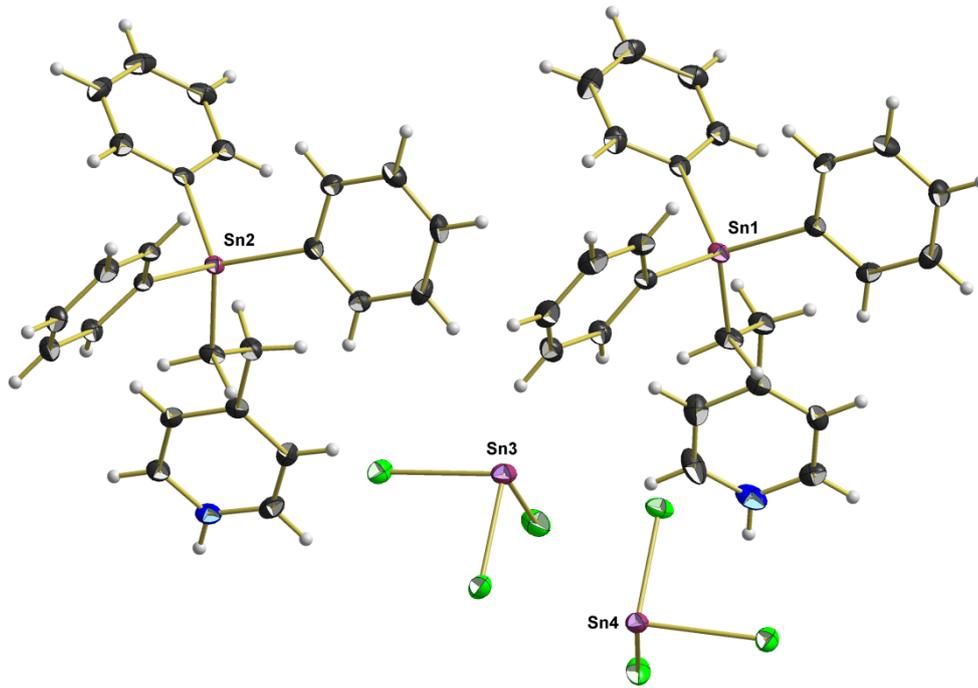


Abb. 1: Kugel-Stab-Modell der Verbindung $[\text{Ph}_3\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}][\text{Sn}^{\text{III}}\text{Cl}_3]$ [15].

Gieschen charakterisiert zudem in seiner Arbeit ausgehend von einem Artikel von *Poller & Toley* [16] die Verbindungen $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{CH}_2)_2\text{Py}$ (Abb. 2) sowie $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{CH}_2)_2\text{Py}$, welche isostrukturell zueinander sind. Dabei nutzt er die Lewis-Base-Funktion seines funktionalisierten Organozinn(IV)-Bausteins und zeigt, dass grundsätzlich funktionalisierte Organozinn(IV)-verbindungen mit zweiwertigen Metallen Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe bilden können.

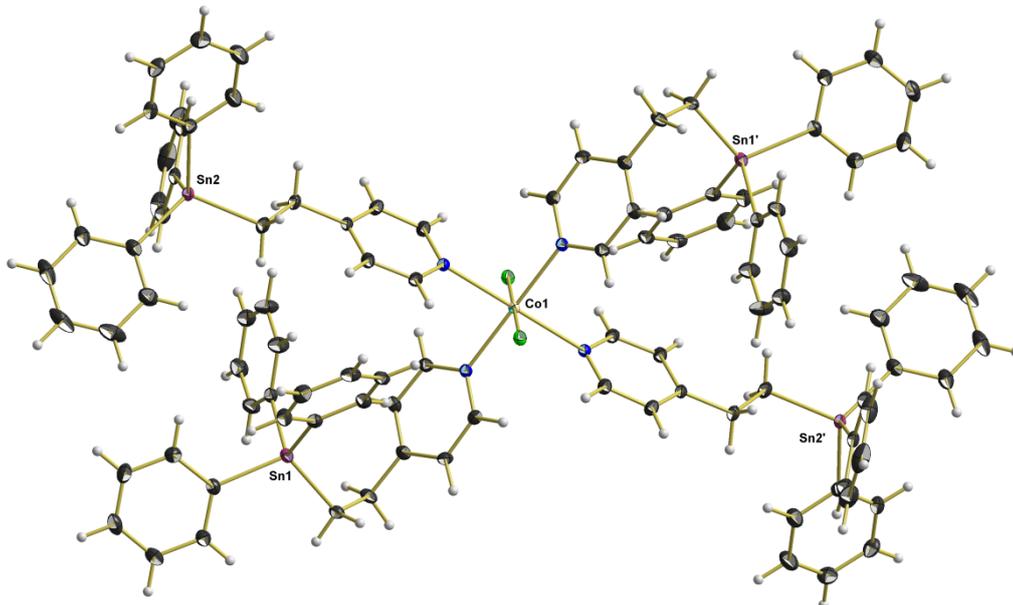


Abb. 2: Kugel-Stab-Modell der Verbindung $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{CH}_2)_2\text{Py}$ [15].

1.2 Molekulares Lego

Bei dem Vergleich und der genaueren Betrachtung der gemischtvalenten Zinnverbindungen unserer Arbeitsgruppe fällt besonders eine Gemeinsamkeit auf. Alle Verbindungen bestehen immer aus verschiedenen Bausteinen. Die Verbindung $[\text{Sn}^{\text{II}}\text{F}(\text{H}_2\text{O})\text{bipy}]_2[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{F}_6]$ [14] besteht zum Beispiel aus zwei $[\text{Sn}^{\text{II}}\text{Hal}(\text{H}_2\text{O})(\text{LB})]^+$ - und einem $[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Hal}_6]^{2-}$ -Baustein. Der erste Baustein der Verbindung $[\text{PrSn}^{\text{IV}}\text{I}_2(\text{PyNO})_3][\text{Sn}^{\text{II}}\text{I}_3] \cdot \text{CHCl}_3$ [13] ist ein $[\text{RSn}^{\text{IV}}\text{Hal}_2(\text{LB})_3]^+$ -Baustein während der zweite einer der Sorte $[\text{Sn}^{\text{II}}\text{Hal}_3]^-$ ist. Die Sorte des zweiten Bausteins ist ebenfalls in der ersten gezielt synthetisierten, gemischtvalenten, organisch-anorganischen Zinnverbindung $[\text{Ph}_3\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{CH}_2)_2\text{PyH}][\text{Sn}^{\text{II}}\text{Cl}_3]$ [15] zu finden, diesmal aber in Kombination mit einem anderen Baustein der Sorte $[\text{R}_3\text{Sn}^{\text{IV}}\text{RH}]^+$. Dieses Beispiel zeigt, dass Bausteine einer Sorte mit Bausteinen verschiedener anderer Sorten kombinierbar sind.



Abb. 3: Potentielle und hypothetische Bausteinsorten für die Synthese gemischtvalenter Verbindungen.

Auch die Komplexe $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{CH}_2)_2\text{Py}$ und $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{Ph}_3\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{CH}_2)_2\text{Py}$ [15] bestehen aus zwei Bausteinen, einem $\text{M}^{\text{II}}\text{Hal}_2^{\text{LS-}}$ - und einem $\text{R}_3\text{Sn}^{\text{IV}}\text{RLB}$ -Baustein. Durch eine Abwandlung des Metalls im ersten Baustein ergibt sich $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Hal}_2^{\text{LS}}$ als weitere Bausteinsorte für gemischtvalenten Zinnverbindungen. Durch Abwandlung der organischen Reste bzw. der Halogenatome innerhalb der verschiedenen Sorten ergibt sich so ein breitgefächertes Repertoire an möglichen Bausteinen innerhalb eines molekularen LEGO-Set [17] für die Kombinationen bzw. für die gezielte Synthese gemischtvalenter Zinnverbindungen.

In den rein anorganischen, gemischtvalenten Zinnverbindungen lassen sich mit $[\text{Sn}^{\text{II}}]^{2+}$, $[\text{Sn}^{\text{II}}]^{4+}$, $[\text{Hal}]^-$ und $[\text{Chalk}]^{2-}$ finden sowie $[\text{OOCR}]^-$ als Ergänzung in den Hybridmaterialien ähnliche Bausteine finden.

1.3 Ziele der Arbeit

Der Bereich der gemischtvalenten Zinnverbindungen verdient besondere Aufmerksamkeit und muss erweitert werden. Um dies zu ermöglichen, müssen folgende Punkte, die die Ziele dieser Arbeit darstellen, untersucht werden:

- I. Die Auswahl eines geeigneten, funktionalisierten Organozinn(IV)-Bausteins und seine Synthese.
- II. Die Überprüfung seiner Funktion als $R_3Sn^{IV}R^{LB}$ -Baustein.
- III. Die Erforschung möglicher Verbindungen mit $Sn^{II}Hal_2^{LS}$ - oder $[Sn^{II}Hal_3]^-$ -Bausteinen.
- IV. Die gezielte Synthese weiterer ionisch aufgebauter, gemischtvalenter, anorganisch-organischer Zinn(II)-Zinn(IV)-Verbindungen durch die Kombination von $[R_3Sn^{IV}RH]^+$ mit $[Sn^{II}Hal_3]^-$ -Bausteinen.
- V. Die Erforschung der Bildung neutraler, gemischtvalenter, anorganisch-organischer Zinn(II)-Zinn(IV)-Verbindungen durch die Kombination von $Sn^{II}Hal_2^{LS}$ - mit $R_3Sn^{IV}R^{LB}$ -Bausteinen.
- VI. Die strukturelle Charakterisierung aller entstehenden Verbindungen.

Die Schwerpunkte der Strukturanalysen sollen die Untersuchung der Koordination an den Zinnatomen sowie die Veränderungen innerhalb der funktionalisierten Reste darstellen.

1.4 Auswahl eines geeigneten Organozinn(IV)-Bausteins

In der ersten gezielten Synthese einer gemischtvalenten, organisch-anorganischen Zinnverbindung wird 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, 4-TPSE-Py, als funktionalisierter Organozinn(IV)-Baustein (Abb. 4) eingesetzt.

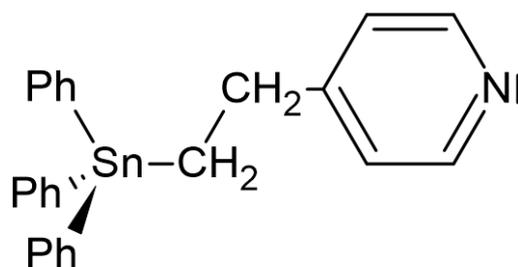


Abb. 4: Der funktionalisierte Organozinn(IV)-Baustein 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin [15].

Diese Verbindung eignet sich durch das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom des Pyridin-Ringes als $R_3Sn^{IV}R^{LB}$ -Baustein bzw. als einzähniger Komplexligand für Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe und erfüllt gleichzeitig die Funktion als möglicher $[R_3Sn^{IV}RH]^+$ -Baustein bzw. die einer einfachen Brønsted-Base. Mit Hilfe der Brønsted-Base-Funktion gelingt die erste gezielte Synthese einer gemischtvalenten, organisch-anorganischen Organozinnverbindung. Zudem kann durch die Oxidation mittels einer einfachen Synthese der Pyridin-Rest zum Pyridin-N-oxid, welches über die freien Elektronenpaare einen neuen $R_3Sn^{IV}R^{LB}$ -Baustein darstellt.

Jedoch zeigen die Untersuchungen mit 4-TPSE-Py auch, dass die Ethylen-Brücke zwischen dem Zinnatom und dem Pyridin-Ring zu einer sehr hohen intermolekularen Flexi-

bilität führt. Diese Beweglichkeit könnte bei der Synthese eines anschließenden Produkts von Nachteil sein. Die Ethylen-Brücke ist aber aufgrund der großen organischen Phenylreste am Zinnatom als Spacer notwendig.

Ein geeigneter funktionalisierter Baustein soll ausgehend von den Erkenntnissen mit 4-TPSE-Py folgende Eigenschaften besitzen:

1. Eine geringe intermolekulare Flexibilität innerhalb des Bausteins aufweisen.
2. Die Funktion eines $[R_3Sn^{IV}RH]^+$ -Bausteins besitzen.
3. Als fungieren $R_3Sn^{IV}R^{LB}$ -Baustein können.
4. Über einen einfachen und kostengünstigen Syntheseweg zugänglich sein

Unter Anbetracht der Punkte 2 und 3 fällt die Wahl auf ein Pyridin-Derivat, da es über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom des Pyridin-Ringes sowohl als $[R_3Sn^{IV}RH]^+$ - als auch als $R_3Sn^{IV}R^{LB}$ -Baustein fungieren kann. Zusätzlich ermöglicht eine Oxidation die Bildung eines Pyridin-N-oxids, welches einen weiteren möglichen $R_3Sn^{IV}R^{LB}$ -Baustein darstellt. Unter Berücksichtigung der Punkte 1-4 und der Voraussetzung, ein Pyridin-Derivat zu sein, findet sich in der Literatur die Verbindung 4-Trimethylstannylpyridin. Die Synthese der Verbindung ist in mehreren Quellen beschrieben [18-24]. Aufgrund dieser Tatsachen, soll die Verbindung 4-Trimethylstannylpyridin, nachfolgend Me_3SnPy , 1.1, (Abb. 5) als Basisbaustein dieser Arbeit fungieren.

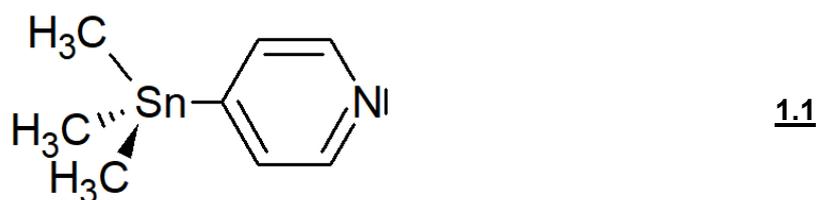


Abb. 5: Die Strukturformel der Verbindung 4-Trimethylstannylpyridin.

Ausgehend von dem Basisbaustein 1.1 soll ihr N-oxid 4-Trimethylstannylpyridin-N-oxid, nachfolgend $Me_3SnPyNO$, 1.2, (Abb. 6) den zweiten Basisbaustein der Arbeit darstellen.

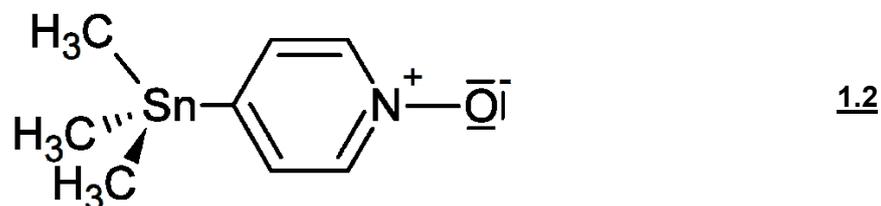


Abb. 6: Die Strukturformel der Verbindung 4-Trimethylstannylpyridin-N-oxid.

1.5 Strategie

Nach erfolgreicher Auswahl der Basisbausteine eröffnen sich drei mögliche Wege zur gezielten Synthese gemischtvalenter Organozinnverbindungen (Abb. 7).

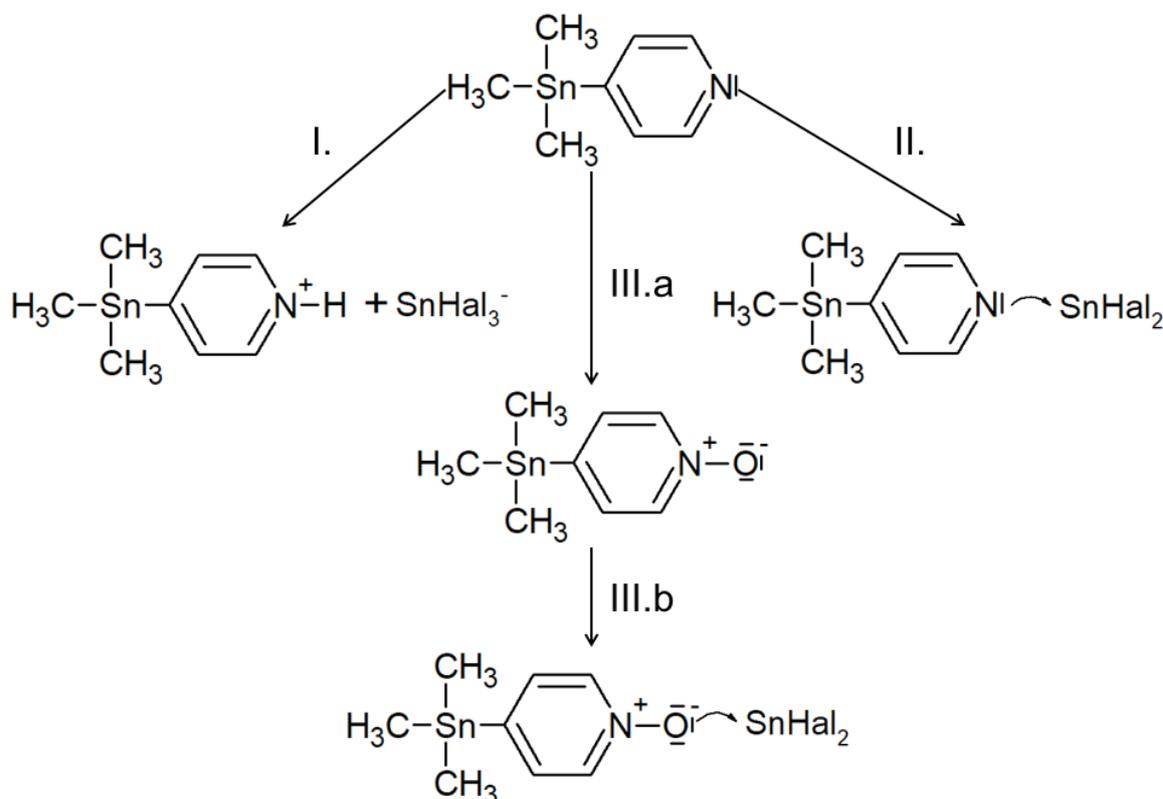


Abb. 7: Mögliche Wege der gezielten Synthese gemischtvalenter Organozinnverbindungen.

Der erste Weg, **I.**, beschreibt dabei die Kombination eines positiven Trimethylstannylpyridinium-Kation-Bausteins, $[\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{IV}}\text{PyH}]^+$, mit einem Zinntrihalogenid-Anion-Baustein; $[\text{Sn}^{\text{II}}\text{Hal}_3]^-$, ähnlich der ersten gezielten Synthese.

Die beiden anderen Wege haben als Grundlage die Bildung von Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexen durch die Kombination eines $\text{R}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{R}^{\text{LB}}$ -Bausteins mit einem $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Hal}_2^{\text{LS}}$ -Baustein.

Beim zweiten Weg, **II.**, wird Me_3SnPy , **1.1**, als $\text{R}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{R}^{\text{LB}}$ -Baustein genutzt. Dabei geschieht die Komplexbildung über die Lewis-Base-Funktion des Stickstoffatoms des Pyridin-Ringes.

Beim dritten Weg wird der erste Basisbaustein, **1.1**, erst zum N-oxid oxidiert, **III.a**, so dass sich der zweite Basisbaustein, das Me_3SnPyNO , **1.2**, bildet. Im nächsten Schritt, **III.b**, wird dieser dann als $\text{R}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{R}^{\text{LB}}$ -Baustein genutzt, um über die Lewis-Base Funktion des Sauerstoffatoms ein Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplex mit einem Zinn(II)-Halogenid, welches als Lewis-Säure bzw. als $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Hal}_2^{\text{LS}}$ -Baustein fungiert, zu bilden.

Bei **II.** und **III.b** soll die Eigenschaft der Verbindungen, als Lewis-Base bzw. $\text{RSn}^{\text{IV}}\text{R}^{\text{LB}}$ -Baustein zu fungieren, mit Hilfe der Bildung von Zinn(IV)-Zinn(IV)-Komplexen überprüft werden.

Aufgrund der bisher geringen Erkenntnisse über die Bildung von Zinn(II)-Komplexen, seien sie ionischer oder neutraler Natur, sind für alle drei Wege Voruntersuchungen mit entsprechenden Pyridin- bzw. Pyridin-N-oxid-Derivaten notwendig. Als einfachste Derivate dienen dabei Pyridin bzw. Pyridin-N-oxid selbst. Weitere Derivate sollten an vierter Stelle des Pyridin-Ringes substituiert und kostengünstig erwerbbar oder auf einfache Weise synthetisierbar sein. Als Derivate werden unter Anbetracht der genannten Punkte 4-Methylpyridin und 4-Brompyridin sowie ihre entsprechenden N-Oxide verwendet.

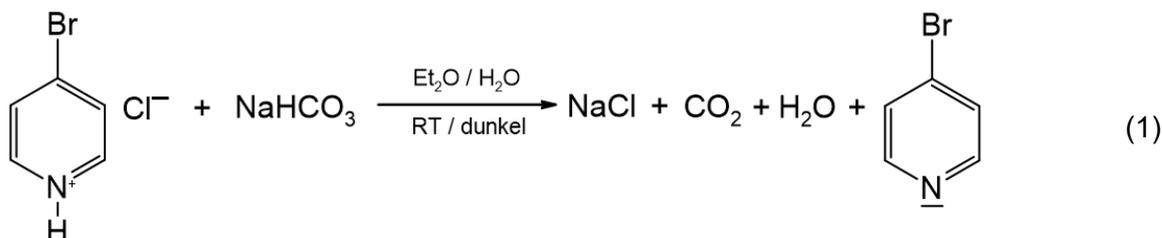
2 Organozinn(IV)-Bausteine

Die funktionalisierten Organozinn(IV)-Bausteine 4-Trimethylstannylpyridin, Me₃SnPy, 1.1, und 4-Trimethylstannylpyridin-N-oxid, Me₃SnPyNO, 1.2, wurden wie folgt hergestellt und charakterisiert. Während es sich bei 1.1 um eine Flüssigkeit handelt, die nur mittels NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert werden konnte, stellt 1.2 ein kristallinen Feststoff dar, dessen Kristalle eine charakteristische Form aufweisen, so dass an dieser Verbindung neben den spektroskopischen Methoden auch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte.

2.1 4-Trimethylstannylpyridin, Me₃SnPy

Synthese

Die Synthese von 1.1 wurde nach *Wolf und Ghebremairam* durchgeführt [21], wobei 4-Brompyridin, welches entsprechend Reaktionsgleichung (1) aus 4-Brompyridinhydrochlorid gewonnen wurde, als Ausgangsprodukt dient.



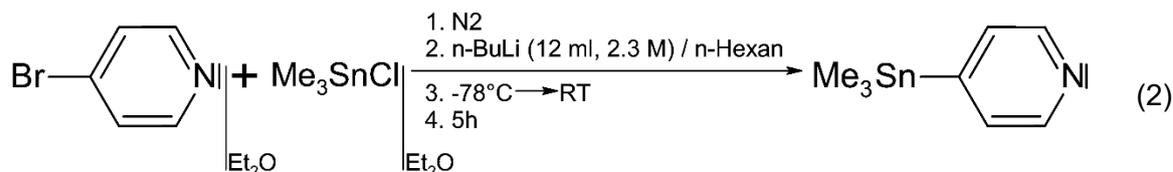
Zu 4-Brompyridinhydrochlorid, BrPy · HCl, in Diethylether, Et₂O, wurde eine gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung in H₂O gegeben. Nach kurzem Rühren wurde die organische Phase nach Standardverfahren aufgearbeitet.

Ausbeute: ca. 91% der Theorie (s. Kap. 0)

Farbe: gelb, orange gefärbt

Die Lösung wurde direkt in der Synthese von 1.1 weiterverwendet, um eine Selbstpolymerisation zu verhindern. *Wolf und Ghebremairam* verwendeten eine andere Synthese. Sie entfernten das Hydrochlorid durch Neutralisation mittels Natriumhydroxids. Diese Synthese lieferte bei mehreren Versuchen jedoch eine schlechtere Ausbeute.

Das entstandene Produkt wurde mit Trimethylzinnchlorid entsprechend Reaktionsgleichung (2) zu 1.1 umgesetzt.



Zu der Lösung von 4-Brompyridin in trockenem Diethylether wurde unter Kühlung und Schutzgas eine *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan gegeben. Nach einer Stunde Rühren wurde tropfenweise Trimethylzinn(IV)-chlorid in Diethylether hinzugegeben. Nach Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur und weiterem Rühren wurde eine gesättigte

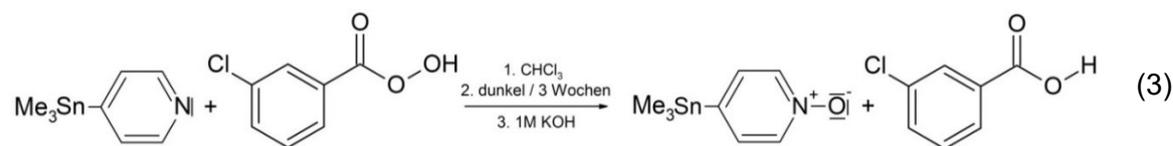
wässrige Ammoniumchlorid Lösung hinzugegeben. Die organische Phase wurde nach Standardverfahren aufgearbeitet. Die zurückbleibende Flüssigkeit war dunkelbraun gefärbt. Aus ihr fiel unter Kühlung als Nebenprodukt der Komplex Chloridotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(IV), Me₃SnCl · Me₃SnPy, 3.1a, aus. Das Produkt wurde unter reduziertem Druck (41°C bei 0.11 mbar) destilliert.

| | |
|-------------------------------|---|
| Farbe: | leicht gelblich |
| Siedepunkt: | 41°C bei 0.11 mbar |
| Ausbeute: | 63.6 % d.Th. (s. Kap. 0) |
| Ea. (gef./ber.) [%]: | C (40.01/39.72), H (5.19/5.42), N (5.71/5.79) |
| IR-Spektrum: | Abb. 224 |
| Raman-Spektrum: | Abb. 243 |
| ¹³ C-NMR-Spektrum: | Abb. 262 |
| ¹ H-NMR-Spektrum: | Abb. 263 |

2.2 4-Trimethylstannypyridin-N-oxid, Me₃SnPyNO

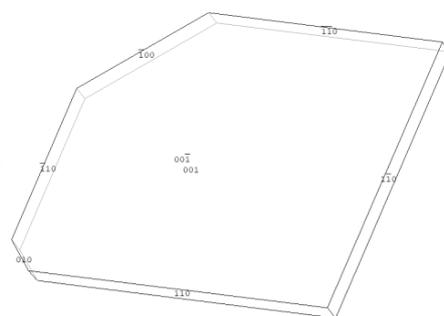
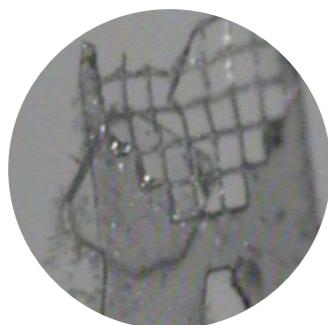
Synthese

Die Synthese von 4-Trimethylstannypyridin-N-oxid, Me₃SnPyNO, 1.2 wurde nach Phillips und Herber entsprechend Reaktionsgleichung (3) durchgeführt [20].



1.1 wurde mit *meta*-Chlorperbenzoesäure in Chloroform und für 3 Wochen unter Lichtausschluss stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde mit einer Kaliumhydroxidlösung versetzt. Die organische Phase wurde nach Standardverfahren aufgearbeitet. Die Verbindung ist hygroskopisch.

| | |
|-------------------------------|---|
| Ausbeute: | 61.7 % d.Th. |
| Ea. (gef./ber.) [%]: | C (37.72/37.26), H (4.96/5.08), N (4.97/5.43) |
| IR-Spektrum: | Abb. 225 |
| Raman-Spektrum: | Abb. 244Abb. 243 |
| ¹³ C-NMR-Spektrum: | Abb. 264 |
| ¹ H-NMR-Spektrum: | Abb. 265 |
| Kristallform: | farblose, transparente Plättchen |



Kristallographische Daten:

T = 100 K, orthorhombisch, $P2_12_12_1$, (Nr. 19), a = 7.9011(3) Å, b = 10.1347(4) Å, c = 25.1967(8) Å, V = 2017.63(13) Å³, Z = 8, Z' = 2, d_{calc} = 1.698 g/cm³

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.483 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 159746$, $R_{\text{num}} = 4867$, $R_{\text{uniq}} = 4809$, $R_{\text{int}} = 0.0353$, $R_{\sigma} = 0.0091$, 209 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter = -0.030(5), GooF = 1.127, $R_1/wR_2 [I > \sigma(2I)] = 0.0118 / 0.0276$, $R_1/wR_2 [\text{all data}] = 0.0121 / 0.0277$, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 0.338 / -0.329 \text{ e}\text{\AA}^3$, HF2020_1

Da die allgemeine Zähligkeit der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ vier beträgt und sich acht Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus zwei Formeleinheiten (Abb. 8). Wobei sich alle Atome in allgemeiner Lage befinden, so dass die Verbindung zur Punktgruppe C_1 gehört.

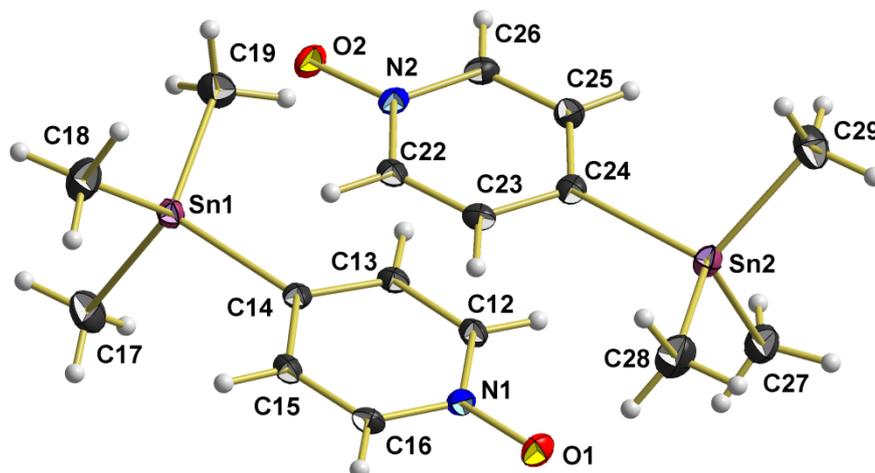


Abb. 8: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von Me₃SnPyNO.

Koordination am Zinnatom

Die charakteristischen Strukturelemente der Verbindung sind (I) die Koordination am Zinnatom, sowie (II) der an das Zinn gebundene Pyridin-N-oxid-Rest (Abb. 9).

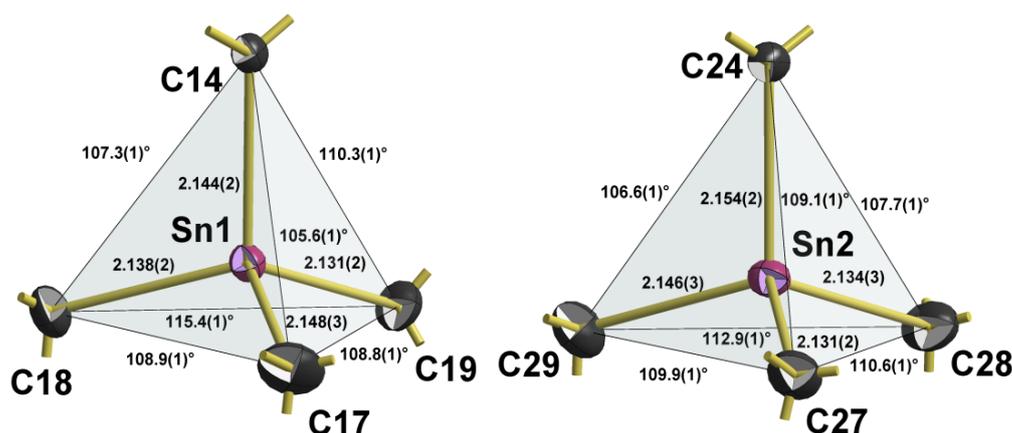


Abb. 9: Kugel-Stab-Modelle der Koordinationspolyeder an den Zinnatomen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von 1.2 mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Das Zinnatom ist in beiden Molekülen verzerrt tetraedrisch von den drei Methylgruppen und dem Pyridin-N-oxid-Rest umgeben. Der mittlere Abstand zwischen dem Zinnatom und den Kohlenstoffatomen ist in beiden Molekülen praktisch identisch und beträgt 2.138(9) Å. Der Abstand zum Pyridin-N-oxid-Rest beträgt im ersten Molekül 2.144(2) Å und im zweiten 2.154(2) Å. Die Bindungen zu den Methylgruppen sind damit in beiden Molekülen etwas kürzer als die Summe der Normalkovalenzradien (s. Kap. 5.1) von einem Zinnatom und einem sp³-hybridisierten Kohlenstoffatom ($\sum r_{\text{Csp}^3} + r_{\text{Sn}} = 0.76 \text{ \AA} + 1.39 \text{ \AA} = 2.15 \text{ \AA}$) sind, jedoch stimmen sie genau mit dem Abstand zwischen einer Methylgruppe und dem Zinnatom im Tetramethylzinn überein [2.138(6) Å] (s. Kap. 5.4). Dahingegen sind die Bindungen zu den Pyridin-N-oxid-Resten etwas größer. Sie liegen in beiden Molekülen über der Summe der Normalkovalenzradien von einem Zinnatom und einem sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom ($\sum r_{\text{Csp}^2} + r_{\text{Sn}} = 0.73 \text{ \AA} + 1.39 \text{ \AA} = 2.12 \text{ \AA}$).

Die Winkel am Zinnatom weisen im ersten Molekül eine Spannweite von 105.6(1)° bis 115.4(1)° auf. Im zweiten Molekül reicht die Spannweite von 106.6(3)° bis 112.9(1)°. Mit einer Ausnahme [$\angle(\text{C14-Sn1-C19}) = 110.3(1)^\circ$] liegen die Winkel zwischen den Methylgruppen und den *para*-Kohlenstoffatomen der Pyridin-N-oxid-Reste unter 109.5° und die zwischen den Methylgruppen mit zwei Ausnahmen [$\angle(\text{C17-Sn1-C18}) = 108.9(1)^\circ$, $\angle(\text{C17-Sn1-C19}) = 108.8(1)^\circ$] deutlich über diesen. Beide Tetraeder sind somit eher als gestauchte Tetraeder zu beschreiben.

Pyridin-N-oxid-Ringe

Der Abstand zwischen dem Stickstoff- und dem Sauerstoffatom beträgt im ersten Molekül 1.307(2) Å und im zweiten 1.312(2) Å. Beide Abstände liegen somit im Bereich der Bindungslänge im freien Pyridin-N-oxid, PyNO, welche 1.308(2) Å beträgt ([25], vgl. Kapitel 5.7). Der Stickstoff-Kohlenstoff-Abstand liegt im ersten Molekül für beide Bindungen bei 1.359(3) Å und im zweiten bei 1.357(3) Å und 1.359(3) Å. Sie liegen somit zwischen den Werten des PyNOs mit 1.362(1) Å und dem des 4-Methylpyridin-N-oxids, MePyNO, mit 1.342(4) Å ([26], vgl. Kapitel 5.7). Zwischen dem *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatom lässt sich im ersten Molekül im Mittel ein Abstand von 1.379(1) Å und im zweiten Molekül im Mittel ein Abstand von 1.377(1) Å finden. Sie liegen damit wieder im Bereich der Werte innerhalb der PyNO-Verbindungen mit 1.380(2) Å und dem des MePyNO mit 1.382(4) Å. Der Bindungsabstand vom *meta*- zum *para*-Kohlenstoffatom beträgt im ersten Molekül im Mittel 1.397(3) Å und im zweiten 1.398(1) Å. Im Vergleich dazu sind die Werte sowohl im PyNO mit 1.390(1) Å als auch im MePyNO mit 1.376(4) Å etwas kleiner.

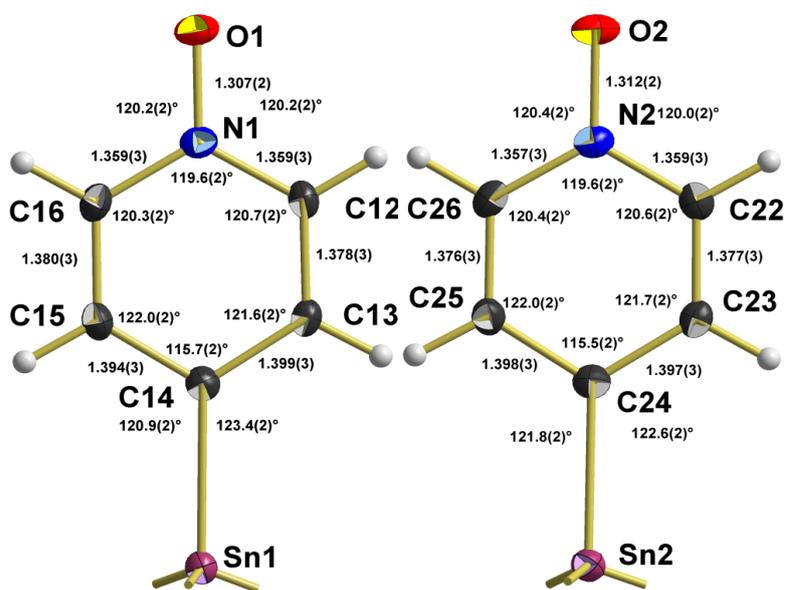


Abb. 10: Kugel-Stab-Modelle der Pyridin-N-oxid-Reste des ersten und des zweiten Moleküls von 1.2 mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Die Winkel an den Stickstoffatomen zu den Sauerstoffatomen entsprechen mit gemittelten 120.2(2)° in beiden Molekülen dem Wert im PyNO [120.07(6)°] und dem im MePyNO [120.0(2)°]. Der endocyclische Winkel am Stickstoffatom beträgt in beiden Molekülen 119.6(2)° und liegt damit mit seiner Standardabweichung im Bereich der Standardabweichung des PyNOs mit 119.9(1)° und der des MePyNOs mit 120.0(4)°. Auch die Winkel an den *ortho*-Kohlenstoffatomen stimmen mit im Mittel 120.5(2)° im ersten und zweiten

Molekül mit den Werten im PyNO mit 120.6(1)° und im MePyNO mit 120.3(4)° überein. Die Winkel an den *meta*-Kohlenstoffatomen sind hingegen mit im Mittel 121.8(2)° im ersten und 121.9(2)° im zweiten größer als der im PyNO 120.4(1)° und auch größer als der im MePyNO 121.3(4)°. Dieser Größenunterschied wird durch den Winkel am *para*-Kohlenstoffatom kompensiert. Dieser beträgt im ersten Molekül 115.7(2)° und 115.5(2)° im zweiten. Sie sind beide kleiner als die Werte im PyNO mit 118.1(1)° und kleiner als im MePyNO mit 116.7(4)°, was auf den Ipso-Effekt zurückzuführen ist [27]. Bei den äußeren Winkeln am *para*-Kohlenstoffatom ist einer von beiden deutlich größer als der andere. Im ersten Molekül ist der Unterschied mit 123.4(2)° zu 120.9(2)° größer als im zweiten mit 122.6(2)° zu 121.8(2)°. Werden diese Winkel genauer betrachtet, fällt zudem auf, dass immer der Winkel, der mit dem Winkel am Zinnatom zur gestaffelt stehenden Methylgruppen eine Wanne bildet, der größere ist.

Beide Ringe sind planar mit einer maximalen Auslenkung von 0.006(2) Å des *para*-Kohlenstoffatoms im ersten und 0.008(2) Å des Stickstoffatoms im zweiten Molekül. In beiden Fällen weichen die Sauerstoffatome noch weiter von der Ebene ab mit 0.036(3) Å im ersten und 0.039(3) Å im zweiten Ring. Noch deutlicher ist dies der Fall bei den Zinnatomen. Das Zinnatom im ersten Molekül weicht 0.067(3) Å und im zweiten Molekül 0.110(3) Å von der Ebene ab.

Stellung der Methylgruppen

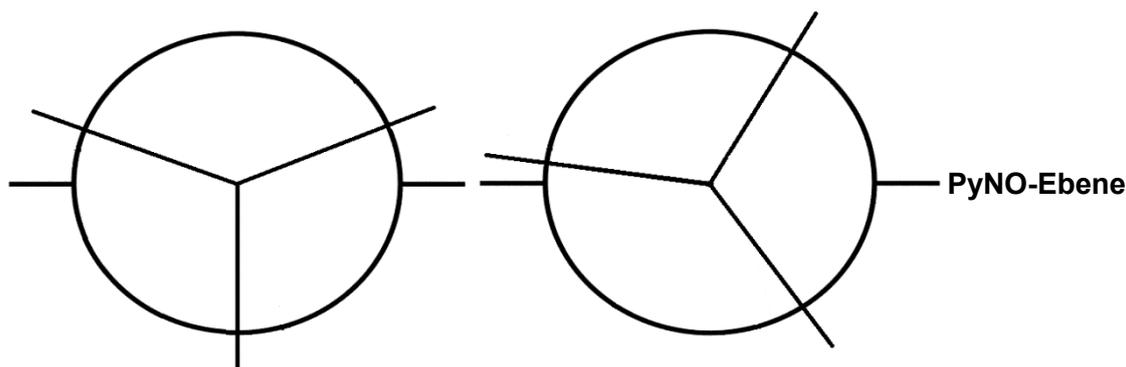


Abb. 11: Newman-Projektion der beiden möglichen Stellungen der Methylgruppen im Hinblick auf den Pyridin-N-oxid-Ring mit Aufsicht auf die Zinn-Pyridin-N-oxid-Achse mit horizontaler Ausrichtung des Ringes.

Grundsätzlich sind zwei Stellungen denkbar (Abb. 11). In der ersten (links) steht eine Methylgruppe in einem ca. 90° Winkel zur Ebene des Ringes, was als gestaffelt bezeichnet werden soll, und die anderen beiden Gruppen stehen in einem ca. 30° großen Winkel, was als windschief bezeichnet werden soll. In der zweiten Stellung (rechts) steht eine Methylgruppe ekliptisch, so dass der Winkel zur Ringebene nahe 0° liegt, womit die anderen beiden stehen gestaffelt zur Ebene in einem Winkel von ca. 120° bzw. 60°.

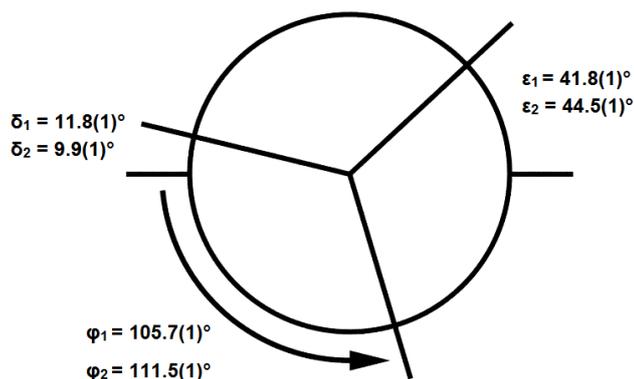


Abb. 12: Newman-Projektion mit Aufsicht auf die Zinn-Pyridin-N-oxid-Achse mit horizontaler Ausrichtung des Pyridin-N-oxid-Ringes und Angabe der Winkel zwischen den Methylgruppen und der Ebene des Ringes.

Die Stellung der Methylgruppen in Bezug auf die Ebene des PyNO-Ringes ist in beiden Molekülen identisch. Zwei Methylgruppen stehen zur Ebene des Ringes gestaffelt (Abb. 12). Die dritte Methylgruppe steht in beiden Fällen ekliptisch zur Ebene des Pyridins, was der zweiten Stellung entspricht. Der kleinste Winkel wird als δ definiert, der mittlere als ϵ und der größte als ϕ . Es fällt auf, dass der ekliptische Charakter im zweiten Molekül etwas ausgeprägter ist, da dort der Winkel δ zur ekliptisch stehenden Methylgruppe 9.9(1)° beträgt, während er im ersten Molekül mit 11.8(1)° etwas größer ist.

Molekülausdehnung

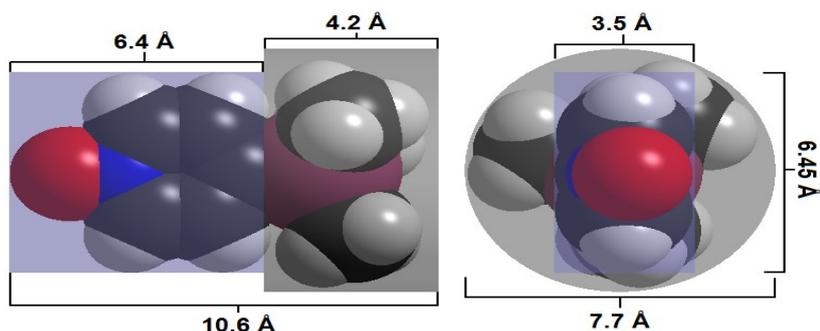


Abb. 13: Kalottenmodelle der äußeren Form der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit von 1.2 mit Angabe der Mittelwerte für bestimmte Längen.

Die äußere Form beider Moleküle lässt sich am ehesten mit der eines Nagels vergleichen (Abb. 13). Der Kopf des Nagels wird durch das Zinnatom und die drei Methylgruppen gebildet. Er hat im Mittel einen Durchmesser von ca. 7.7 Å und ist 4.2 Å breit. Die Spitze des Nagels stellt der PyNO-Rest dar. Er ist 6.4 Å lang, 3.5 Å breit und 6.45 Å hoch. Insgesamt ergibt sich so eine mittlere Länge von 10.6 Å für beide Moleküle. Grundsätzlich ähnelt die Struktur der Moleküle der des funktionalisierten Organozinn(IV)-Bausteins, dem 4-[2-(Triphenylstannyl)ethyl]pyridin, von *Gieschen* [15], jedoch sind dessen Ausdehnung im Vergleich mit einer Länge von ca. 13.6 Å und einem Durchmesser des Kopfes von ca. 13.8 Å deutlich größer und das entsprechende N-oxid mit einer Länge von ca. 15 Å nochmal länger.

Packung

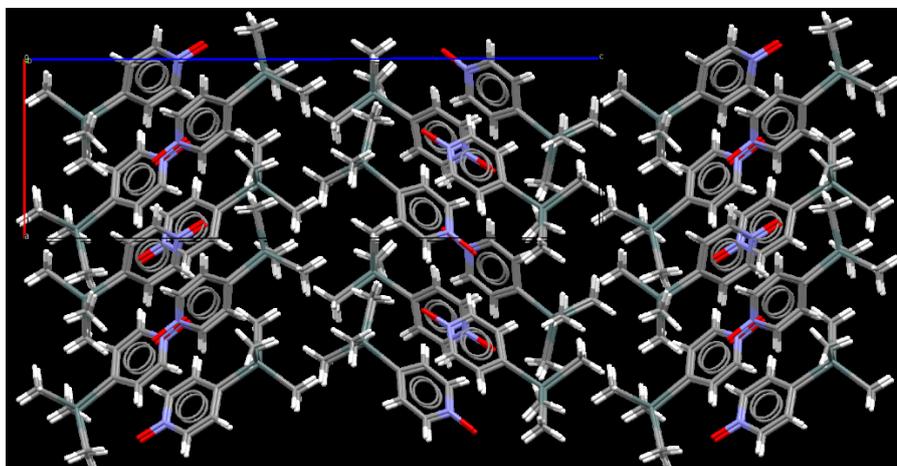


Abb. 14: Darstellung der Packung von 1.2 mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse.

Die einzelnen Moleküle lagern sich mit ihren „Nagelspitzen“ immer um 180° versetzt zu einander entlang der b-Achse übereinander (Abb. 14). Dabei gibt es immer zwei unterschiedliche Stapelungen. In der einen überlagern sich die Moleküle deutlicher als in der anderen. Die beiden Varianten wechseln sich entlang der a-Achse ab. Entlang der c-Achse sind die „Nagelköpfe“ der Packung einander zugewandt, so dass sich entlang der c-Achse Schichten von übereinander gelagerten Molekülen ergeben. Dabei ist jede nächste Schicht um 180° gedreht.

3 [SnHal₃][RPyH] (R= H, Br, Me₃Sn)

3.1 Säure-Base-Konzept nach Brønsted und Lowry

1923 veröffentlichten *Johannes Nicolaus Brønsted* und *Thomas Lowry* unabhängig voneinander ein Säure-Konzept [28]. Sie erweiterten damit das von *Svante Arrhenius* 1887 aufgestellte Konzept, in dem Säuren und Basen als potentielle Elektrolyte bezeichnet werden, die erst nach ihrer Dissoziation in Wasser Strom leiten. Nach Arrhenius ist das entscheidende Merkmal einer Säure die Dissoziation des Säuremoleküls in positiv geladene Wasserstoffionen, H⁺, sowie in ein negativ geladenes Säurerestion in wässriger Lösung. Ähnlich definiert werden Basen. Diese dissoziieren in wässriger Lösung in negativ geladene Hydroxid-Ionen, OH⁻, sowie in die positiv geladenen Baserestionen. Die Dissoziation in freibewegliche, positiv geladene Teilchen, Kationen, und negativ geladene Anionen nennt Arrhenius als Basis für die Leitfähigkeit. Arrhenius Konzept hat zwei große Schwächen: Zum einen die enge Verknüpfung mit Wasser als Lösungsmittel und zum anderen sind bei den Basen keine Verbindungen mit einbezogen, die keine Hydroxid-Ionen abgeben können. Aufgrund dieser Schwächen entwickelten *Brønsted* und *Lowry* ihr jeweiliges Säurekonzept. Dabei definierten sie, dass Säuren Protonen, H⁺, an eine Base abgeben, womit sie gleichzeitig die Zusammengehörigkeit von Säuren und Basen. Genauer formulieren sie:

- Säuren als Verbindungen, die Protonen abgeben können, somit werden sie auch Protonendonatoren genannt.
- Basen als Verbindungen, die Protonen aufnehmen können, somit werden sie auch Protonenakzeptoren genannt.

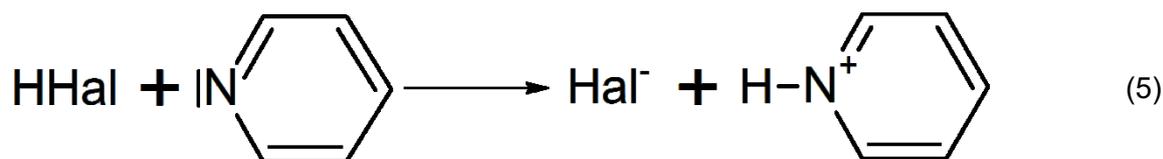
Protonen existieren niemals losgelöst von einer chemischen Verbindung. Sie können nur von einem Protonendonator, einer Säure, auf einen Protonenakzeptor, eine Base, übertragen werden. Solch eine Säure-Base-Reaktion bzw. solch ein Protonenübertragungsprozess wird als Protolyse bezeichnet. Diese Reaktionen finden meist im chemischen Gleichgewicht statt. Dies bedeutet, dass sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion gleichzeitig ablaufen. Dabei hängt die Lage des Gleichgewichts von der Stärke der Säure ab. Diese wird durch die Säurekonstante K_s quantifiziert.



Dabei besteht eine solche Protolyse immer aus korrespondierten bzw. konjugierten Säure-Base-Paaren. In Gleichung (4) korrespondiert dabei die Säure **HA** mit der Base **A⁻** und die Base **B** mit der Säure **HB⁺**. Diese Paare sind für Hin- und Rückreaktion identisch.

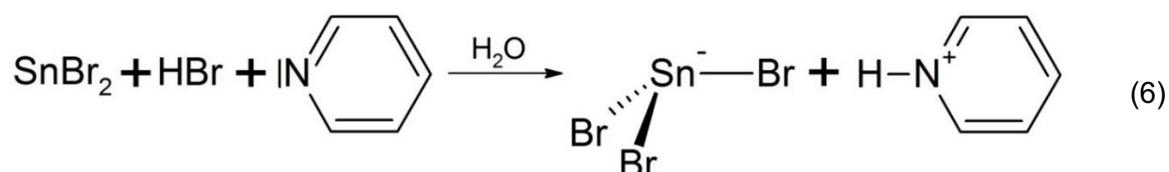
Dabei gibt es Stoffe, die sowohl die Eigenschaft einer Säure besitzen, also Protonen abgeben können, als auch die einer Base, also Protonen aufnehmen können. Diese Stoffe werden als Ampholyte bezeichnet. Das bekannteste Beispiel für ein Ampholyt ist Wasser.

3.2 [SnHal₃][RPyH] (R= H)



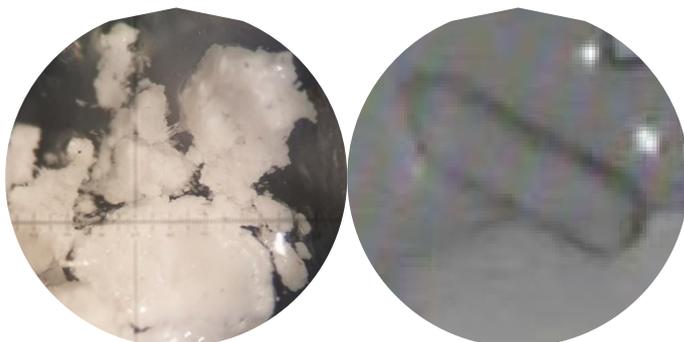
Per Definition ist Pyridin eine Brønsted- bzw. Lowry-Base und seine protonierte Form, das Pyridinium-Ion, PyH⁺, eine Brønsted- bzw. Lowry-Säure. Für eine erfolgreiche Säure-Base-Reaktion nach *Brønsted* und *Lowry* wird ein weiteres Säure-Base-Paar gebraucht, welches als Protonendonator für das Pyridin-Derivat fungiert. Beispiele für solche Paare wären die Halogenwasserstoffsäuren und die korrespondierenden Halogen-Anionen. Diese Pyridiniumhalogenidstrukturen mit der Zusammensetzung [PyH][Hal] sind für die stabilen Halogenide, Hal = F [29], Cl [30, 31], Br [32], I [33], bekannt und strukturell charakterisiert.

Die Anionen der Pyridiniumhalogenide könnten entsprechend Reaktionsgleichung (5) mit einem Zinn(II)-halogenid ein Zinn(II)-trihalogenid-Anion, [SnHal₃], bilden. Verbindungen dieser Art vom Zinn sind bisher nicht strukturell charakterisiert worden. Es gibt aber zum Beispiel Verbindungen der zweiwertigen Übergangsmetalle Cobalt [34, 35] und Kupfer [36, 37] des Typs [PyH]₂[MHal₄].

[PyH][SnBr₃]**Synthese**

Zu Pyridin wurde unter Kühlung Bromwasserstoffsäure, HBr, getropft. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wurde das Lösungsmittel abrotiert. Es entstanden farblose, transparente Kristalle. Von diesen wurde direkt eine Spatelspitze auf einer Petrischale platziert. Dazu wurde entsprechend Reaktionsgleichung (6) eine Spatelspitze Zinn(II)-bromid gegeben und alles mit zwei Tropfen Wasser, H₂O, überschichtet. Es kam unmittelbar zu einem Pelzwachstum an den Zinn(II)-bromid-Partikeln. In dem Pelz fanden sich vereinzelt Kristalle. Diese konnten als Pyridinium-tribromidostannat(II), [PyH][SnBr₃], 2.1b, charakterisiert werden. Bei dem Versuch 2.1b, im präparativen Maßstab herzustellen, entstand [PyH]₂[SnBr₆] [38]. Aus diesem Grund gibt es keine Elementaranalyse, sowie keinerlei Spektren für 2.1b.

Kristallform: farblose, transparente Nadeln



Kristallographische Daten:

T = 100 K, monoklin, $P2_1/n$, (Nr. 14), $a = 16.3640(5) \text{ \AA}$, $b = 8.0330(2) \text{ \AA}$, $c = 16.4846(5) \text{ \AA}$, $\beta = 112.458(2)^\circ$, $V = 2002.59(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $Z' = 2$, $d_{\text{calc}} = 2.909 \text{ g/cm}^3$

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 14.458 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 171951$, $R_{\text{num}} = 4844$, $R_{\text{uniq}} = 4040$, $R_{\text{int}} = 0.0726$, $R_\sigma = 0.0198$, 181 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.067, $R_1/wR_2 [I > \sigma(2I)] = 0.0196 / 0.0374$, $R_1/wR_2 [\text{all data}] = 0.0301 / 0.0407$, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 0.576 / -0.673 \text{ e}\text{\AA}^3$, HF012

Da die allgemeine Zähligkeit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ vier beträgt und sich acht Ionenpaare in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus zwei Formeleinheiten (Abb. 15). Dabei befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C_1 gehört.

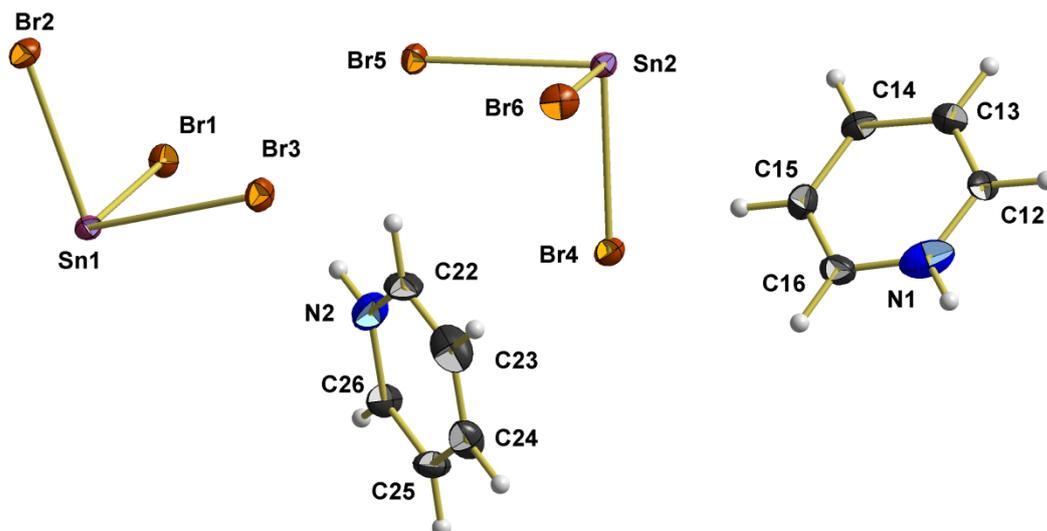


Abb. 15: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung [PyH][SnBr₃].

Zinn-Anion

Die [SnBr₃]-Anionen besitzen eine trigonal-pyramidale Struktur mit dem Zinnatom an der Spitze und den Bromatomen innerhalb der Grundfläche (Abb. 16).

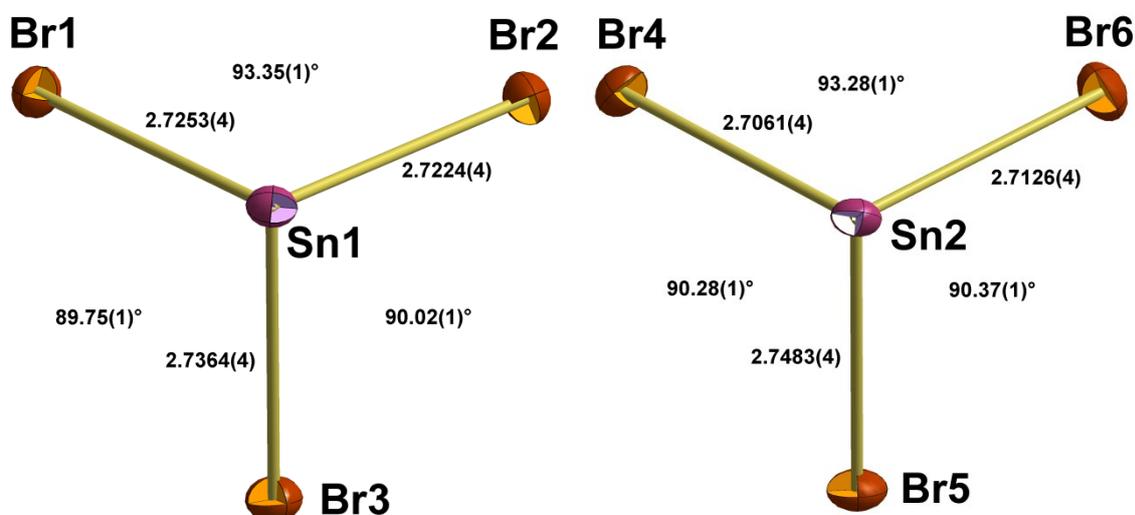


Abb. 16: Kugel-Stab-Modelle der Anionen aus 2.1b mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

In beiden Anionen gibt es zwei Zinn-Bromabstände, die etwa gleich groß sind. Im ersten Anion betragen diese Abstände 2.7253(4) Å und 2.7224(4) Å. Im zweiten Anion sind sie 2.7061(4) Å und 2.7126(4) Å groß. Diese Bindungen besitzen eher einen kovalenten Charakter im Vergleich zur dritten Bindung, die in beiden Anionen deutlich länger als die anderen beiden ist und im Vergleich eher einen ionischen Charakter aufweist. Im ersten Anion beträgt die Länge 2.7364(4) Å und im zweiten 2.7483(4) Å.

Die Winkel liegen in beiden Anionen nahe der 90°. Im ersten Anion weisen sie eine Spannbreite von 89.75(1)° - 93.35(1)° auf und im zweiten eine von 90.28(1)° - 93.28(1)°.

Pyridinium

Beim Vergleich der Bindungslängen innerhalb der PyH⁺-Ringe mit den Werten in den Vergleichsstrukturen, Pyridiniumchlorid und 4-Brompyridiniumchlorid ([31, 39],s. Kap. 5.6), fällt auf, dass die Abstände vom *para*-Kohlenstoffatom zum *meta*-Kohlenstoffatom im ersten Molekül mit im Mittel 1.373(5) Å und im zweiten mit Mittel 1.371(1) Å etwas kürzer sind als in den vergleichbaren Strukturen [1.389(16) Å]. Die Bindungslängen zwischen den *meta*-Kohlenstoffen und den *ortho*-Kohlenstoffen entsprechen im ersten Ring mit im Mittel 1.365(21) Å den Vergleichswerten [1.365(7) Å], während sie im zweiten mit 1.353(4) Å etwas kürzer sind, wobei die Werte innerhalb des ersten Ringes sich mit 1.344(5) Å und 1.385(5) Å deutlich unterscheiden. Die Werte für den Abstand zwischen dem *ortho*-Kohlenstoffatom und dem Stickstoffatom sind dann im Hinblick auf die Vergleichsstrukturen mit 1.345(2) Å und 1.345(16) Å etwas größer [1.332(2) Å]. Dabei gibt es hier im zweiten PyH⁺-Ring deutliche Unterschiede mit 1.329(5) Å und 1.360(5) Å.

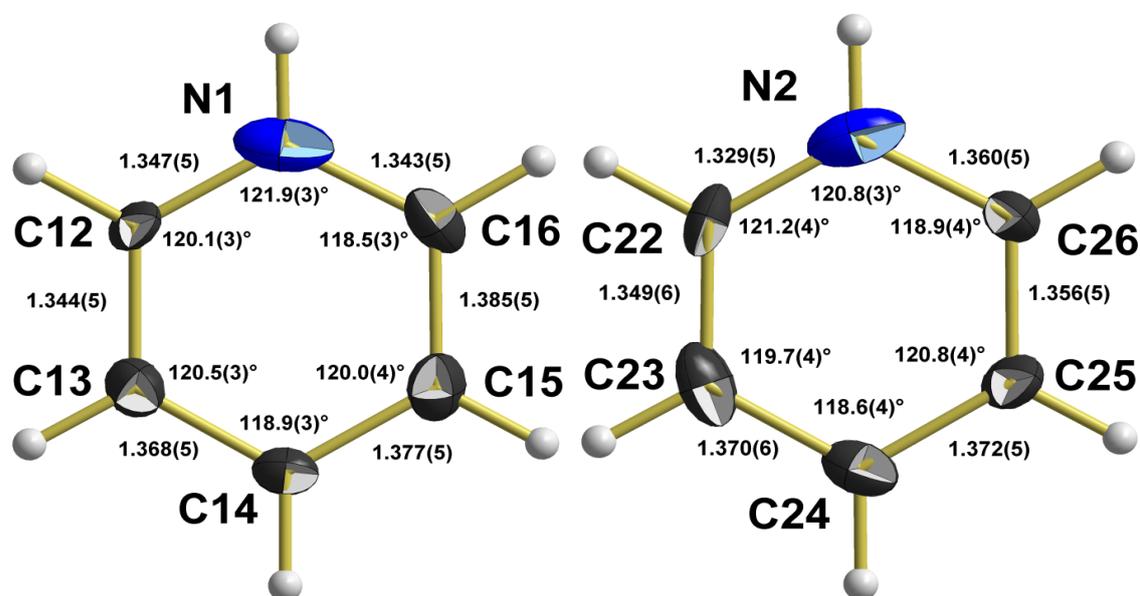


Abb. 17: Kugel-Stab-Modelle der Pyridinium-Kationen aus 2.1b mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Bei den Bindungswinkeln fällt auf, dass die Winkel am *para*-Kohlenstoffatom in beiden Ringen mit 118.9(3)° und 118.6(4)° unter 120° liegen und die Winkel an den Stickstoffatomen mit 121.9(3)° und 120.8(3)° über 120°. Zu den restlichen Winkeln lassen sich keine allgemein gültigen Aussagen treffen. Sie weisen mit 118.5(3)° - 120.5(3)° und 118.9(4)° - 121.2(4)° in beiden Ringen eine Bandbreite um die 120° auf. Diese Winkel stimmen mit denen in der Vergleichsstruktur überein.

Die Auslenkung der Atome aus der Ebene der PyH⁺-Ringe ist in allen Fällen gering. Im ersten Ring weicht das Stickstoffatom mit 0.008(3) Å am meisten ab und im zweiten Ring das *para*-Kohlenstoff mit 0.006(3) Å.

Intermolekulare Wechselwirkungen

Werden bei der Betrachtung der Koordination des Zinnatoms auch die Atome mit Überschneidung im Bereich der Van-der-Waals-Radien miteinbezogen, lagern sich jeweils die [SnBr₃]-Anionen entlang einer zweizähligen Schraubenachse in Richtung der b-Achse zu Ketten stark verzerrter flächenverknüpfter Oktaeder zusammen (Abb. 18).

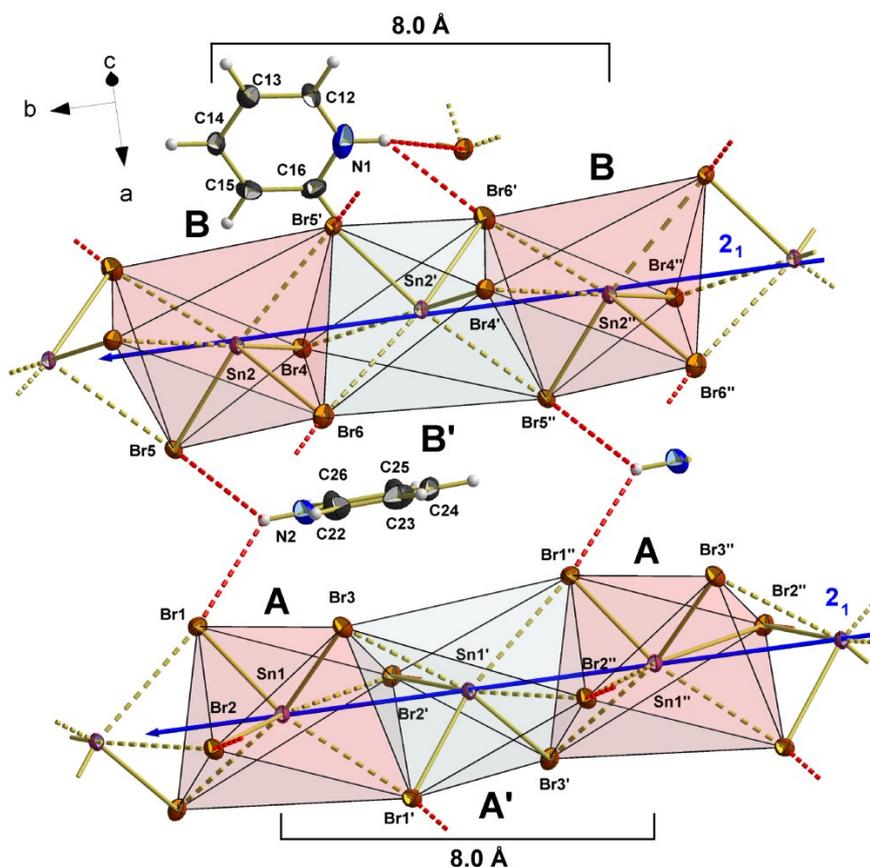


Abb. 18: Kugel-Stab-Modell der Ketten flächenverknüpfter Oktaeder in 2.1b mit elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ketten und den Pyridinium-Kationen (rot).

Die starke Verzerrung der Oktaeder ist wahrscheinlich dem sterischen Einfluss des freien Elektronenpaares zuzuschreiben. Ein Oktaeder wird dabei immer von einem [SnBr₃]-Anion, einem Bromatom des vorherigen Anions und zwei Bromatomen des nachfolgenden Anions gebildet (Abb. 19). Innerhalb der Ketten gibt es jeweils nur einen unterschiedlichen Oktaeder, der sich entlang der Schraubenachse an den nächsten reiht. Ein Oktaeder wiederholt sich so alle zwei Oktaeder, so dass sich für die erste Kette die Wiederholungseinheit [A, A'] ergibt und für die zweite die Wiederholungseinheit [B, B']. Beide Wiederholungseinheiten weisen eine Länge von 8.0 Å auf. Die wichtigsten Abstände und Winkel bezüglich der Oktaederketten sind Abb. 19 und Tabelle 46 zu entnehmen.

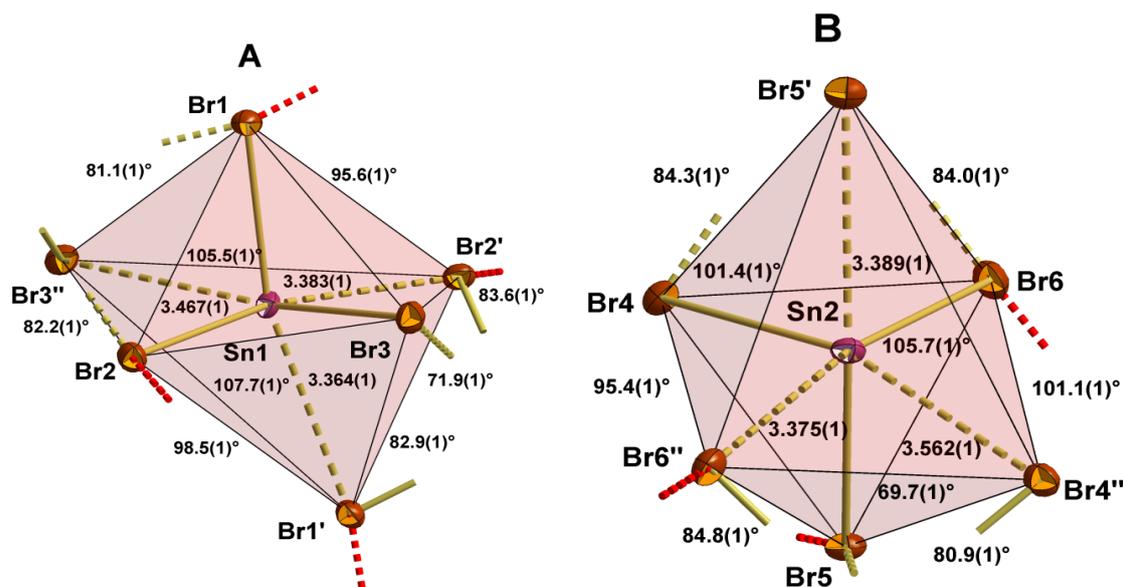


Abb. 19: Kugel-Stab-Modelle der zwei unterschiedlichen Oktaeder in der Oktaederkette von 2.1b mit Angabe der zusätzlichen Atomabstände [Å] und Winkel.

Die Ketten sind über schwache elektrostatische Wechselwirkungen mit den PyH⁺ verbunden, welche so die einzelnen Kettenstrukturen untereinander verbinden. Die wichtigsten Längen und Winkel der elektrostatischen Wechselwirkungen sind Tabelle 47 zu entnehmen.

Packung

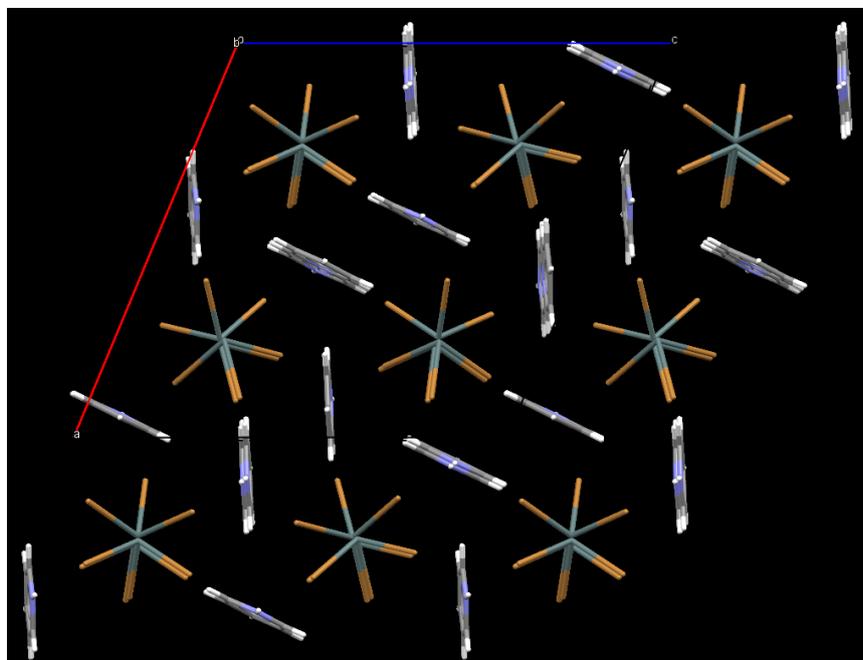
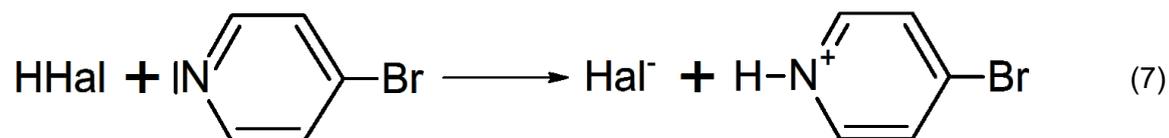


Abb. 20: Darstellung der Packung von 2.1b mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse.

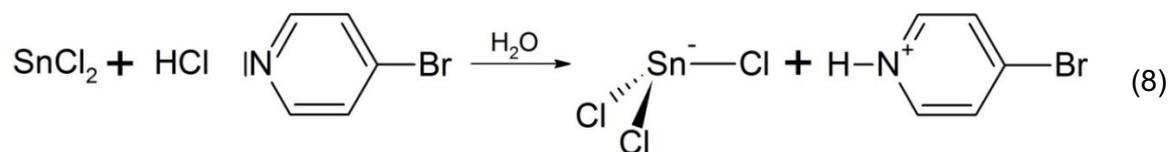
Die aus den [SnBr₃]-Anionen gebildeten Oktaederketten verlaufen in Richtung der b-Achse. In Richtung der a- und c-Achse ist jede zweite Oktaederkette identisch (Abb. 20). Zwischen den Ketten liegen die PyH⁺.

3.3 [SnHal₃][RPyH] (R= Br)



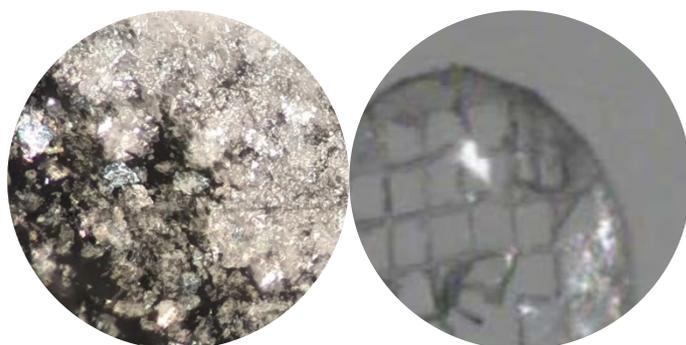
Da 4-Brompyridin, BrPy, ein Derivat des Pyridins ist, ist es auch eine *Brønsted*- bzw. *Lowry*-Base und seine protonierte Form, das 4-Brompyridinium-Kation, BrPyH⁺, eine *Brønsted*- bzw. *Lowry*-Säure und kann ebenso mit Halogenwasserstoffsäuren Säure-Base-Paare bilden. Die daraus resultierenden 4-Brompyridiniumhalogenidstrukturen mit der Zusammensetzung [BrPyH]Hal sind für die stabilen Halogenide, Hal = Cl [39], Br [40], I [39], bekannt.

Die Anionen der 4-Brompyridiniumhalogenide könnten entsprechend Reaktionsgleichung (7) mit einem Zinn(II)-halogenid ein Zinn(II)-trihalogenid-Anion, [SnHal₃], bilden. Verbindungen dieser Art vom Zinn sind bisher nicht strukturell charakterisiert worden. Es gibt aber zum Beispiel Verbindungen der zweiwertigen Übergangsmetalle Cobalt [41] und Kupfer [42] des Typs [BrPyH]₂[MHal₄].

[BrPyH][SnCl₃], 2.2a**Synthese**

Eine Spatelspitze 4-Brompyridinhydrochlorid, BrPy · HCl, wurde entsprechend Reaktionsgleichung (8) mit einer Spatelspitze Zinn(II)-chlorid, SnCl₂, auf eine Petrischale gegeben und mit zwei Tropfen Wasser überschichtet. Nach ca. 5 Minuten begann die Kristallbildung. Die Kristalle konnten als 4-Brompyridinium-trichloridostannat(II), [BrPyH][SnCl₃], 2.2a, charakterisiert werden. Die Synthese im präparativen Maßstab gelang.

| | |
|-------------------------------|--|
| Ausbeute: | 86.4 % d.Th. (s. Kap. 0) |
| Ea. (gef./ber.) [%]: | C (14.54 / 16.18), H (1.592 / 1.63), N (3.24 / 3.77) |
| IR-Spektrum: | Abb. 226 |
| Raman-Spektrum: | Abb. 245Abb. 243 |
| ¹³ C-NMR-Spektrum: | Abb. 266 |
| ¹ H-NMR-Spektrum: | Abb. 267 |
| Kristallform: | farblose, transparente Blöcke |



Kristallographische Daten:

T = 100 K, monoklin, *P*2₁/*n*, (Nr. 14), a = 7.2468(2) Å, b = 8.0253(3) Å, c = 17.7393(6) Å, β = 96.834(2)°, V = 1024.35(6) Å³, Z = 4, Z' = 1, d_{calc} = 2.490 g/cm³

Kristallstruktur

μ(MoK_α) = 7.116 mm⁻¹, 2θ_{max} = 56°, R_{coll} = 97897, R_{num} = 2562, R_{uniq} = 2231, R_{int} = 0.0792, R_σ = 0.0204, 101 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.282, R₁/wR₂ [|>σ(2I)|] = 0.0297 / 0.0705, R₁/wR₂ [all data] = 0.0367 / 0.0725, Δe(peak/hole) = 1.395 / -0.910 eÅ³, HF002

Da die allgemeine Zähligkeit der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* vier beträgt und sich vier Ionenpaare in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus

einer Formeleinheit (Abb. 21). Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, dadurch die Verbindung zur Punktgruppe C₁ gehört.

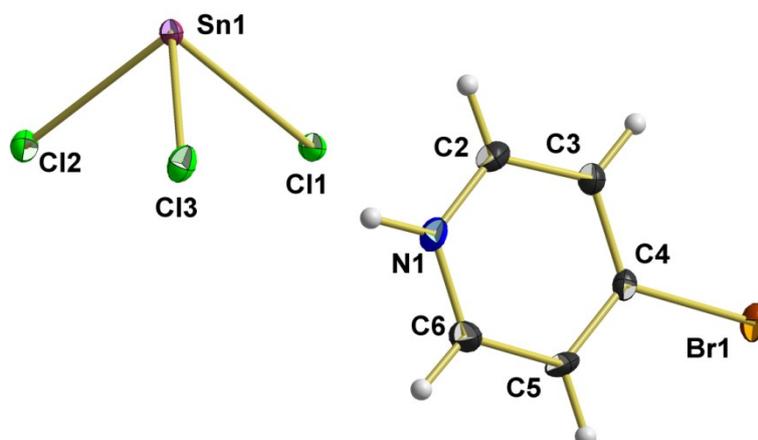


Abb. 21: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung [BrPyH][SnCl₃].

Zinn-Anion

Das [SnCl₃]-Anion besitzt eine trigonal-pyramidale Struktur mit dem Zinnatom auf der Spitze und den Chloratomen innerhalb der Grundfläche (Abb. 22).

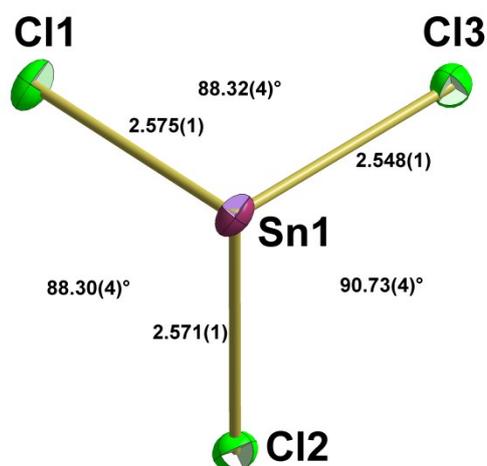


Abb. 22: Kugel-Stab-Modell des Anions aus 2.2a mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Im Vergleich zu 2.1b fällt auf, dass unter den Zinn-Chlorabständen wieder zwei mit 2.575(1) Å und 2.571(1) Å in etwa gleich lange Abstände vorhanden sind. Aber im Gegensatz zur Situation in 2.1b ist hier die dritte Bindung mit 2.548(1) Å kleiner als die anderen beiden.

Die Winkel liegen um die 90° mit einer Spannweite von 88.30(4)° - 90.73(4)°. Sie sind somit insgesamt etwas kleiner als die Winkel in 2.1b. Dies könnte den kleineren Chloratomen geschuldet sein.

Pyridinium

Auffällig bei dem BrPyH⁺ von 2.2a im Vergleich zu den PyH⁺ in 2.1b ist, dass es in sich viel symmetrischer ist (Abb. 23). Zudem entsprechen die Werte der Bindungslängen nahezu den Werten im 4-Brompyridinium Chlorid als Vergleichsstruktur (s. Kap. 5.6). Der Abstand vom *para*-Kohlenstoffatom zum *meta*-Kohlenstoffatom ist mit im Mittel 1.388(1) Å minimal länger als in der Vergleichsstruktur [1.381(6) Å]. Gleiches gilt für den Abstand zwischen *meta*- und *ortho*-Kohlenstoffatom mit im Mittel 1.378(4) Å, dieser beträgt in der Vergleichsstruktur 1.373(8) Å. Die Bindungen von den *ortho*-Kohlenstoffatomen zum Stickstoffatom sind die asymmetrischsten. Im Mittel beträgt der Abstand hier 1.335(5) Å und ist somit ebenfalls etwas länger als im 4-Brompyridiniumchlorid [1.330(7)]. Die einzige Länge, die etwas von der Vergleichsstruktur abweicht, ist die Bindung zum Brom. Diese ist mit 1.873(5) Å deutlich kleiner als die der Vergleichsstruktur mit 1.904(7) Å.

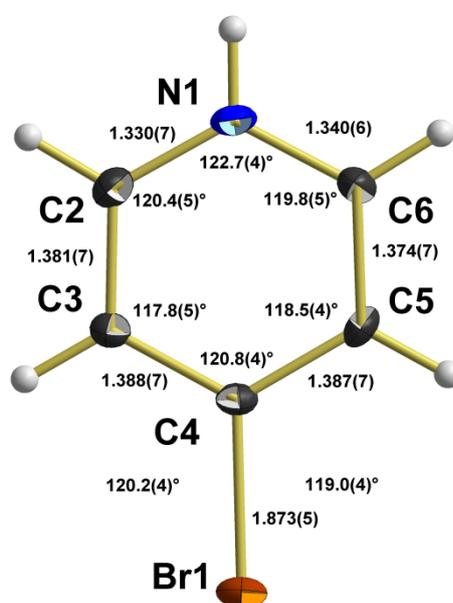


Abb. 23: Kugel-Stab-Modell des 4-Brompyridinium-Kations aus 2.2a mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Auch die Winkel stimmen mit denen der Vergleichsstruktur in etwa überein. Der Winkel am *para*-Kohlenstoffatom liegt mit 120.8(4)° genau wie beim 4-Brompyridiniumchlorid [121.8(7)°] leicht über 120°. Der Winkel am Stickstoffatom ist mit 122.7(4)° ebenfalls über 120° groß. Diese Beobachtung stimmt mit der Vergleichsstruktur überein [122.3(7)°]. Dies wird insgesamt im Ring durch die Winkel an den *meta*-Kohlenstoffatomen mit 117.8(5)° und 118.5(4)° aufgefangen. Der Wert im 4-Brompyridiniumchlorid beträgt 117.6(5)°. Die Winkel an den *ortho*-Kohlenstoffatomen betragen 120.4(5)° und 119.8(5)° und liegen so wie der Winkel in der Vergleichsstruktur [119.8(5)°] fast genau bei 120°. Die Winkel zu dem Bromatom betragen 120.2(4)° bzw. 119.0(4)°, dies entspricht mit 119.6(6)° im Mittel in etwa dem gemittelten Vergleichswert von 119.1(4)°.

Die Auslenkung der Atome aus der Ebene des BrPyH⁺-Ringes ist in allen Fällen gering. Am meisten weicht das *para*-Kohlenstoffatom mit 0.011(4) Å ab. Das Bromatom liegt 0.094(7) Å außerhalb der Ringebene.

Intermolekulare Wechselwirkungen

Auch bei dieser Verbindung lagern sich jeweils die [SnCl₃]-Anionen entlang einer zwei-zähligen Drehschraubenachse in Richtung der b-Achse zu Ketten flächenverknüpfter Oktaeder zusammen (Abb. 24).

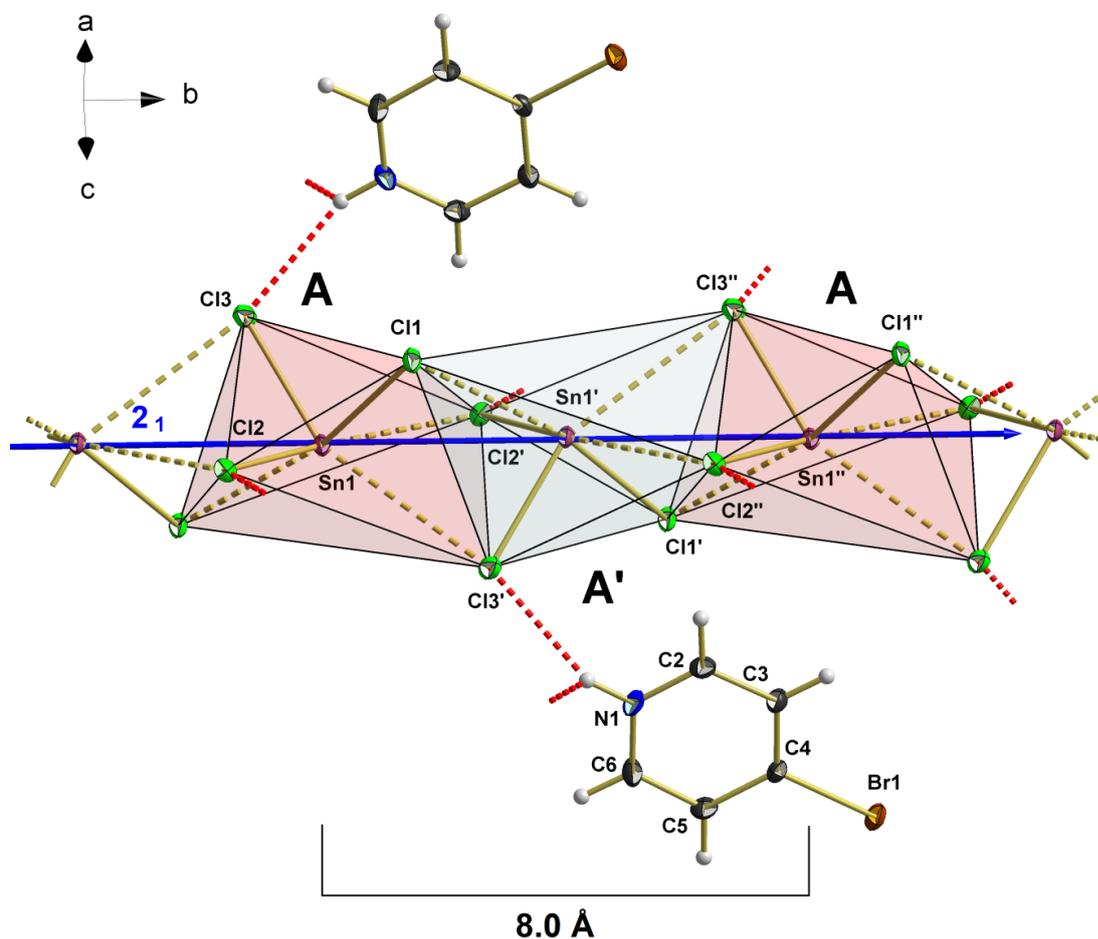


Abb. 24: Kugel-Stab-Modell der Kette flächenverknüpfter Oktaeder in 2.2a mit elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ketten und den 4-Brompyridinium-Kationen (rot).

Die Oktaeder sind ebenfalls wieder stark verzerrt, was wahrscheinlich wie in 2.1b dem freien Elektronenpaar geschuldet ist. Ein Oktaeder wird dabei immer von einem [SnCl₃]-Anion, einem Chloratom des vorherigen Anions und zwei Chloratomen des nachfolgenden Anions gebildet (Abb. 25). Innerhalb der Ketten gibt es nur einen Oktaeder der sich entlang der Schraubenachse an den nächsten reiht, so dass sich für die Kette eine Wiederholungseinheit [A, A'] mit einer Länge von 8.0 Å ergibt, was den Längen in 2.1b entspricht. Die wichtigsten Längen und Winkel bezüglich der Oktaederketten sind Abb. 25 und Tabelle 53 zu entnehmen.

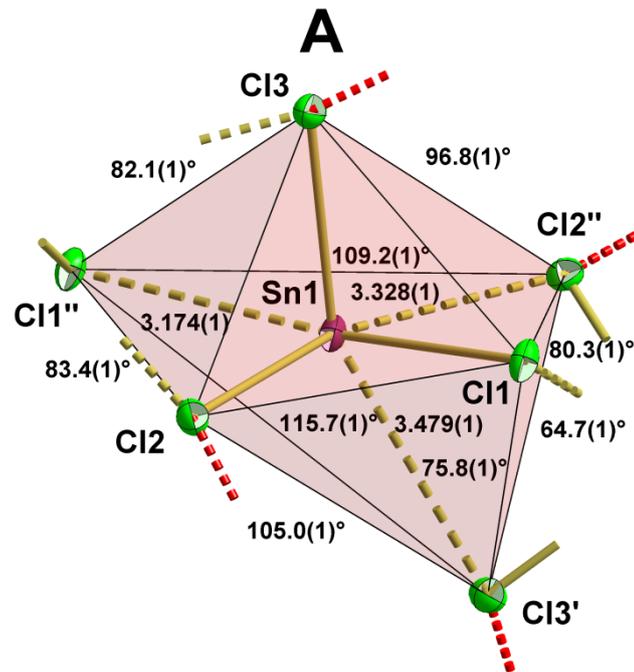


Abb. 25: Kugel-Stab-Modell des Oktaeders in der Oktaederkette von 2.2a mit Angabe der zusätzlichen Atomabstände [Å] und Winkel.

Die Ketten sind wieder über schwache elektrostatische Wechselwirkungen mit den BrPyH⁺ verbunden, welche so die einzelnen Ketten untereinander verbinden. Die wichtigsten Längen und Winkel der elektrostatischen Wechselwirkungen sind Tabelle 54 zu entnehmen.

Packung

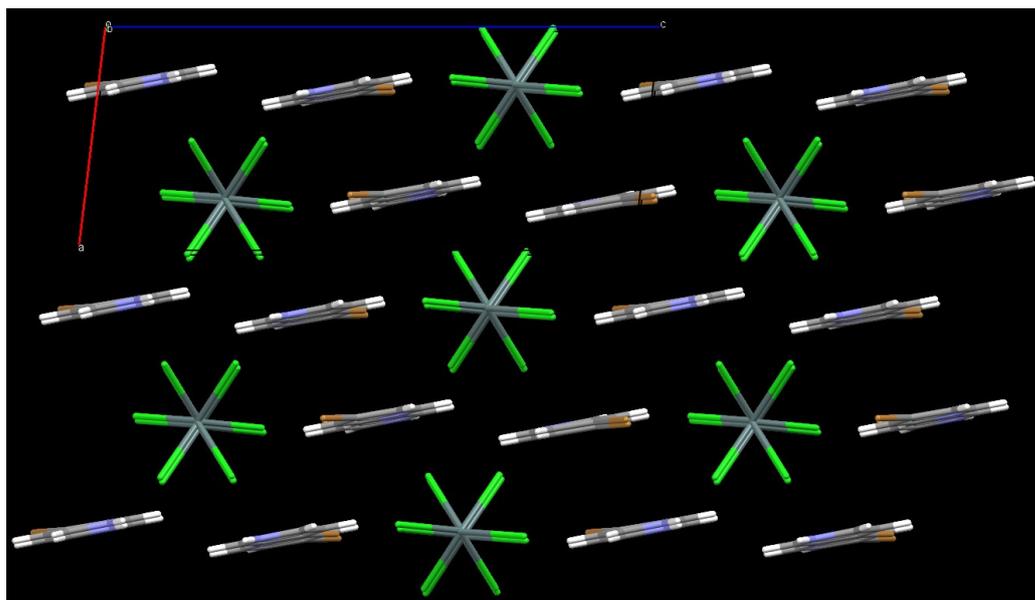


Abb. 26: Darstellung der Packung von 2.2a mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse.

Die aus den [SnCl₃]-Anionen gebildeten Oktaederketten verlaufen in Richtung der b-Achse (Abb. 26). In Richtung der a-Achse liegen die Oktaederketten geordnet nebeneinander, während sie in Richtung der c-Achse immer leicht versetzt sind und sich ein Zickzack-Muster ergibt. Zwischen den Ketten liegen die BrPyH⁺. Sie vernetzen die Ketten mittels schwacher elektrostatischer Wechselwirkungen. Die aromatischen Ringe stapeln sich entlang der a-Achse übereinander (Abb. 27).

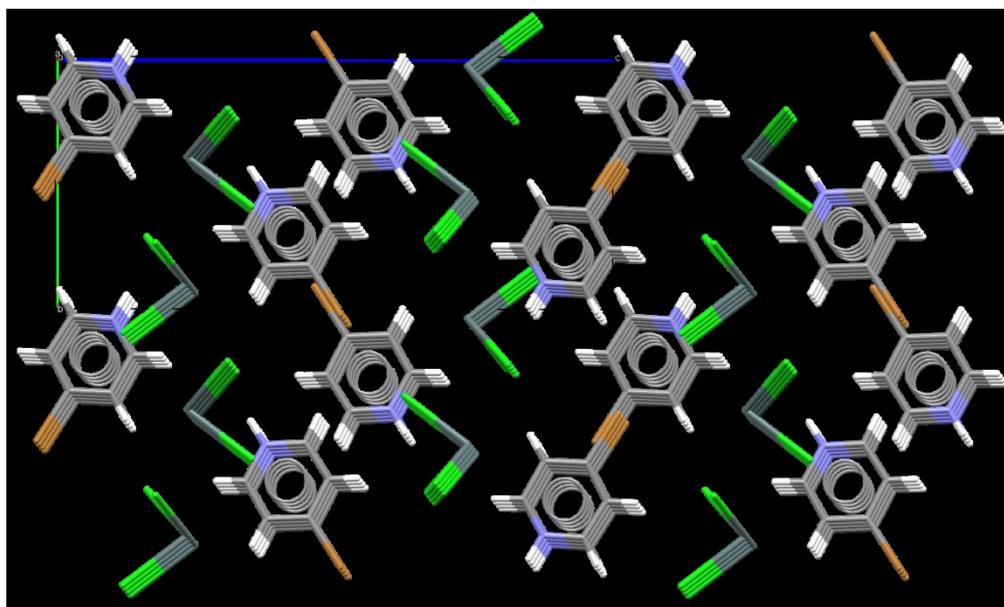
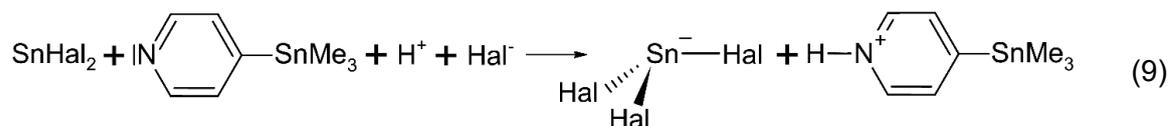


Abb. 27: Packung von 2.2a mit Blickrichtung entlang der a-Achse.

3.4 [SnHal₃][RPyH] (R= Me₃Sn)

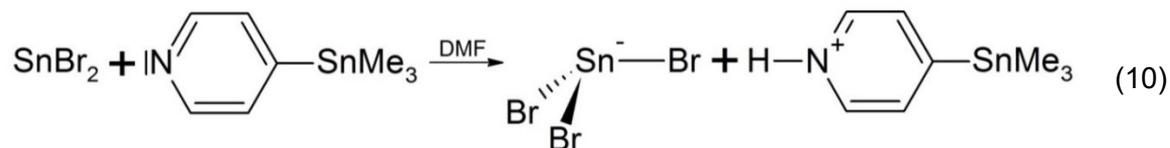


In Bezug auf [1.1](#) könnte unter sauren Bedingungen entsprechend Reaktionsgleichung (9), wie bei *Gieschen* [15], eine gemischtvalente, ionische, anorganisch-organische Zinn(II)-Zinn(IV)-Verbindung mit einem Zinn(II)-trihalogenid-Anion und 4-Trimethylstannylpyridinium als Kation entstehen.

[Me₃SnPyH][SnBr₃], [2.3b](#)

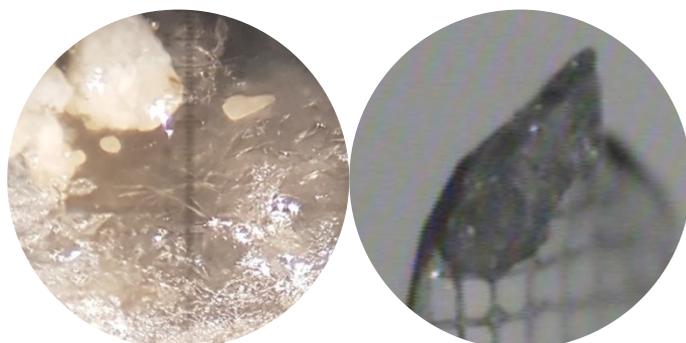
4-(Trimethylstannyl)pyridinium-tribromidostannat(II), [Me₃SnPyH][SnBr₃], [2.3b](#), ist nach [Ph₃Sn^{IV}(CH₂)₂PyH][Sn^{II}Cl₃] von *Gieschen* [15] die zweite jemals gezielt synthetisierte, ionische, gemischtvalente, organisch-anorganische Zinnverbindung mit einem organischen Zinn(IV)-Kation und einem anorganischen Zinn(II)-Anion.

Synthese



Eine Spatelspitze Zinn(II)-bromid, SnBr₂, wurde auf eine Petrischale gegeben und entsprechend Reaktionsgleichung (10) mit einem Tropfen [1.1](#) und einem Tropfen Dimethylformamid, DMF, überschichtet. Nach ca. zwei Stunden bildeten sich Kristalle. Diese konnten als 4-(Trimethylstannyl)pyridinium-tribromidostannat(II), [Me₃SnPyH][SnBr₃], [2.3b](#), charakterisiert werden. Der Versuch [2.3b](#), im präparativen Maßstab herzustellen, war nicht erfolgreich.

Kristallform: farblose, transparente Blöcke



Kristallographische Daten:

T = 100 K, monoklin, *P*2₁/*c*, (Nr. 14), a = 13.3612(5) Å, b = 10.0816(4) Å, c = 12.6319(5) Å, β = 111.252(2)°, V = 1585.83(11) Å³, Z = 4, Z' = 1, d_{calc} = 2.519 g/cm³

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.680 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 39367$, $R_{\text{num}} = 3833$, $R_{\text{uniq}} = 2661$, $R_{\text{int}} = 0.1098$, $R_{\sigma} = 0.0664$, 132 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.024, $R_1/wR_2 [I > \sigma(2I)] = 0.0375 / 0.0635$, $R_1/wR_2 [\text{all data}] = 0.0754 / 0.0749$, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 0.917 / -1.179 \text{ e}\text{\AA}^3$, HF2019_34

Da die allgemeine Zähligkeit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ vier beträgt und sich vier Ionenpaare in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 28). Dabei befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C_1 gehört.

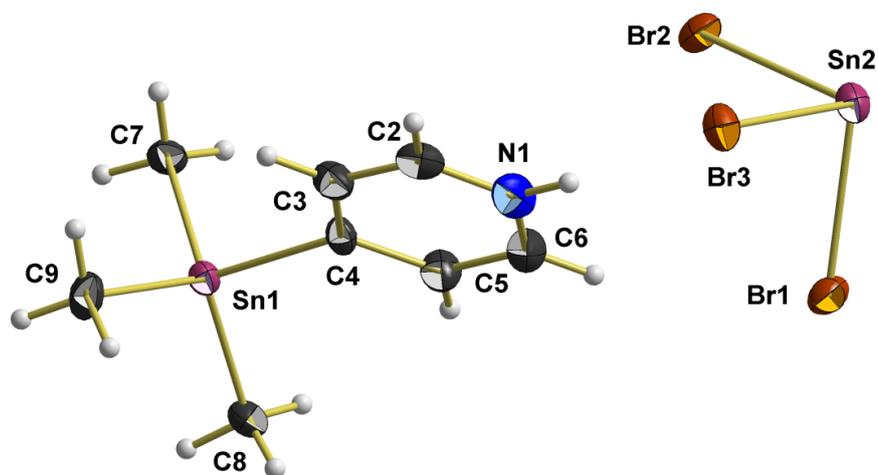


Abb. 28: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung $[\text{Me}_3\text{SnPyH}][\text{SnBr}_3]$.

Zinn-Anion

Das $[\text{SnBr}_3]$ -Anion besitzt wie die Anionen in [2.1b](#) und [2.2a](#) eine trigonal-pyramidale Struktur mit dem Zinnatom an der Spitze und den Bromatomen innerhalb der Grundfläche (Abb. 29).

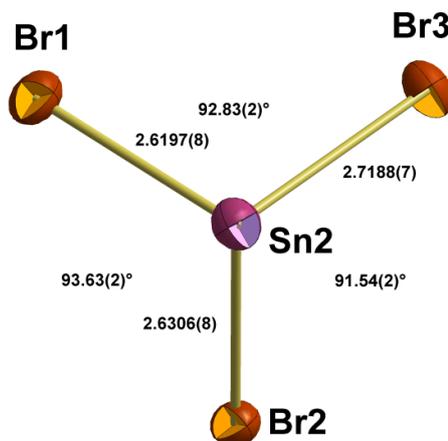


Abb. 29: Kugel-Stab-Modell des Anions aus [2.3b](#) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Beim Vergleich des Anions mit denen aus [2.1b](#) und [2.2a](#) ähnelt das Anion eher dem Anion aus [2.1b](#). Genau wie das Anion in [2.1b](#) besitzt es zwei kürzere Zinn-Brom-Abstände

mit 2.6197(8) Å und 2.6306(8) Å und eine längere mit 2.7188(7) Å. Insgesamt sind die Werte aber deutlich kleiner als in 2.1b.

Die Winkel liegen mit einer Spannbreite von 91.54(2)° - 93.63(2)° deutlich über 90°, dies entspricht eher den Anionen aus 2.1b als dem aus 2.2a.

Koordination am Zinnatom des 4-Trimethylstannylpyridinium-Kations

Im 4-Trimethylstannylpyridinium-Kation ist das Zinnatom tetraedrisch von den drei Methylgruppen sowie dem PyH⁺-Ring umgeben (Abb. 30).

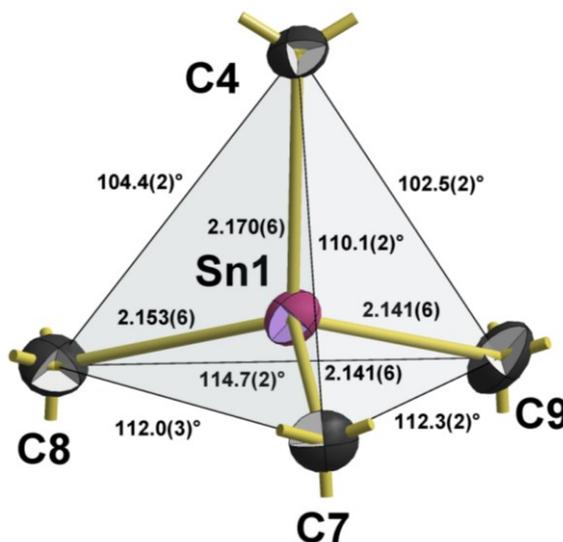


Abb. 30: Kugel-Stab-Modell des Koordinationspolyeders am Zinnatom des Kations von 2.3a mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Die Abstände zwischen dem Zinnatom und den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen sind größer als die in 1.2. Zwei von ihnen sind gleich lang und liegen mit 2.141(6) Å zwischen dem Wert im Tetramethylzinn [2.138(6) Å] und der Summe der Kovalenzradien [2.15 Å]. Der dritte Abstand entspricht mit 2.153(6) Å der Summe der Kovalenzradien, liegt aber außerhalb der Spannbreite der Werte von 1.2 [2.131(2) Å - 2.148(3) Å]. Die Bindungslänge zwischen Zinnatom und PyH⁺-Ring beträgt 2.170(6) Å und ist damit länger als die Summe der Kovalenzradien [2.12 Å] und als die Werte vom Zinnatom zum PyNO -Ring in 1.2 [2.144(2) Å bzw. 2.154(2) Å].

Die Winkel am Zinnatom weisen eine Spannbreite von 104.4(2)° bis 114.7(2)° auf. Diese Spannbreite entspricht in etwa den Werten in 1.2 [105.6(1)° - 115.4(1)°]. Ebenfalls identisch zu 1.2 ist die Tatsache, dass die Winkel zwischen den Methylgruppen und den PyH⁺-Ringen teils deutlich unter den erwarteten 109.5° bzw. mit 110.1(2)° nur etwas darüber liegen während die zwischen den Methylgruppen deutlich über 109.5° groß sind. Der Tetraeder ist somit eher als gestauchter Tetraeder zu beschreiben.

Pyridinium-Ring

Bei der Betrachtung des PyH⁺-Ringes von 2.3b fällt auf, dass er sich sowohl von denen der Vergleichsstrukturen als auch von denen von 2.1b und 2.2a unterscheidet. Bei den Abständen ist noch eine große Vergleichbarkeit mit der BrPyH⁺ Vergleichsstruktur und 2.2a gegeben. Beim Vergleich der Winkel ergeben sich aber auch hier große Unterschiede. In sich weist der Ring eine hohe Symmetrie auf.

Der Abstand zwischen dem *para*- und *meta*-Kohlenstoffatom ist mit 1.398(8) Å bzw. 1.399(8) Å der größte. Zwischen dem *meta*- und *ortho*-Kohlenstoff beträgt die Bindungslänge 1.380(8) Å bzw. 1.384(9) Å. Die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom betragen 1.341(8) Å bzw. 1.344(8) Å. Insgesamt sind alle Längen etwas länger als in den vergleichbaren Strukturen, sie überschneiden sich aber meist noch im Bereich der Standardabweichungen.

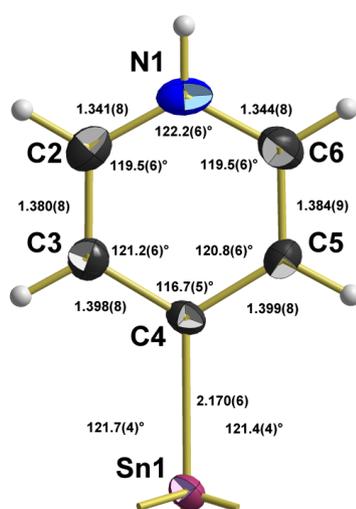


Abb. 31: Kugel-Stab-Modell des Pyridinium-Ringes aus 2.3b mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Der größte Winkel im PyH⁺-Ring ist der am Stickstoffatom mit 122.2(6)°. Dies ist auch in allen vergleichbaren Strukturen der Fall (s. Kap. 3.2, 3.3 und 5.6). Die Winkel an den *ortho*-Kohlenstoffatomen sind exakt gleich groß mit 119.5(6)° und liegen wie bei den anderen Strukturen nahe der 120°. Diese Winkel entsprechen noch den Winkeln in vergleichbaren Strukturen. Jedoch sind die Winkel an den *meta*-Kohlenstoffatomen mit 121.2(6)° und 120.8(6)° deutlich über 120° groß, während sie in allen anderen Strukturen unter 120° liegen. Dies entspricht eher den Winkeln in 1.2, welche auch deutlich über 120° liegen [im Mittel 121.8(2)°]. Auch der endocyclische Winkel am *para*-Kohlenstoffatom entspricht mit 116.7(5)° eher den Winkeln in 1.2 [im Mittel 115.6(1)°] als in den anderen Pyridinium-Kationen. Die exocyclischen Winkel am *para*-Kohlenstoffatom gleichen dies aus, indem sie mit 121.7(4)° bzw. 121.4(4)° beide über 120° groß sind.

Die Auslenkung der Atome aus der Ebene des PyH⁺-Ringes ist in allen Fällen sehr gering. Am meisten weicht ein *ortho*-Kohlenstoffatom mit 0.004(5) Å ab. Das Zinnatom liegt 0.159(9) Å außerhalb der Ebene des Ringes.

Stellung der Methylgruppen

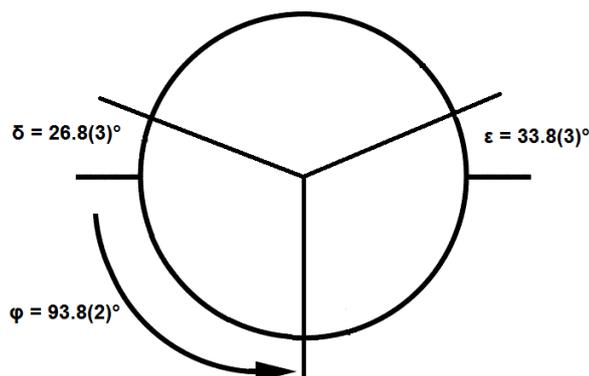


Abb. 32: Newman-Projektion mit Aufsicht auf die Zinn-Pyridinium-Achse von 2.3b mit horizontaler Ausrichtung des Pyridinium-Ringes und Angabe der Winkel zwischen den Methylgruppen und der Ebene des Ringes.

Eine Methylgruppe steht gestaffelt, während die anderen beiden windschief zum Pyridin-Ring stehen (Abb. 32). Dies entspricht der ersten möglichen Stellung. Der Winkel φ beträgt dabei $93.8(2)^\circ$. Diese Stellung unterscheidet sich deutlich von der in 1.2, in der eine Methylgruppe klar ekliptisch steht, während die anderen beiden gestaffelt zur Ebene des Ringes stehen.

Packung

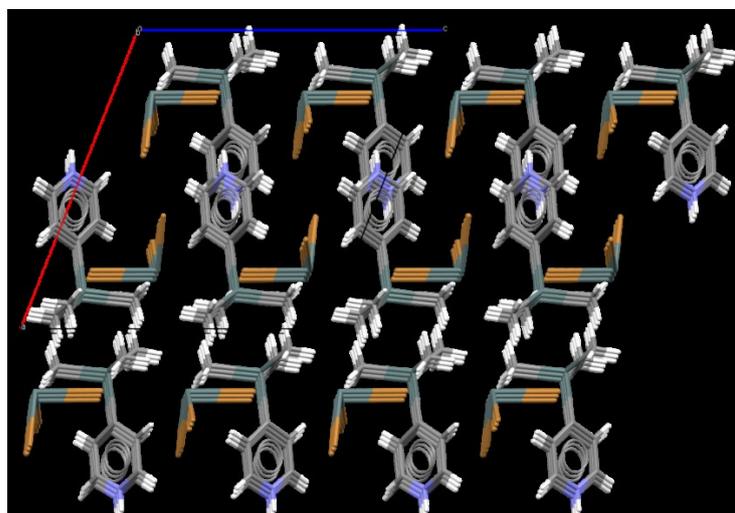


Abb. 33: Darstellung der Packung von 2.3b mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse.

Die [SnBr₃] Anionen stapeln sich entlang der b-Achse kongruent übereinander (Abb. 33). Entlang der a- und c-Achse erfolgt eine kongruente Wiederholung erst mit jedem zweiten Anion. Die 4-Trimethylstannylpyridinium-Kationen stapeln sich ebenfalls entlang der b-Achse kongruent übereinander, so dass sich die aromatischen Systeme übereinander liegen. Zusätzlich zur kongruenten Stapelung entlang der b-Achse lagern sich die Kationen ebenfalls entlang der c-Achse kongruent an. Entlang der a-Achse erfolgt eine kongruente Wiederholung erst nach zwei Kationen, so dass hier die PyH⁺-Ringe (bzw. der apolare Teil mit den Methylgruppen am anderen Ende der Kationen) benachbarter Kationen einander zugewandt sind.

4 Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe

4.1 Säure-Konzept nach Lewis

Neben den Konzepten von *Brønsted* und *Lowry* veröffentlichte *Gilbert Newton Lewis* 1923 ein weiteres Säure-Base-Konzept [28]. *Lewis* definiert dabei Säuren und Basen vollkommen unabhängig von Protonen. Moleküle oder Ionen mit freien Elektronenpaaren, Lewis-Basen, diese können sie an Moleküle oder Ionen mit Elektronenmangel, Lewis-Säuren, anlagern. Lewis-Säuren sind also Elektronenpaarakzeptoren und Lewis-Basen Elektronenpaardonatoren.

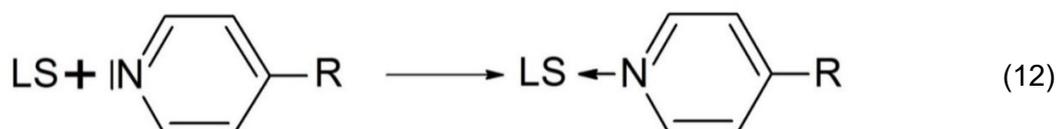
- **Lewis-Säuren** besitzen freie Orbitale und somit meist eine unvollständige Edelgaskonfiguration, in denen sie Elektronenpaare von Lewis-Basen einlagern können. Sie werden als Elektronenpaarakzeptoren bezeichnet.
- **Lewis-Basen** besitzen mindestens ein freies Elektronenpaar in einem vollbesetzten Orbital, mit diesem können sie ein unbesetztes Orbital einer Lewis-Säure besetzen. Sie werden als Elektronenpaardonatoren bezeichnet.



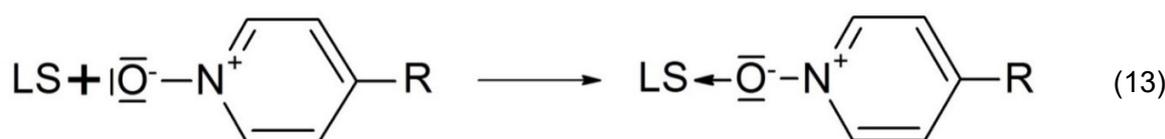
Die bei der Komplexbildung neu entstandene Bindung zwischen Lewis-Säure und Lewis-Base wird als koordinative bzw. als dative Bindung bezeichnet. Obwohl diese Bindungen eine andere Bindungschemie als klassische kovalente Bindungen aufweisen, können sie in Lewis- oder Strukturformel mit einem einfachen Strich dargestellt werden. Um den dativen Charakter der Bindung zu verdeutlichen, wird häufig eine Pfeilzeichnung anstatt eines einfachen Striches verwendet.

Als typische Lewis-Basen können die einzähnigen Liganden der Komplexchemie (z.B. CN^- , SCN^- , NH_3 , H_2O , OH^- , CO , NO^+) genannt werden. Zu diesen Liganden zählen auch Pyridin und Pyridin-N-oxid und ihre jeweiligen Derivate.

Schema für die Reaktion einer Lewis-Säure mit Pyridin-Derivaten:



Bzw. für die Reaktion mit Pyridin-N-oxid-Derivaten:



In der Literatur sind zudem Verbindungen mit Pyridin-N-oxid und seinen Derivaten bekannt, in denen das Pyridin-N-oxid-Derivat-Molekül als Lewis-Base zwei Metallatome

μ_2 -verbrückt (Abb. 34). Komplexe dieser Art sind zum Beispiel für die Übergangsmetalle Cadmium [43-45], Cobalt [46-49], Kupfer [50-60], Mangan [43, 61], Nickel [62], Silber [63] und Zink [64, 65] bekannt, aber auch vom zweiwertigen Hauptgruppenmetall Blei [66].

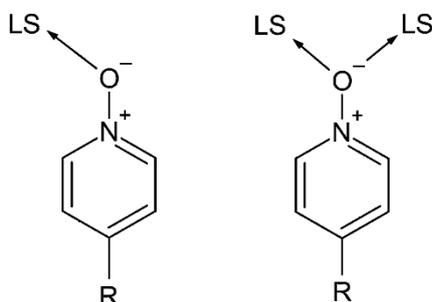


Abb. 34: Vergleich eines μ_1 -verbrückenden (links) und eines μ_2 -verbrückenden (rechts) Pyridin-N-oxid-Derivats.

4.2 Organozinn(IV)-Verbindungen als Lewis-Säuren

Zinn(IV)-Verbindungen zählen zu den Lewis-Säuren. Sie können dabei rein anorganischer Natur wie die Zinn(IV)-halogenide, SnHal_4 , oder metallorganischer Natur wie die Organozinn(IV)-halogenide, $\text{R}_{4-n}\text{SnHal}_n$ mit $n = 1, 2, 3$, sein. Ausgehend von den Zinn(IV)-halogeniden nimmt die Lewis-Säure-Stärke über die Monoorganozinn(IV)-trihalogenide und Diorganozinn(IV)-dihalogenide bis zu den Triorganozinn(IV)-halogeniden ab (Abb. 35) [67]. Aufgrund der sterischen Abschirmung des Zinnatoms durch die organischen Reste bilden die Tetraorganozinn(IV)-Verbindungen keine Lewis-Säure-Lewis-Base Addukte und besitzen somit auch keine Lewis-Säure-Stärke.

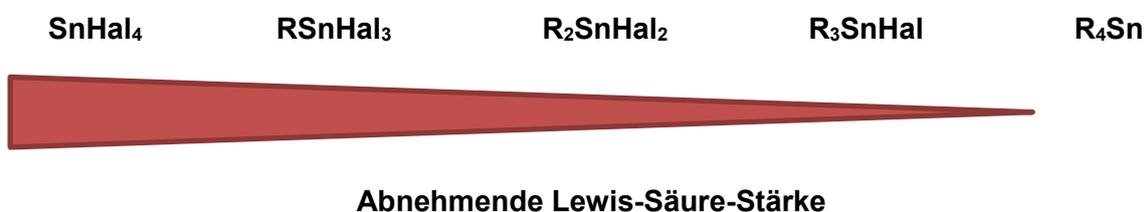


Abb. 35: Verlauf der Lewis-Säure-Stärke von Organozinn(IV)-halogeniden mit rein aliphatischen Resten.

Zur Komplexbildung der Organozinn(IV)-halogenide mit Lewis-Base gibt es zahlreiche Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe. Diese beziehen sich zum Teil auch speziell auf Untersuchungen von Komplexen zwischen Organozinn(IV)-halogeniden mit Pyridin bzw. Pyridin-N-oxid und deren Derivaten.

So untersuchte *Pranger* die Komplexbildung von Triorganozinn(IV)-halogeniden mit Pyridin-N-oxid [68]. Ihre gefundenen Komplexe wiesen ein stöchiometrisches Verhältnis von eins zu eins auf. Auch *Gieschen* konnte für die Komplexbildung seiner funktionalisierten Organozinn(IV)-Pyridin-Verbindung mit Triorganozinn(IV)-halogeniden ein stöchiometrisches Verhältnis von eins zu eins nachweisen.

Ausgehend von diesen Ergebnissen reagieren Triorganozinn(IV)-halogenide, R_3SnHal , mit Lewis-Basen als einzählige Komplexliganden im stöchiometrischen Verhältnis von eins zu eins. Die Tatsache, dass vierwertige Zinnverbindungen kein freies Elektronen-

paar besitzen, führt zum Ausschluss einer pseudo-oktaedrischen Koordination. Es kommt zu einer sp^2 -Hybridisierung, in der äquatorialen Ebene und in Richtung der axialen Bindungen entsteht eine 4-Elektronen-3-Zentren- σ -Bindung, so dass sich insgesamt eine trigonal-bipyramidale Anordnung ergibt. Diese Anordnung führt zu vier möglichen stereoisomeren Anordnungen am Zinnatom (Abb. 36).

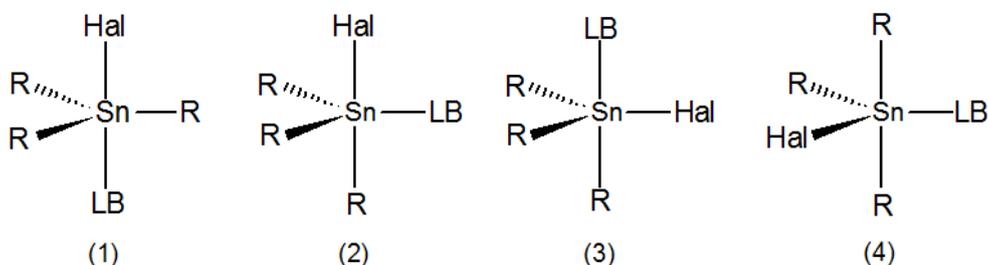


Abb. 36: Mögliche stereoisomere Anordnungen um das Zinnatom bei der Komplexbildung von Triorganozinn(IV)-halogeniden mit einzähligen Komplexligenanden.

- I. Die erste stereoisomere Anordnung (1) zeigt die von *Pranger* für PyNO und von *Gieschen* für $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{CH}_2)_{2-4}\text{Py}$ gefundene Anordnung. Diese Anordnung führt immer zu einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Koordination am Zinnatom, welches dabei von den drei organischen Resten in den äquatorialen Positionen sowie den *trans* in den axialen Positionen stehenden Halogenatom und der Lewis-Base umgeben ist.
- II. Bei der stereoisomeren Anordnung (2) befinden sich die Lewis-Base und zwei organische Reste in äquatorialer Position, während das Halogenatom zusammen mit einem organischen Rest die axialen Positionen besetzen.
- III. Bei der stereoisomeren Anordnung (3) tauschen im Vergleich zu (2) die Lewis-Base und das Halogenatom den Platz.
- IV. Bei der stereoisomeren Anordnung (4) befinden sich die Lewis-Base, das Halogenatom und ein organischer Rest in äquatorialer Position. Die axialen Positionen werden von den zwei verbleibenden organischen Resten besetzt.

Untersuchungen zur Bildung von Komplexen der Diorganozinn(IV)-dihalogenide mit Lewis-Basen wurden zum Beispiel von *Hönekop* [69] mit Diethylzinn(IV)-dihalogeniden durchgeführt. Auch *Gieschen* untersuchte die Komplexbildung seines funktionalisierten Zinn(IV)-Bausteins mit Diorganozinn(IV)-dihalogeniden. *Schwarte* [70] und *Koppe* [71] untersuchten die Bildung von Komplexen der Diorganozinn(IV)-dihalogenide mit Pyridin-N-oxid als Lewis-Base. Alle fanden ein stöchiometrisches Verhältnis von eins zu zwei. Dabei wird das Zinnatom immer oktaedrisch von den zwei organischen Resten, den Halogenatomen und den zwei Lewis-Basen umgeben. Außerdem stehen diese Paare immer *trans* zueinander, häufig mit einem Inversionszentrum an der Position des Zinnatoms.

Grundsätzlich reagieren Diorganozinn(IV)-dihalogenide, R_2SnHal_2 , mit einzähligen Komplexligenanden als Lewis-Basen im stöchiometrischen Verhältnis von eins zu zwei. Die tetraedrisch koordinierten Diorganozinn(IV)-dihalogenide besitzen im Komplex eine oktaedrische Koordination, so dass sich fünf mögliche stereoisomere Anordnungen am Zinnatom ergeben (Abb. 37).

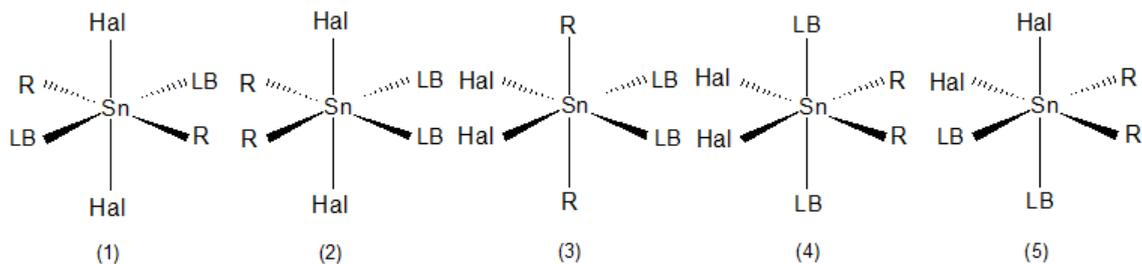


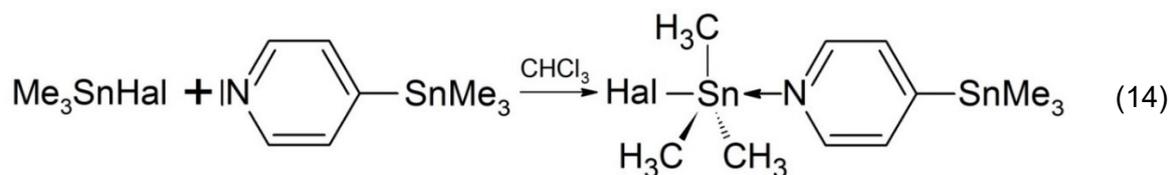
Abb. 37: Mögliche stereoisomere Anordnungen um das Zinnatom bei der Komplexbildung von Diorganozinn(IV)-dihalogeniden mit einzähnigen Komplexligenanden.

- I. Variante (1) zeigt die *trans*-Form, welche die von *Gieschen, Hönekop, Koppe* und *Schwarte* gefundene stereoisomere Anordnung darstellt, in der alle Paare *trans* angeordnet sind.
- II. Bei der Variante (2) stehen die Halogenatome *trans* und die anderen beiden Paare *cis* zueinander. Diese Variante zeigt die *trans/cis/cis*-Form.
- III. Bei der dritten stereoisomeren Anordnung (3) stehen die organischen Reste *trans* und die anderen beiden Paare *cis* zueinander. Diese Variante zeigt die *cis/trans/cis*-Form.
- IV. Bei der Variante (4) stehen die Lewis-Basen *trans* und die anderen beiden Paare *cis* zueinander. Diese Variante zeigt die *cis/cis/trans*-Form.
- V. Bei der fünften stereoisomeren Anordnung (5) stehen alle Paare *cis* zueinander. Diese Variante zeigt die *cis*-Form.

4.3 Me₃SnHal^{LS} + Me₃SnPy^{LB}

Bisher gibt es nur einen strukturell beschriebenen Komplex mit einem Trimethylzinn(IV)-halogenid und einem Pyridin-Derivat. Bei dem beschriebenen Komplex handelt es sich um den Komplex von Trimethylzinn(IV)-chlorid mit unsubstituierten Pyridin im stöchiometrischen Verhältnis von eins zu eins, welcher von *Hulme* im Jahr 1963 bei Raumtemperatur mit einem R-Wert von 18.60 % bestimmt wurde [72]. Aufgrund des sehr hohen R-Werts kann diese Messung lediglich als Info-Struktur angesehen und nicht zum Vergleich herangezogen werden.

Allgemeine Synthese



Die Trimethylzinn(IV)-halogenide wurden entsprechend Reaktionsgleichung (14) mit 1.1 im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 in Chloroform gelöst. Nach Abdampfen des Lösungsmittels entstanden in allen Fällen messbare Kristalle. Beim Ansatz mit Trimethylzinn(IV)-chlorid, Me₃SnCl, entstand Chloridotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(IV), Me₃SnCl · Me₃SnPy, 3.1a. Beim Ansatz mit Trimethylzinn(IV)-bromid, Me₃SnBr, entstand Bromidotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(IV), Me₃SnBr · Me₃SnPy, 3.1b.

Neben der beschriebenen Synthese wurden die Verbindungen auch in Ansätzen von 1.1 mit Zinn(II)-Halogeniden gefunden. Dabei ist nicht klar, ob eine Substitution des Pyridin-Ringes stattgefunden hat oder 1.1 mit Me₃SnCl · Me₃SnPy verunreinigt war und ein Halogenaustausch stattgefunden hat.

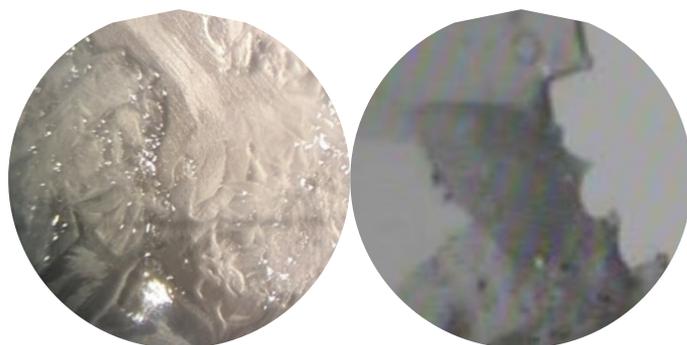
Für Hal = Cl, Br konnten die Verbindungen auf beiden Wegen gefunden werden. Iodidotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(IV), Me₃SnI · Me₃SnPy, 3.1c, und Thiocyanatotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(IV), Me₃Sn(NCS) · Me₃SnPy, 3.1d, konnten nur aus einem Ansatz von 1.1 mit Zinn(II)-iodid bzw. Zinn(II)-thiocyanat isoliert werden. Es wurde aber auch kein Versuch für den ersten Syntheseweg mit Me₃SnI bzw. Me₃Sn(NCS) unternommen.

Neben den beschriebenen Synthesewegen trat Chloridotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(IV), Me₃SnCl · Me₃SnPy, 3.1a, auch als Nebenprodukt bei der Synthese von 1.1 auf.

Me₃SnCl · Me₃SnPy

Die Synthese von Chloridotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(IV), Me₃SnCl · Me₃SnPy, 3.1a, im präparativen Maßstab war erfolgreich.

| | |
|-------------------------------|---|
| Ausbeute: | 86.7 % d.Th. (s. Kap. 0) |
| Ea. (gef./ber.) [%]: | C (30.20/29.88), H (5.12/5.24), N (2.98/3.17) |
| IR-Spektrum: | Abb. 227 |
| Raman-Spektrum: | Abb. 246Abb. 243 |
| ¹³ C-NMR-Spektrum: | Abb. 268 |
| ¹ H-NMR-Spektrum: | Abb. 269 |
| Kristallform: | farblose, transparente Blöcke |



Kristallographische Daten:

T = 100 K, orthorhombisch, *Pca*2₁, (Nr. 29), a = 14.1219(5) Å, b = 10.0365(3) Å, c = 11.8591(4) Å, V = 1689.61(10) Å³, Z = 4, Z' = 1, d_{calc} = 1.734 g/cm³

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.091 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 75860$, $R_{\text{num}} = 4086$, $R_{\text{uniq}} = 3748$, $R_{\text{int}} = 0.0472$, $R_{\sigma} = 0.0172$, 146 Parameter, 1 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter = 0.12(5), GooF = 1.052, $R_1/wR_2 [I > \sigma(2I)] = 0.0260 / 0.0593$, $R_1/wR_2 [\text{all data}] = 0.0304 / 0.0613$, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 0.872 / -0.633 \text{ e}\text{\AA}^3$, HF020

Da die allgemeine Zähligkeit der orthorhombischen Raumgruppe *Pca*2₁ vier beträgt und sich vier Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 38). Dabei befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C₁ gehört.

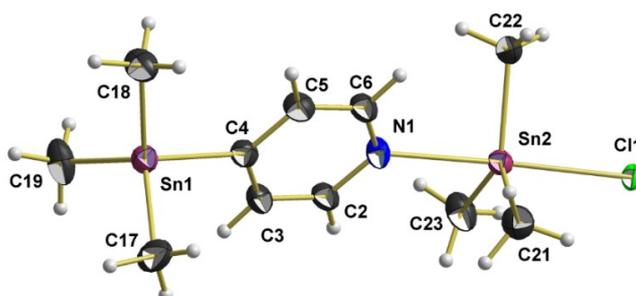
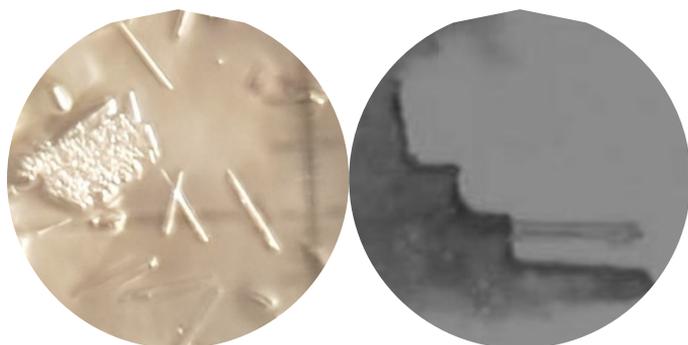


Abb. 38: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung Me₃SnCl · Me₃SnPy.

Me₃SnBr · Me₃SnPy

Die Synthese von Bromidotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(IV), Me₃SnBr · Me₃SnPy, 3.1b, im präparativen Maßstab war erfolgreich.

| | |
|-------------------------------|---|
| Ausbeute: | 85.0 % d.Th. (s. Kap. 0) |
| Ea. (gef./ber.) [%]: | C (28.13/27.15), H (4.81/4.77), N (2.87/2.88) |
| IR-Spektrum: | Abb. 228 |
| Raman-Spektrum: | Abb. 247Abb. 243 |
| ¹³ C-NMR-Spektrum: | Abb. 270 |
| ¹ H-NMR-Spektrum: | Abb. 271 |
| Kristallform: | farblose, transparente Nadeln |



Kristallographische Daten:

T = 100 K, orthorhombisch, *Pnma*, (Nr. 62), a = 23.7559(8) Å, b = 10.3340(4) Å, c = 6.5293(2) Å, V = 1602.90(10) Å³, Z = 4, Z' = 0.5, d_{calc} = 2.012 g/cm³

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.585 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 53029$, $R_{\text{num}} = 2041$, $R_{\text{uniq}} = 1706$, $R_{\text{int}} = 0.0968$, $R_\sigma = 0.0372$, 86 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.086, $R_1/wR_2 [I > \sigma(2I)] = 0.0275 / 0.0545$, $R_1/wR_2 [\text{all data}] = 0.0395 / 0.0591$, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 1.181 / -0.712 \text{ e}\text{\AA}^3$, HR2154

Da die allgemeine Zähligkeit der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* acht beträgt und sich vier Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer halben Formeleinheit (Abb. 39). Die beiden Zinnatome, das Bromatom, das Stickstoffatom sowie die Kohlenstoffatome C4, C12 und C21 liegen auf einer Spiegelebene, dadurch gehört die Verbindung zur Punktgruppe C_m.

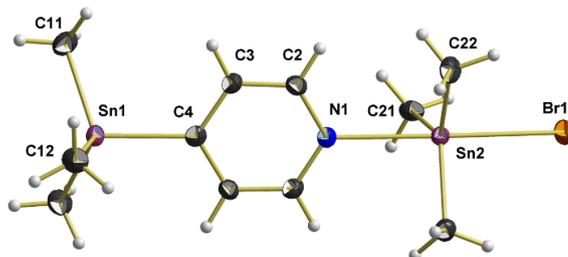


Abb. 39: Kugel-Stab-Modell der Komplexeinheit der Verbindung Me₃SnBr · Me₃SnPy mit Bezeichnung der Atome der asymmetrischen Einheit.

Me₃SnI · Me₃SnPy

Versuche Iodidotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(IV), Me₃SnI · Me₃SnPy, 3.1c, im präparativen Maßstab herzustellen wurden nicht unternommen.

Kristallform: farblose Nadeln



Kristallographische Daten:

T = 100 K, orthorhombisch, *Pnma*, (Nr. 62), a = 24.0780(7) Å, b = 10.4588(3) Å, c = 6.5789(2) Å, V = 1646.74(8) Å³, Z = 4, Z' = 0.5, d_{calc} = 2.135 g/cm³

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.855 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 53520$, $R_{\text{num}} = 2101$, $R_{\text{uniq}} = 1943$, $R_{\text{int}} = 0.0491$, $R_{\sigma} = 0.0146$, 88 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.097, $R_1/wR_2 [I > \sigma(2I)] = 0.0237 / 0.0479$, $R_1/wR_2 [\text{all data}] = 0.0269 / 0.0492$, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 2.641 / -0.785 \text{ e}\text{\AA}^3$, HF028

Da die allgemeine Zähligkeit der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* acht beträgt und sich vier Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer halben Formeleinheit (Abb. 40). Wobei die beiden Zinnatome, das Iodatome, das Stickstoffatom sowie die Kohlenstoffatome C4, C12 und C22 auf einer Spiegelebene liegen, dadurch gehört die Verbindung zur Punktgruppe C_m.

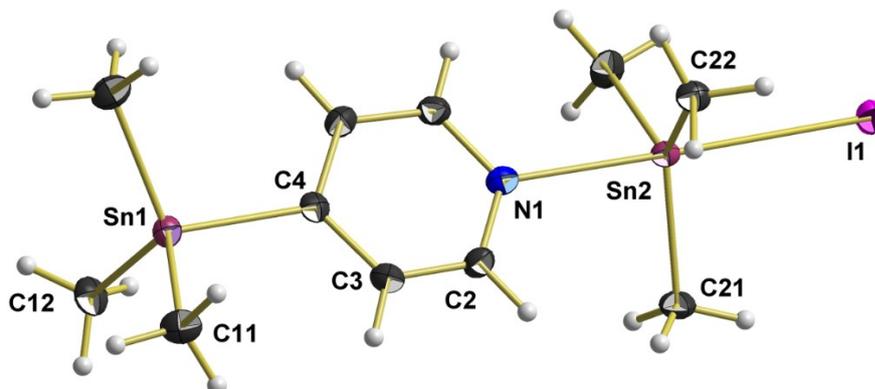
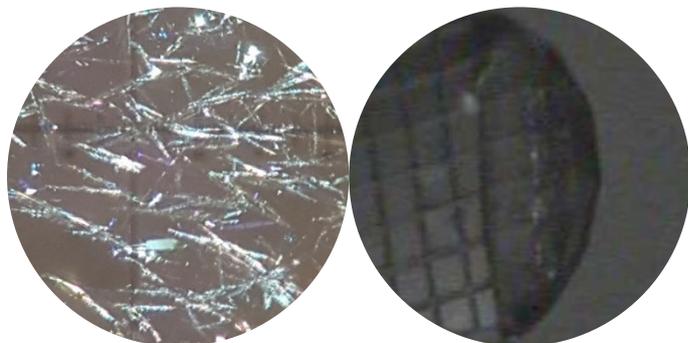


Abb. 40: Kugel-Stab-Modell der Komplexeinheit der Verbindung Me₃SnI · Me₃SnPy mit Bezeichnung der Atome der asymmetrischen Einheit.

Me₃Sn(NCS) · Me₃SnPy

Versuche Thiocyanatotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(IV), Me₃Sn(NCS) · Me₃SnPy, 3.1d, im präparativen Maßstab herzustellen wurden nicht unternommen.

Kristallform: farblose, transparente Nadeln



Kristallographische Daten:

T = 100 K, monoklin, *P*2₁/*m*, (Nr. 11), a = 6.8149(7) Å, b = 10.3995(8) Å, c = 12.4033(11) Å, V = 858.19(13) Å³, Z = 2, Z' = 0.5, d_{calc} = 1.795 g/cm³

Kristallstruktur

μ(MoK_α) = 3.016 mm⁻¹, 2θ_{max} = 56°, R_{coll} = 39104, R_{num} = 2181, R_{uniq} = 1972, R_{int} = 0.0490, R_σ = 0.0181, 100 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.072, R₁/wR₂ [|>σ(2I)] = 0.0209 / 0.0450, R₁/wR₂ [all data] = 0.0246 / 0.0461, Δe(peak/hole) = 1.646 / -0.769 eÅ³, HF2020_45

Da die allgemeine Zähligkeit der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*m* vier beträgt und sich zwei Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer halben Formeleinheit (Abb. 41). Wobei die beiden Zinnatome, die Thiocyanat-Gruppe, das Stickstoffatom des Pyridin-Ringes, sowie die Kohlenstoffatome C4, C11 und C21 auf einer Spiegelebene liegen, dadurch gehört die Verbindung zur Punktgruppe C_m.

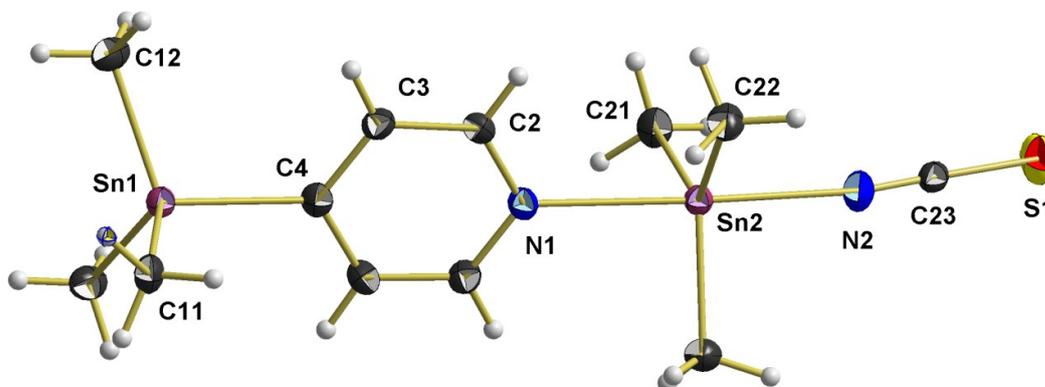


Abb. 41: Kugel-Stab-Modell der Komplexeinheit der Verbindung Me₃Sn(NCS) · Me₃SnPy mit Bezeichnung der Atome der asymmetrischen Einheit.

Strukturanalyse von 3.1a, 3.1b, 3.1c und 3.1d

Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit werden die Verbindungen des Kapitels **Fehler! V erweisquelle konnte nicht gefunden werden.** (3.1a, 3.1b, 3.1c und 3.1d) in diesem Kapitel gemeinsam analysiert.

Koordination an den Zinnatomen der Trimethylzinn(IV)-halogenid-Bausteine

In allen vier Verbindungen ist das Zinnatom der Trimethylzinn(IV)-halogenid-Bausteine bzw. des -pseudohalogenid-Bausteins trigonal-bipyramidal von den drei Methylgruppen in äquatorialer und dem Halogenatom bzw. der Thiocyanat-Gruppe sowie dem Stickstoffatom der Lewis-Base in axialer Position umgeben (Abb. 42). Dies entspricht der ersten stereoisomeren Anordnung (1).

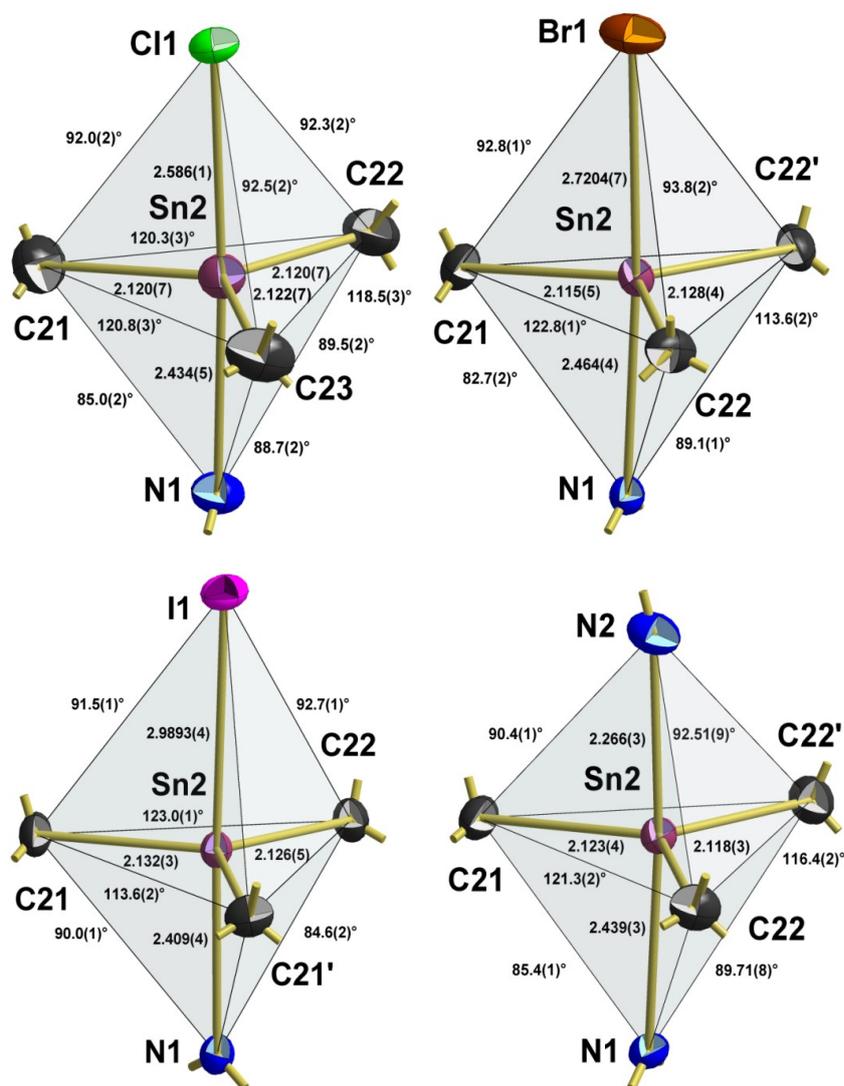


Abb. 42: Kugel-Stab-Modelle der Koordinationspolyeder an den Zinnatomen der Trimethylzinn(IV)-halogenid-Bausteine von 3.1a (links oben), 3.1b (rechts oben), 3.1c (links unten) und 3.1d (rechts unten) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Die Abstände von den Zinnatomen zu den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen liegen in allen Molekülen etwas unter der Summe der Kovalenzradien, welche 2.15 Å ent-

spricht. Der Abstand zum Stickstoffatom des Pyridin-Ringes ist in 3.1c mit 2.409(4) Å am geringsten und in 3.1b mit 2.464(4) Å am größten. Die Werte für 3.1a und 3.1d betragen 2.434(5) Å und 2.439(3) Å. Diese vier Werte ergeben einen Mittelwert von 2.437(20) Å. Die Bindungslänge zwischen Zinnatom und Halogenatom nimmt von der Chlorid- mit 2.586(1) Å, über die Bromid- mit 2.7204(7) Å bis zur Iodid-Verbindung mit 2.9893(4) Å zu. Der Abstand vom Zinnatom zur Thiocyanat-Gruppe beträgt 2.439(3) Å.

Die Winkel innerhalb der äquatorialen Ebene liegen alle um die idealen 120°. Vor allem in 3.1a weichen sie kaum von 120° ab, während in den anderen Verbindungen doch teilweise mit bis zu 6.4° abweichende Winkel auftreten. Die Winkel zwischen den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen zu den Halogenatomen bzw. zur Thiocyanat-Gruppe liegen alle über 90° und die zu dem Stickstoffatom des Pyridin-Ringes unter 90°. Dies deutet auf eine Abweichung des Zinnatoms aus der äquatorialen Ebene in Richtung der Halogenatome bzw. der Thiocyanat-Gruppe hin. Diese beträgt in 3.1a 0.084(4) Å, in 3.1b 0.117(3) Å, 3.1c 0.072(3) Å und in 3.1d 0.066(2) Å. Der Winkel am Zinnatom zwischen dem Stickstoffatom des Pyridin-Ringes und dem jeweiligen Halogenatom bzw. der Thiocyanat-Gruppe beträgt in 3.1a 177.0(1)°, in 3.1b 176.5(1)°, 3.1c 177.3(1)° und in 3.1d 175.8(1)°.

Die Bindungslängen in der Thiocyanat-Gruppe betragen zwischen dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom 1.175(5) Å und zwischen dem Kohlenstoff und Schwefelatom 1.605(4) Å (Abb. 43).

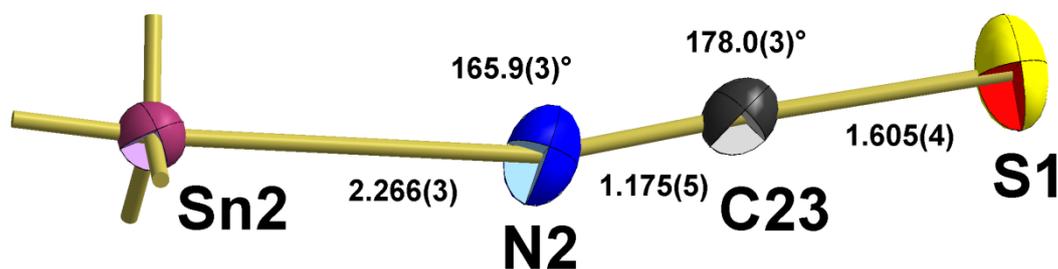


Abb. 43: Kugel-Stab-Modell der Thiocyanat-Gruppe aus 3.1d mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Die Bindungswinkel innerhalb der Thiocyanat-Gruppe betragen 165.9(3)° am Stickstoffatom sowie 178.0(3)° am Kohlenstoffatom.

Koordination an den Zinnatomen der 1.1-Bausteine

Die Zinnatome der 1.1-Bausteine sind in allen vier Verbindungen tetraedrisch von den drei Kohlenstoffatomen der Methylgruppen und dem *para*-Kohlenstoffatom des Pyridin-Ringes umgeben (Abb. 44).

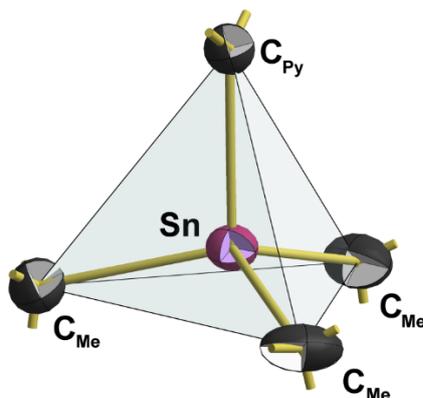


Abb. 44: Kugel-Stab-Modell des Koordinationspolyeders an dem Zinnatom des Trimethylstannylpyridin-Bausteins.

Insgesamt ähneln sich die Bindungslängen und -winkel an den Zinnatomen der Trimethylstannylpyridin-Bausteine in allen vier Verbindungen sehr. Der Abstand zu den Methylgruppen beträgt im Mittel über alle vier Verbindungen 2.138(6) Å und entspricht somit dem Vergleichswert des Tetramethylzinnns und den Werten in 1.2 [2.138(6) Å] sowie 2.3b [2.145(6) Å]. Die Bindungslänge zu den Pyridin-Ringen beträgt im Mittel 2.166(2) Å. Dieser Wert ist etwas größer als der Vergleichswert zwischen den Zinnatomen und den PyNO-Ringen in 1.2 [2.149(5) Å], er entspricht aber dem Abstand zwischen dem Zinnatom und dem PyH⁺-Ring in 2.3b [2.170(6) Å].

Bei den Winkeln fällt auf, dass die Winkel zwischen den Methylgruppen mit im Mittel 112.6(9)° deutlich über den erwarteten 109.5° liegen und die zum Pyridin-Ring mit im Mittel 106(1)° deutlich darunter. Somit lassen sich auch hier wie in 1.2 und 2.3b die Tetraeder eher als gestauchte Tetraeder beschreiben.

Tabelle 1: Die Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel an den Zinnatomen der Trimethylstannylpyridin-Bausteine (die mit * gekennzeichneten Werte sind aufgrund der Symmetrien doppelt vorhanden).

| | 3.1a | 3.1b | 3.1c | 3.1d | MW |
|---|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------|
| d (Sn-C_{Me}) | 2.130(7) 2.132(8) 2.139(7) | 2.149(5) 2.138(4) * | 2.148(5) 2.134(4) * | 2.147(4) 2.132(3) * | 2.138(6) |
| d (Sn-C_{Py}) | 2.164(7) | 2.165(5) | 2.169(5) | 2.165(3) | 2.166(2) |
| ∠ (C_{Me}-Sn-C_{Me}) | 115.0(4)° 112.1(4)° 113.5(4)° | 111.4(2)° 112.5(1)° * | 112.4(2)° 113.2(1)° * | 111.9(2)° 111.7(1)° * | 112.6(9)° |
| ∠ (C_{Me}-Sn-C_{Py}) | 105.1(3)° 102.8(3)° 107.1(3)° | 107.2(2)° 106.4(1)° * | 106.3(1)° 104.6(2)° * | 105.3(1)° 107.9(1)° | 106(1)° |

Pyridin-Ringe

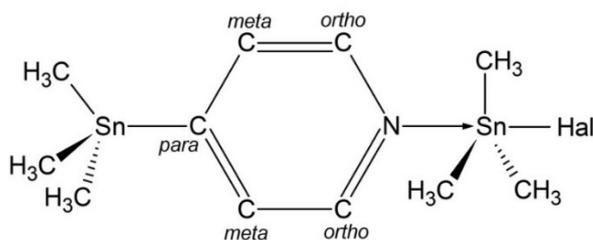


Abb. 45: Lewis-Formel einer Verbindung mit der Zusammensetzung Me₃SnHal · Me₃SnPy mit Bezeichnung der Kohlenstoffatome im Pyridin-Ring.

Auch bei den Werten für die Bindungslängen innerhalb der Pyridin-Ringe gibt es wie bei den Längen und Winkeln an den Zinnatomen große Ähnlichkeiten innerhalb der vier Verbindungen. Der gemittelte Wert für die Bindungslänge vom *para*- zum *meta*-Kohlenstoffatom beträgt 1.395(2) Å, vom *meta*- zum *ortho*-Kohlenstoffatom beträgt er 1.383(3) Å und vom *ortho*-Kohlenstoffatom zum Stickstoffatom beträgt er 1.342(3) Å. All diese Mittelwerte ähneln den Werten des unsubstituierten Pyridins [73] bzw. dem des 4-Methylpyridins, MePy [74], (s. Kap. 5.6).

Bei den Winkeln fällt auf, dass die Mittelwerte für die Winkel am *para*- und *ortho*-Kohlenstoff mit 115.8(2)° bzw. 122.7(2)° etwas kleiner sind als die in den Vergleichsstrukturen. Dies gleichen die Winkel am *meta*-Kohlenstoff und am Stickstoffatom mit 120.7(2)° und 117.5(4)° aus. Diese sind im Vergleich mit dem unsubstituierten Pyridin bzw. dem MePy größer.

Die Bindungslängen und -winkel sowie die Mittelwerte können Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2: Die Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel innerhalb der Pyridin-Ringe von 3.1a-d (die mit * gekennzeichneten Werte sind aufgrund der Symmetrien doppelt vorhanden).

| | 3.1a | 3.1b | 3.1c | 3.1d | MW |
|--|------------------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| d (C_{para}-C_{meta}) | 1.393(9) 1.397(9) | 1.393(4) * | 1.394(4) * | 1.398(3) * | 1.395(2) |
| d (C_{meta}-C_{ortho}) | 1.386(10) 1.377(10) | 1.381(5) * | 1.385(5) * | 1.384(3) * | 1.383(3) |
| d (C_{ortho}-N) | 1.347(8) 1.342(9) | 1.337(4) * | 1.342(4) * | 1.344(3) * | 1.342(3) |
| ∠ (Sn-C_{para}-C_{meta}) | 121.9(5)° 122.6(5)° | 122.2(2)° * | 122.0(2)° * | 122.0(2)° * | 122.1(2)° |
| ∠ (C_{meta}-C_{para}-C_{meta}) | 115.4(6)° | 115.7(5)° | 116.0(4)° | 115.9(3)° | 115.8(2)° |
| ∠ (C_{para}-C_{meta}-C_{ortho}) | 120.8(6)° 121.2(6)° | 120.8(4)° * | 120.6(3)° * | 120.5(2)° * | 120.7(2)° |
| ∠ (C_{meta}-C_{ortho}-N) | 122.8(6)° 122.8(6)° | 122.4(4)° * | 122.5(3)° * | 123.0(2)° * | 122.7(2)° |
| ∠ (C_{ortho}-N-C_{ortho}) | 117.1(6)° | 118.0(4)° * | 117.7(4)° | 117.2(3)° | 117.5(4)° |
| ∠ (C_{ortho}-N-Sn) | 118.8(4)° 123.5(4)° | 122.8(1)° * | 123.0(1)° * | 121.3(2)° * | 122(1)° |

Alle Ringe sind planar und weisen nur geringfügige Abweichungen der Atome aus ihrer Ringebene auf, während die Zinnatome teilweise stark aus den Ebenen abweichen. Die Abweichung der Zinnatome sowie die jeweils größte Abweichung eines Atoms innerhalb des Ringes aus diesem kann Tabelle 3 entnommen werden.

Tabelle 3: Angabe über die Auslenkung der Zinnatome der Verbindungen 3.1a-d aus der Ebene der Pyridin-Ringe und Angabe über die größte Auslenkung eines Atoms innerhalb des Ringes aus der Ebene [Å].

| | Sn1 | Sn2 | Maximale Abweichung |
|-------------|----------|----------|----------------------------|
| 3.1a | 0.015(1) | 0.040(1) | 0.013(5) N |
| 3.1b | 0.043(7) | 0.208(7) | 0.006(3) N |
| 3.1c | 0.145(7) | 0.117(7) | 0.011(3) N |
| 3.1d | 0.155(5) | 0.192(5) | 0.005(2) C _{para} |

Stellung der Methylgruppen

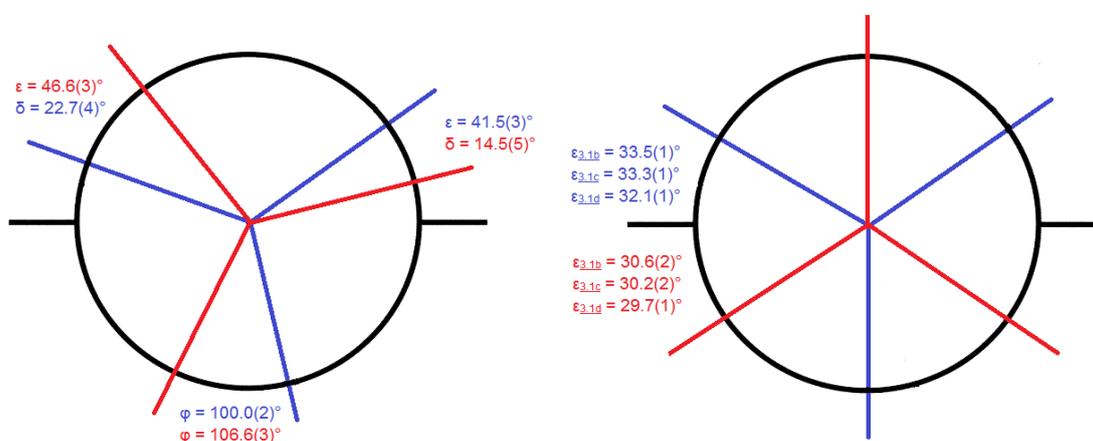


Abb. 46: Newman-Projektion mit Aufsicht auf die Zinn Pyridin-Zinn-Achse mit horizontaler Ausrichtung des Pyridin-Ringes, den Methylgruppen des Trimethylstannylpyridin-Bausteins (rot) und den Methylgruppen des Trimethylzinn(IV)-halogen-Bausteins (blau) sowie die Angabe der Winkel zwischen den Methylgruppen und der Ebene des Ringes von 3.1a (links) und 3.1b-d (rechts).

Bei der Stellung der Methylgruppen kommt es zu ersten Unterschieden bei den Verbindungen (Abb. 46). Während in 3.1a die Methylgruppen die zweite Stellung einnehmen (links), besitzen sie in 3.1b-d die erste Stellung (rechts). Für 3.1b-d ist nur der Winkel ϵ in der Abbildung angegeben, da aufgrund der Symmetrie innerhalb der Moleküle dieser gleich δ ist und φ 90° betragen muss.

Packung von 3.1a

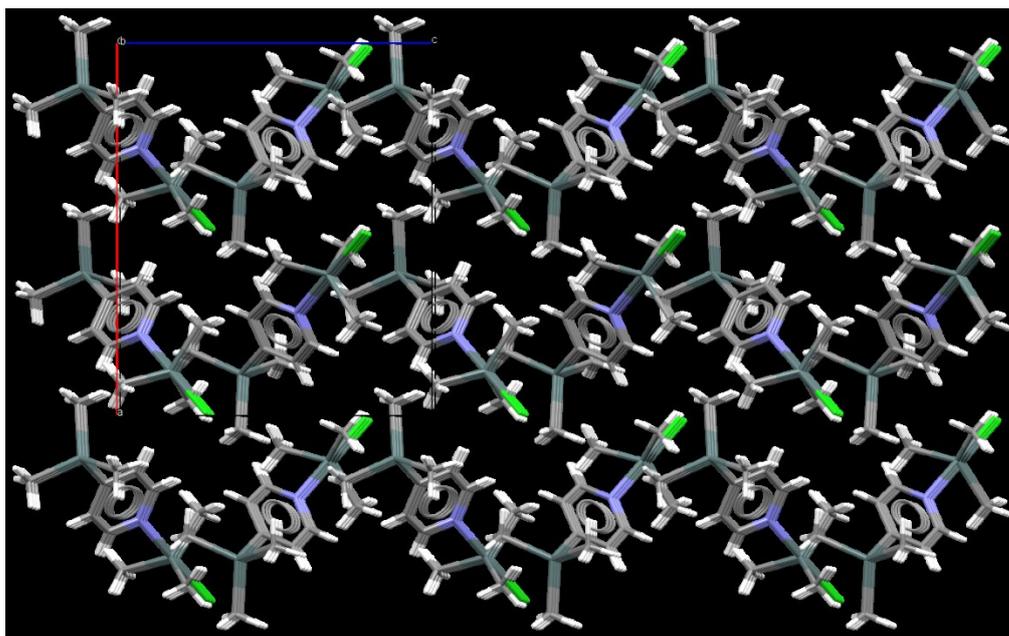


Abb. 47: Darstellung der Packung von 3.1a mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse.

In Richtung der b-Achse stapeln sich die Moleküle kongruent übereinander (Abb. 47), so dass die aromatischen Systeme sich übereinander lagern. Entlang der c-Achse lagern sich die Moleküle kongruent nebeneinander und entlang der a-Achse ist erst jede zweite Baueinheit kongruent.

Packung von 3.1b

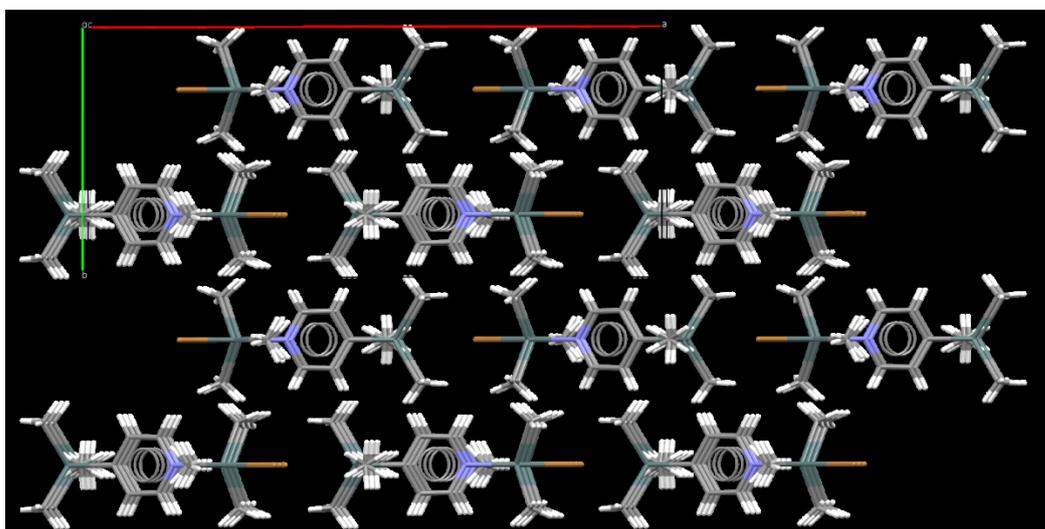


Abb. 48: Darstellung der Packung von 3.1b mit Blickrichtung entlang der kristallografischen c-Achse.

In Richtung der c-Achse stapeln sich die Moleküle kongruent übereinander (Abb. 48), so dass die aromatischen Systeme sich übereinander lagern. Entlang der a-Achse lagern sich die Moleküle kongruent nebeneinander. Entlang der b-Achse bilden sich Schichten von Molekülen, von denen erst jede zweite kongruent ist.

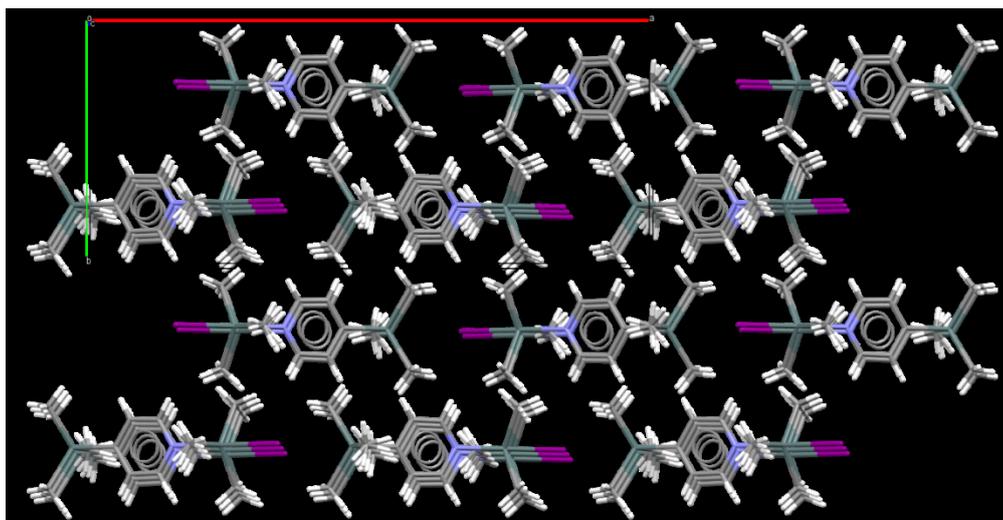
Packung von 3.1c

Abb. 49: Darstellung der Packung von 3.1c mit Blickrichtung entlang der kristallografischen c-Achse.

Die Packung von 3.1c entspricht der von 3.1b. In Richtung der c-Achse stapeln sich die Moleküle kongruent übereinander (Abb. 49), so dass die aromatischen Systeme sich übereinander lagern. Entlang der a-Achse lagern sich die Moleküle kongruent nebeneinander. Entlang der b-Achse bilden sich Schichten von Molekülen, von denen erst jede zweite kongruent ist.

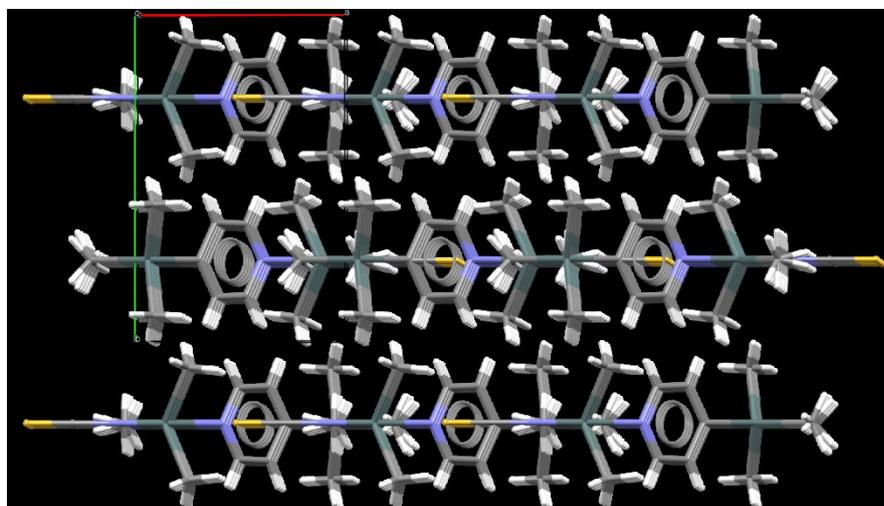
Packung von 3.1d

Abb. 50: Darstellung der Packung von 3.1d mit Blickrichtung entlang der kristallografischen c-Achse.

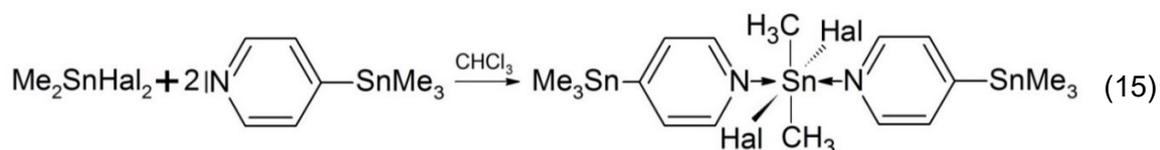
Die Packung von 3.1d entspricht der von 3.1b und 3.1c. In Richtung der c-Achse stapeln sich die Moleküle kongruent übereinander (Abb. 50), so dass die aromatischen Systeme sich übereinander lagern. Entlang der a-Achse lagern sich die Moleküle kongruent nebeneinander. Entlang der b-Achse bilden sich Schichten von Molekülen, von denen erst jede zweite kongruent ist.

4.4 $\text{Me}_2\text{SnHal}_2^{\text{LS}} + \text{Me}_3\text{SnPy}^{\text{LB}}$

Bisher gibt es nur wenige strukturell beschriebene Komplexe mit Dimethylzinn(IV)-halogeniden und Pyridin-Derivaten. Alle beschriebenen Komplexe haben das stöchiometrische Verhältnis von eins zu zwei gemeinsam. Als Komplexe mit unsubstituierten Pyridin sind lediglich die von *Aslanov et. al.* beschriebenen Komplexe des Dimethylzinn(IV)-chlorids und -bromids bekannt [75]. Als bisher einziger Komplex mit einem an Position vier substituierten Pyridin-Derivats ist der von *Momeni et. al.* beschriebene Komplex des 4-Tertiärbutylpyridins mit Dimethylzinn(IV)-chlorid bekannt [76]; wobei diese Messung mit einem R-Wert von über 10% eine geringe Aussagekraft besitzt und eher eine Info-Struktur darstellt. Aus diesen Gründen wird sie nicht als Vergleichsstruktur herangezogen wird.

Allgemeine Synthese

Alle Verbindungen in dieser Arbeit mit der Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{SnHal}_2 \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$ (Hal= Cl, Br) konnten auf die gleiche Art und Weise synthetisiert werden.

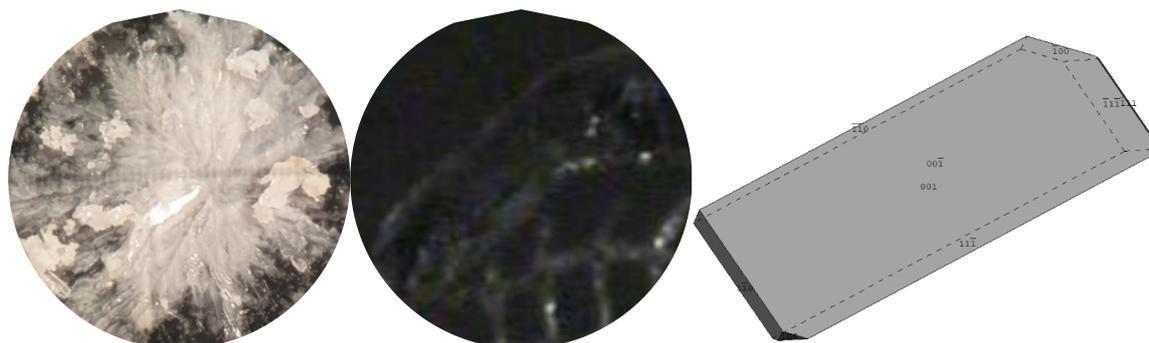


Die Dimethylzinn(IV)-dihalogenide wurden entsprechend Reaktionsgleichung (15) mit 1.1 im stöchiometrischen Verhältnis von eins zu zwei in Chloroform gelöst. Nach Abdampfen des Lösungsmittels entstanden in allen Fällen messbare Kristalle. Beim Ansatz mit Dimethylzinn(IV)-dichlorid, Me_2SnCl_2 , entstand Dichloridodimethyl-bis-[4-(trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(IV), $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$, 3.2a. Beim Ansatz mit Dimethylzinn(IV)-dibromid, Me_2SnBr_2 , entstand Dibromidodimethyl-bis-[4-(trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(IV), $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$, 3.2b.

$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$

Die Synthese von Dichloridodimethyl-bis-[4-(trimethylstannylpyridin)- κN]-zinn(IV), $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$, 3.2a, im präparativen Maßstab war erfolgreich.

| | |
|--------------------------------|--|
| Ausbeute: | 87.5 % d.Th. (s. Kap. 0) |
| Ea. (gef./ber.) [%]: | C (30.25/30.64), H (4.513/4.86), N (3.72/3.97) |
| IR-Spektrum: | Abb. 229 |
| Raman-Spektrum: | Abb. 248Abb. 243 |
| ^{13}C -NMR-Spektrum: | Abb. 272 |
| ^1H -NMR-Spektrum: | Abb. 273 |
| Kristallform: | farblose, transparente Nadeln |



Kristallographische Daten:

$T = 100 \text{ K}$, triklin, $P\bar{1}$, (Nr. 2), $a = 6.7600(2) \text{ \AA}$, $b = 7.2285(2) \text{ \AA}$, $c = 13.2910(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 82.969(2)^\circ$, $\beta = 84.194(2)^\circ$, $\gamma = 82.858(2)^\circ$, $V = 637.14(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $Z' = 0.5$, $d_{\text{calc}} = 1.833 \text{ g/cm}^3$

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.132 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 62408$, $R_{\text{num}} = 3073$, $R_{\text{uniq}} = 2818$, $R_{\text{int}} = 0.0393$, $R_\sigma = 0.0135$, 122 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.060, $R_1/wR_2 [I > \sigma(2I)] = 0.0161 / 0.0373$, $R_1/wR_2 [\text{all data}] = 0.0189 / 0.0382$, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 0.628 / -0.490 \text{ e\AA}^3$, HR2240

Da die allgemeine Zähligkeit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ zwei beträgt und sich ein Molekül in der Einheitszelle befindet, besteht die asymmetrische Einheit aus einer halben Formeleinheit (Abb. 51). Das Zinnatom Sn2 liegt auf einem Inversionszentrum, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C_i gehört.

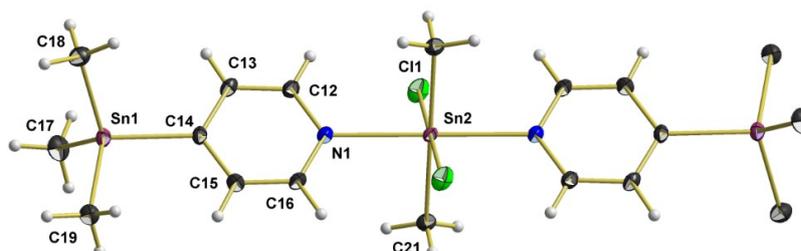
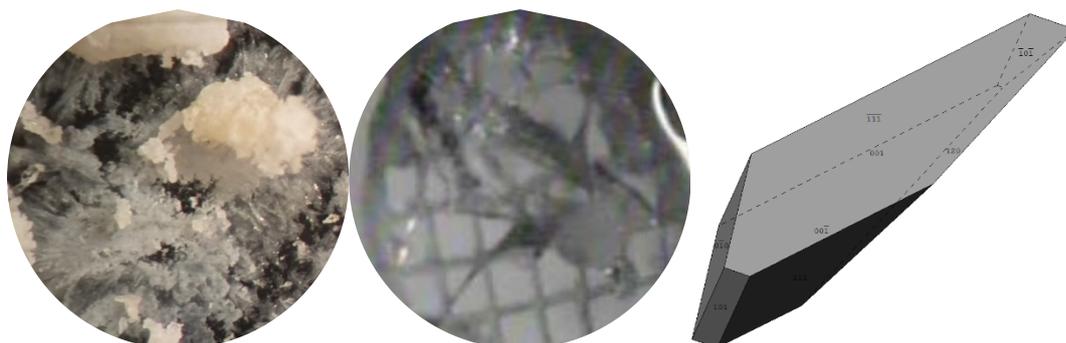


Abb. 51: Kugel-Stab-Modell der Komplexeinheit der Verbindung $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$ mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit.

Me₂SnBr₂ · 2 Me₃SnPy

Die Synthese von Dichloridodimethyl-bis-[4-(trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(IV), Me₂SnCl₂ · 2 Me₃SnPy, 3.2a, im präparativen Maßstab war erfolgreich.

| | |
|-------------------------------|---|
| Ausbeute: | 86.7 % d.Th. (s. Kap.0) |
| Ea. (gef./ber.) [%]: | C (27.53 / 27.21), H (4.03 / 4.31), N (3.31 / 3.53) |
| IR-Spektrum: | Abb. 230 |
| Raman-Spektrum: | Abb. 249Abb. 243 |
| ¹³ C-NMR-Spektrum: | Abb. 274 |
| ¹ H-NMR-Spektrum: | Abb. 275 |
| Kristallform: | farblose, transparente Nadeln |



Kristallographische Daten:

T = 100 K, triklin, $P\bar{1}$, (Nr. 2), a = 6.8356(3) Å, b = 7.2215(3) Å, c = 13.3951(5) Å, α = 84.840(2)°, β = 83.460(2)°, γ = 84.436(2)°, V = 651.74(5) Å³, Z = 1, Z' = 0.5, d_{calc} = 2.019 g/cm³

Kristallstruktur

μ(MoKα) = 5.922 mm⁻¹, 2θ_{max} = 56°, R_{coll} = 92742, R_{num} = 3147, R_{uniq} = 2931, R_{int} = 0.0333, R_σ = 0.0109, 122 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.110, R₁/wR₂ [|>σ(2I)] = 0.0154 / 0.0389, R₁/wR₂ [all data] = 0.0176 / 0.0399, Δe(peak/hole) = 0.584 / -0.915 eÅ³, HF037

Da die allgemeine Zähligkeit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ zwei beträgt und sich ein Molekül in der Einheitszelle befindet, besteht die asymmetrische Einheit aus einer halben Formeleinheit (Abb. 52). Das Zinnatom Sn2 liegt auf einem Inversionszentrum, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C_i gehört.

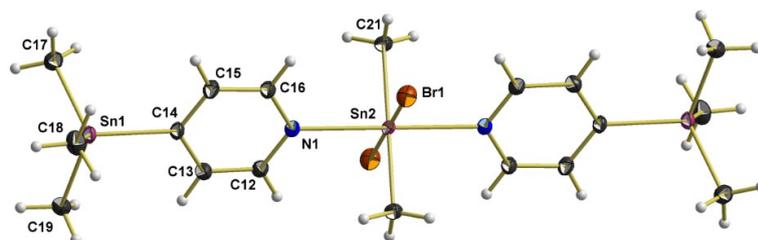


Abb. 52: Kugel-Stab-Modell der Komplexeinheit der Verbindung Me₂SnBr₂ · 2 Me₃SnPy mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit.

Strukturanalyse von 3.2a und 3.2b

Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit werden die Verbindungen des Kapitels 4.4 (3.2a und 3.2b) in diesem Kapitel gemeinsam analysiert.

Koordination an den Zinnatomen der Dimethylzinn(IV)-dihalogenid-Bausteine

Die Zinnatome auf den Inversionszentren sind jeweils oktaedrisch von je zwei Methylgruppen, zwei Halogenatomen und zwei Pyridin-Ringen des 1.1-Bausteins umgeben (Abb. 53). Aufgrund der C_i-Symmetrie mit Inversionszentrum im Sn2-Atom besitzt es die erste stereoisomere Anordnung (1), die die *trans*-Stellung aller Liganden beschreibt. Auch die beiden von *Aslanov et. al.* [75] beschriebenen Komplexe besitzen diese Anordnung und werden deshalb zum Vergleich herangezogen, wobei im Chlorid-Komplex eine in der Stellung der Methylreste begründeten C₂-Symmetrie besteht und im Bromid-Komplex die Position der Methylgruppen nicht bestimmt werden konnte. Aus diesem Grund ist der Bromid-Komplex auch nicht in der Abbildung abgebildet.

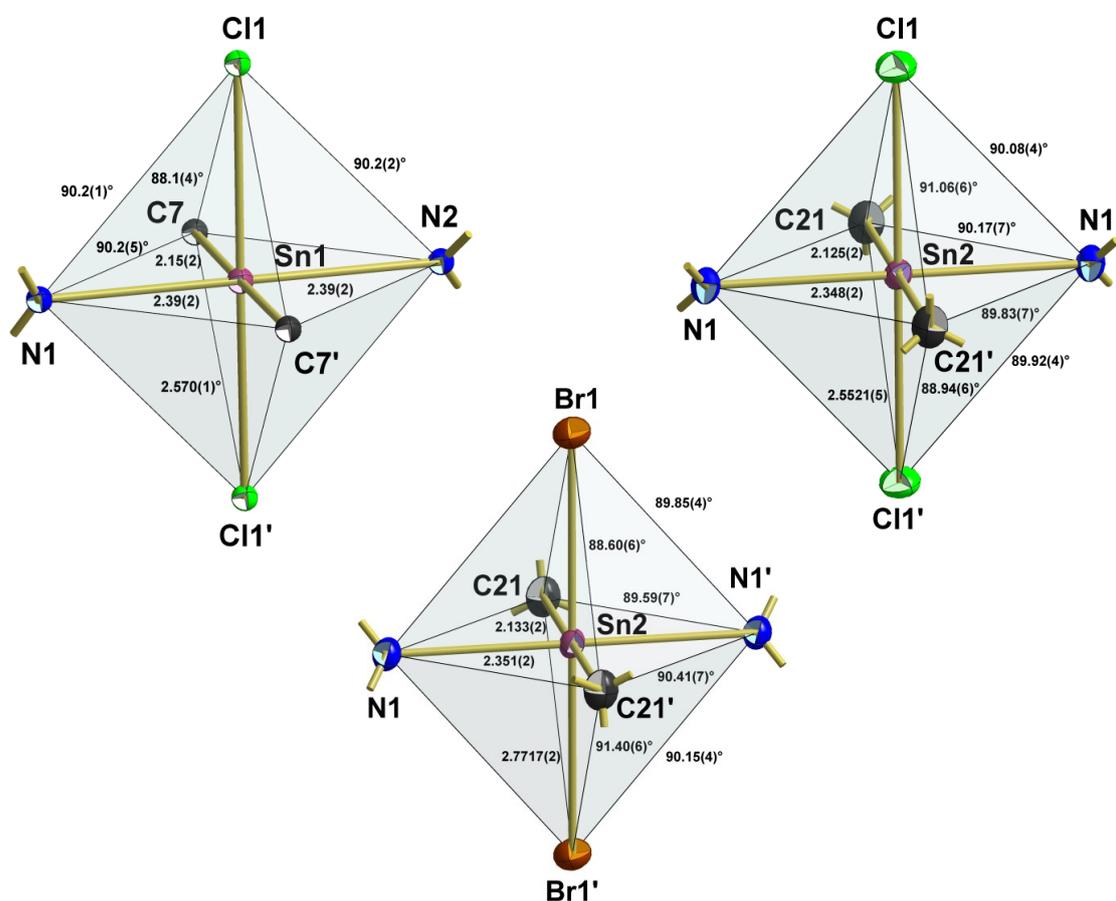


Abb. 53: Kugel-Stab-Modelle der Koordinationspolyeder am Zinnatom der Verbindung Me₂SnCl₂ · 2 Py (links) und an den Zinnatomen auf den Inversionszentren von 3.2a (rechts) und 3.2b (mittig) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Der Abstand vom Zinnatom zu den Methylgruppen beträgt 2.125(2) Å bzw. 2.133(2) Å. Diese Werte sind etwas kürzer als der Wert im Chlorid-Komplex [2.15(2) Å] und auch kürzer als die Summe der Kovalenzradien [2.15 Å]. Die Bindungslänge zwischen Zinnatom und den Stickstoffatomen beträgt 2.348(2) Å bzw. 2.351(2) Å. Sie sind somit eben-

falls etwas kürzer als der Wert des Chlorid-Komplexes von *Aslanov et. al.* mit 2.39(2) Å, stimmen aber mit dem des Bromid-Komplexes mit 2.34(3) Å überein. Der Zinn Halogen Abstand beträgt zum Chloratom 2.5521(5) Å, dieser Wert ist ebenfalls kürzer als der im vergleichbaren Chlorid-Komplex [2.570(1) Å], während der zum Bromatom mit 2.7717(2) Å etwas größer ist als im Bromid-Komplex [2.719(5) Å].

Die Winkel liegen, wie aufgrund der hohen Symmetrie zu erwarten, alle nahe der 90°. 3.2a weist eine Spannweite von 88.94(6)° bis 91.08(4)° auf und 3.2b eine von 88.60(6)° bis 91.40(6)°.

Koordination an den Zinnatomen der 1.1-Bausteine

Die Zinnatome der 1.1-Bausteine sind in beiden Verbindungen tetraedrisch von jeweils drei Methylgruppen sowie dem Pyridin-Ring umgeben (Abb. 54).

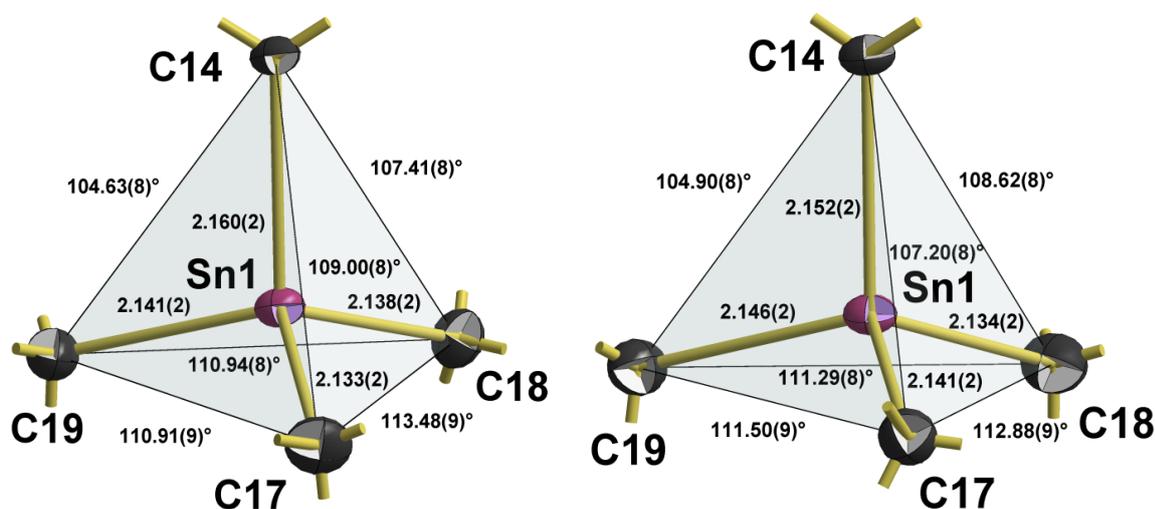


Abb. 54: Kugel-Stab-Modelle der Koordinationspolyeder an den Zinnatomen der 1.1-Bausteine von 3.2a (links) und 3.2b (rechts) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

In beiden Strukturen ähneln sich die Bandbreiten der Abstände der Zinnatome zu den Methylgruppen mit 2.133(2) Å bis 2.141(2) Å und 2.134(2) Å bis 2.146(2) Å. Für die beiden Verbindungen ergibt sich für diese Abstände ein Mittelwert von 2.139(4) Å. Diese Spannweiten und der Mittelwert entsprechen auch denen in 1.2 [2.138(6) Å], in 2.3b [2.145(6) Å] und denen in 3.1a-d [2.138(6) Å]. Sie gleichen zudem dem Wert im Tetramethylzinn [2.138(6) Å]. Etwas kürzer als die in 2.3b [2.170(6) Å] und 3.1a-d [2.166(2) Å] sind die Zinnatom Pyridin-Ring Abstände mit 2.160(2) Å und 2.152(2) Å. Sie ähneln damit aber den Werten in 1.2 für die Zinn PyNO-Ring Abstände.

Auch bei den Winkeln gibt es große Übereinstimmungen mit 1.2, 2.3b und denen in 3.1a-d. Die Winkel zwischen den Methylgruppen liegen in allen Fällen über den erwartbaren 109.5°, während die zu den Pyridin-Ringen darunter liegen, so dass auch hier sich beide die Tetraeder eher als gestauchte Tetraeder zu beschreiben sind.

Pyridin-Ringe

Auch bei den Werten für die Bindungslängen innerhalb der Pyridin-Ringe gibt es wie bei den Längen und Winkeln an den Zinnatomen große Ähnlichkeiten bei den beiden Verbindungen untereinander und zu den Verbindungen 3.1a-d sowie den Vergleichsstrukturen (s. Kap. 5.6). Der gemittelte Wert für die Bindungslänge vom *para*- zum *meta*-Kohlenstoffatom beträgt 1.393(6) Å, vom *meta*- zum *ortho*-Kohlenstoffatom beträgt er 1.386(2) Å und vom *ortho*-Kohlenstoffatom zum Stickstoffatom beträgt er 1.341(3) Å.

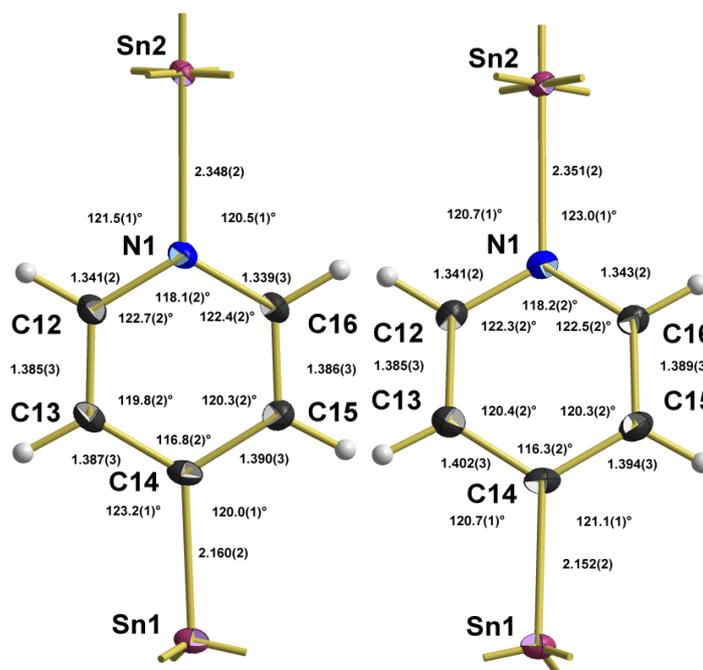


Abb. 55: Kugel-Stab-Modelle der Pyridin-Ringe der 1.1-Bausteine in 3.2a (links) und 3.2b (rechts) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Bei den Winkeln fällt auf, dass die Mittelwerte für die Winkel am *para*- und *ortho*-Kohlenstoff mit 116.3(2)° bzw. 122.5(2)° den Werten von 3.1a-d [115.8(2)° und 122.7(2)°] ähneln und somit wie diese etwas kleiner sind als die in den Vergleichsstrukturen [118.6(2)° bzw. 119.4(2)° und 123.7(4)°]. Dies gleichen ebenfalls wie in 3.1a-d die Winkel am *meta*-Kohlenstoff und am Stickstoffatom mit 120.2(2)° und 118.2(1)° aus.

Beide Ringe sind planar und weisen nur geringfügige Abweichungen der Atome aus ihrer Ringebene auf. Die Zinnatome weisen im Vergleich zu 3.1a-d nur eine schwache Auslenkung auf. Die Abweichung der Zinnatome sowie die jeweils größte Abweichung eines Atoms innerhalb des Ringes aus diesem können Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4: Angabe über die Auslenkung der Zinnatome der Verbindung 3.2a und 3.2b aus der Ebene der Pyridin-Ringe und Angabe über die größte Auslenkung eines Atoms innerhalb des Ringes aus der Ebene [Å].

| | Sn1 | Sn2 | Maximale Abweichung |
|-------------|----------|----------|-----------------------------|
| 3.2a | 0.030(1) | 0.045(1) | 0.004(1) C _{ortho} |
| 3.2b | 0.026(3) | 0.020(3) | 0.005(1) C _{meta} |

Stellung der Methylgruppen

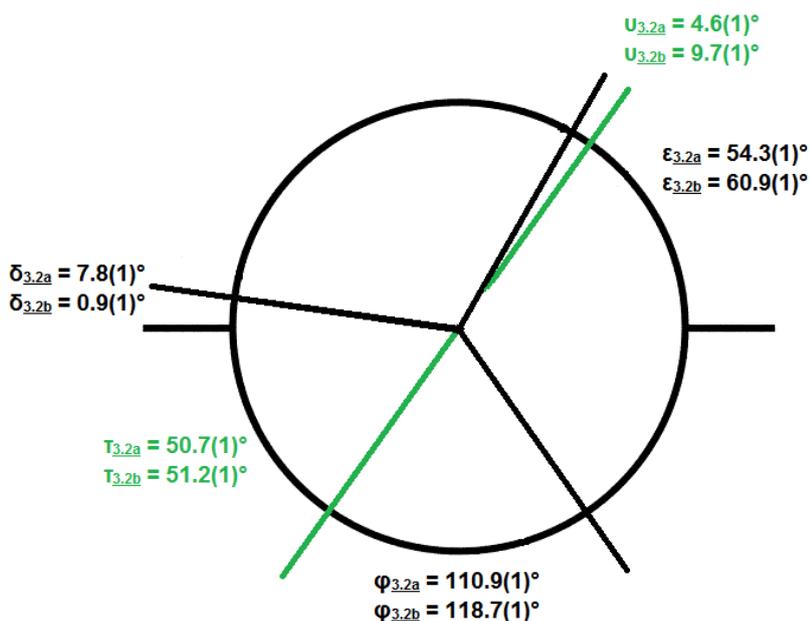


Abb. 56: Newman-Projektion mit Aufsicht auf die Zinn Pyridin-Zinn-Achse mit horizontaler Ausrichtung des Pyridin-Ringes, den Methylgruppen des 1.1-Bausteins (schwarz) und den Methylgruppen des Dimethylzinn(IV)-dihalogenid-Bausteins (grün) sowie die Angabe der Winkel zwischen den Methylgruppen und der Ebene des Ringes von 3.2a und 3.2b.

Beide Verbindungen besitzen hinsichtlich ihrer Methylgruppen die zweite Stellung (Abb. 56). Dabei fällt auf, dass der ekliptische Charakter in der Bromid-Verbindung deutlich ausgeprägter ist, da dort der Winkel δ zur ekliptisch stehenden Methylgruppe $0.9(1)^\circ$ beträgt, während er bei der Chlorid-Verbindung mit $7.8(1)^\circ$ größer ist. Eine Methylgruppe des 1.1-Bausteins steht ekliptisch zu den Methylgruppen des Dimethylzinn(IV)-dihalogenid-Bausteins in einem Winkel von $u = 4.6(1)^\circ$ bzw. $u = 9.7(1)^\circ$. Die Methylgruppen des Dimethylzinn(IV)-dihalogenid-Bausteins bilden mit der Ebene des Pyridin-Ringes einen Winkel von $\tau = 50.7(1)^\circ$ bzw. $\tau = 51.2(1)^\circ$.

Packung von 3.2a

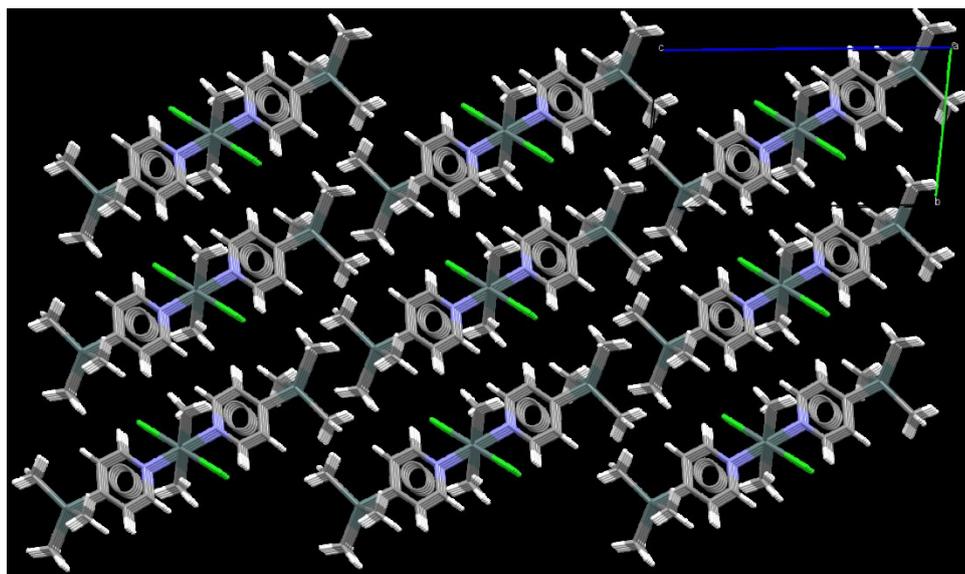


Abb. 57: Darstellung der Packung von 3.2a mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse.

Die Moleküle lagern sich entlang aller drei kristallografischen Achsen kongruent nebeneinander (Abb. 57). Entlang der a-Achse stapeln sich die aromatischen Systeme übereinander.

Packung 3.2b

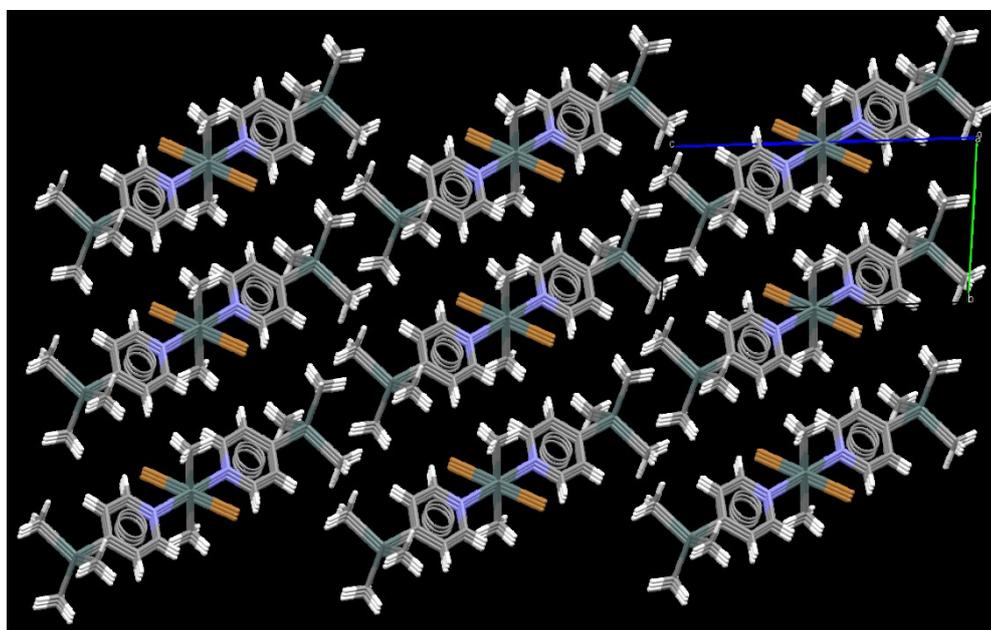


Abb. 58: Darstellung der Packung von 3.2b mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse.

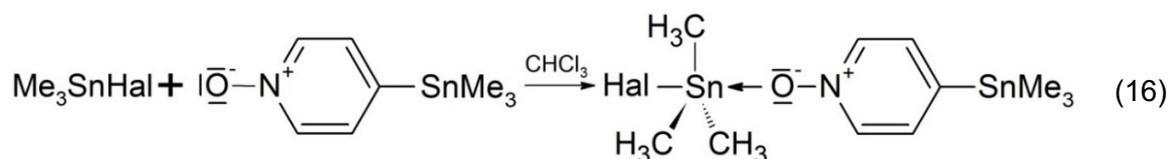
Die Packung von 3.2b entspricht der von 3.2a. Die Moleküle lagern sich entlang aller drei kristallografischen Achsen kongruent nebeneinander (Abb. 58). Entlang der a-Achse stapeln sich die aromatischen Systeme übereinander.

4.5 Me₃SnHal^{LS} + Me₃SnPyNO^{LB}

Bisher gibt es nur einen strukturell beschriebenen Komplex mit einem Trimethylzinn(IV)-halogenid und einem Pyridin-N-oxid-Derivat. Bei dem beschriebenen Komplex handelt es sich um den Komplex von Trimethylzinn(IV)-chlorid mit 2,6-Dimethylpyridin-N-oxid im stöchiometrischen Verhältnis von eins zu eins, welcher von *Rheingold et. al.* im Jahr 1984 bei Raumtemperatur mit einem R-Wert von 2.83 % bestimmt wurde [77].

Allgemeine Synthese

Alle Verbindungen in dieser Arbeit mit der Zusammensetzung Me₃SnHal · Me₃SnPyNO (Hal = Cl, Br) konnten auf die gleiche Art und Weise synthetisiert werden.



Die Trimethylzinn(IV)-halogenide wurden entsprechend Reaktionsgleichung (16) mit 1.2 im stöchiometrischen Verhältnis von eins zu eins in Chloroform gelöst. Nach Abdampfen des Lösungsmittels entstanden in allen Fällen messbare Kristalle. Beim Ansatz mit Trimethylzinn(IV)-chlorid, Me₃SnCl, entstand Chloridotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(IV), Me₃SnCl · Me₃SnPyNO, 4.1a. Als Produkt des Ansatzes mit Trimethylzinn(IV)-bromid, Me₃SnBr, entstand Bromidotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(IV), Me₃SnBr · Me₃SnPyNO, 4.1b.

Die Verbindung 4.1a entstand neben dem oben beschriebenen Syntheseweg bei der Synthese von 1.2. Ursache dafür ist wahrscheinlich das mit Me₃SnCl verunreinigte Ausgangsprodukt 1.1.

Me₃SnCl · Me₃SnPyNO

Die elementaranalytischen Ergebnisse von Chloridotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(IV), Me₃SnCl · Me₃SnPyNO, **4.1a**, lieferten kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten, weshalb auf spektroskopischen Untersuchungen verzichtet wurde.

Kristallform: farblose, transparente Plättchen.



Kristallographische Daten:

T = 100 K, triklin, $P\bar{1}$, (Nr. 2), a = 8.7677(4) Å, b = 8.9782(4) Å, c = 10.7402(5) Å, α = 89.448(2)°, β = 83.373(2)°, γ = 82.148(2)°, V = 830.96(7) Å³, Z = 2, Z' = 1, d_{calc} = 1.827 g/cm³

Kristallstruktur

μ(MoK_α) = 3.151 mm⁻¹, 2θ_{max} = 56°, R_{coll} = 80541, R_{num} = 4015, R_{uniq} = 3674, R_{int} = 0.0412, R_σ = 0.0143, 154 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.246, R₁/wR₂ [|>σ(2I)|] = 0.0210 / 0.0432, R₁/wR₂ [all data] = 0.0241 / 0.0441, Δe(peak/hole) = 0.500 / -0.798 eÅ³, HR2190

Da die allgemeine Zähligkeit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ zwei beträgt und sich zwei Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 59). Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C₁ gehört.

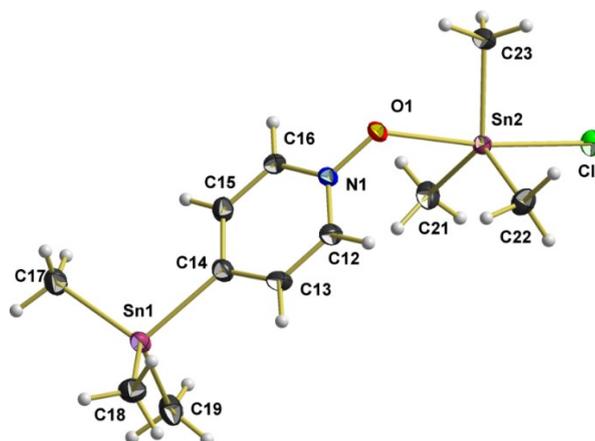
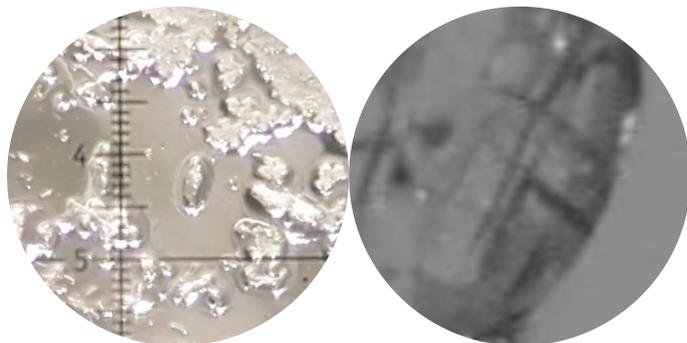


Abb. 59: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung Me₃SnCl · Me₃SnPyNO.

Me₃SnBr · Me₃SnPyNO

Die elementaranalytischen Ergebnisse von Bromidotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(IV), Me₃SnBr · Me₃SnPyNO, 4.1b, lieferten kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten, weshalb auf spektroskopischen Untersuchungen verzichtet wurde.

Kristallform: farblose, transparente Plättchen.



Kristallographische Daten:

T = 100 K, triklin, $P\bar{1}$, (Nr. 2), a = 8.8904(4) Å, b = 9.0394(4) Å, c = 10.7179(5) Å, α = 88.562(2)°, β = 84.418(2)°, γ = 81.362(2)°, V = 847.48(7) Å³, Z = 2, Z' = 1, d_{calc} = 1.966 g/cm³

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.289 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 53762$, $R_{\text{num}} = 4093$, $R_{\text{uniq}} = 3528$, $R_{\text{int}} = 0.0461$, $R_{\sigma} = 0.0201$, 154 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.088, $R_1/wR_2 [I > \sigma(2I)] = 0.0364 / 0.0870$, $R_1/wR_2 [\text{all data}] = 0.0451 / 0.0939$, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 1.907 / -1.419 \text{ e}\text{\AA}^3$, HF032

Da die allgemeine Zähligkeit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ zwei beträgt und sich zwei Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 60). Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C₁ gehört.

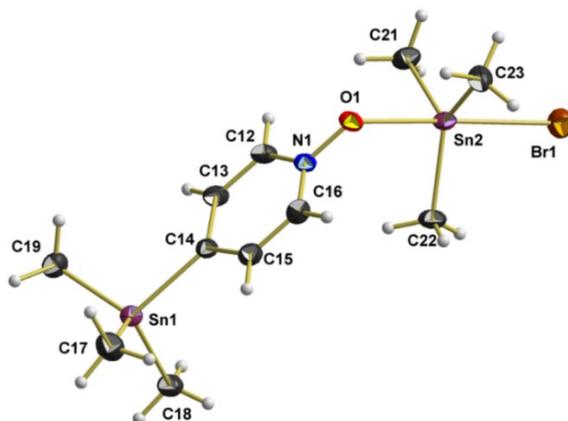


Abb. 60: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung Me₃SnBr · Me₃SnPyNO.

Strukturanalyse von 4.1a und 4.1b

Aufgrund ihres isostrukturellen Aufbaus erfolgt in diesem Kapitel eine gemeinsame Strukturanalyse der Verbindungen des Kapitels 4.5 (4.1a und 4.1b).

Koordination an den Zinnatomen der Trimethylzinn(IV)-halogenid-Bausteine

Die Zinnatome der Trimethylzinn(IV)-halogenide sind trigonal-bipyramidal von den drei Methylgruppen in äquatorialer und dem Halogenatom sowie dem Sauerstoffatom der Lewis-Base in axialer Position umgeben (Abb. 61). Dies entspricht der ersten möglichen stereoisomeren Anordnung (1).

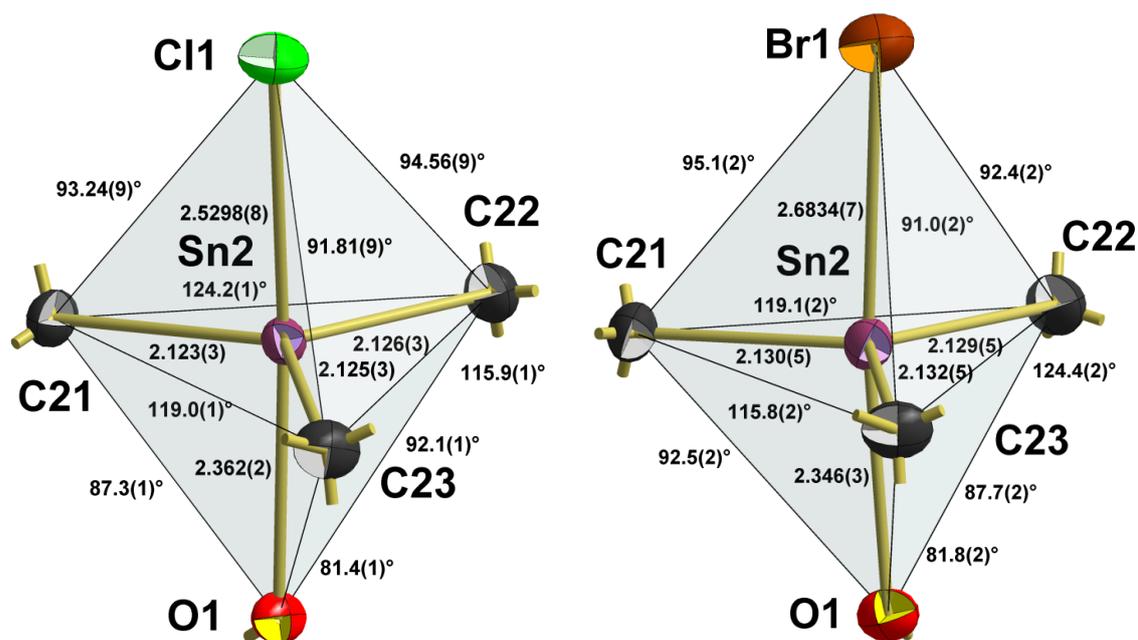


Abb. 61: Kugel-Stab-Modelle der Koordinationspolyeder an den Zinnatomen der Trimethylzinn(IV)-halogenid-Bausteine von 4.1a (links) und 4.1b (rechts) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Die Abstände zwischen dem Zinnatom und den Kohlenstoffatomen ähneln sich sehr und weisen mit 2.123(3) Å bis 2.126(3) Å bzw. 2.129(5) Å bis 2.132(5) Å in beiden Verbindungen eine geringe Spannweite auf. Sie liegen damit etwas unterhalb der Summe der Kovalenzradien (2.15 Å). Sie entsprechen aber den Abständen zwischen den Zinnatomen und den Methylgruppen in den Verbindungen 3.1a-d [2.115(5) Å - 2.132(3) Å]. Der Abstand vom Zinnatom zum Sauerstoffatom der Lewis-Base ist in 4.1a mit 2.362(2) Å etwas länger als in 4.1 mit 2.346(3) Å. Die Entfernung vom Zinnatom zum jeweiligen Halogenatom beträgt 2.5298(8) Å bzw. 2.6834(7) Å und ist somit etwas kleiner als die Werte in den entsprechenden Pyridin-Verbindungen 3.1a und 3.1b mit 2.586(1) Å und 2.7204(7) Å.

Die Winkel innerhalb der äquatorialen Ebene weisen in der ersten Verbindung eine Spannweite von 115.9(1)° bis 124.2(1)° und in der zweiten eine von 115.8(2)° bis 124.4(2)° auf. Die Winkel zu den Halogenatomen sind in allen Fällen größer als die erwarteten 90°. Daraus folgt, dass die zu den Sauerstoffatomen im Schnitt unter 90° beitragen. Dies zeigt, dass die Zinnatome aus der äquatorialen Ebene in Richtung der Ha-

logenatome herausragen und zwar mit 0.118(2) Å bzw. 0.104(3) Å. Alle diese Beobachtungen decken sich mit den Beobachtungen in den Verbindungen 3.1a-d. Die Winkel zwischen dem Sauerstoff- und dem entsprechenden Halogenatom betragen 172.03(5)° bzw. 171.24(9)°.

Koordination an den Zinnatomen der 1.2-Bausteine

Die Zinnatome der 1.2-Bausteine sind in beiden Verbindungen tetraedrisch von jeweils drei Methylgruppen sowie dem PyNO-Ring umgeben (Abb. 62).

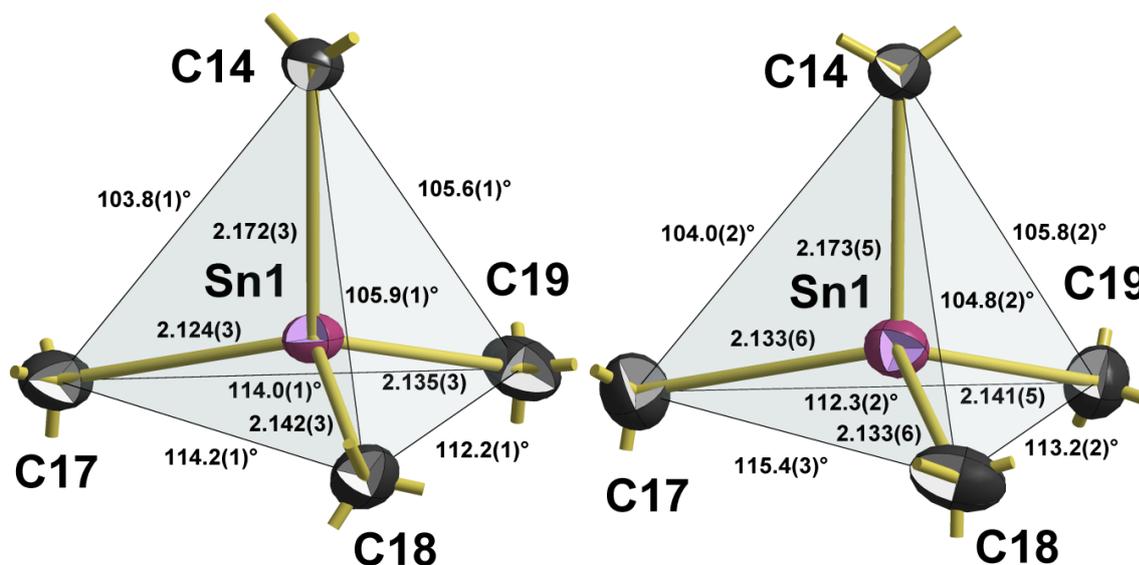


Abb. 62: Kugel-Stab-Modelle der Koordinationspolyeder an den Zinnatomen der 1.2-Bausteine von 4.1a (links) und 4.1b (rechts) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

In beiden Strukturen ähneln sich die Bandbreiten der Abstände der Zinnatome zu den Methylgruppen mit 2.124(3) Å bis 2.142(3) Å und 2.133(6) Å bis 2.141(5) Å. Für die beiden Verbindungen ergibt sich für diese Abstände ein Mittelwert von 2.135(6) Å. Diese Spannbreiten und der Mittelwert entsprechen auch denen in 1.2 [2.138(6) Å], in 2.3b [2.145(6) Å], in 3.1a-d [2.138(6) Å] und denen in 3.2a-b [2.139(4) Å]. Sie gleichen zudem dem Wert im Tetramethylzinn [2.138(6) Å]. Die Abstände von den Zinnatomen zu den PyNO-Ringen sind mit 2.172(3) Å und 2.173(5) Å etwas länger als die Abstände von den Zinnatomen zu den Pyridin-Ringen in 3.1a-d [2.166(2) Å] und deutlich länger als die in 1.2 [2.149(5) Å] und 3.2a-b [2.156(4) Å], ähneln aber denen in 2.3b [2.170(6) Å].

Auch bei den Winkeln gibt es große Übereinstimmungen mit denen in 1.2, in 2.3b, in 3.1a-d und denen in 3.2a-b. Die Winkel zwischen den Methylgruppen liegen in allen Fällen über den erwartbaren 109.5°, während die zu den PyNO-Ringen darunter liegen, so dass auch hier beide Tetraeder eher als gestauchte Tetraeder zu beschreiben sind.

Pyridin-N-oxid-Ringe

Die Abstände zwischen den *para*- und *meta*- sowie die zwischen den *meta*- und *ortho*-Kohlenstoffatomen entsprechen mit im Mittel 1.401(5) Å bzw. 1.377(3) Å den Werten in den Vergleichsstrukturen (s. Kap. 5.7) bzw. in 1.2 [1.397(2) Å und 1.368(1) Å]. Während die Werte zwischen den *ortho*-Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom mit im Mittel 1.349(5) Å etwas kürzer sind als im unsubstituierten PyNO [1.362(1) Å bzw. 1.367(2) Å], sind die Werte zwischen den Stickstoff- und den Sauerstoffatomen mit 1.335(3) Å und 1.334(5) Å etwas länger [1.308(2) Å - 1.322(2) Å] und deutlich länger als in 1.2 [1.307(2) Å und 1.312(2) Å].

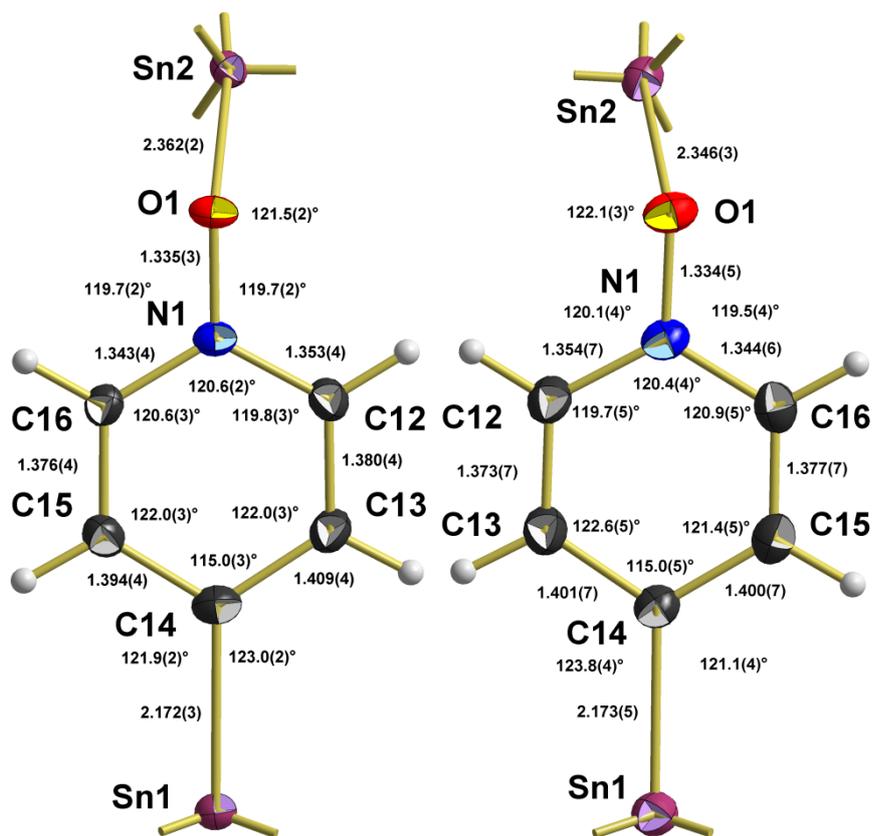


Abb. 63: Kugel-Stab-Modelle der Pyridin-N-oxid-Ringe der 1.2-Bausteine in 4.1a (links) und 4.1b (rechts) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Die endocyclischen Winkel an den *para*-Kohlenstoffatomen sind mit 115.0(1)° etwas kleiner als die in den Vergleichsstrukturen [116.7(4)° - 118.1(1)°], ähneln aber denen in 1.2 [115.7(2)° und 115.5(2)°]. Wohingegen die Winkel an den *meta*-Kohlenstoffen mit 122.0(4)° etwas größer sind als in den Vergleichsstrukturen [120.4(1)° - 121.3(4)°], aber auch wieder denen in 1.2 [121.6(2)° - 122.0(2)°] ähneln. Die Winkel an den *ortho*-Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom liegen nahe der 120°, was identisch mit den Winkeln in den vergleichbaren Strukturen ist. Mit 120.6(2)° und 120.4(4)° liegen die Winkel am Stickstoff minimal über 120°, während sie in 1.2 [119.6(2)°] und den Vergleichsstrukturen [119.4(1)° - 120.0(4)°] etwas unter 120° liegen. Die Winkel an den Sauerstoffatomen betragen 121.5(2)° und 122.1(3)°.

Die Auslenkung der Atome aus der Ebene der PyNO-Ringe ist in allen Fällen sehr gering. Am meisten weicht jeweils das Stickstoffatom mit 0.008(2) Å bzw. 0.007(3) Å ab. Die Zinnatome liegen mit einer Abweichung von 0.005(4) Å und 0.005(7) Å innerhalb der Ebene. Während das Sauerstoffatom in 4.1a mit 0.008(4) Å fast genau in der Ebene liegt, weicht das Sauerstoffatom in 4.1b mit 0.028(6) Å etwas mehr ab.

Tabelle 5: Angabe über die Auslenkung der Zinnatome und der Sauerstoffatome aus der Ebene der Pyridin-N-oxid-Ringe der 1.2-Bausteine in 4.1a und 4.1b und Angabe über die größte Auslenkung eines Atoms innerhalb des Ringes aus der Ebene [Å].

| | Sn | O | Maximale Abweichung |
|-------------|----------|----------|---------------------|
| <u>4.1a</u> | 0.005(4) | 0.008(4) | 0.008(2) N |
| <u>4.2b</u> | 0.005(7) | 0.028(6) | 0.007(3) N |

Stellung der Methylgruppen

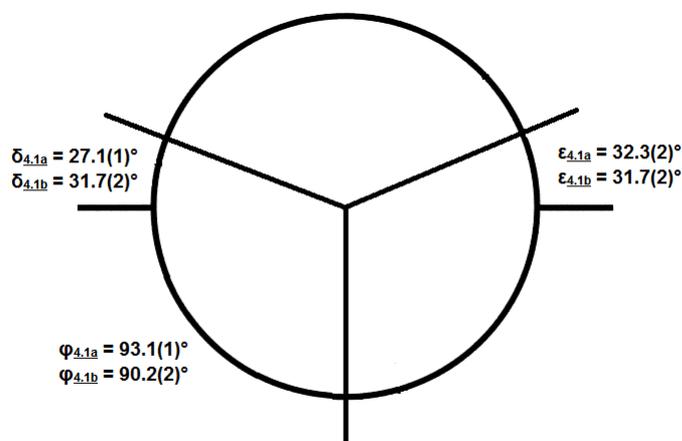


Abb. 64: Newman-Projektion mit Aufsicht auf die Zinn-Pyridin-N-oxid-Achse von 4.1a und 4.1b mit horizontaler Ausrichtung des Pyridinium-Ringes und Angabe der Winkel zwischen den Methylgruppen und der Ebene des Ringes.

In beiden Verbindungen nehmen die Methylgruppen die erste Stellung ein (Abb. 64). Der Winkel ϕ beträgt dabei $93.1(1)^\circ$ bzw. $90.2(2)^\circ$.

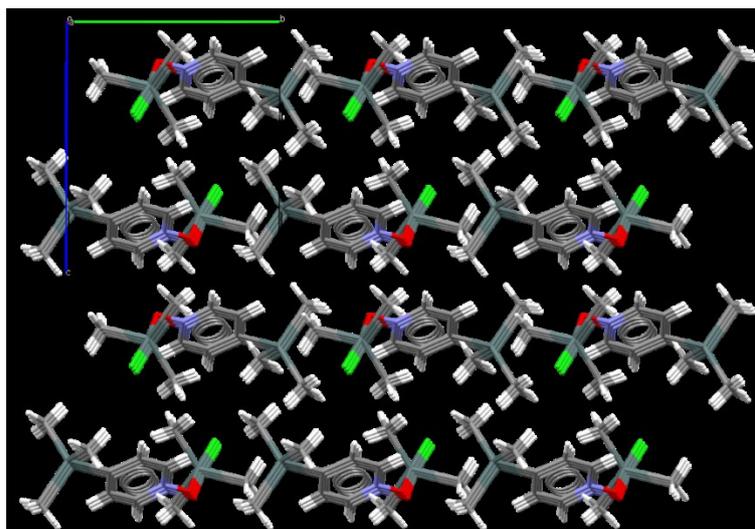
Packung von 4.1a

Abb. 65: Darstellung der Packung von 4.1a mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse.

In Richtung der a-Achse stapeln sich die Moleküle kongruent übereinander (Abb. 65), so dass die aromatischen Systeme sich übereinander lagern. Entlang der b-Achse lagern sich die Moleküle kongruent nebeneinander. Entlang der c-Achse bilden sich Schichten von Molekülen, von denen erst jede zweite kongruent ist.

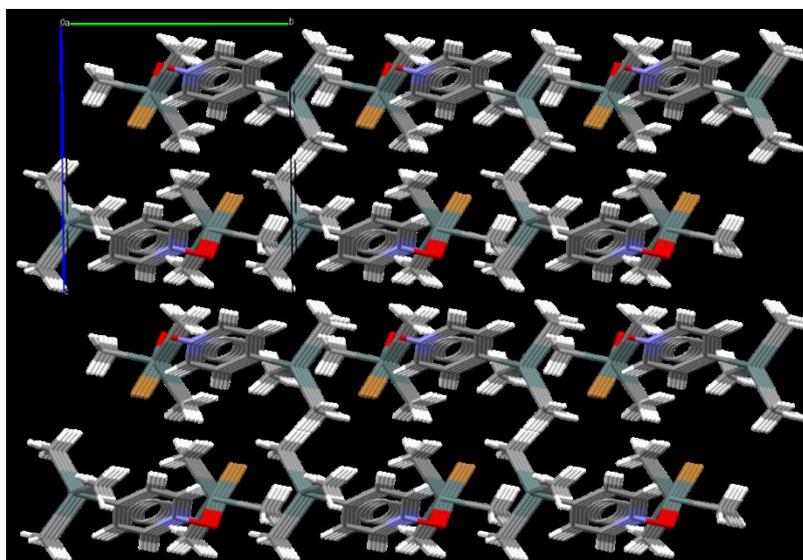
Packung von 4.1b

Abb. 66: Darstellung der Packung von 4.1b mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse.

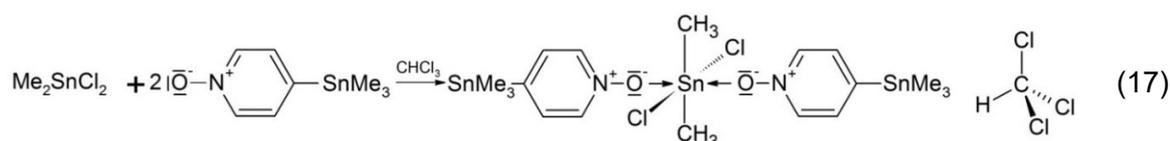
Die Packung von 4.1b entspricht der von 4.1a. In Richtung der a-Achse stapeln sich die Moleküle kongruent übereinander (Abb. 65), so dass die aromatischen Systeme sich übereinander lagern. Entlang der b-Achse lagern sich die Moleküle kongruent nebeneinander. Entlang der c-Achse bilden sich Schichten von Molekülen, von denen erst jede zweite kongruent ist.

4.6 $\text{Me}_2\text{SnHal}_2^{\text{LS}} + \text{Me}_3\text{SnPyNO}^{\text{LB}}$

Bisher gibt es nur zwei strukturell beschriebene Komplexe mit einem Dimethylzinn(IV)-dihalogenid und Pyridin-N-oxid-Derivaten. Der erste beschriebene Komplex ist der Komplex von Dimethylzinn(IV)-dichlorid mit dem unsubstituierten Pyridin-N-oxid im stöchiometrischen Verhältnis von eins zu zwei, welcher von *Blom et. al.* im Jahr 1969 bei Raumtemperatur mit einem R-Wert von 9.20 % bestimmt wurde [78]. Aufgrund des sehr hohen R-Werts besitzt diese Messung nur wenig Aussagekraft und kann lediglich als Informations-Struktur angesehen und nicht zum Vergleich herangezogen werden. Bei dem anderen handelt es sich um einen Komplex mit dem für Diorganozinn(IV)-dihalogeniden ungewöhnlichen stöchiometrischen Verhältnis von eins zu eins. Als Pyridin-N-oxid-Derivat fungiert 2,6-Dimethylpyridin-N-oxid und als Lewis-Base Dimethylzinn(IV)-dichlorid. Der Komplex wurde 1982 von *Ng et. al.* bei 138 K mit einem R-Wert von 3.64 % bestimmt [79].

$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO} \text{ \& } \text{CHCl}_3$

Synthese



Dimethylzinn(IV)-dichlorid wurde Reaktionsgleichung (17) mit 1.2 im stöchiometrischen Verhältnis von eins zu zwei in Chloroform gelöst. Beim Verdampfen des Chloroforms bildeten sich farblose, prismatische Plättchen. Diese Plättchen konnten als Dichloridodimethyl-bis-[4-(trimethyl-stannylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(IV)-trichlormethansolvat, $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO} \text{ \& } \text{CHCl}_3$, 4.2as, charakterisiert werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 276) lässt eine Verunreinigung mit 1.2 erkennen. Aufreinigungsversuche wurden nicht unternommen und auf die Aufnahme weiterer Spektren und die elementaranalytische Untersuchung wurde verzichtet

Kristallform: längliche, farblose, transparente Plättchen.



Kristallographische Daten:

T = 100 K, triklin, $P\bar{1}$, (Nr. 2), $a = 10.2107(5) \text{ \AA}$, $b = 13.0948(7) \text{ \AA}$, $c = 13.3574(7) \text{ \AA}$,
 $\alpha = 113.650(2)^\circ$, $\beta = 106.014(2)^\circ$, $\gamma = 96.939(2)^\circ$, $V = 1517.18(14) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $Z' = 1$,
 $d_{\text{calc}} = 1.871 \text{ g/cm}^3$

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.908 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 155480$, $R_{\text{num}} = 7314$, $R_{\text{uniq}} = 6700$, $R_{\text{int}} = 0.0439$, $R_{\sigma} = 0.0151$, 294 Parameter, 0 Restriktoren, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.028, $R_1/wR_2 [I > \sigma(2I)] = 0.0161 / 0.0346$, $R_1/wR_2 [\text{all data}] = 0.0191 / 0.0356$, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 0.572 / -0.579 \text{ e}\text{\AA}^3$, HF2020_6

Da die allgemeine Zähligkeit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ zwei beträgt und zwei Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 67). Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C_1 gehört. Dabei liegt in der asymmetrischen Einheit ein Komplexmolekül $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO}$ und ein Lösungsmittelmolekül in Form eines Chloroform-Moleküls vor.

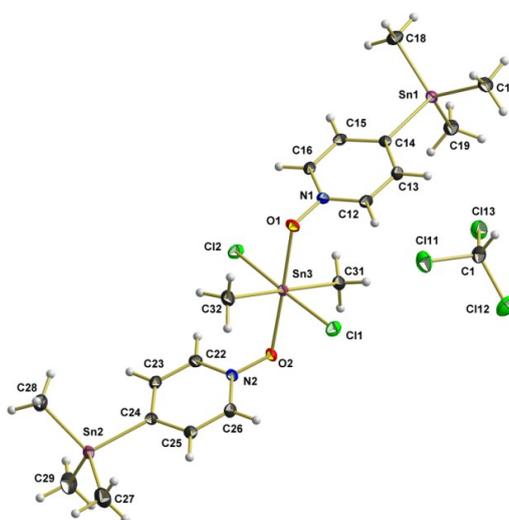


Abb. 67: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung Dichloridodimethyl-bis-[4-(trimethylstannylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(IV)-trichlormethansolvat, $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO} \cdot \text{CHCl}_3$, 4.2as.

Koordination am Zinnatom des Dimethylzinn(IV)-dihalogenid-Bausteins

Das zentrale Zinnatom bzw. das Zinnatom des Dimethylzinn(IV)-dihalogenid-Bausteins ist verzerrt oktaedrisch von zwei Methylgruppen, zwei Chloratomen und zwei Pyridin-Oxid-Resten zweier 1.1.-Bausteine umgeben, welche jeweils immer in *trans*-Stellung zueinander stehen (Abb. 68). Dies entspricht der ersten stereoisomeren Anordnung (1).

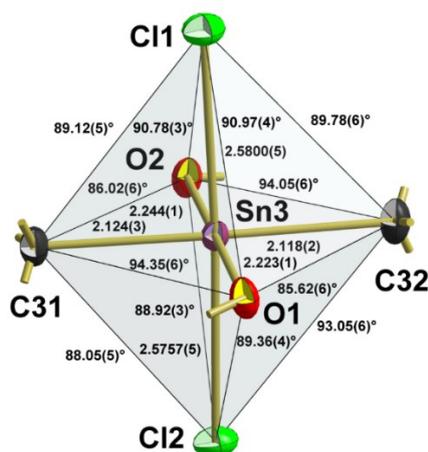


Abb. 68: Kugel-Stab-Modell des Koordinationspolyeders am Zinnatom des Dimethylzinn(IV)-dihalogenid-Bausteins von 4.2as mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Der Abstand vom Zinnatom zu den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen entspricht im Mittel 2.121(3) Å, dies ist minimal kürzer als die Abstände in 3.2a und 3.2b [2.125(2) Å und 2.133(2) Å], wohingegen die Bindungslängen zwischen dem Zinnatom und den Chloratomen mit im Mittel 2.578(2) Å etwas größer als in 3.2a [2.5521(5) Å] sind. Die Entfernung zu den Sauerstoffatomen beträgt im Mittel 2.23(1) Å, das ist deutlich kürzer als in 4.1a und 4.1b [2.362(2) Å und 2.346(3) Å]. Dieser Umstand ist aber auf die axiale Position der PyNO-Reste in 4.1a und 4.1b zurückzuführen, welche laut VSEPR-Konzept zu einer größeren Bindungslänge führt [28].

Die Winkel am Zinnatom weisen eine Spannbreite von 85.62(6)° bis 94.35(6)° auf. Der Winkel für die *trans*-ständigen Kohlenstoffatome beträgt 178.90(8)°, für die Sauerstoffatome 178.22(5)° und für die Chloratome 177.17(2)°. Alle diese Winkel liegen nahe den Werten für einen idealen Oktaeder.

Koordination an den Zinnatomen der 1.2-Bausteine

Die Zinnatome der 1.2-Bausteine sind in beiden Bausteinen tetraedrisch von jeweils drei Methylgruppen sowie dem PyNO-Ring tetraedrisch umgeben (Abb. 69).

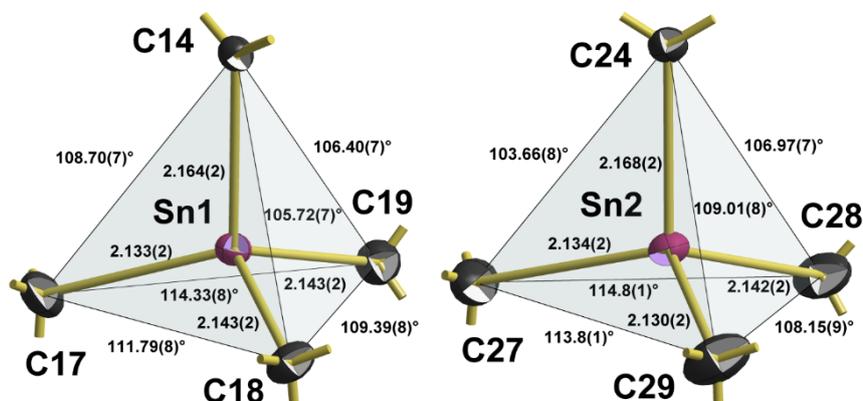


Abb. 69: Kugel-Stab-Modelle der Koordinationspolyeder an den Zinnatomen der 1.2-Bausteine von 4.2as mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

In beiden Bausteinen ähneln sich die Bandbreiten der Abstände der Zinnatome zu den Methylgruppen mit 2.133(2) Å bis 2.143(2) Å und 2.130(2) Å bis 2.142(2) Å. Für beide Bausteine ergibt sich für diese Abstände ein Mittelwert von 2.138(5) Å. Diese Spannbreiten und der Mittelwert entsprechen auch denen in 1.2 [2.138(6) Å], in 2.3b [2.145(6) Å], in 3.1a-d [2.138(6) Å], in 3.2a-b [2.139(4) Å] und denen in 4.1a-b [2.135(6) Å]. Sie gleichen zudem dem Wert im Tetramethylzinn [2.138(6) Å]. Die Abstände von den Zinnatomen zu den PyNO-Ringen stimmen mit 2.164(2) Å und 2.168(2) Å mit den Abständen zwischen den Zinnatomen und den Pyridin-Ringen in 3.1a-d [2.166(2) Å] überein und sind somit länger als die vergleichbaren Längen in 1.2 [2.149(5) Å] und 3.2a-b [2.156(4) Å], aber kürzer als die in 2.3b [2.170(6) Å] und 4.1a-b [2.173(1) Å].

Auch bei den Winkeln gibt es große Übereinstimmungen mit denen in 1.2, 2.3b, 3.1a-d, 3.2a-b und denen in 4.1a-b. Die Winkel zwischen den Methylgruppen liegen mit Ausnahme des Winkels zwischen C28 und C29 in allen Fällen über den erwartbaren 109.5°, während die zu den Pyridin-Ringen alle darunter liegen, so dass auch hier beide Tetraeder eher als gestauchte Tetraeder zu beschreiben sind.

Pyridin-N-oxid-Ringe

Die Abstände zwischen den *para*- und *meta*- sowie die zwischen den *meta*- und *ortho*-Kohlenstoffatomen entsprechen mit im Mittel 1.397(3) Å bzw. 1.379(1) Å den Werten in den Vergleichsstrukturen (s. Kap. 5.7) bzw. in 1.2 [1.397(2) Å und 1.368(1) Å] und 4.1a-b [1.401(5) Å und 1.377(3) Å]. Die Werte zwischen den *ortho*-Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom betragen im Mittel 1.348(3) Å und gleichen somit denen in 4.1a-b [1.349(5) Å], sind aber etwas kürzer als in den unkoordinierten PyNO-Derivaten [1.362(1) Å bzw. 1.367(2) Å]. Der Abstand der Stickstoffatome zu den Sauerstoffatomen ist mit 1.347(2) Å bzw. 1.346(2) Å in beiden Verbindungen etwas länger als in 4.1a-b [1.335(3) Å und 1.334(5) Å] und deutlich länger als in 1.2 [1.307(2) Å und 1.312(2) Å] und den unkoordinierten PyNO-Derivaten [1.308(2) Å - 1.324(2) Å].

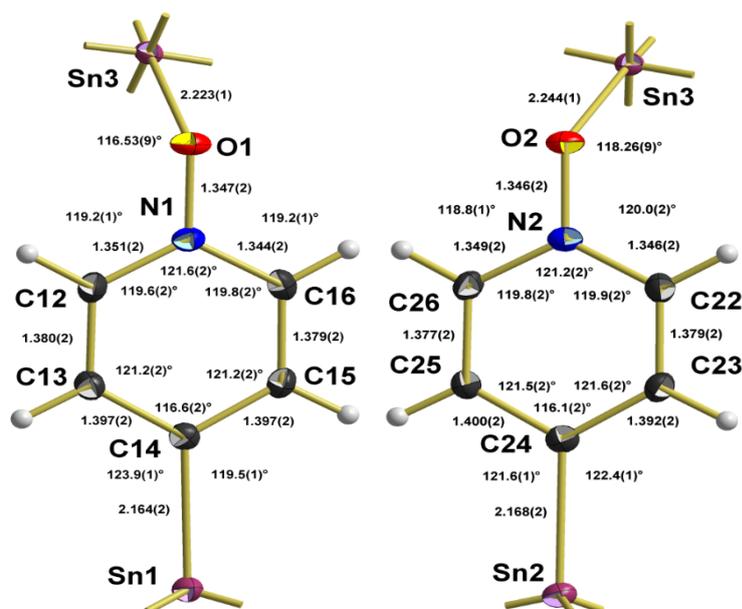


Abb. 70: Kugel-Stab-Modelle der Pyridin-N-oxid-Ringe der 1.2-Bausteine in 4.2as mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Die endocyclischen Winkel an den *para*-Kohlenstoffatomen liegen im Mittel mit $116.4(2)^\circ$ zwischen den kleineren Winkeln in 1.2 [$115.7(2)^\circ$ und $115.5(2)^\circ$] und 4.1a-b [$115.0(3)^\circ$ und $115.0(5)^\circ$] und den größeren in den unkoordinierten PyNO-Derivaten [$116.7(4)^\circ$ - $118.1(1)^\circ$]. Wohingegen die Winkel an den *meta*-Kohlenstoffen mit $121.4(2)^\circ$ etwas größer sind als im unsubstituierten PyNO [$120.4(1)^\circ$ und $120.8(1)^\circ$], aber in etwa gleich groß wie in 1.2 [$121.8(2)^\circ$] und 4.1a-b [$122.0(4)^\circ$]. Die Winkel an den *ortho*-Kohlenstoffatomen liegen nahe der 120° , was identisch mit den Winkeln in den vergleichbaren Strukturen ist. Einen deutlichen Unterschied gibt es am Stickstoffatom. Während der endocyclische Winkel am Stickstoffatom in den unkoordinierten Verbindungen knapp unter [$119.4(1)^\circ$ - $120.0(4)^\circ$] und in 4.1a-b [$120.4(4)^\circ$ und $120.6(2)^\circ$] knapp über 120° groß ist, liegt er hier mit $121.6(2)^\circ$ und $121.2(2)^\circ$ über 120° . Die Winkel an den Sauerstoffatomen betragen $116.53(9)^\circ$ und $118.26(9)^\circ$. Sie liegen damit unter den Werten in 4.1a-b mit $121.5(2)^\circ$ und $122.1(3)^\circ$. Dies zeigt, dass die 1.2-Bausteine im Vergleich zu denen in 4.1a-b weiter abgeknickt sind.

Die Auslenkung der Atome aus der Ebene der PyNO-Ringe ist in beiden Ringen sehr gering. Am meisten weicht in beiden Fällen ein *meta*-Kohlenstoffatom mit $0.005(1) \text{ \AA}$ ab. Das Zinnatom weicht mit $0.051(3) \text{ \AA}$ und $0.031(1) \text{ \AA}$ von der Ebene ab. Während die Sauerstoffatome mit $0.012(2) \text{ \AA}$ und $0.011(2) \text{ \AA}$ etwas mehr in der Ringebene liegen.

Tabelle 6: Angabe über die Auslenkung der Zinnatome und der Sauerstoffatome aus der Ebene der Pyridin-N-oxid-Ringe der beiden 1.2-Bausteine in 4.2as und Angabe über die größte Auslenkung eines Atoms innerhalb des Ringes aus der Ebene [Å].

| | Sn | O | Maximale Abweichung |
|------------------------------|----------|----------|---------------------|
| Erster <u>1.2</u> -Baustein | 0.051(3) | 0.012(2) | 0.005(1) C_{meta} |
| Zweiter <u>1.2</u> -Baustein | 0.031(1) | 0.011(2) | 0.005(1) C_{meta} |

Stellung der Methylgruppen

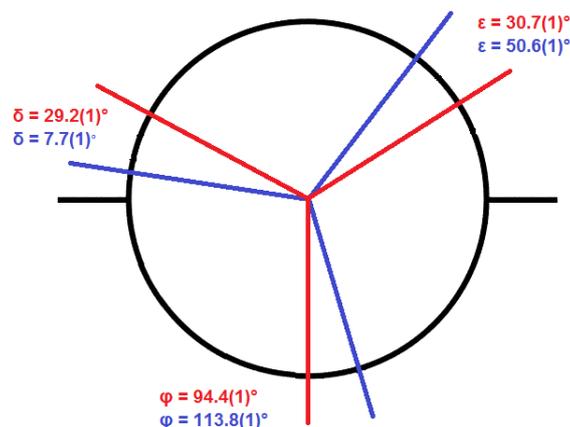


Abb. 71: Newman-Projektion mit Aufsicht auf die Zinn-Pyridin-N-oxid-Achse von 4.2as mit horizontaler Ausrichtung des Pyridin-Ringes, den Methylgruppen des ersten 1.2-Bausteins (rot) und den Methylgruppen des zweiten (blau) sowie die Angabe der Winkel zwischen den Methylgruppen und der Ebene des Ringes.

Während die Methylgruppen des ersten 1.2-Bausteins die erste Stellung besitzen, besitzen die Methylgruppen des zweiten Bausteins die zweite Stellung (Abb. 71).

Packung

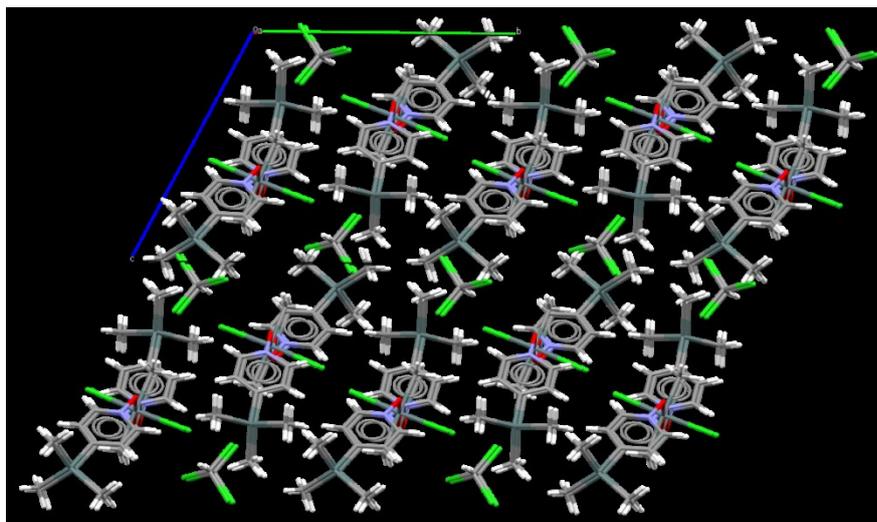


Abb. 72: Darstellung der Packung von 4.2as mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse.

In Richtung der a-Achse stapeln sich die Moleküle kongruent übereinander (Abb. 72), so dass die aromatischen Systeme sich übereinander lagern. Entlang der c-Achse lagern sich die Moleküle kongruent nebeneinander. Zwischen ihnen liegen die Chloroform-Moleküle. Entlang der b-Achse bilden sich Schichten von Molekülen, von denen erst jede zweite kongruent ist.

4.7 Zinn(II)-halogenide als Lewis-Säuren

Genau wie die Organozinn(IV)-halogenide können auch Zinn(II)-halogenide, SnHal_2 (Hal = F, Cl, Br, I) sowie Zinn(II)-pseudohalogenide, SnPs_2 (Ps = NCS) aufgrund ihres Elektronenmangels als Lewis-Säuren fungieren. Sie bilden dabei mit typischen Lewis-Basen mit unterschiedlichen Donoratomen wie zum Beispiel dem Stickstoffatom im *tert*-Butylamin ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{}^t\text{BuNH}_2$) [80], dem Phosphoratom im Triphenylphosphin ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{Ph}_3\text{P}$) [81], dem Schwefelatom im Thioharnstoff ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{thiourea}$) [82], aber vor allem mit Lewis-Basen mit einem Sauerstoffatom als Elektronenpaar-Donoratom wie im Dimethylformamid ($\text{SnHal}_2 \cdot \text{DMF}$, Hal = Cl, Br, I) [83], im Dimethylsulfoxid ($\text{SnHal}_2 \cdot 2 \text{DMSO}$, Hal = Cl, Br, I) [83, 84], im Aceton ($\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Aceton}$) [85] oder im Triphenylphosphinoxid ($\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{TPPO}$) [86] Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe. Dabei zeigen die letzten Beispiele, dass die Komplexe sowohl im stöchiometrischen Verhältnis von eins zu eins als auch im Verhältnis von eins zu zwei mit einzähnigen Komplexliganden reagieren. Bisher konnten aber lediglich die Komplexe der Kombination von Zinn(II)-iodid mit Dimethylsulfoxid mit beiden Verhältnissen strukturell charakterisiert werden [83]. Insgesamt ist die Zahl der strukturell beschriebenen Komplexe zwischen Zinn(II)-halogeniden und einzähnigen Lewis-Basen mit ca. 40 Stück sehr gering.

Die Ausgangslage für die Komplexbildung von Zinn(II)-halogeniden mit Lewis-Basen soll davon ist die gewinkelte Struktur der Zinn(II)-halogenide bzw. -pseudohalogenide (Abb. 73).

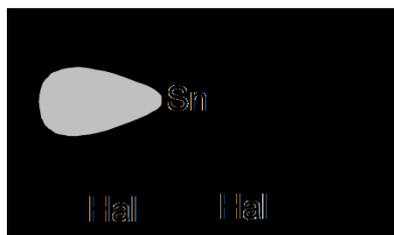


Abb. 73: Bindungssituation in Zinn(II)-halogeniden.

Dabei wird davon ausgegangen, dass keine Hybridisierung der s- und p-Orbitale stattfindet bzw. die Tendenz dazu bei höheren Elementen gering ist und die Halogenatome durch die Linearkombination zweier 5p-Orbitale des Zinnatoms und jeweils einem p-Orbital der Halogenatome über 2-Elektronen-2-Zentren- σ -Bindung gebunden sind [87]. Das freie Elektronenpaar am Zinn besetzt das kugelsymmetrische 5s-Orbital, welches aufgrund seiner Form stereochemisch nicht aktiv ist. Das dritte p-Orbital bleibt unbesetzt, die Zinnhalogenide sind daher Elektronenmangelverbindungen. Dieser Elektronenmangel kann durch eine Komplexbildung mit Hilfe des leeren p-Orbitals ausgeglichen werden (Abb. 74).



Abb. 74: Trigonal-pyramidale Koordination der Verbindungen des Typs $\text{Sn(II)-Hal}_2 \cdot \text{LB}$.

Mittels einer dativen Bindung kann eine Lewis-Base an das Zinn(II)-atom binden, so dass sich eine trigonal-pyramidale Konfiguration ergibt. Diese Bindung ist eine weitere 2-Elektronen-2-Zentren- σ -Bindung. Das freie Elektronenpaar bleibt dabei im 5s-Orbital, welches weiterhin stereochemisch nicht aktiv ist. Dies ist die Koordination für die Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe mit dem Verhältnis von eins zu eins. Die Zinnatome in diesen Verbindungen verfügen über ein gefülltes Elektronenoktett.

Binden zwei einzähnige Lewis-Basen an das Zinn(II)-atom, passiert dies ebenfalls über das unbesetzte p-Orbital und zwar in Form einer 4-Elektronen-3-Zentren- σ -Bindung (Abb. 75). Komplexe dieser Art stellen hypervalente Verbindungen dar.

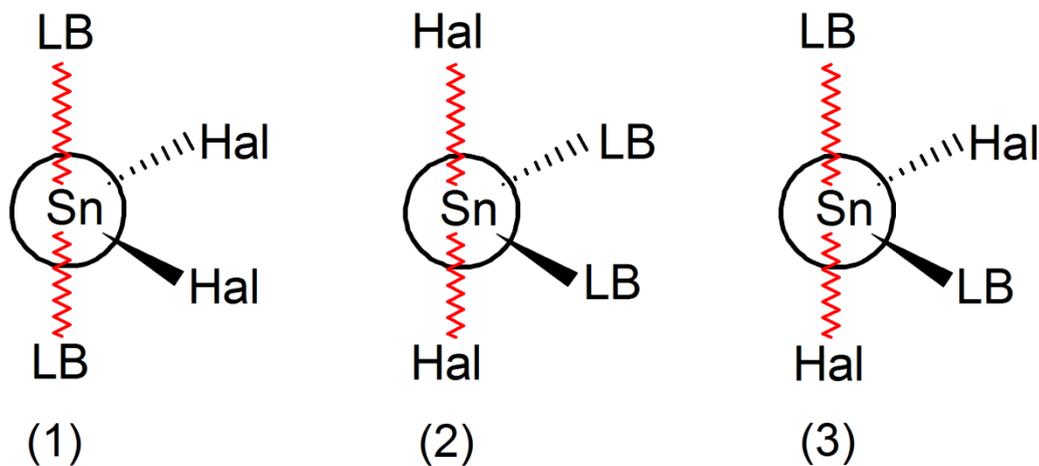


Abb. 75: Die drei möglichen stereoisomeren Anordnungen der wippenförmigen Struktur der Verbindungen des Typs $\text{Sn(II)-Hal}_2 \cdot 2 \text{LB}$.

Dabei kommen drei mögliche stereoisomere Anordnungen zustande:

- (1) Beim der ersten Stereoisomer sind die beiden Lewis-Basen und das Zinn(II)-atom an der 4-Elektronen-3-Zentren- σ -Bindung beteiligt und die Halogenatome mittels 2-Elektronen-2-Zentren- σ -Bindung gebunden. Dies ist die bisher am häufigsten gefundene Anordnung.
- (2) Bei der zweiten stereoisomeren Anordnung sind die beiden Halogenatome und das Zinn(II)-atom an der 4-Elektronen-3-Zentren- σ -Bindung beteiligt und die Lewis-Basen sind mittels 2-Elektronen-2-Zentren- σ -Bindung gebunden. Diese An-

ordnung wurde bisher nur zweimal zwischen Zinn(II)-chlorid und zwei verschiedenen Imidazol-Derivaten beschrieben [88].

- (3) Beim dritten Stereoisomer sind ein Halogenatom, eine Lewis-Base und das Zinn(II)-atom an der 4-Elektronen-3-Zentren- σ -Bindung beteiligt und das andere Halogenatom und die andere Lewis-Base sind mittels 2-Elektronen-2-Zentren- σ -Bindung gebunden. Diese Anordnung wurde bisher noch nicht gefunden.

Die bisher strukturell beschriebenen Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe zwischen Zinn(II)-Halogeniden und einzähnigen Liganden bilden bei einem stöchiometrischen Verhältnis von eins zu zwei wippenförmige Strukturen. Jedoch beträgt der Winkel am Zinnatom zwischen den an der 4-Elektronen-3-Zentren- σ -Bindung beteiligten Partner immer unter 180° und zwar sind die Bindungen immer in Richtung der anderen Bindungspartner am Zinnatom abgeknickt. Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, dass die Elektronendichte im eigentlich stereochemisch nicht aktiven kugelsymmetrischen 5s-Orbital durch die anderen Bindungspartner leicht entgegengesetzt zu den Bindungspartnern in der äquatorialen Ebene verschoben wird und so das 5s-Orbital doch leicht stereochemisch aktiv wird.

Grundsätzlich ist auch die Bildung von mehreren 4-Elektronen-3-Zentren- σ -Bindungen denkbar (Abb. 76). Diese konnten bisher aber nur in den Zinn(II)-halogeniden, welche im festen Zustand Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukte bilden, gefunden werden und nicht in Komplexen zwischen Zinn(II)-halogeniden und weiteren Lewis-Basen. Zinn(II)-chlorid und -bromid bilden dabei Strukturen mit zwei 4-Elektronen-3-Zentren- σ -Bindungen, so dass sich eine quadratisch-pyramidale Koordination ergibt, und Zinn(II)-iodid bildet eine Struktur mit drei 4-Elektronen-3-Zentren- σ -Bindungen, so dass sich eine oktaedrische Koordination ergibt [89].

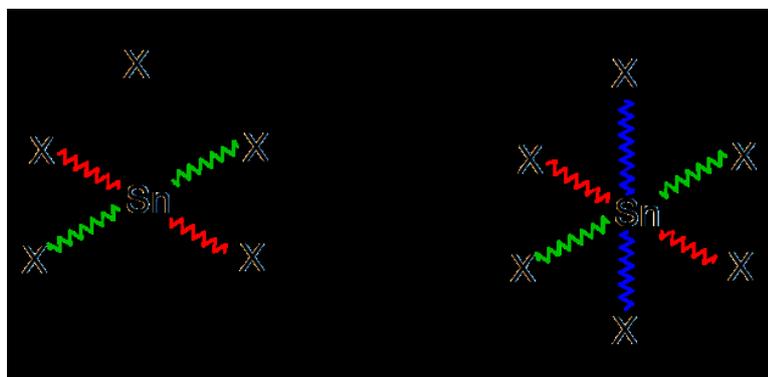


Abb. 76: Mögliche höhere Koordinationen an Zinn(II)-atomen.

4.8 SnHal₂^{LS} + Py^{LB}

Pacher et. al. [90] gelang die Synthese, sowie die strukturelle Charakterisierung von Zinn(II)-bromid mit zwei Pyridin-Molekülen als Komplexliganden (Abb. 77). Außerdem fanden sie Zinn(II)-bromid mit Pyridin und Tetrahydrofuran als Komplexliganden (Abb. 78). Diese zweite Verbindung ist der bisher einzige strukturell charakterisierte Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplex zwischen einem Zinn(II)-halogenid und zwei unterschiedlichen Lewis-Base-Komplexliganden.

Die Struktur der Verbindung Dibromido-di-(pyridin-κN)-zinn(II) wurde bei 199 K mit einem R-Wert von 3.36 % bestimmt.

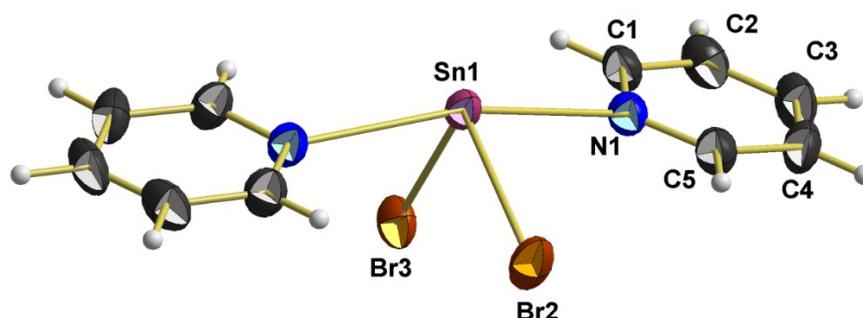


Abb. 77: Kugel-Stab-Modell der Komplexeinheit der Verbindung SnBr₂ · 2 Py mit Bezeichnung der Atome der asymmetrischen Einheit.

Dibromido-di-(pyridin-κN)-zinn(II), SnBr₂ · 2 Py, 5.1b, kristallisiert orthorhombisch in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe Pmn2₁. Da die Elementarzelle zwei Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe vier beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer halben Formeleinheit. Die beiden Bromatome und das Zinnatom liegen auf einer Spiegelebene, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C_m gehört.

Die Bindungslängen und -winkel können Tabelle 7 entnommen werden.

Tabelle 7: Bindungslängen und -winkel der Verbindung SnBr₂ · 2 Py.

| Bindungslängen [Å] | | Bindungswinkel [°] | |
|--------------------|----------|--------------------|----------|
| Sn(1)-N(1) | 2.557(4) | N(1)-Sn(1)-N(1) | 165.2(2) |
| Sn(1)-Br(2) | 2.632(1) | N(1)-Sn(1)-Br(2) | 88.2(1) |
| Sn(1)-Br(3) | 2.639(1) | N(1)-Sn(1)-Br(3) | 82.96(9) |
| | | Br(2)-Sn(1)-Br(3) | 94.21(3) |
| N(1)-C(5) | 1.326(8) | | |
| N(1)-C(1) | 1.339(8) | C(5)-N(1)-C(1) | 118.1(4) |
| C(1)-C(2) | 1.391(6) | C(5)-N(1)-Sn(1) | 127.5(4) |
| C(2)-C(3) | 1.37(1) | C(1)-N(1)-Sn(1) | 114.2(4) |
| C(3)-C(4) | 1.36(1) | N(1)-C(1)-C(2) | 122.1(6) |
| C(4)-C(5) | 1.394(8) | C(3)-C(2)-C(1) | 119.4(6) |
| | | C(4)-C(3)-C(2) | 118.7(4) |
| | | C(3)-C(4)-C(5) | 119.4(6) |
| | | N(1)-C(5)-C(4) | 122.4(6) |

Die Struktur der Verbindung Dibromido-[(pyridin-κN)-[(tetrahydrofuran)-κO]-zinn(II) wurde bei 149 K mit einem R-Wert von 6.3 % bestimmt.

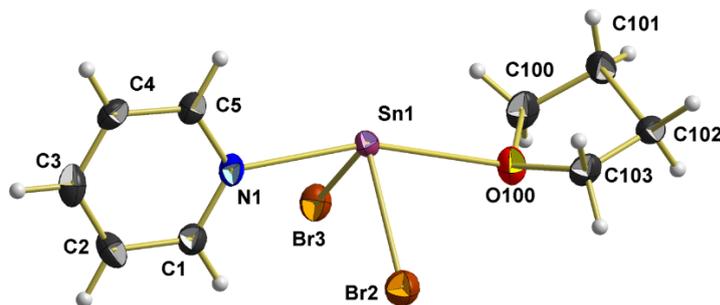


Abb. 78: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung SnBr₂ · Py / THF.

Dibromido-[(pyridin-κN)-[(tetrahydrofuran)-κO]-zinn(II), 5.1g, kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Da die Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe vier beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit. Dabei befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, weshalb die Verbindung zur Punktgruppe C₁ gehört.

Die Bindungslängen und -winkel können Tabelle 8 entnommen werden.

Tabelle 8: Bindungslängen und -winkel der Verbindung SnBr₂ · Py / THF.

| Bindungslängen [Å] | | Bindungswinkel [°] | |
|--------------------|----------|----------------------|----------|
| Sn(1)-N(1) | 2.385(8) | N(1)-Sn(1)-Br(2) | 86.2(2) |
| Sn(1)-Br(2) | 2.620(2) | N(1)-Sn(1)-Br(3) | 84.2(2) |
| Sn(1)-Br(3) | 2.639(1) | Br(2)-Sn(1)-Br(3) | 92.15(5) |
| N(1)-C(1) | 1.33(2) | C(1)-N(1)-C(5) | 118.3(9) |
| N(1)-C(5) | 1.35(1) | C(1)-N(1)-Sn(1) | 124.8(6) |
| C(1)-C(2) | 1.39(1) | C(5)-N(1)-Sn(1) | 116.9(7) |
| C(2)-C(3) | 1.39(2) | N(1)-C(1)-C(2) | 122(1) |
| C(3)-C(4) | 1.36(2) | C(1)-C(2)-C(3) | 118(1) |
| C(4)-C(5) | 1.37(2) | C(2)-C(3)-C(4) | 120(1) |
| | | C(3)-C(4)-C(5) | 119(1) |
| | | C(4)-C(5)-N(1) | 123(1) |
| O(100)-C(100) | 1.44(1) | C(100)-O(100)-C(103) | 109.1(8) |
| O(100)-C(103) | 1.44(1) | O(100)-C(100)-C(101) | 107.3(9) |
| C(100)-C(101) | 1.48(2) | C(100)-C(101)-C(102) | 102.7(9) |
| C(101)-C(102) | 1.54(2) | C(101)-C(102)-C(103) | 101.6(9) |
| C(102)-C(103) | 1.51(2) | C(102)-C(103)-O(100) | 106.5(8) |

Außerdem konnten *Reuter et. al.* [91] die Struktur des Komplexes von Zinn(II)-thiocyanat mit zwei Pyridin-Liganden charakterisieren (Abb. 79). Die Struktur wurde bei 100 K mit einem R-Wert von 2.14 % bestimmt.

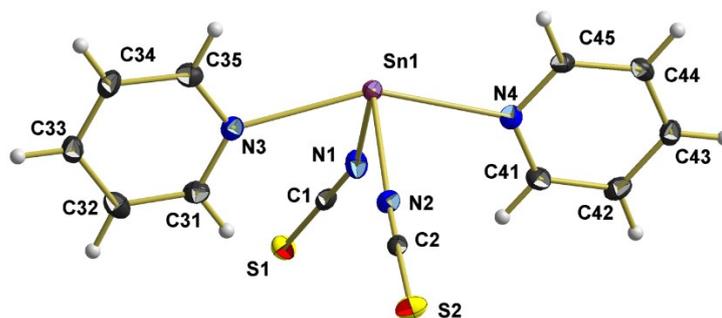


Abb. 79: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung Sn(NCS)₂ · 2 Py.

Dithiocyanato-di(pyridin-κN)-zinn(II), 5.1d, kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pca*2₁. Da die Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der gewählten nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe vier beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

Die Bindungslängen und -winkel können Tabelle 9 entnommen werden.

Tabelle 9: Bindungslängen und -winkel der Verbindung Sn(NCS)₂ · 2Py.

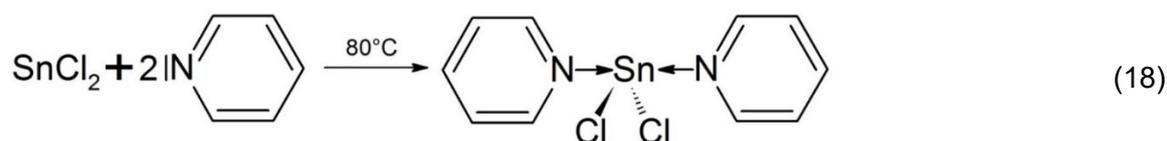
| Bindungslängen [Å] | | Bindungswinkel [°] | |
|--------------------|----------|--------------------|-----------|
| Sn(1)-N(2) | 2.208(2) | N(2)-Sn(1)-N(1) | 85.37(8) |
| Sn(1)-N(1) | 2.209(2) | N(2)-Sn(1)-N(4) | 79.86(9) |
| Sn(1)-N(4) | 2.458(2) | N(1)-Sn(1)-N(4) | 80.93(7) |
| Sn(1)-N(3) | 2.502(2) | N(2)-Sn(1)-N(3) | 79.53(8) |
| | | N(1)-Sn(1)-N(3) | 81.77(8) |
| | | N(4)-Sn(1)-N(3) | 154.00(8) |
| N(1)-C(1) | 1.169(3) | C(1)-N(1)-Sn(1) | 160.8(2) |
| C(1)-S(1) | 1.620(3) | N(1)-C(1)-S(1) | 179.6(3) |
| N(2)-C(2) | 1.153(4) | C(2)-N(2)-Sn(1) | 160.8(2) |
| C(2)-S(2) | 1.631(3) | N(2)-C(2)-S(2) | 179.2(3) |
| N(3)-C(31) | 1.331(3) | C(31)-N(3)-C(35) | 118.4(2) |
| N(3)-C(35) | 1.343(3) | C(31)-N(3)-Sn(1) | 127.0(2) |
| C(31)-C(32) | 1.378(4) | C(35)-N(3)-Sn(1) | 114.4(2) |
| C(32)-C(33) | 1.393(4) | N(3)-C(31)-C(32) | 123.0(3) |
| C(33)-C(34) | 1.372(4) | C(31)-C(32)-C(33) | 118.5(3) |
| C(34)-C(35) | 1.391(4) | C(32)-C(33)-C(34) | 119.1(2) |
| | | C(33)-C(34)-C(35) | 118.8(3) |
| | | C(34)-C(35)-N(3) | 122.2(3) |
| N(4)-C(41) | 1.335(3) | C(41)-N(4)-C(45) | 118.3(2) |
| N(4)-C(45) | 1.349(3) | C(41)-N(4)-Sn(1) | 126.1(2) |
| C(41)-C(42) | 1.389(4) | C(45)-N(4)-Sn(1) | 115.6(2) |
| C(42)-C(43) | 1.383(4) | N(4)-C(41)-C(42) | 122.7(2) |
| C(43)-C(44) | 1.373(4) | C(41)-C(42)-C(43) | 118.5(2) |
| C(44)-C(45) | 1.380(4) | C(42)-C(43)-C(44) | 119.0(2) |
| | | C(43)-C(44)-C(45) | 119.6(3) |
| | | C(44)-C(45)-N(4) | 122.0(2) |

Die drei bisher strukturell charakterisierten Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe zwischen Zinn(II)-halogeniden bzw. -pseudohalogeniden und Pyridin als Lewis-Base sind Komplexe im stöchiometrischen Verhältnis von eins zu zwei. Komplexe im stöchiometrischen Verhältnis von eins zu eins konnten bisher nicht gefunden werden. In allen drei charakterisierten Komplexen ist das Zinnatom dabei wippenförmig von den Pyridin-Liganden bzw. im Falle von 5.1g von dem Pyridin- und THF-Liganden auf den axialen Positionen und von zwei Halogenatomen bzw. im Fall von 5.1d von zwei Thiocyanatgruppen auf den äquatorialen Positionen umgeben.

SnCl₂ · 2 Py

Synthese

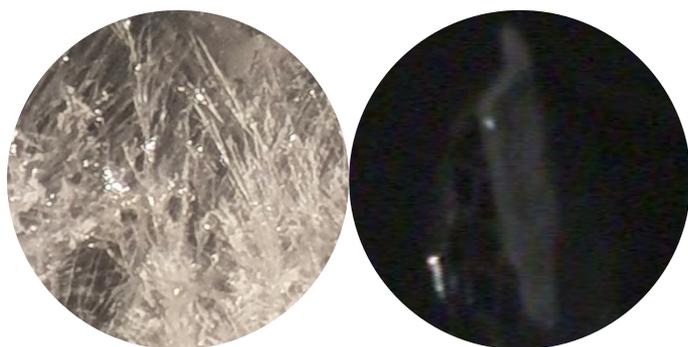
Jubt [92] gelang die Synthese und strukturelle Charakterisierung von Dichlorido-di(pyridin-κN)-zinn(II), SnCl₂ · 2 Py, 5.1a, nach der Synthese von *Donaldson et. al.* [93].



Zinn(II)-dichlorid wurde entsprechend Reaktionsgleichung (18) in ca. 80°C heißem Pyridin über 15 Minuten gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur bildeten sich vereinzelt Kristalle. Diese konnten als 5.1a charakterisiert werden.

Die Elementaranalyse zeigte aber, dass es sich wahrscheinlich um ein Gemisch aus 5.1a und einem 1:1-Komplex handelt. Es konnten aber lediglich Kristalle von 5.1a isoliert werden. Aufgrund der nicht stimmigen Elementaranalyse wurde auf die Aufnahme von Spektren verzichtet.

Kristallform: farblose, transparente Nadeln



Kristallographische Daten:

T = 100 K, monoklin, $P2_1/n$, (Nr. 14), $a = 5.72170(10) \text{ \AA}$, $b = 7.4838(2) \text{ \AA}$, $c = 28.7600(8) \text{ \AA}$, $\beta = 93.9470(10)^\circ$, $V = 1228.58(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $Z' = 1$, $d_{\text{calc}} = 1.880 \text{ g/cm}^3$

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.483 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 52030$, $R_{\text{num}} = 2971$, $R_{\text{uniq}} = 2713$, $R_{\text{int}} = 0.0337$, $R_{\sigma} = 0.0135$, 138 Parameter, 0 Restriains, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.061, $R_1/wR_2 [I > \sigma(2I)] = 0.0188 / 0.0415$, $R_1/wR_2 [\text{all data}] = 0.0216 / 0.0425$, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 0.716 / -0.345 \text{ e}\text{\AA}^3$, TG2007

Da die allgemeine Zähligkeit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ vier beträgt und sich vier Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 80). Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C_1 gehört.

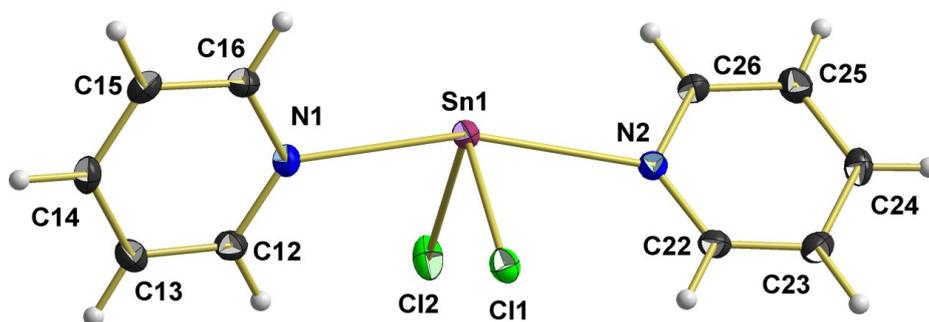


Abb. 80: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Py}$.

Koordination am Zinnatom

Das Molekül besitzt eine wippenförmige Struktur mit dem Zinnatom als Zentralatom, den zwei Chloratomen in äquatorialer und den beiden Pyridin-Liganden in axialer Position (Abb. 81). Dies entspricht der ersten stereoisomeren Anordnung (1) der drei möglichen.

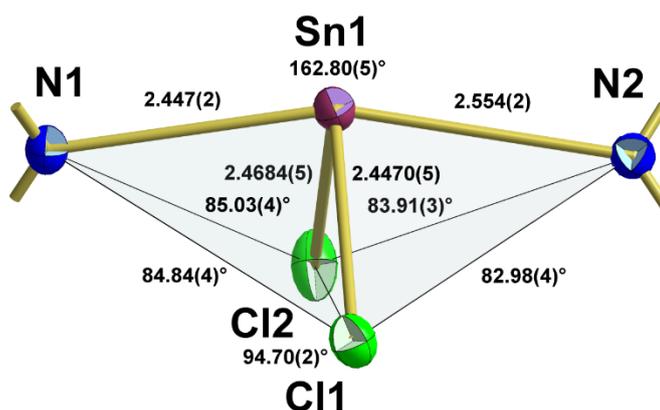


Abb. 81: Kugel-Stab-Modell des Koordinationspolyeders am Zinnatom von 5.1a mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Bei einem so symmetrisch aufgebauten Molekül ist normalerweise davon auszugehen, dass sich Bindungen zweier gleicher Bindungspartner gleichen. Bei diesem Molekül jedoch unterscheiden sich sowohl die zwei Bindungslängen zwischen dem Zinnatom und den Stickstoffatomen als auch die Bindungen vom Zinnatom zu den Chloratomen. Der eine Abstand vom Zinnatom zum Stickstoffatom ist mit $2.553(2) \text{ \AA}$ deutlich größer als der andere mit $2.447(2) \text{ \AA}$. Bei den Bindungslängen zwischen dem Zinnatom und den Halo-

genatomen ist der Unterschied nicht ganz so groß, diese beiden Werte betragen 2.4470(5) Å und 2.4686(5) Å, was deutlich kürzer ist als die Zinn-Chlor-Abstände im Zinn(II)-chlorid (s. Kap. 5.5) [2.6451(6) Å und 2.7629(4) Å] bzw. etwas länger als der Abstand im Zinn(II)-chlorid in der Gasphase [2.42(3) Å].

Bei den Bindungswinkeln am Zinnatom fällt auf, dass die Winkel zwischen den Chloratomen und dem Stickstoffatom, welches einen größeren Abstand zum Zinnatom aufweist, mit 82.98(4)° und 83.91(3)° kleiner sind als die zum anderen Stickstoffatom, die 84.84(4)° und 85.03(4)° groß sind. Der Winkel zwischen den Chloratomen beträgt 94.70(2)° und der zwischen den Stickstoffatomen 162.80(5)°, dieser Wert ähnelt dem Wert in Dibromido-di-(pyridin-κN)-zinn(II) von *Pacher et. al.* [165.2(2)°].

Pyridin-Liganden

Beim Vergleich der koordinierten Pyridin-Ringe in 5.1a mit dem unkoordinierten und unsubstituierten Pyridin (s. Kap. 5.6) gibt es bei den Bindungslängen große Ähnlichkeit und bei den Winkeln nur geringe Unterschiede.

Die Bindungslänge zwischen den *para*- und *meta*-Kohlenstoffatomen beträgt im Mittel 1.383(3) Å und zwischen den *meta*- und *ortho*-Kohlenstoffatomen 1.381(2) Å. Im unkoordinierten und unsubstituierten Pyridin betragen diese Werte 1.378(2) Å und 1.381(2) Å. Der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom beträgt 1.339(2) Å und entspricht somit auch dem des Pyridins [1.336(3) Å].

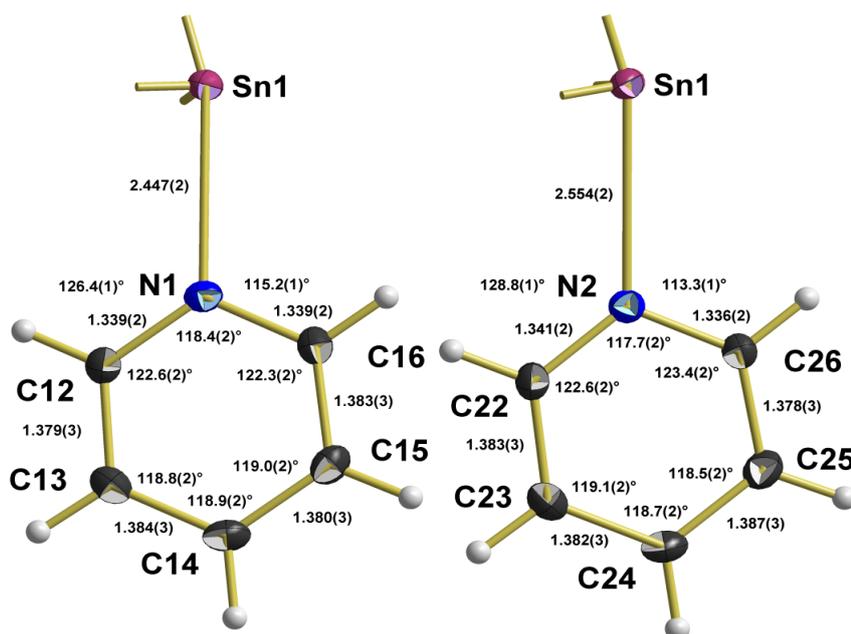


Abb. 82: Kugel-Stab-Modelle der Pyridin-Liganden von 5.1a mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Die Winkel am *para*-Kohlenstoffatom entsprechen mit 118.9(2)° und 118.7(2)° dem im unkoordinierten Pyridin [118.8(3)°]. Ebenfalls dem Wert im Pyridin [118.6(2)°] gleicht der Mittelwert der Winkel an den *meta*-Kohlenstoffatomen mit 118.9(2)°. Etwas kleiner als in der Vergleichsstruktur [123.7(4)°] ist der Mittelwert der Winkel an den *ortho*-Kohlenstoffatomen mit 122.8(4)°. Dies wird von den Winkeln an den Stickstoffatomen ausgeglichen, welche mit 118.4(2)° und 117.7(2)° etwas größer sind als 116.6(2)° im

Pyridin. Auffällig bei den exocyclischen Winkeln am Stickstoffatom ist, dass jeweils einer der beiden mit 126.4(1)° bzw. 128.8(1)° deutlich größer ist als der andere mit 115.2(1)° und 113.3(1)°, so dass der Ring immer etwas abgeknickt aussieht und zwar bei beiden Ringen von den Chloratomen weg. Diese Beobachtung stimmt auch mit 5.1b, 5.1g und 5.1d überein.

Die Auslenkung der Atome aus der Ebene der Pyridin-Ringe ist bei beiden Ringen sehr gering. Die größte Abweichung weist jeweils ein *ortho*-Kohlenstoffatom mit 0.004(1) Å bzw. 0.003(1) Å auf. Das Zinnatom weicht mit 0.121(3) Å bzw. 0.173(3) Å von der jeweiligen Ebene ab.

Stellung der Pyridin-Ringe

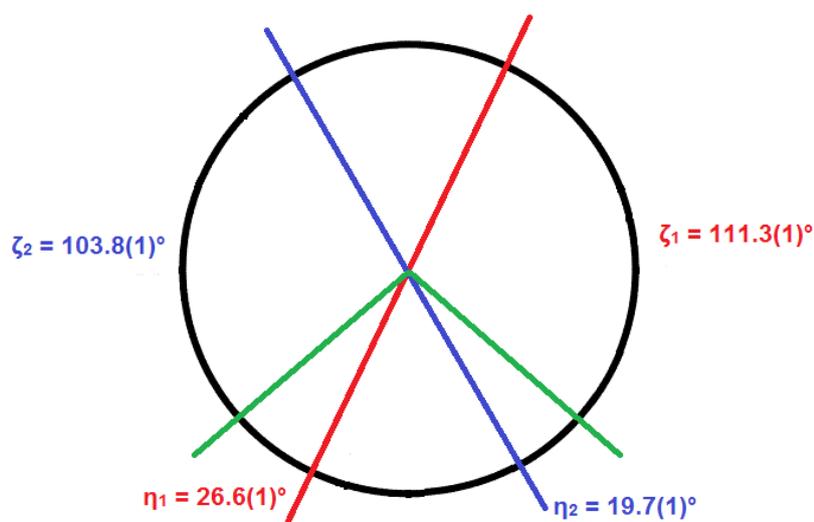


Abb. 83: Newman-Projektion mit Aufsicht auf die Pyridin-Zinn-Achsen in 5.1a sowie dem ersten Pyridin-Liganden (rot), dem zweiten Pyridin-Liganden (blau) und den Chloratomen (grün) sowie die Angabe der Winkel zwischen den Ebenen der Pyridin-Liganden und den Chloratomen.

Der erste Pyridin-Ligand steht in einem Winkel von $\zeta = 111.3(1)^\circ$ zum Cl1-Atom und $\eta = 26.6(1)^\circ$ zum Cl2-Atom. Der zweite Pyridin-Ligand steht in ähnlichen Winkeln von $\zeta = 103.8(1)^\circ$ und $\eta = 19.7(1)^\circ$ zum jeweils anderen Chloratom.

Packung

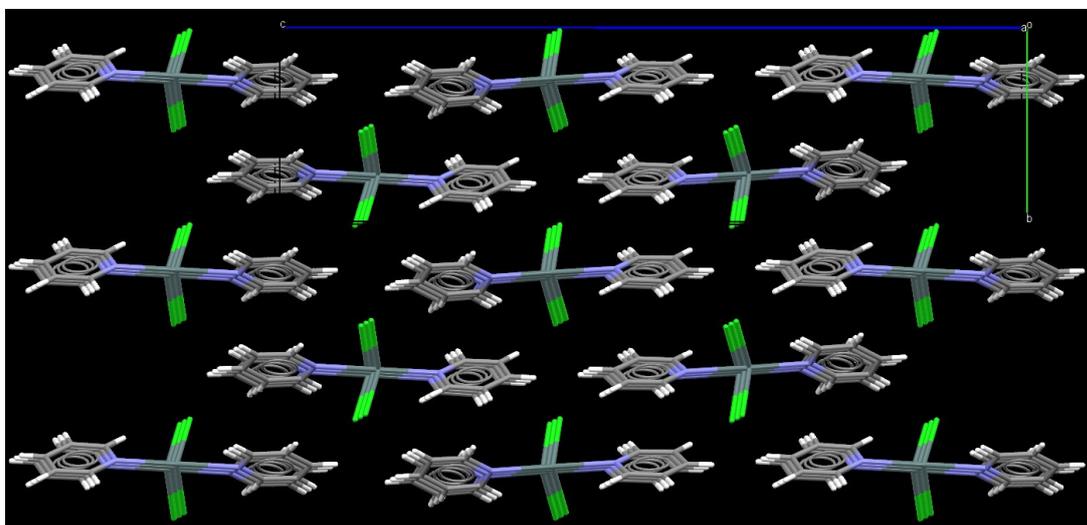


Abb. 84: Darstellung der Packung von 5.1a mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse.

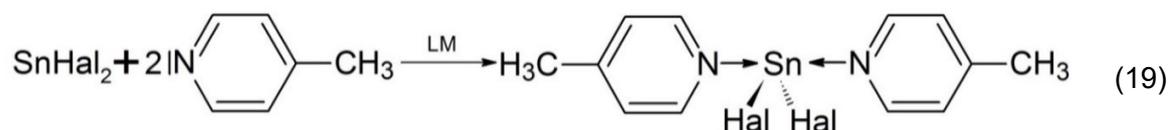
In Richtung der a-Achse stapeln sich die Moleküle kongruent übereinander (Abb. 84), so dass die aromatischen Systeme sich übereinander lagern. Entlang der c-Achse lagern sich die Moleküle kongruent nebeneinander. Entlang der b-Achse bilden sich Schichten von Molekülen, von denen erst jede zweite kongruent ist.

4.9 SnHal₂^{LS} + MePy^{LB}

Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe zwischen Zinn(II)-halogeniden bzw. pseudo-Halogeniden als Lewis-Säure und 4-Methylpyridin wurden bisher nicht strukturell charakterisiert. Jedoch gibt es Komplexe einiger zweiwertiger Übergangsmetalle z.B. Cobalt [94, 95], Nickel [96] und Kupfer [97].

Allgemeine Synthese

Alle Verbindungen in dieser Arbeit mit der Zusammensetzung SnHal₂ · 2 4-MePy (Hal = Cl, Br) konnten entsprechend Reaktionsgleichung 19 auf eine ähnliche Art und Weise synthetisiert werden.



Eine Spatelspitze Zinn(II)-halogen, SnHal₂ (Hal = Cl, Br) wurde auf eine Tüpfelplatte gegeben und entsprechend Reaktionsgleichung (19) mit zwei Tropfen MePy und einem Tropfen Lösungsmittel überschichtet.

Für Dichlorido-bis-[(4-methylpyridin)-κN]-zinn(II), SnCl₂ · 2 MePy, [5.2a](#), erwies sich 1,4-Dioxan als geeignetes Lösungsmittel. Es bildeten sich rasche Kristalle, welche sich aber nach ca. 60 Minuten wieder zersetzen.

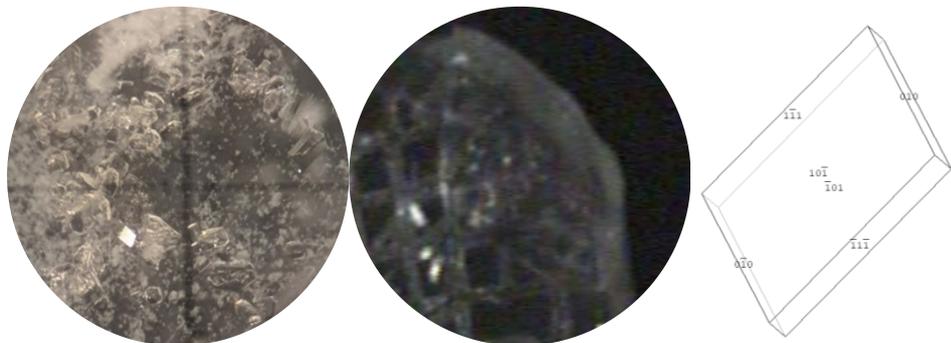
Für Dibromido-bis-[(4-methylpyridin)-κN]-zinn(II), SnBr₂ · 2 MePy, [5.2b](#), erwies sich DMF als geeignetes Lösungsmittel. Auch hier bildeten sich schnell Kristalle, welche sich aber auch nach ca. 60 Minuten wieder zersetzen.

Beim Syntheseversuch von [5.2a](#) mit DMSO als Lösungsmittel entstand 2 Dichlorido-[(dimethylsulfoxid)-κO]-[(4-methylpyridin)-κN]-zinn(II)-co-Dichlorido-bis-[(4-methylpyridin)-κN]-zinn(II), 2[SnCl₂ · MePy, DMSO] & SnCl₂ · 2 MePy, [5.2gk](#). Die Kristalle bildeten sich nach ca. 10 Minuten und zersetzen sich nach weiteren 60 Minuten.

SnCl₂ · 2 MePy

Bei dem Versuch Dichlorido-bis-[(4-methylpyridin)-κN]-zinn(II), SnCl₂ · 2 MePy, 5.2a, im präparativen Maßstab herzustellen, entstand ein Gel, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten lieferte, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wurde.

Kristallform: farblose, transparente Blöcke



Kristallographische Daten:

T = 100 K, triklin, $P\bar{1}$, (Nr. 2), a = 9.3270(4) Å, b = 12.6520(7) Å, c = 13.1641(8) Å, α = 94.128(2)°, β = 109.712(2)°, γ = 97.164(2)°, V = 1440.13(13) Å³, Z = 4, Z' = 2, d_{calc} = 1.733 g/cm³

Kristallstruktur

μ(MoK_α) = 2.125 mm⁻¹, 2θ_{max} = 56°, R_{coll} = 145164, R_{num} = 6963, R_{uniq} = 6052, R_{int} = 0.0564, R_σ = 0.0202, 316 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.033, R₁/wR₂ [$I > \sigma(2I)$] = 0.0197 / 0.0439, R₁/wR₂ [all data] = 0.0258 / 0.0459, Δe(peak/hole) = 0.502 / -0.405 eÅ³, HF2020_40

Da die allgemeine Zähligkeit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ zwei beträgt und sich vier Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus zwei Formeleinheiten (Abb. 85). Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C₁ gehört.

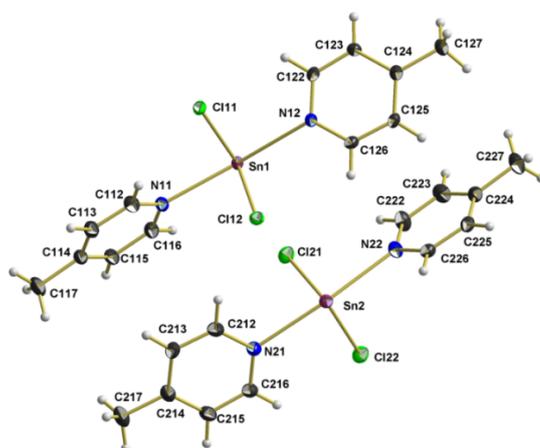
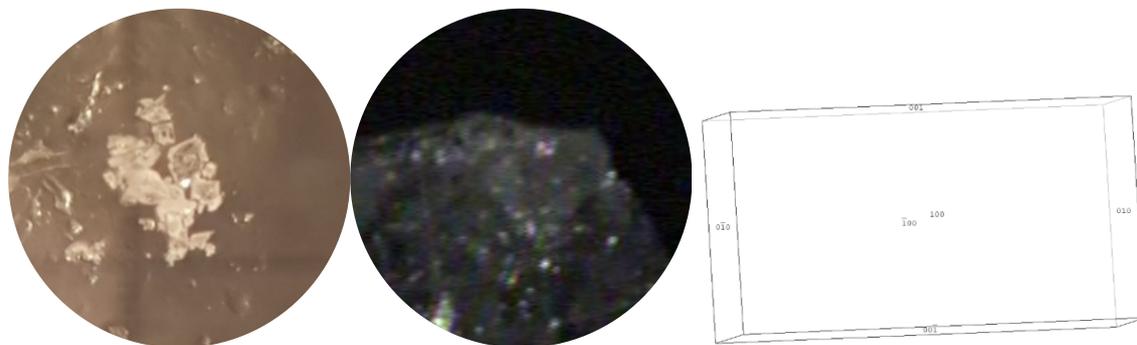


Abb. 85: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung SnCl₂ · 2 MePy.

SnBr₂ · 2 MePy

Bei dem Versuch Dibromido-bis-[(4-methylpyridin)-κN]-zinn(II), SnBr₂ · 2 MePy, 5.2b, im präparativen Maßstab herzustellen, entstand ein Gel, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten für 5.2b lieferte, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wurde.

Kristallform: farblose, transparente Blöcke



Kristallographische Daten:

T = 100 K, monoklin, $P2_1/n$, (Nr. 14), $a = 9.1936(6)$ Å, $b = 9.6354(5)$ Å, $c = 16.9269(10)$ Å, $\beta = 93.360(3)^\circ$, $V = 1496.88(15)$ Å³, $Z = 4$, $Z' = 1$, $d_{\text{calc}} = 2.062$ g/cm³

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.027$ mm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 124752$, $R_{\text{num}} = 3614$, $R_{\text{uniq}} = 2863$, $R_{\text{int}} = 0.0587$, $R_\sigma = 0.0419$, 160 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a , Flack-Parameter n/a , $\text{GooF} = 1.060$, $R_1/wR_2 [I > \sigma(2I)] = 0.0212 / 0.0375$, $R_1/wR_2 [\text{all data}] = 0.0365 / 0.0421$, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 0.564 / -0.404$ eÅ³, HF2019_24

Da die allgemeine Zähligkeit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ vier beträgt und sich vier Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 86). Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C_1 gehört.

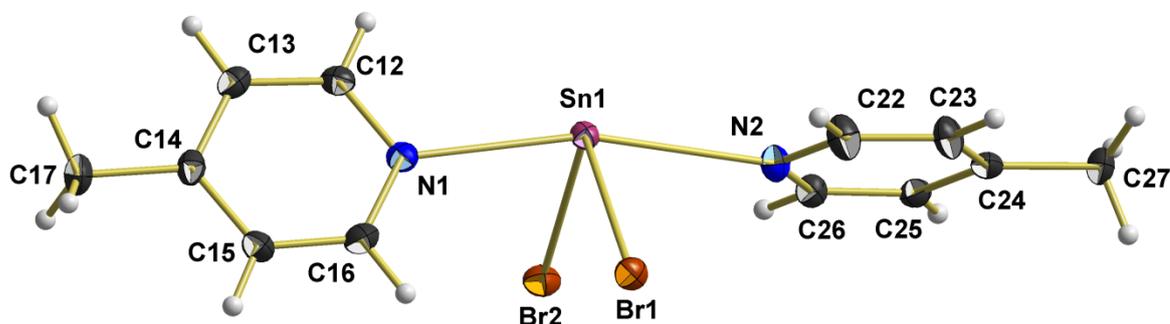


Abb. 86: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung SnBr₂ · 2 MePy.

Strukturanalyse von 5.2a und 5.2b

Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit werden die Verbindungen 5.2a und 5.2b in diesem Kapitel gemeinsam analysiert.

Koordination an den Zinnatomen

Die Moleküle besitzen eine wippenförmige Struktur mit dem Zinnatom als Zentralatom, den zwei Halogenatomen in äquatorialer und den zwei MePy-Liganden in axialer Position (Abb. 87). Dies entspricht der ersten stereoisomeren Anordnung (1) der drei möglichen.

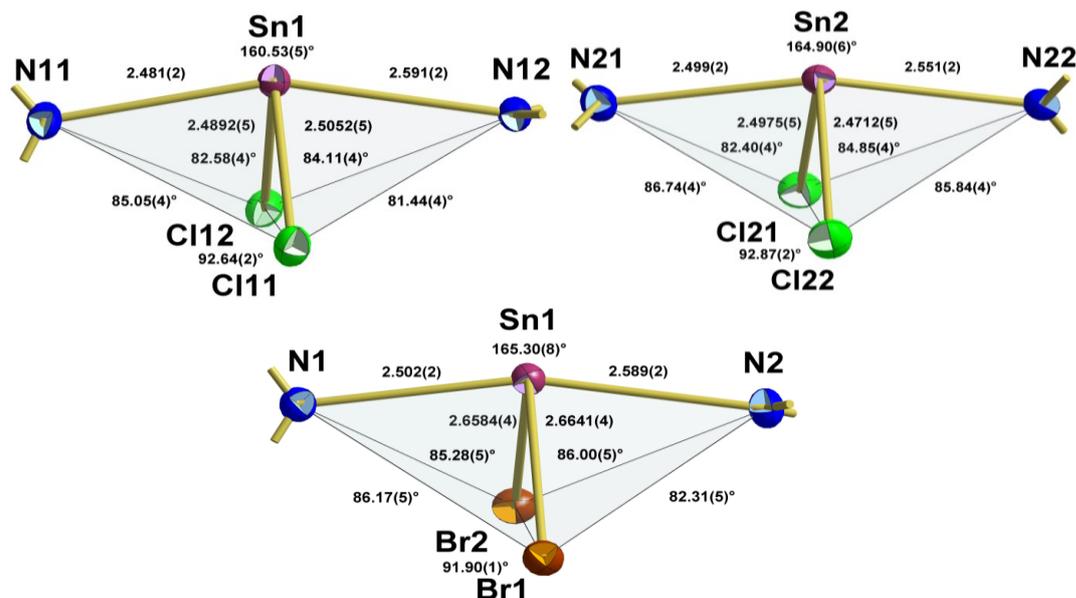


Abb. 87: Kugel-Stab-Modelle der Koordinationspolyeder an den Zinnatomen von 5.2a (oben) und dem Zinnatom von 5.2b (unten) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Auch bei diesen Molekülen sollte aufgrund ihrer Einfachheit und ihrem grundsätzlich symmetrischen Aufbau davon ausgegangen werden können, dass sich Bindungen zweier gleicher Bindungspartner gleichen. Aber auch hier kommt es wie bei 5.1a zu deutlichen Unterschieden. Alle drei Moleküle besitzen eine deutlich längere Zinn-Stickstoff-Bindungslänge [2.591(2) Å und 2.551(2) Å bzw. 2.589(2) Å] und eine kürzere [2.481(2) Å und 2.499(2) Å bzw. 2.502(2) Å]. Bei den Zinn-Halogen-Abständen gibt es pro Molekül auch einen etwas längeren und einen kürzeren, jedoch ist der Unterschied nicht so groß wie bei den Zinn-Stickstoff-Abständen. Die längeren Zinn-Chlor-Abstände betragen 2.5052(5) Å und 2.4975(5) Å, die kürzeren 2.4892(5) Å und 2.4712(5) Å. Diese Werte sind jedoch deutlich größer als die in 5.1a [2.4470(5) Å und 2.4686(5) Å], aber sie sind immer noch kleiner als die Zinn-Chlor-Abstände im Zinn(II)-chlorid (s. Kap. 5.5) [2.6451(6) Å und 2.7629(4) Å]. Gleiches gilt für die Zinn-Brom-Abstände in 5.2b. Sie sind mit 2.6584(4) Å und 2.6641(4) Å länger als die entsprechenden Werte in 5.1b [2.632(1) Å und 2.639(1) Å], jedoch sind sie kleiner als die Zinn-Brom-Abstände im Zinn(II)-bromid (s. Kap. 5.5) [2.7828(4) Å und 2.8794(3) Å].

Die Bindungswinkel am Zinnatom zwischen den Stickstoffatomen und den Halogenatomen weisen mit 81.44(4)° - 85.05(4)°, 82.40(4)° - 86.74(4)° und 82.31(5)° - 86.17(5)° alle

ähnliche Spannbreiten auf. Der Winkel zwischen den Chloratomen beträgt 92.64(2)° und 92.87(2)°, dies ist geringfügig kleiner als in 5.1a [94.70(2)°]. Der Winkel zwischen den Bromatomen ist mit 91.90(1)° ebenfalls etwas kleiner als in der entsprechenden Pyridin-Verbindung 5.1b [94.21(3)°]. Die Winkel zwischen den Stickstoffatomen in den beiden Molekülen umrahmen mit 160.53(5)° und 164.90(6)° den Wert aus 5.1a [162.80(5)°]. Der Wert zwischen den Stickstoffatomen in 5.2b entspricht mit 165.30(8)° dem entsprechenden Wert aus 5.1b [165.2(2)°] und liegt aufgrund des sterischen Einflusses des freien Elektronenpaares unter 180°.

4-Methylpyridin-Liganden

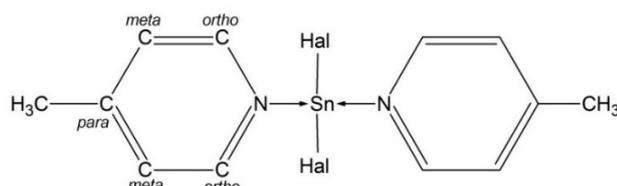


Abb. 88: Lewis-Formel einer Verbindung mit der Zusammensetzung SnHal₂ · 4-MePy mit Bezeichnung der Kohlenstoffatome in einem Pyridin-Ring.

Beim Vergleich der koordinierten MePy-Ringe in 5.2a und 5.2b mit dem unkoordinierten und unsubstituierten MePy (s. Kap. 5.6) gibt es bei den Bindungslängen und bei den Winkeln große Ähnlichkeiten.

Die Bindungslängen zwischen den *para*- und *meta*-Kohlenstoffatomen entsprechen mit einem Mittelwert von 1.391(3) Å dem Wert des unkoordinierten MePys [1.392(2) Å], während der zwischen den *meta*- und *ortho*-Kohlenstoffatomen mit 1.381(2) Å etwas kürzer ist [1.390(4) Å]. Ebenfalls minimal kürzer ist der Abstand zwischen den *ortho*-Kohlenstoffatomen und den Stickstoffatomen mit im Mittel 1.338(5) Å zu 1.344(3) Å in der Vergleichsstruktur. Genauso wie der Wert der Bindungslänge der Methylgruppe mit im Mittel 1.501(2) Å minimal kürzer ist [1.506(3) Å].

Tabelle 10: Die Bindungslängen [Å] innerhalb der 4-Methylpyridin-Liganden von 5.2a und 5.2b.

| | <u>5.2a</u> | <u>5.2a</u> | MW _{5.2a} | <u>5.2b</u> | MW _{5.2b} | MW _{Gesamt} |
|--|-------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|----------------------|
| | Molekül1 | Molekül2 | | | | |
| d (C_{para}-C_{meta}) | 1.388(3) | 1.390(3) | 1.390(3) | 1.394(4) | 1.392(2) | 1.391(3) |
| | 1.396(3) | 1.385(3) | | 1.390(4) | | |
| | 1.393(3) | 1.388(3) | | 1.390(4) | | |
| | 1.392(3) | 1.389(3) | | 1.392(4) | | |
| d (C_{meta}-C_{ortho}) | 1.379(3) | 1.381(3) | 1.381(3) | 1.377(4) | 1.380(2) | 1.381(2) |
| | 1.383(3) | 1.385(3) | | 1.378(4) | | |
| | 1.383(3) | 1.378(3) | | 1.381(4) | | |
| | 1.383(3) | 1.379(3) | | 1.382(4) | | |
| d (C_{ortho}-N) | 1.337(3) | 1.335(3) | 1.339(5) | 1.337(4) | 1.338(7) | 1.338(5) |
| | 1.344(3) | 1.335(3) | | 1.340(3) | | |
| | 1.342(3) | 1.332(3) | | 1.329(4) | | |
| | 1.348(2) | 1.342(3) | | 1.345(3) | | |
| d (C_{Methyl}-C_{para}) | 1.503(3) | 1.502(3) | 1.502(2) | 1.500(4) | 1.500(1) | 1.501(2) |
| | 1.500(3) | 1.498(3) | | 1.500(4) | | |

Sowohl die exocyclischen als auch die endocyclischen Winkel am *para*-Kohlenstoffatom entsprechen mit im Mittel 121.6(3)° und 116.9(2)° den Winkeln im unkoordinierten MePy [121.4(1)° und 117.0(2)°]. Die Winkel an den *meta*-Kohlenstoffatomen sind mit 119.8(3)° minimal größer als in der Vergleichsstruktur [119.4(2)°]. Gleiches gilt für die Winkel an den *ortho*-Kohlenstoffatomen, welche mit 123.1(3)° etwas verjüngt sind im Vergleich zum unkoordinierten MePy [123.7(2)°]. Die endocyclischen Winkel am Stickstoffatom sind mit im Mittel 117.3(2)° im Vergleich zu den 116.6(2)° im MePy etwas aufgeweitet. Bei den exocyclischen Winkeln an den Stickstoffatomen kommt es zur gleichen Beobachtung wie in den Pyridin-Komplexen. Einer der beiden Winkel liegt deutlich über 120° und der andere deutlich darunter, so dass auch hier wieder die Lewis-Base-Reste in eine Richtung abgeknickt sind und zwar auch wieder von den Halogenatomen weg. Die Ausnahme bildet hier der zweite Methylpyridin-Ligand im ersten Molekül von 5.2a, dort sind die Winkel mit 121.2(1)° und 119.5(1)° annähernd gleich groß. Grund dafür könnte sein, dass der Ring insgesamt eher horizontal zur Längsachse des Moleküls ausgerichtet ist, so dass keiner der Winkel den Halogenatomen zugerichtet ist, während in den anderen Fällen die Ringe immer eher vertikal zu Längsachse stehen und so ein Ring klar den Halogenatomen zugerichtet ist.

Tabelle 11: Die Bindungswinkel innerhalb der 4-Methylpyridin-Liganden von 5.2a und 5.2b.

| | 5.2a | 5.2a | MW_{5.2a} | 5.2b | MW_{5.2b} | MW_{Gesamt} |
|--|-------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|----------------------------|
| | Molekül1 | Molekül2 | | | | |
| ↘ (C _{Methyl} -C _{para} - C _{meta}) | 121.7(2)° | 121.8(2)° | 121.6(3)° | 121.3(3)° | 121.7(3)° | 121.6(3)° |
| | 121.7(2)° | 121.4(2)° | | 122.1(3)° | | |
| | 122.0(2)° | 121.6(2)° | | 121.5(3)° | | |
| | 121.0(2)° | 121.2(2)° | | 121.8(3)° | | |
| ↘ (C _{meta} -C _{para} - C _{meta}) | 117.1(2)° | 116.9(2)° | 117.0(1)° | 116.6(3)° | 116.7(1)° | 116.9(2)° |
| | 116.9(2)° | 117.0(2)° | | 116.7(2)° | | |
| ↘ (C _{para} -C _{meta} - C _{ortho}) | 120.3(2)° | 119.8(2)° | 119.8(4)° | 119.7(3)° | 119.9(3)° | 119.8(3)° |
| | 119.2(2)° | 120.0(2)° | | 120.2(3)° | | |
| | 119.9(2)° | 120.1(2)° | | 119.6(3)° | | |
| | 119.9(2)° | 119.3(2)° | | 120.1(3)° | | |
| ↘ (C _{meta} -C _{ortho} - N) | 122.6(2)° | 123.0(2)° | 123.1(3)° | 123.4(3)° | 123.1(4)° | 123.1(3)° |
| | 123.4(2)° | 122.8(2)° | | 123.0(3)° | | |
| | 123.3(2)° | 122.9(2)° | | 123.6(3)° | | |
| | 123.2(2)° | 123.4(2)° | | 122.5(3)° | | |
| ↘ (C _{ortho} -N- C _{ortho}) | 117.4(2)° | 117.6(2)° | 117.3(3)° | 117.1(2)° | 117.3(2)° | 117.3(2)° |
| | 116.9(2)° | 117.3(2)° | | 117.4(2)° | | |
| ↘ (C _{ortho} -N- Sn) _{groß} | 125.6(1)° | 127.0(1)° | 126(3)° | 126.9(2)° | 127.0(1)° | 126(3)° |
| | 121.2(1)° | 129.4(1)° | | 127.0(2)° | | |
| ↘ (C _{ortho} -N- Sn) _{klein} | 116.9(1)° | 115.4(1)° | 116(3)° | 115.9(2)° | 115.6(3)° | 116(2)° |
| | 119.5(1)° | 113.3(1)° | | 115.3(2)° | | |

Alle Ringe sind planar und weisen nur geringfügige Abweichungen der Atome aus ihrer Ringebene auf. Während die Kohlenstoffatome der Methylgruppe maximal 0.075(3) Å abweichen, ragen die Zinnatome teilweise stark aus den Ebenen. Die maximale Abweichung tritt hierbei beim zweiten MePy-Ring des ersten Moleküls von 5.1a mit 0.714(3) Å auf. Die Abweichung der Zinnatome und der Kohlenstoffatome der Methylgruppen sowie die jeweils größte Abweichung eines Atoms innerhalb des Ringes aus diesem kann Tabelle 12 entnommen werden.

Tabelle 12: Angabe über die Auslenkung der Zinnatome und der Kohlenstoffatome der Methylgruppen der Verbindungen 5.2a und 5.2b aus der Ebene der 4-Methylpyridin-Ringe und Angabe über die größte Auslenkung eines Atoms innerhalb eines Ringes aus der Ebene [Å].

| | Sn | C _{Me} | Maximale Abweichung |
|--------------------------------|----------|-----------------|----------------------------|
| <u>5.2a</u> _{MePyN11} | 0.124(3) | 0.052(4) | 0.006(2) C _{para} |
| <u>5.2a</u> _{MePyN12} | 0.714(3) | 0.075(3) | 0.010(1) C _{para} |
| <u>5.2a</u> _{MePyN21} | 0.077(3) | 0.050(4) | 0.008(2) C _{para} |
| <u>5.2a</u> _{MePyN22} | 0.114(3) | 0.053(4) | 0.002(1) C _{para} |
| <u>5.2b</u> _{MePyN11} | 0.142(4) | 0.026(5) | 0.004(2) C _{meta} |
| <u>5.2b</u> _{MePyN12} | 0.267(5) | 0.008(5) | 0.003(2) C _{para} |

Stellung der Pyridin-Ringe

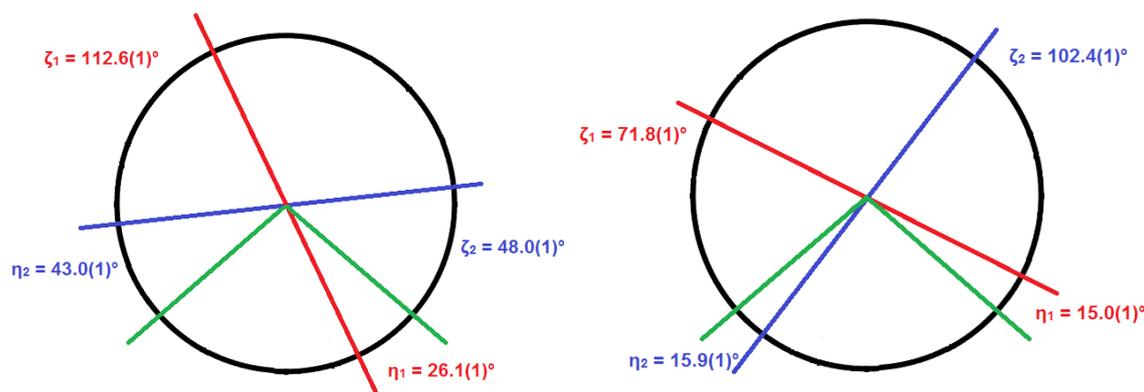


Abb. 89: Newman-Projektion mit Aufsicht auf die Pyridin-Zinn-Achsen im ersten (links) und zweiten (rechts) Molekül in 5.2a, mit jeweils der Pyridin-Ebene des ersten Methylpyridin-Liganden (rot), dem zweiten (blau) und den Chloratomen (grün) sowie die Angabe der Winkel zwischen den Pyridin-Ebenen und den Chloratomen.

Der erste Ring im ersten Molekül steht in einem Winkel von $\zeta = 112.6(1)^\circ$ und $\eta = 26.1(1)^\circ$ zu den Chloratomen und der zweite Ring im zweiten Molekül steht in einem Winkel von $\zeta = 102.4(1)^\circ$ und $\eta = 15.9(1)^\circ$. Diese beiden Ringe entsprechen von ihrer Stellung den Pyridin-Ringen in 5.1a. Der zweite Ring im ersten Molekül steht deutlich horizontaler zu den Chloratomen mit Winkeln von $\zeta = 48.0(1)^\circ$ und $\eta = 43.0(1)^\circ$. Zudem muss hier die Newman-Projektion mit Vorsicht betrachtet werden, da eigentlich keine richtige Pyridin-Zinn-Achse gezogen werden kann aufgrund der starken Auslenkung von 0.714 Å des Zinnatoms aus der Ebene des Pyridin-Ringes. Der erste Ring im zweiten Molekül weist einen ähnlichen η -Winkel von $15.0(1)^\circ$ im Vergleich zum anderen Ring im Molekül und den in 5.1a auf. Jedoch ist dieser Winkel nach außen und nicht nach innen zwischen die Halogenatome gerichtet, so dass der ζ -Winkel mit $71.8(1)^\circ$ deutlich kleiner als der beim anderen Ring und als die in 5.1a ist.

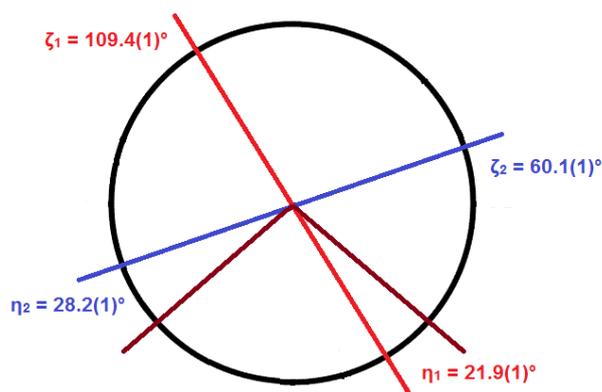


Abb. 90: Newman-Projektion mit Aufsicht auf die Pyridin-Zinn-Achsen in 5.2b, mit jeweils der Pyridin-Ebene des ersten Methylpyridin-Liganden (rot), dem zweiten (blau) und den Bromatomen (braun) sowie die Angabe der Winkel zwischen den Pyridin-Ebenen und den Bromatomen.

Der erste Ring steht in einem Winkel von $\zeta = 109.4(1)^\circ$ und $\eta = 21.9(1)^\circ$, was denen in 5.1a sowie jeweils einem Ring in den beiden Molekülen von 5.2a gleicht. Während der zweite Ring in einem Winkel von $\zeta = 60.1(1)^\circ$ und $\eta = 28.2(1)^\circ$ steht und so eher horizontal ausgerichtet ist wie die anderen zwei Ringe in den beiden Molekülen von 5.2a.

Intermolekulare Wechselwirkungen in 5.2a

Werden bei der Betrachtung der Koordination des Zinnatoms auch die Atome mit Überschneidung im Bereich der Van-der-Waals-Radien miteinbezogen, so entstehen Ketten kantenverknüpfter Oktaeder (Abb. 91).

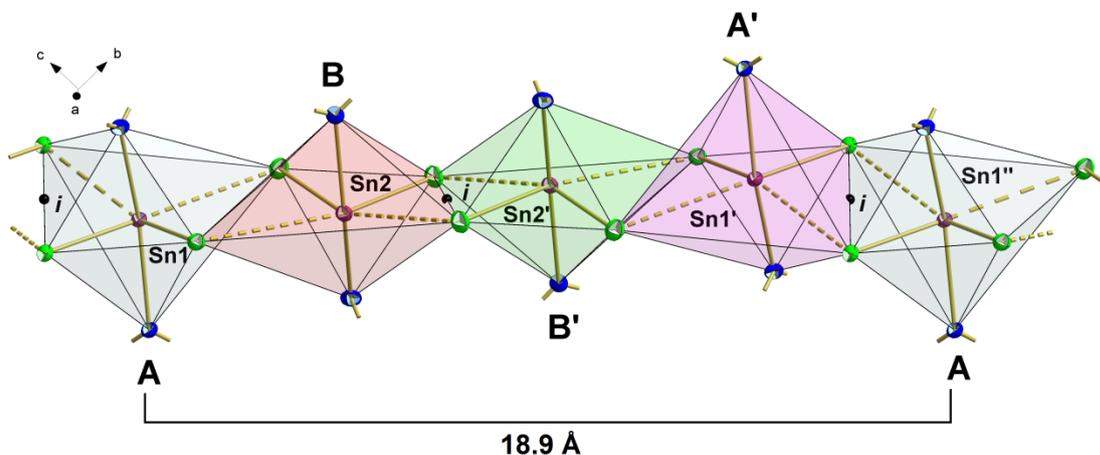


Abb. 91: Kugel-Stab-Modell der Ketten eines Ausschnitts der Kette kantenverknüpfter Oktaeder innerhalb der Struktur von 5.2a.

Von den Ketten stehen nach oben und unten jeweils die MePy-Reste ab. Die Kette besteht dabei aus zwei grundsätzlich verschiedenen Oktaedern A und B (Abb. 92). In jedem zweiten Zinn-Chlor-Vierring befindet sich ein Inversionszentrum. Aus den Oktaedern A und B werden durch die Inversion die Oktaeder A' und B'. Insgesamt ergibt sich so für die Kette eine Wiederholungseinheit von [A, B, B', A'] mit einer Länge von 18.9 Å. Innerhalb des Oktaeders stehen die Lewis-Basen *trans* zueinander.

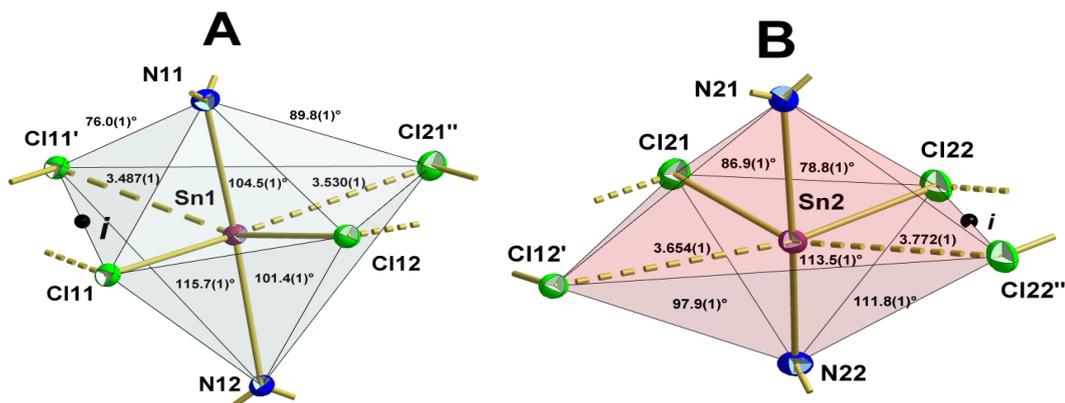


Abb. 92: Kugel-Stab-Modelle der zwei unterschiedlichen Oktaeder in der Oktaederkette von 5.2a mit Angabe der zusätzlichen Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

In der äquatorialen Ebene bilden sich so vier Zinn-Chlor-Vierringe mit der Wiederholungseinheit [a, b, a', c], von denen zwei (a und a') inversionssymmetrisch zueinander sind (Abb. 93).

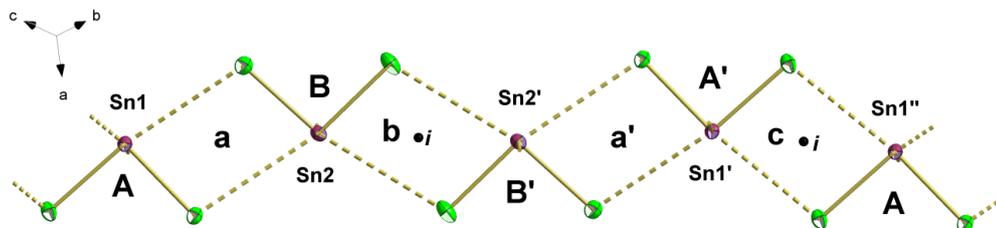


Abb. 93: Kugel-Stab-Modell der Aufsicht auf die Zinn-Chlor-Vierringe eines Ausschnitts der Kette kantenverbundener Oktaeder innerhalb der Struktur von 5.2a.

Die Abstände zwischen den Zinnatomen und den Chloratomen des nächsten Moleküls weisen dabei eine Spannweite von 3.487(1) Å bis 3.772(1) Å auf, dies liegt im Bereich der Summe der Kovalenzradien [4.0 Å] von Zinn [2.2 Å] und Chlor [1.8 Å]. Die Winkel an den Chloratomen in den Vierringen weisen eine Spannweite von 97.8(1)° bis 105.2(1)° auf, die an den Zinnatomen innerhalb der Vierringe eine von 75.3(1)° bis 82.2(1)°. Die Winkel innerhalb der Oktaeder an den Zinnatomen betragen in den Oktaedern A und A' 104.5(1)° und in B und B' 113.5(1)°.

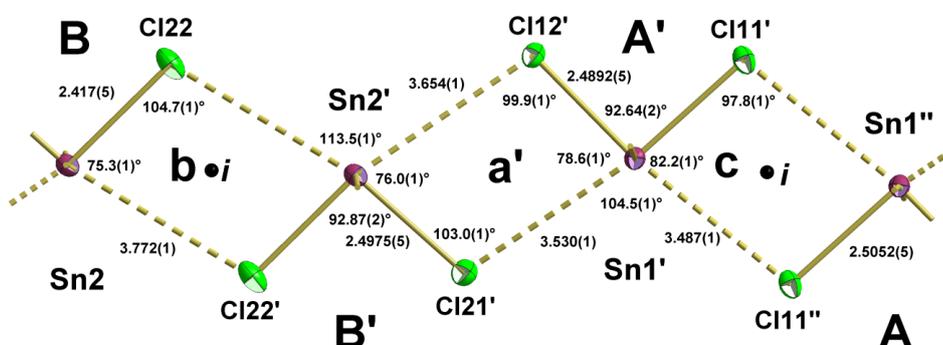


Abb. 94: Kugel-Stab-Modell der Aufsicht auf die Zinn-Chlor-Vierringe eines Ausschnitts der Kette kantenverbundener Oktaeder innerhalb der Struktur von 5.2a mit Angabe der Atomabstände [Å] und Winkel.

Packung von 5.2a

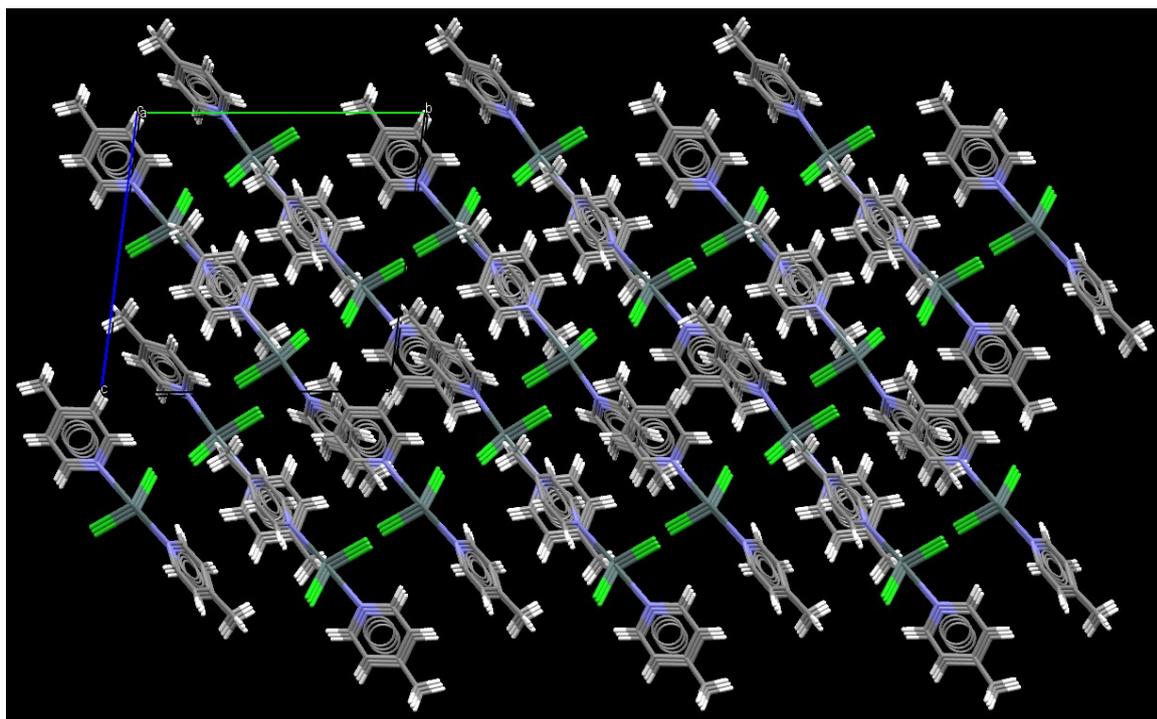


Abb. 95: Darstellung der Packung von 5.2a mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse.

In Richtung der a-Achse stapeln sich die Moleküle kongruent übereinander (Abb. 95). Innerhalb der b-c-Ebene bilden sich Molekülschichten, bei denen wie bei der Wiederholungseinheit der Oktaederkette erst jede vierte Schicht kongruent ist.

Intermolekulare Wechselwirkungen in 5.2b

Auch bei 5.2b kommt es wie in 5.2a zur Bildung kantenverknüpfter Oktaederketten in Richtung der b-Achse bei der Betrachtung der Koordination des Zinnatoms im Bereich der Van-der-Waals-Radien (Abb. 96).

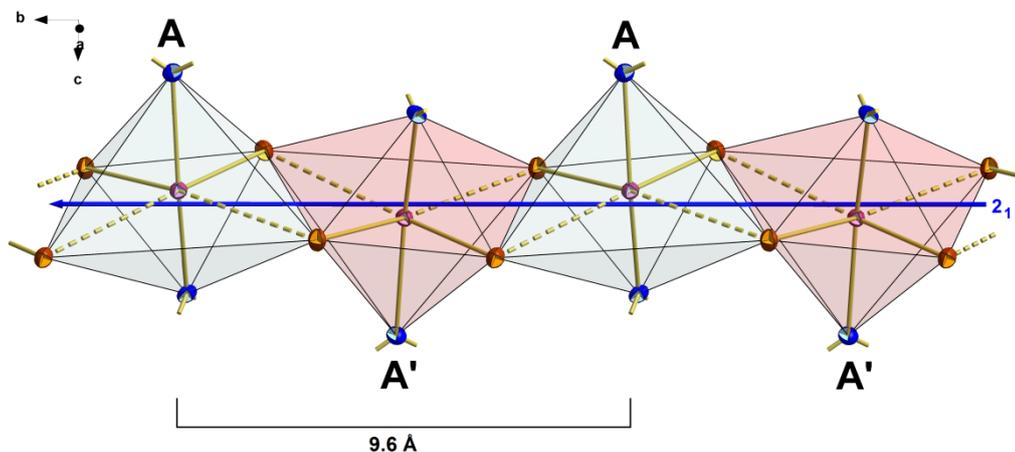


Abb. 96: Kugel-Stab-Modell eines Ausschnitts der Ketten kantenverknüpfter Oktaeder innerhalb der Struktur von 5.2b.

Von den Ketten stehen nach oben und unten jeweils die MePy-Reste ab. Die Kette besteht dabei aus einem Oktaeder (Abb. 97), der sich entlang einer zweizähligen Schraubenachse aneinander lagert, so dass sich eine Wiederholungseinheit [A, A'] mit einer Länge von 9.6 Å ergibt. Innerhalb des Oktaeders stehen die Lewis-Basen *trans* zueinander.

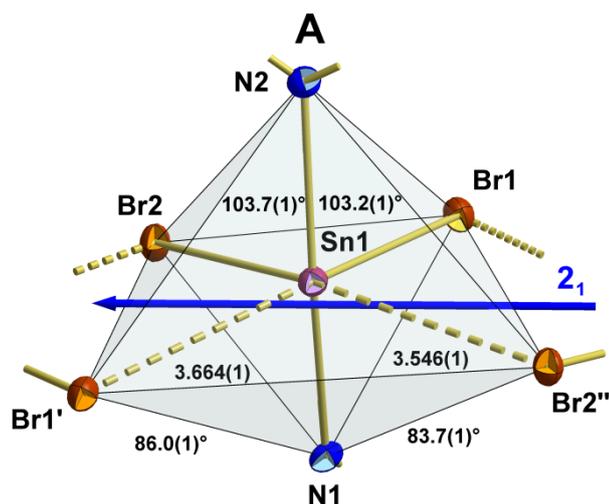


Abb. 97: Kugel-Stab-Modell des Oktaeders in der Oktaederkette von 5.2b mit Angabe der zusätzlichen Atomabstände [Å] und Winkel.

In der äquatorialen Ebene bilden sich so zwei Zinn-Brom-Vierringe mit der Wiederholungseinheit [a, a'], die durch die Schraubenachse symmetrisch zueinander sind (Abb. 98).

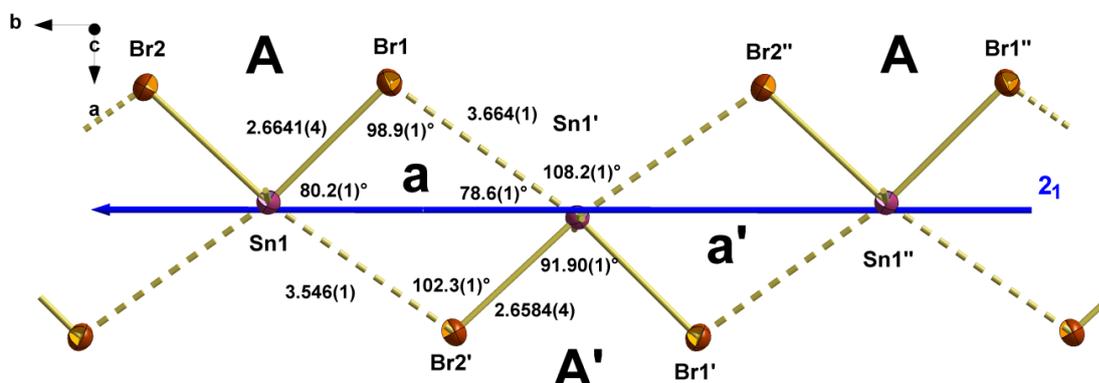


Abb. 98: Kugel-Stab-Modell der Aufsicht auf die Zinn-Brom-Vierringe eines Ausschnitts der Kette kantenverknüpfter Oktaeder innerhalb der Struktur von 5.2b mit Angabe der Atomabstände [Å] und Winkel.

Die Abstände zwischen den Zinnatomen und den Bromatomen des nächsten Moleküls betragen 3.546(1) Å bis 3.664(1) Å, dies liegt im Bereich der Summe der Kovalenzradien [4.1 Å] von Zinn [2.2 Å] und Brom [1.9 Å]. Die Winkel an den Bromatomen sind 98.9(1)° und 102.3(1)°, die an den Zinnatomen innerhalb der Vierringe betragen 80.2(1)° und 78.6(1)°. Der Winkel innerhalb der Oktaeder an dem Zinnatom zwischen den beiden Bromatomen des jeweils nächsten Moleküls ist 108.2(1)° groß.

Packung von 5.2b

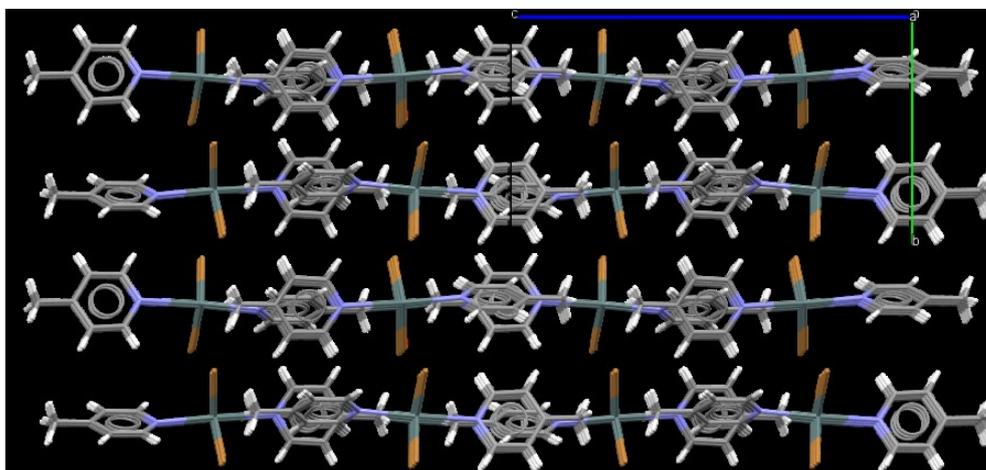


Abb. 99: Darstellung der Packung von 5.2b mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse.

In Richtung der a-Achse stapeln sich die Moleküle kongruent übereinander (Abb. 95). Entlang der b-Achse bilden sich die Oktaederketten aus, so dass hier erst jedes zweite Molekül kongruent ist. In Richtung der c-Achse ist ebenfalls erst jedes zweite Molekül kongruent.

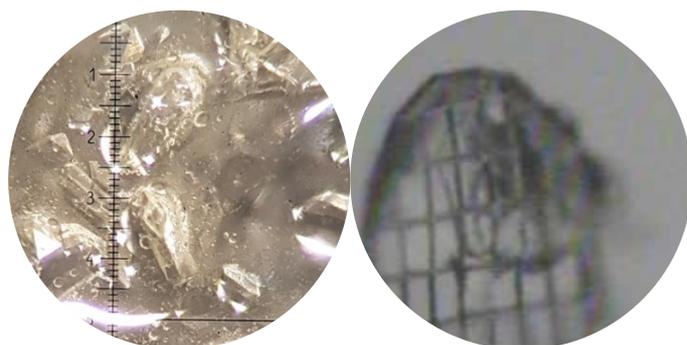
2 [SnCl₂ · DMSO, MePy] & SnCl₂ · 2 MePy

5.2gk stellt zwei Besonderheiten dieser Arbeit dar. Zum einen ist es das einzige Kokristallinat [98] dieser Arbeit und das erste, strukturell beschriebene, eines Zinn(II)-halogenid-Komplexes mit den beiden Komponenten SnCl₂ · DMSO / MePy und SnCl₂ · 2 MePy. Zum anderen besitzt der SnCl₂ · DMSO / MePy Bestandteil dieses Kokristallinats als einziger Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplex dieser Arbeit zwei unterschiedliche Lewis-Basen mit DMSO und MePy. Bisher stellt die Verbindung 5.1g von *Pacher et. al.* [90] (s. Kap.4.8) die einzig strukturell charakterisierte Verbindung eines Zinn(II)-halogenid-Komplexes mit zwei verschiedenen Lewis-Basen dar.

Synthese

Bei dem Versuch 2 Dichlorido-[(dimethylsulfoxid)-κO]-[(4-methylpyridin)-κN]-zinn(II)-co-Dichlorido-bis-[(4-methylpyridin)-κN]-zinn(II), 2 [SnCl₂ · DMSO, MePy] & SnCl₂ · 2 MePy, 5.2gk, im präparativen Maßstab herzustellen, entstand SnCl₂ · 2 DMSO [83]. Aus diesem Grund gibt es keine Elementaranalyse sowie keinerlei Spektren für 5.2gk.

Kristallform: farblose, transparente Blöcke



Kristallographische Daten:

T = 100 K, monoklin, C2/c, (Nr. 15), a = 24.7409(9) Å, b = 9.1506(3) Å, c = 17.9508(7) Å, β = 99.848(2)°, V = 4004.1(3) Å³, Z = 4, Z' = 0.5, d_{calc} = 1.821 g/cm³

Kristallstruktur

μ(MoK_α) = 2.393 mm⁻¹, 2θ_{max} = 56°, R_{coll} = 205843, R_{num} = 4828, R_{uniq} = 3969, R_{int} = 0.0912, R_σ = 0.0232, 214 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.036, R₁/wR₂ [|>σ(2I)] = 0.0213 / 0.0385, R₁/wR₂ [all data] = 0.0323 / 0.0424, Δe(peak/hole) = 0.770 / -0.432 eÅ³, Ha2019_62

Da die allgemeine Zähligkeit der monoklinen Raumgruppe C2/c acht beträgt und sich vier Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer halben Formeleinheit (Abb. 100). Wobei sich das Zinnatom Sn2 auf einer zweizähligen Drehachse befindet, dadurch gehört die Verbindung zur Punktgruppe C₂.

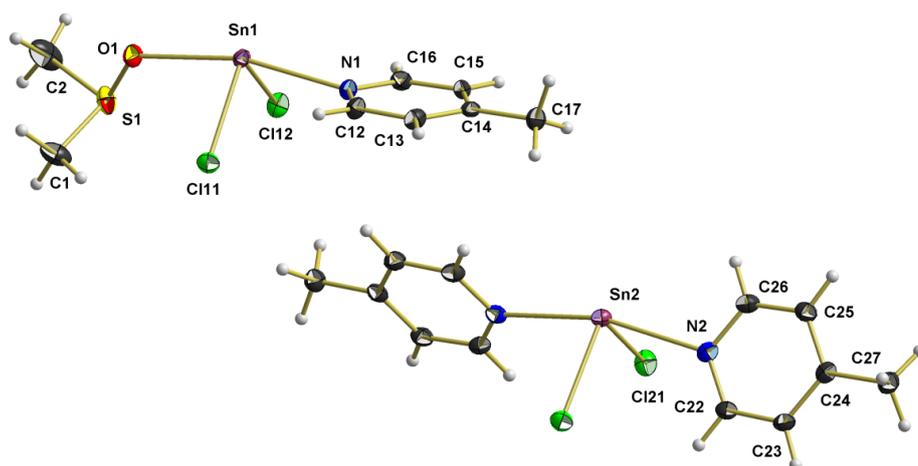


Abb. 100: Kugel-Stab-Modell der beiden Komponenten des Kokristallisats 2 [SnCl₂ · DMSO, MePy] & SnCl₂ · 2 MePy] mit Bezeichnung der Atome der asymmetrischen Einheit.

Koordination am Zinnatom

In beiden Komponenten des Kokristallisats ist das Zinnatom wippenförmig von zwei Chloratomen in äquatorialer Position und zwei Lewis-Basen in axialer Position umgeben (Abb. 101). In der ersten Komponente sind diese Lewis-Basen ein Dimethylsulfoxid-Molekül und ein MePy-Molekül und in der zweiten zwei MePy-Moleküle. Dies entspricht in beiden Komponenten der ersten stereoisomeren Anordnung (1) der drei möglichen.

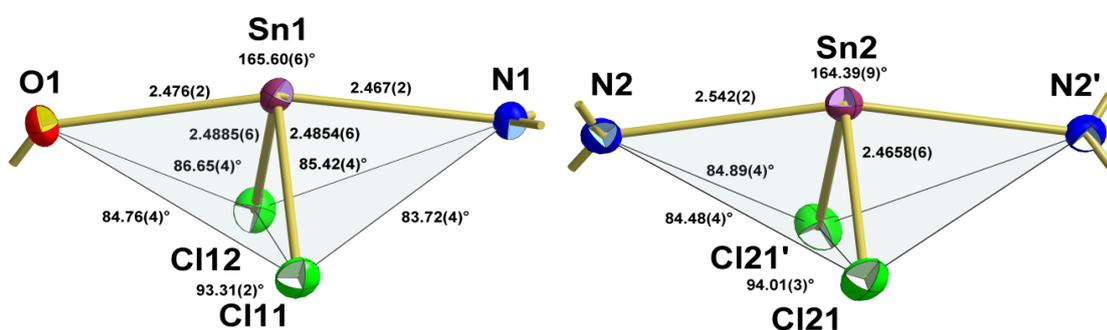


Abb. 101: Kugel-Stab-Modelle der Koordinationspolyeder an den Zinnatomen der ersten Komponente (links) und der zweiten Komponente (rechts) von [5.2gk](#) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Die Bindungslänge zwischen dem Zinnatom und den Chloratomen in der ersten Komponente beträgt 2.4885(6) Å und 2.4854(6) Å, was beides länger ist als in der zweiten Komponente, in der die Bindungslänge 2.4658(6) Å beträgt. Sie liegen aber im Bereich des Mittelwerts der Abstände in [5.2a](#) [2.49(1) Å]. Der Abstand vom Zinnatom zu den Stickstoffatomen in der zweiten Komponente beträgt 2.542(2) Å, dies liegt nur leicht unter den längeren Bindungen in [5.2a-b](#) [2.58(2) Å], während der Abstand in der ersten Komponente mit 2.467(2) Å leicht unter den kürzeren Bindungen in [5.2a-b](#) [2.494(4) Å] liegt. Der Abstand vom Zinnatom zum Sauerstoffatom beträgt 2.476(2) Å, was deutlich über der Summe der Kovalenzradien [2.05 Å] von Zinn [1.39 Å] und Sauerstoff [0.66 Å] liegt.

Die Winkel am Zinnatom zwischen den Lewis-Basen und den Chloratomen weisen in der ersten Komponente eine Spannweite von 83.72(4)° bis 86.65(4)° auf und betragen in

der zweiten 84.89(4)° und 84.48(4)°. Diese Werte liegen innerhalb der Spannbreite von 81.44(4)° bis 86.74(4)° in 5.2a-b. Die Winkel zwischen den Chloratomen liegen in beiden Komponenten mit 93.31(2)° und 94.01(3)° zwischen dem in 5.1a [94.70(2)°] und denen in 5.2a [92.64(2)° und 92.87(2)°]. Die Werte der Winkel zwischen den Lewis-Basen entsprechen mit 165.60(6)° und 164.39(9)° in beiden Fällen dem Wert des zweiten Moleküls in 5.2a [164.90(6)°]. Sie sind aber etwas größer als der Wert in 5.1a [162.80(5)°].

4-Methylpyridin-Liganden

Die Methylpyridin-Reste beider Komponenten ähneln sich hinsichtlich ihrer Bindungslängen und -winkel sehr. Auch mit den Werten aus 5.2a-b und dem unsubstituierten MePy gibt es große Übereinstimmungen.

Die Bindungslängen zwischen den *para*- und *meta*-Kohlenstoffatomen entsprechen mit einem Mittelwert von 1.394(3) Å dem Wert des MePys [1.392(2) Å] und dem Mittelwert aus 5.2a-b [1.391(3) Å]. Während der zwischen den *meta*- und *ortho*-Kohlenstoffatomen mit 1.380(1) Å kürzer ist als im unkoordinierten Rest [1.390(4) Å], entspricht er aber dem Wert aus 5.2a-b [1.381(2) Å]. Zwischen dem Wert im MePy [1.344(3) Å] und dem in 5.2a-b [1.338(5) Å] liegt die Bindungslänge zwischen den *ortho*-Kohlenstoffatomen und den Stickstoffatomen mit im Mittel 1.342(4) Å. Der Abstand vom Ring zur Methylgruppe beträgt im Mittel 1.498(2) Å, was minimal kürzer ist als der in 5.1a-b [1.501(2) Å] und im unkoordinierten Komplexliganden [1.506(3) Å].

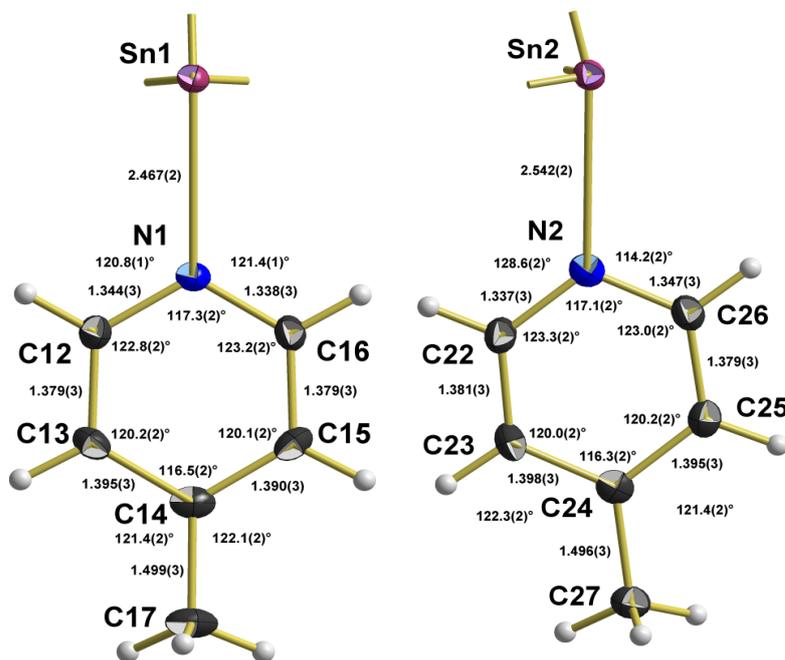


Abb. 102: Kugel-Stab-Modelle der 4-Methylpyridin-Liganden der ersten Komponente (links) und zweiten Komponente (rechts) von 5.2gk mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Bei den Winkeln fällt bei der Betrachtung der Methylpyridin-Reste (Abb. 102) sofort auf, dass der Rest in der zweiten Komponente deutlich mehr von der Zinn-Stickstoff-Achse abgelenkt ist. Während die exocyclischen Winkel am Stickstoff in der ersten Komponente mit 120.8(1)° und 121.4(1)° ungefähr gleich groß sind, unterscheiden sie sich mit 128.6(2)° zu 114.2(2)° in der zweiten deutlich. Dieser große Unterschied spiegelt die

Beobachtungen aus 5.1a,b,g,d und 5.2a-b wider. Der endocyclische Winkel am Stickstoff entspricht mit 117.2(1)° dem in 5.2a-b [117.3(2)°]. Im Vergleich zu den 116.6(2)° im unkoordinierten MePy sind sie etwas aufgeweitet. Dafür sind die Winkel an den *ortho*-Kohlenstoffatomen mit im Mittel 123.1(2)° im Vergleich zu denen im unkoordinierten Rest [123.7(2)°] etwas verjüngt. Sie entsprechen aber genau dem Mittelwert in 5.2a-b. Mit 120.1(1)° gleicht der Wert am *meta*-Kohlenstoff dem in 5.2a-b [119.8(3)°], er ist aber etwas größer als im MePy [119.4(2)°]. Dahingegen ist der endocyclische Winkel am *para*-Kohlenstoffatom mit 116.4(1)° etwas kleiner als in der unkoordinierten Verbindung [117.0(2)°] und 5.2a-b [116.9(2)°]. Der Winkel zur Methylgruppe beträgt im Mittel 121.8(2)° und entspricht dem in 5.2a-b [121.6(3)°], ist aber etwas größer als der im MePy [121.4(1)°].

Beide Ringe sind planar und weisen nur geringfügige Abweichungen der Atome aus ihrer Ringebene auf. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen ragen nur minimal aus der Ebene, während die Zinnatome mit 0.311(3) Å und 0.152(3) Å deutlicher abweichen. Die Abweichung der Zinnatome und der Kohlenstoffatome der Methylgruppen sowie die jeweils größte Abweichung eines Atoms innerhalb des Ringes aus diesem kann Tabelle 13 entnommen werden.

Tabelle 13: Angabe über die Auslenkung der Zinnatome und der Kohlenstoffatome der Methylgruppen der Verbindung 5.2gk aus der Ebene der 4-Methylpyridin-Ringe der einzelnen Komponenten und Angabe über die größte Auslenkung eines Atoms innerhalb eines Ringes aus der Ebene [Å].

| | Sn | C _{Me} | Maximale Abweichung |
|---------------------|----------|-----------------|-----------------------------|
| Komponente 1 | 0.311(3) | 0.017(4) | 0.009(2) C _{meta} |
| Komponente 2 | 0.152(3) | 0.030(4) | 0.005(1) C _{ortho} |

Stellung der Pyridin-Ringe

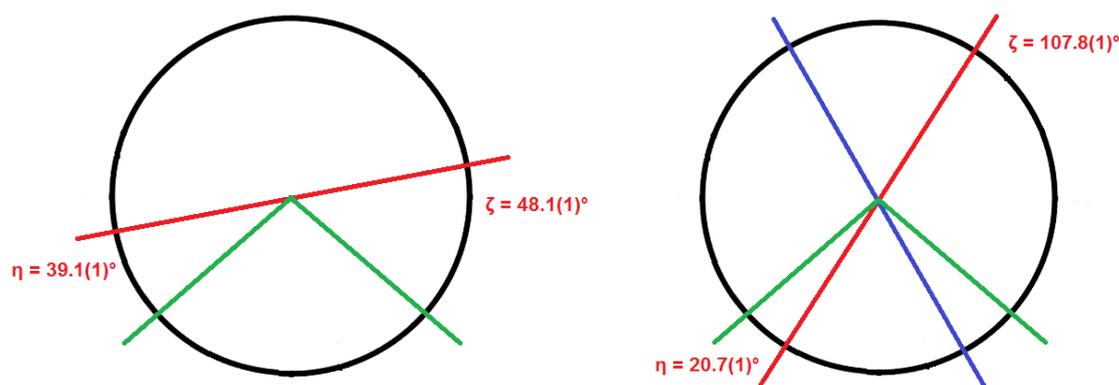


Abb. 103: Newman-Projektion mit Aufsicht auf die Pyridin-Zinn-Achsen in der ersten (links) und zweiten (rechts) Komponente von 5.2gk, mit jeweils der Pyridin-Ebene des ersten bzw. einzigen Methylpyridin-Liganden (rot), dem zweiten (blau) und den Chloratomen (grün) sowie die Angabe der Winkel zwischen den Pyridin-Ebenen und den Chloratomen.

Der Pyridin-Ring des Methylpyridin-Liganden in der ersten Komponente weist mit den Winkeln $\zeta = 48.1(1)^\circ$ und $\eta = 39.1(1)^\circ$ eher eine horizontale Ausrichtung auf. Die beiden Ringe in der zweiten Komponente weisen durch die Drehachse die gleichen Winkel $\zeta = 107.8(1)^\circ$ und $\eta = 20.7(1)^\circ$ auf und entsprechen mit ihrer Ausrichtung den Pyridin-Ringen in 5.1a.

Dimethylsulfoxid-Ligand

Die Bindungslänge zwischen dem Schwefelatom und dem Sauerstoff ist mit 1.522(2) Å etwas größer als im unkoordinierten Dimethylsulfoxid (s. Kap. 5.8) [1.504(1) Å]. Im Gegensatz dazu sind die Abstände vom Schwefelatom zu den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen mit 1.771(3) Å und 1.779(3) Å etwas kürzer als im unkoordinierten DMSO [1.780(1) Å und 1.786(2) Å].

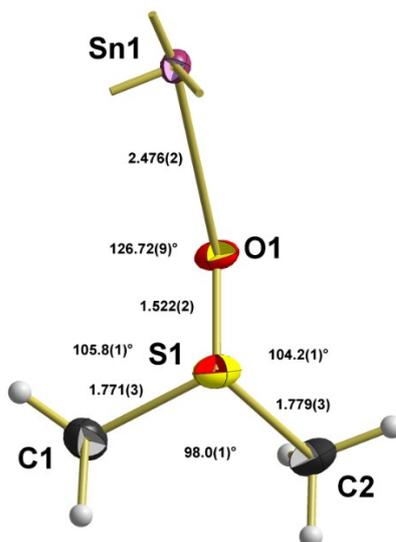


Abb. 104: Kugel-Stab-Modell des Dimethylsulfoxid-Liganden der ersten Komponente von 5.2gk mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Die Winkel am Schwefelatom zwischen dem Sauerstoffatom und den Methylgruppen sind mit 105.8(1)° und 104.2(1)° etwas kleiner als im unkoordinierten Dimethylsulfoxid [106.54(6)° und 106.60(7)°] und zudem nicht mehr so symmetrisch. Der Winkel zwischen den Methylgruppen beträgt 98.0(1)°, was in etwa dem Wert im unkoordinierten DMSO [97.73(7)°] entspricht. Der Winkel am Sauerstoffatom zwischen dem Schwefelatom und dem Zinnatom beträgt 126.72(9)°.

Intermolekulare Wechselwirkungen

Werden bei der Betrachtung der Koordination um das Zinnatom die Atome mit Überschneidung im Bereich der Van-der-Waals-Radien miteinbezogen, ergeben sich wie in 5.2a-b Ketten stark verzerrter kantenverknüpfter Oktaeder innerhalb der a-c-Ebene (Abb. 105).

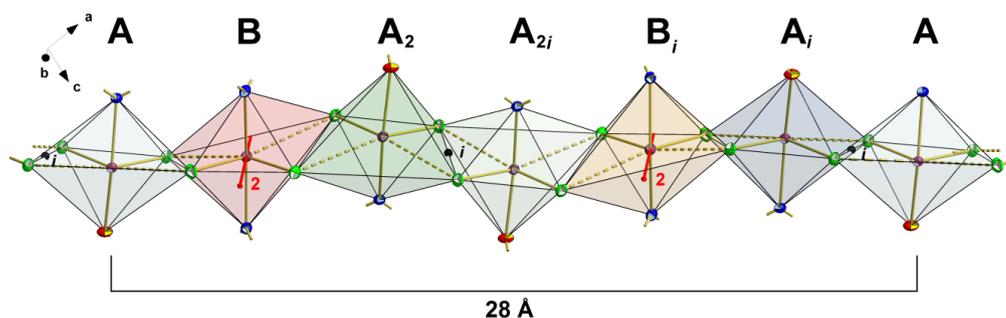


Abb. 105: Kugel-Stab-Modell eines Ausschnitts der Kette kantenverknüpfter Oktaeder innerhalb der Struktur von 5.2gk.

Grundsätzlich gibt es zwei unterschiedliche Oktaeder in der Kette, die Oktaeder A und B (Abb. 106). Das Oktaeder A bildet sich um das Zinnatom der ersten Komponente und besitzt dementsprechend einen Dimethylsulfoxid-Liganden und einen MePy-Liganden, welche nach oben und unten von der Kette abstehen. Das Oktaeder B bildet sich um das Zinnatom der zweiten Komponente und besitzt somit keinen Dimethylsulfoxid-Liganden und zwei MePy-Liganden, welche nach oben und unten von der Kette abstehen. In beiden Oktaedern stehen die Lewis-Basen damit *trans* zueinander. Durch die zweizählige Drehachse, die durch das Zinnatom der zweiten Komponente verläuft, bildet sich aus dem A-Oktaeder das A₂-Oktaeder, so dass die Kette ein dreigliedriges Grundmotiv [A, B, A₂] besitzt. Zwischen den einzelnen dreigliedrigen Grundmotiven gibt es in Mitten der Zinn-Chlor-Vierringe Inversionszentren, so dass das nächste dreigliedrige Grundmotiv inversionssymmetrisch zum vorherigen ist. Insgesamt ergibt sich so eine Wiederholungseinheit von [A, B, A₂, A_{2i}, B_i, A_i] mit einer Länge von 28 Å.

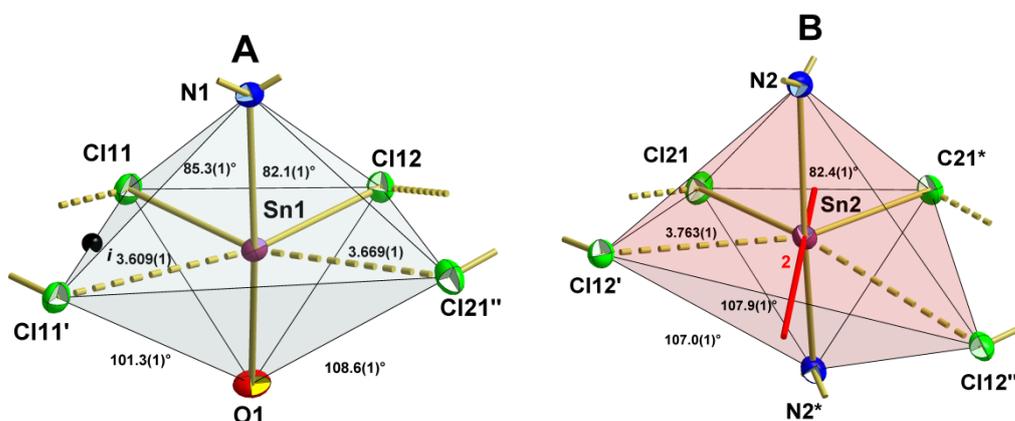


Abb. 106: Kugel-Stab-Modell der zwei unterschiedlichen Oktaeder in der Oktaederkette von 5.2gk mit Angabe der zusätzlichen Atomabstände [Å] und Winkel.

Ähnlich verhält es sich bei den Zinn-Chlor-Vierringen in der äquatorialen Ebene. Hier gibt es zwei unterschiedliche Vierringe, a und b, welche durch die gleichen Symmetrieeoperationen zu einer Wiederholungseinheit von [a, a₂, b, a_{2i}, a_i] aneinandergelagert sind (Abb. 107).

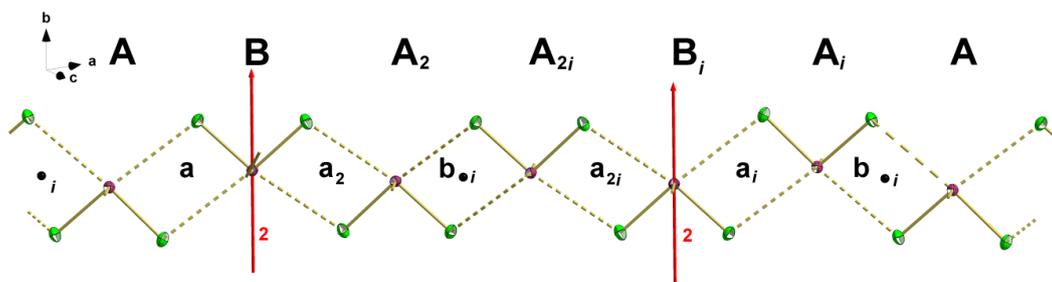


Abb. 107: Kugel-Stab-Modell der Aufsicht auf die Zinn-Chlor-Vierringe eines Ausschnitts der Kette kantenverknüpfter Oktaeder innerhalb der Struktur von [5.2gk](#).

Die Abstände zwischen den Zinnatomen und den Chloratomen des nächsten Moleküls betragen 3.609(1) Å im symmetrischen Zinn-Chlor-Vierring b und 3.669(1) Å und 3.763(1) Å im a-Ring, dies liegt im Bereich der Summe der Kovalenzradien [4.0 Å] von Zinn [2.2 Å] und Chlor [1.8 Å]. Die Winkel an den Chloratomen im a-Ring betragen 97.4(1)° und 100.3(1)°, im b-Ring beträgt der Winkel 90.3(1)°. Die Winkel an den Zinnatomen innerhalb der Vierringe betragen 80.7(1)° im b-Ring bzw. 81.9(1)° und 80.2(1)° im a-Ring. Der Winkel innerhalb der Oktaeder an dem Zinnatom zwischen den beiden Chloratomen des jeweils nächsten Moleküls beträgt 101.7(1)° in der ersten Komponente und 101.7(1)° in der zweiten.

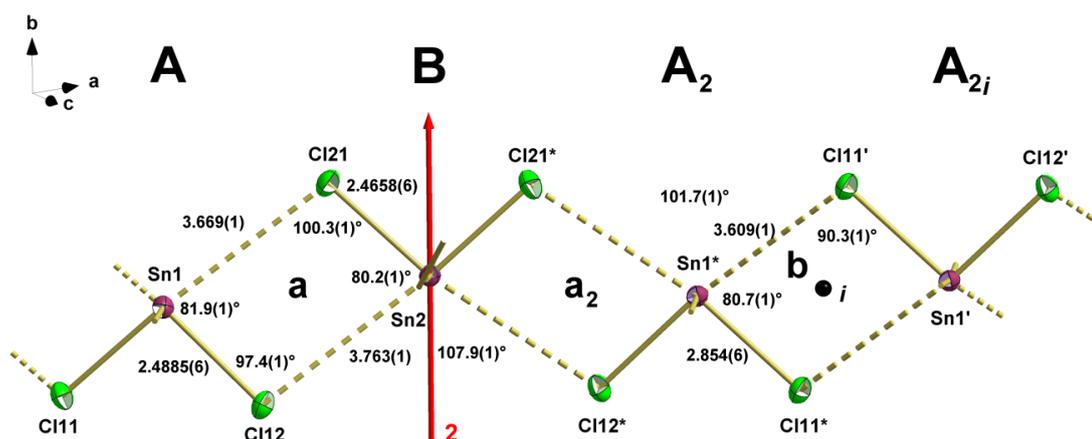


Abb. 108: Kugel-Stab-Modell der Aufsicht auf die Zinn-Chlor-Vierringe eines Ausschnitts der Kette kantenverknüpfter Oktaeder innerhalb der Struktur von [5.2gk](#) mit Angabe der Atomabstände [Å] und Winkel.

Packung

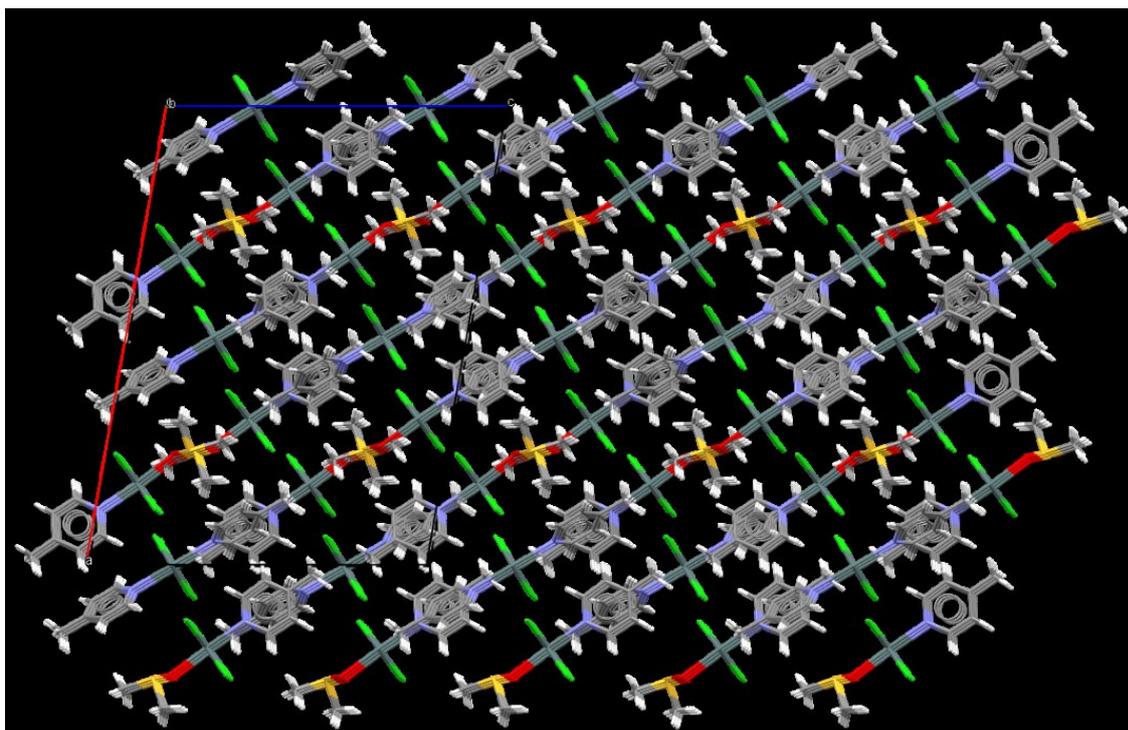


Abb. 109: Darstellung der Packung von 5.2gk mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse.

In Richtung der b-Achse stapeln sich die Moleküle kongruent übereinander (Abb. 109). Innerhalb der a-c-Ebene bilden sich Molekülschichten, bei denen wie bei der Wiederholungseinheit der Oktaederkette erst jede sechste Schicht kongruent ist.

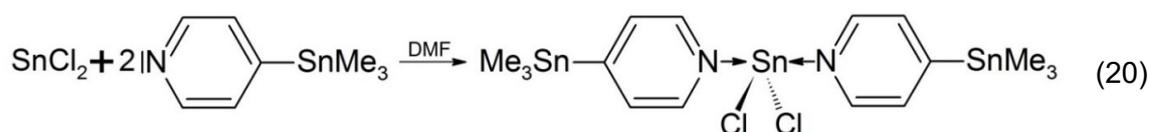
4.10 SnHal₂^{LS} + Me₃SnPy^{LB}

Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe zwischen Zinn(II)-halogeniden bzw. pseudo-Halogeniden als Lewis-Säure und einem Zinn(IV)-Baustein als Lewis-Base konnten bisher nicht gezielt erfolgreich hergestellt werden. Somit sind auch keine Komplexe dieser Art strukturell charakterisiert.

SnCl₂ · 2 Me₃SnPy

Dichlorido-bis-[(4-trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(II), SnCl₂ · 2 Me₃SnPy, 5.3a, stellt die erste jemals gezielt synthetisierte, gemischtvalente, anorganisch-organische Zinn(II)-Zinn(IV)-Verbindung in Form eines Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexes dar.

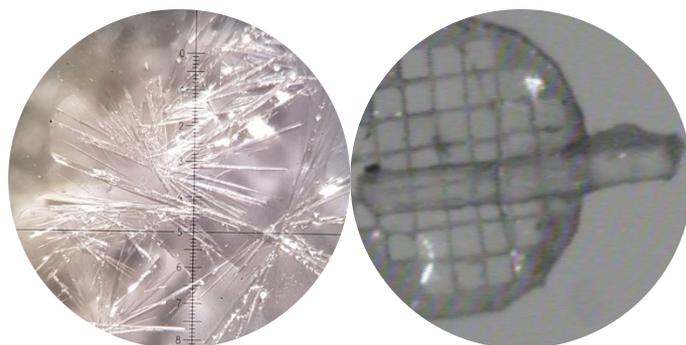
Synthese



Eine Spatelspitze Zinn(II)-chlorid, SnCl₂, wurde auf eine Tüpfelplatte gegeben und entsprechend Reaktionsgleichung (20) mit einem Tropfen 4-Trimethylstannylpyridin, Me₃SnPy, und einem Tropfen DMF überschichtet. Nach ca. 35 Minuten bilden sich sehr schnell wachsende, farblose, transparente, lange Nadeln. Das Wachstum dauert ca. 15-20 Minuten an. Nach weiteren 5-10 Minuten fingen die Kristalle an sich zu zersetzen. Die Kristalle konnten als Dichlorido-bis-[(4-trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(II), SnCl₂ · 2 Me₃SnPy, 5.3a, charakterisiert werden.

Bei dem Versuch, 5.3a im präparativen Maßstab herzustellen entstand ein schwarz blauer Feststoff, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten für 5.3a lieferte, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wurde.

Kristallform: lange, farblose, transparente Nadeln



Kristallographische Daten:

T = 100 K, monoklin, *P*2₁/*n*, (Nr. 14), *a* = 7.4549(4) Å, *b* = 24.2811(9) Å, *c* = 12.5693(6) Å, β = 90.881(2)°, *V* = 2274.94(18) Å³, *Z* = 4, *Z'* = 1, *d*_{calc} = 1.966 g/cm³

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.503 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 229386$, $R_{\text{num}} = 5484$, $R_{\text{uniq}} = 4861$, $R_{\text{int}} = 0.0675$, $R_{\sigma} = 0.0183$, 218 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, $\text{Goof} = 1.126$, $R_1/wR_2 [I > \sigma(2I)] = 0.0266 / 0.0672$, $R_1/wR_2 [\text{all data}] = 0.0326 / 0.0719$, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 0.864 / -1.359 \text{ e}\text{\AA}^3$, HF2019_28

Da die allgemeine Zähligkeit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ vier beträgt und sich vier Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 110). Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C_1 gehört.

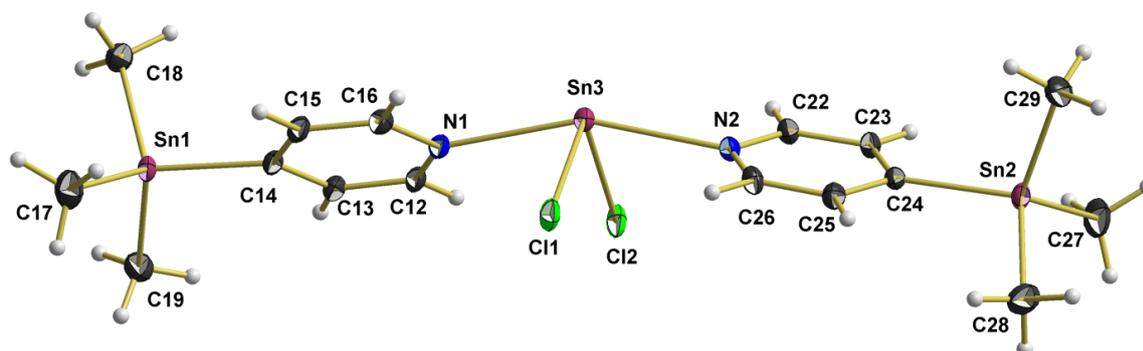


Abb. 110: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$.

Koordination am Zinnatom des Zinn(II)-chlorid-Bausteins

Das Molekül besitzt eine wippenförmige Struktur mit dem Zinnatom als Zentralatom, den zwei Chloratomen in äquatorialer und den beiden 1,1-Liganden in axialer Position (Abb. 111). Dies entspricht der ersten stereoisomeren Anordnung (1) der drei möglichen.

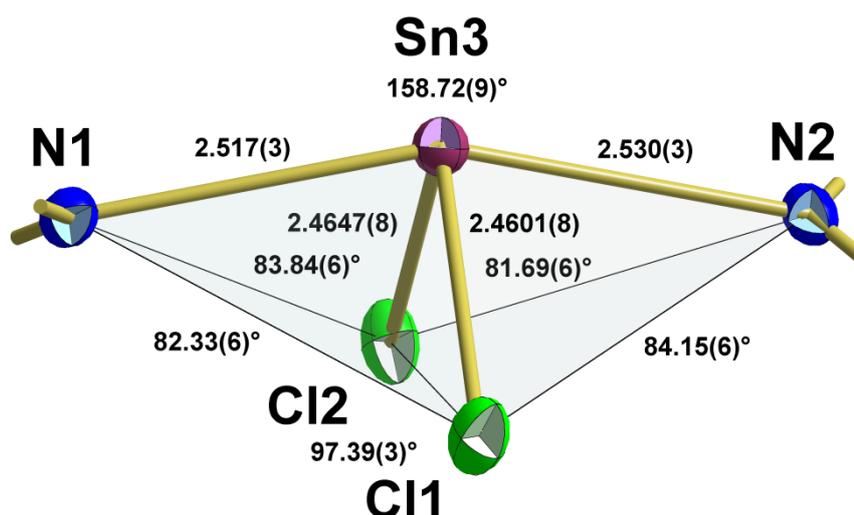


Abb. 111: Kugel-Stab-Modell des Koordinationspolyeders am Zinnatom des Zinn(II)-chlorid-Bausteins von 5.3a mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Die Bindungslängen zwischen dem Zinnatom und den Chloratomen betragen $2.4601(8) \text{ \AA}$ und $2.4647(8) \text{ \AA}$. Sie liegen damit zwischen der Länge der kürzeren Bindung

in 5.1a [2.4470(5) Å] und der längeren Bindung in 5.1a [2.684(5) Å] und im Bereich des Abstandes in der zweiten Komponente von 5.2gk [2.4658 Å]. Sie sind aber deutlich kleiner als der Mittelwert in 5.2a [2.49(1) Å] und als die Werte in der ersten Komponente von 5.2gk [2.4854(6) Å und 2.4885(6) Å]. Die Abstände zu den Trimethylstannylpyridin-Liganden betragen 2.517(3) Å und 2.530(3) Å. Im Vergleich zu den vorhergegangenen Strukturen fällt sofort auf, dass die beiden Längen sich sehr ähneln. In den vorherigen Strukturen gab es, wenn kein Symmetrieelement innerhalb des Moleküls vorlag, immer eine deutlich kürzer und eine deutlich längere Bindung. Die Abstände in dieser Struktur befinden sich zudem im Bereich zwischen den kurzen und langen Bindungen, mit Ausnahme von 5.1d, dort beträgt die längere Bindung 2.502(2) Å.

Der Winkel am Zinnatom zwischen den Chloratomen ist mit 97.39(3)° deutlich größer als in den Komplexen zwischen Zinn(II)-chlorid und Pyridin-Derivaten, welche eine Spannweite von 92.64(2)° bis 94.70(2)° aufweisen. Dafür liegt der Winkel zwischen den Trimethylstannylpyridin-Liganden etwas unter der Spannweite der vergleichbaren Werte aus den vorherigen Strukturen [160.53(5)° - 164.90(6)°]. Mit einer Spannweite von 81.69(6)° bis 84.15(6)° liegen die Winkel zwischen den Chloratomen und den 1.1-Liganden im gleichen Bereich wie in den Komplexen zwischen Zinn(II)-chlorid und Pyridin-Derivaten.

Koordination an den Zinnatomen der 1.1-Bausteine

Die Zinnatome der 1.1-Bausteine sind in beiden Komplex-Liganden tetraedrisch von jeweils drei Methylgruppen sowie dem Pyridin-Ring umgeben (Abb. 112).

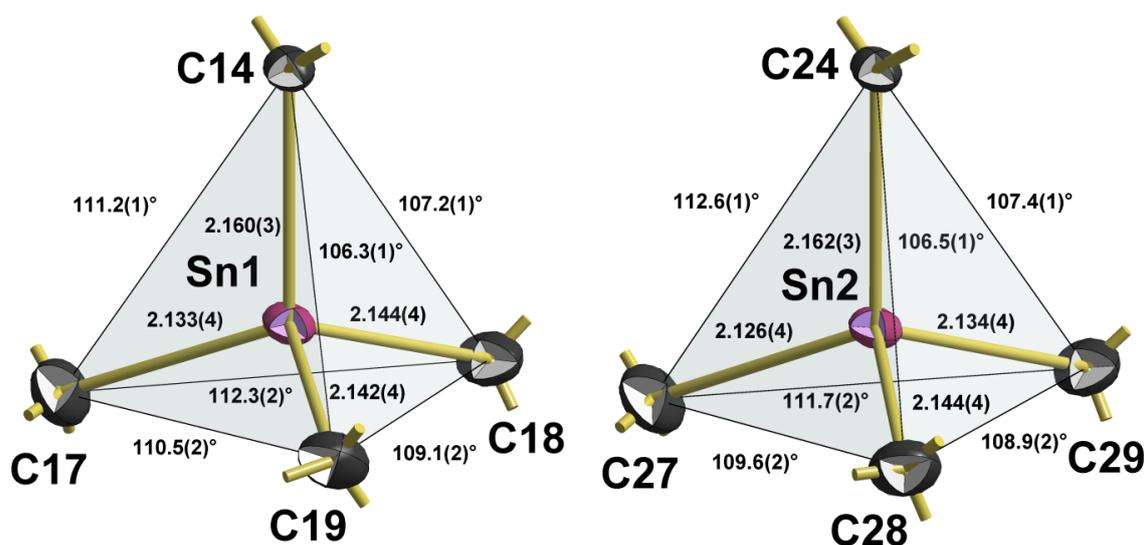


Abb. 112: Kugel-Stab-Modelle der Koordinationspolyeder an den Zinnatomen der 1.1-Bausteine von 5.3a mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Der Abstand zwischen dem Zinnatom und den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen liegt mit einer Spannweite von 2.126(4) Å bis 2.144(4) Å im Bereich der Spannweite in 1.2 [2.131(2) Å - 2.148(3) Å], 2.3b [2.141(6) Å - 2.153(6) Å] und der der Zinn(IV)-Zinn(IV)-Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe in den Kapiteln 4.3 bis 4.6 [2.124(3) Å - 2.149(5) Å]. Mit 2.160(3) Å und 2.162(3) Å liegen die Bindungslängen zwischen den Zinnatomen und den Pyridin-Ring im gleichen Bereich wie in den anderen koordinierten 1.1-Bausteinen in 3.1a-d [2.164(7) Å - 2.169(5) Å] und 3.2a-b [2.152(2) Å - 2.160(2) Å].

Bei den Winkeln am Zinnatom fällt sofort auf, dass die Verteilung nicht mehr so eindeutig ist, dass die Winkel zwischen den Methylgruppen über 109.5° und die zwischen den Methylgruppen unter 109.5° groß sind, so wie es in den bisherigen Strukturen, in denen der 1.1- oder 1.2-Baustein enthalten war, der Fall war. Die Mittelwerte entsprechen jedoch dieser Regel noch.

Pyridin-Ringe

Die Pyridin-Ringe der 1.1-Bausteine weisen ähnliche Bindungslängen und -winkel zu denen der 1.1-Bausteine in den Zinn(IV)-Zinn(IV)-Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexen 3.1a-d und 3.2a-b auf.

Der Abstand zwischen *para*- und *meta*-Kohlenstoffatomen beträgt im Mittel 1.395(2) Å was dem Mittelwert in 3.1a-d genau entspricht. Der Wert zwischen *meta*- und *ortho*-Kohlenstoffatomen beträgt im Mittel 1.390(3) Å, dies ist minimal länger als in 3.1a-d [1.383(3) Å] und 3.2a-b [1.386(2) Å]. Die Bindungslänge zwischen den *ortho*-Kohlenstoffatomen und den Stickstoffatomen weist einen Mittelwert von 1.337(6) Å auf, der minimal kürzer ist als in 3.1a-d [1.342(3) Å] und 3.2a-b [1.386(2) Å], sich aber noch im Bereich der Standardabweichung mit ihnen überschneidet.

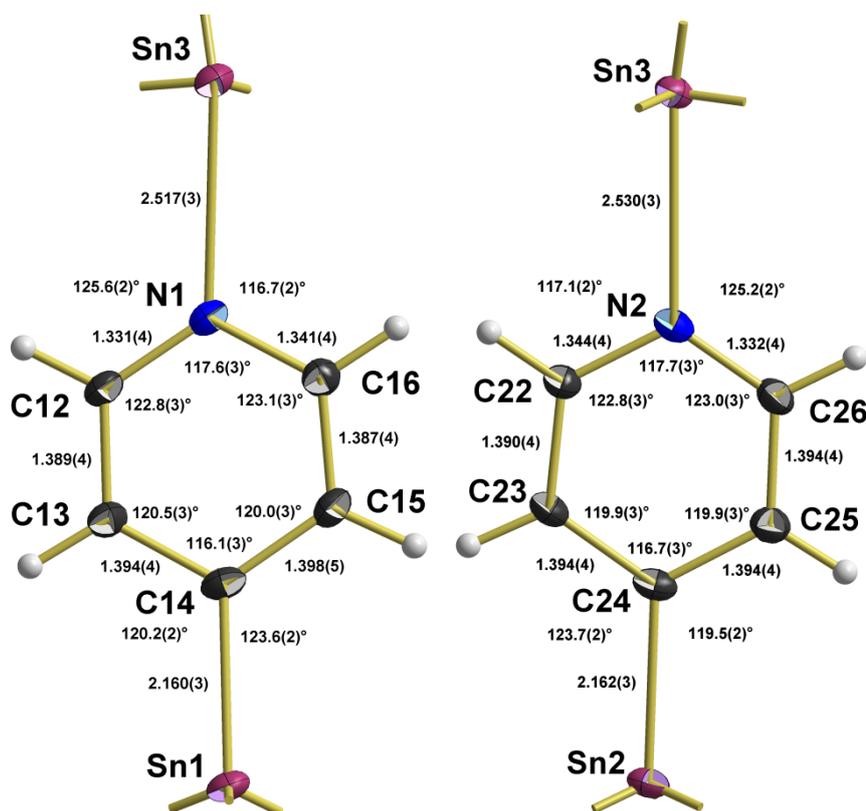


Abb. 113: Kugel-Stab-Modelle der Pyridin-Ringe der 1.1-Bausteine in 5.3a mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Die exocyclischen Winkel an den *para*-Kohlenstoffatomen weisen eine Spannweite von 119.5(2)° bis 123.7(2)° auf. Die endocyclischen Winkel besitzen einen Mittelwert von 116.4(3)° auf, was dem Mittelwert in 3.2a-b [116.3(3)°] entspricht und minimal größer ist als der Mittelwert in 3.1a-d [115.8(2)°]. Die Winkel an den *meta*-Kohlenstoffatomen betragen im Mittel 120.1(2)°, was wieder dem Mittelwert in 3.2a-b [120.2(2)°] gleicht und

minimal kleiner ist als der Mittelwert in 3.1a-d [120.7(2)°]. Dafür entsprechen die endocyclischen Winkel an den Stickstoffatomen mit im Mittel 117.7(1)° den Mittelwert in 3.1a-d [117.5(4)°]. Er ist aber minimal kleiner als in 3.2a-b [118(2)°]. Bei den exocyclischen Winkeln verhält es sich wie in 5.1a,b,d,m und 5.2a-b. Der Winkel, der den Halogenatomen zugerichtet ist, liegt in beiden Ringen deutlich über 120°, während der andere deutlich kleiner ist.

Beide Ringe sind planar und weisen nur geringfügige Abweichungen der Atome aus ihrer Ringebene auf. Die Abweichung der Zinnatome sowie die jeweils größte Abweichung eines Atoms innerhalb des Ringes aus diesem kann Tabelle 14 entnommen werden.

Tabelle 14: Angabe über die Auslenkung der Zinnatome aus der Ebene der beiden Pyridin-Ringe der 1.1-Bausteine in 5.3a und Angabe über die größte Auslenkung eines Atoms innerhalb der Ringe aus der Ebene [Å].

| | Sn _{(Zinn(II)-chlorid-Baustein)} | Sn _(1.1-Baustein) | Maximale Abweichung |
|---------------|---|------------------------------|----------------------------|
| Ring 1 | 0.141(5) | 0.154(5) | 0.008(2) C _{meta} |
| Ring 2 | 0.020(5) | 0.115(5) | 0.003(2) N |

Stellung der Methylgruppen und Lewis-Basen

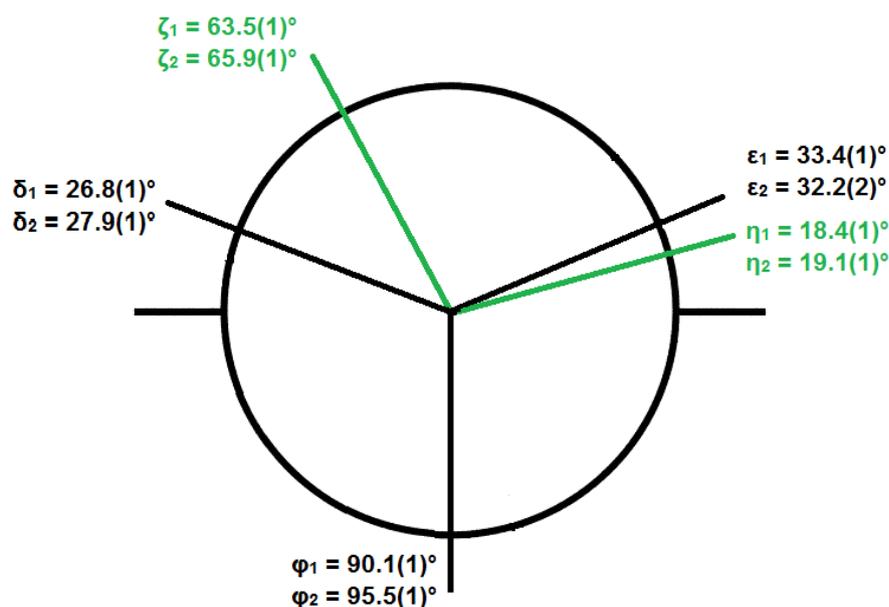


Abb. 114: Newman-Projektion mit Aufsicht auf die Zinn-Pyridin-Zinn-Achsen in 5.3a mit horizontaler Ausrichtung der Pyridin-Ringe, der Methylgruppen der 1.1-Bausteine und der Chloratome sowie die Angabe der Winkel zwischen den Methylgruppen bzw. der Chloratome und der Ebene des Ringes

Die Methylgruppen nehmen in beiden 1.1-Bausteinen die erste Stellung ein. Der Ring des ersten 1.1-Bausteins steht in einem Winkel von $\zeta = 63.5(1)^\circ$ zum Cl1-Atom und $\eta = 18.4(1)^\circ$ zum Cl2-Atom. Der Ring des zweiten 1.1-Bausteins steht in ähnlichen Winkeln von $\zeta = 65.9(1)^\circ$ und $\eta = 19.1(1)^\circ$ jedoch zum jeweils anderen Chloratom.

Packung

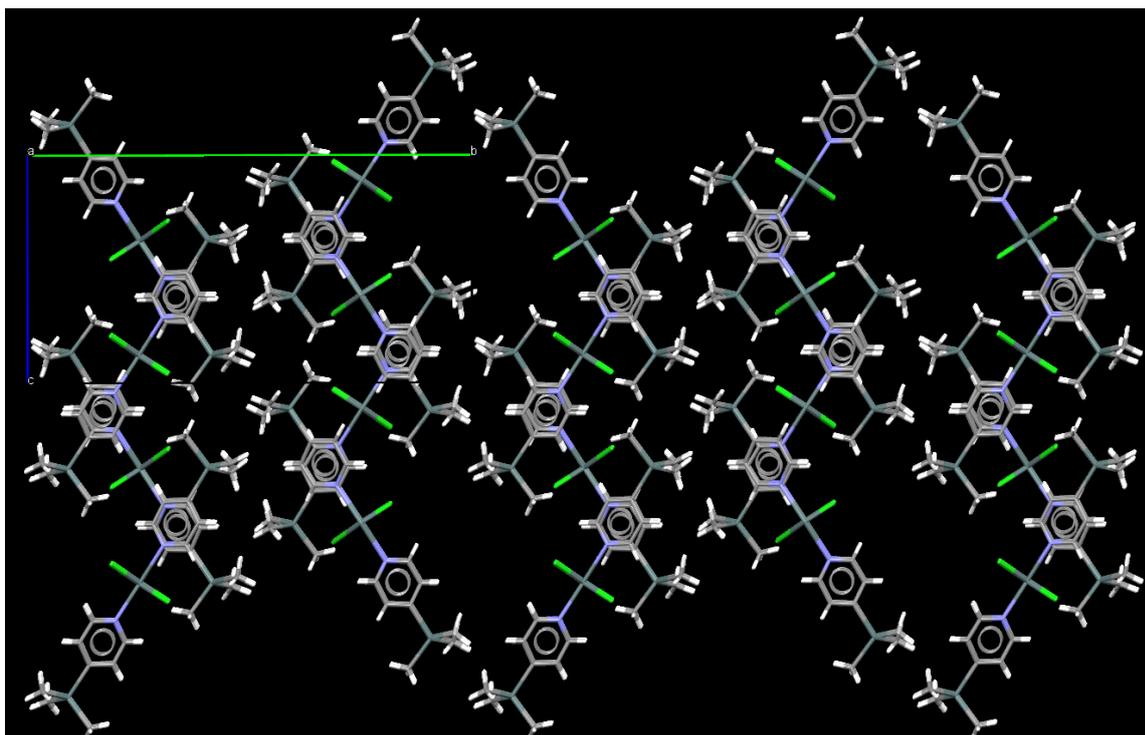


Abb. 115: Darstellung der Packung von 5.3a mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse.

In Richtung der a-Achse stapeln sich die Moleküle kongruent übereinander (Abb. 115). Innerhalb der b-c-Ebene bilden sich Zickzack-Ketten, welche in Richtung der c-Achse verlaufen und von denen jede zweite in Richtung der b-Achse kongruent ist. Interessant ist hier die Stapelung der aromatischen Systeme in Richtung der b-Achse, da dort jeweils zwischen zwei aromatischen Systemen des einen Molekülstapels ein aromatisches System des Nachbarstapels liegt, so dass mit Blickrichtung auf die a-Achse die Zickzack-Ketten entstehen. Diese Stapelung der aromatischen Systeme könnte über Van-der-Waals-Wechselwirkungen zu einer Stabilisierung der Kristallstruktur beitragen.

4.11 SnHal₂^{LS} + PyNO^{LB}

Reuter *et. al.* [91] konnten neben dem Komplex von Zinn(II)-thiocyanat mit zwei Pyridin-Liganden ebenfalls den Komplex mit zwei Pyridin-N-oxid-Liganden charakterisieren (Abb. 116). Die Struktur wurde bei 200 K mit einem R-Wert von 2.09 % bestimmt.

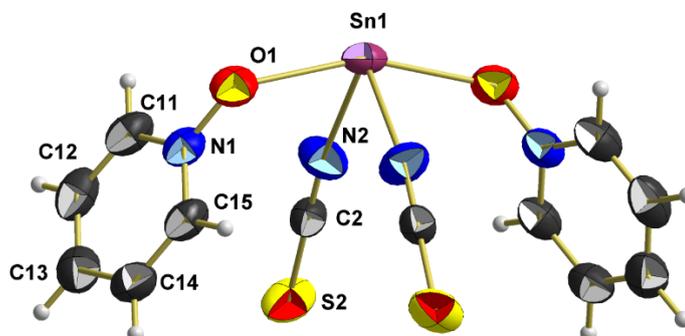


Abb. 116: Kugel-Stab-Modell der Komplexeinheit der Verbindung Sn(NCS)₂ · 2 PyNO.

Dithiocyanato-di-[(pyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), Sn(NCS)₂ · 2 PyNO, **6.1d**, kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Fdd2. Da die Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der gewählten, nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe acht beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer halben Formeleinheit. Die halbe Formeleinheit kommt durch eine zweizählige Drehachse, die durch das Zinnatom verläuft, zustande. Deshalb gehört die Verbindung zur Punktgruppe C₂. Dabei ist das Zinnatom wippenförmig von den zwei PyNO-Liganden auf den axialen Positionen und den zwei Thiocyanatgruppen auf den äquatorialen Positionen umgeben. Innerhalb der Verbindung sind die PyNO-Liganden μ₁ verbrückend.

Die Bindungslängen und -winkel können Tabelle 15 entnommen werden.

Tabelle 15: Bindungslängen und -winkel der Verbindung Sn(NCS)₂ · 2PyNO.

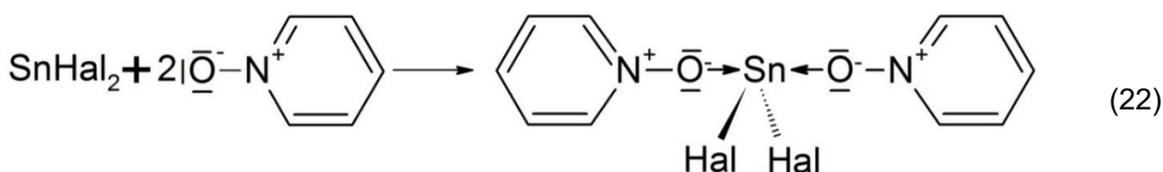
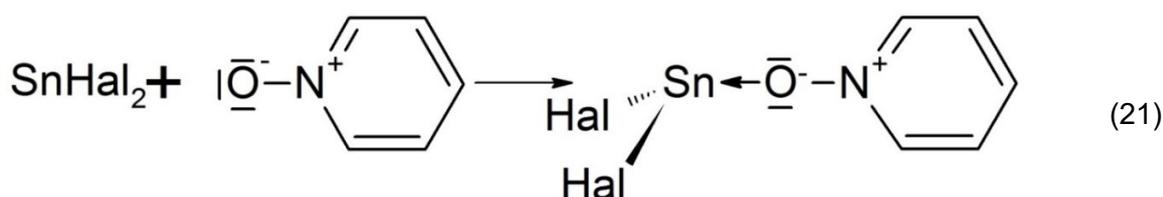
| Bindungslängen [Å] | | Bindungswinkel [°] | |
|--------------------|----------|-------------------------------|-----------|
| Sn(1)-N(2) | 2.238(2) | N(2)-Sn(1)-N(2) | 84.5(1) |
| Sn(1)-O(1) | 2.340(2) | N(2) [#] -Sn(1)-O(1) | 82.95(7) |
| O(1)-N(1) | 1.325(3) | N(2)-Sn(1)-O(1) | 81.04(7) |
| N(1)-C(15) | 1.335(3) | O(1)-Sn(1)-O(1) [#] | 158.31(9) |
| N(1)-C(11) | 1.354(3) | N(1)-O(1)-Sn(1) | 124.7(1) |
| C(11)-C(12) | 1.347(4) | O(1)-N(1)-C(15) | 120.1(2) |
| C(12)-C(13) | 1.364(4) | O(1)-N(1)-C(11) | 119.3(2) |
| C(13)-C(14) | 1.373(4) | C(11)-N(1)-C(15) | 120.6(2) |
| C(14)-C(15) | 1.373(4) | N(1)-C(11)-C(12) | 120.1(3) |
| | | C(11)-C(12)-C(13) | 120.4(2) |
| | | C(12)-C(13)-C(14) | 119.0(3) |
| | | C(13)-C(14)-C(15) | 119.7(3) |
| | | C(14)-C(15)-N(1) | 120.2(2) |
| N(2)-C(2) | 1.141(3) | Sn(1)-N(2)-C(2) | 168.9(2) |
| C(2)-S(2) | 1.606(2) | N(2)-C(2)-S(2) | 179.2(2) |

Symmetrieoperatoren zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome: # (-x, -y, z).

Neben 6.1d konnten bisher weder im Verhältnis von eins zu eins, noch im Verhältnis von eins zu zwei weitere Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe von Zinn(II)-halogeniden bzw. -pseudohalogeniden mit PyNO als Komplexligand gefunden werden.

Neben 6.1d gibt es aber zahlreiche Komplexe von PyNO mit zweiwertigen Übergangsmetallen Cobalt [46-48], Nickel [62], Kupfer [56-58], Zink [64] und Cadmium [43, 45]. In den Nickel-, den Zink- und einigen Kupfer-Komplexen ist das PyNO teilweise μ_1 -verbrückend während es in anderen Kupfer- sowie den Cobalt- und den Cadmium-Komplexen μ_2 -verbrückend ist.

Allgemeine Synthese



Eine Spatelspitze PyNO wurde entsprechend Reaktionsgleichung (21) bzw. (22) mit einer Spatelspitze eines Zinn(II)-halogenids, SnHal₂ (mit Hal = Cl, Br), auf eine Petrischale gegeben. Die hygroskopische Eigenschaft des PyNO reichten aus, um die beiden jeweiligen Verbindungen zu lösen. Im Falle des Zinn(II)-chlorids entstand nach ca. einer Stunde der 1:2 Komplex, die Verbindung Dichlorido-di-[(pyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnCl₂ · 2 PyNO, 6.1a2. Im Falle des Zinn(II)-bromids entstand nach ca. 70 Minuten das eins zu eins Produkt, die Verbindung Dibromido-[(pyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnBr₂ · PyNO, 6.1b.

Die Verbindung Dichlorido-[(pyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnCl₂ · PyNO, 6.1a1, konnte nach drei Tagen aus einem Ansatz von 1.2 mit Zinn(II)-chlorid in 1,4-Dioxan isoliert werden.

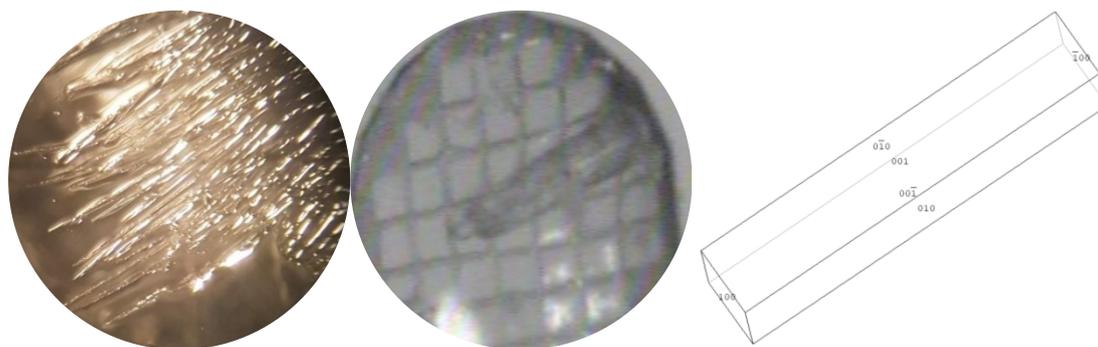
SnCl₂ · PyNO

Bei dem Versuch Dichlorido-[(pyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnCl₂ · PyNO, 7.1a1, im präparativen Maßstab herzustellen, entstand ein Pulver, welches sich nicht wieder lösen ließ, weshalb auf die weiteren spektrochemische Untersuchungen verzichtet wurde.

Ausbeute: 87.1 % d.Th.)

Elementaranalyse (gef./ber.) [%]: C (20.85 / 21.09), H (1.80 / 1.77), N (4.81 / 4.92)

Kristallform: lange, transparente Nadeln



Kristallographische Daten:

T = 100 K, monoklin, $P2_1/c$, (Nr. 14), $a = 11.4209(6)$ Å, $b = 8.9548(4)$ Å, $c = 8.3139(4)$ Å, $\beta = 95.407(3)^\circ$, $V = 846.49(7)$ Å³, $Z = 4$, $Z' = 1$, $d_{\text{calc}} = 2.234$ g/cm³

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.581$ mm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 63518$, $R_{\text{num}} = 2040$, $R_{\text{uniq}} = 1824$, $R_{\text{int}} = 0.0477$, $R_\sigma = 0.0123$, 92 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.076, R_1/wR_2 [$|\sigma(2I)|$] = 0.0160 / 0.0369, R_1/wR_2 [all data] = 0.0208 / 0.0391, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 0.648 / -0.372$ eÅ³, HF2020_51

Da die allgemeine Zähligkeit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ vier beträgt und sich vier Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 117). Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C_1 gehört.

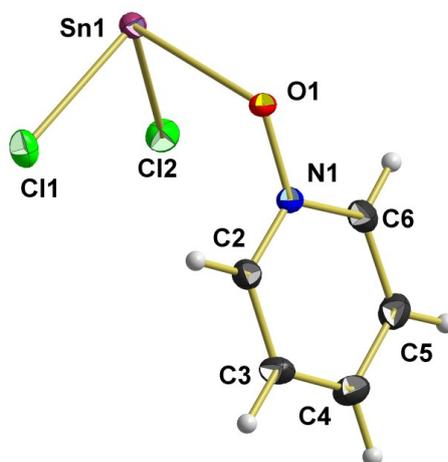
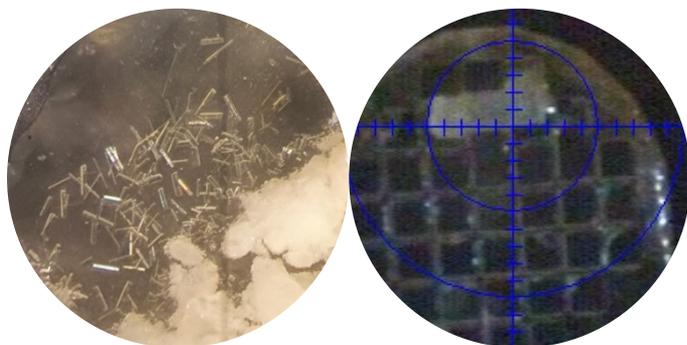


Abb. 117: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung SnCl₂ · PyNO.

SnBr₂ · PyNO

Bei dem Versuch Dibromido-[(pyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnBr₂ · PyNO, 6.1b, im präparativen Maßstab herzustellen, entstand ein Pulver, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten lieferte, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wurde.

Kristallform: farblose, transparente Stäbchen



Kristallographische Daten:

T = 100 K, monoklin, $P2_1/n$, (Nr. 14), $a = 12.7996(4)$ Å, $b = 4.3407(2)$ Å, $c = 16.6512(6)$ Å, $\beta = 109.621(2)^\circ$, $V = 871.41(6)$ Å³, $Z = 4$, $Z' = 1$, $d_{\text{calc}} = 2.848$ g/cm³

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 12.037$ mm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 31502$, $R_{\text{num}} = 2073$, $R_{\text{uniq}} = 1859$, $R_{\text{int}} = 0.0581$, $R_\sigma = 0.0250$, 93 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient = 0.00057(10), Flack-Parameter n/a , GooF = 1.049, $R_1/wR_2 [I > \sigma(2I)] = 0.0185 / 0.0374$, $R_1/wR_2 [\text{all data}] = 0.0248 / 0.0390$, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 0.589 / -0.521$ eÅ³, HR537

Da die allgemeine Zähligkeit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ vier beträgt und sich vier Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 118). Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C_1 gehört.

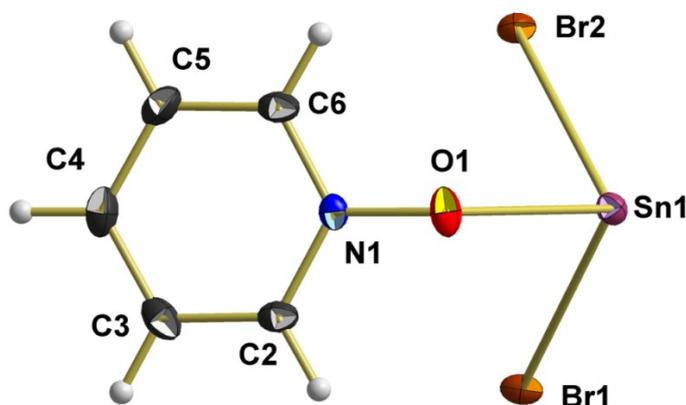


Abb. 118: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung SnBr₂ · PyNO.

Strukturanalyse von 6.1a1 und 6.1b

Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit werden die Verbindungen 6.1a1 und 6.1b in diesem Kapitel gemeinsam analysiert.

Koordination an den Zinnatomen

Die Moleküle besitzen eine trigonal-pyramidale Struktur mit dem Zinnatom an der Spitze und den Halogenatomen sowie dem PyNO-Liganden innerhalb der Grundfläche (Abb. 119).

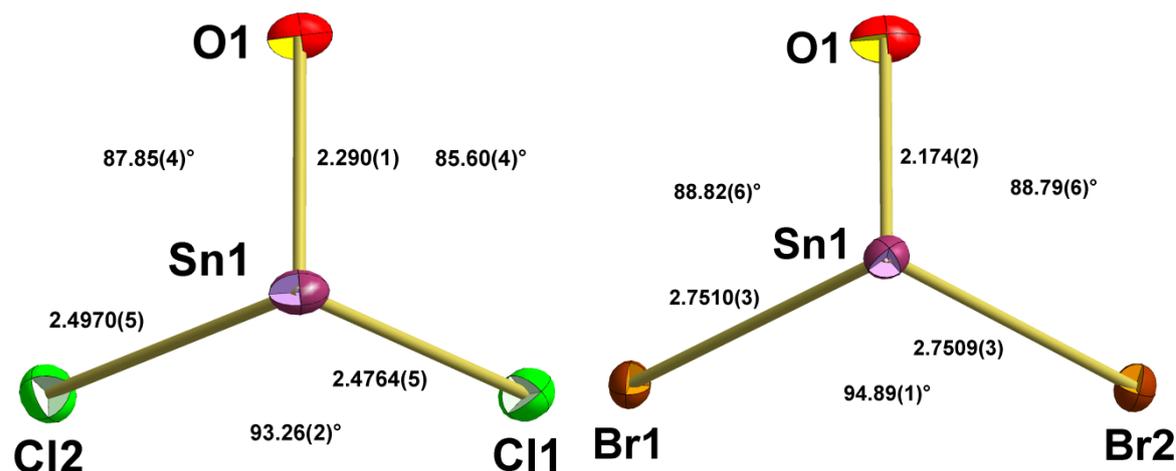


Abb. 119: Kugel-Stab-Modelle der Koordination um die Zinnatome von 6.1a1 (links) und 6.1b (rechts) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Der Abstand zwischen dem Zinnatom und dem Sauerstoffatom beträgt in 6.1a1 2.290(1) Å und ist damit deutlich länger als der in 6.1b mit 2.174(2) Å und der Mittelwert aus 4.2as [2.23(1) Å], aber kleiner als die Werte in 4.1a [2.362(2) Å] und 4.1b [3.46(3) Å]. Bei den Abständen zu den Chloratomen fällt auf, dass der eine mit 2.4970(5) Å etwas länger als der andere mit 2.4764(5) Å ist. Beide Werte sind etwas länger als der des unkoordinierten Zinn(II)-chlorids in der Gasphase [2.42(2) Å], aber kürzer als die Werte in der Kristallstruktur bei 100 K (s. Kap. 5.5) [2.6451(6) Å und 2.7629(4) Å]. Die Bindungslängen zu den Bromatomen unterscheiden sich mit 2.7510(3) Å und 2.7509(3) Å so gut wie nicht, sind aber ebenfalls länger als die des unkoordinierten Zinn(II)-bromids in der Gasphase [2.55(2) Å], aber kürzer als die Werte in der Kristallstruktur bei 100 K (s. Kap. 5.5) [2.7828(4) Å und 2.8794(3) Å].

Die Winkel am Zinnatom zwischen den Chloratomen und dem Sauerstoffatomen betragen 87.85(4)° und 85.60(4)°, was etwas kleiner ist als die Winkel zwischen dem Sauerstoffatom und den Bromatomen mit 88.82(6)° und 88.79(6)°. Der Winkel zwischen den Chloratomen beträgt 93.26(2)° und der zwischen den Bromatomen 94.89(1)°. Diese Unterschiede beruhen auf den im Vergleich zu den Chloratomen größeren Bromatomen.

Pyridin-N-oxid-Liganden

Die Abstände zwischen den Stickstoffatomen und Sauerstoffatomen sind mit 1.358(2) Å und 1.353(3) Å deutlich länger als in den unkoordinierten PyNO-Derivaten [1.307(2) Å - 1.322(4) Å]. Die Bindungslänge zwischen den Stickstoffatomen und den *meta*-Kohlenstoffatomen beträgt im Mittel 1.344(3) Å, was kürzer ist als im unkoordinierten PyNO [1.362(1) Å bzw. 1.367(2) Å], wohingegen die Bindungslänge zwischen dem *ortho*- und dem *meta*-Kohlenstoffatom mit im Mittel 1.376(2) Å den Werten im unsubstituierten PyNO [1.375(2) Å bzw. 1.380(2) Å] gleicht. Der Abstand zwischen den *meta*- und *para*-Kohlenstoffatomen ist mit im Mittel 1.383(4) Å wieder minimal kleiner als im unkoordinierten PyNO [1.390(1) Å bzw. 1.390(2) Å].

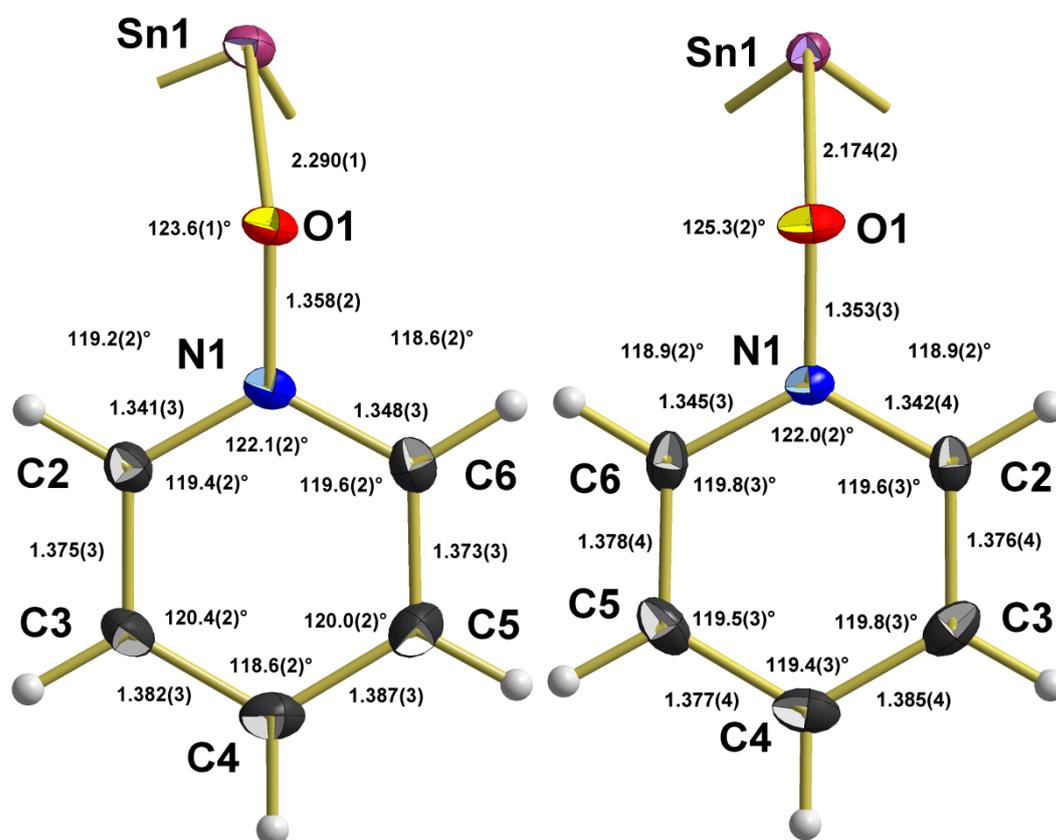


Abb. 120: Kugel-Stab-Modelle der Pyridin-N-oxid-Liganden in 6.1a1 (links) und 6.1b (rechts) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Während es bei den Bindungslängen zu keinen großen Abweichungen im Vergleich zum unkoordinierten PyNO kam, weichen die Winkel teils stark voneinander ab. Der Winkel am Stickstoffatom ist mit im Mittel 122.1(1)° deutlich größer als der Vergleichswert [119.4(1)° bzw. 119.9(1)]. Die Aufweitung wird zum einem am Stickstoffatom durch die exocyclischen Winkel mit im Mittel 118.9(2)° und zum anderen innerhalb des Ringes durch die verkleinerten Winkel an den *ortho*-Kohlenstoffatomen mit im Mittel 119.5(3)° ausgeglichen. Zum Vergleich betragen die Werte an *ortho*-Kohlenstoffatomen im unkoordinierten PyNO 120.6(1)° bzw. 120.7(1)°. Ein ähnliches Bild zeigt sich in der anderen Hälfte des Ringes. Hier ist der Winkel am *para*-Kohlenstoffatom in 6.1a1 mit 118.6(2)° etwas und in 6.1b mit 119.4(3)° deutlich aufgeweitet in Bezug auf die Vergleichswerte [117.7(1)° bzw. 118.1(1)°]. Dies wird durch die Winkel an den *meta*-Kohlenstoffatomen

ausgeglichen, die mit im Mittel 119.9(3)° etwas verjüngt sind im Vergleich zum Wert im unkoordinierten PyNO [120.4(1)° bzw. 120.8(1)°]. Die Winkel an den Sauerstoffatomen betragen 123.6(1)° und 125.3(2)°. Sie sind somit größer als die Werte in 4.1a-b [121.5(2)° und 122.1(3)°] und größer als in 4.2as [116.53(9)° und 118.26(9)°].

Die Auslenkung der Atome aus der Ebene der PyNO-Ringe ist in allen Fällen sehr gering. Am meisten weicht jeweils ein *ortho*-Kohlenstoffatom mit 0.002(2) Å bzw. 0.004(2) Å ab. Die Sauerstoffatome liegen mit 0.057(3) Å bzw. 0.083(4) Å etwas außerhalb der Ebene.

Erweiterte Koordination am Zinnatom von 6.1a1

Bei der Betrachtung der erweiterten Koordinationssphäre des Zinnatoms ergeben sich Zickzack-Ketten verknüpfter Komplexmoleküle (Abb. 121).

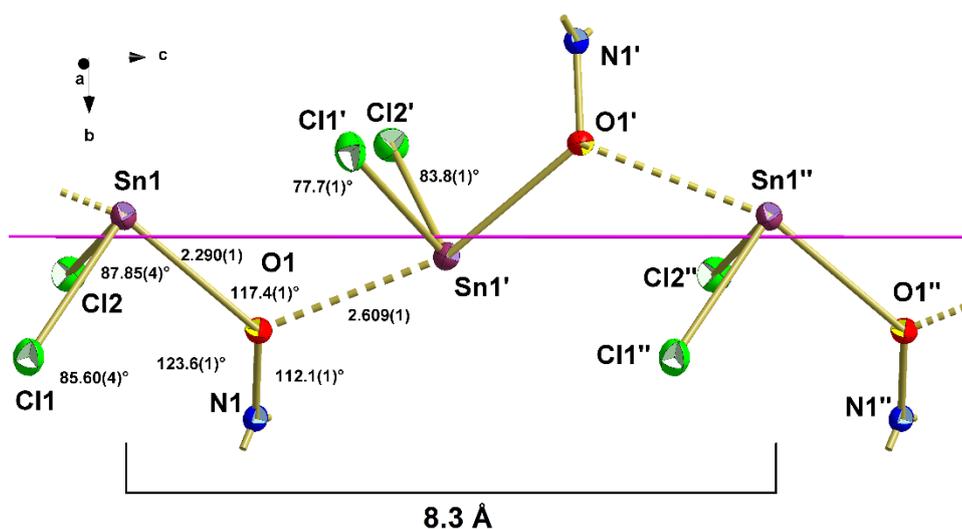


Abb. 121: Kugel-Stab-Modell eines Ausschnitts der Zickzack-Kette innerhalb der Struktur von 6.1a1 mit eingezeichneter Gleitspiegelebene (pink) und Angabe der Bindungslängen [Å] und Winkel.

Die Ketten setzen sich dabei entlang einer Gleitspiegelebene in Richtung der c-Achse fort. Die einzelnen Moleküle sind dabei über die Sauerstoffatome der PyNO-Liganden miteinander verbunden. Die PyNO-Liganden sind somit μ_2 -verbrückend. Die Moleküle liegen dabei um 180° um die a-Achse gedreht hintereinander, wodurch das Zickzack-Muster entsteht. Die PyNO-Liganden stehen *trans* zueinander. Insgesamt besitzt die Kette eine Wiederholungseinheit mit einer Länge von 8.3 Å. Die Sauerstoff-Zinn-Bindung zum nächsten Molekül ist mit 2.609(1) Å deutlich länger als die innerhalb des Moleküls [2.290(1) Å]. Der Winkel am Sauerstoffatom zwischen den Zinnatomen beträgt 117.4(1)° und zwischen dem Stickstoffatom und dem Zinnatom des nächsten Moleküls beträgt der Winkel 112.1(1)°. Die Winkel zwischen den Chloratomen und dem Sauerstoffatom des vorherigen Moleküls betragen 77.7(1)° und 83.8(1)°.

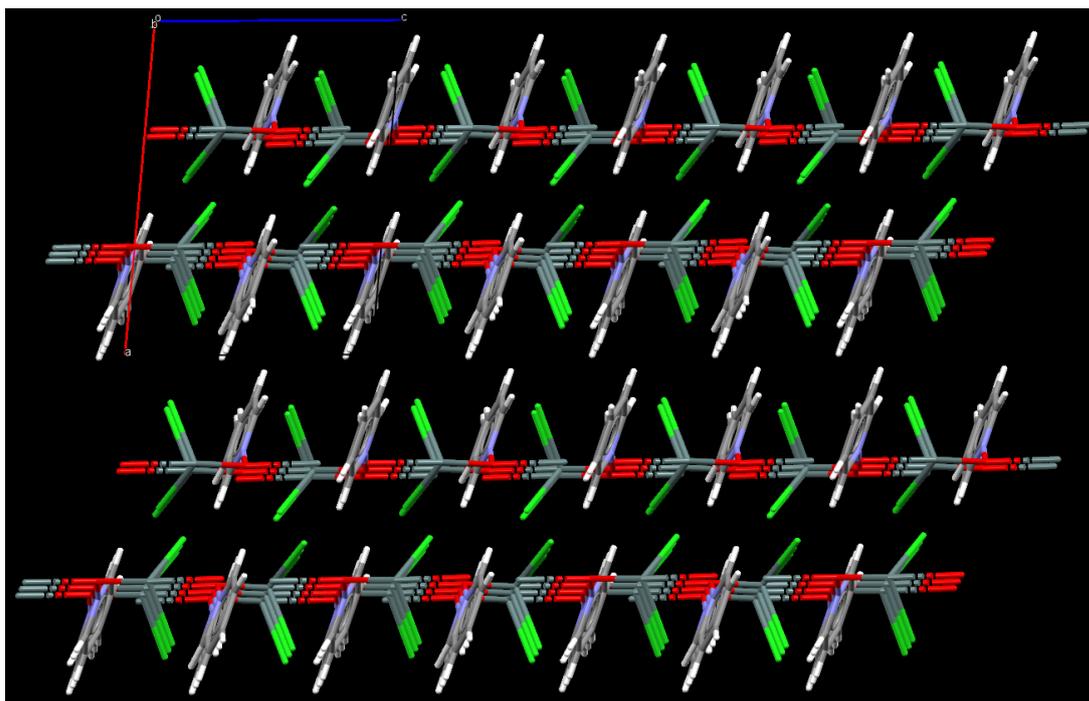
Packung von 6.1a1

Abb. 122: Darstellung der Packung von 6.1a1 mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse.

Die Moleküle stapeln sich entlang der b-Achse kongruent übereinander (Abb. 122). Die Zickzack-Ketten verlaufen entlang der c-Achse. Innerhalb der Kette ist jedes zweite Molekül kongruent. Entlang der a-Achse lagern sich die Ketten parallel nebeneinander, wobei erst jede zweite Kette kongruent ist. Entlang der c-Achse kommt es zudem zu einer Stapelung der aromatischen Systeme (Abb. 123).

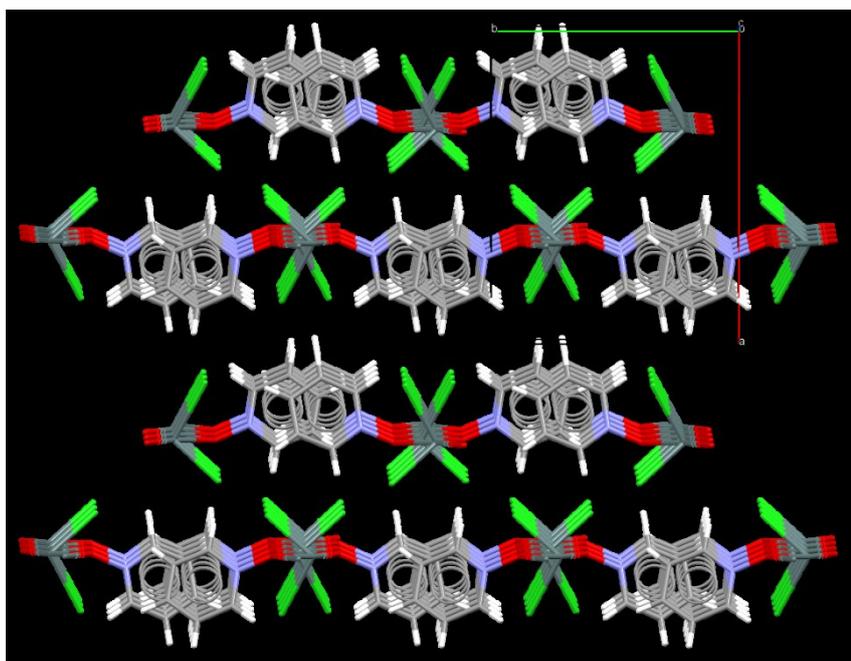


Abb. 123: Darstellung der Packung von 6.1a1 mit Blickrichtung entlang der kristallografischen c-Achse.

Intermolekulare Wechselwirkungen in 6.1b

Werden bei der Betrachtung der Koordination des Zinnatoms auch die Atome mit Überschneidungen im Bereich der Van-der-Waals-Radien miteinbezogen, so entsteht eine Doppelkette kantenverknüpfter, stark verzerrter Oktaeder entlang der b-Achse (Abb. 124).

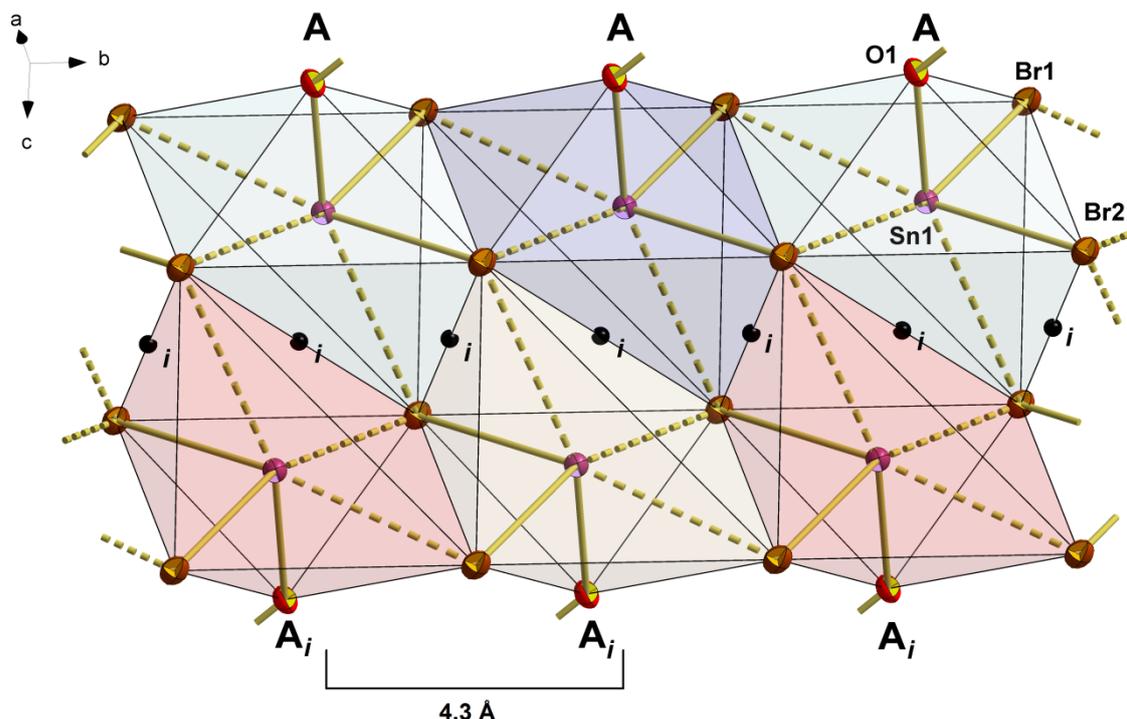


Abb. 124: Kugel-Stab-Modell eines Ausschnitts der Doppelkette kantenverknüpfter Oktaeder innerhalb der Struktur von 6.1b.

Die Moleküle in 6.1b lagern sich entlang der b-Achse hintereinander zu einem Strang zusammen. Durch Inversionszentren entlang der b-Achse entsteht ein zweiter Strang der inversionssymmetrisch zum ersten ist. Diese beiden Stränge lagern sich zusammen, so dass eine Doppelkette stark verzerrter, kantenverknüpfter Oktaeder entsteht. Die Oktaeder sind dabei sowohl innerhalb eines Stranges als auch zum Inversionsstrang kantenverknüpft. Die Inversionszentren liegen dabei auf der Mitte der Kanten, die die beiden Stränge verknüpfen. Interessant ist die Betrachtung der Bromatome. Das Br1-Atom sitzt auf den Ecken, die nach außen stehen und so nur zu einem Strang gehören. Sie verbinden so nur zwei Zinnatome miteinander und sind dementsprechend als μ_2 -verbrückend anzusehen. Im Gegensatz dazu sitzen die Br2-Atome auf den Ecken der Oktaeder zwischen den beiden Strängen und verbinden drei Zinnatome miteinander und sind somit als μ_3 -verbrückend anzusehen. Die PyNO-Liganden stehen von beiden Strängen nach außen ab. Die Kette besitzt als Wiederholungseinheit einen Oktaeder [A] (Abb. 125) bzw. A_i im Inversionsstrang mit einer Länge von 4.3 Å.

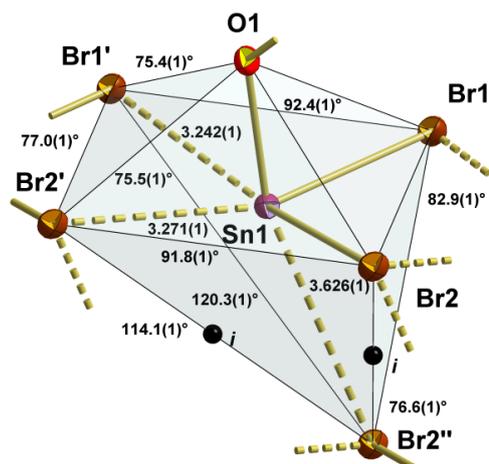


Abb. 125: Kugel-Stab-Modell des stark verzerrten Oktaeders in der Oktaederkette von 6.2b mit Angabe der Atomabstände [Å] und Winkel.

Insgesamt bilden sich in der Doppelkette drei unterschiedliche Zinn-Brom-Vierringe (Abb. 126). Der eine Vierring bildet sich dabei zwischen zwei Oktaedern innerhalb eines Stranges und besteht aus zwei Zinnatomen, einem μ_2 -verbrückenden und einem μ_3 -verbrückenden Bromatom (Ring a). Die anderen beiden entstehen zwischen den Oktaedern der unterschiedlichen Stränge und bestehen jeweils aus zwei Zinnatomen und zwei μ_3 -verbrückenden Bromatomen. In ihren Mitten liegen die Inversionszentren (Ring b und c).

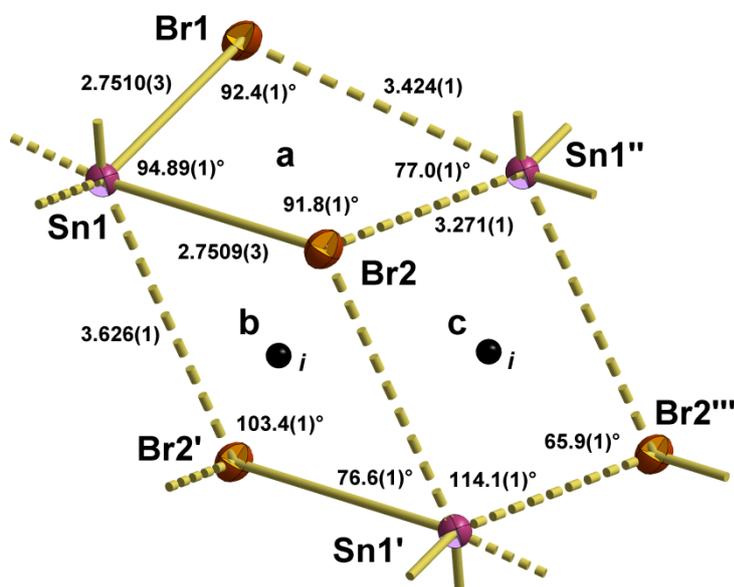


Abb. 126: Kugel-Stab-Modell der Zinn-Brom-Vierringe in der Doppelkette von 6.2b mit Angabe der Atomabstände [Å] und Winkel.

Die zusätzlichen Abstände innerhalb des a-Ringes betragen 3.271(1) Å und 3.424(1) Å. Sie sind deutlich kürzer als die zusätzliche Länge im b- und c-Ring, welche 3.626(1) Å beträgt. Die Winkel innerhalb der b- und c-Ringe weichen deutlich von den für einen Oktaeder optimalen 90° ab. Innerhalb des a-Ringes liegen die Winkel näher an den optimalen 90°.

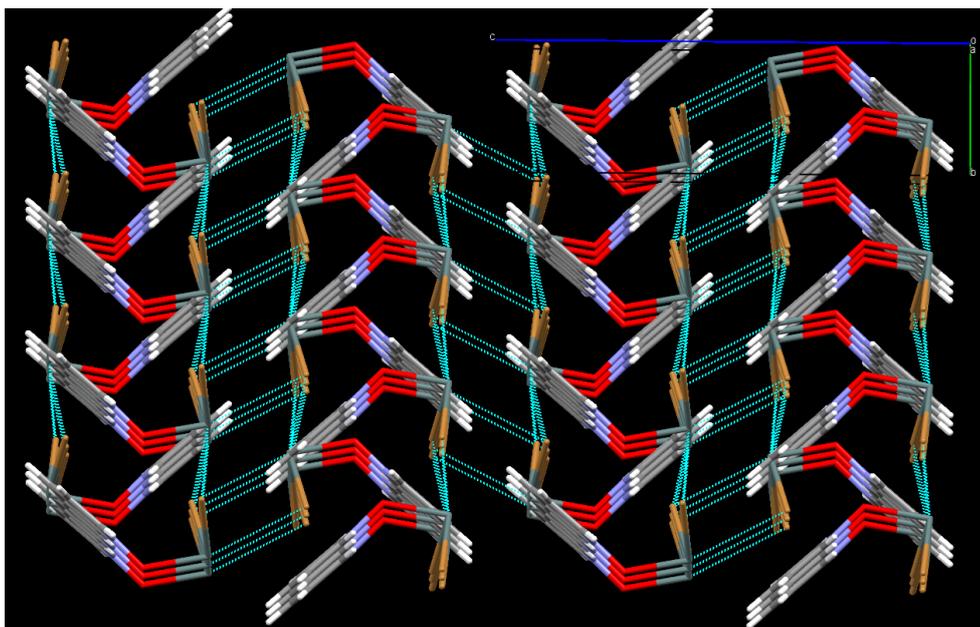
Packung von 6.1b

Abb. 127: Darstellung der Packung von 6.1b mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse mit Darstellung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Zinn- und Bromatomen.

Die Oktaederdoppelketten verlaufen entlang der b-Achse (Abb. 127). Dabei lagern sich die Moleküle entlang der b-Achse kongruent hintereinander. Entlang der a-Achse erfolgt ebenfalls eine kongruente Stapelung. Entlang der c-Achse reihen sich die Doppelketten parallel zueinander auf, dabei ist jede zweite Kette kongruent. Entlang der c-Achse kommt es zudem zu einer Stapelung der aromatischen Systeme (Abb. 128).

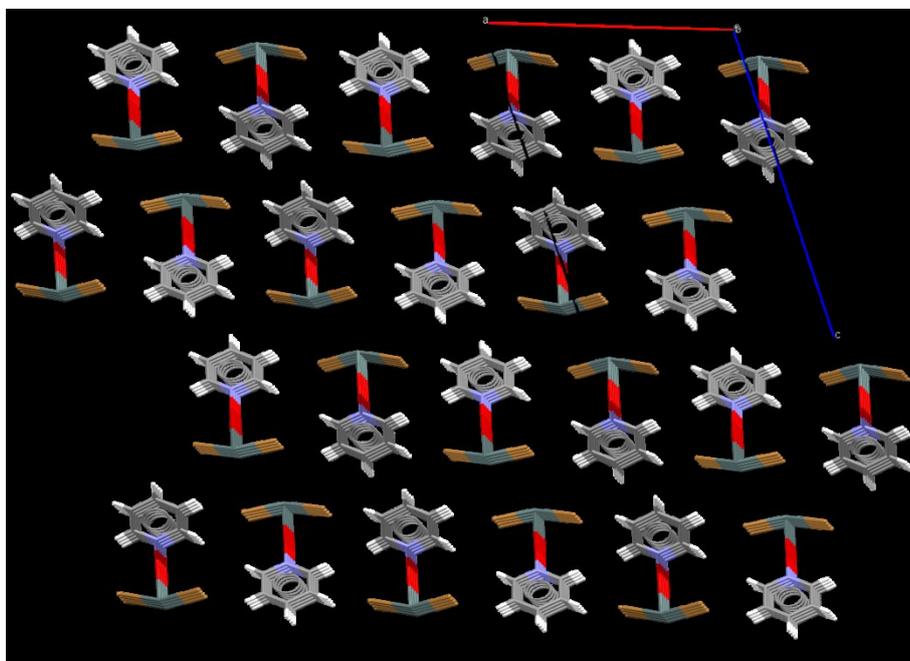
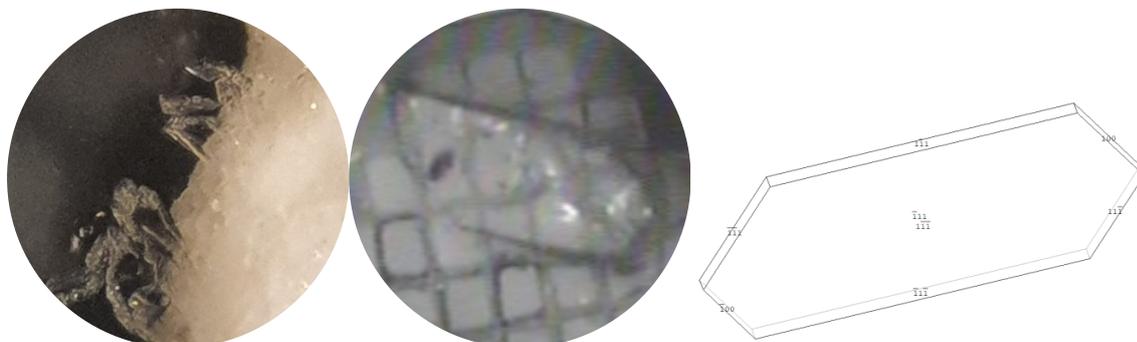


Abb. 128: Darstellung der Packung von 6.1b mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse.

SnCl₂ · 2 PyNO

Bei dem Versuch Dichlorido-di-[(pyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnCl₂ · 2 PyNO, [6.1a2](#), im präparativen Maßstab herzustellen, entstand ein Pulver, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten lieferte, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wurde.

Kristallform: farblose, transparente Plättchen



Kristallographische Daten:

$T = 100\text{ K}$, monoklin, $C2/c$, (Nr. 15), $a = 15.6614(5)\text{ \AA}$, $b = 10.2715(3)\text{ \AA}$, $c = 8.3577(3)\text{ \AA}$, $\beta = 107.273(2)^\circ$, $V = 1283.84(7)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $Z' = 0.5$, $d_{\text{calc}} = 1.965\text{ g/cm}^3$

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.396\text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 49010$, $R_{\text{num}} = 1556$, $R_{\text{uniq}} = 1459$, $R_{\text{int}} = 0.0516$, $R_\sigma = 0.0146$, 79 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, $\text{Goof} = 1.082$, $R_1/wR_2 [I > \sigma(2I)] = 0.0151 / 0.0336$, $R_1/wR_2 [\text{all data}] = 0.0173 / 0.0344$, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 0.540 / -0.263\text{ e}\text{\AA}^3$, HF001

Da die allgemeine Zähligkeit der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ acht beträgt und sich vier Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer halben Formeleinheit (Abb. 129). Das Zinnatom liegt auf einer zweizähligen Drehachse, so dass die Verbindung zur Punktgruppe C_2 gehört.

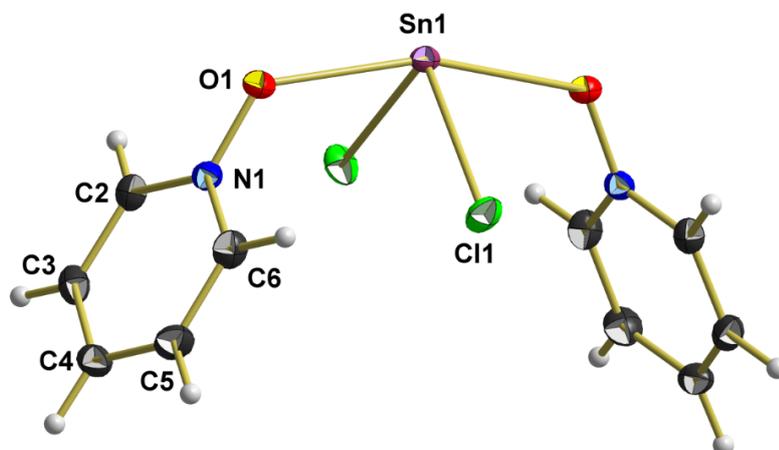


Abb. 129: Kugel-Stab-Modell der Komplexeinheit der Verbindung SnCl₂ · 2 PyNO mit Bezeichnung der Atome der asymmetrischen Einheit.

Koordination am Zinnatom

Das Molekül besitzt eine wippenförmige Struktur mit dem Zinnatom als Zentralatom, den zwei Chloratomen in äquatorialer und den beiden PyNO-Liganden in axialer Position (Abb. 130). Dies entspricht der ersten stereoisomeren Anordnung (1) der drei möglichen.

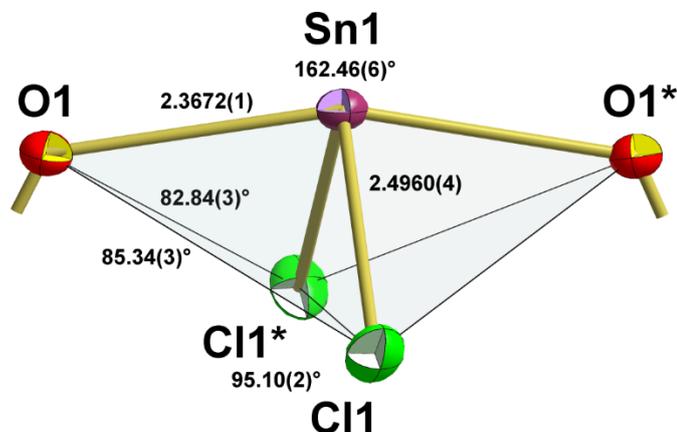


Abb. 130: Kugel-Stab-Modell des Koordinationspolyeders am Zinnatom von 6.1a2 mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Die Bindungslänge zwischen dem Zinnatom und den Chloratomen beträgt 2.4960(4) Å, dies entspricht der längeren Zinn-Chlor-Bindung in 6.1a1 [2.4970(5) Å] und liegt im Bereich der längeren Zinn-Chlor-Bindungen der Zinn(II)-chlorid-Komplexe mit MePy [2.4885(6) Å - 2.5052(5) Å]. Der Zinn-Sauerstoff-Abstand ist mit 2.3672(1) Å deutlich größer als in 6.1a1 [2.290(1) Å] und 6.1b [2.174(2) Å]. Er ist aber kleiner als die Bindungslänge zwischen dem Zinnatom und dem Sauerstoffatom des nächsten Moleküls in 6.1a1 [2.609(1) Å].

Der Winkel am Zinnatom zwischen den Chloratomen beträgt 95.10(2)°, was etwas größer ist als der Wert in 6.1a1 [93.26(2)°] und der in den vergleichbaren Zinn(II)-chlorid-Komplexen mit Pyridin-Derivaten [92.64(2)° - 94.70(2)°] mit Ausnahme des Winkels in 5.3a, welcher mit 97.39(3)° deutlich größer ist. Der Winkel zwischen den Sauerstoffatomen beträgt 162.46(6)°. Er liegt damit im Bereich der Winkel zwischen den Stickstoffatomen der vergleichbaren Pyridin-Derivat-Komplexe [160.53(5)° - 165.60(6)°] wieder mit Ausnahme des Wertes in 5.3a, welcher mit 158.72(9)° deutlich kleiner ist. Die Winkel zwischen den Sauerstoffatomen und den Chloratomen betragen 82.84(3)° und 85.34(3)°, diese Werte liegen etwas unter denen in 6.1a1 [85.60(4)° und 87.85(4)°].

Pyridin-N-oxid-Liganden

Der Abstand zwischen dem Stickstoffatom und dem Sauerstoffatom liegt mit 1.334(2) Å zwischen denen in den unkoordinierten PyNO-Derivaten [1.307(2) Å - 1.322(4) Å] und denen in 6.1a1 [1.358(2) Å] und 6.1b [1.353(3) Å]. Die Bindungslänge zwischen den Stickstoffatomen und den *meta*-Kohlenstoffatomen beträgt im Mittel 1.349(1) Å und liegt somit ebenfalls zwischen dem Mittelwert in den einfachkoordinierten Zinn(II)-halogenid-PyNO-Komplexen [1.344(3) Å] und den Werten im unkoordinierten PyNO [1.362(1) Å bzw. 1.367(2) Å]. Die Bindungslänge zwischen dem *ortho*- und dem *meta*-Kohlenstoffatom mit im Mittel 1.376(1) Å entspricht dem Wert in den einfachkoordinierten

Komplexen [1.376(2) Å] und den Werten im unkoordinierten PyNO [1.375(2) Å bzw. 1.380(2) Å]. Der Abstand zwischen den *meta*- und *para*-Kohlenstoffatomen gleicht mit im Mittel 1.384(2) Å dem in den einfachkoordinierten Komplexen [1.383(4) Å], ist aber minimal kleiner als im unkoordinierten PyNO [1.390(1) Å bzw. 1.390(2) Å].

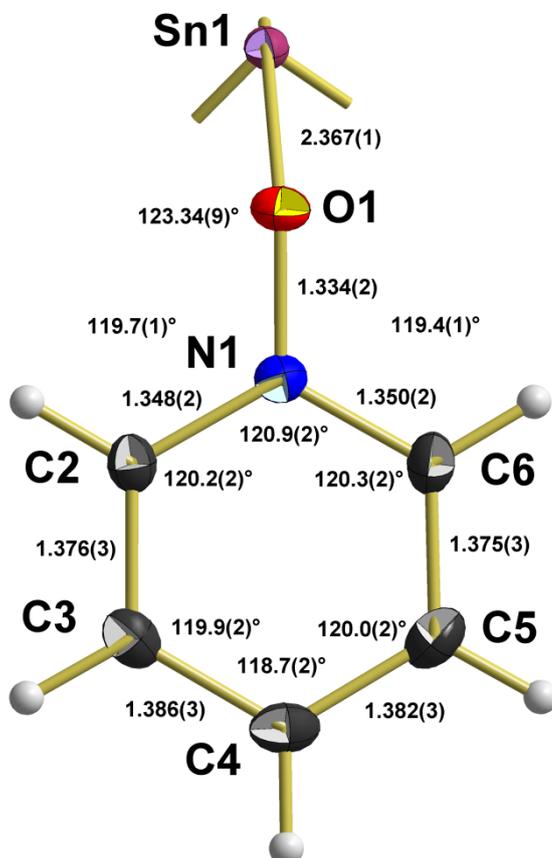


Abb. 131: Kugel-Stab-Modell der Pyridin-N-oxid-Liganden in 6.1a2 mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Der endocyclische Winkel am Stickstoffatom beträgt 120.9(2)°. Er liegt zwischen den Werten im unkoordinierten PyNO [119.4(1)° bzw. 119.9(1)°] und dem Mittelwert der einfachkoordinierten Komplexe [122.1(1)°]. Die exocyclischen Winkel am Stickstoffatom betragen 119.4(1)° und 119.7(1)°, was dem Mittelwert in den einfachkoordinierten Komplexen [119.5(3)°] entspricht. Ebenfalls zwischen dem Wert im unkoordinierten PyNO [120.6(1)° bzw. 120.7(1)°] und den Mittelwerten der einfachkoordinierten Komplexe [119.5(1)°] liegt mit im Mittel 120.3(1)° der Winkel an den *ortho*-Kohlenstoffatomen. Der Winkel an den *meta*-Kohlenstoffatomen beträgt im Mittel 120.0(1)° und ist etwas größer als der Mittelwert in den einfachkoordinierten Komplexen [119.3(3)°]. Er ist aber kleiner als der Wert im unkoordinierten PyNO [120.4(1)° bzw. 120.8(1)°]. Dafür ist der Wert am *para*-Kohlenstoffatom mit 118.7(2)° etwas größer als im unkoordinierten PyNO [117.7(1)° bzw. 118.1(1)°], aber kleiner als in den einfachkoordinierten Komplexen [118.6(2)° bzw. 119.4(3)°]. Der Winkel am Sauerstoffatom ist 123.34(9)° groß und gleicht dem Wert in 6.1a1 [123.6(1)°].

Die Auslenkung der Atome aus der Ebene des PyNO-Ringes ist sehr gering. Am meisten weicht das Stickstoffatom mit 0.010(1) Å ab. Das Sauerstoffatom liegt mit 0.065(2) Å außerhalb der Ebene.

Intermolekulare Wechselwirkungen

Werden bei der Betrachtung der Umgebung des Zinnatoms auch die Atome mit Überschneidungen im Bereich der Van-der-Waals-Radien miteinbezogen, so entsteht eine Kette kantenverknüpfter, stark verzerrter Oktaeder (Abb. 132).

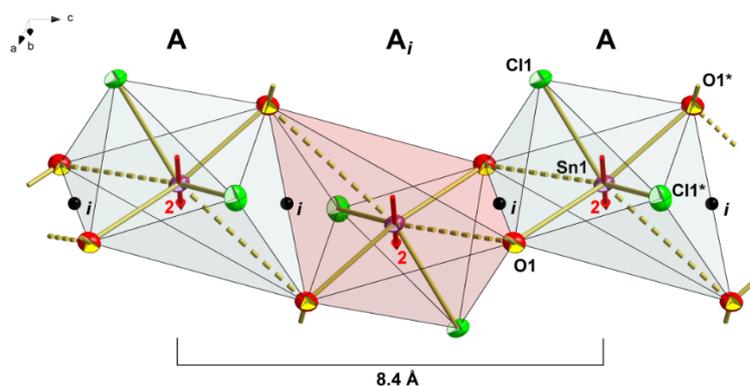


Abb. 132: Kugel-Stab-Modell eines Ausschnitts aus der Kette kantenverknüpfter, stark verzerrter Oktaeder innerhalb der Struktur von 6.1a2.

Die Komplex-Moleküle lagern sich entlang der c-Achse hintereinander. Zwischen zwei Molekülen mit gleicher Ausrichtung sitzt ein inversionssymmetrisches Molekül. Dadurch bildet sich eine Kette kantenverknüpfter, stark verzerrter Oktaeder. Die Verknüpfung erfolgt über die μ_2 -verbrückenden PyNO-Liganden. Dabei erfolgt die Verbrückung immer über jeweils einen PyNO-Liganden der beiden verbrückten Moleküle. Die Kette besteht aus grundsätzlich einem Oktaeder A (Abb. 133), welcher aber immer wieder in sein inversionssymmetrisches Gegenstück A_i überführt wird, so dass sich eine Wiederholungseinheit [A, A_i] mit einer Länge von 8.4 Å ergibt. Dabei liegen die Inversionszentren auf den Mitten der Kanten, welche die Oktaeder verknüpfen.

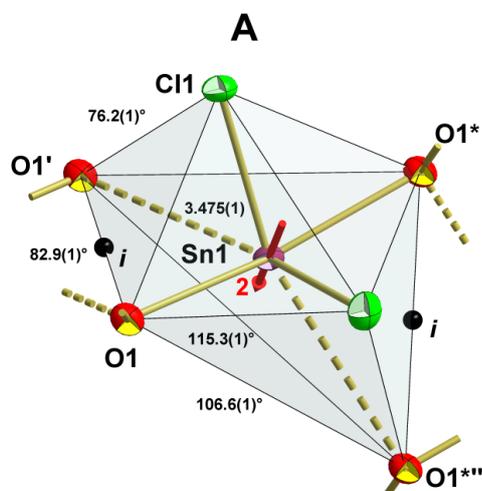


Abb. 133: Kugel-Stab-Modell des Oktaeders in der Oktaederkette von 6.1a2 mit Angabe der zusätzlichen Atomabstände [Å] und Winkel.

Durch das Symmetrieelement der zweizähligen Drehachse kommt es zur Bildung eines Zinn-Sauerstoff-Vierrings (Abb. 134).

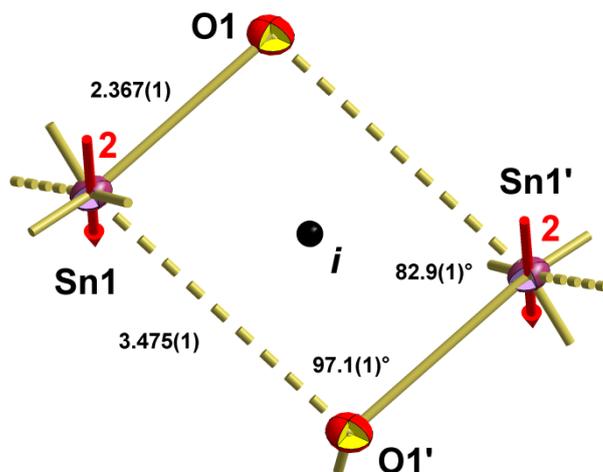


Abb. 134: Kugel-Stab-Modell des Zinn-Sauerstoff-Vierrings innerhalb der Oktaederkette von 6.1a2 mit Angabe der Atomabstände [Å] und Winkel.

Der Abstand zwischen einem Zinnatom und dem Sauerstoffatom des PyNO-Liganden des nächsten Moleküls beträgt 3.475(1) Å und liegt somit noch unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien [3.7 Å] von Zinn [2.2 Å] und Sauerstoff [1.5 Å]. Die Winkel an den Zinnatomen innerhalb des Vierrings betragen 82.9(1)° und an den Sauerstoffatomen 97.1(1)°.

Packung

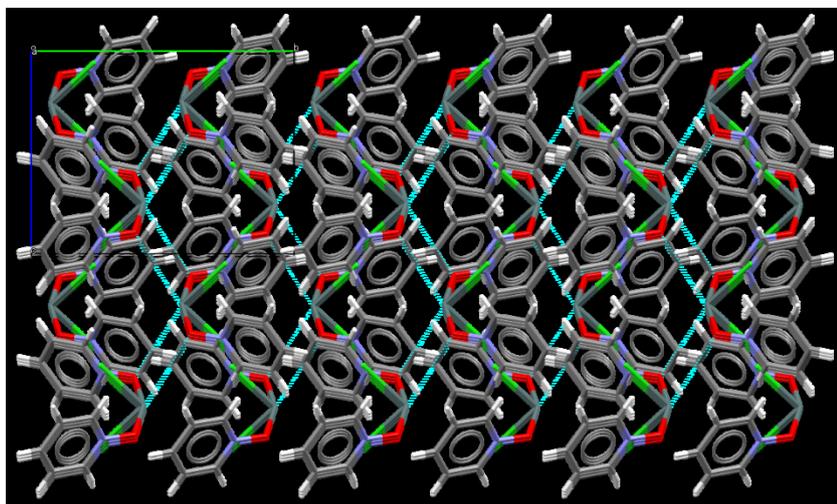


Abb. 135: Darstellung der Packung von 6.1a2 mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse mit Darstellung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Zinn- und Chloratomen.

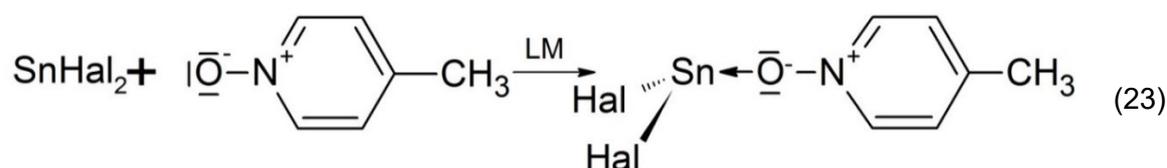
Die Oktaederketten verlaufen entlang der c-Achse (Abb. 135). Innerhalb der Ketten ist jedes zweite Molekül kongruent. Entlang der b-Achse reihen sich diese parallel nebeneinander, so dass jede zweite kongruent ist. Die Moleküle stapeln sich entlang der a-Achse kongruent übereinander, so dass sich die aromatischen Systeme übereinander lagern.

4.12 SnHal₂^{LS} + MePyNO^{LB}

Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe zwischen Zinn(II)-halogeniden bzw. pseudo-Halogeniden als Lewis-Säure und 4-Methylpyridin-N-oxid als Lewis-Base sind bisher nicht strukturell charakterisiert.

Jedoch gibt es Komplexe von 4-Methylpyridin-N-oxid mit zweiwertigen Übergangsmetallen wie Cobalt [49], Kupfer [59, 60], Zink [65] und Cadmium [44]. In den Cobalt- und Zink-Komplexen ist das 4-Methylpyridin-N-oxid μ_1 -verrückend. In den Cadmium-Komplexen und dem Kupfer-Komplex, CuBr₂ · MePyNO [59], ist es μ_2 -verrückend während es in dem anderen Kupfer-Komplex, CuCl₂ · 2 MePyNO [60] sowohl μ_1 - als auch μ_2 -verrückend ist.

Allgemeine Synthese

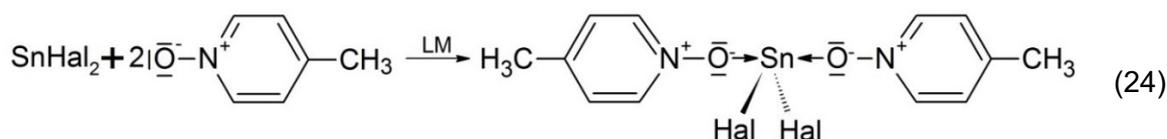


Zu einer Spatelspitze 4-Methylpyridin-N-oxid, MePyNO, auf einer Petrischale wurde entsprechend Reaktionsgleichung (23) eine Spatelspitze eines Zinn(II)-halogenids, SnHal₂ [Hal = Cl, Br, (NCS)], gegeben und mit wenigen Tropfen eines Lösungsmittels, LM, überschichtet.

Beim Ansatz mit Zinn(II)-chlorid, SnCl₂, und Dimethylformamid, DMF, als Lösungsmittel bildeten sich nach kurzer Zeit größere, farblose, transparente, prismatische Tafeln und kleinere, farblose, transparente Stäbchen. Die Tafeln konnten als der 1:1-Komplex Dichlorido-[(4-methylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnCl₂ · MePyNO, 6.2a1, und die Stäbchen als der 1:2-Komplex Dichlorido-bis-[(4-methylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnCl₂ · 2 MePyNO, 6.2a2, charakterisiert werden.

Beim Ansatz mit Zinn(II)-bromid, SnBr₂, erwies sich Dimethylsulfoxid, DMSO, als geeignetes Lösungsmittel. Hier entstanden nach ca. 20 Minuten Kristalle, welche als der 1:2-Komplex Dibromido-bis-[(4-methylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnBr₂ · 2 MePyNO, 6.2b, bestimmt werden konnten.

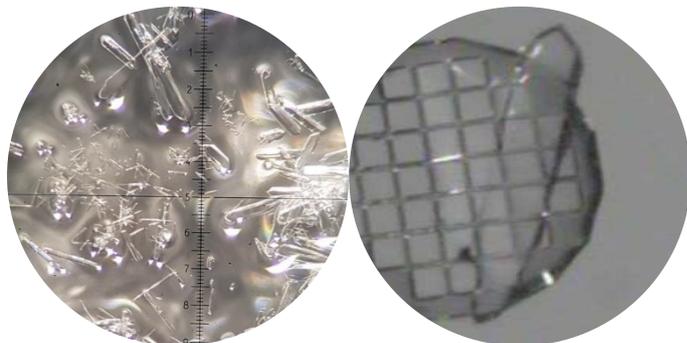
Der Ansatz mit Zinn(II)-thiocyanat, Sn(NCS)₂, wurde mit 1,4-Dioxan als Lösungsmittel auf einer Tüpfelplatte durchgeführt. Hier dauerte die Kristallbildung mit ca. 60 Minuten etwas länger. Es bildete sich das 1:2-Produkt Dithiocyanato-bis-[(4-methylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), Sn(NCS)₂ · 2 MePyNO, 6.2d.



SnCl₂ · MePyNO

Bei dem Versuch Dichlorido-[(4-methylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnCl₂ · MePyNO, 6.2a1, im präparativen Maßstab herzustellen, entstand ein Gel, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten lieferte, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wurde.

Kristallform: farblose, transparente Tafeln



Kristallographische Daten:

T = 100 K, monoklin, *P*2₁/*c*, (Nr. 14), a = 11.7934(4) Å, b = 9.4895(3) Å, c = 8.6170(3) Å, β = 106.455(2)°, V = 924.86(5) Å³, Z = 4, Z' = 1, d_{calc} = 2.145 g/cm³

Kristallstruktur

μ(MoK_α) = 3.283 mm⁻¹, 2θ_{max} = 56°, R_{coll} = 86401, R_{num} = 2232, R_{uniq} = 2132, R_{int} = 0.0394, R_σ = 0.0095, 103 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.123, R₁/wR₂ [|>σ(2I)|] = 0.0126 / 0.0311, R₁/wR₂ [all data] = 0.0136 / 0.0315, Δe(peak/hole) = 0.407 / -0.490 eÅ³, HF2019_18

Da die allgemeine Zähligkeit der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* vier beträgt und sich vier Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 136). Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C₁ gehört.

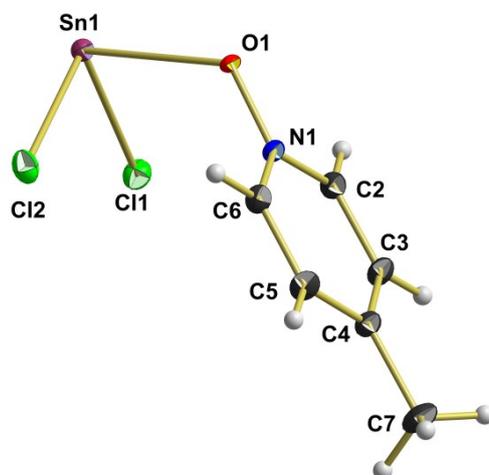


Abb. 136: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung SnCl₂ · MePyNO.

Koordination am Zinnatom

Das Molekül besitzt eine trigonal-pyramidale Struktur mit dem Zinnatom auf der Spitze und den zwei Chloratomen sowie dem MePyNO-Liganden innerhalb der Grundfläche (Abb. 137).

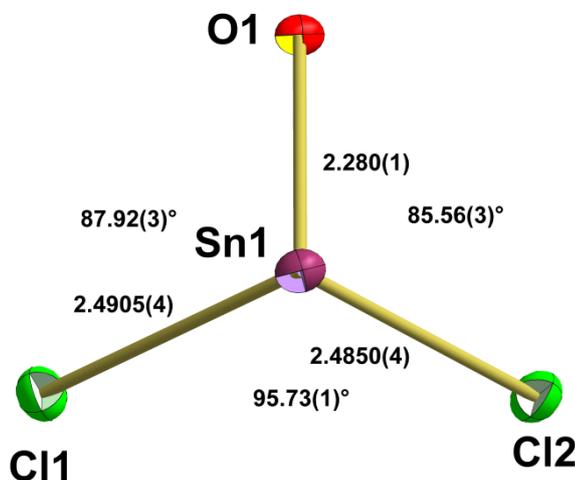


Abb. 137: Kugel-Stab-Modell der Koordination um das Zinnatom von 6.2a1 mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Die Bindungslängen zwischen dem Zinnatom und den Chloratomen betragen 2.4850(4) Å und 2.4905(4) Å. Sie reihen sich damit in die Spannweite [2.4764(5) Å - 2.4970(5) Å] der Zinn-Chlor-Bindungslängen in den Komplexen von Zinn(II)-chlorid mit unsubstituierten PyNO ein. Der Abstand zwischen dem Zinnatom und dem Sauerstoffatom beträgt 2.280(1) Å. Er ist länger als der in 6.1b [2.174(2) Å], kürzer als in 6.1a2 [2.3672(1) Å] und ähnlich groß wie in 6.1a1 [2.290(1) Å].

Der Winkel zwischen den Chloratomen beträgt 95.73(1)° und ist somit größer als in 6.1a1 [93.26(2)°] und 6.1a2 [95.10(2) Å]. Die Winkel zwischen den Chloratomen und dem Sauerstoffatom entsprechen mit 85.56(3)° und 87.92(3)° den aus 6.1a1 [85.60(4)° und 87.85(4)°].

4-Methylpyridin-N-oxid-Ligand

Der Abstand zwischen dem Stickstoffatom und dem Sauerstoffatom beträgt 1.363(2) Å und ist somit deutlich länger als im unkoordinierten MePyNO [1.322(4) Å] und länger als in den Zinn(II)-halogenid-Komplexen mit unsubstituierten PyNO [1.334(2) Å - 1.358(2) Å]. Die Bindungslänge zwischen dem Stickstoffatom und den *ortho*-Kohlenstoffatomen beträgt im Mittel 1.346(3) Å. Sie entspricht somit in etwa dem Wert im unkoordinierten MePyNO [1.342(4) Å] und denen in den Zinn(II)-halogenid-Komplexen mit unsubstituierten PyNO [1.341(3) Å - 1.348(3) Å]. Etwas kürzer als der Abstand im unkoordinierten MePyNO [1.382(4) Å] ist der Wert zwischen den *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatomen mit im Mittel 1.376(2) Å, er entspricht aber denen in den Zinn(II)-halogenid-Komplexen mit unsubstituierten PyNO [1.373(3) Å - 1.378(4) Å]. Die Bindungslänge zwischen den *meta*- und *para*-Kohlenstoffatomen ist mit im Mittel 1.396(3) Å länger als im unkoordinierten 4-Methylpyridin-N-oxid [1.376(4) Å] und länger als in den Zinn(II)-halogenid-Komplexen

mit unsubstituierten PyNO [1.377(4) Å - 1.387(3) Å]. Der Abstand zur Methylgruppe ist mit 1.499(2) Å kürzer als im unkoordinierten Liganden [1.511(6) Å].

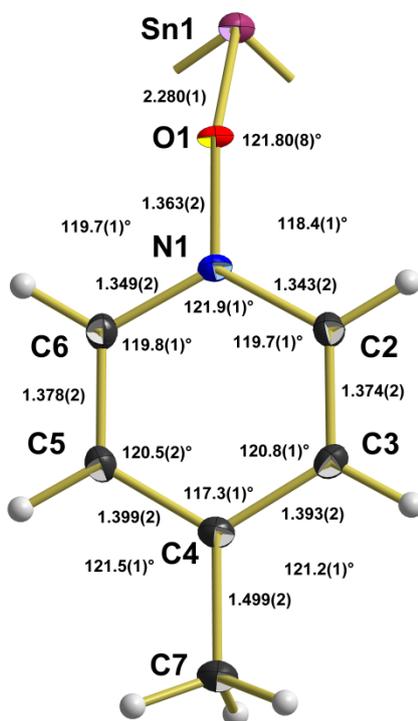


Abb. 138: Kugel-Stab-Modell des 4-Methylpyridin-N-oxid-Liganden in 6.2a1 mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Der endocyclische Winkel am Stickstoffatom beträgt 121.9(1)°, das ist etwas größer als im unkoordinierten MePyNO [120.0(4)°] und in 6.1a2 [120.9(2)°], entspricht aber den Werten in 6.1a1 [122.1(2)°] und 6.1b [122.0(2)°]. Während die exocyclischen Winkel am Stickstoffatom in den Zinn(II)-halogenid-Komplexen mit unsubstituierten PyNO immer in etwa gleich groß waren, unterscheiden sich die beiden Werte in 6.2a1 mit 118.4(1)° und 119.7(1)°. Die Winkel an den *ortho*-Kohlenstoffatomen mit im Mittel 119.8(1)° entsprechen denen in 6.1a1 [119.5(2)°] und 6.1b [119.7(1)°], sind aber etwas kleiner als in 6.1a2 [120.3(1)°] und im unkoordinierten MePyNO [120.3(1)°]. Mit im Mittel 120.7(2)° liegen die Winkel an den *meta*-Kohlenstoffatomen zwischen denen in den Zinn(II)-halogenid-Komplexen mit unsubstituierten PyNO [119.5(3)° - 120.4(2)°] und dem unkoordinierten Liganden [121.3(4)°]. Gleiches gilt für die Winkel am *para*-Kohlenstoffatom. Der endocyclische Winkel liegt mit 117.3(1)° zwischen dem Wert vom MePyNO [116.7(4)°] und den Werten aus 6.1a1,a2,b [118.6(2)° - 119.4(3)°]. Dementsprechend sind die exocyclischen Winkel mit im Mittel 121.4(2)° minimal kleiner als im unkoordinierten Liganden [121.7(2)°].

Die Auslenkung der Atome aus der Ebene der PyNO-Ringe ist sehr gering. Am meisten weicht das Stickstoffatom mit 0.005(1) Å ab. Das Kohlenstoffatom der Methylgruppe weicht mit 0.008(3) Å ebenfalls nur gering aus der Ebene ab. Das Sauerstoffatom liegt 0.055(2) Å außerhalb der Ebene.

Erweiterte Koordination am Zinnatom von 6.2a1

Bei der Betrachtung der erweiterten Koordinationssphäre des Zinnatoms ergibt sich eine ähnliche Struktur wie in 6.1a1, eine Zickzack-Kette verknüpfter Komplexmoleküle (Abb. 139).

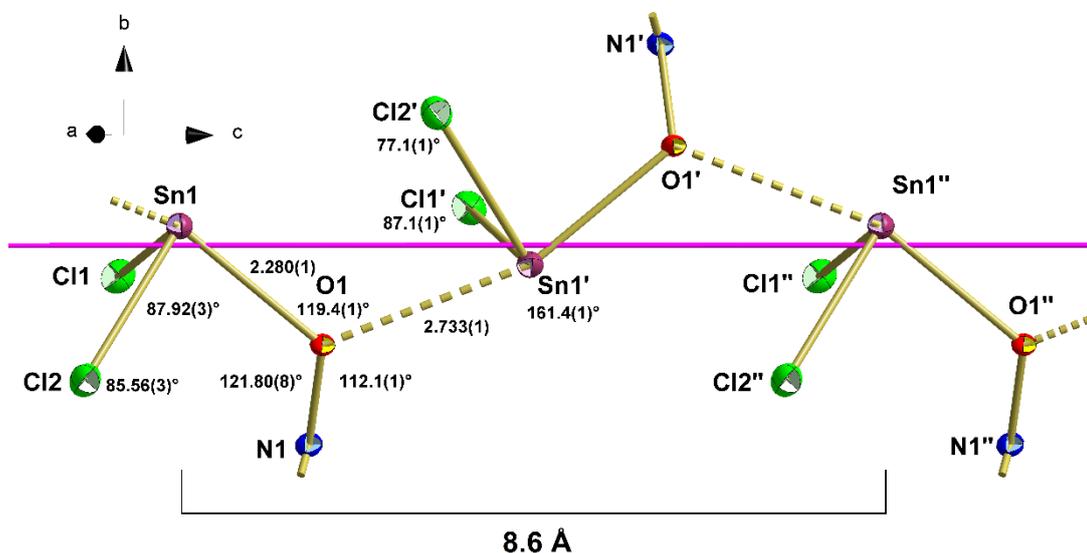


Abb. 139: Kugel-Stab-Modell der Zickzack-Ketten innerhalb der Struktur von 6.2a1 mit eingezeichneter Gleitspiegelebene (pink) und Angabe der Bindungslängen [Å] und Winkel.

Die Ketten setzen sich dabei entlang einer Gleitspiegelebene in Richtung der c-Achse fort. Die einzelnen Moleküle sind dabei über die Sauerstoffatome der MePyNO-Liganden miteinander verbunden. Die MePyNO-Liganden sind somit μ_2 -verbrückend. Die Moleküle liegen dabei um 180° um die a-Achse gedreht hintereinander, wodurch das Zickzack-Muster entsteht. Insgesamt besitzt die Kette eine Wiederholungseinheit mit einer Länge von 8.6 Å. Die Sauerstoff-Zinn-Bindung zum nächsten Molekül mit 2.733(1) Å ist deutlich länger als die innerhalb des Moleküls [2.280(1) Å]. Der Winkel am Sauerstoffatom zwischen den Zinnatomen beträgt 119.4(1)° und zwischen dem Stickstoffatom und dem Zinnatom des nächsten Moleküls beträgt der Winkel 112.1(1)°. Die Winkel zwischen den Chloratomen und dem Sauerstoffatom des vorherigen Moleküls betragen 77.1(1)° und 87.1(1)°.

Packung

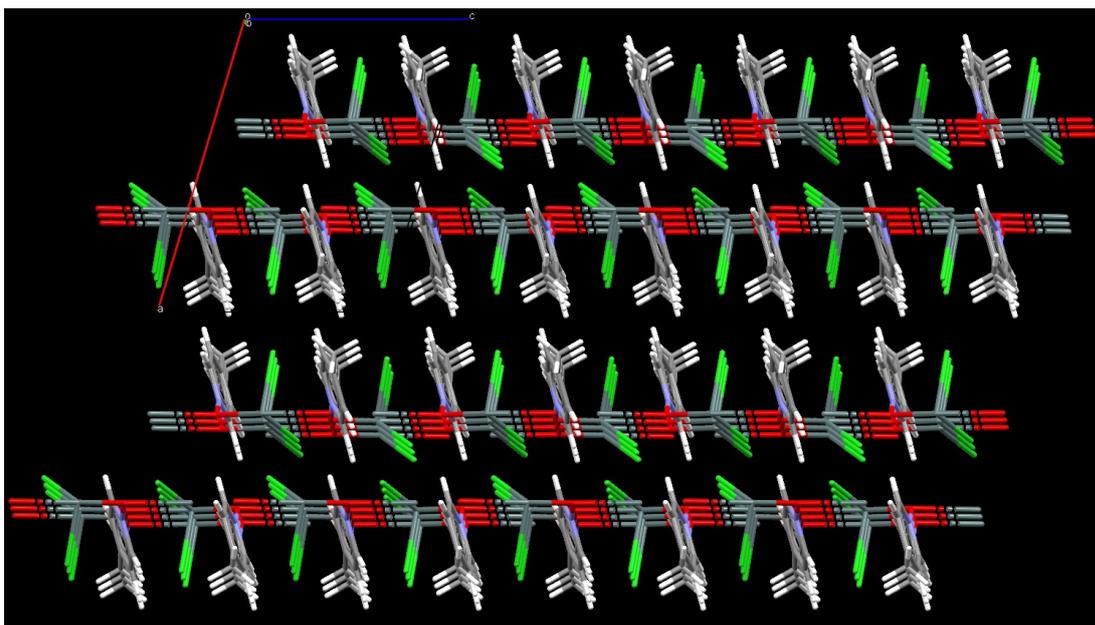


Abb. 140: Darstellung der Packung von 6.2a1 mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse.

Die Packung von 6.2a1 entspricht der Packung von 6.1a1. Die Moleküle stapeln sich entlang der b-Achse kongruent übereinander (Abb. 140). Die Zickzack-Ketten verlaufen entlang der c-Achse. Innerhalb der Kette ist jedes zweite Molekül kongruent. Entlang der a-Achse lagern sich die Ketten parallel nebeneinander, wobei erst jede zweite Kette kongruent ist. Entlang der c-Achse kommt es zudem zu einer Stapelung der aromatischen Systeme (Abb. 141).

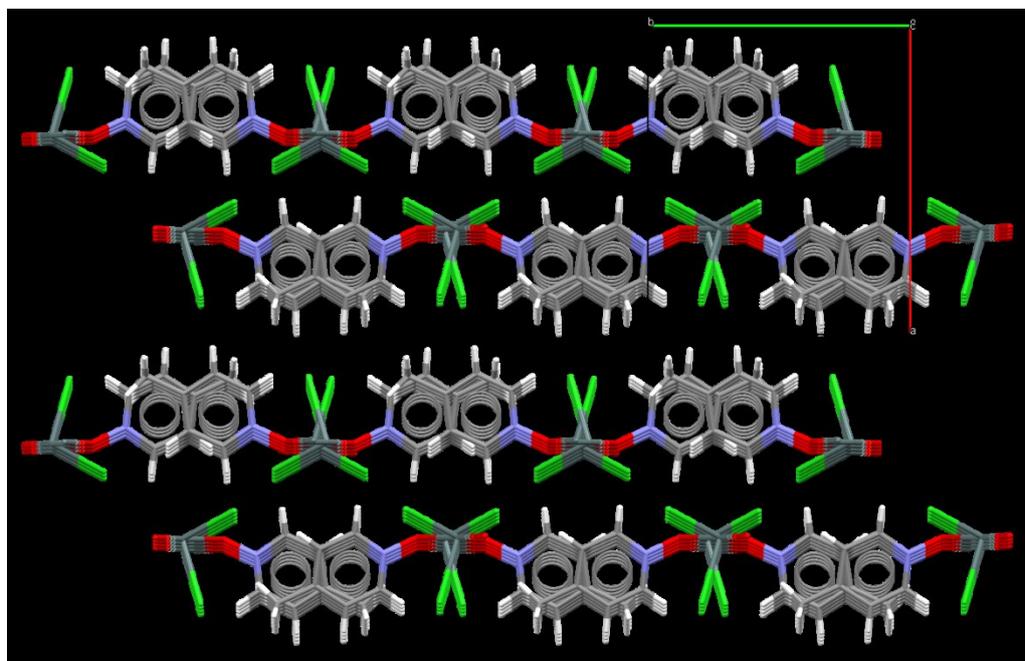
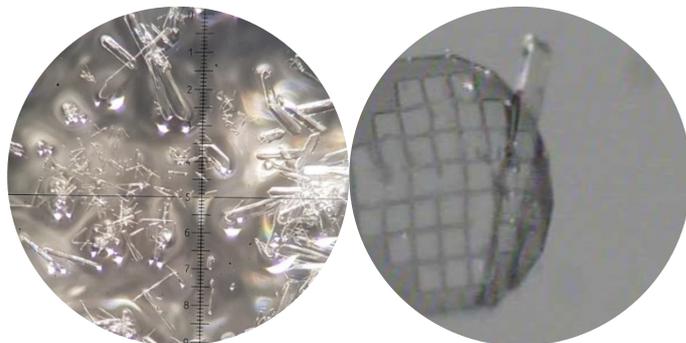


Abb. 141: Darstellung der Packung von 6.2a1 mit Blickrichtung entlang der kristallografischen c-Achse.

SnCl₂ · 2 MePyNO

Bei dem Versuch Dichlorido-bis-[(4-methylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnCl₂ · 2 MePyNO, 6.2a2, im präparativen Maßstab herzustellen, entstand ein Gel, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten für 6.2a2 lieferte, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wurde.

Kristallform: farblose, transparente Stäbchen



Kristallographische Daten:

T = 100 K, orthorhombisch, *Pbcn*, (Nr. 60), a = 19.9848(8) Å, b = 10.3723(3) Å, c = 14.4644(5) Å, V = 2998.30(18) Å³, Z = 8, Z' = 1, d_{calc} = 1.807 g/cm³

Kristallstruktur

μ(MoK_α) = 2.059 mm⁻¹, 2θ_{max} = 56°, R_{coll} = 136234, R_{num} = 3626, R_{uniq} = 3086, R_{int} = 0.0899, R_σ = 0.0229, 178 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.100, R₁/wR₂ [|>σ(2I)|] = 0.0253 / 0.0586, R₁/wR₂ [all data] = 0.0335 / 0.0637, Δe(peak/hole) = 0.805 / -0.326 eÅ³, Ha2019_60

Da die allgemeine Zähligkeit der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* acht beträgt und sich acht Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 142). Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C₁ gehört.

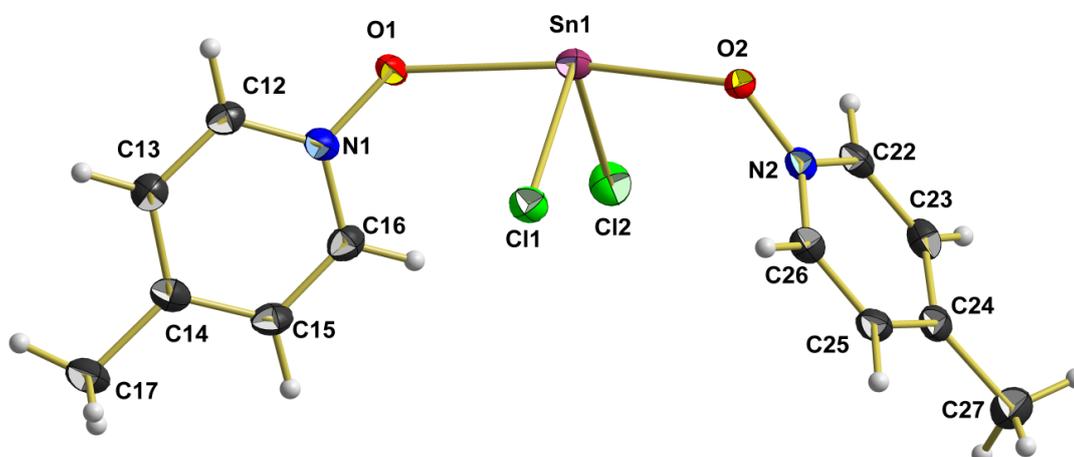
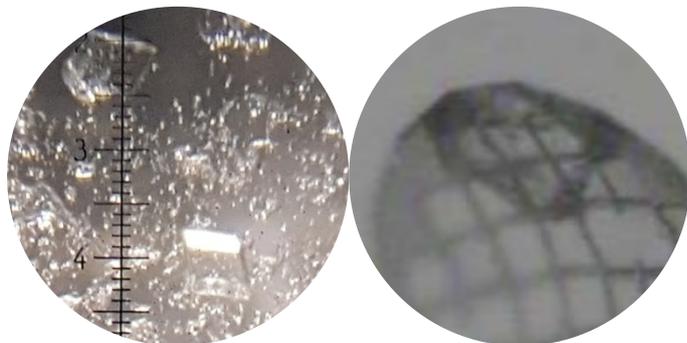


Abb. 142: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung SnCl₂ · 2 MePyNO.

SnBr₂ · 2 MePyNO

Beim Versuch Dibromido-bis-[(4-methylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnBr₂ · 2 MePyNO, **6.2b**, im präparativen Maßstab herzustellen, entstand ein Gel, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten für **6.2b** lieferte, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wurde.

Kristallform: kleine, farblose, transparente Blöcke



Kristallographische Daten:

T = 100 K, triklin, $P\bar{1}$, (Nr. 2), a = 7.7866(4) Å, b = 10.2147(6) Å, c = 11.1846(7) Å, α = 69.344(2)°, β = 72.112(2)°, γ = 70.473(2)°, V = 766.26(8) Å³, Z = 2, Z' = 1, d_{calc} = 2.153 g/cm³

Kristallstruktur

μ(MoKα) = 6.880 mm⁻¹, 2θ_{max} = 56°, R_{coll} = 60829, R_{num} = 3700, R_{uniq} = 3242, R_{int} = 0.0570, R_σ = 0.0230, 178 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.025, R₁/wR₂ [$>\sigma(2I)$] = 0.0200 / 0.0419, R₁/wR₂ [all data] = 0.0263 / 0.0437, Δe(peak/hole) = 0.852 / -0.365 eÅ³, HF2019_22

Da die allgemeine Zähligkeit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ zwei beträgt und sich zwei Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 143). Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C₁ gehört.

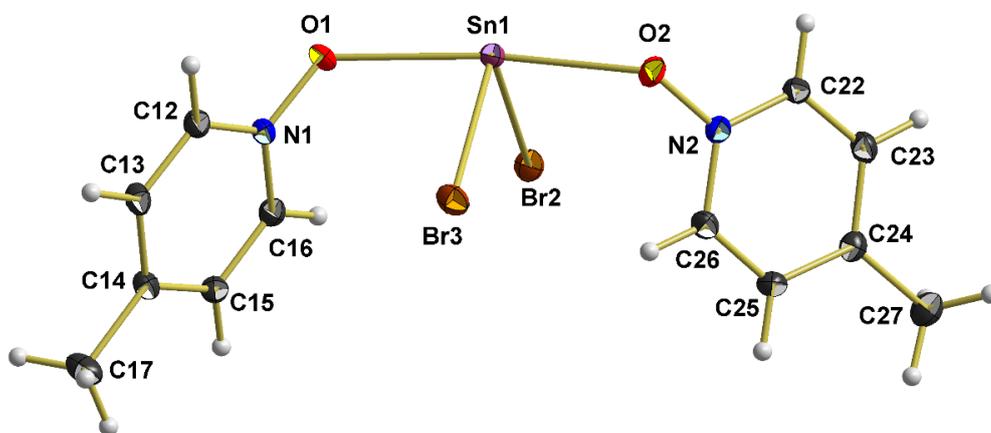


Abb. 143: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung SnBr₂ · 2 MePyNO.

Strukturanalyse von 6.2a2 und 6.2b

Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit werden die Verbindungen 6.2a2 und 6.2b in diesem Kapitel gemeinsam analysiert.

Koordination am Zinnatom

Beide Moleküle besitzen eine wippenförmige Struktur mit dem Zinnatom als Zentralatom, jeweils zwei Halogenatomen in äquatorialer und den beiden MePyNO-Liganden in axialer Position (Abb. 144). Dies entspricht der ersten stereoisomeren Anordnung (1) der drei möglichen.

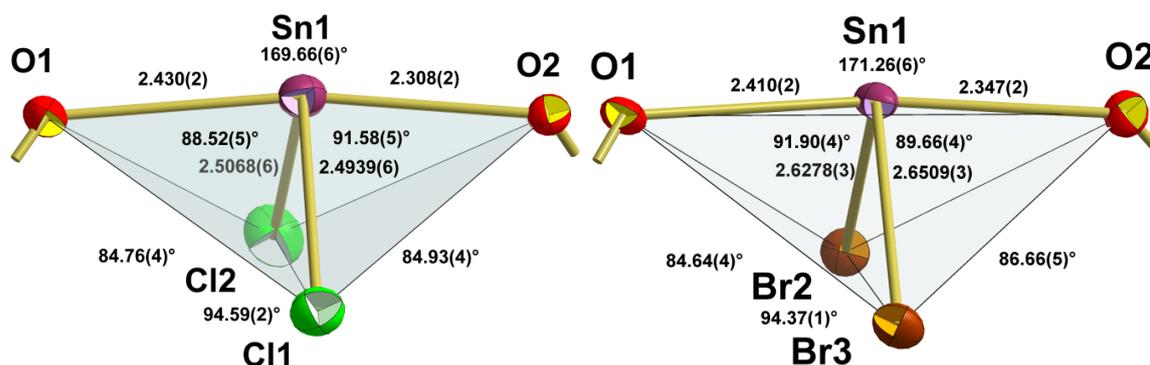


Abb. 144: Kugel-Stab-Modelle der Koordinationspolyeder um die Zinnatome von 6.2a2 (links) und 6.2b (rechts) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Die Bindungslängen zwischen dem Zinnatom und den Chloratomen betragen 2.5068(6) Å und 2.4939(6) Å, damit liegen sie im Bereich von 6.1a2 [2.4960(4) Å], sind aber länger als in 6.2a1 [2.4850(4) Å und 2.4905(4) Å]. Zu den Bromatomen betragen die Abstände 2.6278(3) Å und 2.6509(3) Å. Diese Werte sind deutlich kürzer als die in 6.1b [2.7509(3) Å und 2.7510(3) Å]. Die Zinn-Sauerstoff-Abstände weisen eine Spannweite von 2.308(2) Å bis 2.430(2) Å auf, dies ist deutlich länger als in den einfach koordinierten PyNO-Derivat-Komplexen 6.2a1 [2.280(1) Å], 6.1a1 [2.290(1) Å] und 6.1b [2.174(2) Å], entspricht aber im Mittel dem Wert von 6.1a2 [2.372(1) Å]. Auffällig ist jedoch, dass in beiden Molekülen eine der Längen deutlich länger als die andere ist.

Der Winkel am Zinnatom zwischen den Chloratomen beträgt 94.59(2)° und zwischen den Bromatomen 94.37(1)°. Sie liegen damit innerhalb der Spannweite der vorherigen Komplexe. Die Winkel zwischen den Sauerstoffatomen betragen 169.66(6)° und 171.26(6)°, damit liegen beide Winkel über dem in 6.1a2 [162.46(6)°]. Die Winkel zwischen den Sauerstoffatomen und den Halogenatomen weisen eine Spannweite von 84.64(4)° bis 91.90(4)° auf. Sie erweitern damit die vorherige Spannweite [82.84(3)° - 88.79(6)°].

4-Methylpyridin-N-oxid-Liganden

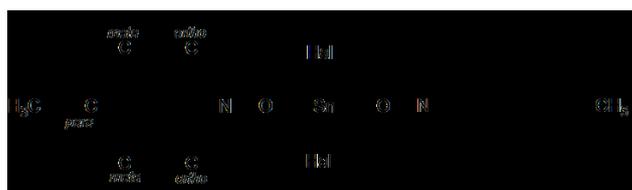


Abb. 145: Lewis-Formel einer Verbindung mit der Zusammensetzung SnHal₂ · 2 4-MePyNO mit Bezeichnung der Kohlenstoffatome in einem Pyridin-Ring.

Die Bindungslänge vom Stickstoff- zum Sauerstoffatom ist mit im Mittel 1.340(4) Å deutlich kürzer als in 6.1a1 [1.363(2) Å], ähnelt aber der in 6.1a2 [1.334(2) Å]. Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen und den *ortho*-Kohlenstoffatomen sowie die zwischen den *meta*- und den *ortho*-Kohlenstoffatomen liegen mit im Mittel 1.347(3) Å und 1.377(3) Å innerhalb der Spannbreiten [1.341(3) Å - 1.350(2) Å bzw. 1.373(3) Å - 1.378(4) Å] der vorherigen PyNO-Derivat-Komplexe. Der Mittelwert der Bindungslängen zwischen *meta*- und *para*-Kohlenstoffatom ist mit 1.393(2) Å wie in 6.2a1 [1.396(3) Å] etwas größer als in den Komplexen mit unsubstituierten PyNO [1.377(4) Å - 1.387(3) Å]. Der Abstand zu den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen beträgt im Mittel 1.503(3) Å und ist somit minimal größer als in 6.2a1 [1.499(2) Å].

Tabelle 16: Die Bindungslängen [Å] innerhalb der 4-Methylpyridin-N-oxid-Liganden von 6.2a2 und 6.2b.

| | <u>6.2a2</u> | MW _{6.2a2} | <u>6.2b</u> | MW _{6.2b} | MW _{Gesamt} |
|--|--|---------------------|--|--------------------|----------------------|
| d (C_{para}-C_{meta}) | 1.390(3) 1.393(3) 1.393(4) 1.393(3) | 1.392(1) | 1.394(3) 1.394(3) 1.394(3) 1.389(3) | 1.393(2) | 1.393(2) |
| d (C_{meta}-C_{ortho}) | 1.377(3) 1.376(3) 1.375(4) 1.377(4) | 1.376(1) | 1.373(3) 1.379(3) 1.373(3) 1.384(3) | 1.377(5) | 1.377(3) |
| d (C_{ortho}-N) | 1.343(3) 1.348(3) 1.349(3) 1.350(3) | 1.348(3) | 1.342(3) 1.352(3) 1.346(3) 1.348(3) | 1.347(4) | 1.347(3) |
| d (N-O) | 1.333(3) 1.340(3) | 1.337(4) | 1.343(2) 1.342(2) | 1.343(1) | 1.340(4) |
| d (C_{Methyl}-C_{para}) | 1.500(3) 1.503(4) | 1.502(2) | 1.502(3) 1.508(3) | 1.505(3) | 1.503(3) |

Auffällig bei den Winkeln innerhalb der Chlorid-Verbindung ist der große Unterschied zwischen den Winkeln am Sauerstoffatom mit 123.0(1)° und 130.2(1)°. In der Bromid-Verbindung unterscheiden sich die Werte mit 125.2(1)° und 125.8(1)° kaum. Außerdem liegt der Wert von 130.2(1)° außerhalb der bisherigen Spannbreite [121.80(8)° - 125.3(2)°] der Komplexe zwischen PyNO-Derivaten und Zinn(II)-halogeniden. Die exocyclischen Winkel an den Stickstoffatomen liegen mit 119.5(8)° im oberen Bereich der bisherigen Spannbreite [118.4(1)° - 119.7(1)°]. Der endocyclische Winkel am Stickstoffatom entspricht mit im Mittel 121.0(1)° dem Wert in 6.1a2 [120.9(2)°], welcher etwas kleiner ist als die entsprechenden Werte in den 1:1-Komplexen [121.9(1)° - 122.1(2)°].

Ebenfalls dem Wert in 6.1a2 [120.2(1)°] gleicht der Wert an den *ortho*-Kohlenstoffatomen mit im Mittel 120.2(2)°, dieser ist etwas größer als in den 1:1-Komplexen [119.4(2)° - 119.8(3)°]. Die Werte an den *meta*- und an den *para*-Kohlenstoffatomen entsprechen mit 120.8(2)° und 117.1(1)° den Werten in 6.2a1 [120.7(2)° bzw. 117.3(1)°]. Gleiches gilt für die exocyclischen Winkel an den *para*-Kohlenstoffatomen mit im Mittel 121.5(3)° [121.4(2)°].

Tabelle 17: Die Bindungswinkel innerhalb der 4-Methylpyridin-N-oxid-Liganden von 6.2a2 und 6.2b.

| | 6.2a2 | MW_{6.2a2} | 6.2b | MW_{6.2b} | MW_{Gesamt} |
|--|--|---------------------------|--|--------------------------|----------------------------|
| ∠ (C _{Methyl} -C _{para} -C _{meta}) | 121.5(2)° 121.6(2)° 121.4(2)° 121.5(2)° | 121.5(1)° | 120.9(2)° 122.1(2)° 121.7(2)° 121.1(2)° | 121.5(5)° | 121.5(3)° |
| ∠ (C _{meta} -C _{para} -C _{meta}) | 116.9(2)° 117.1(2)° | 117.0(1)° | 117.0(2)° 117.2(2)° | 117.1(1)° | 117.1(1)° |
| ∠ (C _{para} -C _{meta} -C _{ortho}) | 121.1(2)° 120.6(2)° 121.0(2)° 120.7(2)° | 120.9(2)° | 120.7(2)° 121.0(2)° 120.8(2)° 120.7(2)° | 120.8(1)° | 120.8(2)° |
| ∠ (C _{meta} -C _{ortho} -N) | 120.1(2)° 120.4(2)° 120.0(2)° 120.2(2)° | 120.2(1)° | 120.4(2)° 120.0(2)° 120.2(2)° 119.9(2)° | 120.1(2)° | 120.2(2)° |
| ∠ (C _{ortho} -N-C _{ortho}) | 120.8(2)° 121.0(2)° | 120.9(1)° | 120.9(2)° 121.1(2)° | 121.0(1)° | 121.0(1)° |
| ∠ (C _{ortho} -N-O) | 118.6(2)° 120.5(2)° 119.6(2)° 119.4(2)° | 119.5(7)° | 120.6(2)° 118.5(2)° 118.7(2)° 120.2(2)° | 119.5(9)° | 119.5(8)° |
| ∠ (N-O-Sn) | 130.2(1)° 123.0(1)° | 127(4)° | 125.2(1)° 125.8(1)° | 125.5(3)° | 126(2)° |

Alle Ringe sind planar und weisen nur geringfügige Abweichungen der Atome aus ihrer Ringebene auf. Am meisten weicht in allen vier Ringen das Stickstoffatom ab. Während die Kohlenstoffatome der Methylgruppen maximal 0.060(4) Å abweichen, ragen die Sauerstoffatome etwas stärker aus den Ebenen. Die Abweichungen der Sauerstoffatome und der Kohlenstoffatome der Methylgruppen sowie die jeweils größte Abweichung eines Atoms innerhalb des Ringes aus diesem kann Tabelle 18 entnommen werden.

Tabelle 18: Angabe über die Auslenkung der Sauerstoffatome und Kohlenstoffatome der Methylgruppen der Verbindungen 6.2a2 und 6.2b aus der Ebene der 4-Methylpyridin-N-oxid-Ringe und Angabe über die größte Auslenkung eines Atoms innerhalb eines Ringes aus der Ebene [Å].

| | O | C_{Me} | Maximale Abweichung |
|---------------------------------|----------|-----------------------|----------------------------|
| 6.2a2 _{MePyNO1} | 0.095(3) | 0.041(4) | 0.011(2) N |
| 6.2a2 _{MePyNO2} | 0.092(3) | 0.060(4) | 0.014(2) N |
| 6.2b _{MePyNO1} | 0.078(3) | 0.051(4) | 0.013(2) N |
| 6.2b _{MePyNO2} | 0.039(3) | 0.016(4) | 0.007(2) N |

Intermolekulare Wechselwirkungen in 6.2a2

Werden bei der Betrachtung der Umgebung des Zinnatoms auch die Atome mit Überschneidungen im Bereich der Van-der-Waals-Radien miteinbezogen, so entsteht ein Dimer in Form zweier kantenverknüpfter quadratischer Pyramiden (Abb. 146).

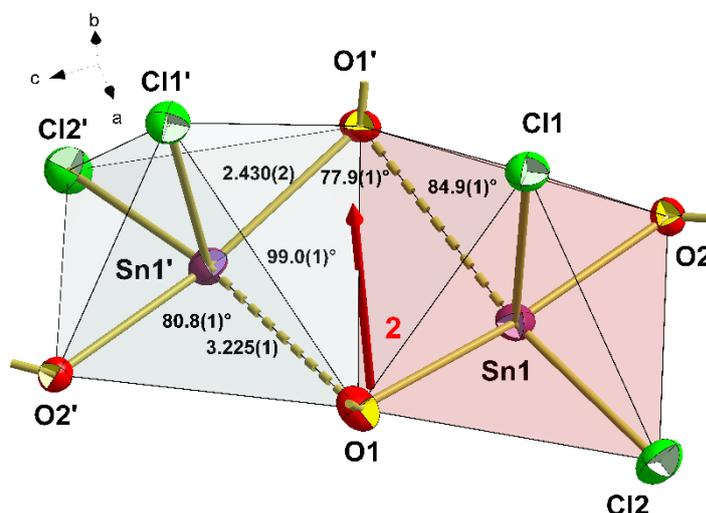


Abb. 146: Kugel-Stab-Modell des Dimers in 6.2a2 mit Angabe der Atomabstände [Å] und Winkel.

Das Dimer wird durch zwei Moleküle, die durch eine zweizählige Drehachse in Richtung der b-Achse ineinander überführbar sind, gebildet. Dadurch zeigen beide Spitzen der Pyramiden in die gleiche Raumrichtung. Die Drehachse verläuft dabei durch die Mitte der verknüpfenden Kante. Die MePyNO-Liganden liegen dabei in der Basalebene mit einem Chloratom. Das zweite Chloratom befindet sich in der apikalen Position. Es kommt zur Bildung eines Zinn-Sauerstoff-Vierrings. Zwei MePyNO-Liganden sind dabei μ_2 -verbrückend. Der neue Abstand zwischen dem Zinnatom und dem Sauerstoffatom beträgt 3.225(1) Å. Die Winkel innerhalb des Vierrings betragen 99.0(1)° am Zinn- und 77.9(1)° am Sauerstoffatom. Der Abstand zwischen den Zinnatomen beträgt 3.609(1) Å und die Zinnatome liegen 0.115(1) Å unter der basalen Fläche der Pyramide.

Packung von 6.2a2

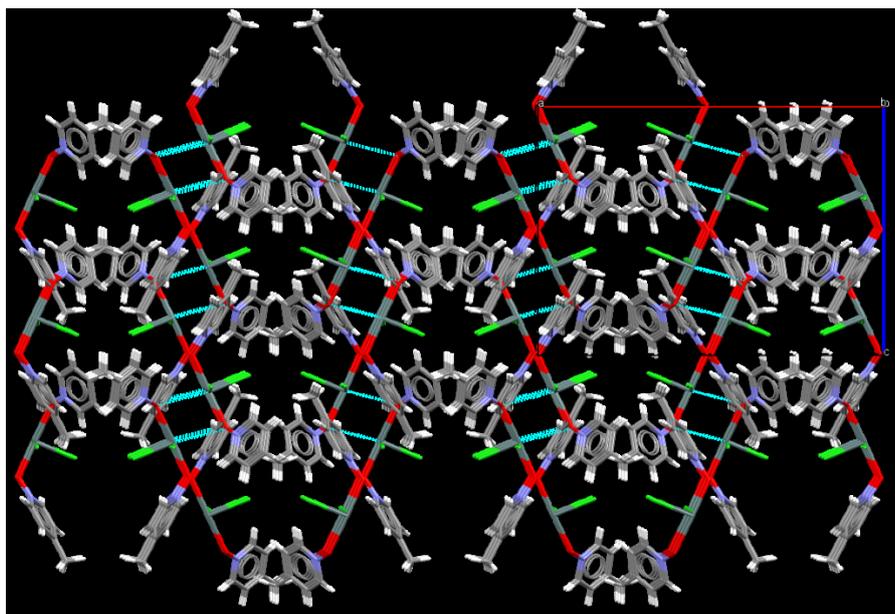


Abb. 147: Darstellung der Packung von 6.2a2 mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse mit Darstellung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Zinn- und Sauerstoffatomen.

Die Dimere stapeln sich entlang der b-Achse kongruent übereinander (Abb. 147). Die Stapel der Dimere lagern sich parallel nebeneinander sowohl in Richtung der a- als auch der c-Achse. Dabei ist in Richtung der c-Achse jeder Stapel kongruent, während in Richtung der a-Achse erst jeder zweite kongruent ist.

Intermolekulare Wechselwirkungen in 6.2b

Auch in 6.2b kommt es wie in 6.2a2 bei der Einbeziehung der Atome mit Überschneidungen im Bereich der Van-der-Waals-Radien zur Bildung eines Dimers in Form zweier kantenverknüpfter quadratischer Pyramiden (Abb. 148).

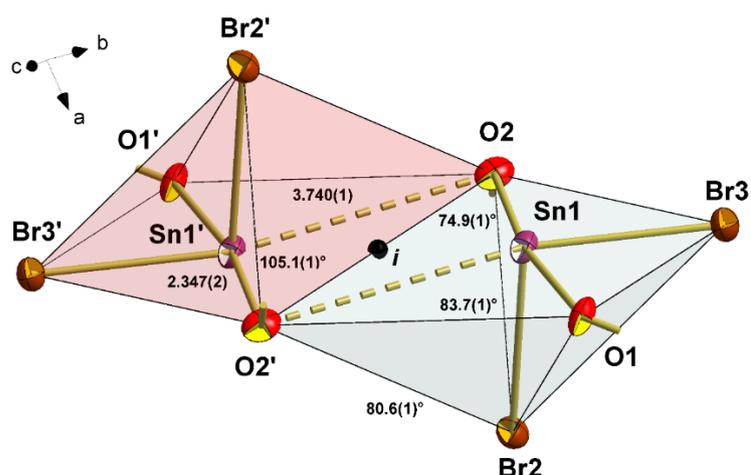


Abb. 148: Kugel-Stab-Modell des Dimers in 6.2b mit Angabe der Atomabstände [Å] und Winkel.

Das Dimer wird durch zwei Moleküle, die durch ein Inversionszentrum ineinander überführbar sind, gebildet. Dadurch zeigen die Spitzen der Pyramiden in entgegengesetzte

Raumrichtungen. Das Inversionszentrum liegt in der Mitte der verknüpfenden Kante. Die MePyNO-Liganden liegen dabei in der Basalebene mit einem Bromatom. Das zweite Bromatom befindet sich in der apikalen Position. Es kommt zur Bildung eines Zinn-Sauerstoff-Vierrings. Zwei MePyNO-Liganden sind dabei μ_2 -verbrückend. Der neue Abstand zwischen dem Zinnatom und dem verbrückenden Sauerstoffatom beträgt 3.740(1) Å. Die Winkel innerhalb des Vierrings betragen 105.1(1)° am Zinn- und 74.9(1)° am Sauerstoffatom. Der Abstand zwischen den Zinnatomen beträgt 3.865(1) Å und die Zinnatome liegen 0.067(1) Å unter der basalen Fläche der Pyramide.

Packung von 6.2b

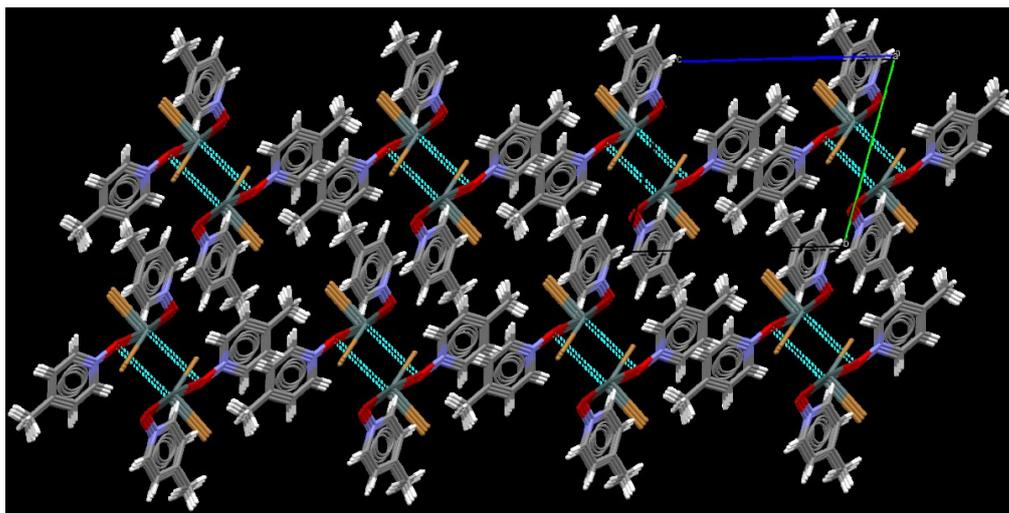


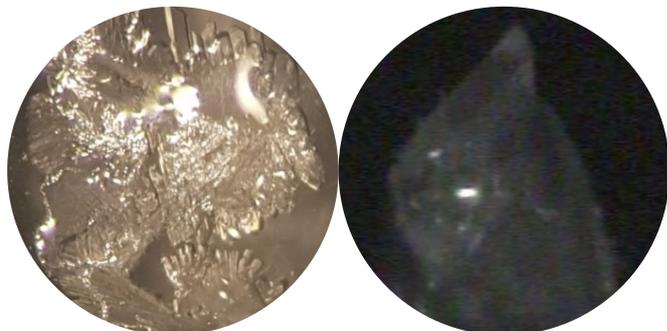
Abb. 149: Darstellung der Packung von 6.2b mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse mit Darstellung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Zinn- und Sauerstoffatomen.

Die Dimere stapeln sich entlang der a-Achse kongruent übereinander (Abb. 149). Die Stapel der Dimere lagern sich parallel nebeneinander sowohl in Richtung der b- als auch der c-Achse. Dabei sind in beide Richtungen die Stapel kongruent zueinander.

Sn(NCS)₂ · 2 MePyNO

Bei dem Versuch Dithiocyanato-bis-[(4-methylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), Sn(NCS)₂ · 2 MePyNO, 6.2d, im präparativen Maßstab herzustellen entstand ein Gel, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten lieferte, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wurde.

Kristallform: dünne, farblose, transparente Blättchen



Kristallographische Daten:

T = 100 K, monoklin, Cc, (Nr. 9), a = 27.3772(10) Å, b = 11.9163(4) Å, c = 11.2402(4) Å, β = 110.667(2)°, V = 3431.0(2) Å³, Z = 8, Z' = 2, d_{calc} = 1.754 g/cm³

Kristallstruktur

μ(MoK_α) = 1.746 mm⁻¹, 2θ_{max} = 56°, R_{coll} = 178367, R_{num} = 8305, R_{uniq} = 8045, R_{int} = 0.0540, R_σ = 0.0193, 425 Parameter, 2 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter = 0.327(12), GooF = 1.053, R₁/wR₂ [|I>σ(2I)] = 0.0163 / 0.0333, R₁/wR₂ [all data] = 0.0175 / 0.0339, Δe(peak/hole) = 0.315 / -0.238 eÅ³, HF2020_27

Da die allgemeine Zähligkeit der monoklinen Raumgruppe Cc vier beträgt und sich acht Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus zwei Formeleinheiten (Abb. 150). Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C₁ gehört. Die Struktur wurde als Inversionszwilling mit einem Flack-Parameter von 0.327(12) verfeinert.

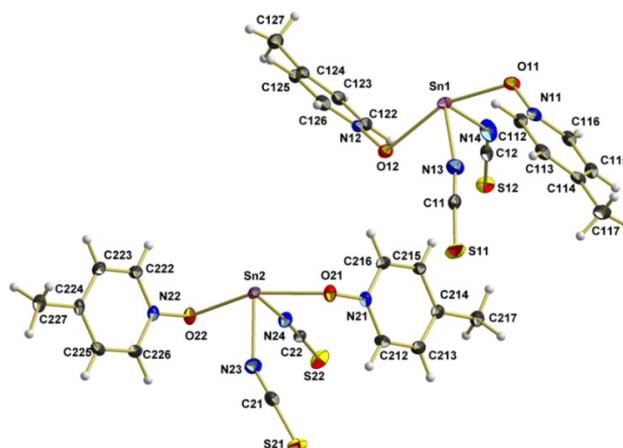


Abb. 150: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung Sn(NCS)₂ · 2 MePyNO.

Koordination am Zinnatom

Beide Moleküle besitzen eine wippenförmige Struktur mit dem Zinnatom als Zentralatom, jeweils den zwei Stickstoffatomen der Thiocyanat-Gruppen in äquatorialer und den beiden MePyNO-Liganden in axialer Position (Abb. 151). Dies entspricht der ersten stereo-isomeren Anordnung (1) der drei möglichen.

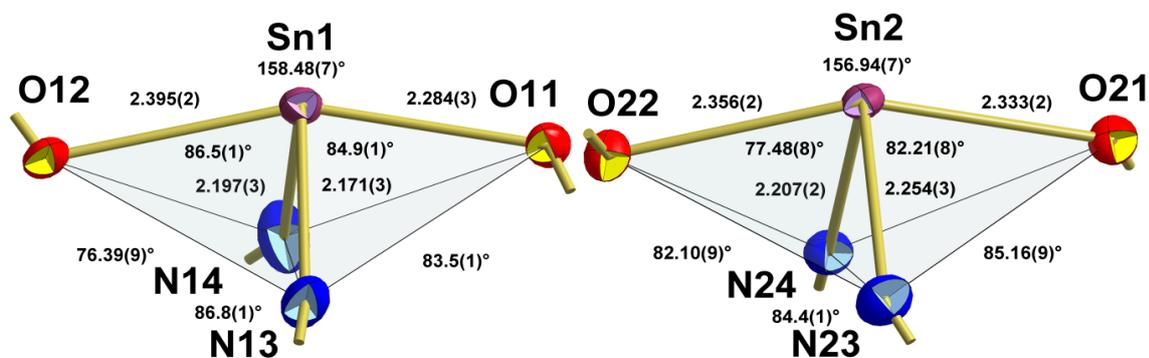
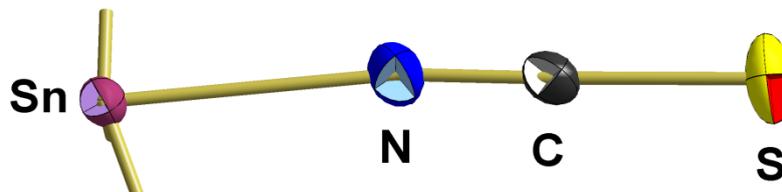


Abb. 151: Kugel-Stab-Modelle der Koordinationspolyeder um das Zinnatom im ersten (links) und zweiten (rechts) Molekül von 6.2d (links) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel.

Die Bindungslängen zwischen dem Zinnatom und den Stickstoffatomen der Thiocyanat-Gruppen sind mit 2.171(3) Å und 2.197(3) Å im ersten Molekül etwas kürzer als im zweiten mit 2.207(2) Å und 2.254(3) Å, entsprechen aber insgesamt den Bindungslängen im unkomplexierten Zinn(II)-thiocyanat [2.198(2) Å und 2.284(2) Å] und dem Wert in 6.1d [2.238(2) Å]. Die Zinn-Sauerstoff-Abstände weisen eine Spannweite von 2.284(3) Å bis 2.395(2) Å auf, dies ist deutlich länger als in den einfach koordinierten PyNO-Derivat-Komplexen 6.2a1 [2.280(1) Å], 6.1a1 [2.290(1) Å] und 6.1b [2.174(2) Å], entsprechen aber im Mittel dem Wert von 6.1a2 [2.372(1) Å] und der Spannweite in 6.2a2 und 6.2b [2.308(2) Å - 2.430(2) Å].

Die Winkel zwischen den Thiocyanat-Gruppen betragen 86.8(1)° und 84.4(1)° und liegen somit beide unter 90°, während in vergleichbaren Zinn(II)-halogenid-Komplexen die Winkel zwischen den Halogenatomen immer über 90° groß sind. Die Winkel ähneln aber dem Winkel in 6.1d [84.5(1)°]. Gleiches gilt für die Winkel zwischen den Sauerstoffgruppen, diese entsprechen mit 158.48(7)° und 156.94(7)° in etwa dem Wert in 6.1d [158.31(9)°]. Sie sind aber kleiner als in vergleichbaren Zinn(II)-halogenid-Komplexen, in denen der Wert über 160° liegt. Mit Ausnahme des jeweils kleinsten Winkels in beiden Molekülen [76.39(9)° im ersten und 77.48(8)° im zweiten] liegen die Winkel zwischen den Sauerstoffatomen und den Stickstoffatomen der Thiocyanat-Gruppen innerhalb der Spannweite der Winkel zwischen den Sauerstoffatomen und Halogenatomen der vergleichbaren Zinn(II)-halogenid-Komplexe mit PyNO-Derivaten [82.84(3)° - 91.90(4)°].

Thiocyanat-Gruppen

Abb. 152: Kugel-Stab-Modell einer Thiocyanat-Gruppe aus 6.2d.

Die Bindungslänge zwischen den Stickstoff- und Kohlenstoffatomen innerhalb der Thiocyanat-Gruppen beträgt im Mittel 1.161(6) Å, was dem Wert im unkomplexierten Zinn(II)-thiocyanat [1.161(2) Å] entspricht, aber etwas länger ist als in 6.1d [1.141(3) Å]. Der Mittelwert der Bindungslängen zwischen Kohlenstoff- und Schwefelatom liegt mit 1.619(6) Å zwischen dem Wert in 6.1d [1.606(2) Å] und dem Mittelwert im unkomplexierten Zinn(II)-thiocyanat [1.637(6) Å].

Tabelle 19: Die Bindungslängen [Å] innerhalb der Thiocyanat-Gruppen der beiden Moleküle von 6.2d.

| | Molekül 1 | MW _{Molekül 1} | Molekül 2 | MW _{Molekül 2} | MW _{Gesamt} |
|----------------|----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|
| d (N-C) | 1.153(4) 1.169(4) | 1.161(8) | 1.164(4) 1.156(4) | 1.160(4) | 1.161(6) |
| d (C-S) | 1.619(3) 1.609(3) | 1.614(5) | 1.620(3) 1.627(3) | 1.624(4) | 1.619(6) |

Auffällig bei den Winkeln ist mit 141.1(3)° bis 178.7(3)° die große Spannbreite der Winkel an den Stickstoffatomen der Thiocyanat-Gruppen. Diese Spannbreite ähnelt jedoch den beiden Werten im unkomplexierten Zinn(II)-thiocyanat [146.5(2)° und 174.5(2)°]. Zum Vergleich beträgt der Wert in 6.1d 168.9(2)°. Die Spannbreite der Winkel an den Kohlenstoffatomen entspricht mit 175.8(3)° bis 179.3(3)° den Werten im Zinn(II)-thiocyanat [177.8(2)° und 177.9(2)°] und dem in 6.1d [179.2(2)°].

Tabelle 20: Die Bindungswinkel innerhalb der Thiocyanat-Gruppen der beiden Moleküle von 6.2d.

| | Molekül 1 | MW _{Molekül 1} | Molekül 2 | MW _{Molekül 2} | MW _{Gesamt} |
|-------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------|
| ∠ (Sn-N-C) | 170.6(3)° 141.1(3)° | 156(15)° | 151.2(3)° 178.7(3)° | 165(14)° | 160(15)° |
| ∠ (N-C-S) | 178.3(3)° 178.7(3)° | 178.5(2)° | 175.8(3)° 179.3(3)° | 178(2)° | 178(1)° |

4-Methylpyridin-N-oxid-Liganden

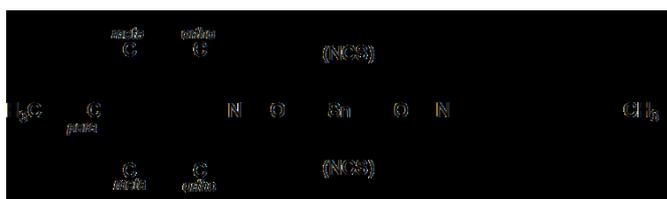


Abb. 153: Lewis-Formel eines Moleküls aus 6.2a2 mit Bezeichnung der Kohlenstoffatome in einem Pyridin-Ring.

Die Bindungslänge vom Stickstoff- zum Sauerstoffatom ist mit im Mittel 1.345(6) Å deutlich kürzer als in 6.1a1 [1.363(2) Å], ähnelt aber der in 6.1a2 [1.334(2) Å], 6.2a2 [1.337(4) Å] und 6.2b [1.343(1) Å]. Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen und *ortho*-Kohlenstoffatomen sowie die zwischen den *meta*- und den *ortho*-Kohlenstoffatomen liegen mit im Mittel 1.347(4) Å und 1.375(4) Å innerhalb der Spannbreiten [1.341(3) Å - 1.352(3) Å bzw. 1.373(3) Å - 1.384(3) Å] der vorherigen PyNO-Derivat-Komplexe. Der Mittelwert der Bindungslänge zwischen den *meta*- und den *para*-Kohlenstoffatomen ist mit 1.391(7) Å wie in 6.2a1 [1.396(3) Å], 6.2a2 [1.392(1) Å] und 6.2b [1.393(2) Å] etwas größer als in den Komplexen mit unsubstituierten PyNO [1.377(4) Å - 1.387(3) Å]. Der Abstand zu den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen beträgt im Mittel 1.506(3) Å und ist somit minimal größer als in 6.2a1 [1.499(2) Å], aber gleich groß wie in 6.2a2 [1.502(2) Å] und 6.2b [1.505(3) Å].

Tabelle 21: Die Bindungslängen [Å] innerhalb der 4-Methylpyridin-N-oxid-Liganden der beiden Moleküle von 6.2d.

| | Molekül 1 | MW _{Molekül 1} | Molekül 2 | MW _{Molekül 2} | MW _{Gesamt} |
|--|-----------|-------------------------|-----------|-------------------------|----------------------|
| d (C_{para}-C_{meta}) | 1.381(5) | 1.392(8) | 1.387(4) | 1.390(6) | 1.391(7) |
| | 1.404(4) | | 1.399(4) | | |
| | 1.392(4) | | 1.384(4) | | |
| | 1.390(4) | | 1.391(4) | | |
| d (C_{meta}-C_{ortho}) | 1.373(4) | 1.374(3) | 1.370(4) | 1.377(4) | 1.375(4) |
| | 1.376(4) | | 1.378(4) | | |
| | 1.371(4) | | 1.376(4) | | |
| | 1.378(4) | | 1.382(4) | | |
| d (C_{ortho}-N) | 1.344(4) | 1.349(5) | 1.342(4) | 1.345(3) | 1.347(4) |
| | 1.355(4) | | 1.345(4) | | |
| | 1.344(4) | | 1.343(4) | | |
| | 1.351(4) | | 1.349(4) | | |
| d (N-O) | 1.346(3) | 1.342(4) | 1.354(3) | 1.348(6) | 1.345(6) |
| | 1.338(3) | | 1.342(3) | | |
| d (C_{Methyl}-C_{para}) | 1.503(4) | 1.504(1) | 1.505(4) | 1.508(3) | 1.506(3) |
| | 1.505(4) | | 1.510(4) | | |

Auffällig bei den Winkeln ist die große Spannbreite bei den Werten am Sauerstoffatom [107.3(2)° - 122.3(2)°]. Zudem liegen mit Ausnahme eines Winkels alle Winkel am Sauerstoffatom unter der bisherigen Spannbreite [121.80(8)° - 130.2(1)°] innerhalb der Komplexe zwischen PyNO-Derivaten und Zinn(II)-halogeniden. Die exocyclischen Winkel an den Stickstoffatomen liegen mit im Mittel 119.6(8)° im oberen Bereich der bisherigen Spannbreite innerhalb der Pyridin-Derivat-Komplexe [118.4(1)° - 120.6(2)°]. Der en-

docyclische Winkel am Stickstoffatom entspricht mit im Mittel 120.8(4)° dem Wert in 6.1a2 [120.9(2)°] und dem Mittelwert aus 6.2a2 und 6.2b [121.0(1)°], welcher etwas kleiner ist als die entsprechenden Werte in den 1:1-Komplexen [121.9(1)° - 122.1(2)°]. Ebenfalls dem Wert in 6.1a2 [120.2(1)°] und dem Mittelwert aus 6.2a2 und 6.2b [120.2(2)°] gleicht der Wert an den *ortho*-Kohlenstoffatomen mit im Mittel 120.2(2)°, dieser ist etwas größer als in den 1:1-Komplexen [119.4(2)° - 119.8(3)°]. Die Werte an den *meta*- und *para*-Kohlenstoffatomen ähneln mit 120.9(4) und 117.0(3)° den Werten in 6.2a1 [120.7(2)° bzw. 117.3(1)°] und dem Mittelwert aus 6.2a2 und 6.2b [120.8(2)° bzw. 117.1(1)°]. Gleiches gilt für die exocyclischen Winkel an den *para*-Kohlenstoffatomen mit im Mittel 121.5(7)° [121.4(2)° bzw. 121.5(3)°].

Tabelle 22: Die Bindungswinkel innerhalb der 4-Methylpyridin-N-oxid-Liganden der beiden Moleküle von 6.2d.

| | Molekül 1 | MW_{Molekül 1} | Molekül 2 | MW_{Molekül 2} | MW_{Gesamt} |
|--|------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|----------------------------|
| ∠ (C _{Methyl} -C _{para} -C _{meta}) | 121.1(3)° | 121.6(9)° | 121.1(3)° | 121.4(3)° | 121.5(7)° |
| | 122.3(3)° | | 121.8(3)° | | |
| | 122.7(3)° | | 121.1(3)° | | |
| | 120.3(3)° | | 121.6(3)° | | |
| ∠ (C _{meta} -C _{para} -C _{meta}) | 116.5(3)° | 116.8(3)° | 117.1(3)° | 117.2(1)° | 117.0(3)° |
| | 117.0(3)° | | 117.3(3)° | | |
| ∠ (C _{para} -C _{meta} -C _{ortho}) | 121.7(3)° | 121.0(4)° | 121.0(3)° | 120.7(2)° | 120.9(4)° |
| | 120.9(3)° | | 120.5(3)° | | |
| | 120.8(3)° | | 120.8(3)° | | |
| | 120.7(3)° | | 120.5(3)° | | |
| ∠ (C _{meta} -C _{ortho} -N) | 119.8(3)° | 120.3(3)° | 120.1(3)° | 120.2(1)° | 120.2(2)° |
| | 120.2(3)° | | 120.0(3)° | | |
| | 120.5(3)° | | 120.3(3)° | | |
| | 120.6(3)° | | 120.3(3)° | | |
| ∠ (C _{ortho} -N-C _{ortho}) | 120.9(3)° | 120.6(3)° | 121.4(3)° | 121.1(4) | 120.8(4)° |
| | 120.3(3)° | | 120.7(3)° | | |
| ∠ (C _{ortho} -N-O) | 120.9(3)° | 120(1)° | 119.4(3)° | 119.5(2)° | 119.6(8)° |
| | 118.2(3)° | | 119.3(3)° | | |
| | 120.4(3)° | | 119.5(3)° | | |
| | 119.2(2)° | | 119.9(3)° | | |
| ∠ (N-O-Sn) | 119.4(2)° | 114(5)° | 122.3(2)° | 115(8)° | 114(7)° |
| | 108.8(2)° | | 107.3(2)° | | |

Alle Ringe sind planar und weisen nur geringfügige Abweichungen der Atome aus ihrer Ringebene auf. Vor allem bei den Ringen im zweiten Molekül kommt es selbst bei den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen und den Sauerstoffatomen zu einer maximalen Abweichung von 0.033(5) Å. Die Abweichungen der Sauerstoffatome und der Kohlenstoffatome der Methylgruppen sowie die jeweils größte Abweichung eines Atoms innerhalb des Ringes aus diesem kann Tabelle 23 entnommen werden.

Tabelle 23: Angabe über die Auslenkung der Sauerstoffatome und Kohlenstoffatome der Methylgruppen der Verbindung 6.2d aus der Ebene der 4-Methylpyridin-N-oxid-Ringe und Angabe über die größte Auslenkung eines Atoms innerhalb eines Ringes aus der Ebene [Å].

| | O | C _{Me} | Maximale Abweichung |
|----------------------------------|----------|-----------------|----------------------------|
| Molekül1 _{Ring1} | 0.011(5) | 0.011(5) | 0.007(2) C _{meta} |
| Molekül1 _{Ring2} | 0.054(4) | 0.096(5) | 0.017(2) C _{para} |
| Molekül2 _{Ring1} | 0.004(4) | 0.010(5) | 0.005(2) C _{meta} |
| Molekül2 _{Ring2} | 0.028(4) | 0.033(5) | 0.007(2) C _{meta} |

Intermolekulare Wechselwirkungen in 6.2d

Werden bei der Betrachtung der Umgebung des Zinnatoms des ersten Moleküls auch die Atome mit Überschneidungen im Bereich der Van-der-Waals-Radien miteinbezogen, so entsteht ein Netz aus an den Ecken über Thiocyanat-Gruppen verknüpfter Oktaeder (Abb. 154).

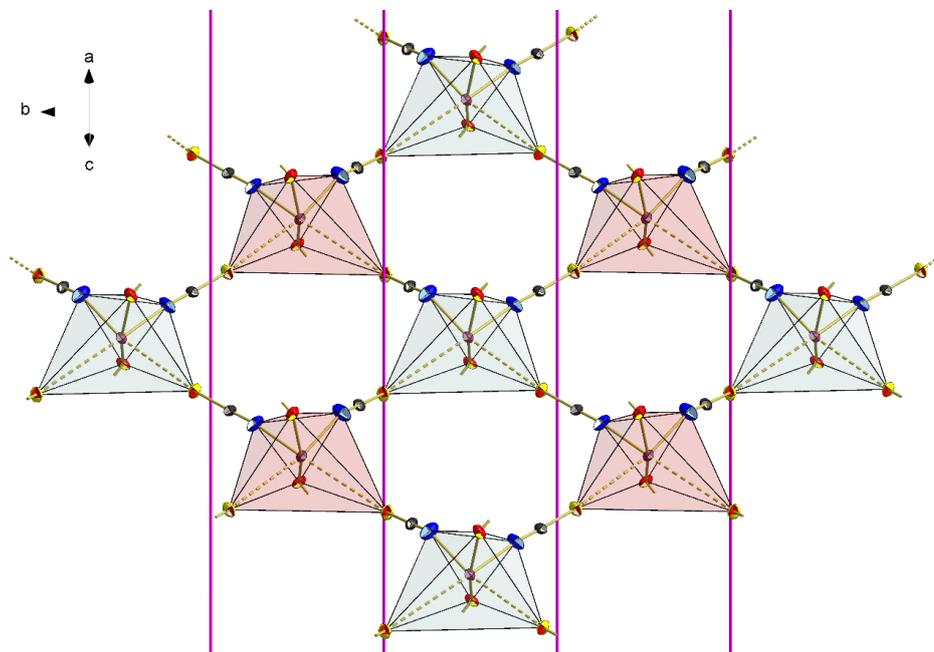


Abb. 154: Kugel-Stab-Modell eines Ausschnittes aus dem Oktaedernetz in 6.2d mit eingezeichneten Gleitspiegelebenen (pink).

Dabei lagern sich die Oktaeder entlang von Gleitspiegelebenen, welche in der a-c-Ebene liegen, aneinander, so dass das Netz in der b-c-Ebene aufgespannt wird. Innerhalb des Netzes bilden sich zwei unterschiedliche Oktaeder, die ein Enantiomerenpaar darstellen (Abb. 155).

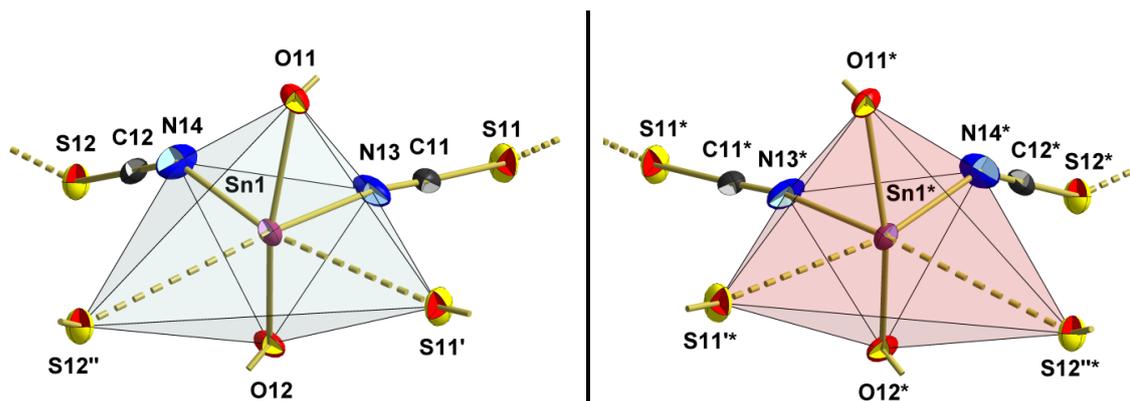


Abb. 155: Kugelstab-Stab-Modelle der beiden Oktaeder Enantiomere des ersten Moleküls in 6.2d.

Die Oktaeder besitzen eine *cis-trans-cis*-Formation, in der die Sauerstoffatome der 4-Methylpyridin-N-oxid-Liganden *trans* stehen und je zwei Stickstoffatome der Thiocyanat-Gruppen des Moleküls und zwei Schwefelatome zweier Thiocyanat-Gruppen weiterer Moleküle *cis* zueinander stehen (Abb. 156).

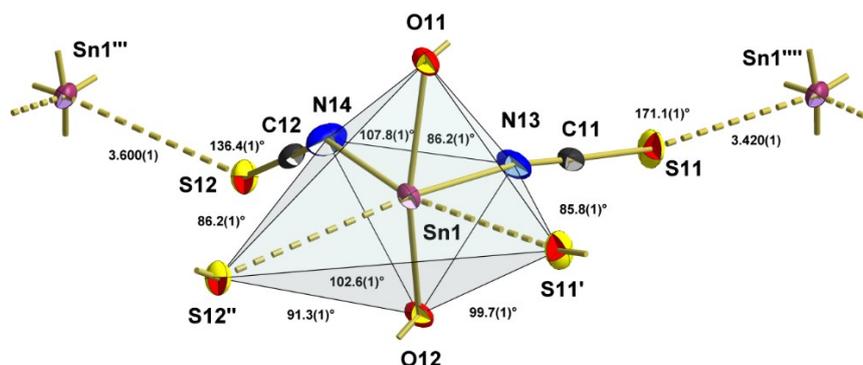


Abb. 156: Kugel-Stab-Modell eines Ausschnittes aus dem Oktaedernetz in 6.2d mit Angabe der zusätzlichen Atomabstände [Å] und Winkel.

Die Abstände zwischen dem Zinnatom und den Schwefelatomen betragen 3.420(1) Å und 3.600(1) Å, dies ist länger als der Abstand zwischen dem Zinnatom und dem Schwefelatom im unkomplexierten Zinn(II)-thiocyanat [2.8209(5) Å], aber kürzer als die Summe [4.0 Å] der Van-der-Waals-Radien von Zinn [2.2 Å] und Schwefel [1.8 Å]. Die Winkel an den Schwefelatomen betragen 136.4(1)° und 171.1(1)°, zwischen ihnen beträgt der Winkel 102.6(1)°. Die Winkel am Zinnatom zwischen den Schwefelatomen und den Stickstoffatomen betragen 85.8(1)° und 86.2(1)° und zu den Sauerstoffatomen weisen die Winkel eine Spannbreite von 86.2(1)° bis 107.8(1)° auf.

Werden bei der Betrachtung der Umgebung des Zinnatoms des zweiten Moleküls auch die Atome mit Überschneidungen im Bereich der Van-der-Waals-Radien miteinbezogen, entsteht eine Kette aus an den Kanten über Thiocyanat-Gruppen verknüpfter Oktaeder (Abb. 157).

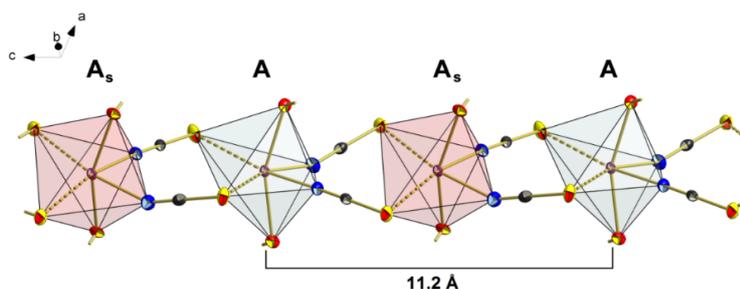


Abb. 157: Kugel-Stab-Modell eines Ausschnittes aus der Oktaederkette in 6.2d.

Dabei lagern sich die Oktaeder entlang einer Gleitspiegelebene, welche sich in der a-c-Ebene befindet, aneinander, so dass die Kette in Richtung der c-Achse verläuft. Innerhalb der Kette bilden sich zwei unterschiedliche Oktaeder, die ein Enantiomerenpaar darstellen (Abb. 158). Die Kette besitzt so eine Wiederholungseinheit von [A, A_s] mit einer Länge von 11.2 Å.

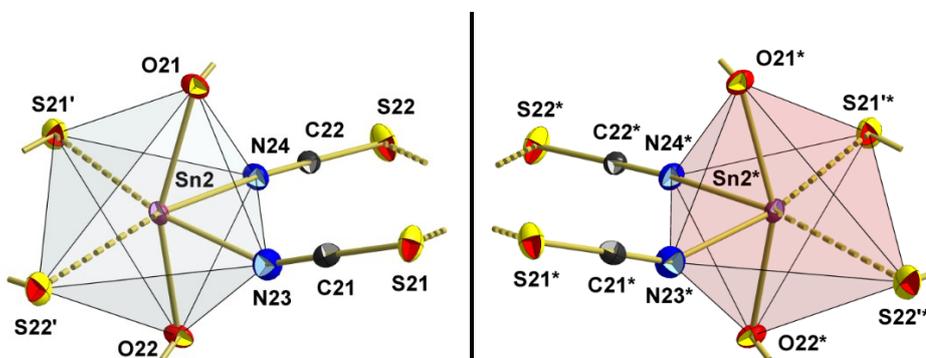


Abb. 158: Kugelstab-Stab-Modelle der beiden Oktaeder Enantiomere des zweiten Moleküls in 6.2d.

Die Oktaeder besitzen ebenfalls eine *cis-trans-cis*-Formation, in der die Sauerstoffatome der MePyNO-Liganden *trans* stehen und je zwei Stickstoffatome der Thiocyanat-Gruppen des Moleküls und zwei Schwefelatome zweier Thiocyanat-Gruppen des nächsten Moleküls *cis* zueinander stehen.

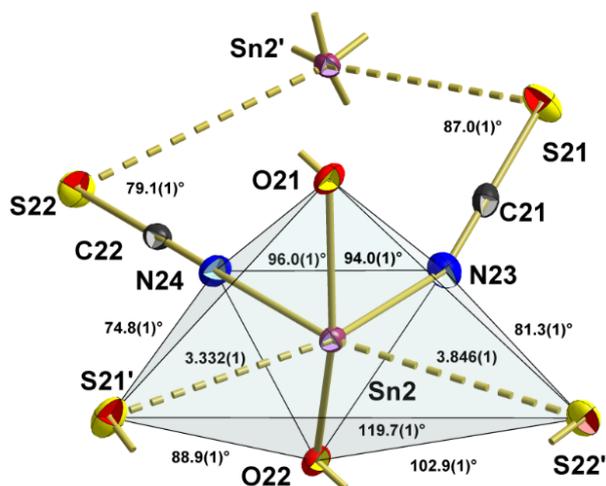


Abb. 159: Kugelstab-Stab-Modell eines Ausschnittes aus der Oktaederkette in 6.2d mit Angabe der zusätzlichen Atomabstände [Å] und Winkel.

Die Abstände zwischen dem Zinnatom und den Schwefelatomen betragen 3.332(1) Å und 3.846(1) Å, damit unterscheiden sie sich untereinander deutlicher als im Oktaedernetz [3.420(1) Å und 3.600(1) Å]. Sie sind aber trotzdem länger als der Abstand zwischen dem Zinnatom und dem Schwefelatom im unkomplexierten Zinn(II)-thiocyanat [2.8209(5) Å], aber kürzer als die Summe [4.0 Å] der Van-der-Waals-Radien von Zinn [2.2 Å] und Schwefel [1.8 Å]. Die Winkel an den Schwefelatomen betragen 79.1(1)° und 87.0(1)°, zwischen ihnen beträgt der Winkel 119.7(1)°. Die Winkel am Zinnatom zwischen den Schwefelatomen und den Stickstoffatomen betragen 74.8(1)° und 81.3(1)° und zu den Sauerstoffatomen weisen die Winkel eine Spannbreite von 88.9(1)° bis 102.9(1)° auf.

Packung

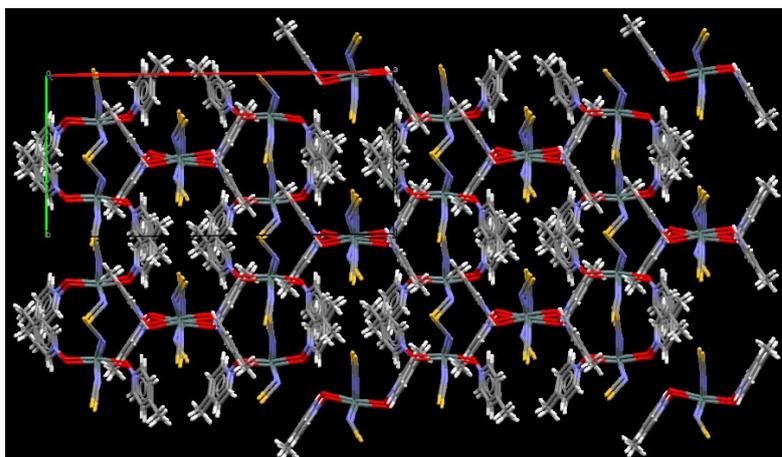


Abb. 160: Darstellung der Packung von 6.2d mit Blickrichtung entlang der kristallografischen c-Achse.

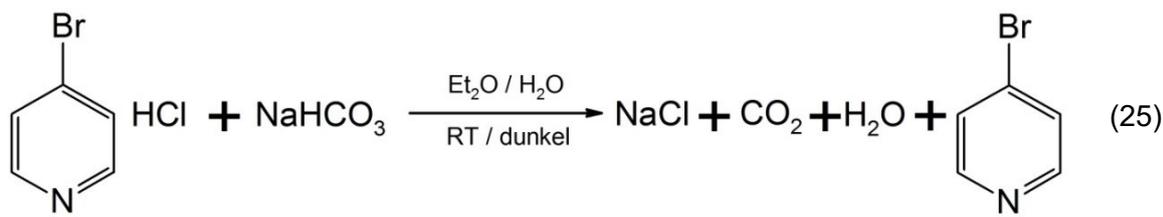
Die Oktaederschichten lagern sich innerhalb der b-c-Ebene an (Abb. 160). Zwischen zwei Oktaederschichten verlaufen immer die Oktaederketten. Innerhalb einer Schicht sind die Moleküle entlang der c-Achse kongruent angeordnet. Entlang der b-Achse ist erst jedes zweite Molekül kongruent. Entlang der a-Achse liegen die Schichten parallel nebeneinander, dabei ist erst jede zweite Schicht kongruent. Innerhalb der Oktaederketten entlang der c-Achse ist jedes zweite Molekül kongruent. Die Oktaederketten liegen entlang der b-Achse parallel nebeneinander und sind kongruent. Entlang der c-Achse ist jede Oktaederkette mit der im übernächsten Zwischenraum kongruent.

4.13 SnHal₂^{LS} + BrPyNO^{LB}

Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe zwischen Zinn(II)-halogeniden bzw. pseudo-Halogeniden als Lewis-Säure und 4-Brompyridin-N-oxid wurden bisher nicht strukturell charakterisiert. Auch mit anderen zweiwertigen Metallen gibt es bisher keine strukturell charakterisierten Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe.

Allgemeine Synthese

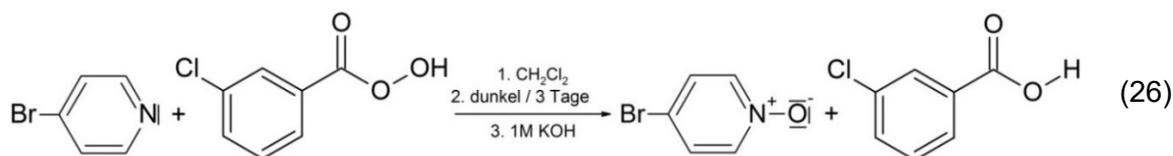
Als Produkt der Synthese fungierte 4-Brompyridin, welches aus dem 4-Brompyridinhydrochlorid entsprechend Reaktionsgleichung (25) gewonnen wird.



Zu 4-Brompyridinhydrochlorid, BrPy · HCl, in Diethylether, Et₂O, wurde eine gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung in H₂O gegeben. Nach kurzem Rühren wurde die organische Phase nach Standardverfahren aufgearbeitet.

Ausbeute: ca. 91% der Theorie (s. Kap. 0)

Farbe: gelb, orange gefärbt

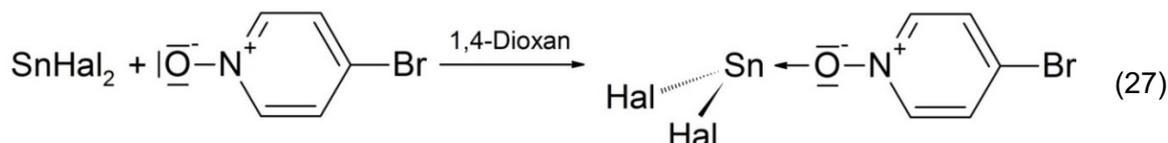


4-Brompyridin wurde in Chloroform aufgenommen und entsprechend Reaktionsgleichung (26) mit einer stöchiometrischen Menge *meta*-Chlorperbenzoesäure versetzt. Die Lösung wurde unter Lichtabschluss 3 Tage lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit einer Kaliumhydroxidlösung versetzt. die organische Phase wurde nach Standardverfahren aufgearbeitet. Es blieb ein Feststoff übrig. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte dieser als 4-Brompyridin-N-oxid, BrPyNO, identifiziert werden. Jedoch zeigte das NMR-Spektrum eine Verunreinigung mit *meta*-Chlorbenzoesäure.

Aussehen: gelb, oranger Feststoff

¹³C-NMR-Spektrum: Abb. 289

¹H-NMR-Spektrum: Abb. 290



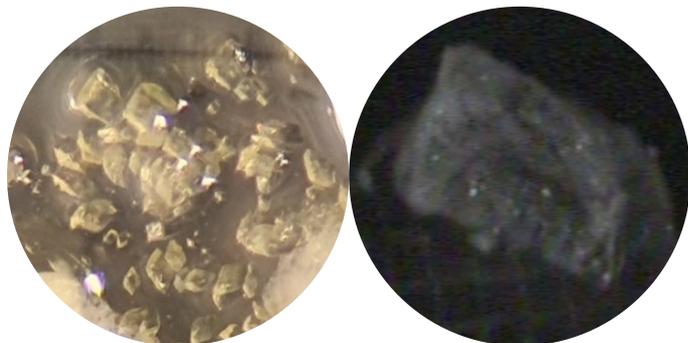
Zu einer Spatelspitze BrPyNO auf einer Tüpfelplatte wurde entsprechend Reaktionsgleichung (27) eine Spatelspitze eines Zinn(II)-halogenids, SnHal₂, (Hal = Cl, Br, I) gegeben und mit einem Tropfen 1,4-Dioxan überschichtet. Sowohl beim Ansatz mit Zinn(II)-chlorid

als auch -bromid konnten zuerst Kristalle mit eingelagerten 1,4-Dioxan-Molekülen isoliert werden. Sprich im Falle des Chlorids bildete sich die Verbindung Dichlorido-[(4-brompyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II)-1,4-dioxansolvat, SnCl₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan, 6.3a_s, und im Falle des Bromids die Verbindung Dibromido-[(4-brompyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II)-1,4-dioxansolvat, SnBr₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan, 6.3b_s. Im Falle des Bromids trat nach ca. zwei Tagen eine Veränderung des Erscheinungsbilds der Kristalle auf. Die neuen Kristalle konnten als Dibromido-[(4-brompyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnBr₂ · BrPyNO, 6.3b, identifiziert werden. Beim Ansatz mit Zinn(II)-iodid bildeten sich nach kurzer Zeit Kristalle, die als Diiodido-[(4-brompyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnI₂ · BrPyNO, 6.3c, charakterisiert werden konnten.

SnCl₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan

Aufgrund einer Verunreinigung im BrPyNO wurde auf einen präparativen Ansatz verzichtet. Somit sind für Dichlorido-[(4-brompyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II)-1,4-dioxansolvat, SnCl₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan, 6.3as, keine Elementaranalyse und keine Spektren vorhanden.

Kristallform: farblose, transparente Blöcke



Kristallographische Daten:

T = 100 K, triklin, $P\bar{1}$, (Nr. 2), a = 8.7660(19) Å, b = 9.529(2) Å, c = 10.083(2) Å, α = 114.518(10)°, β = 101.888(10)°, γ = 102.192(11)°, V = 707.0(3) Å³, Z = 2, Z' = 1, d_{calc} = 2.122 g/cm³

Kristallstruktur

μ(MoK_α) = 5.005 mm⁻¹, 2θ_{max} = 56°, R_{coll} = 65714, R_{num} = 3416, R_{uniq} = 3238, R_{int} = 0.0362, R_σ = 0.0127, 157 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient = 0.0011(3), Flack-Parameter n/a, GooF = 1.077, R₁/wR₂ [|I>σ(2I)] = 0.0151 / 0.0362, R₁/wR₂ [all data] = 0.0167 / 0.0368, Δe(peak/hole) = 0.578 / -0.459 eÅ³, HF2020_33

Da die allgemeine Zähligkeit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ zwei beträgt und sich zwei Molekülpaare in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 161). Alle Atome befinden sich in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C₁ gehört. Dabei liegt in der asymmetrischen Einheit ein Komplexmolekül SnCl₂ · BrPyNO und ein Lösungsmittelmolekül in Form eines 1,4-Dioxan-Moleküls vor.

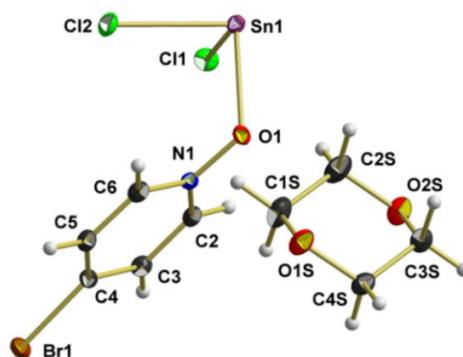
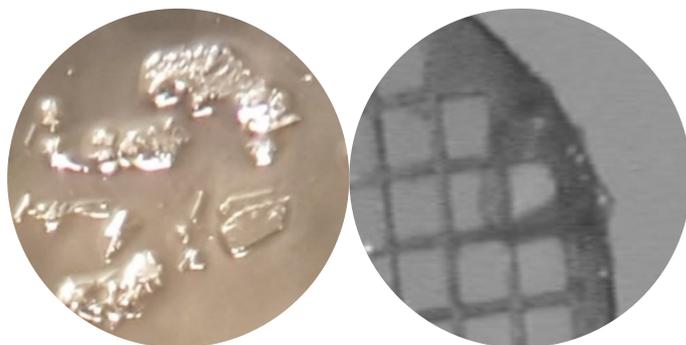


Abb. 161: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung SnCl₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan.

SnBr₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan

Aufgrund einer Verunreinigung im BrPyNO wurde auf einen präparativen Ansatz verzichtet. Somit sind für Dibromido-[(4-brompyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II)-1,4-dioxansolvat, SnBr₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan, 6.3bs, keine Elementaranalyse und keine Spektren vorhanden.

Kristallform: dünne, transparente, farblose Plättchen



Kristallographische Daten:

T = 100 K, triklin, $P\bar{1}$, (Nr. 2), a = 8.9112(5) Å, b = 9.7414(6) Å, c = 10.1587(6) Å, α = 114.338(2)°, β = 101.240(2)°, γ = 103.097(3)°, V = 740.13(8) Å³, Z = 2, Z' = 1, d_{calc} = 2.426 g/cm³

Kristallstruktur

μ(MoK_α) = 9.819 mm⁻¹, 2θ_{max} = 56°, R_{coll} = 54977, R_{num} = 3577, R_{uniq} = 3187, R_{int} = 0.0482, R_σ = 0.0214, 156 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.039, R₁/wR₂ [$>\sigma(2I)$] = 0.0182 / 0.0368, R₁/wR₂ [all data] = 0.0235 / 0.0383, Δe(peak/hole) = 0.609 / -0.434 eÅ³, HF2020_31

Da die allgemeine Zähligkeit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ zwei beträgt und sich zwei Molekülpaare in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 162). Alle Atome befinden sich in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C₁ gehört. Dabei liegt in der asymmetrischen Einheit ein Komplexmolekül SnBr₂ · BrPyNO und ein Lösungsmittelmolekül in Form eines 1,4-Dioxan-Moleküls vor.

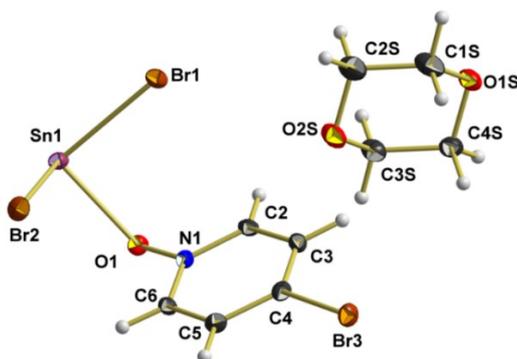


Abb. 162: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung SnBr₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan.

Strukturanalyse von 6.3as und 6.3bs

Aufgrund ihres isostrukturellen Aufbaus erfolgt in diesem Kapitel eine gemeinsame Strukturanalyse der Verbindungen 6.3as und 6.3bs.

Koordination am Zinnatom

Beide Moleküle besitzen eine trigonal-pyramidale Struktur mit dem Zinnatom auf der Spitze und den zwei Halogenatomen sowie dem BrPyNO-Liganden innerhalb der Grundfläche (Abb. 163).

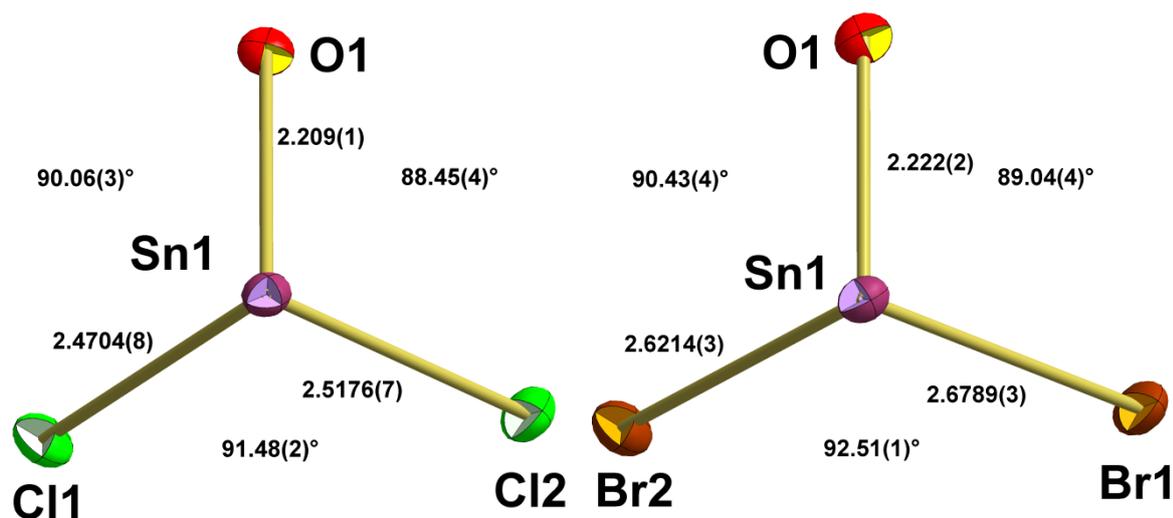


Abb. 163: Kugel-Stab-Modelle der Koordination um die Zinnatome von 6.3as (links) und 6.3bs (rechts) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Die Bindungslängen vom Zinnatom zu den Chloratomen erweitern mit 2.4704(8) Å und 2.5176(7) Å die bisherige Spannweite [2.4764(5) Å - 2.5068(6) Å] der Zinn-Chlor-Bindungslängen in den Zinn(II)-Komplexen mit PyNO-Derivaten sowohl nach oben als auch nach unten. Die Längen zwischen Zinnatom und den Bromatomen betragen 2.614(3) Å und 2.6789(3) Å, was kürzer als in 6.1b [2.7509(3) Å und 2.7510(3) Å] ist, aber in etwa den Werten in 6.2b [2.628(3) Å und 2.6509(3) Å] entspricht. Die Abstände von den Zinnatomen zu den Sauerstoffatomen betragen 2.209(1) Å bzw. 2.222(2) Å, dies entspricht den Werten in den bisherigen 1:1-Zinn(II)-Komplexen mit PyNO-Derivaten, welche eine Spannweite von 2.174(2) Å bis 2.3672(1) Å aufweisen.

Die Winkel liegen wie in den anderen 1:1-Zinn(II)-Komplexen mit PyNO-Derivaten alle nahe der 90° und liegen somit innerhalb der Spannweite der Winkel zwischen den Sauerstoffatomen und den Halogenatomen der vergleichbaren Zinn(II)-halogen-Komplexen mit PyNO-Derivaten [82.84(3)° - 91.90(4)°]. Dabei sind auch hier die Winkel zwischen den Halogenatomen mit 91.48(2)° und 92.51(1)° jeweils die größten.

4-Brompyridin-N-oxid-Liganden

Die Bindungslängen vom Stickstoff- zum Sauerstoffatom betragen 1.351(2) Å und 1.349(2) Å. Diese Längen liegen im oberen Bereich der Spannweite [1.334(2) Å - 1.363(2) Å] der Zinn(II)-Komplexe mit PyNO-Derivaten. Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen und den *ortho*-Kohlenstoffatomen sowie die zwischen den *meta*- und den *ortho*-Kohlenstoffatomen liegen mit im Mittel 1.351(4) Å und 1.378(2) Å innerhalb der Spannweiten [1.341(3) Å - 1.354(4) Å bzw. 1.371(4) Å - 1.384(3) Å] der vorherigen PyNO-Derivat-Komplexe. Der Mittelwert der Bindungslängen zwischen dem *meta*- und dem *para*-Kohlenstoffatom liegt mit 1.388(4) Å zwischen den entsprechenden Mittelwerten der Zinn(II)-Komplexe mit MePyNO [1.391(7) Å - 1.396(3) Å] und den mit unsubstituierten PyNO [1.377(4) Å - 1.387(3) Å]. Der Abstand zu den Bromatomen beträgt im Mittel 1.881(2) Å.

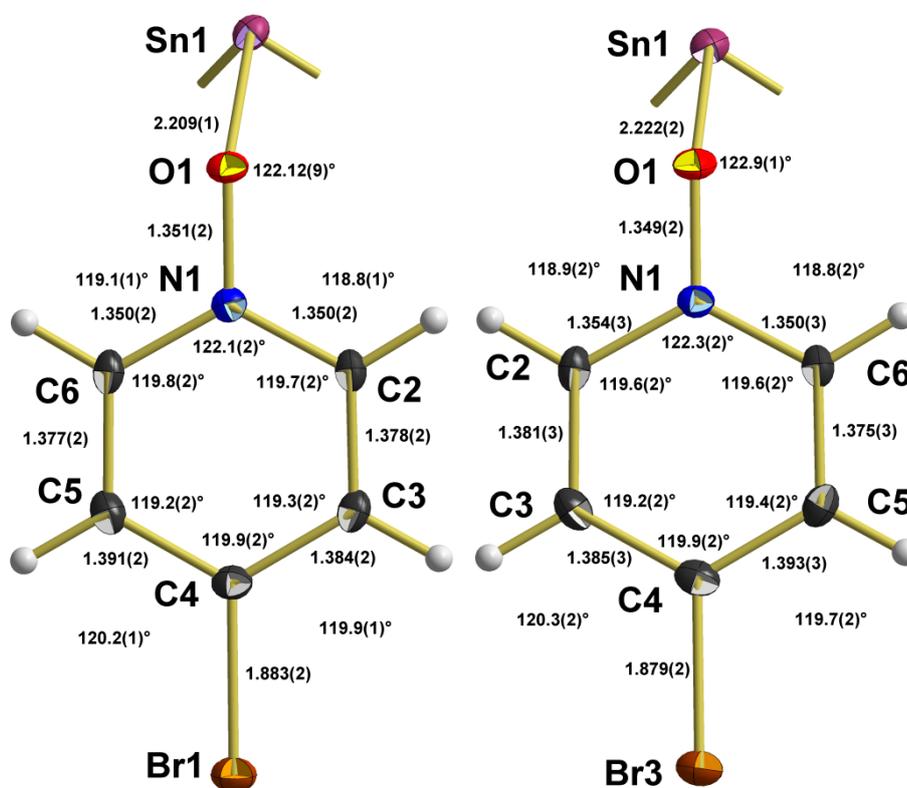


Abb. 164: Kugel-Stab-Modelle der 4-Brompyridin-N-oxid-Liganden in 6.3as (links) und 6.3bs (rechts) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Die Winkel an den Sauerstoffatomen liegen mit 122.5(4)° innerhalb der bisherigen Spannweite [121.80(8)° - 130.2(1)° / 6.2d aufgrund der hohen Spannweite rausgelassen] innerhalb der Komplexe zwischen PyNO-Derivaten und Zinn(II)-halogeniden. Die exocyclischen Winkel an den Stickstoffatomen liegen mit im Mittel 118.9(1)° innerhalb der bisherigen Spannweite [118.4(1)° - 120.6(2)°]. Die endocyclischen Winkel an den Stickstoffatomen sind mit 122.1(2)° und 122.3(2)° die bisher größten endocyclischen Winkel an den Stickstoffatomen in den Komplexen zwischen PyNO-Derivaten und Zinn(II)-halogeniden. Der Winkel an den *ortho*-Kohlenstoffatomen liegt mit im Mittel 119.7(1)° unter dem Mittelwert der 1:2-Komplexe [120.2(2)°] liegt aber im Bereich der 1:1-Komplexe [119.4(2)° - 119.8(3)°]. Mit im Mittel 119.3(1)° liegt der Winkel unter den Mittelwerten der MePyNO-Komplexe [120.7(2)° - 120.9(4)°]. Dahingegen liegt der Wert

für die endocyclischen Winkel am *para*-Kohlenstoffatom mit 119.9(1)° deutlich über den Mittelwerten der MePyNO-Komplexe [117.0(3)° - 117.3(1)°]. Dementsprechend sind die exocyclischen Winkel mit im Mittel 120.0(2)° etwas kleiner.

Alle Ringe sind planar und weisen nur geringfügige Abweichungen der Atome aus ihrer Ringebene auf. Sowohl das Sauerstoffatom als auch das Bromatom ragen mit 0.067(2) Å bzw. 0.066(2) Å in 6.3as etwas mehr aus der Ebene heraus als in 6.3bs [0.048(3) Å bzw. 0.043(3) Å]. Die Abweichungen der Sauerstoffatome und der Bromatome sowie die jeweils größte Abweichung eines Atoms innerhalb des Ringes aus diesem kann Tabelle 24 entnommen werden.

Tabelle 24: Angabe über die Auslenkung der Sauerstoffatome und der Bromatome der Verbindungen 6.3as und 6.3bs aus der Ebene der 4-Brompyridin-N-oxid-Ringe und Angabe über die größte Auslenkung eines Atoms innerhalb eines Ringes aus der Ebene [Å].

| | O | Br | Maximale Abweichung |
|---------------------|----------|----------|-----------------------------|
| <u>6.3as</u> | 0.067(2) | 0.066(2) | 0.005(1) C _{meta} |
| <u>6.3bs</u> | 0.048(3) | 0.043(3) | 0.005(2) C _{ortho} |

Intermolekulare Wechselwirkungen in 6.3as

Werden bei der Betrachtung der Umgebung des Zinnatoms auch die Atome mit Überschneidungen im Bereich der Van-der-Waals-Radien miteinbezogen, so entsteht eine Kette kantenverknüpfter, quadratischer Pyramiden (Abb. 165).

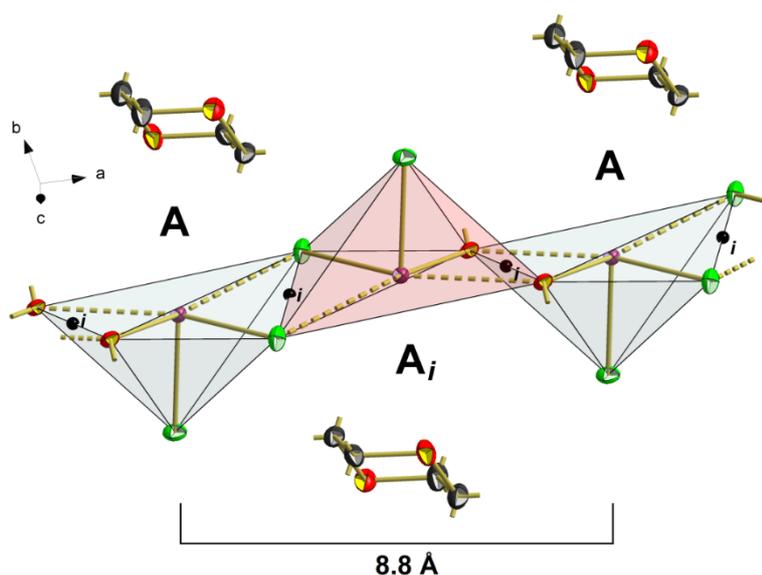


Abb. 165: Kugel-Stab-Modell eines Ausschnitts der Kette kantenverknüpfter, quadratischer Pyramiden innerhalb der Struktur von 6.3as.

Die Kette bildet sich durch Moleküle, die sich entlang der a-Achse durch Inversionszentren hintereinander lagern. Dadurch bilden sich quadratische Pyramiden, deren Spitzen durch die Inversion abwechselnd in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Grundsätzlich gibt es nur eine Pyramide (Abb. 166), die sich durch Inversion in die nächste überführen lässt. Die Inversionszentren liegen auf den Mitten der verknüpfenden Kanten bzw. in den

Mitten der entstehenden Vierringe. Die Kette besitzt eine Wiederholungseinheit aus zwei quadratischen Pyramiden [A₄, A₄] mit einer Länge von 8.8 Å.

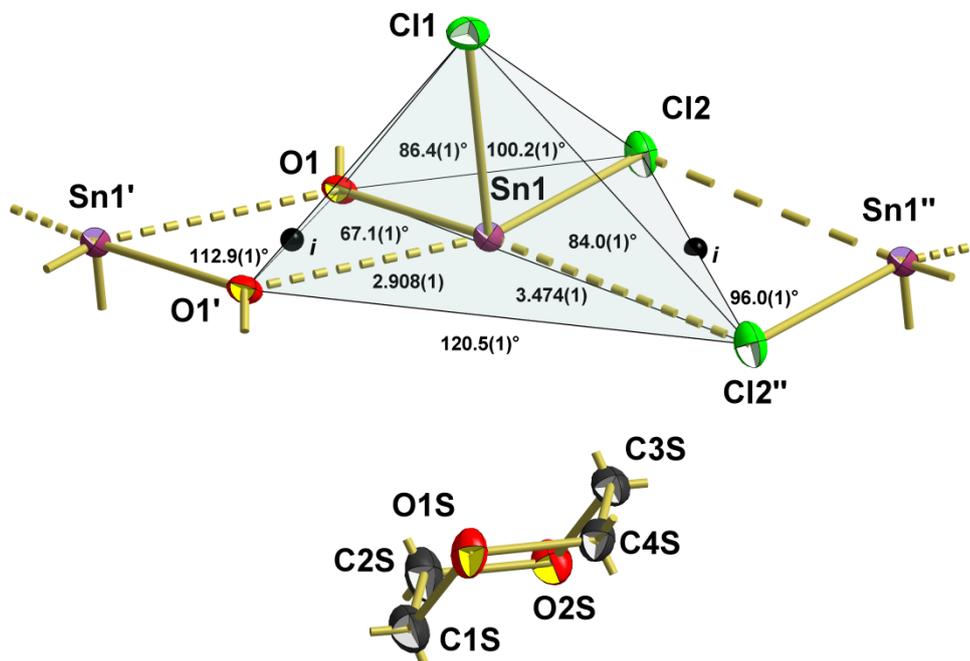


Abb. 166: Kugelstab-Stab-Modell eines Ausschnittes aus der Kette kantenverknüpfter Pyramiden in [6.3as](#) mit Angabe der zusätzlichen Atomabstände [Å] und Winkel.

Die Pyramiden besitzen eine α -*cis*-Form. Die Basalebene der Pyramiden wird durch die Sauerstoffatome der BrPyNO-Liganden und zwei Chloratomen aufgespannt. Beide Paare stehen jeweils *cis* zueinander. Die apikalen Positionen der Pyramiden werden von Chloratomen besetzt. Ihnen gegenüber liegt in einem Abstand von 4.166(1) Å zur Basalebene immer ein 1,4-Dioxan-Lösungsmittelmolekül. Das Zinnatom liegt 0.122(1) Å über der Basalebene. Der Abstand vom Zinnatom zum Sauerstoffatom des nächsten Moleküls beträgt 2.908(1) Å und zum Chloratom 3.474(1) Å.

Es gibt zwei unterschiedliche Vierringe: Einen Zinn-Sauerstoff-Vierring, in dem die BrPyNO-Liganden μ_2 -verbrückend sind, und einen Zinn-Chlor-Vierring. Der Winkel am Zinnatom innerhalb des Zinn-Sauerstoff-Vierrings beträgt 67.1(1)° und ist etwas kleiner als der im Zinn-Chlor-Vierring mit 84.0(1)°. Dementsprechend ist der Winkel an den Sauerstoffatomen mit 112.1(1)° größer als der an den Chloratomen mit 96.0(1)°. Der Winkel am Zinnatom zwischen dem Sauerstoffatom des vorherigen und dem Chloratom des nächsten Moleküls beträgt 120.5(1)°.

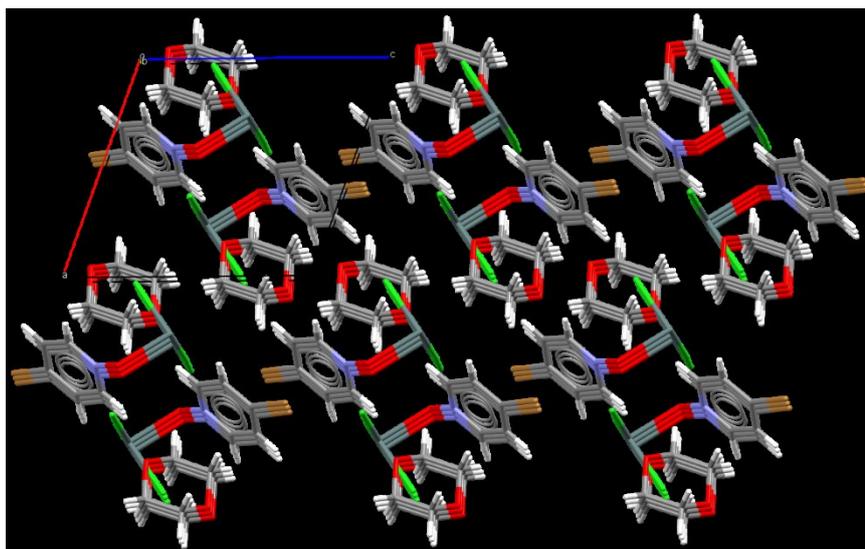
Packung von 6.3as

Abb. 167: Darstellung der Packung von 6.3as mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse.

Die Ketten der kantenverknüpften, quadratischen Pyramiden verlaufen in Richtung der a-Achse (Abb. 167). Dabei ist innerhalb jeder Kette jedes zweite Molekül kongruent. Die Ketten lagern sich entlang der c-Achse parallel und kongruent nebeneinander. Entlang der b-Achse stapeln sich die Ketten und Moleküle kongruent übereinander. Dabei lagern sich entlang der b-Achse zwischen den Ketten die 1,4-Dioxan-Moleküle ein (Abb. 168).

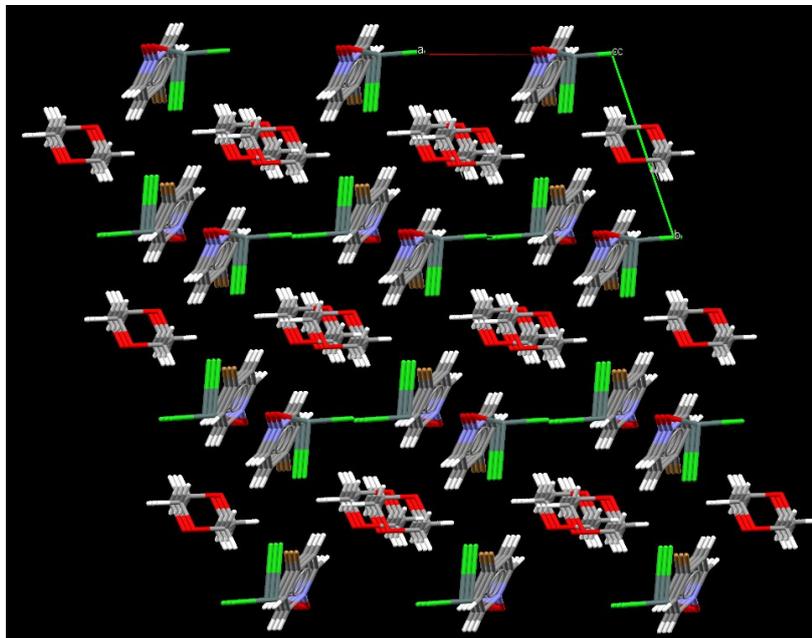


Abb. 168: Darstellung der Packung von 6.3as mit Blickrichtung entlang der kristallografischen c-Achse.

Intermolekulare Wechselwirkungen in 6.3bs

Werden bei der Betrachtung der Umgebung des Zinnatoms auch die Atome mit Überschneidungen im Bereich der Van-der-Waals-Radien miteinbezogen, so entsteht das gleiche Strukturmotiv wie in 6.3as: Eine Kette kantenverknüpfter, quadratischer Pyramiden (Abb. 169).

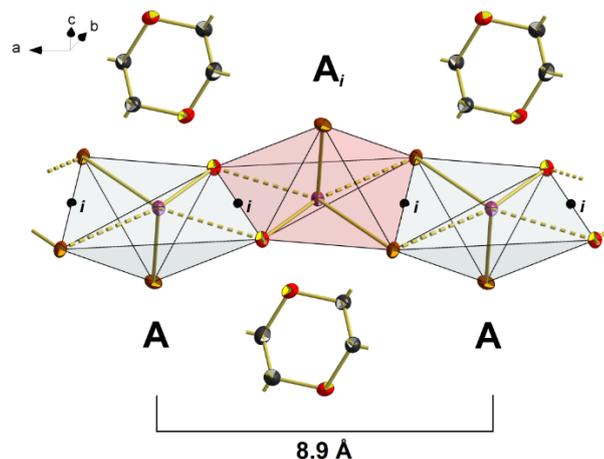


Abb. 169: Kugel-Stab-Modell eines Ausschnitts der Kette kantenverknüpfter, quadratischer Pyramiden innerhalb der Struktur von 6.3bs.

Die Kette bildet sich durch Moleküle, die sich entlang der a-Achse durch Inversionszentren hintereinander lagern. Dadurch bilden sich quadratische Pyramiden, deren Spitzen durch die Inversion abwechselnd in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Grundsätzlich gibt es nur eine Pyramide (Abb. 170), die sich durch Inversion in die nächste überführen lässt. Die Inversionszentren liegen auf den Mitten der verknüpfenden Kanten bzw. in den Mitten der entstehenden Vierringe. Die Kette besitzt eine Wiederholungseinheit aus zwei quadratischen Pyramiden [A, A_i] mit einer Länge von 8.9 Å.

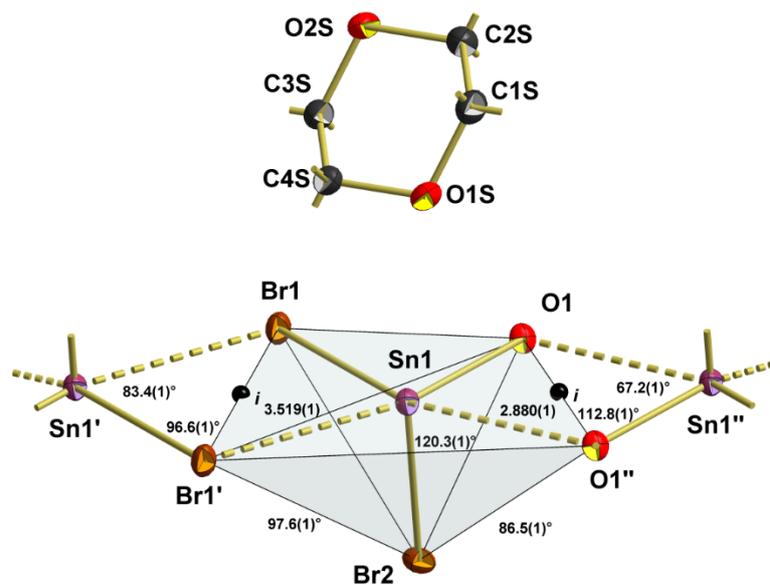


Abb. 170: Kugel-Stab-Modell eines Ausschnitts aus der Kette kantenverknüpfter Pyramiden in 6.3as mit Angabe der zusätzlichen Atomabstände [Å] und Winkel.

Die Pyramiden besitzen eine α -*cis*-Form. Die Basalebene der Pyramiden wird durch die Sauerstoffatome der BrPyNO-Liganden und zwei Bromatomen aufgespannt. Beide Paare stehen jeweils *cis* zueinander. Die apikalen Positionen der Pyramiden werden von Bromatomen besetzt. Ihnen gegenüber liegt in einem Abstand von 4.296(1) Å zur Basalebene immer ein 1,4-Dioxan-Lösungsmittelmolekül. Das Zinnatom liegt 0.100(1) Å über der Basalebene. Der Abstand vom Zinnatom zum Sauerstoffatom des nächsten Moleküls beträgt 2.880(1) Å und zum Bromatom 3.519(1) Å.

Es gibt zwei unterschiedliche Vierringe: Einen Zinn-Sauerstoff-Vierring, in dem die BrPyNO-Liganden μ_2 -verbrückend sind, und einen Zinn-Brom-Vierring. Der Winkel am Zinnatom innerhalb des Zinn-Sauerstoff-Vierlings beträgt 67.2(1)° und ist etwas kleiner als der im Zinn-Brom-Vierring mit 83.4(1)°. Dementsprechend ist der Winkel an den Sauerstoffatomen mit 112.8(1)° größer als der an den Bromatomen mit 96.6(1)°. Der Winkel am Zinnatom zwischen dem Sauerstoffatom des vorherigen und dem Bromatom des nächsten Moleküls beträgt 120.3(1)°.

Packung von 6.3bs

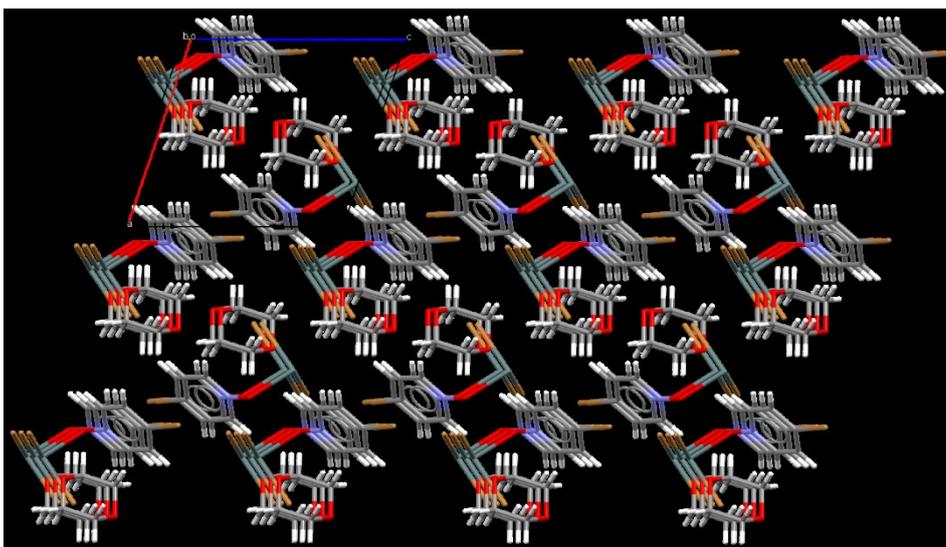


Abb. 171: Darstellung der Packung von 6.3bs mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse.

Die Struktur von 6.3bs entspricht der von 6.3as. Die Ketten der kantenverknüpften, quadratischen Pyramiden verlaufen in Richtung der a-Achse (Abb. 171). Dabei ist innerhalb jeder Kette jedes zweite Molekül kongruent. Die Ketten lagern sich entlang der c-Achse parallel und kongruent nebeneinander. Entlang der b-Achse stapeln sich die Ketten und Moleküle kongruent übereinander. Dabei lagern sich entlang der b-Achse zwischen den Ketten die 1,4-Dioxan-Moleküle ein (Abb. 172).

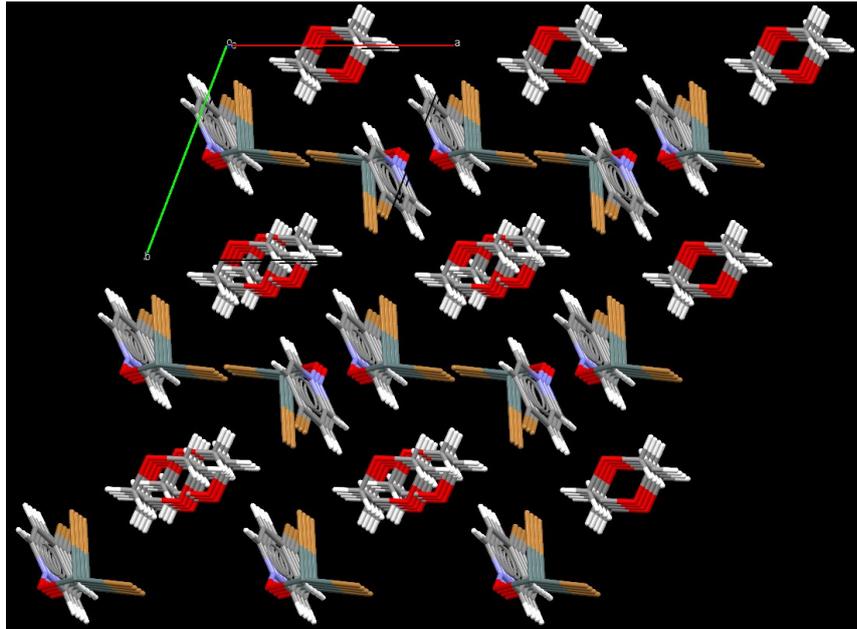
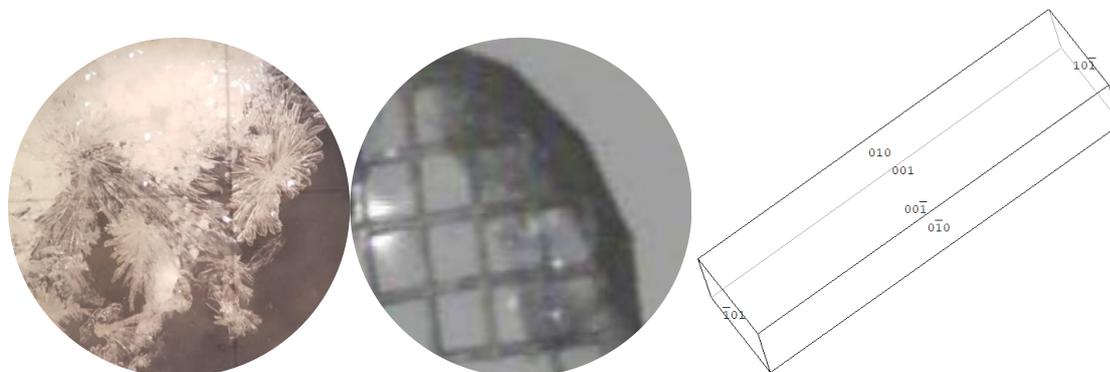


Abb. 172: Darstellung der Packung von 6.3bs mit Blickrichtung entlang der kristallografischen c-Achse.

SnBr₂ · BrPyNO

Aufgrund einer Verunreinigung im BrPyNO wurde auf einen präparativen Ansatz verzichtet. Somit sind für Dibromido-[(4-brompyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnBr₂ · BrPyNO, 6.3b, keine Elementaranalyse und keine Spektren vorhanden.

Kristallform: längliche, farblose, transparente Plättchen



Kristallographische Daten:

T = 100 K, monoklin, $P2_1/n$, (Nr. 14), $a = 4.31380(10)$ Å, $b = 12.4763(3)$ Å, $c = 18.0074(6)$ Å, $\beta = 90.651(2)^\circ$, $V = 969.10(5)$ Å³, $Z = 4$, $Z' = 1$, $d_{\text{calc}} = 3.101$ g/cm³

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 14.951$ mm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 66807$, $R_{\text{num}} = 2344$, $R_{\text{uniq}} = 2117$, $R_{\text{int}} = 0.0595$, $R_\sigma = 0.0181$, 101 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.063, $R_1/wR_2 [I > \sigma(2I)] = 0.0220 / 0.0513$, $R_1/wR_2 [\text{all data}] = 0.0267 / 0.0532$, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 1.167 / -0.657$ eÅ³, Ha2020_46

Da die allgemeine Zähligkeit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ vier beträgt und sich vier Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 173). Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C_1 gehört.

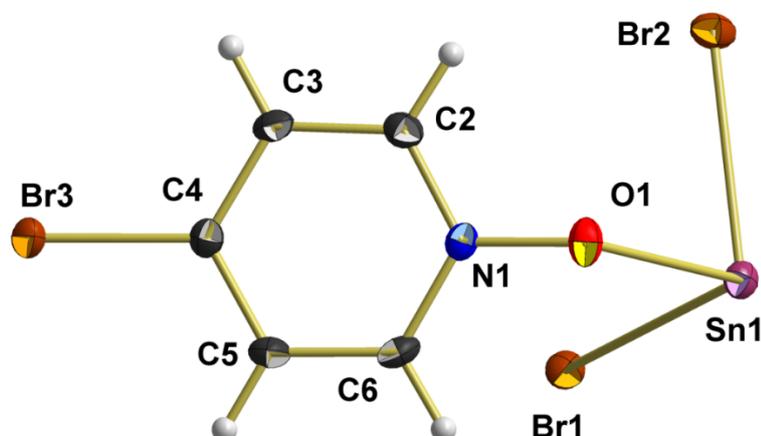
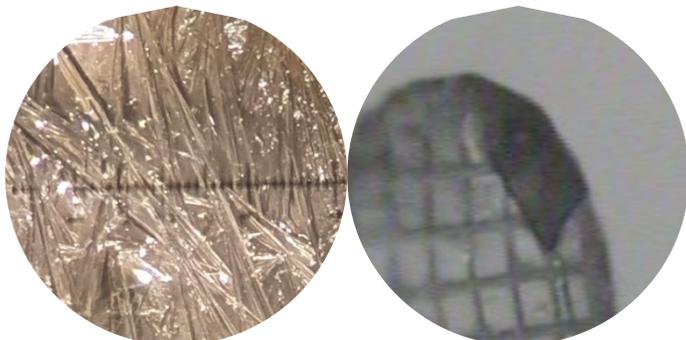


Abb. 173: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung SnBr₂ · BrPyNO.

SnI₂ · BrPyNO

Aufgrund einer Verunreinigung im BrPyNO wurde auf einen präparativen Ansatz verzichtet. Somit sind für Diiodido-[(4-brompyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnI₂ · BrPyNO, 6.3c, keine Elementaranalyse und keine Spektren vorhanden.

Kristallform: transparente, farblose Nadeln



Kristallographische Daten:

T = 100 K, monoklin, $P2_1/n$, (Nr. 14), $a = 4.5098(2) \text{ \AA}$, $b = 13.1978(6) \text{ \AA}$, $c = 17.9394(8) \text{ \AA}$, $\beta = 90.770(2)^\circ$, $V = 1060.37(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $Z' = 1$, $d_{\text{calc}} = 3.423 \text{ g/cm}^3$

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 11.951 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 48490$, $R_{\text{num}} = 2547$, $R_{\text{uniq}} = 2246$, $R_{\text{int}} = 0.0680$, $R_\sigma = 0.0253$, 101 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.070, $R_1/wR_2 [I > \sigma(2I)] = 0.0299 / 0.0692$, $R_1/wR_2 [\text{all data}] = 0.0358 / 0.0718$, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 2.082 / -0.683 \text{ e}\text{\AA}^3$, HF2020_34

Da die allgemeine Zähligkeit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ vier beträgt und sich vier Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 174). Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C_1 gehört

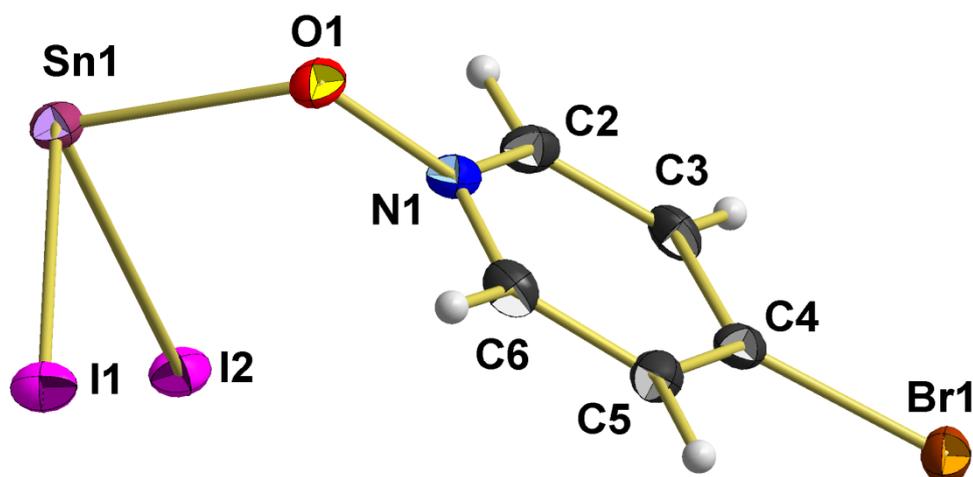


Abb. 174: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung SnI₂ · BrPyNO.

Strukturanalyse von **6.3b** und **6.3c**

Aufgrund ihres isostrukturellen Aufbaus erfolgt in diesem Kapitel eine gemeinsame Strukturanalyse der Verbindungen **6.3b** und **6.3c**.

Koordination am Zinnatom

Beide Moleküle besitzen eine trigonal-pyramidale Struktur mit dem Zinnatom auf der Spitze und den zwei Halogenatomen sowie dem BrPyNO-Liganden innerhalb der Grundfläche (Abb. 175).

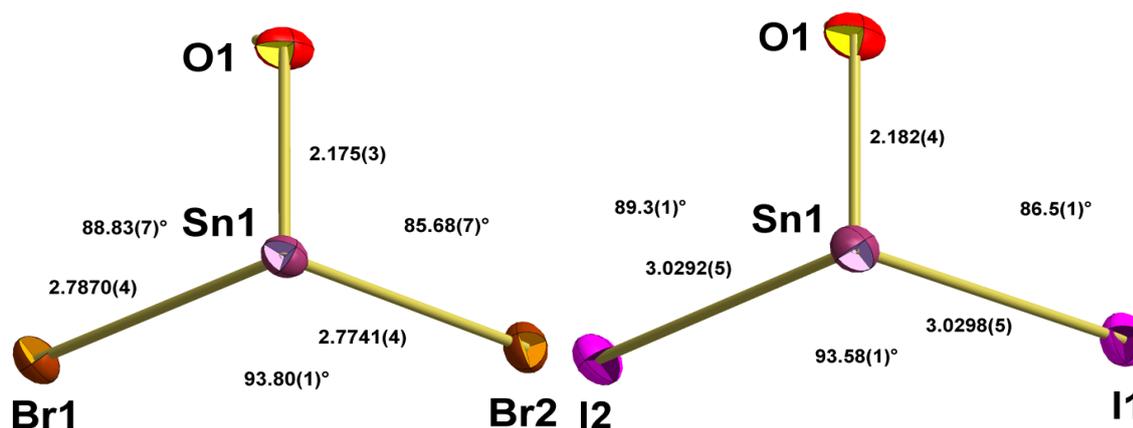


Abb. 175: Kugel-Stab-Modelle der Koordination um die Zinnatome von **6.3b** (links) und **6.3c** (rechts) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Die Längen zwischen dem Zinnatom und den Bromatomen betragen 2.7741(4) Å und 2.7870(4) Å. Diese Werte stimmen mit denen in **6.1b** [2.7509(3) Å und 2.7510(3) Å] überein, sind aber deutlich länger als in **6.2b** [2.628(3) Å und 2.6509(3) Å] und **6.3bs** [2.614(3) Å und 2.6789(3) Å]. Die Bindungslängen zwischen dem Zinnatom und den Iodatomen betragen 3.0292(5) Å und 3.0298(5) Å. Diese Werte sind deutlich größer als die des Zinn(II)-iodids in der Gasphase [2.73(2) Å], liegen aber im Bereich der kürzesten Zinn-Iod-Bindungslänge im Zinn(II)-iodid bei 100 K [3.0067 Å]. Die Abstände von den Zinnatomen zu den Sauerstoffatomen betragen 2.175(3) Å bzw. 2.182(4) Å, diese liegen im unteren Bereich der bisherigen Spannweite [2.174(2) Å - 2.290(1) Å] für Zinn(II)-Komplexen mit PyNO-Derivaten mit dem stöchiometrischen Verhältnis 1:1.

Die Winkel liegen wie in den anderen 1:1-Zinn(II)-Komplexen mit PyNO-Derivaten alle nahe der 90° und liegen somit innerhalb der Spannweite der Winkel zwischen den Sauerstoffatomen und den Halogenatomen der vergleichbaren Zinn(II)-halogen-Komplexen mit PyNO-Derivaten [82.84(3)° - 91.90(4)°]. Dabei sind auch hier die Winkel zwischen den Halogenatomen mit 93.80(1)° und 93.58(1)° jeweils die größten.

4-Brompyridin-N-oxid-Liganden

Die Bindungslängen vom Stickstoff- zum Sauerstoffatom betragen 1.345(4) Å und 1.355(6) Å. Diese Längen liegen innerhalb der Spannweite [1.334(2) Å - 1.363(2) Å] der Zinn(II)-Komplexe mit PyNO-Derivaten. Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen und den *ortho*-Kohlenstoffatomen sowie die zwischen den *meta*- und den *ortho*-Kohlenstoffatomen liegen mit im Mittel 1.342(4) Å und 1.377(9) Å innerhalb der Spannweiten [1.341(3) Å - 1.354(4) Å bzw. 1.371(4) Å - 1.384(3) Å] der vorherigen PyNO-Derivat-Komplexe, wobei in 6.3c je eine Bindung mit 1.333(7) Å bzw. 1.362(8) Å deutlich abweicht. Der Mittelwert der Bindungslänge zwischen *meta*- und *para*-Kohlenstoffatom liegt mit 1.384(3) Å im unteren Bereich der Spannweite in 6.3as und 6.3bs [1.384(2) Å - 1.393(3) Å], liegt aber in der Spannweite der Mittelwerte der Komplexe mit unsubstituierten PyNO [1.377(4) Å - 1.387(3) Å] und deutlich unter den Mittelwerten der Zinn(II)-Komplexe mit MePyNO [1.391(7) Å - 1.396(3) Å]. Der Abstand zu den Bromatomen beträgt im Mittel 1.888(3) Å, was etwas länger ist als der Mittelwert in 6.3as und 6.3bs [1.881(2) Å].

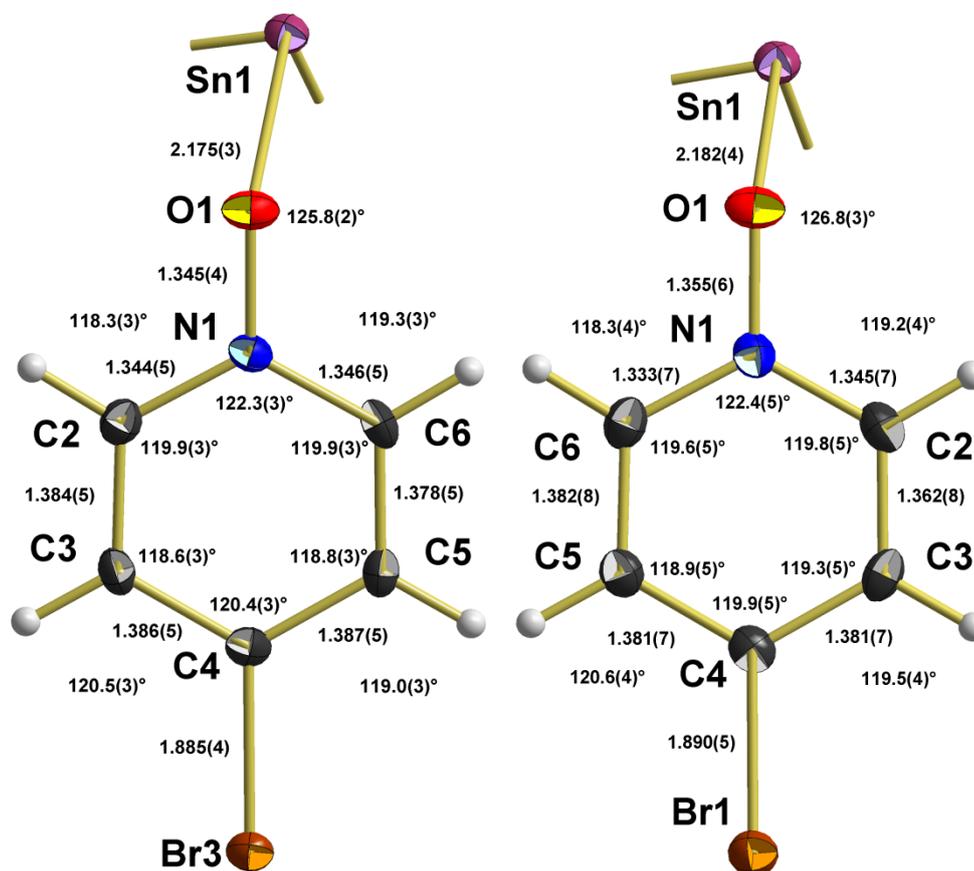


Abb. 176: Kugel-Stab-Modelle der 4-Brompyridin-N-oxid-Liganden in 6.3b (links) und 6.3c (rechts) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Die Winkel an den Sauerstoffatomen liegen mit 125.8(2)° und 126.8(3)° innerhalb der bisherigen Spannweite [121.80(8)° - 130.2(1)° / 6.2d aufgrund der hohen Spannweite nicht miteinbezogen] der Komplexe zwischen PyNO-Derivaten und Zinn(II)-halogeniden. Die exocyclischen Winkel an den Stickstoffatomen liegen mit im Mittel 118.8(5)° innerhalb der bisherigen Spannweite [118.4(1)° - 120.6(2)°]. Auffällig hier ist, dass die Ringe

anscheinend leicht in eine Richtung abgeknickt sind, da einer der beiden Winkel in beiden Molekülen etwas größer ist als der andere. Die endocyclischen Winkel an den Stickstoffatomen entsprechen mit 122.3(3)° und 122.4(5)° denen in 6.3as [122.1(2)°] und 6.3bs [122.3(2)°], welche die bisher größten endocyclischen Winkel an Stickstoffatomen in Komplexen zwischen PyNO-Derivaten und Zinn(II)-halogeniden waren. Der Winkel an den *ortho*-Kohlenstoffatomen ist mit im Mittel 119.8(1)° etwas kleiner als der Mittelwert in den 1:2-Komplexen [120.2(2)°], liegt aber im Bereich der 1:1-Komplexe [119.4(2)° - 119.8(3)°]. Mit im Mittel 118.9(1)° liegt der Winkel leicht unter dem Mittelwert von 6.3as und 6.3bs [119.3(1)°] und etwas deutlicher unter den Mittelwerten der MePyNO-Komplexen [120.7(2)° - 120.9(4)°]. Dahingegen ähnelt der Wert für die endocyclischen Winkel am *para*-Kohlenstoffatom mit 120.2(3)° dem Mittelwert von 6.3as und 6.3bs [119.9(1)°], ist aber deutlich größer als die Mittelwerte in den MePyNO-Komplexen [117.0(3)° - 117.3(1)°]. Dementsprechend sind die exocyclischen Winkel mit im Mittel 119.9(7)° etwas kleiner, wobei auch hier wieder in beiden Molekülen ein Winkel etwas größer ist als der andere und zwar immer der gegenüber dem größeren exocyclischen Winkel am Stickstoffatom.

Alle Ringe sind planar und weisen nur geringfügige Abweichungen der Atome aus ihrer Ringebene auf. Sowohl das Sauerstoffatom als auch das Bromatom ragen mit 0.149(5) Å bzw. 0.116(5) Å in 6.3b etwas mehr aus der Ebene heraus als in 6.3c [0.116(7) Å bzw. 0.100(7) Å] und deutlich weiter als in 6.3as [0.066(2) Å] und 6.3bs [0.043(3) Å]. Die Abweichungen der Sauerstoffatome und der Bromatome sowie die jeweils größte Abweichung eines Atoms innerhalb des Ringes aus diesem kann Tabelle 24 entnommen werden.

Tabelle 25: Angabe über die Auslenkung der Sauerstoff- und der Bromatome der Verbindungen 6.3b und 6.3c aus der Ebene der 4-Brompyridin-N-oxid-Ringe und Angabe über die größte Auslenkung eines Atoms innerhalb eines Ringes aus der Ebene [Å].

| | O | Br | Maximale Abweichung |
|-------------|----------|----------|----------------------------|
| <u>6.3b</u> | 0.149(5) | 0.116(5) | 0.019(3) C _{para} |
| <u>6.3c</u> | 0.116(7) | 0.100(7) | 0.015(3) N |

Intermolekulare Wechselwirkungen in 6.3b

Werden bei der Betrachtung der Koordination des Zinnatoms auch die Atome mit Überschneidungen im Bereich der Van-der-Waals-Radien miteinbezogen, so entsteht eine Doppelkette kantenverknüpfter, verzerrter Oktaeder (Abb. 177). Dies ist das gleiche intermolekulare Strukturmotiv wie in 6.1b.

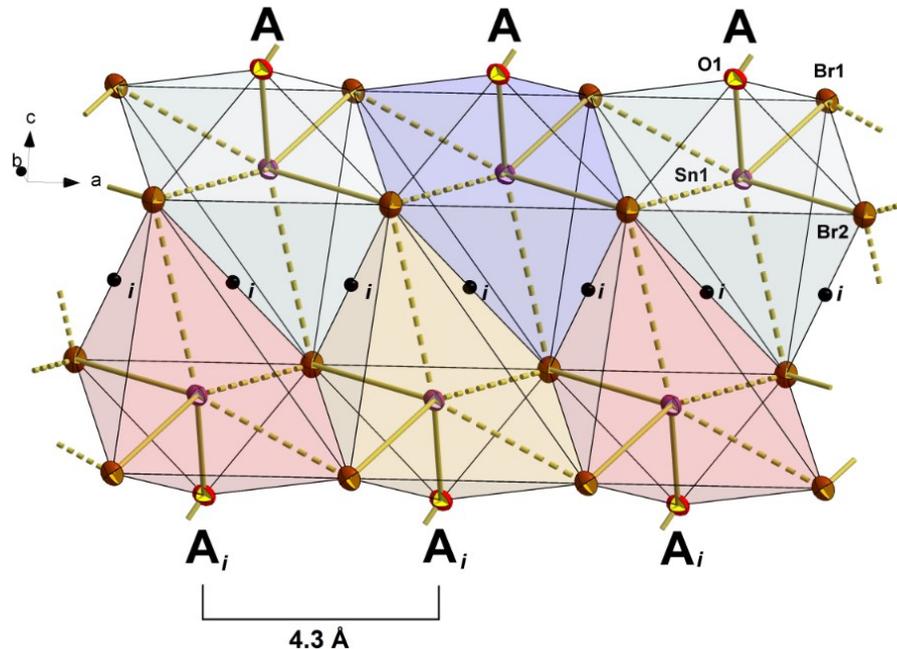


Abb. 177: Kugel-Stab-Modell eines Ausschnitts der Doppelkette kantenverknüpfter Oktaeder innerhalb der Struktur von 6.3b.

Die Moleküle in 6.3b lagern sich entlang der *a*-Achse hintereinander zu einem Strang zusammen. Durch Inversionszentren entlang der *a*-Achse entsteht ein zweiter Strang. Diese beiden Stränge lagern sich zusammen, so dass eine Doppelkette kantenverknüpfter Oktaeder entsteht. Die Oktaeder sind dabei sowohl innerhalb eines Stranges als auch zum Inversionsstrang kantenverknüpft. Die Inversionszentren liegen dabei auf der Mitte der Kanten, die die beiden Stränge verknüpfen. Interessant ist die Betrachtung der Bromatome. Das Br1-Atom sitzt auf den Ecken die nach außen stehen und so nur zu einem Strang gehören. Sie verbinden so nur zwei Zinnatome miteinander und sind dementsprechend als μ_2 -verbrückend anzusehen. Im Gegensatz dazu sitzen die Br2-Atome auf den Ecken der Oktaeder zwischen den beiden Strängen und verbinden drei Zinnatome miteinander und sind somit als μ_3 -verbrückend anzusehen. Die BrPyNO-Liganden stehen von beiden Strängen nach außen ab. Die Kette besitzt als Wiederholungseinheit ein Oktaeder [A] (Abb. 178) bzw. A_i im Inversionsstrang mit einer Länge von 4.3 Å, dies entspricht der Länge in 6.1b.

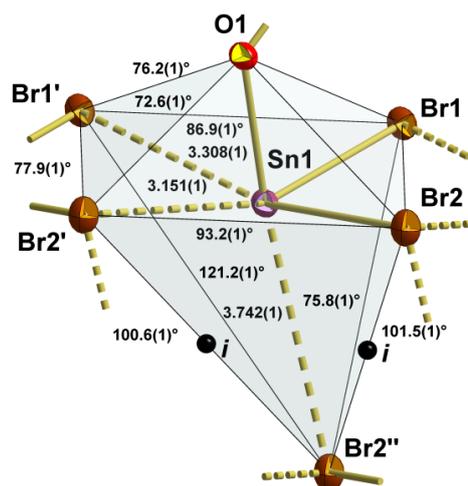


Abb. 178: Kugel-Stab-Modell des Oktaeders in der Oktaederkette von 6.3b mit Angabe der Atomabstände [Å] und Winkel.

Das Oktaeder ist zwar verzerrt, aber im Vergleich zu dem in 6.1b (Abb. 125) ist es näher an den Werten eines optimalen Oktaeders.

Insgesamt bilden sich in der Doppelkette drei unterschiedliche Zinn-Brom-Vierringe (Abb. 179). Der eine Vierring bildet sich dabei zwischen zwei Oktaedern innerhalb eines Stranges und besteht aus zwei Zinnatomen und zwei μ_2 -verbrückenden Bromatomen (Ring a). Die anderen beiden entstehen zwischen den Oktaedern der unterschiedlichen Stränge und bestehen jeweils aus zwei Zinnatomen, einem μ_2 -verbrückenden und einem μ_3 -verbrückenden Bromatom. In ihren Mitten liegen die Inversionszentren (Ring b und c).

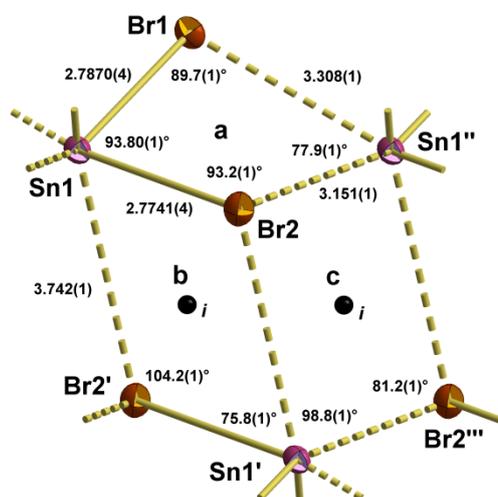


Abb. 179: Kugel-Stab-Modell der Zinn-Brom-Vierringe in der Doppelkette von 6.3b mit Angabe der Atomabstände[Å] und Winkel.

Die zusätzlichen Abstände innerhalb des a-Ringes betragen 3.151(1) Å und 3.308(1) Å. Sie sind deutlich kürzer als die zusätzliche Länge im b- und c-Ring, welche 3.742(1) Å beträgt. Die Winkel innerhalb der b- und c-Ringe weichen deutlich von denen für ein Oktaeder optimalen 90° ab. Innerhalb des a-Ringes liegen die Winkel näher an den optimalen 90°.

Packung von 6.3b

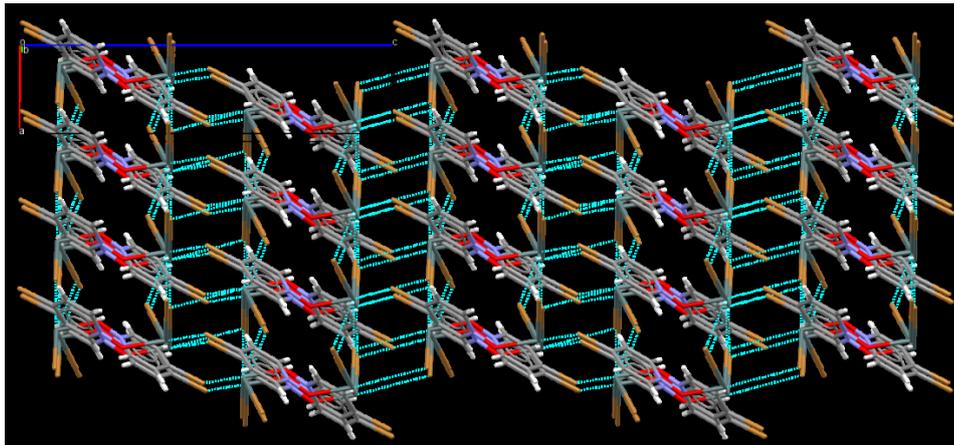


Abb. 180: Darstellung der Packung von 6.3b mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse mit Darstellung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Zinn- und Bromatomen.

Die Doppelketten kantenverknüpfter Oktaeder verlaufen entlang der a-Achse (Abb. 180). Innerhalb eines Stranges einer Doppelkette lagern sich die Moleküle entlang der a-Achse kongruent hintereinander. Entlang der b-Achse erfolgt eine kongruente Stapelung der Ketten bzw. der Moleküle. Entlang der c-Achse lagern sich die Ketten parallel nebeneinander an, wobei erst jede zweite kongruent ist.

Intermolekulare Wechselwirkungen in 6.3c

Werden bei der Betrachtung der Koordination des Zinnatoms auch die Atome mit Überschneidungen im Bereich der Van-der-Waals-Radien miteinbezogen, ergibt sich wie in 6.1b und 6.1c eine Doppelkette kantenverknüpfter, verzerrter Oktaeder (

Abb. 181).

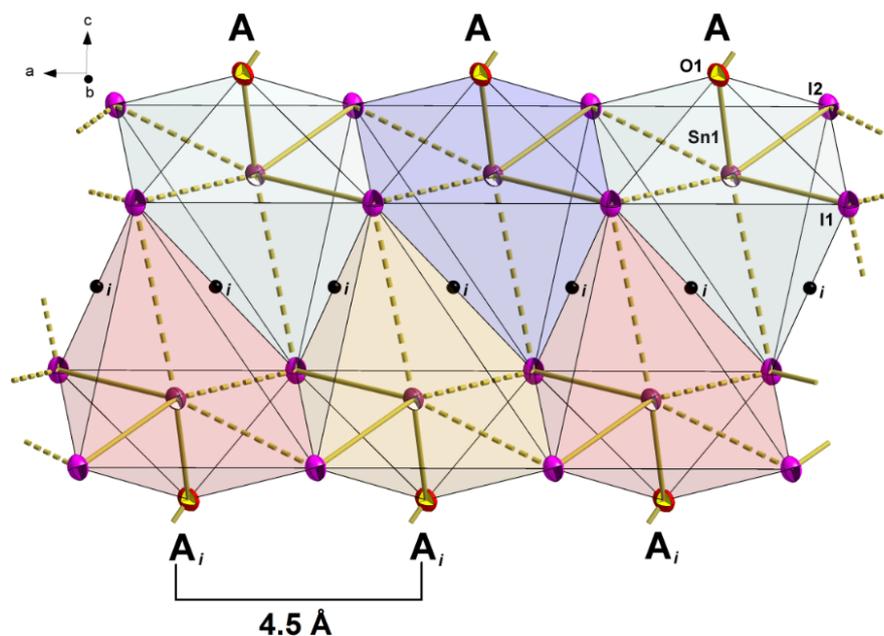


Abb. 181: Kugel-Stab-Modell eines Ausschnitts der Doppelkette kantenverknüpfter Oktaeder innerhalb der Struktur von 6.3c.

Die Moleküle in **6.3c** lagern sich entlang der a-Achse hintereinander zu einem Strang zusammen. Durch Inversionszentren entlang der a-Achse entsteht ein zweiter Strang. Diese beiden Stränge lagern sich zusammen, so dass eine Doppelkette kantenverknüpfter Oktaeder entsteht. Die Oktaeder sind dabei sowohl innerhalb eines Stranges als auch zum Inversionsstrang kantenverknüpft. Die Inversionszentren liegen dabei auf der Mitte der Kanten, die die beiden Stränge verknüpfen. Interessant ist die Betrachtung der Iodatome. Das I2-Atom sitzt auf den Ecken, die nach außen stehen und nur zu einem Strang gehören. Sie verbinden nur zwei Zinnatome miteinander und sind dementsprechend als μ_2 -verbrückend anzusehen. Im Gegensatz dazu sitzen die I1-Atome auf den Ecken der Oktaeder zwischen den beiden Strängen und verbinden drei Zinnatome miteinander und sind als μ_3 -verbrückend anzusehen. Die BrPyNO-Liganden stehen von beiden Strängen nach außen ab. Die Kette besitzt als Wiederholungseinheit ein Oktaeder [A] (Abb. 182) bzw. A_i im Inversionsstrang mit einer Länge von 4.5 Å, dies ist etwas länger als in **6.1b** und **6.3b** [beide 4.3 Å].

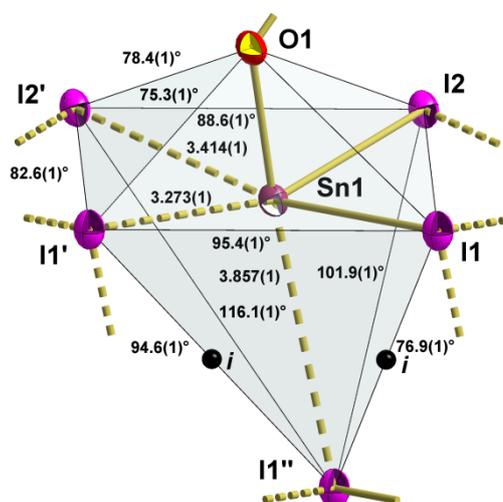


Abb. 182: Kugel-Stab-Modell des Oktaeders in der Oktaederkette von **6.3c** mit Angabe der Atomabstände [Å] und Winkel.

Das Oktaeder ist zwar verzerrt, aber im Vergleich zu dem in **6.1b** (Abb. 125) und **6.3b** (Abb. 178) ist es näher an den Werten eines optimalen Oktaeders.

Insgesamt bilden sich in der Doppelkette drei unterschiedliche Zinn-Iod-Vierringe (Abb. 183). Der eine Vierring bildet sich dabei zwischen zwei Oktaedern innerhalb eines Stranges und besteht aus zwei Zinnatomen und zwei μ_2 -verbrückenden Bromatomen (Ring a). Die anderen beiden entstehen zwischen den Oktaedern der unterschiedlichen Stränge und bestehen jeweils aus zwei Zinnatomen, einem μ_2 -verbrückenden und einem μ_3 -verbrückenden Iodatome. In ihren Mitten liegen die Inversionszentren (Ring b und c).

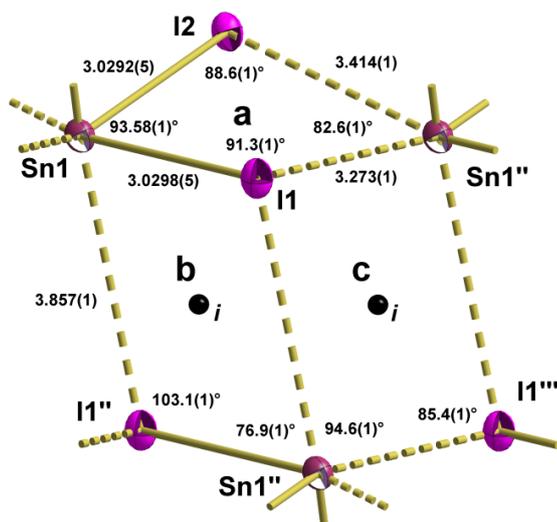


Abb. 183: Kugel-Stab-Modell der Zinn-Iod-Vierringe in der Doppelkette von 6.3c mit Angabe der Atomabstände[Å] und Winkel.

Die zusätzlichen Abstände innerhalb des a-Ringes betragen 3.273(1) Å und 3.414(1) Å. Sie sind deutlich kürzer als die zusätzliche Länge im b- und c-Ring, welche 3.857(1) Å beträgt. Die Winkel innerhalb der b- und c-Ringe weichen deutlich von denen für ein Oktaeder optimalen 90° ab. Innerhalb des a-Ringes liegen die Winkel näher an den optimalen 90°.

Packung von 6.3c

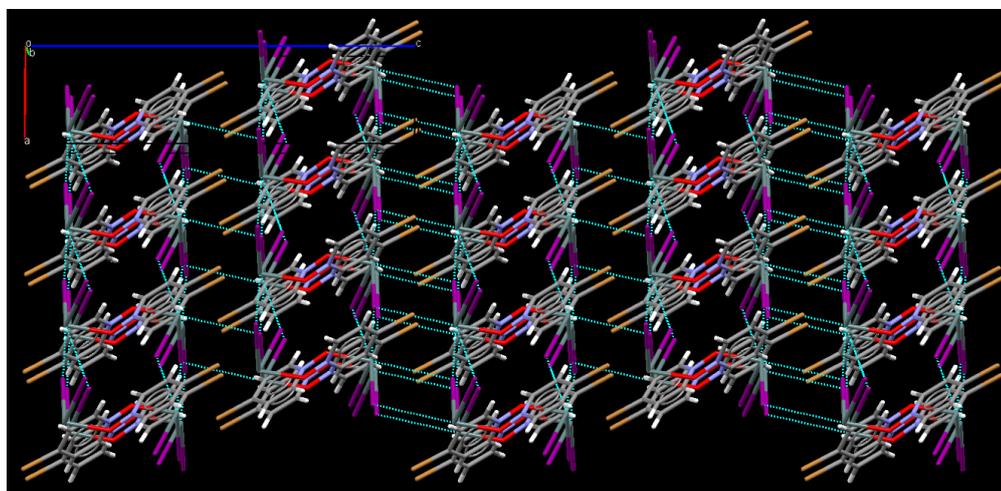


Abb. 184: Darstellung der Packung von 6.3c mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse mit Darstellung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Zinn- und Iodatomen.

Die Packung von 6.3c entspricht der von 6.3b. Die Doppelketten kantenverknüpfter Oktaeder verlaufen entlang der a-Achse (Abb. 184). Innerhalb eines Stranges einer Doppelkette lagern sich die Moleküle entlang der a-Achse kongruent hintereinander. Entlang der b-Achse erfolgt eine kongruente Stapelung der Ketten bzw. der Moleküle. Entlang der c-Achse lagern sich die Ketten parallel nebeneinander an, wobei erst jede zweite kongruent ist.

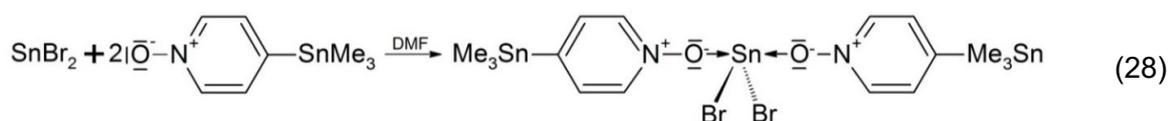
4.14 SnHal₂^{LS} + Me₃SnPyNO^{LB}

Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe zwischen Zinn(II)-halogeniden bzw. pseudo-Halogeniden als Lewis-Säure und einem Zinn(IV)-Baustein als Lewis-Base konnten bisher nicht gezielt erfolgreich hergestellt werden. Somit sind auch keine Komplexe dieser Art strukturell charakterisiert.

SnBr₂ · 2 Me₃SnPyNO

Die Verbindung Dibromido-bis-[(4-trimethylstannylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnBr₂ · 2 Me₃SnPyNO, 6.4b, stellt nach 5.3b die zweite jemals gezielt synthetisierte, gemischtvalente, anorganisch-organische Zinn(II)-Zinn(IV)-Verbindung in Form eines Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexes dar.

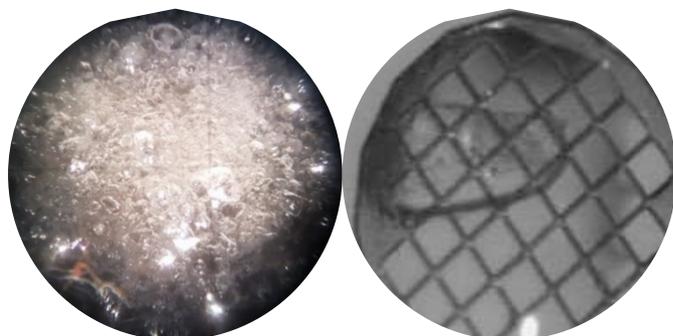
Synthese



Eine Spatelspitze Zinn(II)-bromid, SnBr₂, und 4-Trimethylstannylpyridin-N-oxid, Me₃SnPyNO, wurden auf eine Tüpfelplatte gegeben und entsprechend Reaktionsgleichung (28) mit einem Tropfen DMF überschichtet. Nach ca. 55 Minuten bildeten sich farblose, transparente Blöcke. Das Wachstum dauerte ca. 30 Minuten an. Nach weiteren 10 Minuten fingen die Kristalle an sich wieder zu zersetzen. Die Kristalle konnten als Dibromido-bis-[(4-trimethylstannylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnBr₂ · 2 Me₃SnPyNO, 6.4b, charakterisiert werden.

Beim Versuch Dibromido-bis-[(4-trimethylstannylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnBr₂ · 2 Me₃SnPyNO, 6.4b, im präparativen Maßstab herzustellen, bildete sich eine zähflüssige, dunkle Masse, deren Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten lieferte, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wurde.

Kristallform: farblose, transparente Blöcke.



Kristallographische Daten:

T = 100 K, triklin, $P\bar{1}$, (Nr. 2), a = 7.7866(4) Å, b = 10.2147(6) Å, c = 11.1846(7) Å, α = 69.344(2)°, β = 72.112(2)°, γ = 70.473(2)°, V = 766.26(8) Å³, Z = 2, Z' = 1, d_{calc} = 2.153 g/cm³

Kristallstruktur

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.880 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $R_{\text{coll}} = 60829$, $R_{\text{num}} = 3700$, $R_{\text{uniq}} = 3242$, $R_{\text{int}} = 0.0570$, $R_{\sigma} = 0.0230$, 178 Parameter, 0 Restraints, Extinktionskoeffizient n/a, Flack-Parameter n/a, GooF = 1.025, $R_1/wR_2 [I > \sigma(2I)] = 0.0200 / 0.0419$, $R_1/wR_2 [\text{all data}] = 0.0263 / 0.0437$, $\Delta e(\text{peak/hole}) = 0.852 / -0.365 \text{ e}\text{\AA}^3$, HF2019_22

Da die allgemeine Zähligkeit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ zwei beträgt und sich zwei Moleküle in der Einheitszelle befinden, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit (Abb. 185). Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C_1 gehört.

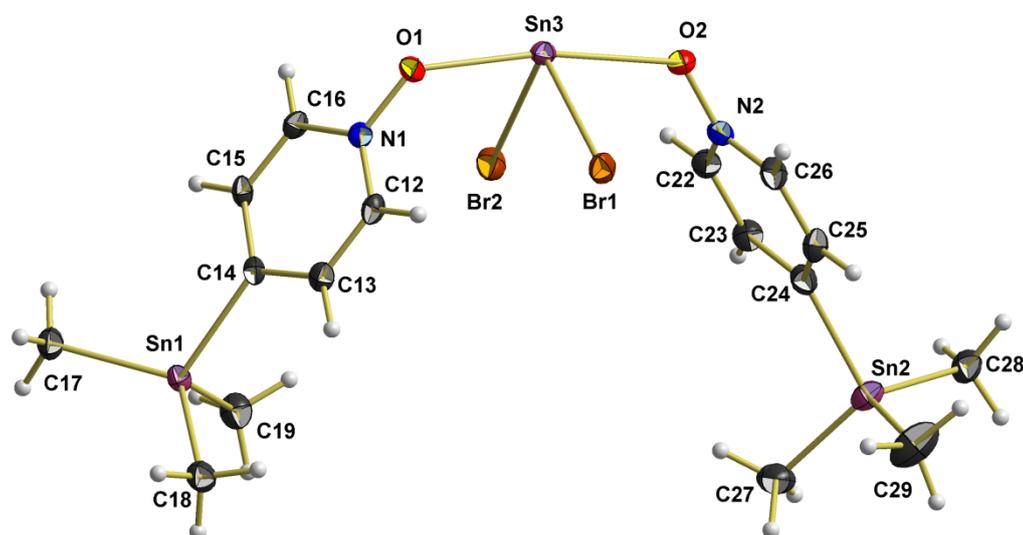


Abb. 185: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Verbindung SnBr₂ · 2 Me₃SnPyNO.

Koordination am Zinnatom des Zinn(II)-bromid-Bausteins

Das Molekül besitzt eine wippenförmige Struktur mit dem Zinnatom als Zentralatom, den zwei Bromatomen in äquatorialer und den beiden 1,2-Liganden in axialer Position (Abb. 186). Dies entspricht der ersten stereoisomeren Anordnung (1) der drei möglichen.

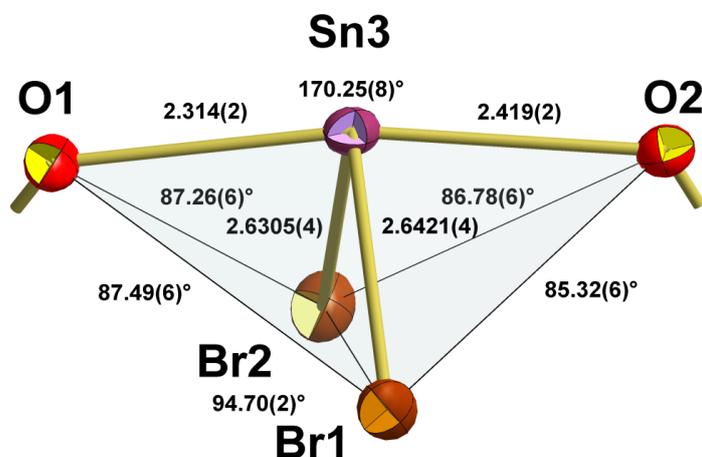


Abb. 186: Kugel-Stab-Modell des Koordinationspolyeders am Zinnatom des Zinn(II)-bromid-Bausteins von **6.4b** mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Die Bindungslängen zwischen dem Zinnatom und den Bromatomen betragen 2.6305(4) Å und 2.6421(4) Å, dies ähnelt den Abständen in 6.2b [2.6278(3) Å und 2.6509(3) Å] und in etwa denen in 6.3bs [2.6214(3) Å und 2.6789(3) Å], wohingegen die Längen in 6.1b [2.7509(3) Å und 2.7510(3) Å] und 6.3b [2.7741(4) Å und 2.6860(4) Å] deutlich länger sind. Die Zinn-Sauerstoff-Abstände betragen 2.314(2) Å und 2.419(2) Å. Dies ist deutlich länger als in den einfach koordinierten PyNO-Derivat-Komplexen [2.174(2) Å - 2.290(1) Å], entspricht aber im Mittel dem Wert von 6.1a2 [2.372(1) Å], der Spannweite in 6.2a2 und 6.2b [2.308(2) Å - 2.430(2) Å] und der Spannweite in 6.2d [2.284(3) Å - 2.395(2) Å].

Der Winkel zwischen den Bromatomen liegt mit 94.70(2)° innerhalb der Spannweite [94.37(1)° - 95.10(2)°] der Winkel zwischen den Halogenatomen der Zinn(II)-halogenid-Komplexe mit PyNO-Derivaten im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2. Der Winkel zwischen den Sauerstoffatomen ist mit 170.25(8)° etwas größer als in 6.1a2 [162.46(6)°] und deutlich größer als in 6.3d [158.48(7)° und 156.94(7)°]. Er liegt aber im Bereich der Werte in 6.2a2 [169.66(6)°] und 6.2b [171.26(6)°]. Die Winkel zwischen den Bromatomen und den Sauerstoffatomen liegen mit einer Spannweite von 85.32(6)° bis 87.49(6)° innerhalb der Spannweite der Winkel zwischen den Sauerstoffatomen und Halogenatomen der vergleichbaren Zinn(II)-halogenid-Komplexe mit PyNO-Derivaten [82.84(3)° - 91.90(4)°].

Koordination an den Zinnatomen der 1.2-Bausteine

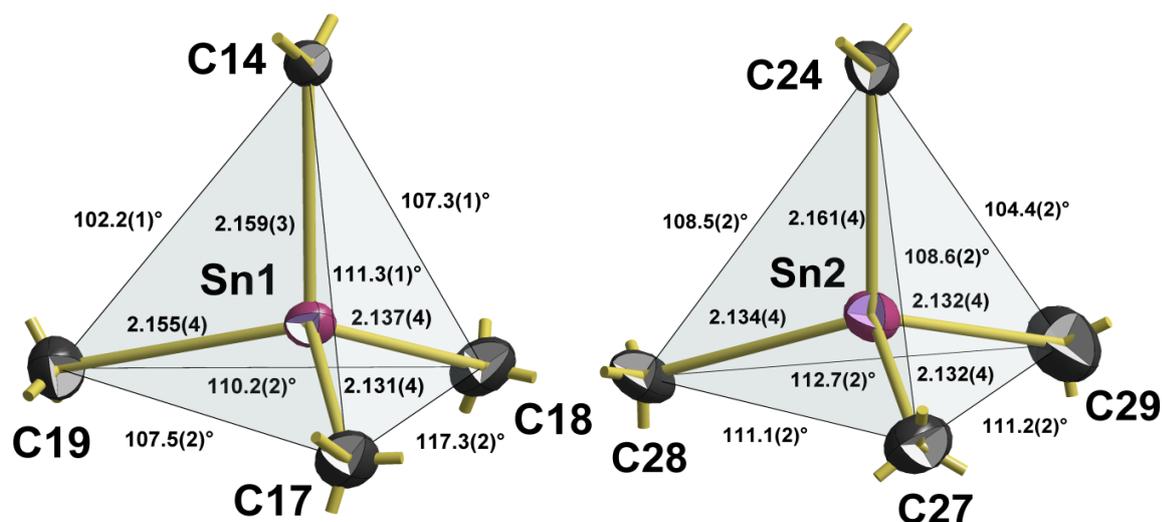


Abb. 187: Kugel-Stab-Modelle der Koordinationspolyeder an den Zinnatomen der 1.2-Bausteine von 6.4b mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Die Abstände zwischen dem Zinnatom und den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen liegen mit einer Spannweite von 2.131(4) Å bis 2.155(4) Å im Bereich der Spannweite in 1.2 [2.131(2) Å - 2.148(3) Å], 2.3b [2.141(6) Å - 2.153(6) Å] und der der Zinn(IV)-Zinn(IV)-Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe in den Kapiteln 4.3 bis 4.6 [2.124(3) Å - 2.149(5) Å]. Mit 2.159(3) Å und 2.161(4) Å liegen die Bindungslängen zwischen dem Zinnatom und den PyNO-Ringen etwas unter den Längen innerhalb der koordinierten 1.2-Bausteine in 4.1a-b [2.172(3) Å bzw. 2.173(5) Å] und 4.2as [2.164(2) Å und 2.168(2) Å].

Bei den Winkeln am Zinn zeichnet sich das gleiche Bild wie in [1.2](#), [2.3b](#) und in den Zinn(IV)-Zinn(IV)-Komplexen in den Kapiteln 4.3 bis 4.6 ab. Die Winkel zwischen den Methylgruppen liegen mit Ausnahme des Winkels zwischen C17 und C19 in allen Fällen über den erwartbaren 109.5°, während die zu den PyNO-Ringen mit Ausnahme des Winkels zwischen C17 und C14 in allen Fällen darunter liegen, so dass auch hier wieder beide Tetraeder eher als gestauchte Tetraeder zu beschreiben sind.

Pyridin-N-oxid-Ringe

Die Abstände zwischen den *para*- und *meta*- sowie die zwischen den *meta*- und den *ortho*-Kohlenstoffatomen entsprechen mit im Mittel 1.396(4) Å bzw. 1.373(2) Å den Werten in den Vergleichsstrukturen (s. Kap. 5.7) bzw. in [1.2](#) [1.397(2) Å und 1.368(1) Å], [4.1a-b](#) [1.401(5) Å und 1.377(3) Å] und [4.2as](#) [1.397(3) Å und 1.379(1)]. Die Werte zwischen den *ortho*-Kohlenstoff- und den Stickstoffatomen betragen im Mittel 1.348(6) Å und gleichen somit denen in [4.1a-b](#) [1.349(5) Å] und in [4.2as](#) [1.348(3) Å], sind aber etwas kürzer als in den unkoordinierten PyNO-Derivaten [1.362(1) Å bzw. 1.367(2) Å]. Der Abstand zwischen dem Stickstoff- und dem Sauerstoffatom im ersten Ring entspricht mit 1.343(4) Å eher den Werten in [4.2as](#) [1.347(2) Å bzw. 1.346(2) Å] und der im zweiten mit 1.335(4) Å den Werten in [4.1a-b](#) [1.335(3) Å und 1.334(5) Å]. Beide sind jedoch deutlich länger als in den unkoordinierten PyNO-Derivaten [1.308(2) Å bzw. 1.306(2) Å].

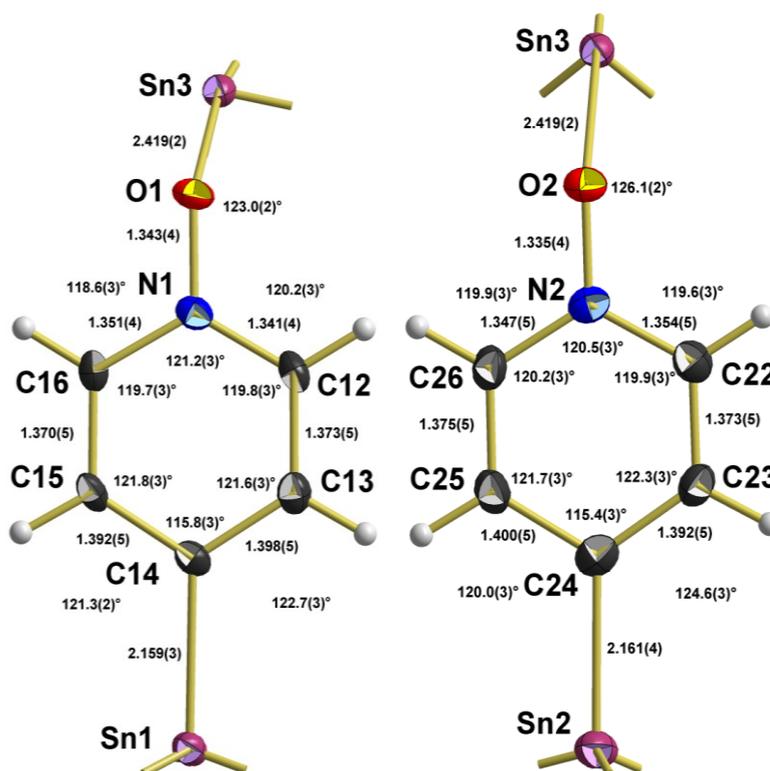


Abb. 188: Kugel-Stab-Modelle der Pyridin-N-oxid-Ringe der [1.3](#)-Bausteine in [6.4b](#) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Die endocyclischen Winkel an den *para*-Kohlenstoffatomen liegen mit 115.8(3)° und 115.4(3)° im Bereich der Winkel in [1.2](#) [115.7(2)° und 115.5(2)°] und [4.1a-b](#) [115.0(3)° und 115.0(5)°] und etwas unter denen in den unkoordinierten PyNO-Derivaten [116.7(4)° - 118.1(1)°] und [4.2as](#) [116.1(2)° und 116.6(1)°], wohingegen die Winkel an den *meta*-

Kohlenstoffatomen mit 121.9(3)° etwas größer sind als in den unsubstituierten PyNO-Verbindungen [120.4(1)° und 120.8(1)°] und 4.2as [121.4(2)°], aber sind in etwa gleich groß wie in 1.2 [121.8(2)°] und 4.1a-b [122.0(4)°]. Die Winkel an den *ortho*-Kohlenstoffatomen liegen mit im Mittel 119.9(2)° nahe der 120°, was identisch mit den Winkeln in den vergleichbaren Strukturen ist. Der endocyclische Winkel am Stickstoffatom beträgt im Mittel 120.9(5)°, er liegt damit im Bereich von 4.1a-b [120.4(4)° und 120.6(2)°], etwas unter dem in 4.2as [121.6(2)° und 121.2(2)°] und etwas über dem in den unkoordinierten PyNO-Derivaten [119.4(1)° - 120.0(4)°]. Dementsprechend liegen die exocyclischen Winkel am Stickstoffatom mit im Mittel 119.6(7)° etwas unter den idealen 120°. Die Winkel an den Sauerstoffatomen betragen 123.0(2)° und 126.1(2)° und sind damit etwas größer als in 4.1a-b [121.5(2)° und 122.1(3)°] und deutlich größer als in 4.2as [116.53(9)° und 118.26(9)°].

Beide Ringe sind nahezu planar. Am meisten weicht innerhalb der Ringe jeweils das Stickstoffatom aus der Ebene heraus. Die Sauerstoffatome liegen mit einer Abweichung von 0.041(5) Å bzw. 0.029(5) Å auch nur minimal außerhalb der Ring-Ebenen, wohingegen die Zinnatome der 1.2-Bausteine deutlich abweichen, vor allem das im ersten Ring, welches 0.215(5) Å außerhalb der Ebene liegt.

Tabelle 26: Angabe über die Auslenkung des Zinnatoms des 1.2-Bausteins und der Sauerstoffatome aus der Ebene der beiden Pyridin-N-oxid-Ringe der 1.2-Bausteine in 6.4b und Angabe über die größte Auslenkung eines Atoms innerhalb des Ringes aus der Ebene [Å].

| | Sn(<u>1.2</u> -Baustein) | O | Maximale Abweichung |
|---------------|---------------------------|----------|---------------------|
| Ring 1 | 0.215(5) | 0.041(5) | 0.010(2) N |
| Ring 2 | 0.074(5) | 0.029(5) | 0.005(2) N |

Stellung der Methylgruppen

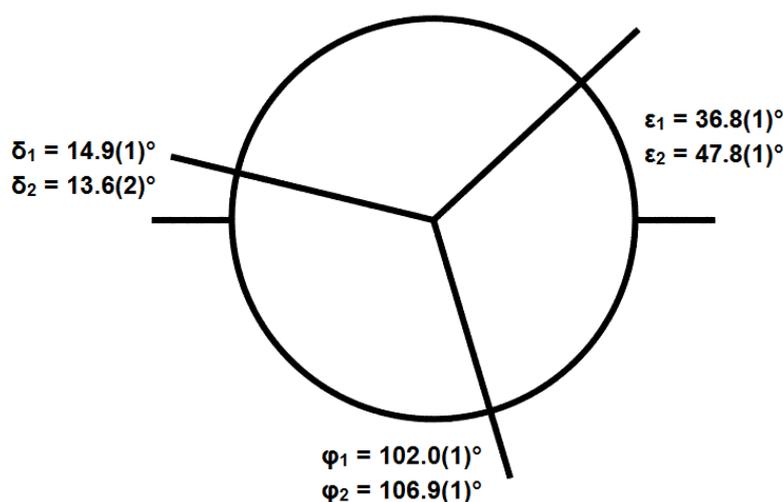


Abb. 189: Newman-Projektion mit Aufsicht auf die Zinn-Pyridin-N-oxid-Achsen mit horizontaler Ausrichtung der Pyridin-N-oxid-Ringe und Angabe der Winkel zwischen den Methylgruppen und den Ebenen der Ringe der beiden 1.2-Liganden in 6.4b.

Die Stellung der Methylgruppen in Bezug auf die PyNO-Ringe ist in beiden 1.2-Liganden gleich. Zwei Methylgruppen stehen zur Ebene des Ringes gestaffelt. Die dritte Methylgruppe steht in beiden Fällen ekliptisch zur Ebene des Pyridins, was der zweiten Stel-

lung entspricht. Es fällt auf, dass der ekliptische Charakter im zweiten Liganden etwas ausgeprägter ist, da dort der Winkel δ zur ekliptisch stehenden Methylgruppe $13.6(1)^\circ$ beträgt, während er im ersten Molekül mit $14.9(1)^\circ$ größer ist. Der Winkel φ beträgt im ersten Liganden $102.0(1)^\circ$ und im zweiten $106.9(1)^\circ$ (Abb. 189).

Packung

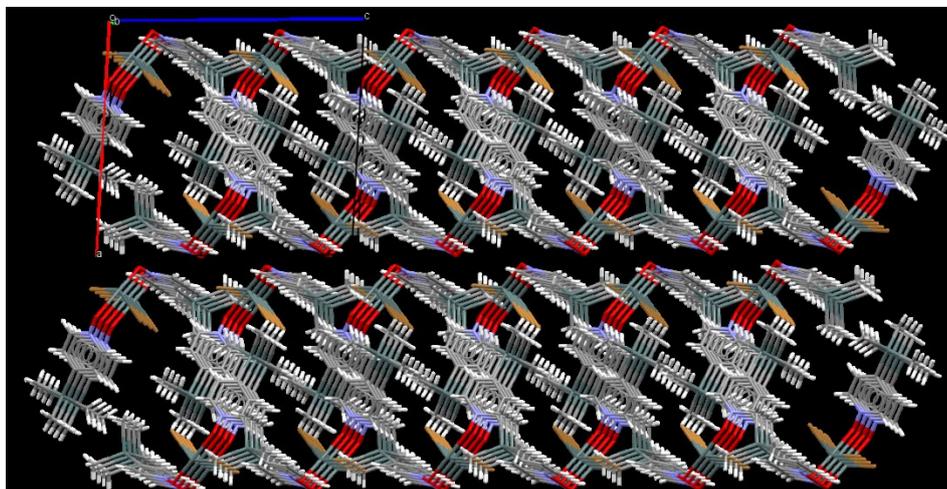


Abb. 190: Darstellung der Packung von 6.4b mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse.

Die Moleküle stapeln sich entlang der b-Achse kongruent übereinander (Abb. 190). Entlang der c-Achse reihen sich die Moleküle ebenfalls kongruent hintereinander. Entlang der c-Achse überlagert sich immer ein 1,2-Ligand des einen Moleküls mit einem des nächsten. Durch diese Überlagerung entsteht eine Doppelschicht (Abb. 191). Diese Doppelschichten lagern sich parallel und kongruent entlang der a-Achse nebeneinander.

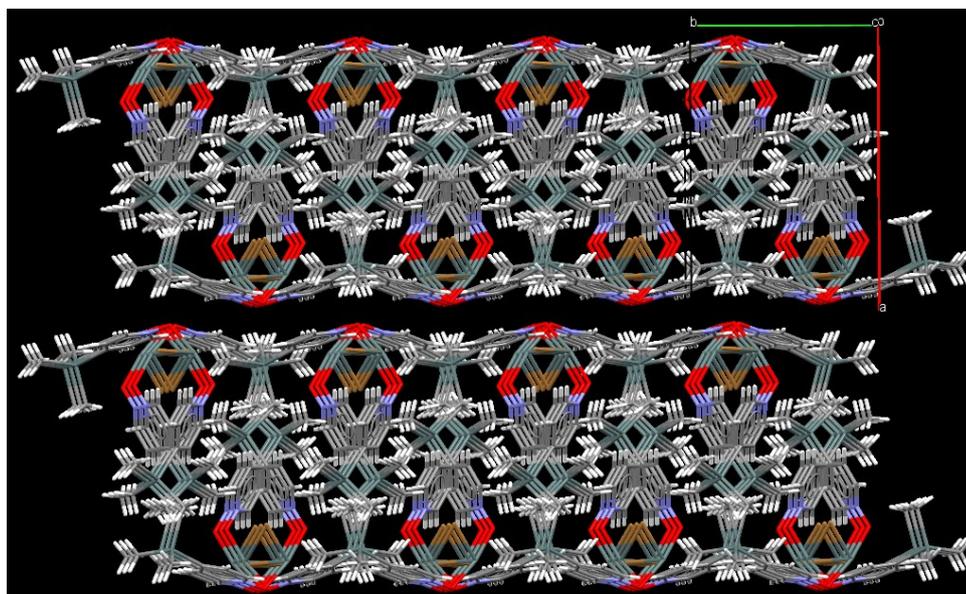


Abb. 191: Darstellung der Packung von 6.4b mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse.

5 Grundlagen zur Strukturanalyse

5.1 Kovalenz- und Van-der-Waals-Radien

Für die Auswertung der Atomabstände, der in dieser Arbeit strukturell untersuchten Verbindungen, dienen die in Tabelle 27 aufgeführten Kovalenzradien nach *Cordero et. al.* [99] und die Van-der-Waals-Radien [28].

Tabelle 27: Übersicht der verwendeten Kovalenzradien [Å] nach *Cordero et. al.* [99] und der Van-der-Waals-Radien [28].

| Element | Symbol | Kovalenzradius [99] | Van-der-Waals-Radien [28] |
|-----------------------------|--------|---------------------|---------------------------|
| Wasserstoff | H | 0.31 | 1.4 |
| Kohlenstoff sp ³ | C | 0.76 | 1.7 |
| Kohlenstoff sp ² | C | 0.73 | 1.7 |
| Stickstoff | N | 0.71 | 1.6 |
| Sauerstoff | O | 0.66 | 1.5 |
| Schwefel | S | 1.05 | 1.8 |
| Chlor | Cl | 1.02 | 1.8 |
| Brom | Br | 1.20 | 1.9 |
| Iod | I | 1.39 | 2.1 |
| Zinn | Sn | 1.39 | 2.2 |

5.2 Zinn(IV)-Halogen-Abstände

Cordero nennt in seinem Werk auch rechnerisch bestimmte Werte für Zinn(IV)-Halogen-Abstände bei tetraedrischer Koordination des Zinnatoms. Hierfür werden aber die experimentell ermittelten Daten von *Reuter* und *Pawlak* [100, 101] zum Vergleich herangezogen. Für Zinn(IV)-Halogen-Abstände bei oktaedrischer Koordination des Zinnatoms dienen die Werte von *Shannon* [102] als Vergleich. Die Abstände werden in Tabelle 28 aufgeführt.

Tabelle 28: Die für die Zinn(IV)-Halogen-Abstände als Vergleich dienenden Werte [Å].

| Sn-Hal | Tetraedrisch berechnet [99] | Tetraedrisch experimentell [100, 101] | Oktaedrisch [102] |
|--------|-----------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| Sn-Cl | 2.41 | 2.279 | 2.419 |
| Sn-Br | 2.59 | 2.423 | 2.563 |
| Sn-I | 2.78 | 2.661 | 2.801 |

5.3 Organische Reste

Für die Auswertung der Atomabstände innerhalb organischer Reste werden die Werte von *Allen et. al.* [103] herangezogen. Die wichtigsten Längen sind in Tabelle 29 aufgeführt.

Tabelle 29: Übersicht einiger Bindungslängen [Å].

| Bindungslänge | Unterstruktur | d | σ |
|--|---|-------|----------|
| Csp³-Csp³ | C#-CH ₂ -CH ₃ | 1.513 | 0.014 |
| | (C#) ₂ -CH-CH ₃ | 1.524 | 0.015 |
| | C#-CH ₂ -CH ₂ -C# | 1.524 | 0.014 |
| | (C#) ₂ -CH-CH ₂ -C# | 1.531 | 0.012 |
| Csp³-Car | (C#)-CH ₂ -C _{ar} | 1.510 | 0.009 |
| Car≈Car | C*-C≈C-H | 1.387 | 0.010 |
| | H-C≈C-H | 1.380 | 0.013 |

5.4 Zinn(IV)-Methylgruppen-Abstand

Für die Auswertung der Abstände zwischen den Zinnatomen und den Methylgruppen der Verbindungen innerhalb dieser Arbeit sollen die Abstände im Tetramethylzinn(IV) betrachtet werden und mit den Normalkovalenzradien nach *Cordero et. al.* [99] verglichen werden.

Die Struktur von Tetramethylzinn(II) (Abb. 192) wurde von *Krebs et. al.* [104] 1989 mittels einer Einkristallröntgenstrukturanalyse bei 158 K und einem R-Wert von 5% bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der kubischen Raumgruppe Pa $\bar{3}$ (Nr. 205) mit 8 Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Da die allgemeine Lage in der gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe 24 beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Drittel Formeleinheit. Dabei verläuft durch das Zinnatom und einem Kohlenstoffatom einer Methylgruppe eine dreizählige Drehachse, so dass das Molekül zur Punktgruppe C₃ gehört.

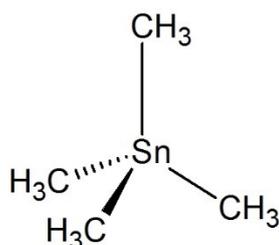


Abb. 192: Lewis-Formel von Tetramethylzinn.

Durch die Symmetrie des Moleküls ergibt sich, dass es nur zwei unterschiedliche Zinn-Kohlenstoff-Abstände innerhalb des Moleküls gibt. Der Abstand zu dem Kohlenstoffatom auf der Drehachse beträgt 2.102(8) Å und der zu den anderen drei ist 2.138(6) Å groß. Aufgrund der besonderen Lage des Kohlenstoffatoms auf der Drehachse, soll die Länge des Abstandes zwischen diesem und dem Zinnatom bei den Strukturanalysen keine Rolle spielen und nur der Wert von 2.138(6) Å herangezogen werden.

Cordero et. al. [99] gibt für Zinn einen Normalkovalenzradius von 1.39 Å und für Kohlenstoff einen von 0.76 Å an. Die Summe dieser beiden Werte beträgt 2.15 Å und liegt somit leicht über den beiden Werten im Tetramethylzinn.

5.5 Zinn(II)-Halogenide

Die Zinn(II)-halogenide, SnHal_2 , liegen in der Gasphase gewinkelt vor. Die Zinnhalogenabstände betragen dabei 2.42(2) Å für SnCl_2 , 2.55(2) Å für SnBr_2 und 2.73(2) Å für SnI_2 [105]. Der Winkel zwischen den Halogenatomen beträgt in allen Fällen 95° .

Unter Normalbedingungen liegen die Zinn(II)-halogenide in kristalliner Form vor und bilden intermolekulare Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukte. Dabei ist das Zinn in erster Koordinationssphäre quadratisch-pyramidal von Halogenatomen umgeben, während sich in der zweiten Koordinationssphäre eine oktaedrische Umgebung beim SnI_2 bildet. Grundsätzlich gibt es bei allen drei Strukturen drei unterschiedlich lange Zinn-Halogen-Abstände. Der kürzeste Abstand ist in jedem Fall der vom Zinnatom zum apikal stehenden Halogenatom. Die basale Ebene wird durch eine Spiegelebene, die durch das Zinnatom und das apikal stehende Halogenatom verläuft, in zwei gleiche Hälften getrennt, so dass es vom Zinnatom zu den Halogenatomen in basaler Position nur zwei unterschiedlich große Abstände gibt. Dabei sind beide Abstände deutlich größer als der zum apikalen Halogenatom. Untereinander unterscheiden sich die beiden auch nochmal voneinander, so dass insgesamt drei deutlich unterschiedliche Zinn-Halogen-Abstände vorliegen. Die Längen der Abstände sind Tabelle 30 zu entnehmen.

Tabelle 30: Angabe der Zinn-Halogen-Abstände [Å] in den Zinn(II)-halogeniden bei 100 K [89].

| | Sn-Hal_{apikal} | Sn-Hal_{basal1} | Sn-Hal_{basal2} |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| SnCl₂ | 2.6451(6) | 2.7629(4) | 3.0405(5) |
| SnBr₂ | 2.7828(4) | 2.8794(3) | 3.1114(3) |
| SnI₂ | 3.0067(3) | 3.1564(2) | 3.2273(2) |

Die Struktur von Zinn(II)-thiocyanat, $\text{Sn}(\text{NCS})_2$, wurde 2019 von *Wechwithayakhlung et al.* [106] bei 143 K mit einem R-Wert von 1.43 % bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit 2 Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Da die allgemeine Lage in der gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe zwei beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

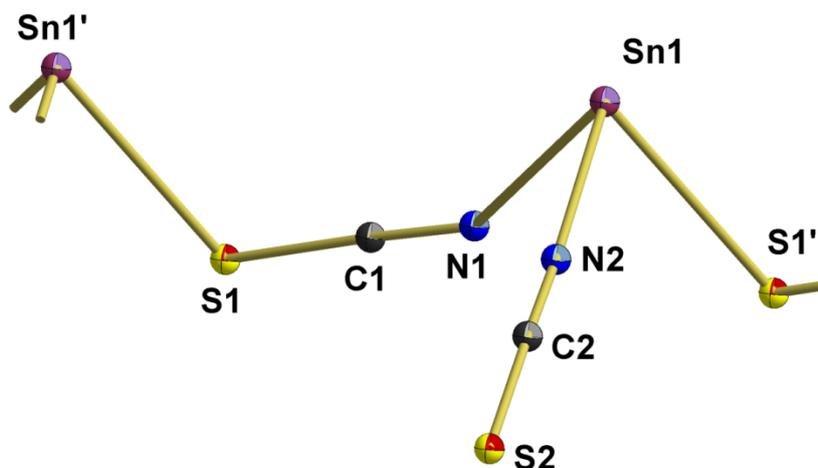


Abb. 193: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit des $\text{Sn}(\text{NCS})_2$ mit Andeutung der Verknüpfung zu den benachbarten Einheiten.

Das Zinnatom ist trigonal-pyramidal von den beiden Stickstoffatomen der Thiocyanat-Gruppen und einem Schwefelatom einer Thiocyanat-Gruppe eines benachbarten Moleküls auf den basalen Positionen umgeben. Das Zinnatom selbst befindet sich dabei in der auf der Spitze der Pyramide (Abb. 193).

Die Bindungslängen und -winkel können Tabelle 31 entnommen werden.

Tabelle 31: Bindungslängen und -winkel der Verbindung $\text{Sn}(\text{NCS})_2$ [106].

| Bindungslängen [Å] | | Bindungswinkel [°] | |
|--------------------|-----------|---------------------|-----------|
| Sn(1)-N(1) | 2.284(2) | N(1)-Sn(1)-S(1'') | 73.01(4) |
| Sn(2)-N(2) | 2.198(2) | N(2)-Sn(1)-S(1'') | 85.33(4) |
| | | N(1)-Sn(1)-N(2) | 83.28(6) |
| N(1)-C(1) | 1.161(2) | Sn(1)-N(1)-C(1) | 146.5(2) |
| C(1)-S(1) | 1.642(2) | N(1)-C(1)-S(1) | 177.8(2) |
| S(1)-Sn(1') | 2.8209(5) | | |
| N(2)-C(2) | 1.162(2) | Sn(1)-N(2)-C(2) | 174.5(2) |
| C(2)-S(2) | 1.631(2) | N(2)-C(2)-S(2) | 177.9(2) |
| | | Sn(1)-S(1'')-C(1'') | 104.02(6) |

5.6 Pyridin- / Pyridinium-Derivate

Die Struktur von Pyridin wurde schon mehrmals bestimmt. Für den Vergleich mit den Verbindungen dieser Arbeit wird die Einkristallröntgenstrukturanalyse von *Mootz und Wussow* aus dem Jahr 1981 herangezogen [73], da sie einen guten R-Wert von 4.4 % besitzt und mit 153 K unseren Messbedingungen von 100 K am nächsten kommt.

Pyridin kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ mit 4 Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit (Abb. 194). Dabei befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C_1 gehört.

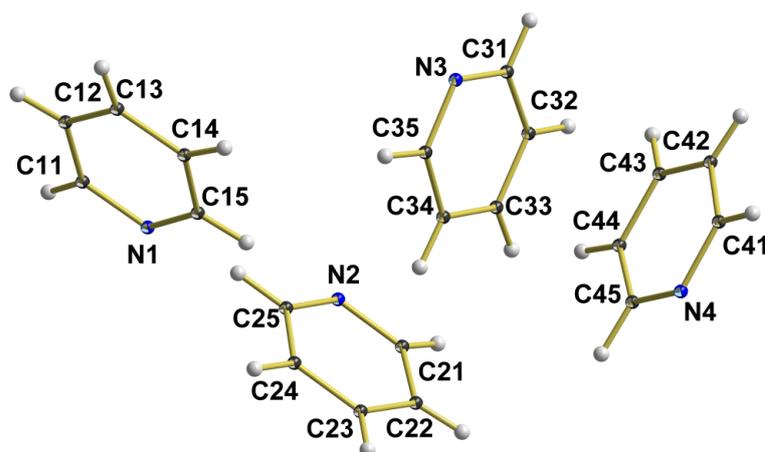


Abb. 194: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von Pyridin [73].

Da alle 4 Moleküle sehr ähnliche Strukturparameter aufweisen, kann man zur Beschreibung des Pyridin-Moleküls die Mittelwerte heranziehen (Abb. 195).

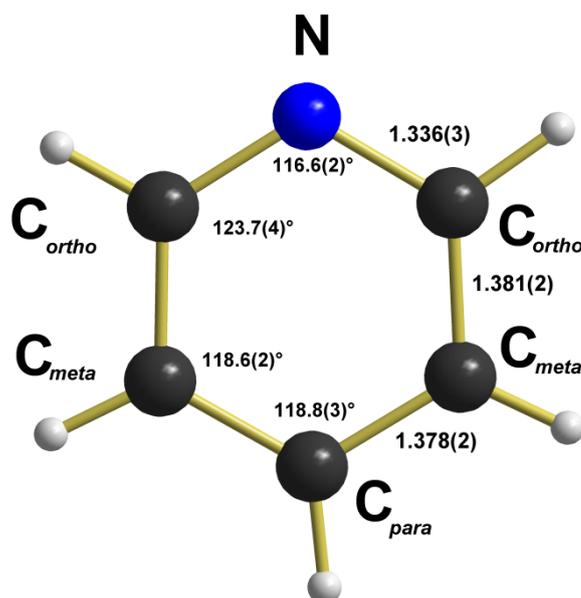


Abb. 195: Kugel-Stab-Modell eines Pyridin-Ringes mit Angabe der gemittelten Bindungslängen [Å] und -winkel.

Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände innerhalb des Pyridin-Ringes betragen im Mittel 1.379(5) Å. Der Kohlenstoff-Stickstoff-Abstand beträgt im Mittel 1.336(3) Å.

Der Winkel am *para*-Kohlenstoffatom beträgt 118.8(3)° und die Winkel an den *meta*-Kohlenstoffatomen besitzen im Mittel einen Wert von 118.6(2)°. Die Winkel an den *ortho*-Kohlenstoffatomen weisen einen Mittelwert von 123.7(4)° auf. Der Winkel am Stickstoffatom beträgt im Mittel 116.6(2)°.

Alle Bindungslängen und Mittelwerte sind Tabelle 32 zu entnehmen.

Tabelle 32: Alle Bindungslängen [Å] und Mittelwerte der ersten Modifikation von Pyridin.

| | Ring 1 | Ring 2 | Ring 3 | Ring 4 | MW _{Gesamt} |
|---|----------|----------|----------|----------|----------------------|
| d (N-C_{ortho}) | 1.337 | 1.338 | 1.338 | 1.337 | |
| | 1.339 | 1.332 | 1.338 | 1.331 | |
| MW | 1.338(1) | 1.335(4) | 1.338(1) | 1.334(4) | 1.336(3) |
| d (C_{ortho}-C_{meta}) | 1.383 | 1.384 | 1.384 | 1.381 | |
| | 1.380 | 1.380 | 1.370 | 1.385 | |
| d (C_{meta}-C_{para}) | 1.365 | 1.384 | 1.377 | 1.378 | |
| | 1.374 | 1.378 | 1.380 | 1.382 | |
| MW | 1.376(8) | 1.382(3) | 1.378(6) | 1.382(3) | 1.379(5) |

Alle Bindungswinkel und Mittelwerte sind Tabelle 33 zu entnehmen.

Tabelle 33: Alle Bindungswinkel [°] und Mittelwerte der ersten Modifikation von Pyridin.

| | Ring 1 | Ring 2 | Ring 3 | Ring 4 | MW _{Gesamt} |
|--|----------|----------|----------|----------|----------------------|
| ∠ (C_{ortho}-N-C_{ortho}) | 116.6 | 116.8 | 116.4 | 116.7 | 116.6(2) |
| ∠ (C_{meta}-C_{ortho}-N) | 123.5 | 123.4 | 123.5 | 123.8 | |
| | 123.2 | 124.0 | 124.4 | 123.7 | |
| MW | 123.4(2) | 123.7(4) | 124.0(6) | 123.8(1) | 123.7(4) |

Fortsetzung Tabelle 33

| | | | | | |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|
| \angle (C_{para} - C_{meta} - C_{ortho}) | 118.7 | 118.7 | 118.5 | 118.6 | |
| | 118.8 | 118.6 | 118.2 | 118.6 | |
| MW | 128.8(1) | 118.7(1) | 118.4(2) | 118.6(1) | 118.6(2) |
| \angle (C_{meta} - C_{para} - C_{meta}) | 119.0 | 118.5 | 119.1 | 118.6 | 118.8(3) |

Als weiteres Pyridin-Derivat fungiert 4-Methylpyridin, MePy. Hier wird die Struktur aus der Röntgenstrukturanalyse von *Ohms et. al.* aus dem Jahr 1998 herangezogen [74], da die Messung mit 120 K unserer Messtemperatur von 100 K nahe kommt und mit 5.7 % einen guten R-Wert aufweist.

MePy kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ mit einer halben Formeleinheit in der Elementarzelle. Die halbe Formeleinheit resultiert daraus, dass durch das Molekül genauer durch das Kohlenstoffatom der Methylgruppe, das *para*-Kohlenstoffatom und das Stickstoffatom eine zweizählige Drehachse verläuft. Dadurch gehört die Verbindung zur Punktgruppe C_2 . Die Bindungslängen und -winkel sind Abb. 196 zu entnehmen.

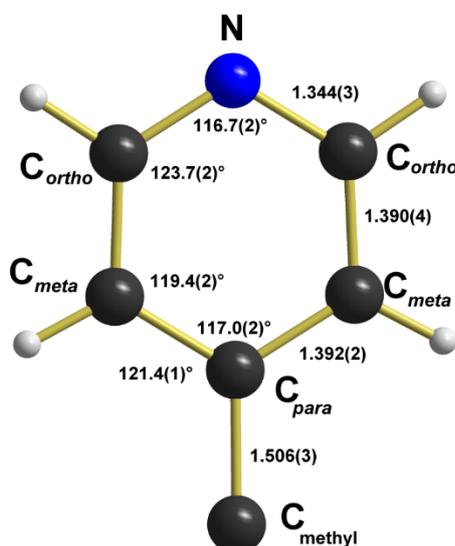


Abb. 196: Kugel-Stab-Modell von 4-Methylpyridin mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel ohne die Wasserstoffatome der Methylgruppe, welche aufgrund der Drehachse fehlgeordnet sind.

Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände innerhalb des Pyridin-Ringes betragen im Mittel 1.391(1) Å und sind somit etwas größer als die, die im Pyridin gemittelt 1.379(5) Å lang sind. Der Kohlenstoff-Stickstoff-Abstand beträgt 1.344(3) Å und ist damit ebenfalls größer als der entsprechend gemittelte Wert im Pyridin von 1.336(3) Å. Der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand zwischen dem *para*-Kohlenstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe beträgt 1.506(3) Å.

Der Winkel am *para*-Kohlenstoffatom beträgt 117.0(2)°. Er ist damit kleiner als der Winkel im Pyridin mit 118.8(3)°, was auf den Ipso-Effekt zurückzuführen ist [27]. Der Winkel am *meta*-Kohlenstoffatom beträgt 119.4(2)° und ist somit größer als der gemittelte Wert von 118.6(2)° im Pyridin. Der Winkel am *ortho*-Kohlenstoffatom entspricht mit 123.7(2)° dem Mittelwert des Winkels im Pyridin. Der Winkel am Stickstoffatom beträgt im Mittel

116.7(2)° und ist somit ebenfalls gleich groß wie der entsprechende Winkel im Pyridin. Der Winkel am *para*-Kohlenstoffatom zur Methylgruppe beträgt 121.4(1)°.

Als Basis für den Strukturvergleich der Pyridinium-Kationen in dieser Arbeit sollen die Messung des Pyridiniumchlorid von *Mootz und Hocken* aus dem Jahr 1989 [31], sowie die Messung des 4-Brompyridiniumchlorids von *Awwadi et. al.* aus dem Jahr 2007 [39] dienen.

Die Messung des Pyridiniumchlorids wurde bei 153 K durchgeführt und ergab einen R-Wert von 6.9 %. Es kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Es befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage, wodurch die Verbindung zur Punktgruppe C_1 gehört.

Das 4-Brompyridiniumchlorid wurde bei 295 K gemessen. Die Messung lieferte einen R-Wert von 4.59 %. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit einer halben Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Dabei liegen das Chlorid-Anion, das *para*-Kohlenstoffatom sowie das Stickstoffatom mit seinem Wasserstoffatom innerhalb einer Spiegelebene. Dadurch gehört die Verbindung zur Punktgruppe C_m .

Die gemittelten Bindungslängen und -winkel des PyH^+ und des $BrPyH^+$ können Abb. 197 entnommen werden. Die großen Schwingungsellipsoide des $BrPyH^+$ resultieren aus der Messtemperatur von 295 K.

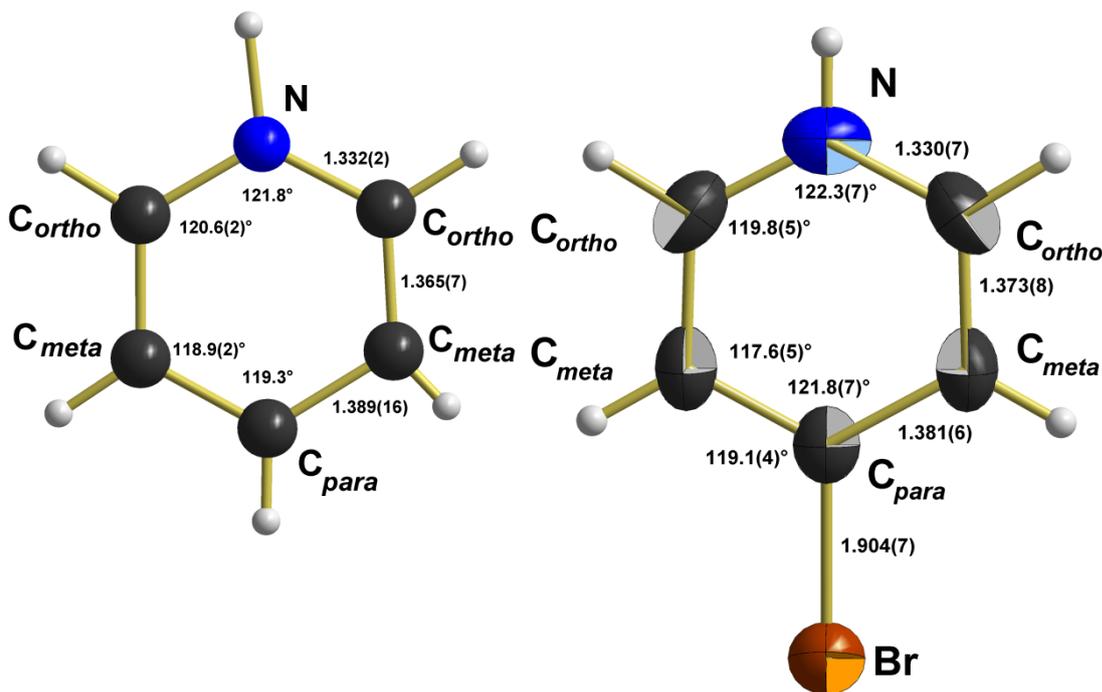


Abb. 197: Kugel-Stab-Modelle der Kationen von Pyridiniumchlorid (links) und 4-Brompyridiniumchlorid (rechts) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel.

Auffällig bei den Bindungslängen innerhalb der Ringe ist die hohe Standardabweichung bei dem Abstand vom *para*-Kohlenstoffatom zum *meta*-Kohlenstoff des PyH^+ , welche aus den zwei Einzelwerten von 1.373 Å und 1.406 Å resultiert. Der gemittelte Wert von 1.389(16) Å ähnelt dann aber dem Wert von 1.381(6) Å innerhalb des $BrPyH^+$. Die Bindungslänge zwischen dem *meta*-Kohlenstoff und dem *ortho*-Kohlenstoff ist mit im Mittel

1.365(7) Å im PyH⁺ etwas kleiner als im BrPyH⁺ mit 1.373(8) Å. Die Werte für den Abstand des *ortho*-Kohlenstoffatoms zum Stickstoffatom entsprechen mit 1.332(2) Å und 1.330(7) Å in beiden Verbindungen einander. Der Abstand zwischen dem Bromatom und dem *para*-Kohlenstoff beträgt 1.904(7) Å.

Bei den Bindungswinkeln fällt auf, dass der Winkel am *para*-Kohlenstoffatom im PyH⁺ mit 119.3° deutlich kleiner ist als der entsprechende Winkel im BrPyH⁺ mit 121.8(7)°. Dafür sind die Winkel an den *meta*- und *ortho*-Kohlenstoffatomen mit 118.9(2)° und 120.6(2)° größer als die Werte von 117.6(5)° und 119.8(5)° im BrPyH⁺. Der Winkel am Stickstoffatom ist mit 122.3(7)° im BrPyH⁺ im Vergleich zu 121.8° im PyH⁺ etwas größer. Der Winkel am *para*-Kohlenstoff zum Bromatom beträgt 119.1(4)°.

Beim Vergleich der protonierten Pyridin-Ringe mit den unprotonierten Ringen gibt es bei den Bindungslängen nur geringfügige Abweichungen voneinander, wohingegen beim Vergleich der Winkel direkt der erhöhte Wert an den Stickstoffatomen der protonierten Ringe auffällt. Dieser liegt bei den protonierten Ringen mit 121.8° und 122.3(7)° deutlich über den idealen 120°, während er in den Pyridin-Ringen mit 116.6(2)° und 116.7(2)° deutlich darunter liegt. Auch bei den Winkeln an den *ortho*-Kohlenstoffatomen gibt es Unterschiede. Diese liegen in den Pyridin-Ringen bei 123.7°, während sie in den protonierten Ringen mit 120.6(2)° und 119.8(5)° deutlich kleiner sind. Die Winkel an den *meta*-Kohlenstoffatomen ähneln sich in allen vier Verbindungen. Die Winkel am *para*-Kohlenstoffatom sind mit 119.3° und 121.8(7)° in den Pyridinium-Verbindungen etwas größer als die in den Pyridin-Verbindungen mit 118.8(3)° und 117.0(2)°.

Alle Bindungslängen und -winkel innerhalb der Pyridin-Ringe sind Tabelle 34 zu entnehmen.

Tabelle 34: Bindungslängen [Å] und -winkel innerhalb der Pyridin-Ringe von Pyridin, 4-Methylpyridin, Pyridiniumchlorid und 4-Brompyridiniumchlorid.

| | Pyridin [73] | 4-Methylpyridin [74] | Pyridiniumchlorid [31] | 4-Brompyridiniumchlorid [39] |
|---|--------------|----------------------|------------------------|------------------------------|
| d (N-C_{ortho}) | 1.336(3) | 1.344(3) | 1.332(2) | 1.330(7) |
| d (C_{ortho}-C_{meta}) | 1.381(2) | 1.390(4) | 1.365(7) | 1.373(8) |
| d (C_{meta}-C_{para}) | 1.378(2) | 1.392(2) | 1.389(16) | 1.381(6) |
| ∠(C_{ortho}-N-C_{ortho}) | 116.6(2)° | 116.7(2)° | 121.8° | 122.3(7)° |
| ∠(N-C_{ortho}-C_{meta}) | 123.7(4)° | 123.7(2)° | 120.6(2)° | 119.8(5)° |
| ∠(C_{ortho}-C_{meta}-C_{para}) | 118.6(2)° | 119.4(2)° | 118.9(2)° | 117.6(5)° |
| ∠(C_{meta}-C_{para}-C_{meta}) | 118.8(3)° | 117.0(2)° | 119.3° | 121.8(7)° |

5.7 Pyridin-N-oxid-Derivate

Als Vergleichswerte für die strukturelle Analyse der Pyridin-N-oxid-Verbindungen innerhalb dieser Arbeit sollen eine neue Messung des Pyridin-N-oxids, PyNO, aus unserer Arbeitsgruppe, die bei 100 K mit einem R-Wert von 2.67 % bestimmt wurde, die Struktur des PyNOs aus dem Jahr 2013 von *Shishkina et. al.* [25], welche bei 173 K mit einem R-Wert von 2.67 % bestimmt wurde, und die Struktur des 4-Methylpyridin-N-oxids, MePyNO, aus dem Jahr 2017 von *Topić et. al.* [26], welche bei 170 K mit einem R-Wert von 5.71 % bestimmt wurde, dienen.

Unsere Messung ergab, dass PyNO tetragonal in der Raumgruppe $P4_32_12$ mit einer halben Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit kristallisiert. Das *para*-Kohlenstoffatom, das Stickstoffatom und das Sauerstoffatom liegen auf einer zweizähligen Drehachse, so dass die Verbindung zur Punktgruppe C_2 gehört.

Nach *Shishkina et. al.* kristallisiert PyNO tetragonal in der Raumgruppe $P4_12_12$ mit einer halben Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Das *para*-Kohlenstoffatom, das Stickstoffatom und das Sauerstoffatom liegen auf einer zweizähligen Drehachse, so dass die Verbindung zur Punktgruppe C_2 gehört.

MePyNO kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $I4_1/amd$ mit einer halben Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Alle Kohlenstoffatome, alle Wasserstoffatome des Ringes, das Stickstoffatom und das Sauerstoffatom liegen in einer Spiegelebene. Zusätzlich zu der ersten Spiegelebene gibt es eine zweite senkrecht zur ersten, in der das Methyl-Kohlenstoffatom, das *para*-Kohlenstoffatom, das Stickstoffatom und das Sauerstoffatom liegen, so dass sich diese Atome auch auf einer zweizähligen Drehachse befinden, dadurch gehört die Verbindung zur Punktgruppe C_{2v} .

Die Bindungslängen und -winkel der beiden Strukturen können Abb. 198 entnommen werden.

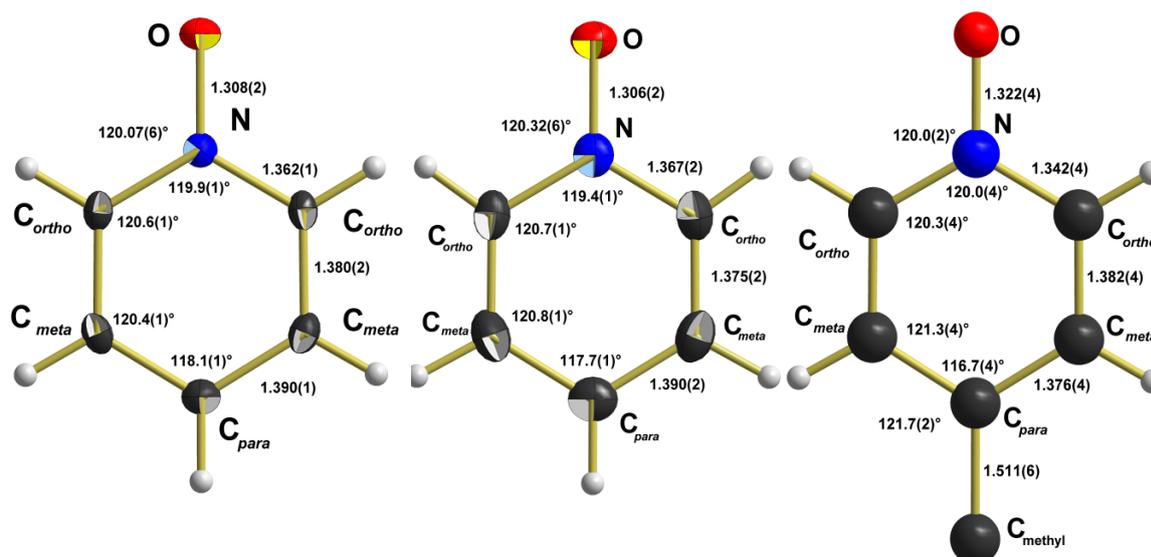


Abb. 198: Kugel-Stab-Modelle von Pyridin-N-oxid aus der Arbeitsgruppenmessung (links), Pyridin-N-oxid nach *Shishkina* (mittig) und 4-Methylpyridin-N-oxid (rechts) mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel sind die Wasserstoffatome der Methylgruppe, welche aufgrund der Symmetrieoperationen fehlgeordnet sind.

Beim Vergleich der drei Verbindungen miteinander fallen keine großen Unterschiede auf. Die Bindung zwischen dem *para*-Kohlenstoffatom und dem *meta*-Kohlenstoffatom ist im PyNO mit 1.390(1) Å bzw. 1.390(2) Å etwas größer als im MePyNO mit 1.376(4) Å. Dafür ist die Bindung zwischen dem *meta*- und dem *ortho*-Kohlenstoffatom im PyNO mit 1.380(2) Å bzw. 1.375(2) Å etwas kleiner als im MePyNO mit 1.382(4) Å. Der Abstand zwischen dem *ortho*-Kohlenstoff und dem Stickstoffatom ist mit 1.362(1) Å bzw. 1.367(2) Å im PyNO etwas größer als der im MePyNO mit 1.342(4) Å. Der Stickstoff-Sauerstoff-Abstand ist wiederum im PyNO mit 1.308(2) Å bzw. 1.306(2) Å kleiner als im MePyNO mit 1.322(4) Å. Alle Werte liegen aber zwischen denen einer Stickstoff-Sauerstoff-Einfachbindung [~ 1.40 Å] und der einer Doppelbindung [~ 1.22 Å] [103]. Das Kohlenstoffatom der Methylgruppe ist im MePyNO 1.511(6) Å von dem *para*-Kohlenstoffatom des Pyridin-Ringes entfernt.

Der Winkel am *para*-Kohlenstoffatom ist im PyNO mit 118.1(1)° bzw. 117.7(1)° etwas größer als im MePyNO mit 116.7(4)°, was auf den Ipso-Effekt zurückzuführen ist [27]. Dieser Unterschied wird dann wieder durch den Winkel am *meta*-Kohlenstoffatom aufgefangen, der im PyNO mit 120.4(1)° bzw. 120.8(1)° etwas kleiner als der im MePyNO mit 121.3(4)° ist. Die Winkel am *ortho*-Kohlenstoffatom sind mit 120.6(1)° bzw. 120.7(1)° und 120.3(4)° nahezu identisch. Gleiches gilt für den Winkel am Stickstoffatom innerhalb des Ringes mit 119.9(1)° bzw. 119.4(1)° im PyNO und 120.0(4)° im MePyNO. Daraus resultiert automatisch, dass die Winkel am Stickstoffatom zum Sauerstoff hin ähnlich sein müssen mit 120.07(6)° bzw. 120.32(6)° und 120.0(2)°. Der Winkel zur Methylgruppe am *para*-Kohlenstoffatom des MePyNO beträgt 121.7(2)°.

5.8 Dimethylsulfoxid

Dimethylsulfoxid wurde bereits häufig strukturell charakterisiert und analysiert. Als Vergleichsstruktur für die Strukturanalysen innerhalb dieser Arbeit soll die Messung von *Reuter* [107] dienen, da sie bei gleichen Messbedingungen wie die Messungen der Arbeit durchgeführt wurde und mit 2.42 % einen guten R-Wert besitzt.

Dimethylsulfoxid kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Da die allgemeine Zähligkeit der Raumgruppe vier beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

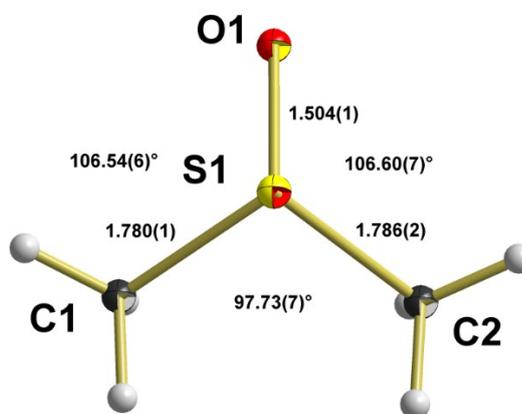


Abb. 199: Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von Dimethylsulfoxid mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel [107].

Das Schwefelatom im Dimethylsulfoxid ist pseudo-tetraedrisch von zwei Methylgruppen, einem Sauerstoffatom und einem freien Elektronenpaar umgeben, dies resultiert in einer trigonalen Pyramide als Realstruktur mit dem Schwefelatom auf der Spitze (Abb. 199).

Der Abstand zwischen dem Schwefelatom und dem Sauerstoffatom beträgt $1.504(1)$ Å. Die Bindungen zwischen dem Schwefelatom und den Methylgruppen weisen eine Länge von $1.780(1)$ Å und $1.786(2)$ Å auf.

Der Winkel am Schwefelatom zwischen den Methylgruppen beträgt $97.73(7)^\circ$. Die Winkel zwischen den Methylgruppen und dem Sauerstoffatom betragen $106.54(6)^\circ$ und $106.60(7)^\circ$.

6 Untersuchungsmethoden

6.1 Röntgenstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle wurden mithilfe des Stereomikroskops Stemi 1000 der Firma Zeiss aus einer Lösung oder einer festen Probe isoliert. Die Kristalle mussten zum Teil von anhaftenden Verunreinigungen oder Verwachsungen mit anderen Kristallen befreit werden und auf eine geeignete Größe zu Recht geschnitten werden. Es kann daher zu Abweichungen der Kristallform und Kristallgröße in der Tabelle der kristallographischen Daten von den natürlich gewachsenen Kristallen kommen. Ein ausgewählter Kristall wurde auf einem 50 µm MicroMesh der Firma MiTeGen Micromount™ durch FOMBLIN Y Perfluorpolyether (LVAC 16/6, Aldrich) befestigt. Nach der Fixierung des Kristalls erfolgte die Platzierung und Zentrierung auf dem Goniometerkopf im Diffraktometer. Anschließend starteten die Untersuchungen mithilfe des Bruker Kappa APEX II Röntgendiffraktometers mit CCD-Detektor, Graphitmonochromator und feinfokussierter MoK_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Strahlung wurde durch eine Röntgenröhre mit einer Molybdänanode bei einer Spannung von 50 kV und 30 mA erzeugt. Während der Messung wurde der Kristall durch ein Kyroflex-Tieftemperatur-System auf 100(2) K gekühlt.

Als Erstes wurden die Parameter für die Elementarzelle durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate („least-Squares“-Methode) ermittelt. Hierfür wurden Schwerpunkte starker bis mittelstarker Reflexe aus einer Serie von 3 x 10 Bildern in jeder der drei unabhängigen Richtungen des reziproken Raums mithilfe der *evaluate*-Funktion der APEX-Software [108] zusammengetragen. Anhand dieser Schwerpunkte erfolgte die Berechnung der Elementarzelle, diese umfasst bis zu 10.000 gut zentrierte, intensive Reflexe des kompletten Datensatzes. Die Intensitätsdaten wurden über ω - und ϕ -Scans in einer Reichweite bis zu $2\theta = 56^\circ$, mit Scanbreiten von 0.5° sowie einer Scangeschwindigkeit von 2 - 20 s/Bild aufgenommen. Die Distanz zwischen dem Kristall und dem Detektor betrug 40 mm. Das Verfahren dient dazu, die Daten optimal zusammenzutragen. Es erfolgte durch die *collect*-Funktion der APEX-Software und sorgte so für eine durchschnittliche, mindestens zehnfache Datenredundanz in etwa 24 Stunden. Informationen über die Kristallmosaizität sowie dessen Streuverhalten bei höheren θ -Werten wurden anhand der Prescans, die für die Bestimmung der Elementarzelle aufgenommen wurden, abgeleitet.

Mithilfe des Bruker-SAINT Softwarepakets [108] durch den narrow-frame-Algorithmus wurden integrierte Intensitäten erhalten und die räumliche Korrektur von Bildern, das Abziehen des Hintergrundrauschens, die Lorents- und Polarisationskorrekturen, die Profilanpassungen und die Fehleranalyse durchgeführt.

Halbempirische Korrekturen der Absorption wurden anhand von äquivalenten Reflexen durch das Programm SADABS [108] vorgenommen.

Tabellen zu den Details über die Werte der Parameter der Datenerfassung der individuellen Kristalle liegen in den jeweiligen Strukturberichten der Verbindungen vor. Die dort angegebenen R_{int} - und R_σ -Werte wurden durch folgende Gleichungen ermittelt:

$$R_{int} = \frac{\sum |F_0^2 - F_0^2(\text{mean})|}{\sum [F_0^2]} \quad \text{und} \quad (29)$$

$$R_\sigma = \frac{\sum [\sigma(F_0^2)]}{\sum [F_0^2]} \quad (30)$$

Die Raumgruppen [109] wurden anhand von systematischen Auslöschungsbedingungen und E-Wert-Statistiken, welche durch die *examine data*-Funktion der APEX-Software erstellt wurden, bestimmt. Mithilfe der Direkten Methode oder der Patterson-Methode sowie der anschließenden Differenz-Fouriersynthese durch das Programm SHELXS [110] erfolgte die Strukturlösung. Durch das SHELXL-Programm [110] wurde die Struktur über die Matrix aller Daten mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate über F^2 verfeinert.

Die atomaren Streufaktoren wurden aus den „International Tables for Crystallography“ [109] entnommen. Die endgültige Festlegung der Indizes lautet:

$$R_1 = \sum \frac{||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad \text{und} \quad (31)$$

$$wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (32)$$

Die angewandte Wichtungsfunktion w lässt sich mithilfe der folgenden Gleichung errechnen:

$$w = \frac{1}{[\sigma^2(F_0^2) + (pP)^2 + qP]} \quad \text{mit } P = \frac{[F_0^2 + 2F_c^2]}{3} \quad (33)$$

Der Gütefaktor (Goodness-of-fit) wird folgendermaßen berechnet:

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)}} \quad (34)$$

n steht hierbei für die Zahl der Reflexe und p stellt die Zahl der verfeinerten Parameter dar. Alle Atome bis auf die Wasserstoffatome wurden durch anisotrope Auslenkungsfaktoren verfeinert. Bei den Wasserstoffatomen erfolgte dieses durch die üblichen isotropen Auslenkungsfaktoren von Wasserstoffatomen chemisch verwandter Gruppen. Die Wasserstoffatome in organischen Gruppen wurden, obwohl sie durch die Differenz-Fouriersynthese lokalisiert werden konnten, verfeinert und auf eine optimale geometrische Position versetzt, die auf dem entsprechenden Kohlenstoffatom „reiten“. Folgende C-H-Bindungslängen wurden angewandt: 0.98 Å (-CH₃), 0.99 Å (-CH₂-), 1.00 Å (-CH=) sowie 0.95 Å (CH_{arom}). An Sauerstoff gebundene Wasserstoffatome wurden in Bezug auf die üblichen O-H-Bindungslängen von 0.96 Å verfeinert, bevor eine Fixierung und das

Reiten auf dem entsprechenden Kohlenstoffatom zugelassen wurden. Die Bindungswinkel der Wassermoleküle wurden außerdem auf 104.95° festgelegt.

Die Zeichnungen der Strukturen wurden durch die Programme Diamond Version 3.2 g [111] und Mercury Version 2020.2.0 [112] erstellt und teilweise mit dem Programm POV-Ray [113] verfeinert. Die Ergebnisse werden als Kugel-Stab-Modelle meist mit Bezeichnung der Atome, mit Ausnahme der Wasserstoffatome, dargestellt. Die Wasserstoffatome sind als kleine Kugeln mit willkürlichem Radius, alle anderen Atome als thermische Schwingungsellipsoide, die 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des entsprechenden Atoms widerspiegeln, abgebildet. Für die Abbildungen gilt der in Tabelle 35 aufgeführte Farbcode.

Tabelle 35: Farbcode für Kugel-Stab-Modelle.

| Atomsorte | Primär Farbe | Sekundär Farbe | Zusatz |
|--------------------|--------------|----------------|------------------------------|
| Kohlenstoff | Gray -80% | Gray -25% | Innerlines: Black 0.2 |
| Sauerstoff | Red | Yellow | Innerlines: Black 0.2 |
| Schwefel | Yellow | Red | Innerlines: Black 0.2 |
| Stickstoff | Blue | Pale Blue | Innerlines: Black 0.2 |
| Zinn | Plum | Lavender | Innerlines: Black 0.2 |
| Chlor | Bright Green | Light Green | Innerlines: Black 0.2 |
| Brom | Brown | Light Orange | Innerlines: Black 0.2 |
| Iod | Pink | Violet | Innerlines: Black 0.2 |
| Wasserstoff | Gray -25% | | Solid/Empty/Boundary ellipse |

6.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden in dieser Arbeit mit einem VERTEX 70 FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker Optik GmbH aufgenommen. Dazu wurden die homogenisierten Proben auf einen ATR (Attenuated Total Reflectance = Abgeschwächte Totalreflexion)-Kristall aufgetragen und im mittleren Infrarotbereich bei Wellenzahlen von 4000 cm^{-1} - 450 cm^{-1} gemessen. Die Auswertung der Messungen erfolgte durch die Software OPUS 7.2 der Fa. Bruker Optik GmbH.

6.3 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren wurden durch das Gerät VERTEX 70 FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker Optik GmbH und ein an ihm angeschlossenes RAM II FT-Raman-Modul derselben Firma aufgenommen. Dazu wurden die zu untersuchenden, homogenen Substanzen in einen Probenhalter des Geräts eingespannt und zentriert. Ein Laser mit bis zu 500 mW und einer monochromatischen Strahlung der Wellenzahl 9396.7 cm^{-1} regte die Probe an. Die Streuung der Probe detektierte eine Germaniumdiode. Der Detektor musste während der Messungen durch flüssigen Stickstoff gekühlt werden. Die Auswertungen erfolgten mithilfe der Software OPUS 7.2 der Fa. Bruker Optik GmbH.

6.4 NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurde in dieser Arbeit das NMR-Spektrometer BRUKER AVANCE DPX 250 MHz verwendet. Es besteht aus einem Magneten, einem Hochfrequenzsender und einem Hochfrequenzempfänger. Die Signalauswertung erfolgt über Resonanzfrequenzen. Die zu untersuchende Probe kann ein Feststoff oder eine Flüssigkeit sein. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden alle Proben im Lösungsmittel CDCl_3 gelöst.

6.5 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen innerhalb dieser Arbeit wurden mit dem Vario MICRO Cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Dazu werden drei Proben der zur Untersuchung gegebenen Substanz für die Analysen zu jeweils ca. 2.5 mg in ein Zinnschiffchen gegeben. Das Abwiegen erfolgt mit einer MX5 Mikrowaage der Firma Mettler-Toledo GmbH. Die Proben werden 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. Dies geschieht, 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.

7 Experimentelle Präparation

Hier eine kurze Übersicht über die nachfolgenden experimentellen Präparationen:

- 1.1 Me_3SnPy
- 1.2 Me_3SnPyNO

- 2.1b $[\text{PyH}][\text{SnBr}_3]$
- 2.2a $[\text{BrPyH}][\text{SnCl}_3]$
- 2.3b $[\text{Me}_3\text{SnPyH}][\text{SnBr}_3]$

- 3.1a $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$
- 3.1b $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$
- 3.1c $\text{Me}_3\text{SnI} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$
- 3.1d $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NCS}) \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$
- 3.2a $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$
- 3.2b $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$

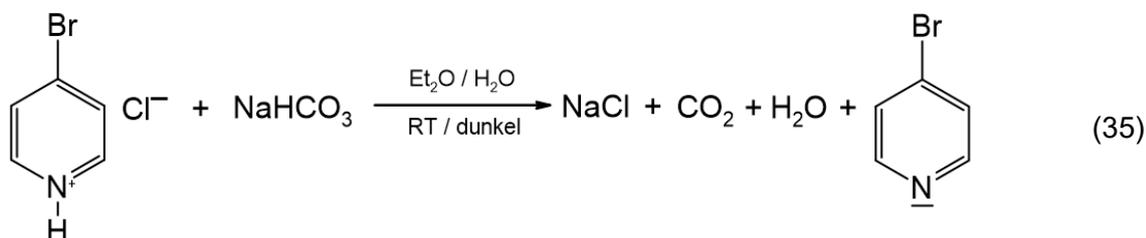
- 4.1a $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPyNO}$
- 4.1b $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPyNO}$
- 4.2as $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO} \text{ \& } \text{CHCl}_3$

- 5.1a $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Py}$
- 5.2a $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{MePy}$
- 5.2b $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{MePy}$
- 5.2gk $2 [\text{SnCl}_2 \cdot \text{DMSO}, \text{MePy}] \text{ \& } \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{MePy}$
- 5.3a $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$

- 6.1a1 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{PyNO}$
- 6.1b $\text{SnBr}_2 \cdot \text{PyNO}$
- 6.1a2 $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{PyNO}$
- 6.2a1 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{MePyNO}$
- 6.2a2 $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$
- 6.2b $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$
- 6.2d $\text{Sn}(\text{NCS})_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$
- 6.3as $\text{SnCl}_2 \cdot \text{BrPyNO} \text{ \& } 1,4\text{-Dioxan}$
- 6.3bs $\text{SnBr}_2 \cdot \text{BrPyNO} \text{ \& } 1,4\text{-Dioxan}$
- 6.3b $\text{SnBr}_2 \cdot \text{BrPyNO}$
- 6.3c $\text{SnI}_2 \cdot \text{BrPyNO}$
- 6.4b $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO}$

1.1 Me₃SnPy

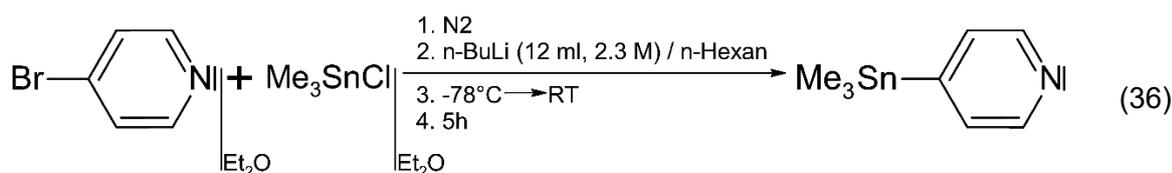
Im ersten Schritt erfolgt die Synthese von 4-Brompyridin ausgehend vom 4-Brompyridinhydrochlorid mit Natriumhydrogencarbonat.



| | | |
|--|--------------------|-----------------------------------|
| [C ₅ H ₄ BrNH][Cl] | NaHCO ₃ | C ₅ H ₄ BrN |
| 194.46 g/mol | 84.01 g/mol | 158.0 g/mol |
| 5.48 g | | 4.45 g (100% d.Th.) |
| 28.2 mmol | | 28.2 mmol |

Zu 5.48 g (28 mmol) 4-Brompyridinhydrochlorid, [BrPyH]Cl, (TCl) in ca. 90 ml Diethylether, Et₂O, (Merck) werden bei Raumtemperatur 70 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung, NaHCO₃, (Sigma-Aldrich) in H₂O gegeben. Danach wird die Lösung für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird mittels Rotationsverdampfer entfernt. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird in wasserfreiem Diethylether aufgenommen. Die Ausbeute der Synthese beträgt mit 4.07 g ca. 91% der Theorie.

Die Synthese zu 4-Trimethylstannylpyridin wird nach *Wolf und Ghebremairam* durchgeführt [21].



| | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| C ₅ H ₄ BrN | C ₃ H ₉ ClSn | C ₈ H ₁₃ NSn |
| 158.0 g/mol | 199.27 g/mol | 241.91 g/mol |
| 4.07 g | 5.14 g | 6.24 g (100% d.Th.) |
| 25.8 mmol | 25.8 mmol | 25.8 mmol |
| In 50 ml Et ₂ O | In 25 ml Et ₂ O | |

Zu 4.07 g 4-Brompyridin, BrPy, (TCl) in 50 ml Diethylether, Et₂O, (Merck) werden bei -78°C unter Schutzgas (Stickstoff, N₂) 12 ml einer 2.3 molaren *n*-Butyllithiumlösung, *n*-Buli, in Hexan (Sigma-Aldrich) gegeben. Danach werden 5.14 g Trimethylzinn(IV)-chlorid, Me₃SnCl, (TCl), gelöst in 25 ml Diethylether, Et₂O, hinzugegeben und die Lö-

sung wird danach gerührt. Dabei wird sie auf Raumtemperatur erhöht. Nach ca. 1h Rühren bei Raumtemperatur werden ca. 30 ml einer gesättigten, wässrigen Ammoniumchlorid Lösung hinzugegeben. Die organische Phase wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird mittels Rotationsverdampfer entfernt. Als Nebenprodukt tritt ein Komplex aus 4 Trimethylstannylpyridin mit Trimethylzinnchlorid (3.1a) auf. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird unter reduziertem Druck destilliert (41°C, 0.11 mbar).

Elementaranalyse (gef./ber.) [%]: C (40.01 / 39.72), H (5.19 / 5.42), N (5.71 / 5.79)

Ausbeute: 3.97 g (63.6 % d.Th.)

Spektroskopische Analyse

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 215, 235, 461, 512, 528, 712, 766, 991, 1096, 1191, 1221, 1314, 1399, 1526, 1572, 2984, 3047 (Abb. 224)

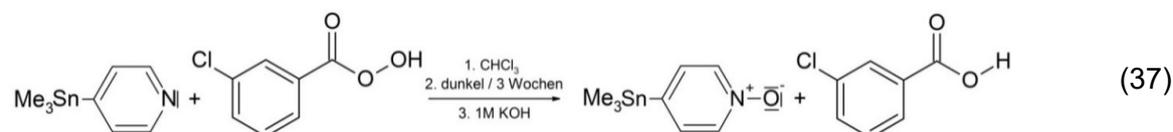
Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 85, 150, 218, 238, 514, 533, 658, 667, 991, 1067, 1097, 1199, 1222, 1402, 1484, 1528, 1573, 2916, 2955, 2985, 3032, 3052 (Abb. 243)

^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 : C_{Me} -9.777 ppm, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 343.25 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 359.10 \text{ Hz}$, $\gamma = 1.046$
 C_4 153.010 ppm, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 384.96 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 402.88 \text{ Hz}$, $\gamma = 1.047$
 C_3 131.160 ppm, $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 27.24 \text{ Hz}$
 C_2 148.450 ppm, $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 33.97 \text{ Hz}$ (Abb. 262)

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 : H_{Me} 0.323 ppm, $^1\text{J}(^1\text{H}-^{13}\text{C}) 129.57 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 53.78 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 55.78 \text{ Hz}$, $\gamma = 1.047$
 H_3 7.374 ppm, $^3\text{J}(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 38.90 \text{ Hz}$
 H_2 8.488 ppm, $^4\text{J}(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 14.01 \text{ Hz}$ (Abb. 263)

1.2 Me_3SnPyNO

Die Synthese von 1.2 wird nach *Phillips und Herber* durchgeführt [20].



| | | |
|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NSn}$ | $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_3$ | $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NOSn}$ |
| 241.91 g/mol | 172.57 g/mol | 257.90 g/mol |
| 1.95 g | 1.81 g (77%) | 2.09 g (100% d.Th.) |
| 8.1 mmol | 8.1 mmol | 8.1 mmol |

1.95 g von Trimethylstannylpyridin, Me_3SnPy , werden mit 1.81 g (77%) *meta*-Chlorperbenzoesäure in 50 ml Chloroform, CHCl_3 , gegeben und für 3 Wochen unter

Lichtausschluss stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wird mit einer stöchiometrischen Menge 1 M Kaliumhydroxidlösung versetzt. Die organische Phase wird separiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird mittels Rotationsverdampfer entfernt. Die entstehenden Kristalle konnten als 4-Trimethylstannylpyridin-N-oxid, Me_3SnPyNO , 1.2, identifiziert werden können.

Elementaranalyse (gef./ber.) [%]: C (37.72 / 37.26), H (4.96 / 5.08), N (4.97 / 5.43)

Ausbeute: 1.29 g (61.7 % d.Th.)

Spektroskopische Analyse

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 166, 219, 310, 472, 511, 523, 540, 605, 652, 696, 764, 832, 950, 1030, 1083, 1182, 1246, 1304, 1342, 1416, 1459, 1477, 1587, 1635, 2908, 2978, 3076 (Abb. 225)

Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 77, 94, 152, 225, 515, 528, 541, 656, 838, 1036, 1091, 1188, 1312, 1587, 2400, 2911, 2980, 3061, 3104 (Abb. 244)

^{13}C -NMR-Spektrum: C_{Me} -9.347 ppm, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 350.42$ Hz,

$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 366.72$ Hz, $\gamma = 1.047$

Ein weiterer C_{Me} -Peak vermutlich Komplex 4.1a

C_{Me} -1.360 ppm, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 463.08$ Hz,

$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 484.66$ Hz, $\gamma = 1.047$

Die Peaks im Bereich der aromatischen Kohlenstoffatome sind aufgrund der Verunreinigung nicht weiter ausgewertet (Abb. 264)

^1H -NMR-Spektrum: H_{Me} 0.351 ppm, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 54.53$ Hz, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 56.53$ Hz, $\gamma = 1.037$

Weitere Peaks aufgrund der Verunreinigung nicht ausgewertet (Abb. 265)

2.1b [PyH][SnBr₃]

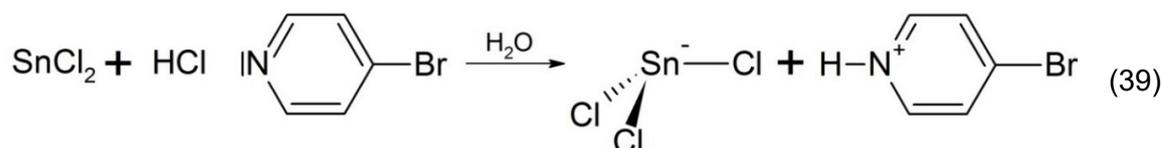


Zu Pyridin, Py, (Alfa Aesar) wird unter Kühlung mittels eines Eisbades konzentrierte Bromwasserstoffsäure, HBr, ~48 %, getropft. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wird das Lösungsmittel abrotiert. Es entstehen farblose, transparente Kristalle. Von diesen wird eine geringe Menge auf eine Petrischale gegeben. Dazu wird eine Spatelspitze Zinn(II)-bromid, SnBr_2 , (Alfa Aesar) gegeben und alles mit zwei Tropfen Wasser, H_2O , überschichtet. Es kommt sofort zur Bildung von Kristallen, welche als Pyridiniumtribromidostannat(II), $[\text{PyH}][\text{SnBr}_3]$, 2.1b, identifiziert werden können.

Bei dem Versuch 2.1b, im präparativen Maßstab herzustellen, entsteht $[\text{PyH}]_2[\text{SnBr}_6]$ [38]. Aus diesem Grund gibt es keine Elementaranalyse, sowie keinerlei Spektren für 2.1b.

2.2a $[\text{BrPyH}][\text{SnCl}_3]$

Synthese



189.61 g/mol 194.46 g/mol 384.07 g/mol

0.146 g 0.150 g 0.296 g

0.77 mmol 0.77 mmol 0.77 mmol

0.146 g (0.77 mmol) von Zinn(II)-chlorid, SnCl_2 , (Sigma-Aldrich) werden mit 0.150 g (0.77 mmol) 4-Brompyridinhydrochlorid, $[\text{BrPyH}]\text{Cl}(\text{TCl})$ in ca. 10 ml Wasser, H_2O , gelöst. Danach wird die Lösung filtriert. Nach langsamem Abdampfen des Wassers bilden sich Kristalle in Form farbloser Blöcke, welche als 4-Brompyridiniumtrichloridostannat(II), $[\text{BrPyH}][\text{SnCl}_3]$, 2.2a, identifiziert werden können.

Elementaranalyse (gef./ber.) [%]: C (14.54 / 16.18), H (1.592 / 1.63), N (3.24 / 3.77)

Ausbeute: 0.256 g (86.4 % d.Th.)

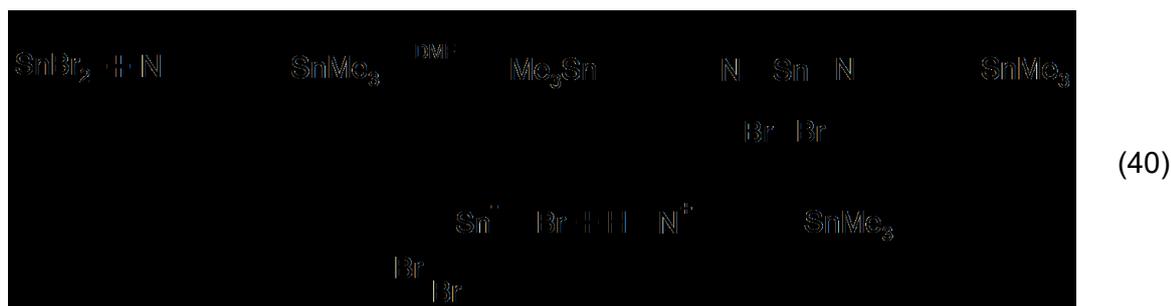
Spektroskopische Analyse

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 172, 200, 264, 319, 470, 641, 685, 742, 849, 879, 977, 1057, 1088, 1196, 1243, 1301, 1350, 1476, 1508, 1602, 1728, 1946, 2941, 3073, 3144, 3228 (Abb. 226)

Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 79, 123, 247, 320, 642, 691, 1011, 1091, 1215, 1247, 1372, 1487, 1614, 2006, 2122, 2204, 2246, 2269, 3085 (Abb. 245)

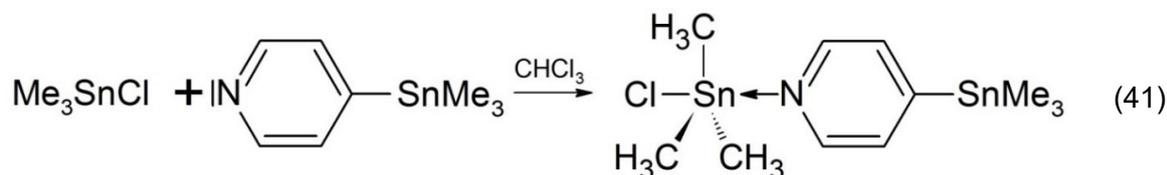
^{13}C -NMR-Spektrum in D_2O : C_4 145.194 ppm
 C_3 131.394 ppm
 C_2 141.548 ppm (Abb. 266)

^1H -NMR-Spektrum in D_2O : H_N 4.719 ppm
 H_3 8.323 ppm, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}-\text{}^1\text{H}) = 6.75 \text{ Hz}$
 H_2 8.647 ppm, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}-\text{}^1\text{H}) = 6.75 \text{ Hz}$ (Abb. 267)

2.3b [Me₃SnPyH][SnBr₃]

Auf einer Petrischale wird eine kleine Spatelspitze Zinn(II)-bromid, SnBr₂, (Alfar Aesar) mit einem Tropfen 1.1 und einem Tropfen Dimethylformamid, DMF, (Sigma-Aldrich) überschichtet, um den Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplex mit der Zusammensetzung SnBr₂ · 2 Me₃SnPy zu erhalten. Nach ca. zwei Stunden bilden sich vereinzelt Kristalle. Diese können als 4-(Trimethylstannyl)pyridinium-tribromidostannat(II) [Me₃SnPyH][SnBr₃], 2.3b, charakterisiert werden.

Da davon auszugehen ist, dass dieser Ansatz nicht rein ist, wird auf eine Elementaranalyse und auf die spektrochemischen Untersuchungen dieser Probe verzichtet. Weitere Versuch 2.3b, im präparativen Maßstab herzustellen, waren nicht erfolgreich.

3.1a Me₃SnCl · Me₃SnPy**Synthese**

199.27 g/mol

241.91 g/mol

441.18 g/mol

0.026 g

0.032 g

0.058 g (100% d. Th.)

0.13 mmol

0.13 mmol

0.13 mmol

0.026 g (0.13 mmol) von Trimethylzinn(IV)-chlorid, Me₃SnCl, (TCl) werden mit 0.032 g (0.13 mmol) 1.1 in ca. 10 ml Chloroform, CHCl₃, (Fluka Analytical) gelöst. Die Lösung wird filtriert. Nach langsamem Abdampfen des Chloroforms bilden sich Kristalle in Form farbloser Blöcke, welche als Chloridotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(IV), Me₃SnCl · Me₃SnPy, 3.1a, identifiziert werden können.

Elementaranalyse (gef./ber.) [%]: C (30.20 / 29.88), H (5.12 / 5.24), N (2.98 / 3.17)

Ausbeute: 0.049 g (84.5 % d.Th.)

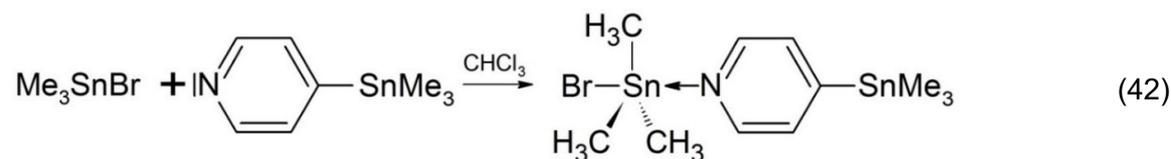
Spektroskopische Analyse

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 166, 170, 174, 177, 188, 202, 234, 256, 327, 473, 513, 532, 546, 582, 674, 720, 766, 966, 1008, 1062, 1097, 1191, 1223, 1313, 1366, 1404, 1469, 1587, 1605, 1703, 2914, 2983 (Abb. 227)

Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 85, 114, 146, 233, 257, 515, 534, 548, 666, 675, 1009, 1061, 1097, 1194, 1222, 1314, 1527, 1588, 2916, 2989, 3038, 3059 (Abb. 246)

^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 : C_{Me} (Me_3SnPy) -9.677 ppm, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 344.83$ Hz, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 360.87$ Hz, $\gamma = 1.047$
 C_{Me} (Me_3SnCl) -0.557 ppm, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 375.40$ Hz, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 392.76$ Hz, $\gamma = 1.046$
 C_4 155.291 ppm
 C_3 131.590 ppm, $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 27.43$ Hz
 C_2 147.102 ppm, $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 33.53$ Hz (Abb. 268)

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 : H_{Me} (Me_3SnPy) 0.380 ppm, $^1\text{J}(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 129.57$ Hz, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 54.03$ Hz, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 56.28$ Hz, $\gamma = 1.042$
 H_{Me} (Me_3SnCl) 0.710 ppm, $^1\text{J}(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 131.82$ Hz, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 56.53$ Hz, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 59.03$ Hz, $\gamma = 1.044$
 H_3 7.491 ppm, $^3\text{J}(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 40.15$ Hz
 H_2 8.501 ppm (Abb. 269)

3.1b $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$ **Synthese**

243.70 g/mol

241.91 g/mol

485.61 g/mol

0.030 g

0.030 g

0.060 g (100% d. Th.)

0.12 mmol

0.12 mmol

0.12 mmol

0.030 g (0.12 mmol) von Trimethylzinn(IV)-bromid, Me_3SnBr , (Alfa Aesar) werden mit 0.030 g (0.12 mmol) 1.1 in ca. 10 ml Chloroform, CHCl_3 , (Fluka Analytical) gelöst. Die Lösung wird filtriert. Nach langsamem Abdampfen des Chloroforms bilden sich Kristalle in Form farbloser Blöcke, welche als Bromidotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin)- κN]-zinn(IV), $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$, 3.1b, identifiziert werden können.

Elementaranalyse (gef./ber.) [%]: C (28.13 / 27.15), H (4.81 / 4.77), N (2.87 / 2.88)

Ausbeute: 0.051 g (85.0 % d.Th.)

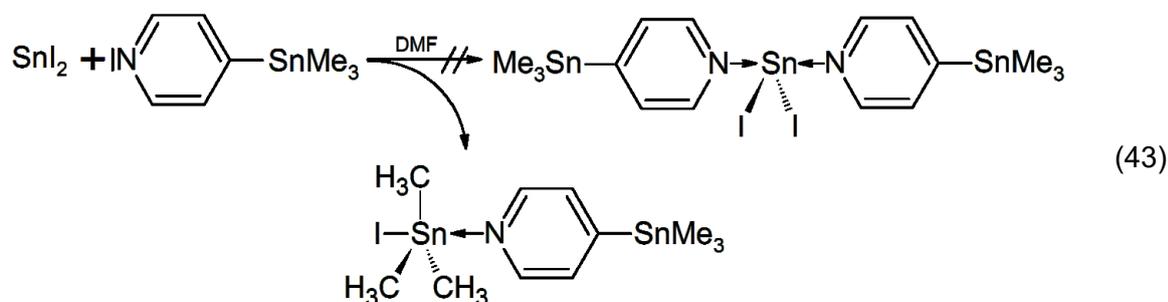
Spektroskopische Analyse

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 163, 171, 178, 195, 208, 225, 230, 252, 258, 471, 513, 533, 548, 673, 715, 768, 1010, 1095, 1193, 1225, 1407, 1587, 2914, 2985 (Abb. 228)

Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 84, 111, 134, 159, 229, 258, 514, 534, 549, 667, 675, 1011, 1062, 1098, 1192, 1200, 1225, 1409, 1528, 1590, 2917, 2990, 3042, 3057 (Abb. 247)

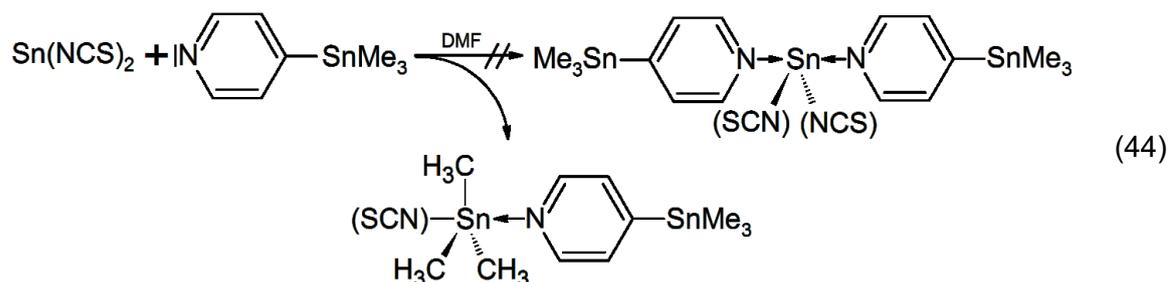
^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 : C_{Me} (Me_3SnPy) -9.678 ppm, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 344.83 \text{ Hz}$,
 $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 360.80 \text{ Hz}$, $\gamma = 1.046$
 C_{Me} (Me_3SnBr) 0.602 ppm, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 396.34 \text{ Hz}$,
 $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 414.71 \text{ Hz}$, $\gamma = 1.046$
 C_4 154.851 ppm, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 372.06 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 389.11 \text{ Hz}$
 C_3 131.638 ppm, $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 27.30 \text{ Hz}$
 C_2 147.386 ppm, $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 33.72 \text{ Hz}$ (Abb. 270)

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 : H_{Me} (Me_3SnPy) 0.362 ppm, $^1\text{J}(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 129.82 \text{ Hz}$,
 $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 54.03 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 56.28 \text{ Hz}$, $\gamma = 1.042$
 H_{Me} (Me_3SnBr) 0.820 ppm, $^1\text{J}(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 131.82 \text{ Hz}$,
 $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 58.28 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 60.78 \text{ Hz}$, $\gamma = 1.043$
 H_3 7.491 ppm, $^3\text{J}(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 40.27 \text{ Hz}$
 H_2 8.442 ppm, $^1\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.50 \text{ Hz}$ (Abb. 271)

3.1c $\text{Me}_3\text{SnI} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$


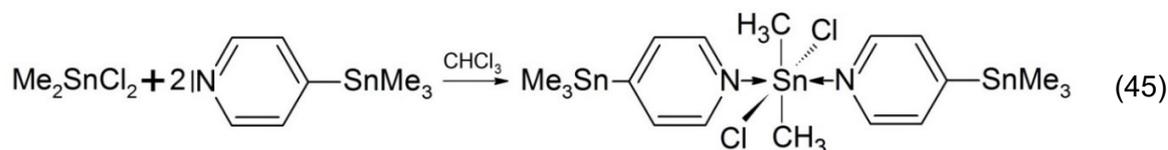
Auf einer Petrischale wird eine kleine Spatelspitze Zinn(II)-iodid, SnI_2 , mit einem Tropfen 1.1 und einem Tropfen Dimethylformamid, DMF, (Sigma-Aldrich) überschichtet, um den Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplex mit der Zusammensetzung $\text{SnI}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$ zu erhalten. Zunächst bildet sich eine dunkelblau bzw. violett gefärbte, zähflüssige Masse, aus der nach ca. 24 Stunden vereinzelt Kristalle wachsen, welche mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse als Iodidotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin)- κN]-zinn(IV), $\text{Me}_3\text{SnI} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$, 3.1c, identifiziert werden können.

Da davon auszugehen ist, dass dieser Ansatz nicht rein ist, wird auf eine Elementaranalyse und auf die spektrochemischen Untersuchungen dieser Probe verzichtet. Versuche 3.1c im präparativen Maßstab herzustellen wurden nicht unternommen.

3.1d **Me₃Sn(NCS) · Me₃SnPy**

Auf einer Petrischale wird eine kleine Spatelspitze Zinn(II)-thiocyanat, Sn(NCS)_2 , mit einem Tropfen 1.1 und einem Tropfen Dimethylformamid, DMF, (Sigma-Aldrich) überschichtet, um den Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplex mit der Zusammensetzung $\text{Sn(NCS)}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$ zu erhalten. Zunächst bildet sich eine dunkelblau gefärbte, zähflüssige Masse, aus der nach ca. 24 Stunden vereinzelt Kristalle wachsen, welche mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse als Thiocyanatotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(IV) $\text{Me}_3\text{Sn(NCS)} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$, 3.1d identifiziert werden können.

Da davon auszugehen ist, dass dieser Ansatz nicht rein ist, wird auf eine Elementaranalyse und auf die spektrochemischen Untersuchungen dieser Probe verzichtet. Versuche 3.1d im präparativen Maßstab herzustellen wurden nicht unternommen.

3.2a **Me₂SnCl₂ · 2 Me₃SnPy****Synthese**

219.66 g/mol 241.91 g/mol 703.48 g/mol

0.040 g 0.088 g 0.128 g

0.18 mmol 0.36 mmol 0.18 mmol

0.040 g (0.18 mmol) von Dimethylzinn(IV)-chlorid; Me_2SnCl_2 , (Fluka AG) werden mit 0.088 g (0.363 mmol) 1.1 in ca. 10 ml Chloroform, CHCl_3 , (Fluka Analytical) gelöst. Die Lösung wird filtriert. Nach langsamem Abdampfen des Chloroforms bilden sich Kristalle in Form transparenter, farbloser Nadeln, welche als Dichloridodimethyl-bis-[4-(trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(IV), $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$, 3.2a, identifiziert werden können.

Elementaranalyse (gef./ber.) [%]: C (30.25 / 30.64), H (4.513 / 4.86), N (3.72 / 3.97)

Ausbeute: 0.112 g (87.5 % d.Th.)

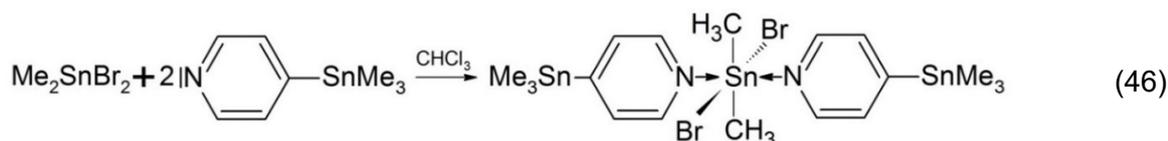
Spektroskopische Analyse

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 171, 174, 180, 194, 224, 230, 238, 251, 267, 469, 512, 529, 538, 569, 678, 710, 764, 960, 1014, 1100, 1190, 1226, 1323, 1414, 1490, 1592, 1636, 2913, 2978 (Abb. 229)

Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 86, 153, 224, 273, 505, 515, 529, 537, 665, 682, 1018, 1064, 1103, 1194, 1218, 1231, 1324, 1491, 1528, 1596, 2915, 2985, 3044, 3062 (Abb. 248)

^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 : C_{Me} (Me_3SnPy) -9.545 ppm, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 347.15$ Hz,
 $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 363.38$ Hz, $\gamma = 1.047$
 C_{Me} (Me_2SnCl_2) 18.713 ppm
 C_4 158.787 ppm
 C_3 132.315 ppm, $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 27.61$ Hz
 C_2 145.532 ppm (Abb. 272)

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 : H_{Me} (Me_3SnPy) 0.398 ppm, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 54.53$ Hz,
 $^2\text{J}(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 56.53$ Hz, $\gamma = 1.037$
 H_{Me} (Me_2SnCl_2) 1.336 ppm, $^1\text{J}(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 129.82$ Hz,
 $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 90.30$ Hz, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 94.30$ Hz, $\gamma = 1.044$
 H_2 8.767 ppm
 H_3 7.633 ppm, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 38.02$ Hz,
 $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4.75$ Hz (Abb. 273)

3.2b $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$
Synthese


| | | |
|--------------|--------------|-----------------------|
| 308.59 g/mol | 241.91 g/mol | 792.41 g/mol |
| 0.035 g | 0.055 g | 0.090 g (100% d. Th.) |
| 0.11 mmol | 0.23 mmol | 0.11 mmol |

0.035 g (0.11 mmol) von Dimethylzinn(IV)-bromid, Me_2SnBr_2 , werden mit 0.055 g (0.23 mmol) 1.1 in ca. 10 ml Chloroform, CHCl_3 , (Fluka Analytical) gelöst. Die Lösung wird filtriert. Nach langsamem Abdampfen des Chloroforms bilden sich Kristalle in Form transparenter, farbloser Nadeln, welche als Dibromidodimethyl-bis-[4-(trimethylstannylpyridin)- κN]-zinn(IV), $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$, 3.2b, identifiziert werden können.

Elementaranalyse (gef./ber.) [%]: C (27.53 / 27.21), H (4.03 / 4.31), N (3.31 / 3.53)

Ausbeute: 0.078 g (86.7 % d.Th.)

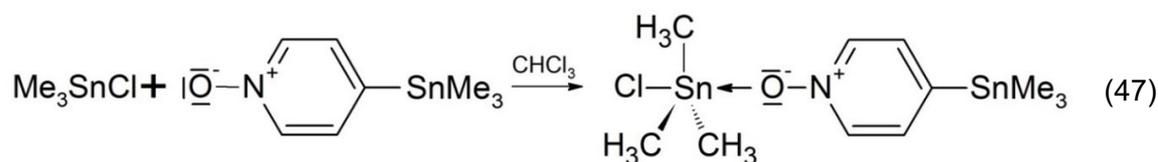
Spektroskopische Analyse

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 166, 169, 172, 176, 181, 188, 194, 202, 208, 227, 238, 253, 268, 279, 284, 303, 469, 513, 566, 678, 709, 779, 959, 1014, 1100, 1190, 1225, 1323, 1413, 1490, 1592, 1632, 2359, 2914, 2979 (Abb. 230)

Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 84, 139, 155, 171, 213, 242, 272, 497, 514, 529, 547, 563, 665, 683, 1010, 1018, 1064, 1102, 1191, 1223, 1231, 1280, 1286, 1491, 1507, 1529, 1589, 1596, 1622, 2063, 2914, 2973, 2990, 3005, 3041, 3061, 3073 (Abb. 249)

^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 : C_{Me} (Me_3SnPy) -9.544 ppm, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 347.09$ Hz,
 $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 363.32$ Hz, $\gamma = 1.047$
 C_{Me} (Me_2SnBr_2) 21.639 ppm, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 818.47$ Hz
 C_4 158.608 ppm
 C_3 132.273 ppm
 C_2 145.794 ppm (Abb. 274)

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 : H_{Me} (Me_3SnPy) 0.394 ppm, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 54.53$ Hz,
 $^2\text{J}(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 56.53$ Hz, $\gamma = 1.037$
 H_{Me} (Me_2SnBr_2) 1.519 ppm, $^1\text{J}(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 129.82$ Hz,
 $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 91.55$ Hz, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 95.55$ Hz, $\gamma = 1.044$
 H_2 8.824 ppm
 H_3 7.632 ppm, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 95.55$ Hz, $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.75$ Hz (Abb. 275)

4.1a $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPyNO}$ 

199.27 g/mol 257.90 g/mol 457.17 g/mol

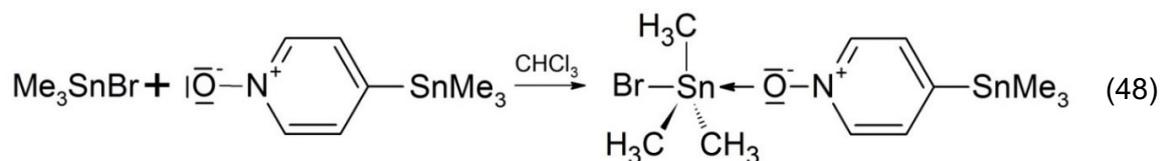
0.040 g 0.052 g 0.092 g

0.20 mmol 0.20 mmol 0.20 mmol

0.040 g (0.20 mmol) von Trimethylzinn(IV)-chlorid, Me_3SnCl , (TCl) werden mit 0.052 g (0.20 mmol) 1.2 in ca. 10 ml Chloroform, CHCl_3 , (Fluka Analytical) gelöst. Die Lösung wird filtriert. Nach langsamem Abdampfen des Chloroforms bilden sich transparente, farblose Plättchen, welche als Chloridotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(IV), $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPyNO}$, 4.1a, identifiziert werden können.

Ausbeute: 0.081g (88.0 % d.Th.)

Die Elementaranalyse liefert kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten für 4.1a, weshalb auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wird.

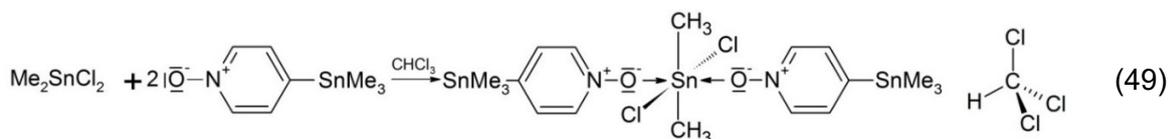
4.1b **Me₃SnBr · Me₃SnPyNO**

| | | |
|--------------|--------------|-----------------------|
| 243.70 g/mol | 257.90 g/mol | 501.60 g/mol |
| 0.045 g | 0.048 g | 0.093 g (100% d. Th.) |
| 18 mmol | 18 mmol | 18 mmol |

0.045 g (0.18 mmol) von Trimethylzinn(IV)-bromid, Me₃SnBr, (Alfa Aesar) werden mit 0.048 g (0.18 mmol) 1.2 in ca. 10 ml Chloroform, CHCl₃, (Fluka Analytical) gelöst. Die Lösung wird filtriert. Nach langsamem Abdampfen des Chloroforms bilden sich transparente, farblose Plättchen, welche als Bromidotrimethyl-[4-(trimethylstannylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(IV), Me₃SnBr · Me₃SnPyNO, 4.1b, identifiziert werden können.

Ausbeute: 0.082g (88.2 % d.Th.)

Die Elementaranalyse liefert kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten für 4.1b, weshalb auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wird.

4.2as **Me₂SnCl₂ · 2 Me₃SnPyNO & CHCl₃**

| | | |
|--------------|--------------|-----------------------|
| 219.66 g/mol | 257.90 g/mol | 854.87 g/mol |
| 0.067 g | 0.158 g | 0.261 g (100% d. Th.) |
| 3.1 mmol | 6.1 mmol | 3.1 mmol |

0.067 g (0.31 mmol) von Dimethylzinn(IV)-dichlorid, Me₂SnCl₂, (Fluka AG) werden mit 0.158 g (0.61 mmol) 1.2 in ca. 10 ml Chloroform, CHCl₃, (Fluka Analytical) gelöst. Die Lösung wird filtriert. Nach langsamem Abdampfen des Chloroforms bilden sich prismenförmige Kristalle, die sich sternartig anordnen. Diese können als Dichloridodimethyl-bis-[4-(trimethylstannylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(IV)-trichlormethansolvat, Me₂SnCl₂ · 2 Me₃SnPyNO & CHCl₃, 4.2as, identifiziert werden.

Elementaranalyse (gef./ber.) [%]: nicht durchgeführt

Ausbeute: 0.224 g (85.8 % d.Th.)

Spektroskopische Analyse

^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 : C_{Me} (Me_2SnCl_2) 12.686 ppm, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 746.52$ Hz,
 $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 781.24$ Hz, $\gamma = 1.047$

Zwei weitere C_{Me} Peaks: Einer gehört höchstwahrscheinlich zum Komplex, der andere wahrscheinlich zur Ausgangsverbindung 1.2.

$\text{C}_{\text{Me}1}$ -9.170 ppm, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 351.75$ Hz,
 $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 368.16$ Hz, $\gamma = 1.047$

$\text{C}_{\text{Me}2}$ -9.642 ppm, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 345.52$ Hz,
 $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 361.81$ Hz, $\gamma = 1.047$

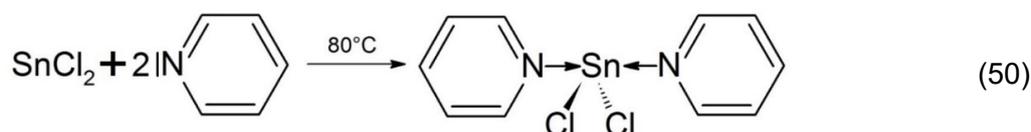
Die Peaks im Bereich der aromatischen Kohlenstoffatome sind aufgrund der Verunreinigung nicht weiter ausgewertet (Abb. 276)

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 : Das ^1H -Spektrum ist aufgrund der Verunreinigung nicht ausgewertet (Abb. 277).

Aufgrund der Verunreinigung mit 1.2 gibt es keine Elementaranalyse und keine IR- bzw. kein Raman-Spektrum.

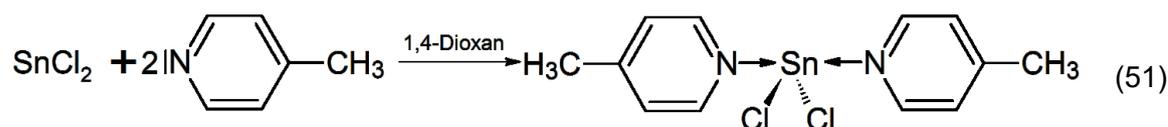
5.1a $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Py}$

Jubt [92] gelang die Synthese und die strukturelle Charakterisierung von Dichlorido-di-(pyridin- κN)-zinn(II), $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Py}$, 5.1a, nach der Synthese von *Donaldson et. al.* [93].



Zinn(II)-dichlorid, SnCl_2 , (Sigma-Aldrich) wird in ca. 80°C heißem Pyridin, Py, (Alfar Aesar) über 15 Minuten gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur bilden sich Kristalle. Diese können als 5.1a charakterisiert werden. Die Elementaranalyse zeigt aber, dass es sich wahrscheinlich um ein Gemisch aus 5.1a und einem 1:1-Komplex handelt. Es konnten aber lediglich Kristalle von 5.1a isoliert werden.

Aufgrund der nicht stimmigen Elementaranalyse wird auf die Aufnahme von Spektren verzichtet.

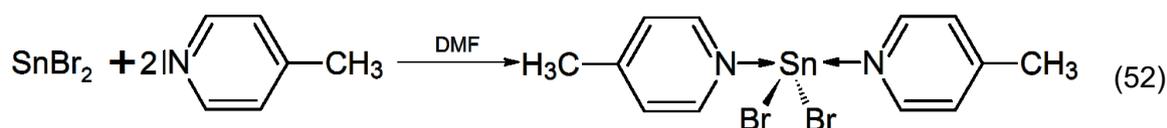
5.2a $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{MePy}$ 

Eine Spatelspitze Zinn(II)-chlorid, SnCl_2 , (Sigma-Aldrich) wird auf eine Tüpfelplatte gegeben und mit zwei Tropfen 4-Methylpyridin, MePy, (TCI) und einem Tropfen 1,4-Dioxan überschichtet. Es bilden sich rasche Kristalle, welche sich aber nach ca. 60 Minuten

wieder zersetzen. Die Kristalle können als Dichlorido-bis-[(4-methylpyridin)-κN]-zinn(II), $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ MePy}$, 5.2a, identifiziert werden.

Bei dem Versuch, 5.2a im präparativen Maßstab herzustellen, entsteht ein Gel, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten für 5.2a liefert, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wird.

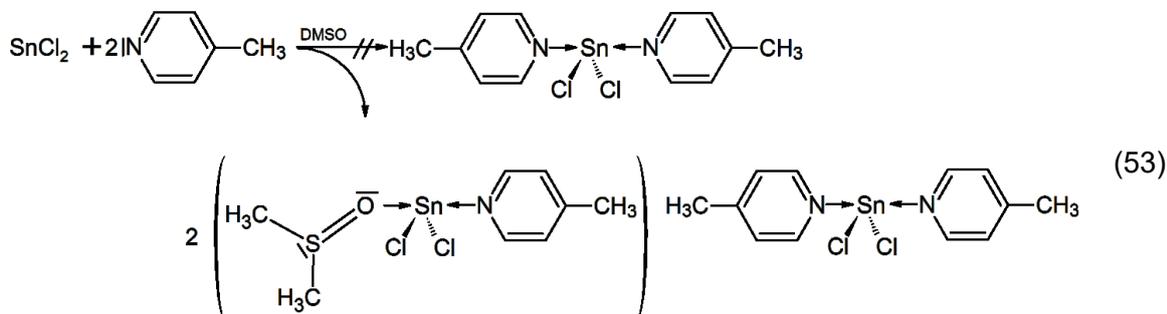
5.2b $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{ MePy}$



Eine Spatelspitze Zinn(II)-bromid, SnBr_2 , (Alfar Aesar) wird auf eine Tüpfelplatte gegeben und mit zwei Tropfen 4-Methylpyridin, MePy, (TCI) und einem Tropfen Dimethylformamid, DMF, (Sigma-Aldrich) überschichtet. Es bilden sich rasch Kristalle, welche sich aber nach ca. 60 Minuten wieder zersetzen. Die Kristalle können als Dibromido-bis-[(4-methylpyridin)-κN]-zinn(II), $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{ MePy}$, 5.2b, identifiziert werden.

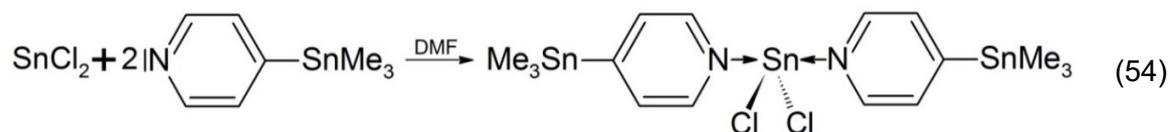
Bei dem Versuch 5.2b, im präparativen Maßstab herzustellen, entsteht ein Gel, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten für 5.2b liefert, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wird.

5.2gk $2 [\text{SnCl}_2 \cdot \text{DMSO}, \text{MePy}] \text{ \& } \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ MePy}$



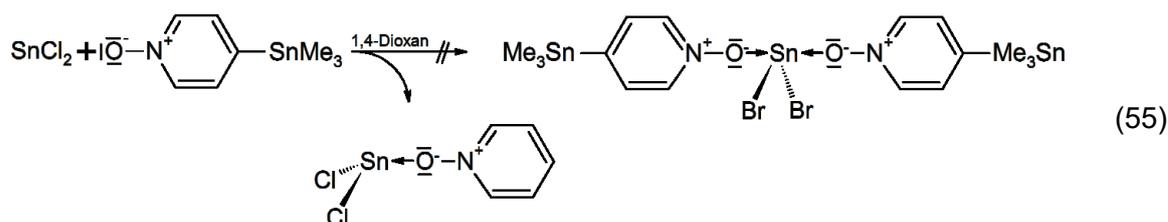
Auf einer Petrischale wird eine kleine Spatelspitze Zinn(II)-chlorid, SnCl_2 , (Sigma-Aldrich) mit einem Tropfen 4-Methylpyridin, MePy, (TCI) und einem Tropfen Dimethylsulfoxid, DMSO (Sigma-Aldrich) überschichtet, um den Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplex mit der Zusammensetzung $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ MePy}$ zu erhalten. Es bilden sich rasche Kristalle, welche sich aber nach ca. 80 Minuten wieder zersetzen. Die Kristalle können als 2 Dichlorido-[(dimethylsulfoxid)-κO]-[(4-methylpyridin)-κN]-zinn(II)- co -Dichlorido-bis-[(4-methylpyridin)-κN]-zinn(II), $2 [\text{SnCl}_2 \cdot \text{DMSO}, \text{MePy}] \text{ \& } \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ MePy}$, 5.2gk, identifiziert werden.

Bei dem Versuch 5.2gk, im präparativen Maßstab herzustellen, entsteht $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ DMSO}$ [83]. Aus diesem Grund gibt es keine Elementaranalyse sowie keinerlei Spektren für 5.2gk.

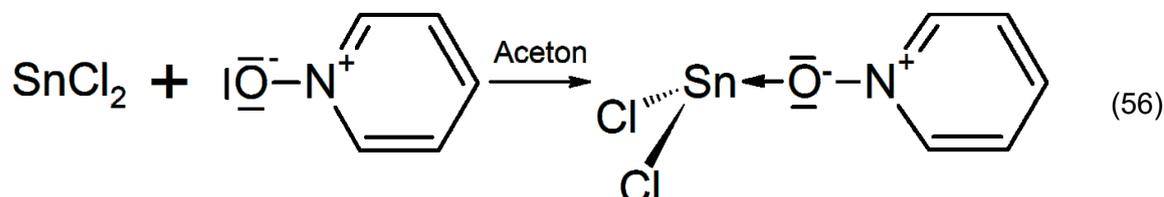
5.3a $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$ 

Eine Spatelspitze Zinn(II)-chlorid, SnCl_2 , (Sigma-Aldrich) wird auf eine Tüpfelplatte gegeben und mit einem Tropfen 4-Trimethylstannylpyridin, Me_3SnPy , und einem Tropfen Dimethylformamid, DMF, (Sigma-Aldrich) überschichtet. Nach ca. 35 Minuten bilden sich sehr schnell wachsende, farblose, transparente, lange Nadeln. Das Wachstum dauert ca. 15-20 Minuten an, nach weiteren 5-10 Minuten fangen die Kristalle an sich wieder zu zersetzen. Die Kristalle können als Dichlorido-bis-[(4-trimethylstannylpyridin)-κN]-zinn(II), $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$, 6.3a, charakterisiert werden. Ab dem Zeitpunkt, an dem sich die Kristalle wieder zersetzen, färbt sich die Probe rot bzw. schwarz bis dunkelblau.

Bei dem Versuch, 5.3a im präparativen Maßstab herzustellen entsteht ein schwarz blauer Feststoff, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten für 5.3a, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wird.

6.1a1 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{PyNO}$ 

Auf einer Petrischale wird eine kleine Spatelspitze Zinn(II)-chlorid, SnCl_2 , (Sigma-Aldrich) und eine Spatelspitze 1.2 mit einem Tropfen 1,4-Dioxan (Janssen Chimica) überschichtet, um den Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplex mit der Zusammensetzung $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO}$ zu erhalten. Nach ca. drei Tagen bilden sich vereinzelt Kristalle, welche mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse als Dichlorido-[(pyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), $\text{SnCl}_2 \cdot \text{PyNO}$, 6.1a1, identifiziert werden können.



189.61 g/mol 95.1 g/mol 284.71 g/mol

0.398 g 0.200 g 0.598 g (100% d. Th.)

2.1 mmol 2.1 mmol 2.1 mmol

0.398 g (2.1 mmol) Zinn(II)-chlorid (Sigma-Aldrich) werden mit 0.200 g (2.1 mmol) Pyridin-N-oxid (Sigma-Aldrich) in ca. 20 ml Aceton (Stockmeier) gelöst. Die Lösung wird fil-

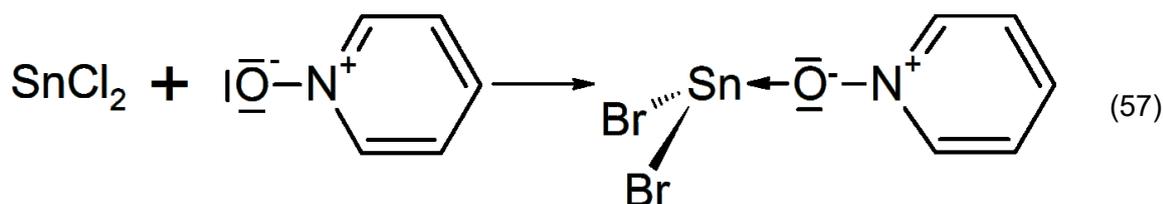
triert. Nach langsamem Abdampfen des Acetons bildet sich ein Pulver, in dem vereinzelt Kristalle zu finden sind, welche mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse als Dichlorido-[(pyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), $\text{SnCl}_2 \cdot \text{PyNO}$, 6.1a1 identifiziert werden können.

Elementaranalyse (gef./ber.) [%]: C (20.85 / 21.09), H (1.80 / 1.77), N (4.81 / 4.92)

Ausbeute: 0.521 g (87.1 % d.Th.)

Das Pulver lässt sich nicht wieder lösen, weshalb auf die weiteren spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wird.

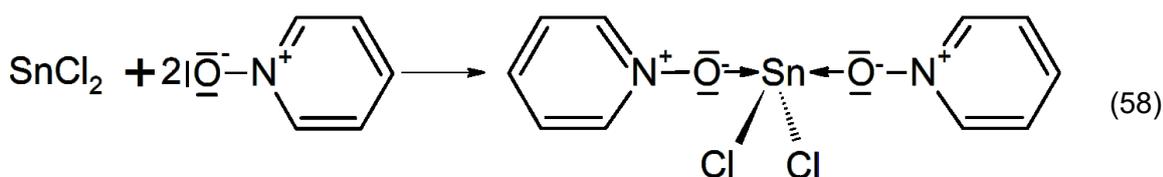
6.1b $\text{SnBr}_2 \cdot \text{PyNO}$



Eine Spatelspitze Zinn(II)-bromid, SnBr_2 , (Alfar Aesar) wird mit einer Spatelspitze Pyridin-N-oxid, PyNO , (Sigma-Aldrich) auf eine Petrischale gegeben. Die hygroskopische Eigenschaft des PyNO reicht, um die beiden jeweiligen Verbindungen zu lösen. Nach ca. 70 Minuten bilden sich Kristalle, die als Dibromido-[(pyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), $\text{SnBr}_2 \cdot \text{PyNO}$, 6.1b, identifiziert werden können.

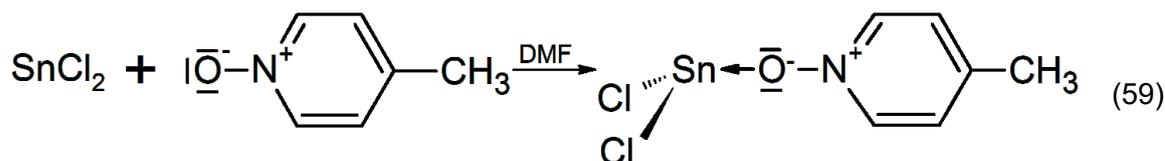
Bei dem Versuch 6.1b, im präparativen Maßstab herzustellen, entsteht ein Pulver, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten für 6.1b liefert, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wird.

6.1a2 $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{PyNO}$



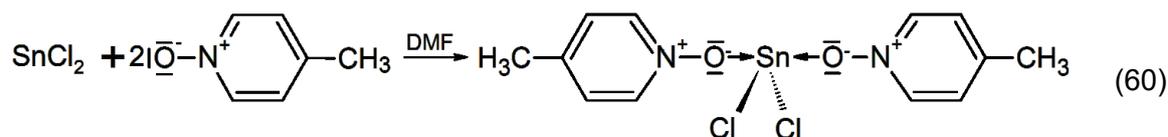
Eine Spatelspitze Zinn(II)-chlorid, SnCl_2 , (Sigma-Aldrich) wird mit einer Spatelspitze Pyridin-N-oxid, PyNO , (Sigma-Aldrich) auf eine Petrischale gegeben. Die hygroskopische Eigenschaft des PyNO reicht, um die beiden jeweiligen Verbindungen zu lösen. Nach ca. 60 Minuten bilden sich Kristalle, die als Dichlorido-di-[(pyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{PyNO}$, 6.1a2, identifiziert werden können.

Bei dem Versuch, 6.1a2 im präparativen Maßstab herzustellen, entsteht ein Pulver, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten für 6.1a2 liefert, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wird.

6.2a1 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{MePyNO}$ 

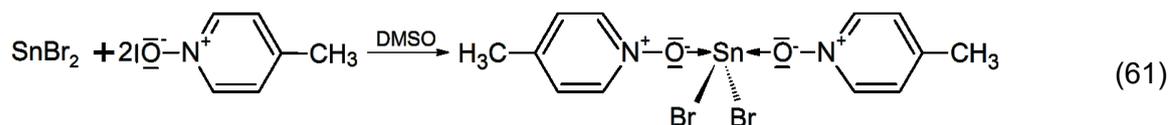
Zu einer Spatelspitze Zinn(II)-chlorid, SnCl_2 , (Sigma-Aldrich) wird eine Spatelspitze 4-Methylpyridin-N-oxid, MePyNO (TCl) gegeben und mit einem Tropfen Dimethylformamid, DMF, (Sigma-Aldrich) überschichtet. Nach kurzer Zeit bilden sich größere, farblose, transparente, prismatische Tafeln und kleinere, farblose, transparente Stäbchen. Die Tafeln können als das 1:1-Produkt Dichlorido-[(4-methylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), $\text{SnCl}_2 \cdot \text{MePyNO}$, 6.2a1, identifiziert werden.

Bei dem Versuch, 6.2a1 im präparativen Maßstab herzustellen, entsteht ein Gel, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten für 6.2a1 liefert, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wird.

6.2a2 $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$ 

Zu einer Spatelspitze Zinn(II)-chlorid, SnCl_2 , (Sigma-Aldrich) wird eine Spatelspitze 4-Methylpyridin-N-oxid, MePyNO, (TCl) gegeben und mit einem Tropfen Dimethylformamid, DMF, (Sigma-Aldrich) überschichtet. Nach kurzer Zeit bilden sich größere, farblose, transparente, prismatische Tafeln und kleinere, farblose, transparente Stäbchen. Die Stäbchen können als das 1:1-Produkt Dichlorido-[(4-methylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), $\text{SnCl}_2 \cdot \text{MePyNO}$, 6.2a1, identifiziert werden.

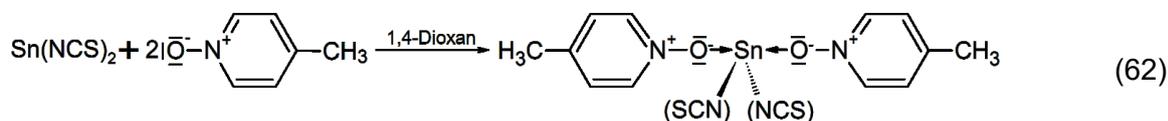
Bei dem Versuch, 6.2a2 im präparativen Maßstab herzustellen, entsteht ein Gel, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten für 6.2a2 liefert, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wird.

6.2b $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$ 

Zu einer Spatelspitze Zinn(II)-bromid, SnBr_2 , (Alfar Aesar) wird eine Spatelspitze 4-Methylpyridin-N-oxid, MePyNO, (TCl) gegeben und mit einem Tropfen Dimethylsulfoxid, DMSO, (Sigma-Aldrich) überschichtet. Nach ca. 20 Minuten bilden sich Kristalle, welche als das 1:2-Produkt Dibromido-bis-[(4-methylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$, 6.2b, identifiziert werden können.

Bei dem Versuch, 6.2b im präparativen Maßstab herzustellen, entsteht ein Gel, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten für 6.2b liefert, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wird.

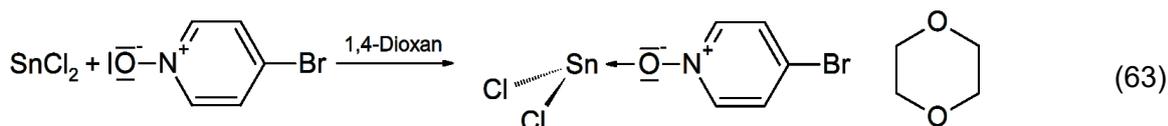
6.2d $\text{Sn}(\text{NCS})_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$



Zu einer Spatelspitze Zinn(II)-thiocyanat, $\text{Sn}(\text{NCS})_2$, wird eine Spatelspitze 4-Methylpyridin-N-oxid, MePyNO, (TCI) gegeben und mit einem Tropfen 1,4-Dioxan (Janssen Chimica) überschichtet. Nach ca. 60 Minuten bilden sich Kristalle, welche als das 1 zu 2 Produkt Dithiocyanato-bis-[(4-methylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), $\text{Sn}(\text{NCS})_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$, 6.2d, identifiziert werden können.

Bei dem Versuch 6.2d im präparativen Maßstab herzustellen entsteht ein Gel, dessen Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten für 6.2d liefert, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wird.

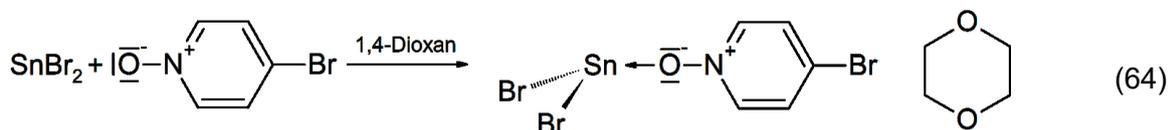
6.3as $\text{SnCl}_2 \cdot \text{BrPyNO} \text{ \& } 1,4\text{-Dioxan}$



Zu einer Spatelspitze Zinn(II)-chlorid, SnCl_2 , (Sigma-Aldrich) wird eine Spatelspitze 4-Brompyridin-N-oxid, BrPyNO, gegeben und mit einem Tropfen 1,4-Dioxan überschichtet. Nach ca. 10 Minuten bilden sich Kristalle, welche als Dichlorido-[(4-brompyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II)-1,4-dioxansolvat, $\text{SnCl}_2 \cdot \text{BrPyNO} \text{ \& } 1,4\text{-Dioxan}$, 6.3as, identifiziert werden können.

Aufgrund der Verunreinigung im BrPyNO wird auf einen präparativen Ansatz verzichtet. Somit sind für 6.3as, keine Elementaranalyse und keine Spektren vorhanden.

6.3bs $\text{SnBr}_2 \cdot \text{BrPyNO} \text{ \& } 1,4\text{-Dioxan}$



Zu einer Spatelspitze Zinn(II)-bromid, SnBr_2 , (Alfar Aesar) wird eine Spatelspitze 4-Brompyridin-N-oxid, BrPyNO, gegeben und mit einem Tropfen 1,4-Dioxan überschichtet. Nach ca. 15 Minuten bilden sich Kristalle, welche als Dibromido-[(4-brompyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II)-1,4-dioxansolvat, $\text{SnBr}_2 \cdot \text{BrPyNO} \text{ \& } 1,4\text{-Dioxan}$, 6.3bs, identifiziert werden können.

Aufgrund der Verunreinigung im BrPyNO wird auf einen präparativen Ansatz verzichtet. Somit sind für 6.3bs keine Elementaranalyse und keine Spektren vorhanden.

6.3b SnBr₂ · BrPyNO



Zu einer Spatelspitze Zinn(II)-bromid, SnBr₂, (Alfar Aesar) wird eine Spatelspitze 4-Brompyridin-N-oxid, BrPyNO, gegeben und mit einem Tropfen 1,4-Dioxan überschichtet. Nach ca. 15 Minuten bilden sich Kristalle, welche als Dibromido-[(4-brompyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II)-1,4-dioxansolvat, SnBr₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan, 6.3bs identifiziert werden konnten. Nach ca. zwei Tagen tritt eine Veränderung beim Erscheinungsbild der Kristalle auf. Die neuen Kristalle können als Dibromido-[(4-brompyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnBr₂ · BrPyNO, 6.3b, identifiziert werden.

Aufgrund der Verunreinigung im BrPyNO wird auf einen präparativen Ansatz verzichtet. Somit sind für 6.3b keine Elementaranalyse und keine Spektren vorhanden.

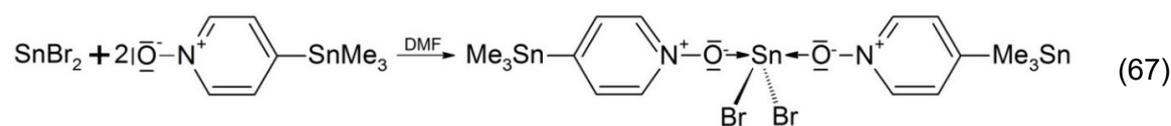
6.3c SnI₂ · BrPyNO



Zu einer Spatelspitze Zinn(II)-iodid, SnI₂, wird eine Spatelspitze 4-Brompyridin-N-oxid, BrPyNO, gegeben und mit einem Tropfen 1,4-Dioxan überschichtet. Nach ca. 40 Minuten bilden sich Kristalle, welche als Diiodido-[(4-brompyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnI₂ · BrPyNO, 6.3c, identifiziert werden können.

Aufgrund der Verunreinigung im BrPyNO wurde auf einen präparativen Ansatz verzichtet. Somit sind für 6.3c keine Elementaranalyse und keine Spektren vorhanden.

6.4b SnBr₂ · 2 Me₃SnPyNO



Auf einer Tüpfelplatte wird zu einer Spatelspitze Zinn(II)-bromid, SnBr₂, (Alfar Aesar) eine Spatelspitze 4-Trimethylstannylpyridin-N-oxid, Me₃SnPyNO, gegeben und einem Tropfen Dimethylformamid, DMF, (Sigma-Aldrich) überschichtet. Nach ca. 55 Minuten bilden sich farblose, transparente Blöcke. Das Wachstum dauert ca. 30 Minuten an, nach weiteren 10 Minuten fangen die Kristalle an sich wieder zu zersetzen. Die Kristalle können als Dibromido-bis-[(4-trimethylstannylpyridin-N-oxid)-κO]-zinn(II), SnBr₂ · 2 Me₃SnPyNO, 6.4b identifiziert werden.

Beim Versuch, 6.4b im präparativen Maßstab herzustellen, bildet sich eine zähflüssige, dunkle Masse, deren Elementaranalyse kein stimmiges Ergebnis zu den errechneten Werten für 6.4b liefert, so dass auf die spektrochemischen Untersuchungen verzichtet wird.

A. Strukturdaten

Die durch die Röntgenstrukturdiffraktometrie gewonnenen Messwerte der untersuchten Kristalle werden in diesem Kapitel angegeben. Am Anfang der Unterkapitel werden zunächst kurz die Kristallisationsbedingungen und ein Bild des gemessenen Kristalls auf dem Diffraktometer abgebildet.

In der jeweils ersten Tabelle 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_{calc} | berechnete Dichte |
| μ | linearer Absorptionskoeffizient |
| F(000) | Anzahl der Elektronen in der Einheitszelle |
| Refl _{cell} | benutzte Reflexe zur Zellbestimmung |
| $\Theta_{\text{min}}/\Theta_{\text{max}}$ | Winkel der zur Zellbestimmung benutzten Reflexe |

Danach folgen die systematischen Auslöschungsbedingungen für die Raumgruppe sowie eine Tabelle mit den Kennzahlen der Datenreduktion, in der die folgenden Abkürzungen verwendet werden:

| | |
|----------------------|---|
| v_{mess} | Messgeschwindigkeit |
| t | Messzeit für ein Bild |
| Refl _{mess} | gemessene Reflexe |
| Refl _{num} | symmetrieunabhängige Reflexe |
| Refl _{beo} | beobachtete Reflexe |
| R _{int} | interner Gütefaktor für die mehrfach gemessenen Reflexe |
| R _{sigma} | Gütefaktor für das Verhältnis $I / \sigma(I)$ gemittelt über alle Reflexe |
| T _{max/min} | maximale / minimale Transmission |

In der dritten Tabelle der jeweiligen Struktur sind die Daten zur Strukturverfeinerung mit folgenden Abkürzungen angegeben:

| | |
|--|--|
| GooF | Goodness-of-fit F^2 |
| R _($l > 2\sigma$) | abschließender R-Wert (für $l > 2\sigma$) |
| R _{all} | abschließender R-Wert (für alle Daten) |
| ϵ | Extinktionskoeffizient |

Nachfolgend ist einmal die asymmetrische Einheit der Verbindung abgebildet und in einer Tabelle die Atomkoordinaten, die anisotropen bzw. äquivalent-isotropen Auslenkungsfaktoren und die Anisotropen Auslenkungsfaktoren aufgelistet. Darauf folgen in manchen Fällen Tabellen mit bestimmten Bindungslängen und -winkeln sowie Abbildungen zum besseren Verständnis dieser.

Übersicht über die Strukturdaten

Hier eine kurze Übersicht über die nachfolgenden Strukturdaten:

| | |
|---------|--|
| a.1.2 | Me_3SnPyNO |
| a.2.1b | $[\text{PyH}][\text{SnBr}_3]$ |
| a.2.2a | $[\text{BrPyH}][\text{SnCl}_3]$ |
| a.2.3b | $[\text{Me}_3\text{SnPyH}][\text{SnBr}_3]$ |
| a.3.1a | $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$ |
| a.3.1b | $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$ |
| a.3.1c | $\text{Me}_3\text{SnI} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$ |
| a.3.1d | $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NCS}) \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$ |
| a.3.2a | $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$ |
| a.3.2b | $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$ |
| a.4.1a | $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPyNO}$ |
| a.4.1b | $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPyNO}$ |
| a.4.2as | $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO} \text{ \& } \text{CHCl}_3$ |
| a.5.1a | $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Py}$ |
| a.5.2a | $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{MePy}$ |
| a.5.2b | $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{MePy}$ |
| a.5.2gk | $2 [\text{SnCl}_2 \cdot \text{DMSO}, \text{MePy}] \text{ \& } \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{MePy}$ |
| a.5.3a | $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$ |
| a.6.1a1 | $\text{SnCl}_2 \cdot \text{PyNO}$ |
| a.6.1b | $\text{SnBr}_2 \cdot \text{PyNO}$ |
| a.6.1a2 | $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{PyNO}$ |
| a.6.2a1 | $\text{SnCl}_2 \cdot \text{MePyNO}$ |
| a.6.2a2 | $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$ |
| a.6.2b | $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$ |
| a.6.2d | $\text{Sn}(\text{NCS})_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$ |
| a.6.3as | $\text{SnCl}_2 \cdot \text{BrPyNO} \text{ \& } 1,4\text{-Dioxan}$ |
| a.6.3bs | $\text{SnBr}_2 \cdot \text{BrPyNO} \text{ \& } 1,4\text{-Dioxan}$ |
| a.6.3b | $\text{SnBr}_2 \cdot \text{BrPyNO}$ |
| a.6.3c | $\text{SnI}_2 \cdot \text{BrPyNO}$ |
| a.6.4b | $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO}$ |
| a.7.1 | Pyridin-N-oxid |

a.1.2 Me₃SnPyNO

Beim Verdampfen einer Lösung von Me₃SnPyNO in Chloroform bilden sich transparente, farblose, millimetergroße Plättchen.

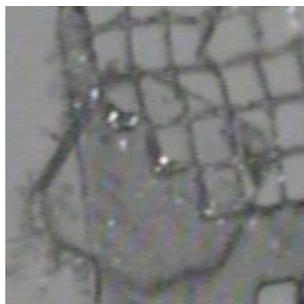


Tabelle 36: Kristalldaten von Me₃SnPy.

| | |
|--|--|
| Empirische Formel | C ₈ H ₁₃ NOSn |
| M [g/mol] | 257.88 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19) |
| Gitterkonstanten und -winkel | a = 7.9011(3) Å b = 10.1347(4) Å c = 25.1967(8) Å |
| V [Å ³] | 2017.63 |
| Z, Z' | 8, 2 |
| d _{calc} [g/cm ³] | 1.698 |
| μ [mm ⁻¹] | 2.483 |
| F (000) | 1008 |
| Refl _{cell} | 9240 |
| θ _{min} / θ _{max} | 2.58° / 28.22° |

h00 ist nur vorhanden für h = 2n, 0k0 nur für k = 2n und 00l nur für l = 2n, was eindeutig zur Sohnke Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ führt.

Da die Elementarzelle acht Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten Sohnke Raumgruppe vier beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus zwei Formeleinheiten.

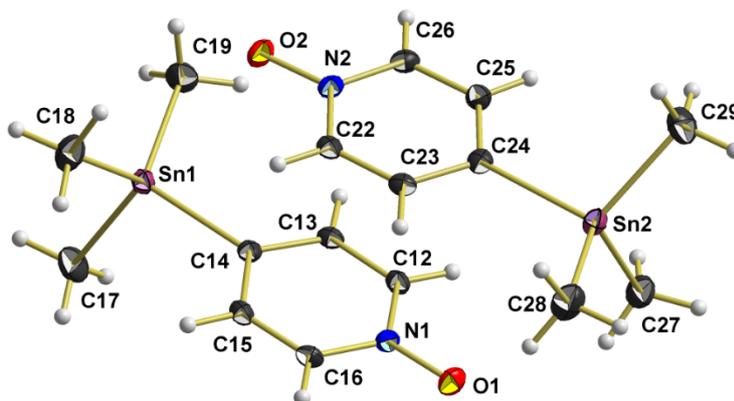
Tabelle 37: Messgrößen der Datenreduktion von Me₃SnPy.

| | |
|--|-----------------------------------|
| Kristallform | farbloses Plättchen |
| Kristallgröße [mm] | 0.391 x 0.226 x 0.066 |
| θ-Bereich Datensammlung | 2.579° - 27.981° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-10; 10] / [-13; 13] / [-33; 33] |
| v _{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 8 / 7850 / 17.44 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 159746 / 4867 / 4809 |
| R _{int} / R _{sigma} | 0.0353 / 0.0091 |
| Vollständigkeit | 99.8 % |
| T _{min} /max | 0.444 / 0.853 |

Tabelle 38: Daten zur Strukturverfeinerung von Me₃SnPy.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 4867 / 0 / 209 |
| GooF | 1.127 |
| R _(>2σ) | 0.0118 / 0.0276 |
| R _{all} | 0.0121 / 0.0277 |
| p / q | 0.0119 / 0.7265 |
| Flack-Parameter | -0.030(5) |
| ε | n/a |
| Δe _{max} / Δe _{min} [e/Å ³] | 0.338 / -0.329 |

Asymmetrische Einheit


 Tabelle 39: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung Me₃SnPy.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---------|------------|------------|------------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | -19319 (1) | -17497 (1) | -15850 (1) | 16 (1) | 16 (1) | 17 (1) | 16 (1) | -2 (1) | 0 (1) | -2 (1) |
| C (14) | -17627 (3) | -17876 (2) | -16497 (1) | 15 (1) | 16 (1) | 14 (1) | 16 (1) | 1 (1) | -2 (1) | 2 (1) |
| C (13) | -18005 (3) | -18737 (2) | -16914 (1) | 16 (1) | 14 (1) | 14 (1) | 19 (1) | 1 (1) | -3 (1) | -1 (1) |
| C (12) | -16902 (3) | -18927 (2) | -17331 (1) | 17 (1) | 18 (1) | 15 (1) | 18 (1) | -2 (1) | -4 (1) | -1 (1) |
| N (1) | -15401 (2) | -18273 (2) | -17350 (1) | 17 (1) | 15 (1) | 20 (1) | 17 (1) | 1 (1) | 1 (1) | 2 (1) |
| O (1) | -14383 (2) | -18435 (2) | -17753 (1) | 26 (1) | 19 (1) | 36 (1) | 22 (1) | -3 (1) | 7 (1) | -1 (1) |
| C (16) | -14977 (3) | -17435 (2) | -16950 (1) | 19 (1) | 14 (1) | 21 (1) | 22 (1) | 0 (1) | -3 (1) | -3 (1) |
| C (15) | -16064 (3) | -17242 (2) | -16529 (1) | 18 (1) | 19 (1) | 17 (1) | 17 (1) | -1 (1) | -4 (1) | -2 (1) |
| C (17) | -18258 (4) | -18513 (3) | -15180 (1) | 36 (1) | 43 (2) | 45 (2) | 20 (1) | 3 (1) | -6 (1) | 7 (2) |
| C (18) | -19263 (4) | -15421 (2) | -15700 (1) | 30 (1) | 36 (2) | 21 (1) | 35 (1) | -9 (1) | 5 (1) | -3 (1) |
| C (19) | -21755 (3) | -18300 (2) | -16015 (1) | 27 (1) | 21 (1) | 32 (1) | 29 (1) | -1 (1) | 1 (1) | -9 (1) |
| Sn (2) | -16722 (1) | -17235 (1) | -18979 (1) | 18 (1) | 19 (1) | 17 (1) | 18 (1) | -2 (1) | 3 (1) | -2 (1) |
| C (24) | -18214 (3) | -16757 (2) | -18290 (1) | 17 (1) | 20 (1) | 15 (1) | 17 (1) | 2 (1) | 1 (1) | 2 (1) |
| C (23) | -17627 (3) | -15927 (2) | -17887 (1) | 17 (1) | 16 (1) | 14 (1) | 20 (1) | 4 (1) | -1 (1) | 0 (1) |
| C (22) | -18570 (3) | -15680 (2) | -17438 (1) | 16 (1) | 19 (1) | 13 (1) | 18 (1) | 2 (1) | -3 (1) | 2 (1) |
| N (2) | -20110 (2) | -16253 (2) | -17371 (1) | 17 (1) | 17 (1) | 16 (1) | 16 (1) | 9 (1) | 2 (1) | 4 (1) |
| O (2) | -20976 (2) | -16037 (2) | -16935 (1) | 24 (1) | 24 (1) | 30 (1) | 18 (1) | 1 (1) | 6 (1) | 6 (1) |
| C (26) | -20741 (3) | -17051 (2) | -17755 (1) | 19 (1) | 14 (1) | 19 (1) | 23 (1) | 2 (1) | 1 (1) | -1 (1) |
| C (25) | -19820 (3) | -17300 (2) | -18208 (1) | 19 (1) | 18 (1) | 18 (1) | 21 (1) | -3 (1) | -1 (1) | -1 (1) |
| C (27) | -15979 (4) | -19254 (2) | -18938 (1) | 29 (1) | 35 (1) | 22 (1) | 29 (1) | -6 (1) | -2 (1) | 6 (1) |
| C (28) | -14555 (3) | -15978 (3) | -18977 (1) | 34 (1) | 29 (1) | 35 (1) | 40 (2) | -9 (1) | 10 (1) | -10 (1) |
| C (29) | -18324 (4) | -16929 (3) | -19656 (1) | 32 (1) | 41 (2) | 31 (1) | 23 (1) | 2 (1) | -5 (1) | -1 (1) |
| H (13) | -19049 | -19202 | -16911 | 20 (3) | | | | | | |
| H (12) | -17193 | -19522 | -17607 | 20 (3) | | | | | | |
| H (16) | -13926 | -16980 | -16961 | 20 (3) | | | | | | |
| H (15) | -15739 | -16659 | -16252 | 20 (3) | | | | | | |
| H (17A) | -18902 | -18289 | -14859 | 63 (4) | | | | | | |
| H (17B) | -17075 | -18247 | -15133 | 63 (4) | | | | | | |
| H (17C) | -18314 | -19468 | -15240 | 63 (4) | | | | | | |
| H (18A) | -19808 | -14953 | -15994 | 63 (4) | | | | | | |

Fortsetzung Tabelle 39

| | | | | |
|---------|--------|--------|--------|--------|
| H (18B) | -18085 | -15128 | -15667 | 63 (4) |
| H (18C) | -19869 | -15232 | -15369 | 63 (4) |
| H (19A) | -21672 | -18921 | -16312 | 63 (4) |
| H (19B) | -22536 | -17586 | -16108 | 63 (4) |
| H (19C) | -22178 | -18764 | -15700 | 63 (4) |
| H (23) | -16550 | -15521 | -17924 | 24 (3) |
| H (22) | -18139 | -15104 | -17173 | 24 (3) |
| H (26) | -21825 | -17441 | -17712 | 24 (3) |
| H (25) | -20290 | -17857 | -18473 | 24 (3) |
| H (27A) | -15555 | -19539 | -19285 | 62 (4) |
| H (27B) | -16956 | -19795 | -18838 | 62 (4) |
| H (27C) | -15084 | -19356 | -18671 | 62 (4) |
| H (28A) | -13843 | -16187 | -18670 | 62 (4) |
| H (28B) | -14920 | -15055 | -18957 | 62 (4) |
| H (28C) | -13907 | -16114 | -19304 | 62 (4) |
| H (29A) | -17684 | -17106 | -19981 | 62 (4) |
| H (29B) | -18724 | -16014 | -19659 | 62 (4) |
| H (29C) | -19297 | -17527 | -19636 | 62 (4) |

Tabelle 40: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung Me₃SnPy.

| | | | |
|----------------|-----------|------------------------|------------|
| Sn (1) -C (17) | 2.148 (3) | C (17) -Sn (1) -C (18) | 108.9 (1) |
| Sn (1) -C (18) | 2.138 (2) | C (17) -Sn (1) -C (19) | 108.8 (1) |
| Sn (1) -C (19) | 2.131 (2) | C (17) -Sn (1) -C (14) | 105.6 (1) |
| Sn (1) -C (14) | 2.144 (2) | C (18) -Sn (1) -C (19) | 115.4 (1) |
| | | C (18) -Sn (1) -C (14) | 107.3 (1) |
| | | C (19) -Sn (1) -C (14) | 110.29 (9) |
| C (14) -C (13) | 1.399 (3) | C (13) -C (14) -Sn (1) | 123.4 (2) |
| C (13) -C (12) | 1.378 (3) | C (15) -C (14) -Sn (1) | 120.9 (2) |
| C (12) -N (1) | 1.359 (3) | C (13) -C (14) -C (15) | 115.7 (2) |
| N (1) -C (16) | 1.359 (3) | C (12) -C (13) -C (14) | 121.6 (2) |
| C (16) -C (15) | 1.380 (3) | N (1) -C (12) -C (13) | 120.7 (2) |
| C (14) -C (15) | 1.394 (3) | C (16) -N (1) -C (12) | 119.6 (2) |
| N (1) -O (1) | 1.307 (2) | N (1) -C (16) -C (15) | 120.3 (2) |
| | | C (16) -C (15) -C (14) | 122.0 (2) |
| | | O (1) -N (1) -C (12) | 120.2 (2) |
| | | O (1) -N (1) -C (16) | 120.2 (2) |
| Sn (2) -C (27) | 2.131 (2) | C (27) -Sn (2) -C (28) | 110.6 (1) |
| Sn (2) -C (28) | 2.134 (3) | C (27) -Sn (2) -C (29) | 109.9 (1) |
| Sn (2) -C (29) | 2.146 (3) | C (27) -Sn (2) -C (24) | 109.1 (1) |
| Sn (2) -C (24) | 2.154 (2) | C (28) -Sn (2) -C (29) | 112.9 (1) |
| | | C (28) -Sn (2) -C (24) | 107.7 (1) |
| | | C (29) -Sn (2) -C (24) | 106.6 (1) |
| C (24) -C (23) | 1.397 (3) | C (23) -C (24) -Sn (2) | 122.6 (2) |
| C (23) -C (22) | 1.377 (3) | C (25) -C (24) -Sn (2) | 121.8 (2) |
| C (22) -N (2) | 1.359 (3) | C (23) -C (24) -C (25) | 115.5 (2) |
| N (2) -C (26) | 1.357 (3) | C (22) -C (23) -C (24) | 121.7 (2) |
| C (26) -C (25) | 1.376 (3) | N (2) -C (22) -C (23) | 120.6 (2) |
| C (24) -C (25) | 1.398 (3) | C (26) -N (2) -C (22) | 119.6 (2) |
| N (2) -O (2) | 1.312 (2) | N (2) -C (26) -C (25) | 120.4 (2) |
| | | C (26) -C (25) -C (24) | 122.0 (2) |
| | | O (2) -N (2) -C (22) | 120.0 (2) |
| | | O (2) -N (2) -C (26) | 120.4 (2) |

a.2.1b [PyH][SnBr₃]

Beim Überschichten einer Spatelspitze SnBr₂ mit 2 molarer HBr bilden sich kleine, farblose, transparente Nadeln.

Tabelle 41: Kristalldaten von [PyH][SnBr₃].

| | |
|--|--|
| Empirische Formel | C ₆ H ₆ Br ₃ NSn |
| M [g/mol] | 438.53 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P2₁/n</i> (Nr. 14) |
| Gitterkonstanten und -winkel | a = 16.3640(5) Å b = 8.0330(2) Å β = 112.458(2)° c = 16.4846(5) Å |
| V [Å ³] | 2002.59(10) |
| Z, Z' | 8, 2 |
| d _{calc} [g/cm ³] | 2.909 |
| μ [mm ⁻¹] | 14.458 |
| F (000) | 1584 |
| Refl _{cell} | 9978 |
| θ _{min} / θ _{max} | 2.67° / 27.94° |

h0l ist nur vorhanden für h + l = 2n, 0k0 nur für k = 2n, h00 nur für h = 2n und 00l nur für l = 2n, was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe *P2₁/n* 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.

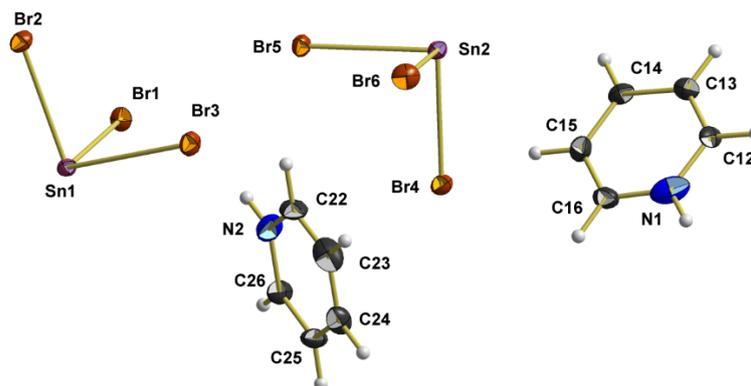
Tabelle 42: Messgrößen der Datenreduktion von [PyH][SnBr₃].

| | |
|--|-----------------------------------|
| Kristallform | farblose Nadel |
| Kristallgröße [mm] | 0.250 x 0.077 x 0.045 |
| θ-Bereich Datensammlung | 1.492° - 27.988° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-21; 21] / [-10; 10] / [-21; 21] |
| v _{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 5 / 8170 / 11.35 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 171951 / 4844 / 4040 |
| R _{int} / R _{sigma} | 0.0726 / 0.0198 |
| Vollständigkeit | 100.0 % |
| T _{min/max} | 0.123 / 0.562 |

Tabelle 43: Daten zur Strukturverfeinerung von [PyH][SnBr₃].

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 4844 / 0 / 181 |
| Goof | 1.067 |
| R _(>2σ) | 0.0196 / 0.0374 |
| R _{all} | 0.0301 / 0.0407 |
| p / q | 0.0097 / 4.9304 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ε | n/a |
| Δe _{max} / Δe _{min} [e/Å ³] | 0.576 / -0.693 |

Asymmetrische Einheit

Tabelle 44: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung [PyH][SnBr₃].

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|----------|----------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 7464 (1) | 4961 (1) | 2457 (1) | 15 (1) | 16 (1) | 11 (1) | 18 (1) | 1 (1) | 6 (1) | 1 (1) |
| Br (1) | 6479 (1) | 6862 (1) | 3113 (1) | 20 (1) | 21 (1) | 20 (1) | 21 (1) | -3 (1) | 11 (1) | 0 (1) |
| Br (2) | 7102 (1) | 6921 (1) | 1015 (1) | 21 (1) | 25 (1) | 20 (1) | 18 (1) | 2 (1) | 10 (1) | -2 (1) |
| Br (3) | 6004 (1) | 3069 (1) | 1570 (1) | 21 (1) | 23 (1) | 19 (1) | 21 (1) | -3 (1) | 7 (1) | -6 (1) |
| Sn (2) | 2576 (1) | 4829 (1) | 2511 (1) | 16 (1) | 17 (1) | 11 (1) | 19 (1) | 0 (1) | 6 (1) | 0 (1) |
| Br (4) | 3446 (1) | 3092 (1) | 3999 (1) | 21 (1) | 22 (1) | 19 (1) | 21 (1) | 4 (1) | 10 (1) | 1 (1) |
| Br (5) | 3996 (1) | 6855 (1) | 2862 (1) | 20 (1) | 18 (1) | 15 (1) | 26 (1) | 0 (1) | 8 (1) | -3 (1) |
| Br (6) | 3174 (1) | 2814 (1) | 1507 (1) | 25 (1) | 31 (1) | 23 (1) | 20 (1) | -5 (1) | 10 (1) | 1 (1) |
| N (1) | 993 (3) | 1249 (4) | 4378 (2) | 40 (1) | 65 (3) | 25 (2) | 33 (2) | 0 (2) | 23 (2) | 10 (2) |
| C (12) | 178 (2) | 1926 (4) | 4058 (2) | 21 (1) | 20 (2) | 17 (2) | 17 (2) | -3 (1) | -2 (1) | -5 (1) |
| C (13) | 80 (2) | 3587 (5) | 4058 (2) | 28 (1) | 24 (2) | 27 (2) | 28 (2) | 5 (2) | 5 (2) | 2 (2) |
| C (14) | 802 (2) | 4604 (4) | 4393 (2) | 24 (1) | 28 (2) | 17 (2) | 25 (2) | 3 (1) | 10 (2) | 3 (1) |
| C (15) | 1631 (2) | 3899 (5) | 4730 (2) | 27 (1) | 24 (2) | 33 (2) | 28 (2) | 5 (2) | 12 (2) | -4 (2) |
| C (16) | 1724 (2) | 2186 (5) | 4723 (2) | 27 (1) | 22 (2) | 34 (2) | 29 (2) | 10 (2) | 13 (2) | 10 (2) |
| N (2) | 5627 (2) | 3621 (4) | 4057 (3) | 40 (1) | 35 (2) | 26 (2) | 63 (3) | 13 (2) | 22 (2) | 2 (2) |
| C (22) | 5276 (2) | 2772 (5) | 3312 (2) | 27 (1) | 27 (2) | 38 (2) | 15 (2) | 9 (2) | 8 (2) | 6 (2) |
| C (23) | 5236 (3) | 1094 (6) | 3311 (3) | 36 (1) | 33 (2) | 51 (3) | 25 (2) | -12 (2) | 13 (2) | -2 (2) |
| C (24) | 5563 (2) | 244 (5) | 4090 (3) | 29 (1) | 24 (2) | 22 (2) | 38 (2) | -7 (2) | 10 (2) | 0 (2) |
| C (25) | 5922 (2) | 1136 (5) | 4856 (3) | 28 (1) | 26 (2) | 22 (2) | 26 (2) | 6 (2) | -2 (2) | 0 (2) |
| C (26) | 5950 (2) | 2822 (4) | 4843 (2) | 25 (1) | 28 (2) | 20 (2) | 22 (2) | -3 (1) | 3 (2) | -3 (2) |
| H (1N) | 1046 | 161 | 4361 | 47 | | | | | | |
| H (12) | -328 | 1228 | 3831 | 25 | | | | | | |
| H (13) | -496 | 4059 | 3825 | 33 | | | | | | |
| H (14) | 733 | 5778 | 4393 | 28 | | | | | | |
| H (15) | 2140 | 4587 | 4968 | 33 | | | | | | |
| H (16) | 2293 | 1685 | 4956 | 33 | | | | | | |
| H (2N) | 5652 | 4714 | 4041 | 48 | | | | | | |
| H (22) | 5048 | 3356 | 2770 | 32 | | | | | | |
| H (23) | 4984 | 505 | 2772 | 43 | | | | | | |

Fortsetzung Tabelle 44

| | | | | |
|--------|------|------|------|----|
| H (24) | 5541 | -937 | 4100 | 35 |
| H (25) | 6154 | 564 | 5401 | 34 |
| H (26) | 6190 | 3435 | 5375 | 30 |

Tabelle 45: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung [PyH][SnBr₃].

| | | | |
|----------------|------------|------------------------|-----------|
| Sn (1) -Br (1) | 2.7253 (4) | Br (1) -Sn (1) -Br (2) | 93.35 (1) |
| Sn (1) -Br (2) | 2.7224 (4) | Br (1) -Sn (1) -Br (3) | 89.75 (1) |
| Sn (1) -Br (3) | 2.7364 (4) | Br (2) -Sn (1) -Br (3) | 90.02 (1) |
| Sn (2) -Br (4) | 2.7061 (4) | Br (4) -Sn (2) -Br (5) | 90.28 (1) |
| Sn (2) -Br (5) | 2.7126 (4) | Br (4) -Sn (2) -Br (6) | 93.27 (1) |
| Sn (2) -Br (6) | 2.7483 (4) | Br (4) -Sn (2) -Br (7) | 90.47 (1) |
| N (1) -C (12) | 1.347 (5) | C (16) -N (1) -C (12) | 121.9 (3) |
| N (1) -C (16) | 1.343 (5) | N (1) -C (12) -C (13) | 120.1 (3) |
| C (12) -C (13) | 1.344 (5) | C (12) -C (13) -C (14) | 120.5 (3) |
| C (13) -C (14) | 1.368 (5) | C (13) -C (14) -C (15) | 118.9 (3) |
| C (14) -C (15) | 1.377 (5) | C (14) -C (15) -C (16) | 120.0 (4) |
| C (15) -C (16) | 1.385 (5) | C (15) -C (16) -N (1) | 118.5 (3) |
| N (2) -C (22) | 1.329 (5) | C (26) -N (2) -C (22) | 120.8 (3) |
| N (2) -C (26) | 1.360 (5) | N (2) -C (22) -C (23) | 121.2 (4) |
| C (22) -C (23) | 1.349 (6) | C (22) -C (23) -C (24) | 119.7 (4) |
| C (23) -C (24) | 1.370 (6) | C (23) -C (24) -C (25) | 118.6 (4) |
| C (24) -C (25) | 1.372 (5) | C (24) -C (25) -C (26) | 120.8 (4) |
| C (25) -C (26) | 1.356 (5) | C (25) -C (26) -N (2) | 118.9 (4) |

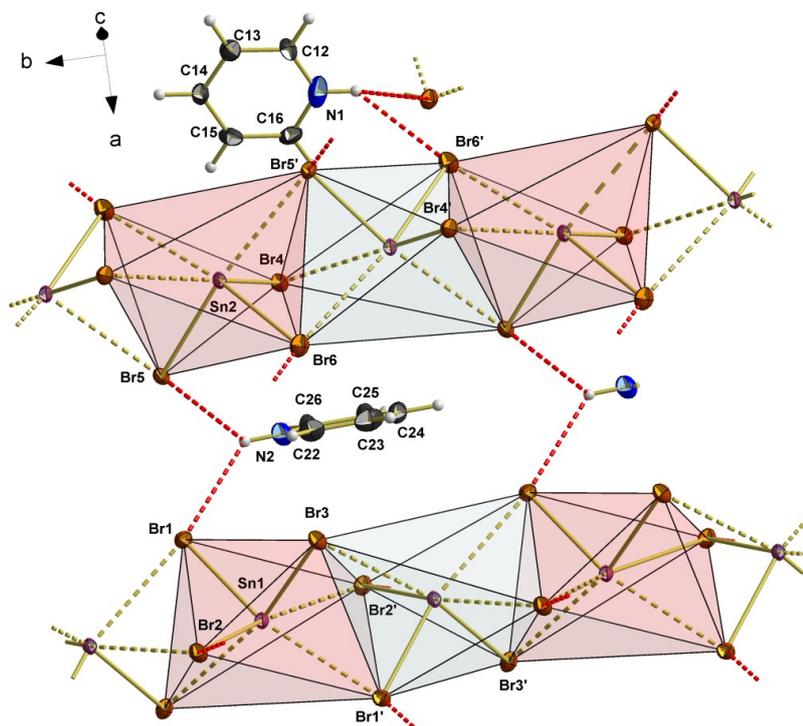


Abb. 200: Kugel-Stab-Modell der Ketten flächenverknüpfter Oktaeder in 2.1b mit elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ketten und den Pyridinium-Kationen (rot) mit Bezeichnung der Atome.

Tabelle 46: Bindungslängen und -winkel innerhalb der Oktaederketten von 2.1b.

| Bindungslängen [Å] | | Bindungswinkel [°] | |
|--------------------|-------|--------------------|-------|
| Sn1-Br1' | 3.364 | Br1-Sn1-Br1' | 166.1 |
| Sn1-Br2' | 3.383 | Br1-Sn1-Br2' | 95.6 |
| Sn1-Br3' | 3.467 | Br1-Sn1-Br3' | 81.1 |
| | | Br2-Sn1-Br1' | 98.5 |
| | | Br2-Sn1-Br2' | 169.0 |
| | | Br2-Sn1-Br3' | 82.2 |
| | | Br3-Sn1-Br1' | 82.9 |
| | | Br3-Sn1-Br2' | 83.6 |
| | | Br3-Sn1-Br3' | 167.6 |
| Sn2-Br4' | 3.562 | Br4-Sn2-Br4' | 163.2 |
| Sn2-Br5' | 3.389 | Br4-Sn2-Br5' | 84.3 |
| Sn2-Br6' | 3.375 | Br4-Sn2-Br6' | 95.4 |
| | | Br5-Sn2-Br4' | 80.9 |
| | | Br5-Sn2-Br5' | 172.0 |
| | | Br5-Sn2-Br6' | 84.8 |
| | | Br6-Sn2-Br4' | 101.1 |
| | | Br6-Sn2-Br5' | 84.0 |
| | | Br6-Sn2-Br6' | 170.2 |
| | | Sn1-Br1-Sn1' | 81.9 |
| | | Sn1-Br2-Sn1' | 81.6 |
| | | Sn1-Br3-Sn1' | 79.8 |
| | | Sn2-Br4-Sn2' | 78.6 |
| | | Sn2-Br5-Sn2' | 81.7 |
| | | Sn2-Br6-Sn2' | 81.5 |

Tabelle 47: Längen [Å] und Winkel [°] der elektrostatischen Wechselwirkungen in 2.1b.

| D-H-A | H-A | D-A | ∠ D-H-A |
|-------------|------|----------|---------|
| N1-H1N-Br2' | 3.10 | 3.649(3) | 122.5 |
| N1-H1N-Br6' | 2.94 | 3.622(3) | 136.2 |
| N2-H2N-Br1 | 2.96 | 3.578(3) | 129.3 |
| N2-H2N-Br5 | 3.17 | 3.707(3) | 121.4 |

a.2.2a [BrPyH][SnCl₃]

Beim Verdampfen einer Lösung von 4-BrPy · HCl und SnCl im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 in Chloroform bilden sich transparente, farblose Blöcke.

Tabelle 48: Kristalldaten von [BrPyH][SnCl₃].

| | |
|--|--|
| Empirische Formel | C ₅ H ₅ BrNCl ₃ Sn |
| M [g/mol] | 384.05 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14) |
| Gitterkonstanten und -winkel | a = 7.2468(2) Å b = 8.0253(3) Å β = 96.834(2)° c = 17.7393(6) Å |
| V [Å ³] | 1024.35(6) |
| Z, Z' | 4, 1 |
| d _{calc} [g/cm ³] | 2.490 |
| μ [mm ⁻¹] | 7.116 |
| F (000) | 712 |
| Refl _{cell} | 9904 |
| θ _{min} / θ _{max} | 2.31° / 27.51° |

h0l ist nur vorhanden für h + l = 2n, 0k0 nur für k = 2n, h00 nur für h = 2n und 00l nur für l = 2n, was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe *P*2₁/*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.

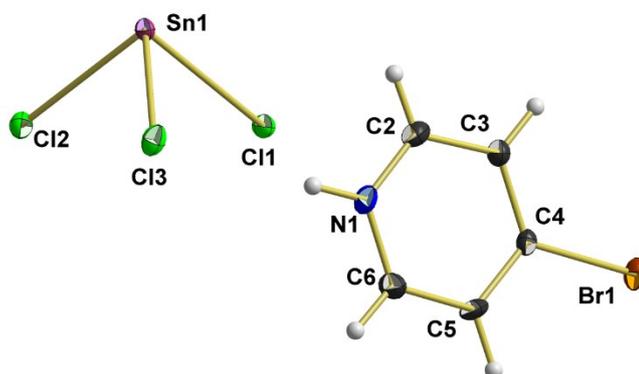
Tabelle 49: Messgrößen der Datenreduktion von [BrPyH][SnCl₃].

| | |
|--|---------------------------------|
| Kristallform | farbloser Block |
| Kristallgröße [mm] | 0.150 x 0.120 x 0.038 |
| θ-Bereich Datensammlung | 2.789° - 28.338° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-9; 9] / [-10; 10] / [-23; 23] |
| V _{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 5 / 8772 / 12.18 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 97897 / 2562 / 2231 |
| R _{int} / R _{sigma} | 0.0791 / 0.0204 |
| Vollständigkeit | 99.8 % |
| T _{min/max} | 0.415 / 0.774 |

Tabelle 50: Daten zur Strukturverfeinerung von [BrPyH][SnCl₃].

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 2562 / 0 / 101 |
| GooF | 1.282 |
| R _(>2σ) | 0.0297 / 0.0705 |
| R _{all} | 0.0367 / 0.0725 |
| p / q | 0.0158 / 6.4943 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ε | n/a |
| Δe _{max} / Δe _{min} [e/Å ³] | 1.395 / -0.910 |

Asymmetrische Einheit

Tabelle 51: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung [BrPyH][SnCl₃].

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|-----------|-----------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 7569 (1) | 4342 (1) | 2498 (1) | 13 (1) | 18 (1) | 8 (1) | 13 (1) | -1 (1) | 2 (1) | 1 (1) |
| Cl (1) | 7813 (2) | 6301 (1) | 3655 (1) | 16 (1) | 26 (1) | 10 (1) | 13 (1) | -1 (1) | 2 (1) | 0 (1) |
| Cl (2) | 10051 (2) | 2485 (2) | 3236 (1) | 16 (1) | 16 (1) | 15 (1) | 17 (1) | -2 (1) | 2 (1) | 2 (1) |
| Cl (3) | 5003 (2) | 2778 (2) | 3064 (1) | 18 (1) | 17 (1) | 16 (1) | 22 (1) | -5 (1) | 5 (1) | 5 (1) |
| Br (1) | 2479 (1) | 10516 (1) | 5217 (1) | 18 (1) | 20 (1) | 14 (1) | 22 (1) | -7 (1) | 1 (1) | 0 (1) |
| C (4) | 2545 (6) | 8551 (6) | 4651 (3) | 14 (1) | 13 (2) | 12 (2) | 16 (2) | -2 (2) | 1 (2) | 2 (2) |
| C (3) | 2871 (7) | 8616 (6) | 3896 (3) | 17 (1) | 22 (3) | 13 (2) | 17 (2) | -1 (1) | 4 (2) | 2 (2) |
| c (2) | 3003 (7) | 7125 (6) | 3517 (3) | 18 (1) | 19 (2) | 21 (3) | 14 (2) | -2 (2) | 3 (2) | -1 (2) |
| N (1) | 2791 (6) | 5686 (5) | 3868 (2) | 18 (1) | 23 (2) | 15 (2) | 17 (2) | -6 (2) | 3 (2) | 1 (2) |
| C (6) | 2428 (8) | 5598 (7) | 4590 (3) | 22 (1) | 37 (3) | 12 (2) | 18 (2) | 0 (2) | 5 (2) | -2 (2) |
| C (5) | 2299 (8) | 7035 (6) | 5002 (3) | 20 (1) | 31 (3) | 21 (3) | 11 (2) | -1 (2) | 8 (2) | 1 (2) |
| H (3) | 2998 | 9652 | 3648 | 34 (8) | | | | | | |
| H (2) | 3248 | 7128 | 3003 | 34 (8) | | | | | | |
| H (1) | 2893 | 4752 | 3616 | 34 (8) | | | | | | |
| H (6) | 2260 | 4545 | 4817 | 34 (8) | | | | | | |
| H (5) | 2048 | 6993 | 5515 | 34 (8) | | | | | | |

Tabelle 52: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung [BrPyH][SnCl₃].

| | | | |
|----------------|-----------|------------------------|-----------|
| Sn (1) -Cl (1) | 2.575 (1) | Cl (1) -Sn (1) -Cl (2) | 88.30 (4) |
| Sn (1) -Cl (2) | 2.571 (1) | Cl (1) -Sn (1) -Cl (3) | 88.32 (4) |
| Sn (1) -Cl (3) | 2.548 (1) | Cl (2) -Sn (1) -Cl (3) | 90.73 (4) |
| Br (1) -C (4) | 1.873 (5) | C (5) -C (4) -C (3) | 120.8 (4) |
| C (4) -C (5) | 1.387 (7) | C (5) -C (4) -Br (1) | 119.0 (4) |
| C (4) -C (3) | 1.388 (7) | C (3) -C (4) -Br (1) | 120.2 (4) |
| C (3) -C (2) | 1.381 (7) | C (2) -C (3) -C (4) | 117.8 (5) |
| C (2) -N (1) | 1.330 (7) | N (1) -C (2) -C (3) | 120.4 (5) |
| N (1) -C (6) | 1.340 (6) | C (2) -N (1) -C (6) | 122.7 (4) |
| C (6) -C (5) | 1.374 (7) | N (1) -C (6) -C (5) | 119.8 (5) |
| | | C (6) -C (5) -C (4) | 118.5 (4) |

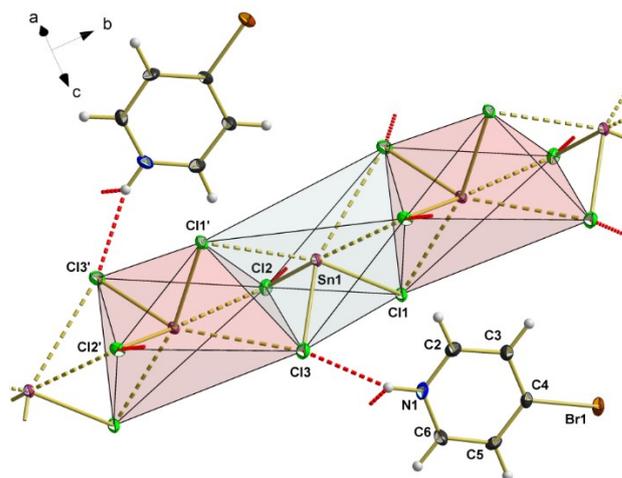

 Abb. 201: Kugel-Stab-Modell der Kette flächenverknüpfter Oktaeder in 2.2a, mit elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ketten und den 4-Brompyridinium-Kationen (rot) mit Bezeichnung der Atome.

 Tabelle 53: Bindungslängen und -winkel innerhalb der Oktaederketten von 2.2a.

| Bindungslängen [Å] | | Bindungswinkel [°] | |
|--------------------|-------|--------------------|-------|
| Sn1-Cl1' | 3.174 | Cl1-Sn1-Cl1' | 167.2 |
| Sn1-Cl2' | 3.327 | Cl1-Sn1-Cl2' | 80.3 |
| Sn1-Cl3' | 3.479 | Cl1-Sn1-Cl3' | 75.8 |
| | | Cl2-Sn1-Cl1' | 83.4 |
| | | Cl2-Sn1-Cl2' | 166.1 |
| | | Cl2-Sn1-Cl3' | 105.0 |
| | | Cl3-Sn1-Cl1' | 82.1 |
| | | Cl3-Sn1-Cl2' | 96.8 |
| | | Cl3-Sn1-Cl3' | 157.1 |
| | | Sn1-Cl1-Sn1' | 87.9 |
| | | Sn1-Cl2-Sn1' | 84.7 |
| | | Sn1-Cl3-Sn1' | 81.9 |

 Tabelle 54: Längen [Å] und Winkel [°] der elektrostatischen Wechselwirkungen in 2.2a.

| D-H-A | H-A | D-A | ∠ D-H-A |
|------------|------|----------|---------|
| N1-H1-Cl2' | 2.77 | 3.357(4) | 125.3 |
| N1-H1-Cl3 | 2.48 | 3.255(4) | 146.8 |

a.2.3b [Me₃SnPyH][SnBr₃]

Beim Überschichten einer Spatelspitze SnBr₂ mit Me₃SnCl und DMF bilden sich transparente, farblose Blöcke.



Tabelle 55: Kristalldaten von [Me₃SnPyH][SnBr₃].

| | |
|---|---|
| Empirische Formel | C ₈ H ₁₄ NSnBr ₃ Sn |
| M [g/mol] | 601.31 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14) |
| Gitterkonstanten und -winkel | <i>a</i> = 13.3612(5) Å <i>b</i> = 10.0816(4) Å β = 111.252(2)° <i>c</i> = 12.6319(5) Å |
| <i>V</i> [Å ³] | 1585.83(11) |
| <i>Z</i> , <i>Z'</i> | 4, 1 |
| <i>d</i> _{calc} [g/cm ³] | 2.519 |
| μ [mm ⁻¹] | 10.680 |
| <i>F</i> (000) | 1096 |
| Refl _{cell} | 1443 |
| θ_{\min} / θ_{\max} | 2.61° / 28.11° |

*h*0*l* ist nur vorhanden für *l* = 2*n*, 00*l* nur für *l* = 2*n* und 0*k*0 nur für *k* = 2*n*, was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe *P*2₁/*c* 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.

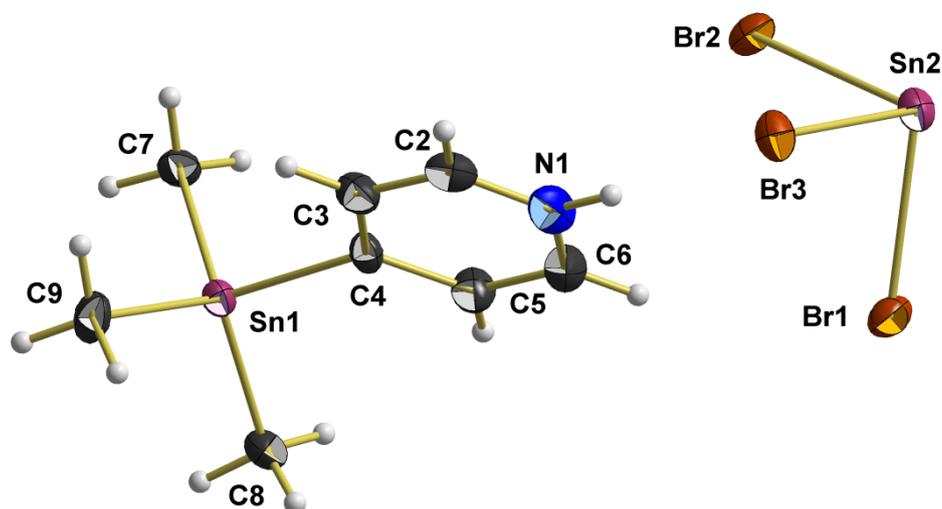
Tabelle 56: Messgrößen der Datenreduktion von [Me₃SnPyH][SnBr₃].

| | |
|---|-----------------------------------|
| Kristallform | farbloser Block |
| Kristallgröße [mm] | 0.494 x 0.182 x 0.158 |
| θ -Bereich Datensammlung | 2.599° - 27.999° |
| Messbereich Indizes <i>h</i> / <i>k</i> / <i>l</i> | [-17; 17] / [-13; 13] / [-16; 16] |
| <i>v</i> _{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / <i>t</i> [h] | 20 / 7888 / 43.82 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 39367 / 3822 / 2661 |
| <i>R</i> _{int} / <i>R</i> _{sigma} | 0.1098 / 0.0664 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| <i>T</i> _{min/max} | 0.077 / 0.283 |

Tabelle 57: Daten zur Strukturverfeinerung von $[\text{Me}_3\text{SnPyH}][\text{SnBr}_3]$.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 3833 / 0 / 132 |
| Goof | 1.024 |
| $R_{(>2\sigma)}$ | 0.0375 / 0.0635 |
| R_{all} | 0.0754 / 0.0749 |
| p / q | 0.0 / 3.93 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ϵ | n/a |
| $\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}/\text{\AA}^3]$ | 0.917 / -1.179 |

Asymmetrische Einheit


 Tabelle 58: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung $[\text{Me}_3\text{SnPyH}][\text{SnBr}_3]$.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|----------|----------|----------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 8690 (1) | 2288 (1) | 6586 (1) | 22 (1) | 23 (1) | 23 (1) | 17 (1) | -1 (1) | 5 (1) | 1 (1) |
| C (4) | 6961 (5) | 2237 (6) | 5713 (4) | 22 (1) | 21 (3) | 28 (4) | 16 (3) | -2 (3) | 5 (2) | 2 (3) |
| C (3) | 6300 (5) | 1457 (7) | 6102 (5) | 30 (2) | 32 (4) | 31 (4) | 25 (3) | -2 (3) | 9 (3) | -5 (3) |
| C (2) | 5196 (5) | 1508 (7) | 5589 (5) | 31 (2) | 34 (4) | 28 (4) | 36 (4) | -7 (3) | 17 (3) | -5 (3) |
| N (1) | 4748 (4) | 2325 (6) | 4705 (5) | 34 (1) | 22 (3) | 40 (4) | 41 (3) | -9 (3) | 12 (2) | 5 (3) |
| C (6) | 5338 (5) | 3110 (7) | 4298 (6) | 36 (2) | 34 (4) | 35 (4) | 32 (4) | 3 (3) | 5 (3) | 1 (3) |
| C (5) | 6447 (5) | 3073 (7) | 4791 (5) | 30 (2) | 27 (4) | 32 (4) | 31 (3) | 5 (3) | 11 (3) | -6 (3) |
| C (7) | 9430 (5) | 765 (6) | 5941 (5) | 26 (1) | 28 (4) | 26 (4) | 26 (3) | -6 (3) | 10 (3) | 2 (3) |
| C (8) | 9149 (5) | 4230 (6) | 6247 (5) | 30 (2) | 28 (4) | 28 (4) | 29 (3) | -5 (3) | 5 (3) | -5 (3) |
| C (9) | 8864 (5) | 1945 (7) | 8326 (5) | 33 (2) | 40 (4) | 38 (4) | 19 (3) | 6 (3) | 9 (3) | 12 (3) |
| Sn (2) | 2073 (1) | 2538 (1) | 1280 (1) | 26 (1) | 24 (1) | 31 (1) | 21 (1) | 1 (1) | 6 (1) | 0 (1) |
| Br (1) | 3059 (1) | 4826 (1) | 1800 (1) | 32 (1) | 32 (1) | 24 (1) | 40 (1) | 5 (1) | 11 (1) | 4 (1) |
| Br (2) | 3870 (1) | 1188 (1) | 1780 (1) | 30 (1) | 38 (1) | 23 (1) | 32 (1) | 4 (1) | 18 (1) | 6 (1) |
| Br (3) | 2061 (1) | 2186 (1) | 3409 (1) | 29 (1) | 25 (1) | 41 (1) | 23 (1) | 3 (1) | 10 (1) | -1 (1) |
| H (3) | 6616 | 882 | 6731 | 59 (11) | | | | | | |
| H (2) | 4757 | 968 | 5860 | 59 (11) | | | | | | |
| H (1) | 4044 | 2347 | 4381 | 59 (11) | | | | | | |
| H (6) | 4996 | 3686 | 3677 | 59 (11) | | | | | | |
| H (5) | 6865 | 3623 | 4500 | 59 (11) | | | | | | |
| H (7A) | 9117 | -96 | 6005 | 65 (8) | | | | | | |
| H (7B) | 10204 | 750 | 6380 | 65 (8) | | | | | | |
| H (7C) | 9309 | 944 | 5141 | 65 (8) | | | | | | |
| H (8A) | 8709 | 4894 | 6442 | 65 (8) | | | | | | |
| H (8B) | 9041 | 4304 | 5439 | 65 (8) | | | | | | |
| H (8C) | 9908 | 4380 | 6705 | 65 (8) | | | | | | |

Fortsetzung Tabelle 58

| | | | | |
|--------|------|------|------|--------|
| H (9A) | 8460 | 2620 | 8564 | 65 (8) |
| H (9B) | 9625 | 1997 | 8811 | 65 (8) |
| H (9C) | 8586 | 1063 | 8396 | 65 (8) |

Tabelle 59: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung [Me₃SnPyH][SnBr₃].

| | | | |
|----------------|------------|------------------------|-----------|
| Sn (1) -C (7) | 2.141 (6) | C (7) -Sn (1) -C (8) | 112.0 (3) |
| Sn (1) -C (8) | 2.141 (6) | C (7) -Sn (1) -C (9) | 112.3 (2) |
| Sn (1) -C (9) | 2.153 (6) | C (7) -Sn (1) -C (4) | 110.1 (2) |
| Sn (1) -C (4) | 2.170 (6) | C (8) -Sn (1) -C (9) | 114.7 (2) |
| | | C (8) -Sn (1) -C (4) | 104.4 (2) |
| | | C (9) -Sn (1) -C (4) | 102.5 (2) |
| C (4) -C (3) | 1.398 (8) | C (3) -C (4) -Sn (1) | 121.7 (4) |
| C (3) -C (2) | 1.380 (8) | C (5) -C (4) -Sn (1) | 121.3 (4) |
| C (2) -N (1) | 1.341 (8) | C (3) -C (4) -C (5) | 116.7 (5) |
| N (1) -C (6) | 1.344 (8) | C (2) -C (3) -C (4) | 121.2 (6) |
| C (6) -C (5) | 1.384 (9) | N (1) -C (2) -C (3) | 119.5 (6) |
| C (4) -C (5) | 1.399 (8) | C (2) -N (1) -C (6) | 122.2 (6) |
| | | N (1) -C (6) -C (5) | 119.5 (6) |
| | | C (6) -C (5) -C (4) | 120.8 (6) |
| Sn (2) -Br (1) | 2.6197 (8) | Br (1) -Sn (2) -Br (2) | 93.63 (2) |
| Sn (2) -Br (2) | 2.6306 (8) | Br (1) -Sn (2) -Br (3) | 92.83 (2) |
| Sn (2) -Br (3) | 2.7188 (7) | Br (2) -Sn (2) -Br (3) | 91.54 (2) |

Tabelle 60: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Verbindung [Me₃SnPyH][SnBr₃].

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | <(DHA) |
|-------------------------|--------|----------|-----------|--------|
| N (1) -H (1) ... Br (3) | 0.88 | 2.49 | 3.366 (5) | 174.5 |

a.3.1a $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$

Beim Verdampfen einer Lösung von Me_3SnPy und Me_3SnCl im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 in Chloroform bilden sich transparente, farblose Blöcke.



Tabelle 61: Kristalldaten von $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|---|--|
| Empirische Formel | $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{ClINSn}$ |
| M [g/mol] | 441.12 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | $Pca2_1$ (Nr. 29) |
| Gitterkonstanten und -winkel | $a = 14.1219(5) \text{ \AA}$ $b = 10.0965(3) \text{ \AA}$ $c = 11.8501(4) \text{ \AA}$ |
| V [\AA^3] | 1689.61(10) |
| Z, Z' | 4, 1 |
| d_{calc} [g/cm^3] | 1.734 |
| μ [mm^{-1}] | 3.091 |
| F (000) | 848 |
| Refl _{cell} | 9489 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ | $2.48^\circ / 28.23^\circ$ |

0kl ist nur vorhanden für $l = 2n$, h0l nur für $h = 2n$, 00l nur für $l = 2n$ und h00 nur für $h = 2n$, was zu den beiden Raumgruppen $Pca2_1$ und $Pcam$ führt. Das Strukturmotiv bestätigt die nicht zentrosymmetrische Raumgruppe $Pca2_1$.

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.

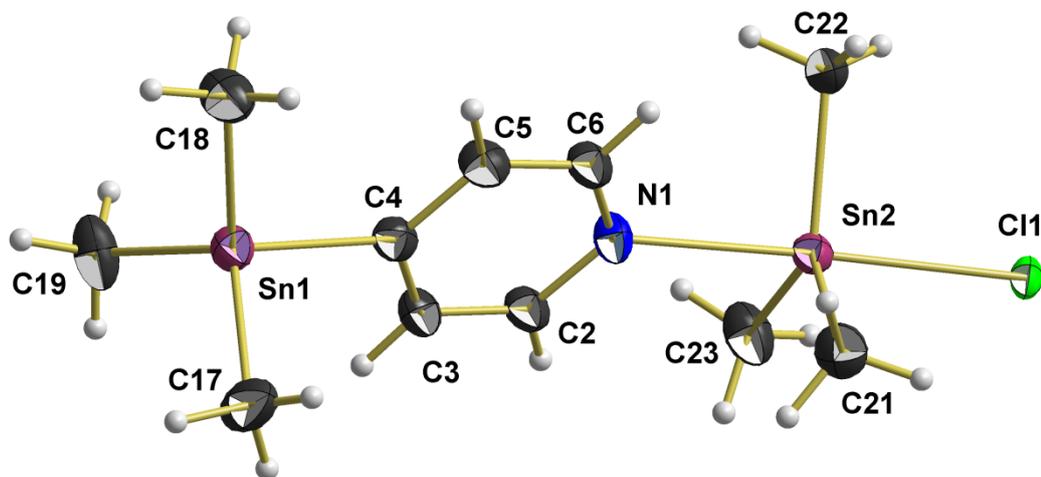
Tabelle 62: Messgrößen der Datenreduktion von $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|--|-----------------------------------|
| Kristallform | farbloser Block |
| Kristallgröße [mm] | 0.246 x 0.124 x 0.096 |
| θ -Bereich Datensammlung | $2.885^\circ - 27.999^\circ$ |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-18; 18] / [-13; 13] / [-15; 15] |
| v_{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 10 / 7477 / 20.77 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 75860 / 4086 / 3748 |
| $R_{\text{int}} / R_{\text{sigma}}$ | 0.0472 / 0.0172 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0.517 / 0.756 |

Tabelle 63: Daten zur Strukturverfeinerung von $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 4086 / 1 / 146 |
| GooF | 1.052 |
| $R_{(>2\sigma)}$ | 0.0260 / 0.0593 |
| R_{all} | 0.0304 / 0.0613 |
| p / q | 0.0222 / 4.1141 |
| Flack-Parameter | 0.12(5) |
| ε | n/a |
| $\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}/\text{\AA}^3]$ | 0.0872 / -0.633 |

Asymmetrische Einheit

Tabelle 64: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---------|----------|-----------|----------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 3859 (1) | -169 (1) | 3820 (1) | 29 (1) | 31 (1) | 28 (1) | 28 (1) | -4 (1) | -1 (1) | 2 (1) |
| C (18) | 3240 (6) | -372 (8) | 2190 (6) | 46 (2) | 54 (5) | 46 (4) | 38 (4) | -12 (3) | -12 (3) | 12 (4) |
| C (17) | 3523 (7) | -1714 (8) | 4980 (7) | 53 (2) | 79 (6) | 42 (4) | 40 (4) | 1 (4) | -15 (4) | 14 (4) |
| C (19) | 5340 (5) | 264 (7) | 3733 (8) | 50 (2) | 32 (3) | 41 (4) | 77 (6) | -18 (4) | -2 (4) | 6 (3) |
| C (4) | 3173 (5) | 1539 (7) | 4562 (6) | 29 (1) | 25 (3) | 32 (3) | 31 (3) | 1 (3) | -2 (3) | -2 (3) |
| C (3) | 3513 (5) | 2136 (7) | 5540 (6) | 31 (1) | 25 (3) | 33 (3) | 36 (4) | -1 (3) | -4 (3) | 3 (3) |
| C (2) | 3029 (5) | 3181 (7) | 6034 (6) | 31 (1) | 29 (3) | 35 (4) | 30 (3) | -3 (3) | -8 (3) | 5 (3) |
| N (1) | 2209 (4) | 3658 (5) | 5619 (5) | 29 (1) | 25 (3) | 26 (3) | 35 (3) | -7 (2) | -1 (2) | 3 (2) |
| C (6) | 1884 (5) | 3110 (7) | 4663 (6) | 32 (2) | 29 (3) | 36 (4) | 32 (3) | -4 (3) | -8 (3) | 5 (3) |
| C (5) | 2338 (5) | 2079 (7) | 4128 (6) | 34 (2) | 34 (4) | 34 (4) | 32 (3) | -6 (3) | -9 (3) | -1 (3) |
| Sn (2) | 1200 (1) | 5205 (1) | 6636 (1) | 25 (1) | 23 (1) | 28 (1) | 25 (1) | -1 (1) | -2 (1) | 1 (1) |
| C (21) | 453 (5) | 3490 (7) | 7161 (6) | 41 (2) | 42 (4) | 35 (4) | 47 (4) | 0 (3) | 2 (3) | -1 (3) |
| C (22) | 856 (6) | 6142 (8) | 5089 (6) | 41 (2) | 46 (4) | 43 (4) | 33 (3) | 5 (3) | 7 (3) | 19 (3) |
| C (23) | 2412 (5) | 5867 (7) | 7533 (7) | 44 (2) | 35 (3) | 40 (4) | 56 (5) | -13 (3) | -11 (3) | 4 (3) |
| Cl (1) | 83 (1) | 6743 (1) | 7765 (1) | 23 (1) | 19 (1) | 29 (1) | 22 (1) | -6 (1) | 1 (1) | 4 (1) |
| H (18A) | 3570 | -1070 | 1772 | 79 (11) | | | | | | |
| H (18B) | 3296 | 468 | 1780 | 79 (11) | | | | | | |
| H (18C) | 2570 | -606 | 2268 | 79 (11) | | | | | | |
| H (17A) | 2839 | -1873 | 4972 | 79 (11) | | | | | | |
| H (17B) | 3721 | -1453 | 5741 | 79 (11) | | | | | | |
| H (17C) | 3856 | -2525 | 4759 | 79 (11) | | | | | | |
| H (19A) | 5655 | -395 | 3256 | 79 (11) | | | | | | |
| H (19B) | 5612 | 237 | 4493 | 79 (11) | | | | | | |
| H (19C) | 5431 | 1148 | 3410 | 79 (11) | | | | | | |
| H (3) | 4083 | 1824 | 5873 | 29 (9) | | | | | | |
| H (2) | 3287 | 3576 | 6694 | 29 (9) | | | | | | |

Fortsetzung Tabelle 64

| | | | | |
|---------|------|------|------|--------|
| H (6) | 1317 | 3448 | 4341 | 29 (9) |
| H (5) | 2078 | 1728 | 3451 | 29 (9) |
| H (21A) | -55 | 3746 | 7681 | 64 (9) |
| H (21B) | 889 | 2884 | 7544 | 64 (9) |
| H (21C) | 180 | 3049 | 6501 | 64 (9) |
| H (22A) | 731 | 7084 | 5224 | 64 (9) |
| H (22B) | 292 | 5725 | 4765 | 64 (9) |
| H (22C) | 1388 | 6051 | 4563 | 64 (9) |
| H (23A) | 2933 | 6015 | 7002 | 64 (9) |
| H (23B) | 2598 | 5194 | 8086 | 64 (9) |
| H (23C) | 2263 | 6696 | 7923 | 64 (9) |

Tabelle 65: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung Me₃SnCl · Me₃SnPy.

| | | | |
|----------------|-----------|------------------------|-----------|
| Sn (1) -C (17) | 2.132 (8) | C (17) -Sn (1) -C (18) | 115.0 (4) |
| Sn (1) -C (18) | 2.130 (7) | C (17) -Sn (1) -C (19) | 113.5 (4) |
| Sn (1) -C (19) | 2.139 (7) | C (17) -Sn (1) -C (4) | 102.8 (3) |
| Sn (1) -C (4) | 2.164 (7) | C (18) -Sn (1) -C (19) | 112.1 (4) |
| | | C (18) -Sn (1) -C (4) | 105.1 (3) |
| | | C (19) -Sn (1) -C (4) | 107.1 (3) |
| C (4) -C (3) | 1.393 (9) | C (3) -C (4) -Sn (1) | 121.9 (5) |
| C (3) -C (2) | 1.39 (1) | C (5) -C (4) -Sn (1) | 122.6 (5) |
| C (2) -N (1) | 1.347 (8) | C (3) -C (4) -C (5) | 115.4 (6) |
| N (1) -C (6) | 1.342 (9) | C (2) -C (3) -C (4) | 120.8 (6) |
| C (6) -C (5) | 1.38 (1) | N (1) -C (2) -C (3) | 122.8 (6) |
| C (4) -C (5) | 1.397 (9) | C (6) -N (1) -C (2) | 117.1 (6) |
| N (1) -Sn (2) | 2.434 (5) | N (1) -C (6) -C (5) | 122.8 (6) |
| | | C (6) -C (5) -C (4) | 121.2 (6) |
| | | C (2) -N (1) -Sn (2) | 123.5 (4) |
| | | C (6) -N (1) -Sn (2) | 118.8 (4) |
| Sn (2) -C (21) | 2.120 (7) | C (21) -Sn (2) -N (1) | 85.0 (2) |
| Sn (2) -C (22) | 2.120 (7) | C (22) -Sn (2) -N (1) | 89.5 (2) |
| Sn (2) -C (23) | 2.122 (7) | C (23) -Sn (2) -N (1) | 88.7 (2) |
| Sn (2) -Cl (1) | 2.586 (1) | C (21) -Sn (2) -C (22) | 120.3 (3) |
| | | C (21) -Sn (2) -C (23) | 120.8 (3) |
| | | C (22) -Sn (2) -C (23) | 118.5 (3) |
| | | C (21) -Sn (2) -Cl (1) | 92.0 (2) |
| | | C (22) -Sn (2) -Cl (1) | 92.3 (2) |
| | | C (23) -Sn (2) -Cl (1) | 92.5 (2) |
| | | N (1) -Sn (2) -Cl (1) | 177.0 (1) |

a3.1b $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$

Beim Verdampfen einer Lösung von Me_3SnPy und Me_3SnBr im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 in Chloroform bilden sich transparente, farblose Nadeln.

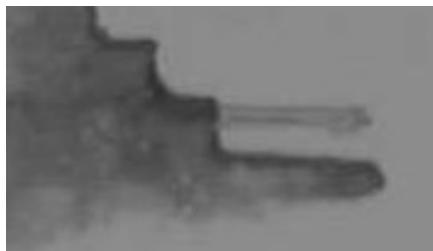


Tabelle 66: Kristalldaten von $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|---|---|
| Empirische Formel | $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{BrNSn}_2$ |
| M [g/mol] | 485.58 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>Pnma</i> (Nr. 62) |
| Gitterkonstanten und -winkel | $a = 23.7559(8) \text{ \AA}$ $b = 10.3340(4) \text{ \AA}$ $c = 6.5293(2) \text{ \AA}$ |
| V [\AA^3] | 1602.90(10) |
| Z, Z' | 4, 0.5 |
| d_{calc} [g/cm^3] | 2.012 |
| μ [mm^{-1}] | 5.585 |
| F (000) | 920 |
| Refl _{cell} | 5520 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ | 2.61° / 24.37° |

0kl ist nur vorhanden für $k + l = 2n$, hk0 nur für $h = 2n$, h00 nur für $h = 2n$, 0k0 nur für $k = 2n$ und 00l nur für $l = 2n$, was zu den Raumgruppen *Pn2₁a* und *Pnma* führt. Das Strukturmotiv bestätigt die zentrosymmetrische Raumgruppe *Pnma*.

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.

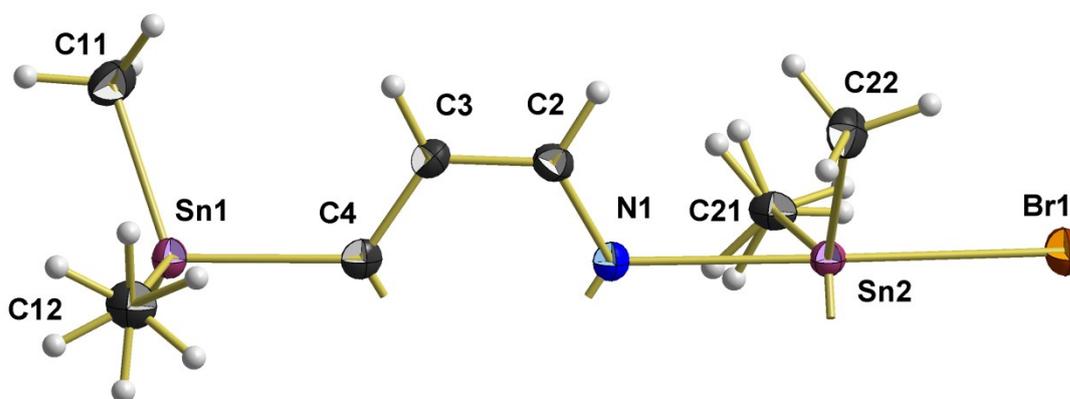
Tabelle 67: Messgrößen der Datenreduktion von $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|--|---------------------------------|
| Kristallform | farblose Nadel |
| Kristallgröße [mm] | 0.350 x 0.041 x 0.023 |
| θ -Bereich Datensammlung | 2.612° - 27.994° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-13; 31] / [-13; 13] / [-8; 8] |
| v_{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 15 / 6142 / 25.59 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 53029 / 2041 / 1706 |
| R_{int} / R_{sigma} | 0.0968 / 0.0372 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0.245 / 0.882 |

Tabelle 68: Daten zur Strukturverfeinerung von Me₃SnBr · Me₃SnPy.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 2041 / 0 / 86 |
| GooF | 1.086 |
| R _(I>2σ) | 0.0275 / 0.0545 |
| R _{all} | 0.0395 / 0.0591 |
| p / q | 0.0058 / 3.7609 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ε | n/a |
| Δe _{max} / Δe _{min} [e/Å ³] | 1.181 / -0.712 |

Asymmetrische Einheit


 Tabelle 69: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung Me₃SnBr · Me₃SnPy.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---------|----------|----------|-----------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 4708 (1) | 7500 | 812 (1) | 21 (1) | 16 (1) | 23 (1) | 23 (1) | 0 | -1 (1) | 0 |
| C (11) | 4274 (2) | 5791 (4) | 1761 (7) | 32 (1) | 27 (2) | 31 (2) | 29 (2) | 1 (2) | 4 (2) | -7 (2) |
| C (12) | 4894 (2) | 7500 | -2408 (8) | 31 (1) | 35 (3) | 33 (3) | 23 (3) | 0 | 2 (2) | 0 |
| C (4) | 5505 (2) | 7500 | 2421 (8) | 20 (1) | 19 (2) | 23 (3) | 18 (3) | 0 | 6 (2) | 0 |
| C (3) | 5780 (2) | 6359 (4) | 2961 (5) | 22 (1) | 20 (2) | 21 (2) | 23 (2) | -1 (2) | 0 (1) | -3 (1) |
| C (2) | 6292 (2) | 6391 (4) | 3957 (6) | 22 (1) | 21 (2) | 21 (2) | 25 (2) | 2 (2) | 2 (1) | 2 (2) |
| N (1) | 6550 (2) | 7500 | 4439 (6) | 19 (1) | 17 (2) | 22 (2) | 17 (2) | 0 | 1 (2) | 0 |
| Sn (2) | 7420 (1) | 7500 | 6494 (1) | 18 (1) | 17 (1) | 18 (1) | 20 (1) | 0 | 1 (1) | 0 |
| Br (1) | 8340 (1) | 7500 | 8973 (1) | 37 (1) | 32 (1) | 30 (1) | 49 (1) | 0 | -21 (1) | 0 |
| C (21) | 6844 (2) | 7500 | 8965 (7) | 24 (1) | 32 (3) | 21 (3) | 19 (3) | 0 | 2 (2) | 0 |
| C (22) | 7675 (2) | 5778 (4) | 4969 (6) | 28 (1) | 22 (2) | 31 (2) | 30 (2) | -9 (2) | 0 (2) | 5 (2) |
| H (11A) | 4198 | 5837 | 3235 | 74 (10) | | | | | | |
| H (11B) | 4507 | 5030 | 1469 | 74 (10) | | | | | | |
| H (11C) | 3917 | 5722 | 1014 | 74 (10) | | | | | | |
| H (12A) | 4592 | 7057 | -3151 | 74 (10) | | | | | | |
| H (12B) | 5251 | 7049 | -2646 | 74 (10) | | | | | | |
| H (12C) | 4925 | 8394 | -2896 | 74 (10) | | | | | | |
| H (3) | 5612 | 5549 | 2641 | 18 (7) | | | | | | |
| H (2) | 6468 | 5597 | 4314 | 18 (7) | | | | | | |
| H (21A) | 6568 | 6806 | 8770 | 40 (6) | | | | | | |
| H (21B) | 6649 | 8335 | 9020 | 40 (6) | | | | | | |
| H (21C) | 7048 | 7359 | 10251 | 40 (6) | | | | | | |
| H (22A) | 8020 | 5445 | 5605 | 40 (6) | | | | | | |
| H (23B) | 7747 | 5967 | 3522 | 40 (6) | | | | | | |
| H (22C) | 7377 | 5127 | 5079 | 40 (6) | | | | | | |

Tabelle 70: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung Me₃SnBr · Me₃SnPy.

| | | | |
|----------------|------------|---------------------------|------------|
| Sn (1) -C (11) | 2.138 (4) | C (11) -Sn (1) -C (11) #1 | 111.4 (2) |
| Sn (1) -C (12) | 2.149 (5) | C (11) -Sn (1) -C (12) | 112.5 (1) |
| Sn (1) -C (4) | 2.165 (5) | C (11) #1 -Sn (1) -C (12) | 112.5 (1) |
| | | C (11) -Sn (1) -C (4) | 106.4 (1) |
| | | C (11) #1 -Sn (1) -C (4) | 106.4 (1) |
| | | C (12) -Sn (1) -C (4) | 107.2 (2) |
| C (4) -C (3) | 1.393 (4) | C (3) -C (4) -C (3) #1 | 115.7 (5) |
| C (3) -C (2) | 1.381 (5) | C (3) -C (4) -Sn (1) | 122.2 (2) |
| C (2) -N (1) | 1.337 (4) | C (3) #1 -C (4) -Sn (1) | 122.2 (2) |
| N (1) -Sn (2) | 2.464 (4) | C (2) -C (3) -C (4) | 120.8 (4) |
| | | N (1) -C (2) -C (3) | 122.4 (4) |
| | | C (2) -N (1) -C (2) #1 | 118.0 (4) |
| | | C (2) #1 -N (1) -Sn (2) | 120.8 (2) |
| Sn (2) -C (21) | 2.115 (5) | C (21) -Sn (2) -C (22) #1 | 122.8 (1) |
| Sn (2) -C (22) | 2.128 (4) | C (21) -Sn (2) -C (22) | 122.8 (1) |
| Sn (2) -Br (1) | 2.7204 (7) | C (22) #1 -Sn (2) -C (22) | 113.6 (2) |
| | | C (21) -Sn (2) -N (1) | 82.7 (2) |
| | | C (22) #1 -Sn (2) -N (1) | 89.1 (1) |
| | | C (22) -Sn (2) -N (1) | 89.1 (1) |
| | | C (21) -Sn (2) -Br (1) | 93.8 (2) |
| | | C (22) #1 -Sn (2) -Br (1) | 92.8 (1) |
| | | C (22) -Sn (2) -Br (1) | 92.8 (1) |
| | | N (1) -Sn (2) -Br (1) | 176.50 (9) |

Symmetrieoperatoren zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome: #1 (x; -y+3/2; z)

a.3.1c $\text{Me}_3\text{SnI} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$

In einem Ansatz von SnI_2 mit Me_3SnPy bilden sich transparente, farblose Nadeln.



Tabelle 71: Kristalldaten von Me_3SnPy .

| | |
|---|---|
| Empirische Formel | $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{INSn}_2$ |
| M [g/mol] | 532.57 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | $Pnma$ (Nr. 62) |
| Gitterkonstanten und -winkel | $a = 24.0780(7) \text{ \AA}$ $b = 10.4588(3) \text{ \AA}$ $c = 6.5789(2) \text{ \AA}$ |
| V [\AA^3] | 1657.74(8) |
| Z, Z' | 4, 0.5 |
| d_{calc} [g/cm^3] | 2.135 |
| μ [mm^{-1}] | 4.855 |
| F (000) | 992 |
| Refl _{cell} | 9940 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ | $2.58^\circ / 28.31^\circ$ |

0kl ist nur vorhanden für $k + l = 2n$, hk0 nur für $h = 2n$, h00 nur für $h = 2n$, 0k0 nur für $k = 2n$ und 00l nur für $l = 2n$, was zu den Raumgruppen $Pn2_1a$ und $Pnma$ führt. Das Strukturmotiv bestätigt die zentrosymmetrische Raumgruppe $Pnma$.

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.

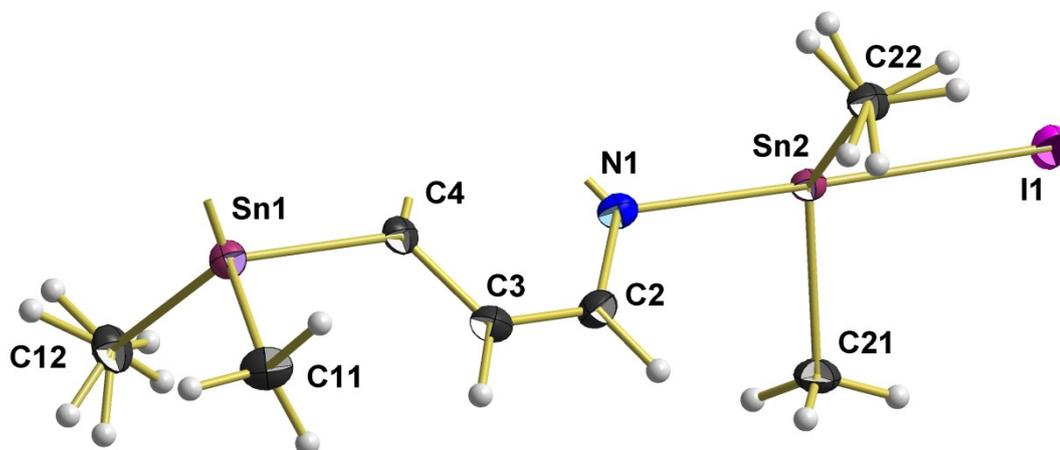
Tabelle 72: Messgrößen der Datenreduktion von $\text{Me}_3\text{SnI} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|--|-----------------------------------|
| Kristallform | farblose Nadel |
| Kristallgröße [mm] | 0.488 x 0.119 x 0.051 |
| θ -Bereich Datensammlung | $3.210^\circ - 27.996^\circ$ |
| Messbereich Indizes h / k / l | $[-31; 31] / [-13; 13] / [-8; 8]$ |
| v_{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 3 / 9204 / 7.67 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 53520 / 2101 / 1943 |
| $R_{\text{int}} / R_{\text{sigma}}$ | 0.0491 / 0.0146 |
| Vollständigkeit | 99.8 % |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0.200 / 0.790 |

Tabelle 73: Daten zur Strukturverfeinerung von $\text{Me}_3\text{SnI} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 2101 / 0 / 88 |
| Goof | 1.097 |
| $R_{(>2\sigma)}$ | 0.0237 / 0.0479 |
| R_{all} | 0.0269 / 0.0492 |
| p / q | 0.0094 / 8.0055 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ϵ | n/a |
| $\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}/\text{\AA}^3]$ | 2.641 / -0.785 |

Asymmetrische Einheit

Tabelle 74: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung $\text{Me}_3\text{SnI} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---------|----------|----------|-----------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 4728 (1) | 7500 | 708 (1) | 18 (1) | 15 (1) | 21 (1) | 18 (1) | 0 | 1 (1) | 0 |
| C (11) | 4294 (2) | 5804 (4) | 1559 (6) | 27 (1) | 24 (2) | 24 (2) | 32 (2) | -1 (2) | 6 (2) | -3 (1) |
| C (12) | 4988 (2) | 7500 | -2416 (8) | 25 (1) | 25 (2) | 34 (3) | 17 (2) | 0 | 2 (2) | 0 |
| C (2) | 6272 (1) | 6402 (3) | 3963 (5) | 21 (1) | 22 (2) | 17 (2) | 24 (2) | 2 (1) | -1 (1) | 2 (1) |
| C (3) | 5765 (1) | 6370 (3) | 2973 (5) | 21 (1) | 22 (2) | 19 (2) | 21 (2) | -2 (1) | 1 (1) | -2 (1) |
| C (4) | 5496 (2) | 7500 | 2433 (7) | 17 (1) | 19 (2) | 21 (2) | 12 (2) | 0 | 3 (2) | 0 |
| N (1) | 6531 (2) | 7500 | 4434 (6) | 19 (1) | 19 (2) | 17 (2) | 20 (2) | 0 | 2 (2) | 0 |
| Sn (2) | 7388 (1) | 7500 | 6317 (1) | 16 (1) | 17 (1) | 14 (1) | 16 (1) | 0 | 1 (1) | 0 |
| C (21) | 7638 (1) | 5794 (3) | 4795 (6) | 25 (1) | 25 (2) | 22 (2) | 27 (2) | -9 (2) | 0 (1) | 4 (1) |
| C (22) | 6864 (2) | 7500 | 8918 (7) | 22 (1) | 25 (2) | 21 (2) | 18 (2) | 0 | 4 (2) | 0 |
| I (1) | 8421 (1) | 7500 | 8837 (1) | 27 (1) | 24 (1) | 22 (1) | 34 (1) | 0 | -13 (1) | 0 |
| H (11A) | 4188 | 5857 | 2995 | 63 (10) | | | | | | |
| H (11B) | 4534 | 5060 | 1350 | 63 (10) | | | | | | |
| H (11C) | 3959 | 5716 | 722 | 63 (10) | | | | | | |
| H (12A) | 4767 | 5879 | -3182 | 24 (13) | | | | | | |
| H (12B) | 5382 | 7266 | -3496 | 24 (13) | | | | | | |
| H (12C) | 5935 | 8355 | -2994 | 24 (13) | | | | | | |
| H (2) | 6444 | 5616 | 4322 | 17 (7) | | | | | | |
| H (3) | 5598 | 5570 | 2659 | 17 (7) | | | | | | |
| H (21A) | 7976 | 5460 | 5428 | 57 (9) | | | | | | |
| H (21B) | 7710 | 5983 | 3361 | 57 (9) | | | | | | |
| H (21C) | 7341 | 5155 | 4898 | 57 (9) | | | | | | |
| H (22A) | 7087 | 7663 | 10137 | 15 (11) | | | | | | |
| H (22B) | 6681 | 6667 | 9042 | 15 (11) | | | | | | |
| H (22C) | 6583 | 8171 | 8775 | 15 (11) | | | | | | |

Tabelle 75: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung Me₃SnI · Me₃SnPy.

| | | | |
|----------------|------------|---------------------------|------------|
| Sn (1) -C (11) | 2.134 (4) | C (11) -Sn (1) -C (11) #1 | 112.4 (2) |
| Sn (1) -C (12) | 2.148 (5) | C (11) -Sn (1) -C (12) | 113.2 (1) |
| Sn (1) -C (4) | 2.169 (5) | C (11) #1 -Sn (1) -C (12) | 113.2 (1) |
| | | C (11) -Sn (1) -C (4) | 106.3 (1) |
| | | C (11) #1 -Sn (1) -C (4) | 106.3 (1) |
| | | C (12) -Sn (1) -C (4) | 104.6 (2) |
| C (2) -N (1) | 1.342 (4) | N (1) -C (2) -C (3) | 122.5 (3) |
| C (2) -C (3) | 1.385 (5) | C (2) -C (3) -C (4) | 120.6 (3) |
| C (3) -C (4) | 1.394 (4) | C (3) #1 -C (4) -C (3) | 116.0 (4) |
| N (1) -Sn (2) | 2.409 (4) | C (3) #1 -C (4) -Sn (1) | 122.0 (2) |
| | | C (3) -C (4) -Sn (1) | 122.0 (2) |
| | | C (2) #1 -N (1) -C (2) | 117.7 (4) |
| | | C (2) #1 -N (1) -Sn (2) | 121.1 (2) |
| | | C (2) -N (1) -Sn (2) | 121.1 (2) |
| Sn (2) -C (22) | 2.126 (5) | C (22) -Sn (2) -C (21) #1 | 123.0 (1) |
| Sn (2) -C (21) | 2.132 (3) | C (22) -Sn (2) -C (21) | 123.02 (1) |
| Sn (2) -I (1) | 2.9893 (4) | C (21) #1 -Sn (2) -C (21) | 113.6 (2) |
| | | C (22) -Sn (2) -N (1) | 84.6 (2) |
| | | C (21) #1 -Sn (2) -N (1) | 90.0 (1) |
| | | C (21) -Sn (2) -N (1) | 90.0 (1) |
| | | C (22) -Sn (2) -I (1) | 92.7 (1) |
| | | C (21) #1 -Sn (2) -I (1) | 91.5 (1) |
| | | C (21) -Sn (2) -I (1) | 91.5 (1) |
| | | N (1) -Sn (2) -I (1) | 177.3 (1) |

Symmetrieeoperatoren zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome: #1 (x; -y+3/2; z)

a.3.1d $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NCS}) \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$

In einem Ansatz von $\text{Sn}(\text{NCS})_2$ mit Me_3SnPy bilden sich nach ca. 1.5 Tagen vereinzelt farblose, transparente Stäbchen.



Tabelle 76: Kristalldaten von $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NCS}) \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|---|---|
| Empirische Formel | $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SSn}_2$ |
| M [g/mol] | 463.75 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/m$ (Nr. 11) |
| Gitterkonstanten und -winkel | $a = 6.8149(7) \text{ \AA}$ $b = 10.3995(8) \text{ \AA}$ $\beta = 102.503(5)$ $c = 12.4033(11) \text{ \AA}$ |
| V [\AA^3] | 858.19(13) |
| Z, Z' | 2, 0.5 |
| d_{calc} [g/cm^3] | 1.795 |
| μ [mm^{-1}] | 3.016 |
| F (000) | 448 |
| Ref $_{\text{cell}}$ | 9937 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ | $3.06^\circ / 28.23^\circ$ |

0k0 ist nur für $k = 2n$ vorhanden, was zu den Raumgruppen $P2_1$ und $P2_1/m$ führt. Das Strukturmotiv bestätigt die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/m$.

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.

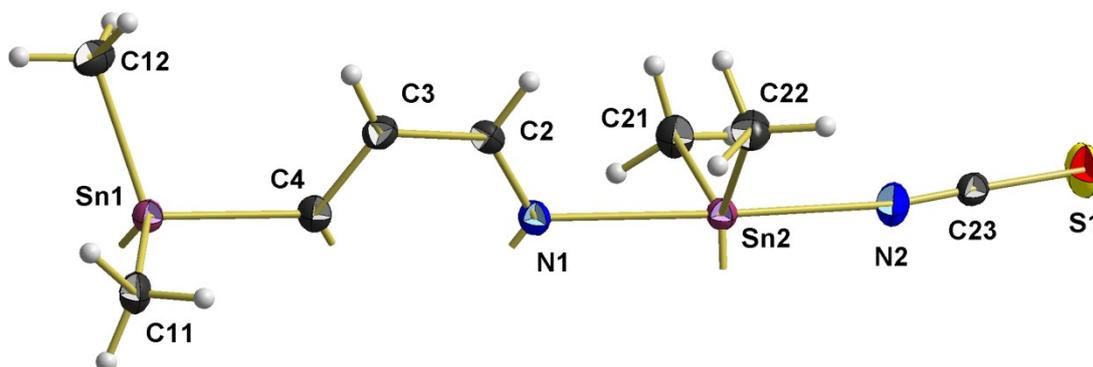
Tabelle 77: Messgrößen der Datenreduktion von $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NCS}) \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|--|---------------------------------|
| Kristallform | farbloser Stab |
| Kristallgröße [mm] | 0.452 x 0.110 x 0.080 |
| θ -Bereich Datensammlung | $2.582^\circ - 27.995^\circ$ |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-8; 8] / [-13; 13] / [-16; 16] |
| v_{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 2 / 9078 / 5.04 |
| Ref $_{\text{mess}}$ / Ref $_{\text{num}}$ / Ref $_{\text{beo}}$ | 39104 / 2182 / 1972 |
| R $_{\text{int}}$ / R $_{\text{sigma}}$ | 0.0490 / 0.0181 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| T $_{\text{min/max}}$ | 0.343 / 0.794 |

Tabelle 78: Daten zur Strukturverfeinerung von $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NCS}) \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 2182 / 0 / 100 |
| Goof | 1.072 |
| $R_{(>2\sigma)}$ | 0.0209 / 0.0450 |
| R_{all} | 0.246 / 0.0461 |
| p / q | 0.0164 / 1.2019 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ϵ | n/a |
| $\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}/\text{\AA}^3]$ | 1.646 / -0.769 |

Asymmetrische Einheit


 Tabelle 79: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NCS}) \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---------|-----------|----------|-----------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 9419 (1) | 2500 | 10496 (1) | 19 (1) | 19 (1) | 21 (1) | 17 (1) | 0 | 3 (1) 3 | 0 |
| C (11) | 12133 (5) | 2500 | 9882 (3) | 24 (1) | 19 (2) | 34 (2) | 19 (2) | 0 | 3 (1) | 0 |
| C (12) | 9149 (4) | 4198 (3) | 11416 (2) | 28 (1) | 38 (2) | 23 (1) | 25 (1) | -2 (1) | 10 (1) | -1 (1) |
| C (4) | 6997 (5) | 2500 | 9041 (3) | 20 (1) | 14 (2) | 27 (2) | 20 (2) | 0 | 6 (1) | 0 |
| C (3) | 6214 (4) | 3639 (2) | 8523 (2) | 22 (1) | 21 (1) | 22 (1) | 24 (1) | -4 (1) | 4 (1) | -1 (1) |
| C (2) | 4768 (4) | 3603 (2) | 7550 (2) | 22 (1) | 21 (1) | 21 (1) | 23 (1) | 0 (1) | 3 (1) | 4 (1) |
| N (1) | 4042 (4) | 2500 | 7055 (2) | 20 (1) | 15 (1) | 22 (2) | 22 (2) | 0 | 2 (1) | 0 |
| Sn (2) | 1288 (1) | 2500 | 5429 (1) | 18 (1) | 17 (1) | 18 (1) | 18 (1) | 0 | 3 (1) | 0 |
| C (21) | -618 (5) | 2500 | 6575 (3) | 27 (1) | 19 (2) | 37 (2) | 25 (2) | 0 | 7 (1) | 0 |
| C (22) | 2407 (4) | 4231 (3) | 4892 (2) | 28 (1) | 31 (1) | 24 (1) | 28 (1) | 2 (1) | 4 (1) | -4 (1) |
| N (2) | -1430 (5) | 2500 | 4005 (3) | 31 (1) | 33 (2) | 34 (2) | 22 (2) | 0 | -2 (1) | 0 |
| C (23) | -3055 (5) | 2500 | 3441 (3) | 21 (1) | 26 (2) | 19 (2) | 17 (2) | 0 | 4 (1) | 0 |
| S (1) | -5242 (2) | 2500 | 2634 (1) | 41 (1) | 24 (1) | 54 (1) | 38 (1) | 0 | -7 (1) | 0 |
| H (11A) | 12758 | 1670 | 10000 | 25 (9) | | | | | | |
| H (11B) | 13035 | 3141 | 10265 | 25 (9) | | | | | | |
| H (11C) | 11819 | 2689 | 9106 | 25 (9) | | | | | | |
| H (12A) | 7829 | 4236 | 11569 | 69 (7) | | | | | | |
| H (12B) | 9361 | 4940 | 10994 | 69 (7) | | | | | | |
| H (12C) | 10136 | 4184 | 12098 | 69 (7) | | | | | | |
| H (3) | 6668 | 4427 | 8835 | 26 (5) | | | | | | |
| H (2) | 4277 | 4377 | 7224 | 26 (5) | | | | | | |
| H (21A) | -596 | 3335 | 6908 | 41 (11) | | | | | | |
| H (21B) | -154 | 1869 | 7138 | 41 (11) | | | | | | |
| H (21C) | -1966 | 2296 | 6198 | 41 (11) | | | | | | |
| H (22A) | 3815 | 4137 | 4908 | 46 (6) | | | | | | |
| H (22B) | 2214 | 4922 | 5372 | 46 (6) | | | | | | |
| H (22C) | 1700 | 4419 | 4151 | 46 (6) | | | | | | |

Tabelle 80: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung Me₃Sn(NCS) · Me₃SnPy.

| | | | |
|----------------|-----------|---------------------------|------------|
| Sn (1) -C (12) | 2.132 (3) | C (12) -Sn (1) -C (12) #1 | 111.9 (2) |
| Sn (1) -C (11) | 2.147 (4) | C (12) -Sn (1) -C (11) | 111.74 (9) |
| Sn (1) -C (4) | 2.165 (3) | C (12) -Sn (1) -C (4) | 107.90 (9) |
| | | C (11) -Sn (1) -C (4) | 105.3 (1) |
| C (4) -C (3) | 1.398 (3) | C (3) #1 -C (4) -C (3) | 115.9 (3) |
| C (3) -C (2) | 1.384 (3) | C (3) -C (4) -Sn (1) | 122.0 (2) |
| C (2) -N (1) | 1.344 (3) | C (2) -C (3) -C (4) | 120.5 (2) |
| N (1) -Sn (2) | 2.439 (3) | N (1) -C (2) -C (3) | 123.0 (2) |
| | | C (2) #1 -N (1) -C (2) | 117.2 (3) |
| | | C (2) -N (1) -Sn (2) | 121.3 (2) |
| Sn (2) -C (22) | 2.118 (3) | C (22) #1 -Sn (2) -C (22) | 116.4 (2) |
| Sn (2) -C (21) | 2.123 (4) | C (22) -Sn (2) -C (21) | 121.67 (8) |
| Sn (2) -N (2) | 2.266 (3) | C (22) -Sn (2) -N (2) | 92.51 (9) |
| N (2) -C (23) | 1.175 (5) | C (21) -Sn (2) -N (2) | 90.4 (1) |
| C (23) -S (1) | 1.605 (4) | C (22) -Sn (2) -N (1) | 89.71 (8) |
| | | C (21) -Sn (2) -N (1) | 85.4 (1) |
| | | N (2) -Sn (2) -N (1) | 175.8 (1) |
| | | C (23) -N (2) -Sn (2) | 165.9 (3) |
| | | N (2) -C (23) -S (1) | 178.0 (3) |

Symmetrieoperatoren zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome: #1 (x, -y+1/2, z)

a.3.2a $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$

Beim Verdampfen einer Lösung von Me_3SnPy und Me_2SnCl_2 im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 in Chloroform bilden sich transparente, farblose Nadeln.

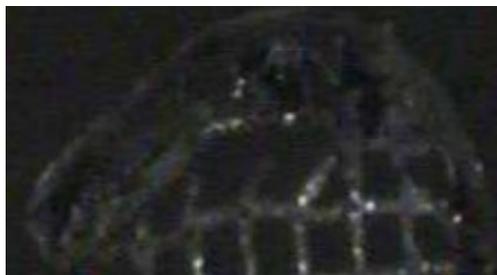


Tabelle 81: Kristalldaten von $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|---|--|
| Empirische Formel | $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Sn}_3$ |
| M [g/mol] | 703.42 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ (Nr. 2) |
| Gitterkonstanten und -winkel | $a = 6.7600(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 82.969(2)^\circ$ $b = 7.2285(2) \text{ \AA}$ $\beta = 84.194(2)^\circ$ $c = 13.2910(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 82.858(2)^\circ$ |
| V [\AA^3] | 637.14(3) |
| Z, Z' | 1, 0.5 |
| d_{calc} [g/cm^3] | 1.833 |
| μ [mm^{-1}] | 3.132 |
| F (000) | 338 |
| Refl _{cell} | 9770 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ | $3.05^\circ / 28.23^\circ$ |

Von den 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.

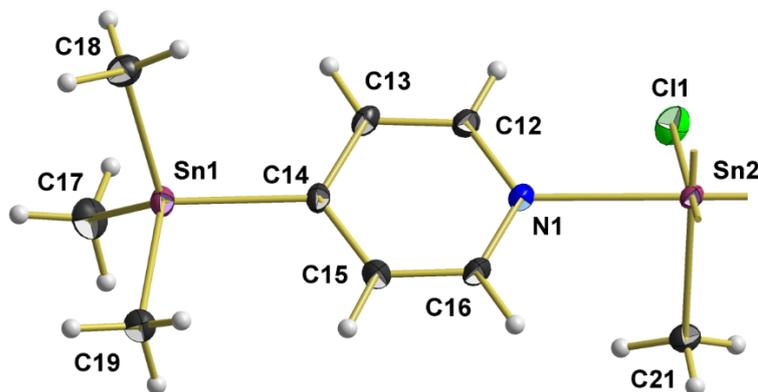
Tabelle 82: Messgrößen der Datenreduktion von $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|--|-------------------------------|
| Kristallform | farblose Nadel |
| Kristallgröße [mm] | 0.169 x 0.040 x 0.016 |
| θ -Bereich Datensammlung | $2.858^\circ - 28.000^\circ$ |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-8; 8] / [-9; 9] / [-17; 17] |
| v_{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 5 / 9804 / 13.62 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 62408 / 3073 / 2818 |
| R_{int} / R_{sigma} | 0.0393 / 0.0135 |
| Vollständigkeit | 100.0 % |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0.620 / 0.952 |

Tabelle 83: Daten zur Strukturverfeinerung von $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 3073 / 0 / 122 |
| GooF | 1.060 |
| $R_{(>2\sigma)}$ | 0.0161 / 0.0373 |
| R_{all} | 0.0189 / 0.0382 |
| p / q | 0.0180 / 0.4685 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ϵ | n/a |
| $\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}/\text{\AA}^3]$ | 0.628 / -0.490 |

Asymmetrische Einheit

Tabelle 84: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | X | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---------|----------|-----------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 2226 (1) | 8892 (1) | 8640 (1) | 16 (1) | 12 (1) | 18 (1) | 18 (1) | -6 (1) | 0 (1) | - (1) |
| C (17) | -598 (3) | 9338 (3) | 8011 (2) | 28 (1) | 18 (1) | 35 (1) | 30 (1) | -4 (1) | -6 (1) | -2 (1) |
| C (18) | 3171 (3) | 11394 (3) | 9048 (2) | 23 (1) | 26 (1) | 20 (1) | 25 (1) | -5 (1) | -5 (1) | -3 (1) |
| C (19) | 2222 (3) | 6750 (3) | 9904 (2) | 24 (1) | 25 (1) | 22 (1) | 25 (1) | -36 (1) | 3 (1) | -2 (1) |
| C (14) | 4478 (3) | 7790 (3) | 7529 (2) | 16 (1) | 12 (1) | 17 (1) | 20 (1) | -7 (1) | 1 (1) | -1 (1) |
| C (13) | 5143 (3) | 8850 (3) | 6637 (2) | 18 (1) | 17 (1) | 15 (1) | 21 (1) | -3 (1) | -4 (1) | 3 (1) |
| C (12) | 6609 (3) | 8048 (3) | 5965 (2) | 17 (1) | 17 (1) | 14 (1) | 19 (1) | -1 (1) | -2 (1) | 1 (1) |
| N (1) | 7459 (2) | 6275 (2) | 6139 (1) | 16 (1) | 16 (1) | 13 (1) | 19 (1) | -3 (1) | 1 (1) | 0 (1) |
| C (16) | 6836 (3) | 5245 (3) | 6992 (2) | 22 (1) | 26 (1) | 13 (1) | 25 (1) | -1 (1) | 4 (1) | 3 (1) |
| C (15) | 5368 (3) | 5951 (3) | 7695 (2) | 22 (1) | 21 (1) | 18 (1) | 22 (1) | 0 (1) | 6 (1) | -1 (1) |
| Sn (2) | 10000 | 5000 | 5000 | 13 (1) | 13 (1) | 10 (1) | 15 (1) | -2 (1) | -1 (1) | 1 (1) |
| Cl (1) | 8125 (1) | 6636 (1) | 3505 (1) | 25 (1) | 26 (1) | 25 (1) | 21 (1) | 0 (1) | -8 (1) | 7 (1) |
| C (21) | 8416 (3) | 2641 (3) | 4992 (2) | 22 (1) | 22 (1) | 17 (1) | 27 (1) | -6 (1) | 1 (1) | -5 (1) |
| H (17A) | -1605 | 9941 | 8487 | 60 (3) | | | | | | |
| H (17B) | -996 | 8130 | 7892 | 60 (3) | | | | | | |
| H (17C) | -490 | 10147 | 7364 | 60 (3) | | | | | | |
| H (18A) | 2648 | 12473 | 8592 | 60 (3) | | | | | | |
| H (18B) | 4637 | 11291 | 8987 | 60 (3) | | | | | | |
| H (18C) | 2662 | 11563 | 9751 | 60 (3) | | | | | | |
| H (19A) | 1325 | 7203 | 10471 | 60 (3) | | | | | | |
| H (19B) | 3581 | 6439 | 10116 | 60 (3) | | | | | | |
| H (19C) | 1757 | 5629 | 9703 | 60 (3) | | | | | | |
| H (13) | 4591 | 10118 | 6491 | 26 (3) | | | | | | |
| H (12) | 7029 | 8784 | 5357 | 26 (3) | | | | | | |
| H (16) | 7421 | 3984 | 7121 | 26 (3) | | | | | | |
| H (15) | 4967 | 5176 | 8292 | 26 (3) | | | | | | |
| H (21A) | 8899 | 1637 | 5504 | 47 (5) | | | | | | |
| H (21B) | 8636 | 2195 | 4318 | 47 (5) | | | | | | |
| H (21C) | 6983 | 3002 | 5152 | 47 (5) | | | | | | |

Tabelle 85: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | | | |
|----------------|------------|-----------------------------|------------|
| Sn (1) -C (17) | 2.133 (2) | C (17) -Sn (1) -C (18) | 113.48 (9) |
| Sn (1) -C (18) | 2.138 (2) | C (17) -Sn (1) -C (19) | 110.91 (9) |
| Sn (1) -C (19) | 2.141 (2) | C (18) -Sn (1) -C (19) | 110.94 (8) |
| Sn (1) -C (14) | 2.160 (2) | C (17) -Sn (1) -C (14) | 109.00 (8) |
| | | C (18) -Sn (1) -C (14) | 107.41 (8) |
| | | C (19) -Sn (1) -C (14) | 104.63 (8) |
| C (14) -C (15) | 1.390 (3) | C (15) -C (14) -C (13) | 116.8 (2) |
| C (14) -C (13) | 1.397 (3) | C (15) -C (14) -Sn (1) | 120.0 (1) |
| C (13) -C (12) | 1.385 (3) | C (13) -C (14) -Sn (1) | 123.2 (1) |
| C (12) -N (1) | 1.341 (2) | C (12) -C (13) -C (14) | 119.8 (2) |
| N (1) -C (16) | 1.339 (3) | N (1) -C (12) -C (13) | 122.7 (2) |
| N (1) -Sn (2) | 2.348 (2) | C (16) -N (1) -C (12) | 118.1 (2) |
| C (16) -C (15) | 1.386 (3) | C (16) -N (1) -Sn (2) | 120.5 (1) |
| | | C (12) -N (1) -Sn (2) | 121.5 (1) |
| | | N (1) -C (16) -C (15) | 122.4 (2) |
| | | C (16) -C (15) -C (14) | 120.3 (2) |
| Sn (2) -C (21) | 2.125 (2) | C (21) #1 -Sn (2) -N (1) | 90.17 (7) |
| Sn (2) -Cl (1) | 2.5521 (5) | C (21) -Sn (2) -N (1) | 89.83 (7) |
| | | C (21) #1 -Sn (2) -N (1) #1 | 89.83 (7) |
| | | C (21) -Sn (2) -N (1) #1 | 90.17 (7) |
| | | N (1) -Sn (2) -N (1) #1 | 180.00 (7) |
| | | C (21) -Sn (2) -C (21) # | 180.0 |

Symmetriepoperatoren zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome: #1 (-x+2; -y+1; -z+1)

a.3.2b $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$

Beim Verdampfen einer Lösung von Me_3SnPy und Me_2SnBr_2 im stöchiometrischen Verhältnis von 2 zu 1 in Chloroform bilden sich transparente, farblose Nadeln.

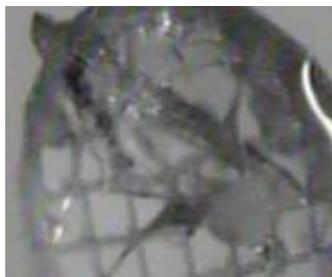


Tabelle 86: Kristalldaten von $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|---|--|
| Empirische Formel | $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Sn}_3$ |
| M [g/mol] | 792.34 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ (Nr. 2) |
| Gitterkonstanten und -winkel | $a = 6.8356(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 84.840(2)^\circ$ $b = 7.2215(3) \text{ \AA}$ $\beta = 83.460(2)^\circ$ $c = 13.3951(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 84.436(2)^\circ$ |
| V [\AA^3] | 651.74(5) |
| Z, Z' | 1, 0.5 |
| d_{calc} [g/cm ³] | 2.019 |
| μ [mm ⁻¹] | 5.922 |
| F (000) | 374 |
| Refl _{cell} | 9899 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ | 2.84° / 28.32° |

Von den 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.

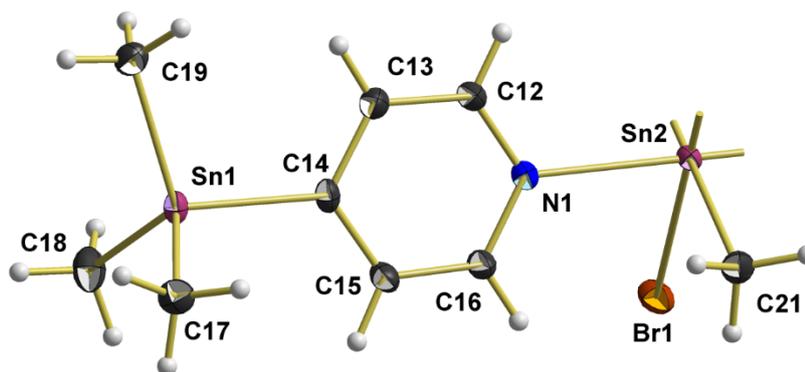
Tabelle 87: Messgrößen der Datenreduktion von $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|--|-------------------------------|
| Kristallform | farblose Nadel |
| Kristallgröße [mm] | 0.401 x 0.197 x 0.132 |
| θ -Bereich Datensammlung | 2.843° - 27.990° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-9; 9] / [-9; 9] / [-17; 17] |
| v_{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 5 / 9109 / 12.65 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 62742 / 3147 / 2931 |
| R_{int} / R_{sigma} | 0.0333 / 0.0109 |
| Vollständigkeit | 100.0 % |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0.200 / 0.509 |

Tabelle 88: Daten zur Strukturverfeinerung von $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 3147 / 0 / 122 |
| Goof | 1.110 |
| $R_{(>2\sigma)}$ | 0.0154 / 0.0389 |
| R_{all} | 0.0176 / 0.0399 |
| p / q | 0.0220 / 0.3287 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ϵ | n/a |
| $\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}/\text{\AA}^3]$ | 0.584 / -0.915 |

Asymmetrische Einheit


 Tabelle 89: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---------|-----------|----------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 7696 (1) | 6094 (1) | 1330 (1) | 17 (1) | 14 (1) | 20 (1) | 18 (1) | -5 (1) | 2 (1) | -1 (1) |
| C (17) | 6745 (3) | 3587 (3) | 877 (2) | 24 (1) | 28 (1) | 22 (1) | 24 (1) | -4 (1) | -3 (1) | -4 (1) |
| C (18) | 10401 (3) | 5634 (3) | 2004 (2) | 29 (1) | 19 (1) | 40 (1) | 29 (1) | -7 (1) | -4 (1) | -2 (1) |
| C (19) | 7859 (3) | 8217 (3) | 103 (2) | 26 (1) | 28 (1) | 22 (1) | 26 (1) | 0 (1) | 3 (1) | -4 (1) |
| C (14) | 5417 (3) | 7190 (3) | 2419 (1) | 18 (1) | 14 (1) | 19 (1) | 20 (1) | -6 (1) | 1 (1) | -1 (1) |
| C (13) | 4437 (3) | 8964 (3) | 2237 (2) | 22 (1) | 22 (1) | 20 (1) | 22 (1) | -1 (1) | 3 (1) | -1 (1) |
| C (12) | 2979 (3) | 9666 (3) | 2943 (2) | 21 (1) | 23 (1) | 16 (1) | 22 (1) | 0 (1) | 2 (1) | 3 (1) |
| N (1) | 2456 (2) | 8712 (2) | 3823 (1) | 17 (1) | 17 (1) | 16 (1) | 19 (1) | -2 (1) | 0 (1) | 1 (1) |
| C (16) | 3379 (3) | 7009 (3) | 4012 (1) | 19 (1) | 21 (1) | 18 (1) | 17 (1) | -2 (1) | 0 (1) | 2 (1) |
| C (15) | 4837 (3) | 6212 (3) | 3333 (2) | 20 (1) | 19 (1) | 18 (1) | 22 (1) | -3 (1) | -2 (1) | 3 (1) |
| Sn (2) | 0 | 10000 | 5000 | 14 (1) | 14 (1) | 12 (1) | 15 (1) | -2 (1) | 0 (1) | 1 (1) |
| Br (1) | 2142 (1) | 8603 (1) | 6524 (1) | 25 (1) | 25 (1) | 27 (1) | 22 (1) | -1 (1) | -7 (1) | 5 (1) |
| C (21) | -1511 (3) | 7529 (3) | 5103 (2) | 22 (1) | 22 (1) | 18 (1) | 26 (1) | -4 (1) | 1 (1) | -5 (1) |
| H (17A) | 7273 | 3421 | 176 | 62 (3) | | | | | | |
| H (17B) | 5298 | 3674 | 934 | 62 (3) | | | | | | |
| H (17C) | 7230 | 2517 | 1313 | 62 (3) | | | | | | |
| H (18A) | 11467 | 5196 | 1505 | 62 (3) | | | | | | |
| H (18B) | 40263 | 4691 | 2576 | 62 (3) | | | | | | |
| H (18C) | 10715 | 6804 | 2242 | 62 (3) | | | | | | |
| H (19A) | 8397 | 9309 | 316 | 62 (3) | | | | | | |
| H (19B) | 6533 | 8576 | -100 | 62 (3) | | | | | | |
| H (19C) | 8722 | 7735 | -469 | 62 (3) | | | | | | |
| H (13) | 4774 | 9690 | 1625 | 24 (3) | | | | | | |
| H (12) | 2326 | 10866 | 2799 | 24 (3) | | | | | | |
| H (16) | 3020 | 6324 | 4635 | 24 (3) | | | | | | |
| H (15) | 5441 | 4997 | 3492 | 24 (3) | | | | | | |
| H (21A) | -2928 | 7841 | 5282 | 43 (5) | | | | | | |
| H (21B) | -994 | 6630 | 5622 | 43 (5) | | | | | | |
| H (21C) | -1307 | 6982 | 4452 | 43 (5) | | | | | | |

Tabelle 90: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | | | |
|----------------|------------|------------------------------|------------|
| Sn (1) -C (18) | 2.134 (2) | C (18) -Sn (1) -C (17) | 112.88 (9) |
| Sn (1) -C (17) | 2.141 (2) | C (18) -Sn (1) -C (19) | 111.50 (9) |
| Sn (1) -C (19) | 2.146 (2) | C (17) -Sn (1) -C (19) | 111.29 (8) |
| Sn (1) -C (14) | 2.152 (2) | C (18) -Sn (1) -C (14) | 108.62 (8) |
| C (14) -C (15) | 1.394 (3) | C (17) -Sn (1) -C (14) | 107.20 (8) |
| C (14) -C (13) | 1.402 (3) | C (19) -Sn (1) -C (14) | 104.90 (8) |
| C (13) -C (12) | 1.385 (3) | C (15) -C (14) -C (13) | 116.3 (2) |
| C (12) -N (1) | 1.341 (2) | C (15) -C (14) -Sn (1) | 123.0 (1) |
| N (1) -C (16) | 1.343 (2) | C (13) -C (14) -Sn (1) | 120.7 (1) |
| N (1) -Sn (2) | 2.351 (2) | C (12) -C (13) -C (14) | 120.4 (2) |
| Sn (2) -C (21) | 2.133 (2) | N (1) -C (12) -C (13) | 122.3 (2) |
| Sn (2) -Br (1) | 2.7117 (2) | C (12) -N (1) -C (16) | 118.2 (2) |
| | | C (12) -N (1) -Sn (2) | 120.7 (1) |
| | | C (16) -N (1) -Sn (2) | 121.1 (1) |
| | | N (1) -C (16) -C (15) | 122.5 (2) |
| | | C (16) -C (15) -C (14) | 120.3 (2) |
| | | C (21) #1 -Sn (2) -C (21) | 180.00 (9) |
| | | C (21) #1 -Sn (2) -N (1) #1 | 90.41 (7) |
| | | C (21) -Sn (2) -N (1) #1 | 89.59 (7) |
| | | C (21) #1 -Sn (2) -N (1) | 89.59 (7) |
| | | C (21) -Sn (2) -N (1) | 90.41 (7) |
| | | N (1) #1 -Sn (2) -N (1) | 180.00 (7) |
| | | C (21) #1 -Sn (2) -Br (1) #1 | 91.40 (6) |
| | | C (21) -Sn (2) -Br (1) #1 | 88.60 (6) |
| | | N (1) #1 -Sn (2) -Br (1) #1 | 90.15 (4) |
| | | N (1) -Sn (2) -Br (1) #1 | 89.85 (4) |
| | | C (21) #1 -Sn (2) -Br (1) | 88.60 (6) |
| | | C (21) -Sn (2) -Br (1) | 91.40 (6) |
| | | N (1) #1 -Sn (2) -Br (1) | 89.85 (4) |
| | | N (1) -Sn (2) -Br (1) | 90.15 (4) |
| | | Br (1) #1 -Sn (2) -Br (1) | 180.0 |

Symmetrieoperatoren zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome: #1 (-x+2; -y+2; -z+1)

a.4.1a $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPyNO}$

Beim Verdampfen einer Lösung von Me_3SnPyNO und Me_3SnCl im stöchiometrischen Verhältnis von 1 zu 1 in Chloroform bilden sich transparente, farblose Plättchen.



Tabelle 91: Kristalldaten von $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPyNO}$.

| | |
|---|--|
| Empirische Formel | $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{ClINOSn}$ |
| M [g/mol] | 457.12 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ (Nr. 2) |
| Gitterkonstanten und -winkel | $a = 8.7577(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 89.448(2)^\circ$ $b = 8.9782(4) \text{ \AA}$ $\beta = 83.373(2)^\circ$ $c = 10.7402(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 82.148(2)^\circ$ |
| V [\AA^3] | 830.96(6) |
| Z, Z' | 2, 1 |
| d_{calc} [g/cm ³] | 1.827 |
| μ [mm ⁻¹] | 3.151 |
| F (000) | 440 |
| Refl _{cell} | 9768 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ | 2.86° / 28.30° |

Von den 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.

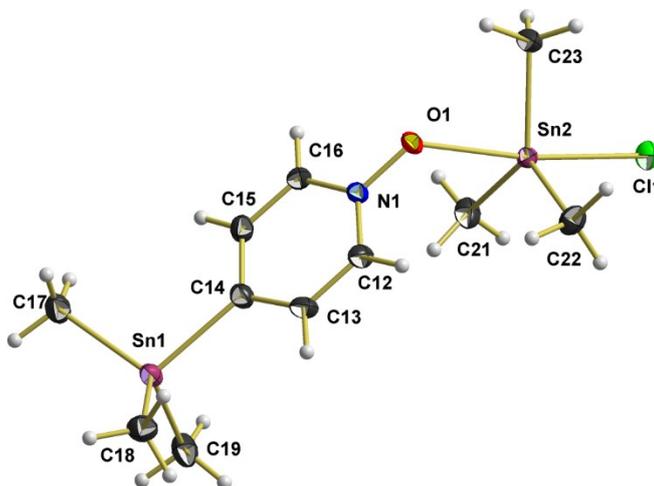
Tabelle 92: Messgrößen der Datenreduktion von $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPyNO}$.

| | |
|--|-----------------------------------|
| Kristallform | farbloses Plättchen |
| Kristallgröße [mm] | 0.310 x 0.161 x 0.044 |
| θ -Bereich Datensammlung | 2.862° - 27.998° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-11; 11] / [-11; 11] / [-14; 14] |
| v_{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 3 / 9042 / 7.54 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 80541 / 4015 / 3674 |
| R_{int} / R_{sigma} | 0.0412 / 0.0143 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0.442 / 0.874 |

Tabelle 93: Daten zur Strukturverfeinerung von $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPyNO}$.

| | |
|--|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 4015 / 0 / 154 |
| GooF | 1.246 |
| $R_{(>2\sigma)}$ | 0.0210 / 0.0432 |
| R_{all} | 0.0241 / 0.0441 |
| p / q | 0.0039 / 1.7032 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ϵ | n/a |
| $\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [e/\text{\AA}^3]$ | 0.500 / -0.798 |

Asymmetrische Einheit

Tabelle 94: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPyNO}$.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---------|----------|-----------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 1691 (1) | 110 (1) | 7304 (1) | 20 (1) | 23 (1) | 17 (1) | 22 (1) | 1 (1) | -5 (1) | -6 (1) |
| C (17) | -534 (4) | 1062 (4) | 6855 (4) | 35 (1) | 30 (2) | 28 (2) | 52 (2) | 9 (2) | -18 (2) | -9 (1) |
| C (18) | 1641 (4) | -1220 (4) | 8972 (3) | 28 (1) | 32 (2) | 25 (2) | 26 (2) | 5 (1) | -1 (1) | -3 (1) |
| C (19) | 3143 (4) | -1020 (4) | 5769 (3) | 32 (1) | 31 (2) | 39 (2) | 28 (2) | -7 (1) | -2 (1) | -13 (1) |
| C (14) | 2788 (3) | 2049 (3) | 7713 (3) | 23 (1) | 22 (1) | 22 (1) | 26 (2) | -1 (1) | 0 (1) | -6 (1) |
| C (13) | 3939 (4) | 1995 (3) | 8533 (3) | 23 (1) | 29 (2) | 16 (1) | 24 (2) | 1 (1) | -5 (1) | -1 (1) |
| C (12) | 4616 (3) | 3245 (3) | 8782 (3) | 22 (1) | 25 (2) | 20 (1) | 22 (1) | -2 (1) | -8 (1) | -1 (1) |
| N (1) | 4172 (3) | 4569 (3) | 8231 (2) | 18 (1) | 18 (1) | 16 (1) | 19 (1) | -3 (1) | 0 (1) | -3 (1) |
| O (1) | 4812 (2) | 5781 (2) | 8486 (2) | 20 (1) | 20 (1) | 17 (1) | 24 (1) | -6 (1) | -1 (1) | -6 (1) |
| C (16) | 3059 (3) | 4688 (3) | 7460 (3) | 21 (1) | 20 (1) | 18 (1) | 24 (2) | 3 (1) | -4 (1) | -1 (1) |
| C (15) | 2375 (3) | 3455 (3) | 7194 (3) | 24 (1) | 21 (1) | 27 (2) | 25 (2) | 3 (1) | -6 (1) | -6 (1) |
| Sn (2) | 7301 (1) | 6152 (1) | 7536 (1) | 16 (1) | 16 (1) | 17 (1) | 17 (1) | -2 (1) | -4 (1) | -1 (1) |
| C (21) | 6817 (4) | 4982 (4) | 5950 (3) | 27 (1) | 26 (2) | 35 (2) | 22 (2) | -9 (1) | -1 (1) | -7 (1) |
| C (22) | 8409 (4) | 4919 (4) | 8959 (3) | 27 (1) | 24 (2) | 33 (2) | 24 (2) | 5 (1) | -5 (1) | -1 (1) |
| C (23) | 6403 (4) | 8428 (3) | 7979 (3) | 26 (1) | 26 (2) | 18 (1) | 33 (2) | -1 (1) | -1 (1) | -4 (1) |
| Cl (1) | 9786 (1) | 6897 (1) | 6421 (1) | 28 (1) | 21 (1) | 29 (1) | 35 (1) | 1 (1) | 2 (1) | -6 (1) |
| H (17A) | -1089 | 262 | 6594 | 67 (5) | | | | | | |
| H (17A) | -414 | 1781 | 6170 | 67 (5) | | | | | | |
| H (17A) | -1124 | 1581 | 7593 | 67 (5) | | | | | | |
| H (18A) | 1693 | -579 | 9695 | 67 (5) | | | | | | |
| H (18B) | 2531 | -2017 | 8895 | 67 (5) | | | | | | |
| H (18C) | 677 | -1671 | 9088 | 67 (5) | | | | | | |
| H (19A) | 4101 | -1519 | 6064 | 67 (5) | | | | | | |
| H (19B) | 3397 | -288 | 5122 | 67 (5) | | | | | | |
| H (19C) | 2598 | -1771 | 5418 | 67 (5) | | | | | | |
| H (13) | 4260 | 1071 | 8926 | 22 (4) | | | | | | |
| H (12) | 5390 | 3175 | 9339 | 22 (4) | | | | | | |

Fortsetzung Tabelle 94

| | | | | |
|--------|------|------|------|-------|
| H(16) | 2741 | 5631 | 7095 | 22(4) |
| H(15) | 1598 | 3565 | 6639 | 22(4) |
| H(27A) | 7775 | 4723 | 5383 | 50(4) |
| H(27A) | 6056 | 5622 | 5511 | 50(4) |
| H(27A) | 6397 | 4060 | 6224 | 50(4) |
| H(28A) | 7683 | 4312 | 9418 | 50(4) |
| H(28B) | 8732 | 5619 | 9539 | 50(4) |
| H(28C) | 9321 | 4257 | 8575 | 50(4) |
| H(29A) | 6308 | 8998 | 7202 | 50(4) |
| H(29B) | 7107 | 8864 | 8473 | 50(4) |
| H(29C) | 5379 | 8473 | 8465 | 50(4) |

Tabelle 95: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung Me₃SnCl · Me₃SnPyNO.

| | | | |
|-------------|-----------|-------------------|------------|
| Sn(1)-C(17) | 2.124(3) | C(17)-Sn(1)-C(19) | 113.95(14) |
| Sn(1)-C(19) | 2.135(3) | C(17)-Sn(1)-C(18) | 114.23(13) |
| Sn(1)-C(18) | 2.142(3) | C(19)-Sn(1)-C(18) | 112.17(13) |
| Sn(1)-C(14) | 2.172(3) | C(17)-Sn(1)-C(14) | 103.84(12) |
| | | C(19)-Sn(1)-C(14) | 105.61(12) |
| | | C(18)-Sn(1)-C(14) | 105.93(12) |
| C(14)-C(15) | 1.394(4) | C(15)-C(14)-C(13) | 115.0(3) |
| C(14)-C(13) | 1.409(4) | C(15)-C(14)-Sn(1) | 121.9(2) |
| C(13)-C(12) | 1.380(4) | C(13)-C(14)-Sn(1) | 123.0(2) |
| C(12)-N(1) | 1.353(4) | C(12)-C(13)-C(14) | 122.0(3) |
| N(1)-O(1) | 1.335(3) | N(1)-C(12)-C(13) | 119.8(3) |
| N(1)-C(16) | 1.343(4) | O(1)-N(1)-C(16) | 119.7(2) |
| | | O(1)-N(1)-C(12) | 119.7(2) |
| | | C(16)-N(1)-C(12) | 120.6(2) |
| | | N(1)-O(1)-Sn(2) | 121.50(15) |
| | | N(1)-C(16)-C(15) | 120.6(3) |
| | | C(16)-C(15)-C(14) | 122.0(3) |
| O(1)-Sn(2) | 2.362(2) | C(21)-Sn(2)-C(23) | 124.21(13) |
| C(16)-C(15) | 1.376(4) | C(21)-Sn(2)-C(22) | 119.02(13) |
| Sn(2)-C(21) | 2.123(3) | C(23)-Sn(2)-C(22) | 115.85(13) |
| Sn(2)-C(23) | 2.125(3) | C(21)-Sn(2)-O(1) | 87.25(10) |
| Sn(2)-C(22) | 2.126(3) | C(23)-Sn(2)-O(1) | 81.38(10) |
| Sn(2)-Cl(1) | 2.5298(8) | C(22)-Sn(2)-O(1) | 92.14(10) |
| | | C(21)-Sn(2)-Cl(1) | 93.24(9) |
| | | C(23)-Sn(2)-Cl(1) | 91.81(9) |
| | | C(22)-Sn(2)-Cl(1) | 94.56(9) |
| | | O(1)-Sn(2)-Cl(1) | 172.03(5) |

a.4.1b $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPyNO}$

Beim Verdampfen einer Lösung von Me_3SnPyNO und Me_3SnBr im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 in Chloroform bilden sich transparente, farblose Plättchen.



Tabelle 96: Kristalldaten von $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPyNO}$.

| | |
|---|--|
| Empirische Formel | $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{BrNOSn}$ |
| M [g/mol] | 501.58 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ (Nr. 2) |
| Gitterkonstanten und -winkel | $a = 8.8904(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 88.562(2)^\circ$ $b = 9.0394(4) \text{ \AA}$ $\beta = 84.418(2)^\circ$ $c = 10.7179(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 81.362(2)^\circ$ |
| V [\AA^3] | 847.48(7) |
| Z, Z' | 2, 1 |
| d_{calc} [g/cm^3] | 1.966 |
| μ [mm^{-1}] | 5.289 |
| F (000) | 476 |
| Refl _{cell} | 9919 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ | $2.33^\circ / 28.18^\circ$ |

Von den 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.

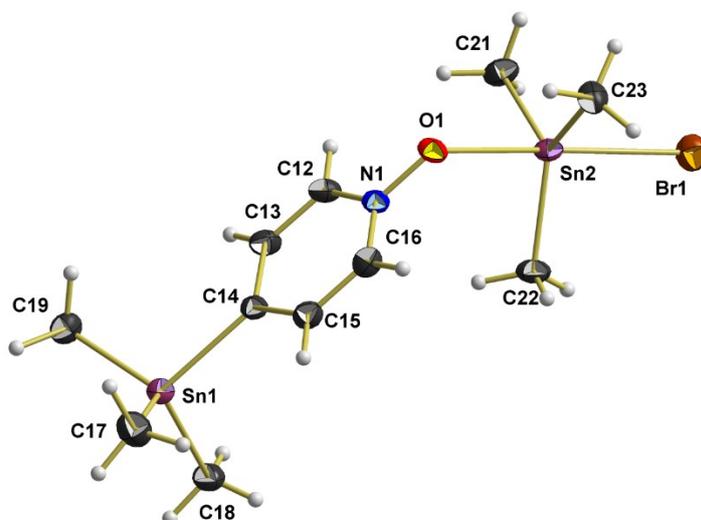
Tabelle 97: Messgrößen der Datenreduktion von $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPyNO}$.

| | |
|--|-----------------------------------|
| Kristallform | farbloses Plättchen |
| Kristallgröße [mm] | 0.324 x 0.122 x 0.045 |
| θ -Bereich Datensammlung | $2.868^\circ - 27.998^\circ$ |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-11; 11] / [-11; 11] / [-14; 14] |
| v_{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 10 / 9408 / 26.13 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 53762 / 4093 / 3528 |
| $R_{\text{int}} / R_{\text{sigma}}$ | 0.0461 / 0.0201 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0.279 / 0.797 |

Tabelle 98: Daten zur Strukturverfeinerung von $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPyNO}$.

| | |
|--|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 4093 / 0 / 154 |
| GooF | 1.088 |
| $R_{(>2\sigma)}$ | 0.0364 / 0.0870 |
| R_{all} | 0.0451 / 0.0939 |
| p / q | 0.0371 / 5.6241 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ϵ | n/a |
| $\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [e/\text{\AA}^3]$ | 1.907 / -1.419 |

Asymmetrische Einheit


 Tabelle 99: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPyNO}$.

| | X | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---------|-----------|-----------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 8372 (1) | 9756 (1) | 2641 (1) | 25 (1) | 27 (1) | 25 (1) | 22 (1) | -1 (1) | -3 (1) | -5 (1) |
| C (17) | 10648 (7) | 8762 (7) | 2924 (6) | 39 (1) | 33 (3) | 38 (3) | 46 (3) | 3 (3) | -11 (3) | -5 (2) |
| C (18) | 7058 (7) | 10767 (7) | 4252 (5) | 38 (1) | 40 (3) | 48 (4) | 28 (3) | -10 (2) | 3 (2) | -18 (3) |
| C (19) | 8284 (7) | 11166 (6) | 1007 (5) | 31 (1) | 33 (3) | 29 (3) | 30 (3) | 2 (2) | -4 (2) | 0 (2) |
| C (14) | 7250 (5) | 7869 (5) | 2237 (4) | 22 (1) | 22 (2) | 23 (2) | 20 (2) | -4 (2) | -1 (2) | -3 (2) |
| C (13) | 6079 (6) | 7954 (6) | 1441 (5) | 27 (1) | 32 (3) | 24 (2) | 24 (2) | -2 (2) | -7 (2) | 0 (2) |
| C (12) | 5392 (6) | 6743 (6) | 1200 (5) | 26 (1) | 29 (3) | 25 (2) | 23 (2) | -5 (2) | -7 (2) | 0 (2) |
| C (16) | 6967 (6) | 5255 (6) | 2515 (5) | 26 (1) | 25 (2) | 25 (2) | 27 (2) | 2 (2) | -2 (2) | 1 (2) |
| C (15) | 7671 (6) | 6455 (6) | 2769 (5) | 27 (1) | 24 (2) | 32 (3) | 25 (2) | 2 (2) | -5 (2) | -3 (2) |
| N (1) | 5837 (5) | 5406 (5) | 1753 (4) | 22 (1) | 21 (2) | 23 (2) | 20 (2) | -6 (2) | 0 (2) | -3 (2) |
| O (1) | 5202 (4) | 4215 (4) | 1503 (3) | 25 (1) | 23 (2) | 25 (2) | 26 (2) | -10 (1) | 1 (1) | -5 (1) |
| Sn (2) | 2806 (1) | 3817 (1) | 2461 (1) | 21 (1) | 20 (1) | 23 (1) | 19 (1) | -4 (1) | -3 (1) | 1 (1) |
| C (21) | 1632 (6) | 5007 (7) | 1017 (5) | 30 (1) | 23 (2) | 40 (3) | 25 (2) | 0 (2) | -7 (2) | 3 (2) |
| C (22) | 3270 (6) | 5012 (7) | 4032 (5) | 32 (1) | 30 (3) | 42 (3) | 24 (2) | -13 (2) | -2 (2) | -7 (2) |
| C (23) | 3734 (6) | 1544 (6) | 2067 (5) | 30 (1) | 29 (3) | 24 (2) | 35 (3) | -4 (2) | 3 (2) | -1 (2) |
| Br (1) | 295 (1) | 2971 (1) | 3692 (1) | 37 (1) | 29 (1) | 40 (1) | 40 (1) | -2 (1) | 3 (1) | -4 (1) |
| H (17A) | 11194 | 9513 | 3247 | 77 (9) | | | | | | |
| H (17B) | 11178 | 9391 | 2126 | 77 (9) | | | | | | |
| H (17C) | 10617 | 7934 | 3531 | 77 (9) | | | | | | |
| H (18A) | 7040 | 10031 | 4938 | 77 (9) | | | | | | |
| H (18B) | 6011 | 11118 | 4050 | 77 (9) | | | | | | |
| H (18C) | 7518 | 11617 | 4508 | 77 (9) | | | | | | |
| H (19A) | 7404 | 11960 | 1125 | 77 (9) | | | | | | |
| H (19B) | 8183 | 10569 | 277 | 77 (9) | | | | | | |
| H (19C) | 9225 | 11614 | 869 | 77 (9) | | | | | | |

Fortsetzung Tabelle 99

| | | | | |
|---------|------|------|------|--------|
| H (13) | 5747 | 8887 | 1053 | 31 (8) |
| H (12) | 4609 | 6841 | 647 | 31 (8) |
| H (16) | 7284 | 4306 | 2884 | 31 (8) |
| H (15) | 8460 | 6321 | 3317 | 31 (8) |
| H (21A) | 702 | 5622 | 1390 | 51 (7) |
| H (21B) | 1357 | 4294 | 435 | 51 (7) |
| H (21C) | 2295 | 5653 | 562 | 51 (7) |
| H (22A) | 3693 | 5914 | 3741 | 51 (7) |
| H (22B) | 4010 | 4375 | 4508 | 51 (7) |
| H (22C) | 2321 | 5297 | 4572 | 51 (7) |
| H (23A) | 4754 | 1500 | 1619 | 51 (7) |
| H (23B) | 3067 | 1112 | 1546 | 51 (7) |
| H (23C) | 3807 | 975 | 2854 | 51 (7) |

Tabelle 100: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung Me₃SnBr · Me₃SnPyNO.

| | | | |
|----------------|------------|------------------------|------------|
| Sn (1) -C (18) | 2.133 (6) | C (18) -Sn (1) -C (17) | 115.4 (3) |
| Sn (1) -C (17) | 2.133 (6) | C (18) -Sn (1) -C (19) | 113.2 (2) |
| Sn (1) -C (19) | 2.141 (5) | C (17) -Sn (1) -C (19) | 112.3 (2) |
| Sn (1) -C (14) | 2.173 (5) | C (18) -Sn (1) -C (14) | 104.8 (2) |
| | | C (17) -Sn (1) -C (14) | 104.0 (2) |
| | | C (19) -Sn (1) -C (14) | 105.8 (2) |
| C (14) -C (15) | 1.400 (7) | C (15) -C (14) -C (13) | 115.0 (5) |
| C (14) -C (15) | 1.401 (7) | C (15) -C (14) -Sn (1) | 121.1 (4) |
| C (13) -C (12) | 1.373 (7) | C (13) -C (14) -Sn (1) | 123.8 (4) |
| C (12) -N (1) | 1.354 (7) | C (12) -C (13) -C (14) | 122.6 (5) |
| C (16) -N (1) | 1.344 (6) | N (1) -C (12) -C (13) | 119.7 (5) |
| C (16) -C (15) | 1.377 (7) | N (1) -C (16) -C (15) | 120.9 (5) |
| N (1) -O (1) | 1.334 (5) | C (16) -C (15) -C (14) | 121.4 (5) |
| O (1) -Sn (2) | 2.346 (3) | O (1) -N (1) -C (16) | 119.5 (4) |
| | | O (1) -N (1) -C (12) | 120.1 (4) |
| | | C (16) -N (1) -C (12) | 120.4 (4) |
| | | N (1) -O (1) -Sn (2) | 122.1 (3) |
| Sn (2) -C (22) | 2.129 (5) | C (22) -Sn (2) -C (21) | 119.1 (2) |
| Sn (2) -C (21) | 2.130 (5) | C (22) -Sn (2) -C (23) | 124.4 (2) |
| Sn (2) -C (23) | 2.132 (5) | C (21) -Sn (2) -C (23) | 115.8 (2) |
| Sn (2) -Br (1) | 2.6834 (7) | C (22) -Sn (2) -O (1) | 87.7 (2) |
| | | C (21) -Sn (2) -O (1) | 92.5 (2) |
| | | C (23) -Sn (2) -O (1) | 81.8 (2) |
| | | C (22) -Sn (2) -Br (1) | 92.4 (2) |
| | | C (21) -Sn (2) -Br (1) | 95.1 (2) |
| | | C (23) -Sn (2) -Br (1) | 91.0 (2) |
| | | O (1) -Sn (2) -Br (1) | 171.24 (9) |

a.4.2as Me₂SnCl₂ · 2 Me₃SnPyNO & CHCl₃

Beim Verdampfen einer Lösung von Me₃SnPyNO und Me₂SnCl₂ im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 in Chloroform bilden sich transparente, farblose, längliche Plättchen.

Tabelle 101: Kristalldaten von Me₂SnCl₂ · 2 Me₃SnPyNO & CHCl₃.

| | |
|--|--|
| Empirische Formel | C ₁₉ H ₃₃ Cl ₅ N ₂ O ₂ Sn ₃ |
| M [g/mol] | 854.79 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2) |
| Gitterkonstanten und -winkel | a = 10.2107(5) Å α = 113.650(2)° b = 13.0948(7) Å β = 106.014(2)° c = 13.3574(7) Å γ = 96.939(2)° |
| V [Å ³] | 1517.18(14) |
| Z, Z' | 2, 1 |
| d _{calc} [g/cm ³] | 1.871 |
| μ [mm ⁻¹] | 2.908 |
| F (000) | 824 |
| Refl _{cell} | 9055 |
| θ _{min} / θ _{max} | 2.70° / 28.25° |

Von den im triklinen Kristallsystem möglichen Raumgruppen *P*1 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.

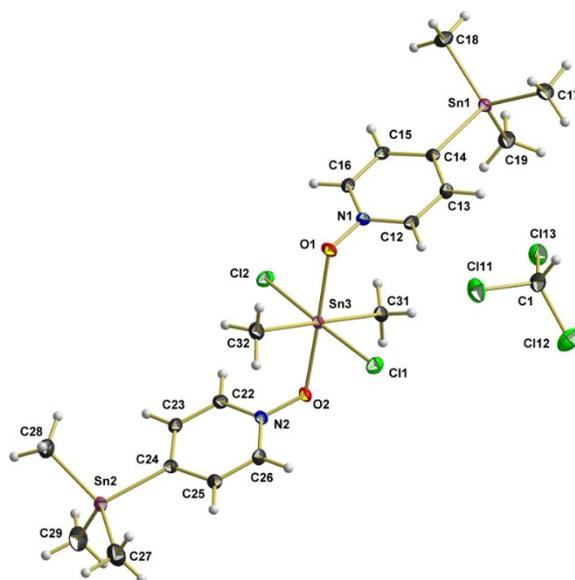
Tabelle 102: Messgrößen der Datenreduktion von Me₂SnCl₂ · 2 Me₃SnPyNO & CHCl₃.

| | |
|--|-----------------------------------|
| Kristallform | farbloses Plättchen |
| Kristallgröße [mm] | 0.435 x 0.425 x 0.083 |
| θ-Bereich Datensammlung | 2.394° - 27.998° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-13; 13] / [-17; 17] / [-17; 17] |
| v _{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 5 / 9292 / 12.91 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 155480 / 7314 / 6700 |
| R _{int} / R _{sigma} | 0.0439 / 0.0151 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| T _{min/max} | 0.364 / 0.794 |

Tabelle 103: Daten zur Strukturverfeinerung von $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO} \cdot \text{CHCl}_3$.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 7314 / 0 / 294 |
| GooF | 1.028 |
| $R_{(>2\sigma)}$ | 0.0161 / 0.0346 |
| R_{all} | 0.0191 / 0.0356 |
| p / q | 0.0130 / 1.1818 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ϵ | n/a |
| $\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}/\text{\AA}^3]$ | 0.572 / -0.579 |

Asymmetrische Einheit

Tabelle 104: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO} \cdot \text{CHCl}_3$.

| | X | Y | Z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|-----------|----------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 1916 (1) | 7785 (1) | 6995 (1) | 16 (1) | 16 (1) | 15 (1) | 17 (1) | 7 (1) | 8 (1) | 4 (1) |
| C (17) | 418 (2) | 6287 (2) | 6643 (2) | 27 (1) | 22 (1) | 23 (1) | 40 (1) | 16 (1) | 15 (1) | 5 (1) |
| C (18) | 950 (2) | 9146 (2) | 6983 (2) | 23 (1) | 28 (1) | 20 (1) | 21 (1) | 7 (1) | 8 (1) | 12 (1) |
| C (19) | 3690 (2) | 8435 (2) | 8592 (2) | 23 (1) | 23 (1) | 24 (1) | 22 (1) | 11 (1) | 7 (1) | 6 (1) |
| C (14) | 2761 (2) | 7354 (2) | 5603 (2) | 15 (1) | 13 (1) | 16 (1) | 16 (1) | 8 (1) | 4 (1) | 4 (1) |
| C (13) | 2902 (2) | 6255 (2) | 4967 (2) | 18 (1) | 18 (1) | 16 (1) | 21 (1) | 10 (1) | 8 (1) | 4 (1) |
| C (12) | 3475 (2) | 6038 (2) | 4103 (2) | 18 (1) | 19 (1) | 13 (1) | 20 (1) | 7 (1) | 7 (1) | 5 (1) |
| N (1) | 3921 (2) | 6905 (1) | 3872 (1) | 15 (1) | 13 (1) | 18 (1) | 13 (1) | 7 (1) | 5 (1) | 6 (1) |
| C (16) | 3813 (2) | 7979 (2) | 4460 (2) | 16 (1) | 14 (1) | 16 (1) | 20 (1) | 10 (1) | 4 (1) | 3 (1) |
| C (15) | 3230 (2) | 8213 (2) | 5318 (2) | 16 (1) | 14 (1) | 13 (1) | 18 (1) | 6 (1) | 4 (1) | 4 (1) |
| O (1) | 4473 (1) | 6686 (1) | 3023 (1) | 19 (1) | 16 (1) | 28 (1) | 15 (1) | 10 (1) | 8 (1) | 7 (1) |
| Sn (3) | 6781 (1) | 6846 (1) | 3552 (1) | 13 (1) | 13 (1) | 14 (1) | 13 (1) | 7 (1) | 6 (1) | 4 (1) |
| Cl (1) | 6337 (1) | 4637 (1) | 2766 (1) | 23 (1) | 24 (1) | 15 (1) | 26 (1) | 8 (1) | 7 (1) | 4 (1) |
| Cl (2) | 7243 (1) | 9059 (1) | 4439 (1) | 23 (1) | 23 (1) | 15 (1) | 29 (1) | 9 (1) | 8 (1) | 5 (1) |
| C (31) | 7007 (2) | 7000 (2) | 5240 (2) | 20 (1) | 21 (1) | 27 (1) | 15 (1) | 12 (1) | 8 (1) | 9 (1) |
| C (32) | 6547 (2) | 6657 (2) | 1856 (2) | 23 (1) | 24 (1) | 32 (1) | 18 (1) | 15 (1) | 8 (1) | 7 (1) |
| Sn (2) | 12273 (1) | 8021 (1) | 997 (1) | 17 (1) | 16 (1) | 17 (1) | 18 (1) | 9 (1) | 7 (1) | 3 (1) |
| C (27) | 12339 (3) | 6341 (2) | -133 (2) | 35 (1) | 52 (2) | 25 (1) | 35 (1) | 11 (1) | 29 (1) | 11 (1) |
| C (28) | 11059 (2) | 8848 (2) | 130 (2) | 32 (1) | 26 (1) | 43 (1) | 40 (1) | 31 (1) | 11 (1) | 11 (1) |
| C (29) | 14302 (2) | 9186 (2) | 2094 (2) | 36 (1) | 24 (1) | 40 (1) | 37 (1) | 22 (1) | 0 (1) | -7 (1) |
| C (24) | 11199 (2) | 7706 (2) | 2078 (2) | 16 (1) | 12 (1) | 18 (1) | 16 (1) | 8 (1) | 3 (1) | 3 (1) |
| C (23) | 10780 (2) | 8566 (2) | 2848 (2) | 18 (1) | 18 (1) | 15 (1) | 22 (1) | 10 (1) | 7 (1) | 5 (1) |
| C (22) | 10086 (2) | 8347 (2) | 3521 (2) | 18 (1) | 18 (1) | 15 (1) | 22 (1) | 8 (1) | 9 (1) | 6 (1) |

Fortsetzung Tabelle 104

| | | | | | | | | | | |
|--------|----------|---------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| N(2) | 9791(2) | 7278(1) | 3434(1) | 15(1) | 11(1) | 18(1) | 14(1) | 8(1) | 4(1) | 2(1) |
| O(2) | 9122(1) | 7065(1) | 4096(1) | 18(1) | 16(1) | 24(1) | 18(1) | 12(1) | 8(1) | 4(1) |
| C(26) | 10177(2) | 6412(2) | 2708(2) | 18(1) | 19(1) | 13(1) | 20(1) | 7(1) | 6(1) | 2(1) |
| C(25) | 10880(2) | 6616(2) | 2035(2) | 18(1) | 21(1) | 15(1) | 18(1) | 7(1) | 9(1) | 6(1) |
| C(1) | 6958(2) | 7097(2) | 9022(2) | 23(1) | 25(1) | 24(1) | 19(1) | 10(1) | 5(1) | 3(1) |
| Cl(11) | 7150(1) | 7386(1) | 7886(1) | 35(1) | 40(1) | 46(1) | 22(1) | 18(1) | 11(1) | 7(1) |
| Cl(12) | 8091(1) | 6251(1) | 9314(1) | 42(1) | 51(1) | 28(1) | 43(1) | 16(1) | 10(1) | 16(1) |
| Cl(13) | 7319(1) | 8387(1) | 10298(1) | 30(1) | 40(1) | 27(1) | 23(1) | 9(1) | 13(1) | 8(1) |
| H(17A) | -79 | 6499 | 7198 | 49(3) | | | | | | |
| H(17B) | 909 | 5711 | 6725 | 49(3) | | | | | | |
| H(17C) | -265 | 5963 | 5843 | 49(3) | | | | | | |
| H(18A) | 150 | 8854 | 6246 | 49(3) | | | | | | |
| H(18B) | 1643 | 9784 | 7056 | 49(3) | | | | | | |
| H(18C) | 614 | 8424 | 7640 | 49(3) | | | | | | |
| H(19A) | 3601 | 9145 | 9177 | 49(3) | | | | | | |
| H(19B) | 4562 | 8602 | 8447 | 49(3) | | | | | | |
| H(19C) | 3717 | 7856 | 8881 | 49(3) | | | | | | |
| H(13) | 2598 | 5645 | 5132 | 18(3) | | | | | | |
| H(12) | 3555 | 5284 | 3673 | 18(3) | | | | | | |
| H(16) | 4137 | 8576 | 4284 | 18(3) | | | | | | |
| H(15) | 3146 | 8972 | 5723 | 18(3) | | | | | | |
| H(31A) | 6463 | 6285 | 5161 | 53(3) | | | | | | |
| H(31B) | 6657 | 7648 | 5653 | 53(3) | | | | | | |
| H(31C) | 8006 | 7138 | 5683 | 53(3) | | | | | | |
| H(32A) | 7090 | 6132 | 1522 | 53(3) | | | | | | |
| H(32B) | 6896 | 7413 | 1905 | 53(3) | | | | | | |
| H(32C) | 5547 | 6338 | 1355 | 53(3) | | | | | | |
| H(27A) | 12769 | 6394 | -688 | 68(3) | | | | | | |
| H(27B) | 11377 | 5835 | -563 | 68(3) | | | | | | |
| H(27C) | 12902 | 6023 | 333 | 68(3) | | | | | | |
| H(28A) | 10473 | 9208 | 566 | 68(3) | | | | | | |
| H(28B) | 10452 | 8273 | -664 | 68(3) | | | | | | |
| H(28C) | 11697 | 9442 | 91 | 68(3) | | | | | | |
| H(29A) | 14860 | 8839 | 2529 | 68(3) | | | | | | |
| H(29B) | 14195 | 9909 | 2647 | 68(3) | | | | | | |
| H(29C) | 14785 | 9348 | 1613 | 68(3) | | | | | | |
| H(23) | 10979 | 9322 | 2912 | 22(3) | | | | | | |
| H(22) | 9816 | 8949 | 4044 | 22(3) | | | | | | |
| H(26) | 9965 | 5664 | 2662 | 22(3) | | | | | | |
| H(25) | 11154 | 6002 | 1531 | 22(3) | | | | | | |
| H(1) | 5960 | 6653 | 8771 | 34(6) | | | | | | |

Tabelle 105: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO} \cdot \text{CHCl}_3$.

| | | | |
|-------------|-----------|-------------------|-----------|
| Sn(1)-C(17) | 2.133(2) | C(17)-Sn(1)-C(18) | 111.79(8) |
| Sn(1)-C(18) | 2.143(2) | C(17)-Sn(1)-C(19) | 114.33(8) |
| Sn(1)-C(19) | 2.143(2) | C(18)-Sn(1)-C(19) | 109.39(8) |
| Sn(1)-C(14) | 2.164(2) | C(17)-Sn(1)-C(14) | 108.70(7) |
| | | C(18)-Sn(1)-C(14) | 105.72(7) |
| | | C(19)-Sn(1)-C(14) | 106.40(7) |
| C(14)-C(15) | 1.397(2) | C(15)-C(14)-C(13) | 116.6(2) |
| C(14)-C(13) | 1.397(2) | C(15)-C(14)-Sn(1) | 119.5(1) |
| C(13)-C(12) | 1.380(2) | C(13)-C(14)-Sn(1) | 123.9(1) |
| C(12)-N(1) | 1.351(2) | C(12)-C(13)-C(14) | 121.2(2) |
| N(1)-C(16) | 1.344(2) | N(1)-C(12)-C(13) | 119.6(1) |
| N(1)-O(1) | 1.347(2) | C(16)-N(1)-O(1) | 119.2(1) |
| C(16)-C(15) | 1.379(2) | C(16)-N(1)-C(12) | 121.6(2) |
| | | O(1)-N(1)-C(12) | 119.2(1) |
| | | N(1)-C(16)-C(15) | 119.8(2) |
| | | C(16)-C(15)-C(14) | 121.2(2) |
| | | N(1)-O(1)-Sn(3) | 116.53(9) |
| O(1)-Sn(3) | 2.223(1) | C(32)-Sn(3)-C(31) | 178.90(8) |
| Sn(3)-C(32) | 2.119(2) | C(32)-Sn(3)-O(1) | 85.62(6) |
| Sn(3)-C(31) | 2.124(2) | C(31)-Sn(3)-O(1) | 94.35(6) |
| Sn(3)-O(2) | 2.244(1) | C(32)-Sn(3)-O(2) | 94.05(6) |
| Sn(3)-Cl(2) | 2.5757(5) | C(31)-Sn(3)-O(2) | 86.02(6) |
| Sn(3)-Cl(1) | 2.5800(5) | O(1)-Sn(3)-O(2) | 178.22(5) |
| | | C(32)-Sn(3)-Cl(2) | 93.05(6) |
| | | C(31)-Sn(3)-Cl(2) | 88.05(5) |

Fortsetzung Tabelle 105

| | | | |
|----------------|-----------|-------------------------|------------|
| | | O (1) -Sn (3) -Cl (2) | 89.36 (4) |
| | | O (2) -Sn (3) -Cl (2) | 88.92 (3) |
| | | C (32) -Sn (3) -Cl (1) | 89.78 (6) |
| | | C (31) -Sn (3) -Cl (1) | 89.12 (5) |
| | | O (1) -Sn (3) -Cl (1) | 90.97 (4) |
| | | O (2) -Sn (3) -Cl (1) | 90.78 (3) |
| | | Cl (2) -Sn (3) -Cl (1) | 177.17 (2) |
| Sn (2) -C (29) | 2.130 (2) | C (29) -Sn (2) -C (27) | 113.8 (1) |
| Sn (2) -C (27) | 2.134 (2) | C (29) -Sn (2) -C (28) | 108.15 (9) |
| Sn (2) -C (28) | 2.142 (2) | C (27) -Sn (2) -C (28) | 114.8 (1) |
| Sn (2) -C (24) | 2.168 (2) | C (29) -Sn (2) -C (24) | 109.01 (8) |
| | | C (27) -Sn (2) -C (24) | 103.66 (8) |
| | | C (28) -Sn (2) -C (24) | 106.97 (7) |
| C (24) -C (23) | 1.392 (2) | C (23) -C (24) -C (25) | 116.1 (2) |
| C (24) -C (25) | 1.400 (2) | C (23) -C (24) -Sn (2) | 122.4 (1) |
| C (23) -C (22) | 1.379 (2) | C (25) -C (24) -Sn (2) | 121.6 (1) |
| C (22) -N (2) | 1.346 (2) | C (22) -C (23) -C (24) | 121.6 (2) |
| N (2) -O (2) | 1.346 (2) | N (2) -C (22) -C (23) | 119.9 (2) |
| N (2) -C (26) | 1.349 (2) | C (22) -N (2) -O (2) | 120.0 (2) |
| C (26) -C (25) | 1.377 (2) | C (22) -N (2) -C (26) | 121.2 (2) |
| | | O (2) -N (2) -C (26) | 118.8 (1) |
| | | N (2) -O (2) -Sn (3) | 118.26 (9) |
| | | N (2) -C (26) -C (25) | 119.8 (2) |
| | | C (26) -C (25) -C (24) | 121.5 (1) |
| C (1) -Cl (13) | 1.756 (2) | Cl (13) -C (1) -Cl (11) | 110.9 (1) |
| C (1) -Cl (11) | 1.759 (2) | Cl (13) -C (1) -Cl (12) | 109.9 (1) |
| C (1) -Cl (12) | 1.768 (2) | Cl (11) -C (1) -Cl (12) | 110.3 (1) |

a.5.1a SnCl₂ · 2 Py

Aus einer heißen Lösung SnCl₂ in Pyridin kristallisieren farblose, transparente Nadeln aus.

Tabelle 106: Kristalldaten von SnCl₂ · 2 Py.

| | |
|---|---|
| Empirische Formel | C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ Sn |
| M [g/mol] | 347.79 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14) |
| Gitterkonstanten und -winkel | <i>a</i> = 5.72170(10) Å <i>b</i> = 7.4838(2) Å β = 93.9470(10)° <i>c</i> = 28.7600(8) Å |
| <i>V</i> [Å ³] | 1228.58(5) |
| <i>Z</i> , <i>Z'</i> | 4, 1 |
| <i>d</i> _{calc} [g/cm ³] | 1.880 |
| μ [mm ⁻¹] | 2.483 |
| <i>F</i> (000) | 672 |
| Refl _{cell} | 1149 |
| θ _{min} / θ _{max} | 3.07° / 28.27° |

*h*0*l* ist nur vorhanden für *h* + *l* = 2*n*, 0*k*0 nur für *k* = 2*n*, *h*00 nur für *h* = 2*n* und 00*l* nur für *l* = 2*n*, was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe *P*2₁/*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.

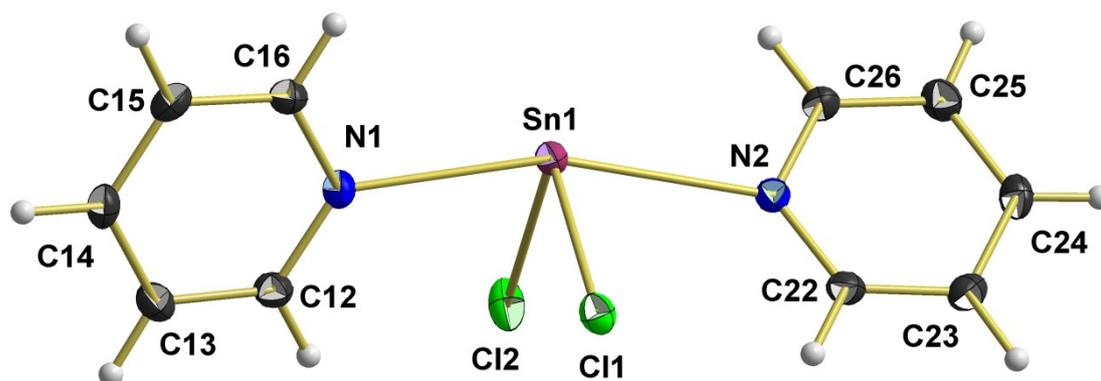
Tabelle 107: Messgrößen der Datenreduktion von SnCl₂ · 2 Py.

| | |
|---|-------------------------------|
| Kristallform | farblose Nadel |
| Kristallgröße [mm] | 0.335 x 0.156 x 0.060 |
| θ-Bereich Datensammlung | 2.813° - 27.996° |
| Messbereich Indizes <i>h</i> / <i>k</i> / <i>l</i> | [-7; 7] / [-9; 9] / [-37; 37] |
| <i>v</i> _{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / <i>t</i> [h] | 10 / 9884 / 27.46 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 52030 / 2971 / 2713 |
| <i>R</i> _{int} / <i>R</i> _{sigma} | 0.0337 / 0.0135 |
| Vollständigkeit | 100.0 % |
| <i>T</i> _{min/max} | 0.490 / 0.865 |

Tabelle 108: Daten zur Strukturverfeinerung von SnCl₂ · 2 Py.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 2971 / 0 / 138 |
| GooF | 1.061 |
| R _(>2σ) | 0.0188 / 0.0415 |
| R _{all} | 0.0216 / 0.0425 |
| p / q | 0.0162 / 1.1837 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ε | n/a |
| Δe _{max} / Δe _{min} [e/Å ³] | 0.716 / -0.345 |

Asymmetrische Einheit

Tabelle 109: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung SnCl₂ · 2 Py.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|-----------|----------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 8076 (1) | 7406 (1) | 3660 (1) | 17 (1) | 16 (1) | 21 (1) | 13 (1) | -1 (1) | 1 (1) | 1 (1) |
| Cl (1) | 5264 (1) | 5070 (1) | 3857 (1) | 18 (1) | 24 (1) | 18 (1) | 17 (1) | 1 (1) | 2 (1) | -1 (1) |
| Cl (2) | 5398 (1) | 9890 (1) | 3777 (1) | 25 (1) | 35 (1) | 20 (1) | 18 (1) | -2 (1) | -5 (1) | 9 (1) |
| N (1) | 8986 (3) | 7591 (2) | 4502 (1) | 16 (1) | 19 (1) | 16 (1) | 14 (1) | 0 (1) | -1 (1) | -1 (1) |
| C (12) | 7550 (3) | 8168 (3) | 4819 (1) | 19 (1) | 17 (1) | 21 (1) | 20 (1) | 1 (1) | 2 (1) | 3 (1) |
| C (13) | 8166 (3) | 8144 (3) | 5291 (1) | 22 (1) | 24 (1) | 22 (1) | 19 (1) | -3 (1) | 5 (1) | 0 (1) |
| C (14) | 10352 (3) | 7499 (2) | 5445 (1) | 20 (1) | 25 (1) | 20 (1) | 15 (1) | 0 (1) | -2 (1) | -5 (1) |
| C (15) | 11842 (3) | 6907 (3) | 5120 (1) | 21 (1) | 16 (1) | 21 (1) | 23 (1) | 2 (1) | -3 (1) | -2 (1) |
| C (16) | 11106 (3) | 6980 (2) | 4652 (1) | 18 (1) | 17 (1) | 18 (1) | 20 (1) | 0 (1) | 3 (1) | 0 (1) |
| N (2) | 5877 (3) | 7207 (2) | 2858 (1) | 16 (1) | 16 (1) | 17 (1) | 16 (1) | -1 (1) | 1 (1) | 1 (1) |
| C (22) | 3781 (3) | 6471 (2) | 2741 (1) | 18 (1) | 16 (1) | 20 (1) | 20 (1) | 0 (1) | 4 (1) | -1 (1) |
| C (23) | 2871 (3) | 6343 (3) | 2285 (1) | 21 (1) | 17 (1) | 21 (1) | 24 (1) | -2 (1) | -1 (1) | 0 (1) |
| C (24) | 4161 (3) | 6995 (3) | 1933 (1) | 22 (1) | 25 (1) | 23 (1) | 15 (1) | 0 (1) | -3 (1) | 1 (1) |
| C (25) | 6332 (4) | 7754 (2) | 2051 (1) | 22 (1) | 25 (1) | 22 (1) | 18 (1) | 4 (1) | 3 (1) | -2 (1) |
| C (26) | 7104 (3) | 7836 (2) | 2515 (1) | 18 (1) | 16 (1) | 20 (1) | 19 (1) | 0 (1) | 2 (1) | -2 (1) |
| H (12) | 6049 | 8610 | 4714 | 20 (2) | | | | | | |
| H (13) | 7109 | 8563 | 5507 | 20 (2) | | | | | | |
| H (14) | 10818 | 7465 | 5768 | 20 (2) | | | | | | |
| H (15) | 13350 | 6456 | 5216 | 20 (2) | | | | | | |
| H (16) | 12140 | 6582 | 4429 | 20 (2) | | | | | | |
| H (22) | 2886 | 6021 | 2982 | 24 (3) | | | | | | |
| H (23) | 1379 | 5815 | 2214 | 24 (3) | | | | | | |
| H (24) | 3572 | 6924 | 1616 | 24 (3) | | | | | | |
| H (25) | 7266 | 8207 | 1817 | 24 (3) | | | | | | |
| H (26) | 8585 | 8367 | 2595 | 24 (3) | | | | | | |

Tabelle 110: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung SnCl₂ · 2 Py.

| | | | |
|----------------|------------|------------------------|------------|
| Sn (1) -Cl (1) | 2.4684 (5) | Cl (1) -Sn (1) -Cl (2) | 94.70 (2) |
| Sn (1) -Cl (2) | 2.4470 (5) | Cl (1) -Sn (1) -N (1) | 84.84 (4) |
| Sn (1) -N (1) | 2.447 (2) | Cl (1) -Sn (1) -N (2) | 82.98 (4) |
| Sn (1) -N (2) | 2.554 (2) | Cl (2) -Sn (1) -N (1) | 85.03 (4) |
| | | Cl (2) -Sn (1) -N (2) | 83.91 (3) |
| | | N (1) -Sn (1) -N (2) | 162.80 (5) |
| N (1) -C (12) | 1.339 (2) | Sn (1) -N (1) -C (12) | 126.4 (1) |
| N (1) -C (16) | 1.339 (2) | Sn (1) -N (1) -C (16) | 115.2 (1) |
| C (12) -C (13) | 1.379 (3) | C (12) -N (1) -C (16) | 118.4 (2) |
| C (13) -C (14) | 1.384 (3) | N (1) -C (12) -C (13) | 122.6 (2) |
| C (14) -C (15) | 1.380 (3) | C (12) -C (13) -C (14) | 118.8 (2) |
| C (15) -C (16) | 1.383 (3) | C (13) -C (14) -C (15) | 118.9 (2) |
| | | C (14) -C (15) -C (16) | 119.0 (2) |
| | | C (15) -C (16) -N (1) | 122.3 (2) |
| N (2) -C (22) | 1.336 (2) | Sn (1) -N (2) -C (22) | 128.8 (1) |
| N (2) -C (26) | 1.341 (2) | Sn (1) -N (2) -C (26) | 113. (1) |
| C (22) -C (23) | 1.383 (3) | C (22) -N (2) -C (26) | 117.7 (2) |
| C (23) -C (24) | 1.382 (3) | N (2) -C (22) -C (23) | 122.6 (2) |
| C (24) -C (25) | 1.387 (3) | C (22) -C (23) -C (24) | 119.1 (2) |
| C (25) -C (26) | 1.378 (3) | C (23) -C (24) -C (25) | 118.7 (2) |
| | | C (24) -C (25) -C (26) | 118.5 (2) |
| | | C (25) -C (26) -N (2) | 123.4 (2) |

a.5.2a $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{MePy}$

Beim Überschichten einer Spatelspitze SnCl_2 mit 4-MePy und 1,4-Dioxan bilden sich vereinzelt transparente, farblose Blöcke.



Tabelle 111: Kristalldaten von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{MePy}$.

| | |
|---|--|
| Empirische Formel | $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Sn}$ |
| M [g/mol] | 375.84 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ (Nr. 2) |
| Gitterkonstanten und -winkel | $a = 9.3270(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 94.128(2)^\circ$ $b = 12.6520(7) \text{ \AA}$ $\beta = 109.712(2)^\circ$ $c = 13.1641(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 97.164(2)^\circ$ |
| V [\AA^3] | 1440.13(13) |
| Z, Z' | 4, 2 |
| d_{calc} [g/cm ³] | 1.733 |
| μ [mm ⁻¹] | 2.125 |
| F (000) | 736 |
| Refl _{cell} | 5435 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ | 2.64° / 28.19° |

Von den im triklinen Kristallsystem möglichen Raumgruppen $P1$ und $P\bar{1}$ wurde letztere durch das Strukturmotiv bestätigt.

Da die Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten, zentrosymmetrischen Raumgruppe zwei beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus zwei Formeleinheiten.

Tabelle 112: Messgrößen der Datenreduktion von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{MePy}$.

| | |
|--|-----------------------------------|
| Kristallform | farbloser Block |
| Kristallgröße [mm] | 0.396 x 0.237 x 0.085 |
| θ -Bereich Datensammlung | 2.180° - 27.998° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-12; 12] / [-16; 16] / [-17; 17] |
| v_{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 5 / 9806 / 13.62 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 145164 / 6963 / 6052 |
| R_{int} / R_{sigma} | 0.0564 / 0.0202 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0.487 / 0.840 |

Tabelle 113: Daten zur Strukturverfeinerung von SnCl₂ · 2 MePy.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 6963 / 0 / 316 |
| Goof | 1.033 |
| R _(I>2σ) | 0.0197 / 0.0439 |
| R _{all} | 0.0258 / 0.0459 |
| p / q | 0.0204 / 0.8269 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ε | n/a |
| Δe _{max} / Δe _{min} [e/Å ³] | 0.502 / -0.405 |

Asymmetrische Einheit

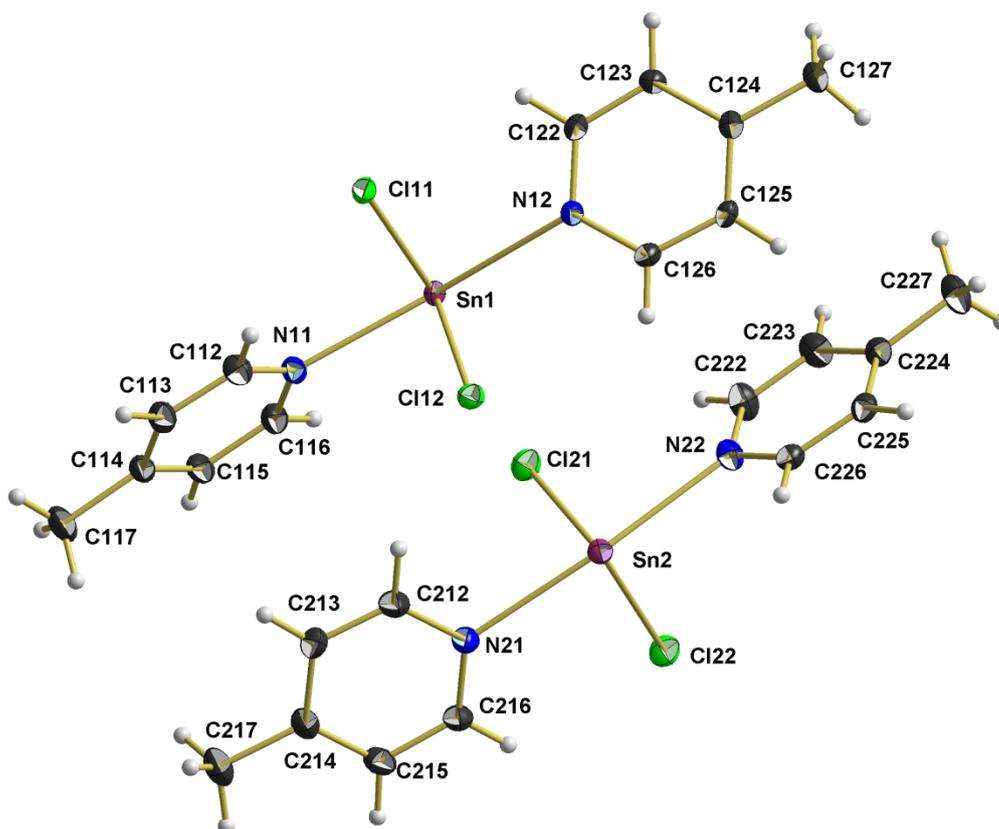


Tabelle 114: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{MePy}$.

| | X | y | z | U(eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|----------|----------|----------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn(1) | 5021(1) | 4101(1) | 1444(1) | 15(1) | 16(1) | 16(1) | 13(1) | 1(1) | 5(1) | 2(1) |
| Cl(11) | 3383(1) | 5437(1) | 558(1) | 20(1) | 26(1) | 18(1) | 15(1) | 2(1) | 5(1) | 6(1) |
| Cl(12) | 3122(1) | 3363(1) | 2264(1) | 19(1) | 22(1) | 18(1) | 19(1) | 2(1) | 10(1) | 2(1) |
| N(11) | 3339(2) | 2816(1) | -148(1) | 19(1) | 21(1) | 19(1) | 16(1) | -1(1) | 8(1) | 1(1) |
| C(112) | 1866(2) | 2871(2) | -737(2) | 23(1) | 22(1) | 23(1) | 24(1) | -1(1) | 9(1) | 5(1) |
| C(113) | 974(2) | 2100(2) | -1583(2) | 24(1) | 18(1) | 28(1) | 22(1) | 2(1) | 5(1) | -1(1) |
| C(114) | 1579(2) | 1217(2) | -1853 | 22(1) | 25(1) | 22(1) | 18(1) | -1(1) | 9(1) | -4(1) |
| C(115) | 3113(3) | 1167(2) | -1246(2) | 23(1) | 27(1) | 20(1) | 22(1) | -2(1) | 9(1) | 4(1) |
| C(116) | 3936(2) | 1976(2) | -414(2) | 22(1) | 21(1) | 23(1) | 20(1) | 0(1) | 6(1) | 4(1) |
| C(117) | 621(3) | 342(2) | -2742(2) | 34(1) | 35(1) | 31(1) | 26(1) | -9(1) | 6(1) | -6(1) |
| N(12) | 5873(2) | 5591(1) | 3081(1) | 16(1) | 17(1) | 17(1) | 14(1) | 1(1) | 5(1) | 2(1) |
| C(122) | 6418(2) | 6591(2) | 2966(2) | 19(1) | 21(1) | 21(1) | 14(1) | 4(1) | 6(1) | 3(1) |
| C(123) | 7272(2) | 7355(2) | 3836(2) | 19(1) | 21(1) | 16(1) | 19(1) | 3(1) | 6(1) | 1(1) |
| C(124) | 7617(2) | 7096(2) | 4894(2) | 17(1) | 15(1) | 19(1) | 16(1) | 1(1) | 5(1) | 5(1) |
| C(125) | 7029(2) | 6066(2) | 5015(2) | 17(1) | 17(1) | 21(1) | 13(1) | 4(1) | 5(1) | 6(1) |
| C(126) | 6189(2) | 5347(2) | 4105(2) | 17(1) | 18(1) | 16(1) | 18(1) | 4(1) | 7(1) | 4(1) |
| C(127) | 8608(2) | 7890(2) | 5851(2) | 21(1) | 20(1) | 21(1) | 19(1) | -3(1) | 2(1) | 4(1) |
| Sn(2) | 5312(1) | 1519(1) | 3935(1) | 17(1) | 17(1) | 16(1) | 17(1) | 2(1) | 5(1) | 5(1) |
| Cl(21) | 6740(1) | 1969(1) | 2684(1) | 24(1) | 24(1) | 28(1) | 22(1) | 5(1) | 10(1) | 6(1) |
| Cl(22) | 6971(1) | 194(1) | 4732(1) | 28(1) | 30(1) | 24(1) | 26(1) | 6(1) | 2(1) | 11(1) |
| N(21) | 3842(2) | 68(1) | 2416(1) | 21(1) | 24(1) | 18(1) | 20(1) | 2(1) | 7(1) | 4(1) |
| C(212) | 2904(3) | 393(2) | 1522(2) | 27(1) | 31(1) | 18(1) | 27(1) | 3(1) | 5(1) | 4(1) |
| C(213) | 2042(3) | -300(2) | 598(2) | 27(1) | 28(1) | 27(1) | 21(1) | 6(1) | 2(1) | 2(1) |
| C(214) | 2132(2) | -1389(2) | 572(2) | 22(1) | 20(1) | 26(1) | 21(1) | -2(1) | 10(1) | -2(1) |
| C(215) | 3086(3) | -1723(2) | 1508(2) | 26(1) | 29(1) | 18(1) | 30(1) | 0(1) | 10(1) | 3(1) |
| C(216) | 3919(3) | -980(2) | 2403(2) | 23(1) | 28(1) | 17(1) | 24(1) | 3(1) | 6(1) | 5(1) |
| C(217) | 1248(3) | -2162(2) | -430(2) | 34(1) | 32(1) | 35(1) | 27(1) | -8(1) | 6(1) | -3(1) |
| N(22) | 7396(2) | 2919(1) | 5315(1) | 21(1) | 20(1) | 22(1) | 21(1) | -2(1) | 6(1) | 6(1) |
| C(222) | 8744(2) | 3374(2) | 5282(2) | 26(1) | 20(1) | 33(1) | 25(1) | -5(1) | 11(1) | 6(1) |
| C(223) | 9728(2) | 4164(2) | 6071(2) | 26(1) | 15(1) | 30(1) | 32(1) | 0(1) | 8(1) | 4(1) |
| C(224) | 9333(2) | 4520(2) | 6948(2) | 21(1) | 17(1) | 20(1) | 22(1) | 3(1) | 0(1) | 9(1) |
| C(225) | 7930(2) | 4042(2) | 6985(2) | 21(1) | 23(1) | 22(1) | 18(1) | 3(1) | 7(1) | 8(1) |
| C(226) | 7010(2) | 3256(2) | 6164(2) | 20(1) | 21(1) | 19(1) | 21(1) | 5(1) | 9(1) | 5(1) |
| C(227) | 10346(3) | 5406(2) | 7800(2) | 32(1) | 22(1) | 35(1) | 29(1) | -7(1) | -1(1) | 4(1) |
| H(112) | 1423 | 3463 | -563 | 29(3) | | | | | | |
| H(113) | -60 | 2173 | -1984 | 29(3) | | | | | | |
| H(115) | 3586 | 584 | -1403 | 29(3) | | | | | | |
| H(116) | 4981 | 1933 | -11 | 29(3) | | | | | | |
| H(11A) | 1285 | 27 | -3080 | 86(7) | | | | | | |
| H(11B) | -170 | 641 | -3292 | 86(7) | | | | | | |
| H(11C) | 124 | -215 | -2436 | 86(7) | | | | | | |
| H(122) | 6206 | 6783 | 2251 | 23(3) | | | | | | |
| H(123) | 7624 | 8055 | 3712 | 23(3) | | | | | | |
| H(125) | 7210 | 5856 | 5712 | 23(3) | | | | | | |
| H(126) | 5795 | 4646 | 4207 | 23(3) | | | | | | |
| H(12A) | 9446 | 8287 | 5674 | 77(6) | | | | | | |
| H(12B) | 9043 | 7508 | 6478 | 77(6) | | | | | | |
| H(12C) | 7982 | 8392 | 6026 | 77(6) | | | | | | |
| H(212) | 2827 | 1135 | 1523 | 37(4) | | | | | | |
| H(213) | 1389 | -32 | -19 | 37(4) | | | | | | |
| H(215) | 3168 | -2463 | 1536 | 37(4) | | | | | | |
| H(216) | 14574 | -1226 | 3034 | 51 | | | | | | |
| H(21A) | 1677 | -2025 | -1001 | 51 | | | | | | |
| H(21B) | 162 | -2067 | -683 | 51 | | | | | | |
| H(21C) | 1327 | -2899 | -260 | 51 | | | | | | |
| H(222) | 9040 | 3145 | 4690 | 31 | | | | | | |
| H(223) | 10679 | 4466 | 6015 | 31 | | | | | | |
| H(225) | 7608 | 4254 | 7571 | 25 | | | | | | |
| H(226) | 6053 | 2937 | 6200 | 24 | | | | | | |
| H(22A) | 11127 | 5106 | 8356 | 48 | | | | | | |
| H(22B) | 9718 | 5765 | 8137 | 48 | | | | | | |
| H(22C) | 10856 | 5925 | 7463 | 48 | | | | | | |

Tabelle 115: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung SnCl₂ · 2 MePy.

| | | | |
|------------------|------------|---------------------------|------------|
| Sn (1) -N (11) | 2.481 (2) | N (11) -Sn (1) -Cl (12) | 82.58 (4) |
| Sn (1) -Cl (12) | 2.4892 (5) | N (11) -Sn (1) -Cl (11) | 85.05 (4) |
| Sn (1) -Cl (11) | 2.5052 (5) | Cl (12) -Sn (1) -Cl (11) | 92.64 (2) |
| Sn (1) -N (12) | 2.591 (2) | N (11) -Sn (1) -N (12) | 160.53 (5) |
| | | Cl (12) -Sn (1) -N (12) | 84.11 (4) |
| | | Cl (11) -Sn (1) -N (12) | 81.44 (4) |
| N (11) -C (116) | 1.337 (3) | C (116) -N (11) -C (112) | 117.4 (2) |
| N (11) -C (112) | 1.344 (3) | C (116) -N (11) -Sn (1) | 116.9 (1) |
| C (112) -C (113) | 1.379 (3) | C (112) -N (11) -Sn (1) | 125.6 (1) |
| C (113) -C (114) | 1.388 (3) | N (11) -C (112) -C (113) | 122.6 (2) |
| C (114) -C (115) | 1.396 (3) | C (112) -C (113) -C (114) | 120.3 (2) |
| C (114) -C (117) | 1.503 (3) | C (113) -C (114) -C (115) | 117.1 (2) |
| C (115) -C (116) | 1.383 (3) | C (113) -C (114) -C (117) | 121.7 (2) |
| | | C (115) -C (114) -C (117) | 121.2 (2) |
| | | C (116) -C (115) -C (114) | 119.2 (2) |
| | | N (11) -C (116) -C (115) | 123.4 (2) |
| N (12) -C (122) | 1.342 (3) | C (122) -N (12) -C (126) | 116.9 (2) |
| N (12) -C (126) | 1.348 (2) | C (122) -N (12) -Sn (1) | 119.5 (1) |
| C (122) -C (123) | 1.383 (3) | C (126) -N (12) -Sn (1) | 121.2 (1) |
| C (123) -C (124) | 1.393 (3) | N (12) -C (122) -C (123) | 123.3 (2) |
| C (124) -C (125) | 1.392 (3) | C (122) -C (123) -C (124) | 119.9 (2) |
| C (124) -C (127) | 1.500 (3) | C (125) -C (124) -C (123) | 116.9 (2) |
| C (125) -C (126) | 1.383 (3) | C (125) -C (124) -C (127) | 122.0 (2) |
| | | C (123) -C (124) -C (127) | 121.1 (2) |
| | | C (126) -C (125) -C (124) | 119.9 (2) |
| | | N (12) -C (126) -C (125) | 123.2 (2) |
| Sn (2) -Cl (22) | 2.4712 (5) | Cl (22) -Sn (2) -Cl (21) | 92.87 (2) |
| Sn (2) -Cl (21) | 2.4975 (5) | Cl (22) -Sn (2) -N (21) | 86.74 (4) |
| Sn (2) -N (21) | 2.499 (2) | Cl (21) -Sn (2) -N (21) | 82.40 (4) |
| Sn (2) -N (22) | 2.551 (2) | Cl (22) -Sn (2) -N (22) | 85.84 (4) |
| | | Cl (21) -Sn (2) -N (22) | 84.85 (4) |
| | | N (21) -Sn (2) -N (22) | 164.90 (6) |
| N (21) -C (216) | 1.335 (3) | C (216) -N (21) -C (212) | 117.6 (2) |
| N (21) -C (212) | 1.335 (3) | C (216) -N (21) -Sn (2) | 127.0 (1) |
| C (212) -C (213) | 1.381 (3) | C (212) -N (21) -Sn (2) | 115.5 (1) |
| C (213) -C (214) | 1.390 (3) | N (21) -C (212) -C (213) | 123.0 (2) |
| C (214) -C (215) | 1.385 (3) | C (212) -C (213) -C (214) | 119.8 (2) |
| C (214) -C (217) | 1.502 (3) | C (215) -C (214) -C (213) | 116.9 (2) |
| C (215) -C (216) | 1.385 (3) | C (215) -C (214) -C (217) | 121.8 (2) |
| | | C (213) -C (214) -C (217) | 121.4 (2) |
| | | C (216) -C (215) -C (214) | 120.0 (2) |
| | | N (21) -C (216) -C (215) | 122.8 (2) |
| N (22) -C (222) | 1.332 (3) | C (222) -N (22) -C (226) | 117.3 (2) |
| N (22) -C (226) | 1.342 (3) | C (222) -N (22) -Sn (2) | 129.4 (1) |
| C (222) -C (223) | 1.378 (3) | C (226) -N (22) -Sn (2) | 113.3 (1) |
| C (223) -C (224) | 1.388 (3) | N (22) -C (222) -C (223) | 122.9 (2) |
| C (224) -C (225) | 1.389 (3) | C (222) -C (223) -C (224) | 120.1 (2) |
| C (224) -C (227) | 1.498 (3) | C (223) -C (224) -C (225) | 117.0 (2) |
| C (225) -C (226) | 1.379 (3) | C (223) -C (224) -C (227) | 121.6 (2) |
| | | C (225) -C (224) -C (227) | 121.3 (2) |
| | | C (226) -C (225) -C (224) | 119.3 (2) |
| | | N (22) -C (226) -C (225) | 123.4 (2) |

a.5.2b $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{MePy}$

Beim Überschichten einer Spatelspitze SnBr_2 mit 4-MePy und DMF bilden sich kleine, transparente, farblose Blöcke.

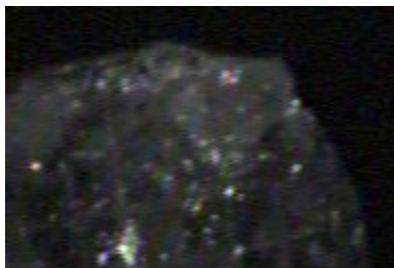


Tabelle 116: Kristalldaten von $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{MePy}$.

| | |
|---|---|
| Empirische Formel | $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Sn}$ |
| M [g/mol] | 464.76 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ (Nr. 14) |
| Gitterkonstanten und -winkel | $a = 9.1936(6) \text{ \AA}$ $b = 9.6354(5) \text{ \AA}$ $\beta = 93.360(3)^\circ$ $c = 16.9269(10) \text{ \AA}$ |
| V [\AA^3] | 1496.88(15) |
| Z, Z' | 4, 1 |
| d_{calc} [g/cm^3] | 2.062 |
| μ [mm^{-1}] | 7.027 |
| F (000) | 880 |
| $\text{Refl}_{\text{cell}}$ | 9894 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ | $2.41^\circ / 28.34^\circ$ |

$h0l$ ist nur vorhanden für $h + l = 2n$, $0k0$ nur für $k = 2n$, $h00$ nur für $h = 2n$ und $00l$ nur für $l = 2n$, 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.

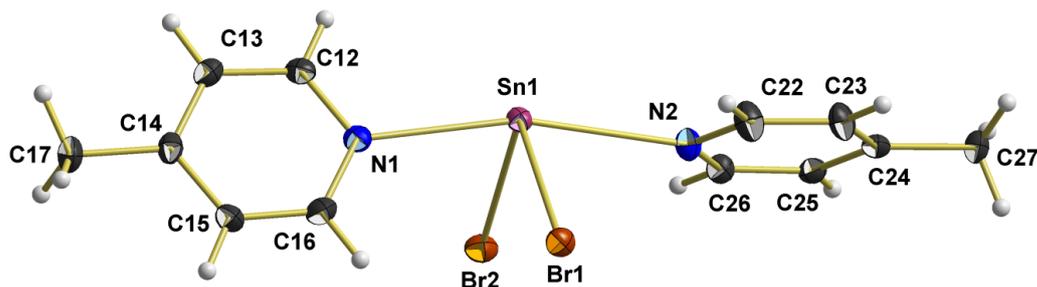
Tabelle 117: Messgrößen der Datenreduktion von $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{MePy}$.

| | |
|---|-------------------------------------|
| Kristallform | farbloser Block |
| Kristallgröße [mm] | 0.150 x 0.095 x 0.085 |
| θ -Bereich Datensammlung | $2.433^\circ - 28.000^\circ$ |
| Messbereich Indizes $h / k / l$ | $[-12; 12] / [-12; 12] / [-22; 22]$ |
| v_{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 9 / 8033 / 20.08 |
| $\text{Refl}_{\text{mess}} / \text{Refl}_{\text{num}} / \text{Refl}_{\text{beo}}$ | 124752 / 3614 / 2863 |
| $R_{\text{int}} / R_{\text{sigma}}$ | 0.0851 / 0.0227 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0.419 / 0.587 |

Tabelle 118: Daten zur Strukturverfeinerung von SnBr₂ · 2 MePy.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 3614 / 0 / 160 |
| GooF | 1.060 |
| R _(>2σ) | 0.0212 / 0.0375 |
| R _{all} | 0.0365 / 0.0421 |
| p / q | 0.0098 / 2.1671 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ε | n/a |
| Δe _{max} / Δe _{min} [e/Å ³] | 0.564 / -0.404 |

Asymmetrische Einheit


 Tabelle 119: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung SnBr₂ · 2 MePy.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---------|----------|----------|-----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 2597 (1) | 2499 (1) | 2667 (1) | 15 (1) | 16 (1) | 15 (1) | 15 (1) | -1 (1) | 2 (1) | -1 (1) |
| Br (1) | 4634 (1) | 545 (1) | 2870 (1) | 20 (1) | 20 (1) | 17 (1) | 21 (1) | 2 (1) | 2 (1) | 2 (1) |
| Br (2) | 4591 (1) | 4494 (1) | 2640 (1) | 21 (1) | 19 (1) | 16 (1) | 26 (1) | 0 (1) | 1 (1) | -3 (1) |
| N (1) | 2950 (3) | 2270 (2) | 1218 (1) | 18 (1) | 18 (1) | 19 (1) | 17 (1) | -4 (1) | 1 (1) | -4 (1) |
| C (12) | 1858 (3) | 2742 (3) | 732 (2) | 19 (1) | 16 (1) | 19 (2) | 21 (1) | -3 (1) | 2 (1) | -1 (1) |
| C (13) | 1906 (3) | 2757 (3) | -80 (2) | 21 (1) | 19 (2) | 22 (2) | 21 (1) | 0 (1) | -4 (1) | 0 (1) |
| C (14) | 3145 (3) | 2278 (3) | -430 (2) | 19 (1) | 24 (2) | 17 (2) | 15 (1) | 0 (1) | 0 (1) | -5 (1) |
| C (15) | 4274 (3) | 1792 (3) | 78 (2) | 22 (1) | 18 (2) | 31 (2) | 19 (1) | -2 (1) | 4 (1) | 2 (1) |
| C (16) | 4139 (3) | 1803 (3) | 885 (2) | 24 (1) | 18 (2) | 32 (2) | 22 (2) | 0 (1) | -3 (1) | 1 (1) |
| C (17) | 3272 (4) | 2299 (4) | -1309 (2) | 29 (1) | 31 (2) | 42 (2) | 14 (1) | 1 (1) | 1 (1) | -1 (2) |
| N (2) | 2948 (3) | 2653 (3) | 4193 (1) | 20 (1) | 25 (1) | 20 (1) | 16 (1) | -1 (1) | 3 (1) | 1 (1) |
| C (22) | 2610 (4) | 1510 (3) | 4582 (2) | 25 (1) | 38 (2) | 17 (2) | 21 (2) | -4 (1) | 7 (1) | -3 (1) |
| C (23) | 2593 (3) | 1436 (3) | 5396 (2) | 24 (1) | 34 (2) | 18 (2) | 20 (1) | 3 (1) | 6 (1) | -1 (1) |
| C (24) | 2934 (3) | 2606 (3) | 5850 (2) | 18 (1) | 14 (1) | 23 (2) | 19 (1) | 0 (1) | 1 (1) | 3 (1) |
| C (25) | 3293 (3) | 3801 (3) | 5443 (2) | 18 (1) | 16 (1) | 20 (2) | 18 (1) | -2 (1) | -1 (1) | 1 (1) |
| C (26) | 3284 (3) | 3792 (3) | 4626 (2) | 18 (1) | 20 (1) | 16 (1) | 20 (1) | 1 (1) | 2 (1) | 1 (1) |
| C (27) | 2921 (3) | 2575 (3) | 6736 (2) | 24 (1) | 25 (2) | 33 (2) | 14 (1) | 1 (1) | 0 (1) | 1 (2) |
| H (12) | 1007 | 3083 | 958 | 19 (4) | | | | | | |
| H (13) | 1097 | 3092 | -399 | 19 (4) | | | | | | |
| H (15) | 5142 | 1452 | -131 | 19 (4) | | | | | | |
| H (16) | 4926 | 1463 | 1219 | 19 (4) | | | | | | |
| H (17A) | 3885 | 3082 | -1451 | 54 (7) | | | | | | |
| H (17B) | 2301 | 2399 | -1574 | 54 (7) | | | | | | |
| H (17C) | 3713 | 1429 | -1477 | 54 (7) | | | | | | |
| H (22) | 2366 | 699 | 4283 | 19 (4) | | | | | | |
| H (23) | 2349 | 590 | 5644 | 19 (4) | | | | | | |
| H (25) | 3544 | 4626 | 5727 | 19 (4) | | | | | | |
| H (26) | 3525 | 4621 | 4360 | 19 (4) | | | | | | |
| H (27A) | 3899 | 2354 | 6962 | 64 (7) | | | | | | |
| H (27B) | 2232 | 1867 | 6896 | 64 (7) | | | | | | |
| H (27C) | 2623 | 3485 | 6928 | 64 (7) | | | | | | |

Tabelle 120: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung SnBr₂ · 2 MePy.

| | | | |
|----------------|------------|------------------------|------------|
| Sn (1) -Br (1) | 2.6641 (4) | Br (1) -Sn (1) -Br (2) | 91.90 (1) |
| Sn (1) -Br (2) | 2.6584 (4) | N (1) -Sn (1) -Br (1) | 86.17 (5) |
| Sn (1) -N (1) | 2.502 (2) | N (1) -Sn (1) -Br (2) | 85.28 (5) |
| Sn (1) -N (2) | 2.589 (2) | N (2) -Sn (1) -Br (1) | 82.31 (5) |
| | | N (2) -Sn (1) -Br (2) | 86.00 (5) |
| | | N (1) -Sn (1) -N (2) | 165.30 (8) |
| N (1) -C (12) | 1.340 (3) | C (12) -N (1) -Sn (1) | 115.9 (2) |
| N (1) -C (16) | 1.337 (4) | C (16) -N (1) -Sn (1) | 126.9 (2) |
| C (12) -C (13) | 1.377 (4) | C (16) -N (1) -C (12) | 117.1 (2) |
| C (13) -C (14) | 1.394 (4) | N (1) -C (12) -C (13) | 123.4 (3) |
| C (14) -C (15) | 1.390 (4) | C (12) -C (13) -C (14) | 119.7 (3) |
| C (15) -C (16) | 1.378 (4) | C (13) -C (14) -C (15) | 116.6 (3) |
| C (14) -C (17) | 1.500 (4) | C (14) -C (15) -C (16) | 120.2 (3) |
| | | C (15) -C (16) -N (1) | 123.0 (3) |
| | | C (13) -C (14) -C (17) | 122.1 (3) |
| | | C (15) -C (14) -C (17) | 121.3 (3) |
| N (2) -C (22) | 1.329 (4) | C (22) -N (2) -Sn (1) | 115.3 (2) |
| N (2) -C (26) | 1.345 (3) | C (26) -N (2) -Sn (1) | 127.0 (2) |
| C (22) -C (23) | 1.381 (4) | C (22) -N (2) -C (26) | 117.4 (2) |
| C (23) -C (24) | 1.390 (4) | N (2) -C (22) -C (23) | 123.6 (3) |
| C (24) -C (25) | 1.392 (4) | C (22) -C (23) -C (24) | 119.6 (3) |
| C (25) -C (26) | 1.382 (4) | C (23) -C (24) -C (25) | 116.7 (2) |
| C (24) -C (27) | 1.500 (4) | C (24) -C (25) -C (26) | 120.1 (3) |
| | | C (25) -C (26) -N (2) | 122.5 (3) |
| | | C (23) -C (24) -C (27) | 121.5 (3) |
| | | C (25) -C (24) -C (27) | 121.8 (3) |

a.5.2gk 2 [SnCl₂ · DMSO, MePy] & SnCl₂ · 2 MePy

Beim Überschichten einer Spatelspitze SnCl₂ mit 4-MePy und DMSO bilden sich farblose, transparente Blöcke.



Tabelle 121: Kristalldaten von 2 [SnCl₂ · DMSO, MePy] & SnCl₂ · 2 MePy.

| | |
|--|--|
| Empirische Formel | C ₂₈ H ₄₀ Cl ₆ N ₄ O ₂ S ₂ Sn ₃ |
| M [g/mol] | 1097.53 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | C2/c (Nr. 15) |
| Gitterkonstanten und -winkel | a = 24.7409(9) Å b = 9.1506(3) Å β = 99.848(2)° c = 17.9508(7) Å |
| V [Å ³] | 4004.1(3) |
| Z, Z' | 4, 0.5 |
| d _{calc} [g/cm ³] | 1.821 |
| μ [mm ⁻¹] | 2.393 |
| F (000) | 2144 |
| Refl _{cell} | 9903 |
| θ _{min} / θ _{max} | 2.58° / 26.95° |

hkl und hk0 sind nur vorhanden für $h + k = 2n$, 0kl nur für $k = 2n$, h0l nur für $l = 2n$ und $h = 2n$, h00 nur für $h = 2n$, 00l nur für $l = 2n$ und 0k0 nur für $k = 2n$, was zu den Raumgruppen Cc und C2/c führt. Das Strukturmotiv bestätigt die zentrosymmetrische 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.

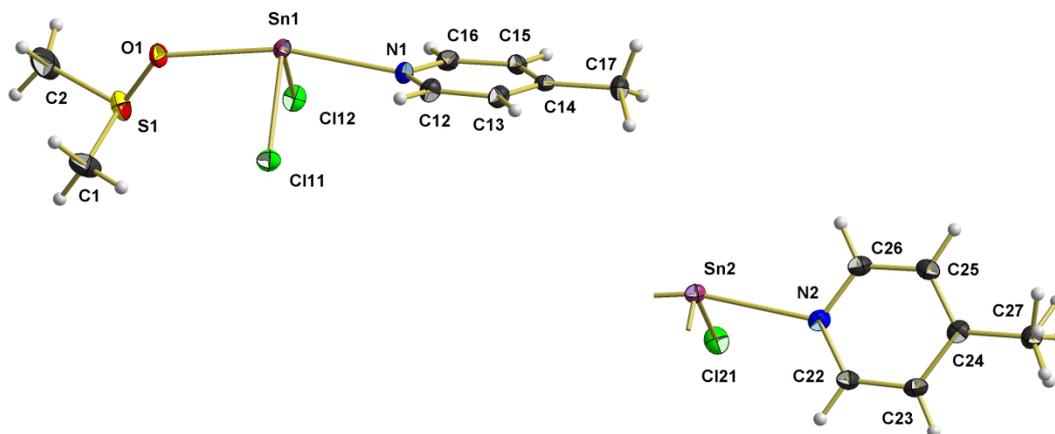
Tabelle 122: Messgrößen der Datenreduktion von 2 [SnCl₂ · DMSO, MePy] & SnCl₂ · 2 MePy.

| | |
|--|-----------------------------------|
| Kristallform | farbloser Block |
| Kristallgröße [mm] | 0.275 x 0.187 x 0.124 |
| θ-Bereich Datensammlung | 2.377° - 27.997° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-32; 32] / [-12; 12] / [-23; 23] |
| v _{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 5 / 9315 / 12.94 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 205843 / 4828 / 3969 |
| R _{int} / R _{sigma} | 0.0912 / 0.0232 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| T _{min/max} | 0.559 / 0.756 |

Tabelle 123: Daten zur Strukturverfeinerung von 2 [SnCl₂ · DMSO, MePy] & SnCl₂ · 2 MePy.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 4828 / 0 / 214 |
| Goof | 1.036 |
| R _(>2σ) | 0.0213 / 0.0385 |
| R _{all} | 0.0323 / 0.0424 |
| p / q | 0.0098 / 8.5812 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ε | n/a |
| Δe _{max} / Δe _{min} [e/Å ³] | 0.770 / -0.432 |

Asymmetrische Einheit

Tabelle 124: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung 2 [SnCl₂ · DMSO, MePy] & SnCl₂ · 2 MePy.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---------|----------|----------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 3206 (1) | 2791 (1) | 6045 (1) | 16 (1) | 16 (1) | 17 (1) | 14 (1) | 2 (1) | 3 (1) | -1 (1) |
| Cl (11) | 2593 (1) | 4621 (1) | 5306 (1) | 23 (1) | 21 (1) | 26 (1) | 20 (1) | 5 (1) | 1 (1) | 4 (1) |
| Cl (12) | 3796 (1) | 4692 (1) | 6769 (1) | 22 (1) | 21 (1) | 27 (1) | 18 (1) | -3 (1) | 1 (1) | -5 (1) |
| N (1) | 3773 (1) | 3178 (2) | 5057 (1) | 18 (1) | 18 (1) | 20 (1) | 15 (1) | 1 (1) | 5 (1) | -1 (1) |
| C (12) | 3554 (1) | 3058 (2) | 4321 (1) | 20 (1) | 18 (1) | 22 (1) | 18 (1) | -1 (1) | 2 (1) | -4 (1) |
| C (13) | 3866 (1) | 3100 (2) | 3754 (1) | 20 (1) | 27 (1) | 19 (1) | 14 (1) | -2 (1) | 4 (1) | -2 (1) |
| C (14) | 4435 (1) | 3228 (2) | 3932 (1) | 19 (1) | 26 (1) | 12 (1) | 23 (1) | 2 (1) | 11 (1) | 3 (1) |
| C (15) | 4657 (1) | 3339 (2) | 4696 (1) | 20 (1) | 14 (1) | 18 (1) | 28 (1) | 3 (1) | 6 (1) | 1 (1) |
| C (16) | 4319 (1) | 3319 (2) | 5231 (1) | 19 (1) | 19 (1) | 21 (1) | 16 (1) | 2 (1) | -1 (1) | 1 (1) |
| C (17) | 4786 (1) | 3240 (3) | 3329 (1) | 28 (1) | 32 (1) | 29 (1) | 27 (1) | 4 (1) | 18 (1) | 5 (1) |
| O (1) | 2596 (1) | 3069 (2) | 6994 (1) | 23 (1) | 28 (1) | 23 (1) | 20 (1) | -3 (1) | 12 (1) | 1 (1) |
| S (1) | 2520 (1) | 4436 (1) | 7447 (1) | 26 (1) | 20 (1) | 32 (1) | 27 (1) | -11 (1) | 7 (1) | -1 (1) |
| C (1) | 1885 (1) | 5199 (3) | 7017 (2) | 34 (1) | 40 (2) | 28 (2) | 32 (2) | -6 (1) | 0 (1) | 11 (1) |
| C (2) | 2309 (1) | 3761 (4) | 8282 (2) | 48 (1) | 68 (2) | 57 (2) | 22 (2) | 1 (1) | 15 (1) | 29 (2) |
| Sn (2) | 5000 | 7727 (1) | 2500 | 17 (1) | 18 (1) | 16 (1) | 15 (1) | 0 | 1 (1) | 0 |
| Cl (21) | 5638 (1) | 9565 (1) | 3159 (1) | 25 (1) | 21 (1) | 28 (1) | 25 (1) | -7 (1) | 1 (1) | -4 (1) |
| N (2) | 5527 (1) | 8104 (2) | 1418 (1) | 19 (1) | 20 (1) | 18 (1) | 17 (1) | -1 (1) | 1 (1) | -3 (1) |
| C (22) | 5493 (1) | 9214 (3) | 927 (1) | 21 (1) | 24 (1) | 15 (1) | 25 (1) | -1 (1) | 5 (1) | 1 (1) |
| C (23) | 5780 (1) | 9257 (3) | 331 (1) | 21 (1) | 22 (1) | 16 (1) | 24 (1) | 4 (1) | 2 (1) | -1 (1) |
| C (24) | 6122 (1) | 8095 (2) | 213 (1) | 19 (1) | 18 (1) | 20 (1) | 17 (1) | -2 (1) | 0 (1) | -5 (1) |
| C (25) | 6156 (1) | 6944 (3) | 728 (1) | 21 (1) | 21 (1) | 18 (1) | 23 (1) | -1 (1) | 2 (1) | 1 (1) |
| C (26) | 5861 (1) | 6989 (3) | 1314 (1) | 21 (1) | 25 (1) | 17 (1) | 20 (1) | 2 (1) | 2 (1) | 0 (1) |
| C (27) | 6431 (1) | 8068 (3) | -435 (1) | 24 (1) | 27 (1) | 24 (1) | 22 (1) | 2 (1) | 8 (1) | -1 (1) |
| H (12) | 3168 | 2941 | 4186 | 21 (3) | | | | | | |
| H (13) | 3692 | 3040 | 3240 | 21 (3) | | | | | | |
| H (15) | 5043 | 3428 | 4849 | 21 (3) | | | | | | |
| H (16) | 4480 | 3409 | 5749 | 21 (3) | | | | | | |

Fortsetzung Tabelle 124

| | | | | |
|---------|------|-------|------|--------|
| H (17A) | 5133 | 3738 | 3519 | 78 (7) |
| H (17B) | 4594 | 3758 | 2884 | 78 (7) |
| H (17C) | 4860 | 2234 | 3191 | 78 (7) |
| H (1A) | 1901 | 5449 | 6490 | 50 (5) |
| H (1B) | 1811 | 6083 | 7291 | 50 (5) |
| H (1C) | 1591 | 4487 | 7031 | 50 (5) |
| H (2A) | 1991 | 3117 | 8144 | 67 (6) |
| H (2B) | 2209 | 4582 | 8582 | 67 (6) |
| H (2C) | 2611 | 3212 | 8580 | 67 (6) |
| H (22) | 5261 | 10013 | 992 | 22 (3) |
| H (23) | 5744 | 10076 | 1 | 22 (3) |
| H (25) | 6384 | 6128 | 676 | 22 (3) |
| H (26) | 5895 | 6195 | 1660 | 22 (3) |
| H (27A) | 6209 | 7579 | -868 | 33 (6) |
| H (27B) | 6776 | 7536 | -285 | 33 (6) |
| H (27C) | 6510 | 9071 | -574 | 33 (6) |
| H (27D) | 6425 | 7014 | -531 | 33 (6) |
| H (27E) | 6811 | 8395 | -286 | 33 (6) |
| H (27F) | 6262 | 8585 | -894 | 33 (6) |

Tabelle 125: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung 2 [SnCl₂ · DMSO, MePy] & SnCl₂ · 2 MePy.

| | | | |
|-----------------|------------|-----------------------------|------------|
| Sn (1) -Cl (11) | 2.4854 (6) | Cl (11) -Sn (1) -Cl (12) | 93.31 (2) |
| Sn (1) -Cl (12) | 2.4885 (6) | Cl (11) -Sn (1) -O (1) | 84.76 (4) |
| Sn (1) -O (1) | 2.476 (2) | Cl (11) -Sn (1) -N (1) | 83.72 (4) |
| Sn (1) -N (1) | 2.467 (2) | Cl (12) -Sn (1) -O (1) | 86.65 (4) |
| | | Cl (12) -Sn (1) -N (1) | 85.42 (4) |
| | | O (1) -Sn (1) -N (1) | 165.60 (6) |
| N (1) -C (12) | 1.344 (3) | C (12) -N (1) -Sn (1) | 120.8 (1) |
| N (1) -C (16) | 1.338 (3) | C (16) -N (1) -Sn (1) | 121.4 (1) |
| C (12) -C (13) | 1.379 (3) | C (12) -N (1) -C (16) | 117.3 (2) |
| C (13) -C (14) | 1.395 (3) | N (1) -C (12) -C (13) | 122.8 (2) |
| C (14) -C (15) | 1.390 (3) | C (12) -C (13) -C (14) | 120.2 (2) |
| C (15) -C (16) | 1.379 (3) | C (13) -C (14) -C (15) | 116.5 (2) |
| C (14) -C (17) | 1.499 (3) | C (14) -C (15) -C (16) | 120.1 (2) |
| | | C (15) -C (16) -N (1) | 123.2 (2) |
| | | C (13) -C (14) -C (17) | 121.4 (2) |
| | | C (15) -C (14) -C (17) | 122.1 (2) |
| O (1) -S (1) | 1.522 (2) | S (1) -O (1) -Sn (1) | 126.72 (9) |
| S (1) -C (1) | 1.771 (3) | O (1) -S (1) -C (1) | 105.8 (1) |
| S (1) -C (2) | 1.779 (3) | O (1) -S (1) -C (2) | 104.2 (1) |
| | | C (1) -S (1) -C (2) | 98.00 (1) |
| Sn (2) -Cl (21) | 2.4658 (6) | Cl (21) -Sn (2) -Cl (21) #1 | 94.01 (3) |
| Sn (2) -N (2) | 2.542 (2) | Cl (21) -Sn (2) -N (2) | 84.48 (4) |
| | | Cl (21) -Sn (2) -N (2) #1 | 84.89 (4) |
| | | N (2) -Sn (2) -N (2) #1 | 164.39 (9) |
| N (2) -C (22) | 1.337 (3) | C (22) -N (2) -Sn (2) | 128.6 (2) |
| N (2) -C (26) | 1.347 (3) | C (26) -N (2) -Sn (2) | 114.2 (2) |
| C (22) -C (23) | 1.381 (3) | C (22) -N (2) -C (26) | 117.1 (2) |
| C (23) -C (24) | 1.398 (3) | N (2) -C (22) -C (23) | 123.3 (2) |
| C (24) -C (25) | 1.395 (3) | C (22) -C (23) -C (24) | 120.0 (2) |
| C (25) -C (26) | 1.379 (3) | C (23) -C (24) -C (25) | 116.3 (2) |
| C (24) -C (27) | 1.496 (3) | C (24) -C (25) -C (26) | 120.2 (2) |
| | | C (25) -C (26) -N (2) | 123.0 (2) |
| | | C (23) -C (24) -C (27) | 122.3 (3) |
| | | C (25) -C (24) -C (27) | 121.4 (2) |

Symmetriepoperatoren zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome: #1 (-x+1; y; -z+1/2)

a.5.3a $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$

Beim Übersichten einer Spatelspitze SnCl_2 mit Me_3SnPy und DMF bilden sich für kurze Zeit lange, transparente, farblose Nadeln.

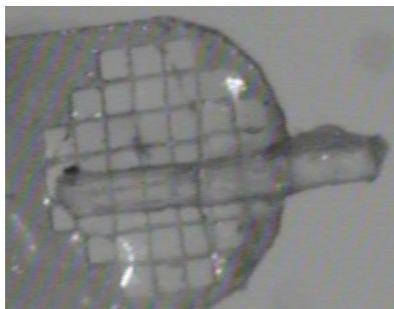


Tabelle 126: Kristalldaten von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|---|---|
| Empirische Formel | $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Sn}_3$ |
| M [g/mol] | 673.36 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ (Nr. 14) |
| Gitterkonstanten und -winkel | $a = 7.4549(4) \text{ \AA}$ $b = 24.2811(9) \text{ \AA}$ $\beta = 90.881(2)^\circ$ $c = 12.5693(6) \text{ \AA}$ |
| V [\AA^3] | 2274.94(18) |
| Z, Z' | 4, 1 |
| d_{calc} [g/cm^3] | 1.996 |
| μ [mm^{-1}] | 3.503 |
| F (000) | 1280 |
| Refl _{cell} | 9695 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ | $2.99^\circ / 27.77^\circ$ |

$h0l$ ist nur vorhanden für $h + l = 2n$, $0k0$ nur für $k = 2n$, $h00$ nur für $h = 2n$ und $00l$ nur für $l = 2n$, 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.

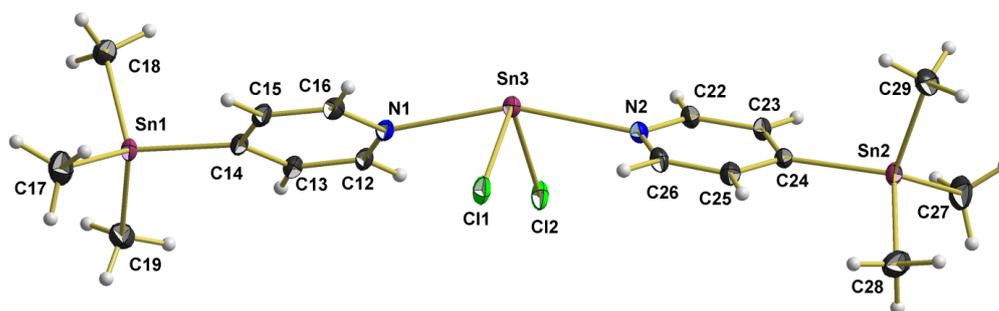
Tabelle 127: Messgrößen der Datenreduktion von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|--|-----------------------------------|
| Kristallform | farblose Nadel |
| Kristallgröße [mm] | 0.467 x 0.094 x 0.084 |
| θ -Bereich Datensammlung | $2.859^\circ - 27.999^\circ$ |
| Messbereich Indizes $h / k / l$ | $[-9; 9] / [-32; 32] / [-16; 16]$ |
| v_{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 5 / 9291 / 12.90 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 229386 / 5484 / 4861 |
| $R_{\text{int}} / R_{\text{sigma}}$ | 0.0675 / 0.0183 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0.291 / 0.757 |

Tabelle 128: Daten zur Strukturverfeinerung von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 5484 / 0 / 218 |
| GooF | 1.126 |
| $R_{(>2\sigma)}$ | 0.0266 / 0.0672 |
| R_{all} | 0.0326 / 0.0719 |
| p / q | 0.0307 / 5.3881 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ϵ | n/a |
| $\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}/\text{\AA}^3]$ | 0.864 / -1.359 |

Asymmetrische Einheit


 Tabelle 129: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---------|----------|----------|-----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| N (1) | 6663 (4) | 3064 (1) | 5461 (2) | 17 (1) | 18 (1) | 20 (1) | 12 (1) | 0 (1) | -1 (1) | -2 (1) |
| C (12) | 5945 (4) | 3566 (1) | 5272 (2) | 18 (1) | 20 (2) | 21 (2) | 12 (1) | 0 (1) | -2 (1) | -2 (1) |
| C (13) | 5709 (4) | 3863 (1) | 6404 (2) | 18 (1) | 19 (2) | 20 (2) | 15 (2) | -2 (1) | -2 (1) | -1 (1) |
| C (14) | 6226 (4) | 3642 (1) | 7385 (2) | 18 (1) | 18 (2) | 22 (2) | 13 (1) | -4 (1) | -1 (1) | -5 (1) |
| C (15) | 6955 (4) | 3111 (1) | 7361 (3) | 19 (1) | 22 (2) | 23 (2) | 13 (1) | 2 (1) | -4 (1) | -1 (1) |
| C (16) | 7166 (4) | 2843 (1) | 6397 (3) | 19 (1) | 20 (2) | 18 (1) | 18 (2) | -1 (1) | -2 (1) | 0 (1) |
| Sn (1) | 6031 (1) | 4129 (1) | 8815 (1) | 18 (1) | 20 (1) | 22 (1) | 11 (1) | -3 (1) | 0 (1) | -1 (1) |
| C (17) | 5496 (6) | 3624 (2) | 10162 (3) | 34 (1) | 44 (2) | 36 (2) | 20 (2) | 5 (2) | 3 (2) | -5 (2) |
| C (18) | 3881 (5) | 4700 (2) | 8541 (3) | 29 (1) | 28 (2) | 34 (2) | 26 (2) | -2 (2) | 1 (2) | 6 (2) |
| C (19) | 8497 (5) | 4577 (2) | 8992 (3) | 28 (1) | 25 (2) | 31 (2) | 28 (2) | -10 (2) | 0 (2) | -4 (2) |
| N (2) | 6751 (4) | 1960 (1) | 2141 (2) | 18 (1) | 18 (1) | 21 (1) | 13 (1) | -1 (1) | 1 (1) | 2 (1) |
| C (22) | 7189 (4) | 2198 (1) | 1214 (2) | 18 (1) | 20 (2) | 18 (1) | 14 (1) | -2 (1) | 2 (1) | 0 (1) |
| C (23) | 6925 (4) | 1941 (1) | 235 (2) | 18 (1) | 20 (2) | 22 (2) | 12 (1) | 0 (1) | 2 (1) | 1 (1) |
| C (24) | 6184 (4) | 1415 (1) | 189 (2) | 17 (1) | 16 (1) | 22 (2) | 14 (1) | -4 (1) | -1 (1) | 4 (1) |
| C (25) | 5740 (4) | 1172 (1) | 1154 (3) | 19 (1) | 22 (2) | 19 (1) | 16 (2) | -1 (1) | 0 (1) | 2 (1) |
| C (26) | 6048 (4) | 1457 (1) | 2103 (2) | 19 (1) | 24 (2) | 19 (2) | 13 (1) | 1 (1) | 2 (1) | 2 (1) |
| Sn (2) | 5847 (1) | 950 (1) | -1268 (1) | 18 (1) | 22 (1) | 21 (1) | 12 (1) | -4 (1) | -1 (1) | 1 (1) |
| C (27) | 5440 (6) | 1465 (2) | -2620 (3) | 34 (1) | 45 (2) | 41 (2) | 17 (2) | 5 (2) | -2 (2) | 5 (2) |
| C (28) | 8162 (5) | 442 (2) | -1429 (3) | 28 (1) | 27 (2) | 28 (2) | 28 (2) | -8 (2) | 3 (2) | 3 (2) |
| C (29) | 3544 (5) | 435 (2) | -1061 (3) | 32 (1) | 28 (2) | 31 (2) | 36 (2) | -8 (2) | -4 (2) | -4 (2) |
| Sn (3) | 7332 (1) | 2511 (1) | 3820 (1) | 17 (1) | 17 (1) | 21 (1) | 13 (1) | -1 (1) | 0 (1) | 0 (1) |
| Cl (1) | 5169 (1) | 1871 (1) | 4610 (1) | 22 (1) | 31 (1) | 25 (1) | 11 (1) | 0 (1) | 1 (1) | -7 (1) |
| Cl (2) | 5134 (1) | 3134 (1) | 2963 (1) | 23 (1) | 32 (1) | 25 (1) | 11 (1) | -1 (1) | -2 (1) | 6 (1) |
| H (12) | 5579 | 3727 | 4816 | 22 (5) | | | | | | |
| H (13) | 5190 | 4220 | 6372 | 22 (5) | | | | | | |
| H (15) | 7306 | 2934 | 8006 | 22 (5) | | | | | | |
| H (16) | 7691 | 2486 | 6400 | 22 (5) | | | | | | |
| H (17A) | 5906 | 3248 | 10024 | 68 (6) | | | | | | |
| H (17B) | 4204 | 3621 | 10293 | 68 (6) | | | | | | |
| H (17C) | 6134 | 3771 | 10788 | 68 (6) | | | | | | |
| H (18A) | 8249 | 4946 | 9270 | 68 (6) | | | | | | |
| H (18B) | 9073 | 4608 | 8299 | 68 (6) | | | | | | |
| H (18C) | 9298 | 4381 | 9489 | 68 (6) | | | | | | |

Fortsetzung Tabelle 129

| | | | | |
|---------|------|------|-------|--------|
| H (19A) | 2776 | 4552 | 8843 | 68 (6) |
| H (19B) | 3709 | 4755 | 7773 | 68 (6) |
| H (19C) | 4174 | 5052 | 8880 | 68 (6) |
| H (22) | 7702 | 2556 | 1229 | 23 (5) |
| H (23) | 7250 | 2125 | -401 | 23 (5) |
| H (25) | 5228 | 814 | 1166 | 23 (5) |
| H (26) | 5742 | 1283 | 2753 | 23 (5) |
| H (27A) | 5812 | 1842 | -2445 | 59 (5) |
| H (27B) | 4167 | 1463 | -2825 | 59 (5) |
| H (27C) | 6154 | 1327 | -3211 | 59 (5) |
| H (28A) | 2453 | 645 | -1228 | 59 (5) |
| H (28B) | 3509 | 307 | -322 | 59 (5) |
| H (28C) | 3619 | 117 | -1538 | 59 (5) |
| H (29A) | 7820 | 96 | -1779 | 59 (5) |
| H (29B) | 8676 | 363 | -724 | 59 (5) |
| H (29C) | 9053 | 634 | -1859 | 59 (5) |

Tabelle 130: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$.

| | | | |
|----------------|------------|------------------------|------------|
| Sn (1) -C (17) | 2.133 (4) | C (17) -Sn (1) -C (18) | 112.3 (2) |
| Sn (1) -C (18) | 2.144 (4) | C (17) -Sn (1) -C (19) | 110.5 (2) |
| Sn (1) -C (19) | 2.142 (4) | C (18) -Sn (1) -C (19) | 109.1 (2) |
| Sn (1) -C (14) | 2.160 (3) | C (17) -Sn (1) -C (14) | 111.2 (1) |
| | | C (18) -Sn (1) -C (14) | 107.2 (1) |
| | | C (19) -Sn (1) -C (14) | 106.3 (1) |
| C (14) -C (15) | 1.398 (5) | C (13) -C (14) -Sn (1) | 120.2 (2) |
| C (15) -C (16) | 1.387 (4) | C (15) -C (14) -Sn (1) | 123.6 (2) |
| C (16) -N (1) | 1.341 (4) | C (12) -N (1) -C (16) | 117.6 (3) |
| N (1) -C (12) | 1.331 (4) | N (1) -C (12) -C (13) | 122.8 (3) |
| C (12) -C (13) | 1.389 (4) | C (12) -C (13) -C (14) | 120.5 (3) |
| C (13) -C (14) | 1.394 (4) | C (13) -C (14) -C (15) | 116.1 (3) |
| | | C (14) -C (15) -C (16) | 120.0 (3) |
| | | C (15) -C (16) -N (1) | 123.1 (3) |
| | | C (12) -N (1) -Sn (3) | 125.6 (2) |
| | | C (16) -N (1) -Sn (3) | 116.7 (2) |
| Sn (2) -C (27) | 2.126 (4) | | |
| Sn (2) -C (28) | 2.144 (4) | C (27) -Sn (2) -C (28) | 109.6 (2) |
| Sn (2) -C (29) | 2.134 (4) | C (27) -Sn (2) -C (29) | 111.7 (2) |
| Sn (2) -C (24) | 2.162 (3) | C (28) -Sn (2) -C (29) | 108.9 (2) |
| | | C (27) -Sn (2) -C (24) | 112.6 (1) |
| | | C (28) -Sn (2) -C (24) | 106.5 (1) |
| | | C (29) -Sn (2) -C (24) | 107.4 (1) |
| C (24) -C (25) | 1.393 (4) | C (23) -C (24) -Sn (2) | 123.7 (2) |
| C (25) -C (26) | 1.394 (4) | C (25) -C (24) -Sn (2) | 119.5 (2) |
| C (26) -N (2) | 1.332 (4) | C (22) -N (2) -C (26) | 117.7 (3) |
| N (2) -C (22) | 1.344 (4) | N (2) -C (22) -C (23) | 122.8 (3) |
| C (22) -C (23) | 1.390 (4) | C (22) -C (23) -C (24) | 119.9 (3) |
| C (23) -C (24) | 1.394 (4) | C (23) -C (24) -C (25) | 116.7 (3) |
| | | C (24) -C (25) -C (26) | 119.9 (3) |
| | | C (25) -C (26) -N (2) | 123.0 (3) |
| | | C (22) -N (2) -Sn (3) | 117.1 (2) |
| | | C (26) -N (2) -Sn (3) | 125.2 (2) |
| | | | 97.39 (3) |
| N (1) -Sn (3) | 2.517 (3) | Cl (1) -Sn (3) -Cl (2) | 82.33 (6) |
| N (2) -Sn (3) | 2.530 (3) | Cl (1) -Sn (3) -N (1) | 83.84 (6) |
| Sn (3) -Cl (1) | 2.4601 (8) | Cl (2) -Sn (3) -N (1) | 84.15 (6) |
| Sn (3) -Cl (2) | 2.4647 (8) | Cl (1) -Sn (3) -N (2) | 81.69 (6) |
| | | Cl (2) -Sn (3) -N (2) | 158.72 (9) |
| | | N (1) -Sn (3) -N (2) | |

a.6.1a1 SnCl₂ · PyNO

In einem Ansatz von SnCl₂ mit Me₃SnPyNO in DMF bilden sich na ca. 3 Tagen weiche, lange, transparente Nadeln.

Tabelle 131: Kristalldaten von SnCl₂ · PyNO.

| | |
|---|---|
| Empirische Formel | C ₅ H ₅ Cl ₂ NOSn |
| M [g/mol] | 284.69 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14) |
| Gitterkonstanten und -winkel | <i>a</i> = 11.4209(6) Å <i>b</i> = 8.9548(4) Å β = 95.407(3)° <i>c</i> = 8.3139(4) Å |
| <i>V</i> [Å ³] | 846.49(7) |
| <i>Z</i> , <i>Z'</i> | 4, 1 |
| <i>d</i> _{calc} [g/cm ³] | 2.234 |
| μ [mm ⁻¹] | 3.581 |
| <i>F</i> (000) | 536 |
| Refl _{cell} | 9882 |
| θ _{min} / θ _{max} | 2.90° / 28.22° |

*h*0*l* ist nur vorhanden für *l* = 2*n*, 00*l* nur für *l* = 2*n* und 0*k*0 nur für *k* = 2*n*, was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe *P*2₁/*c* 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.

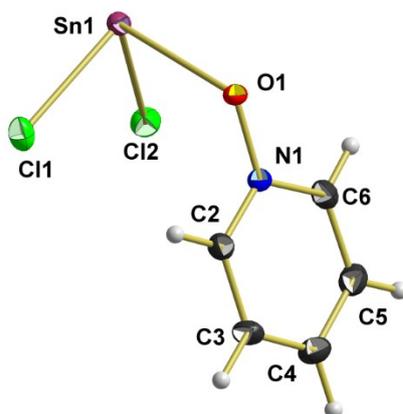
Tabelle 132: Messgrößen der Datenreduktion von SnCl₂ · PyNO.

| | |
|---|-----------------------------------|
| Kristallform | farblose Nadel |
| Kristallgröße [mm] | 0.0350 x 0.146 x 0.079 |
| θ-Bereich Datensammlung | 2.895° - 27.995° |
| Messbereich Indizes <i>h</i> / <i>k</i> / <i>l</i> | [-15; 15] / [-11; 11] / [-10; 10] |
| <i>v</i> _{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / <i>t</i> [h] | 8 / 9269 / 20.60 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 63518 / 2040 / 1824 |
| <i>R</i> _{int} / <i>R</i> _{sigma} | 0.0477 / 0.0123 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| <i>T</i> _{min} / _{max} | 0.367 / 0.765 |

Tabelle 133: Daten zur Strukturverfeinerung von SnCl₂ · PyNO.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 2040 / 0 / 92 |
| Goof | 1.076 |
| R _(>2σ) | 0.0160 / 0.0369 |
| R _{all} | 0.0208 / 0.0391 |
| p / q | 0.0189 / 0.7475 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ε | n/a |
| Δe _{max} / Δe _{min} [e/Å ³] | 0.648 / -0.372 |

Asymmetrische Einheit

Tabelle 134: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung SnCl₂ · PyNO.

| | X | Y | Z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|----------|----------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 3192 (1) | 2205 (1) | 3240 (1) | 16 (1) | 22 (1) | 14 (1) | 13 (1) | 1 (1) | 2 (1) | 1 (1) |
| Cl (1) | 4478 (1) | 4006 (1) | 1986 (1) | 22 (1) | 22 (1) | 28 (1) | 18 (1) | -2 (1) | 5 (1) | -5 (1) |
| Cl (2) | 1349 (1) | 3448 (1) | 2067 (1) | 21 (1) | 19 (1) | 22 (1) | 22 (1) | -1 (1) | 0 (1) | 2 (1) |
| O (1) | 3235 (1) | 3875 (2) | 5331 (2) | 17 (1) | 26 (1) | 12 (1) | 13 (1) | 1 (1) | 2 (1) | 3 (1) |
| N (1) | 2758 (2) | 5264 (2) | 5192 (2) | 15 (1) | 21 (1) | 13 (1) | 11 (1) | -1 (1) | 0 (1) | 1 (1) |
| C (2) | 3417 (2) | 6400 (2) | 4737 (2) | 18 (1) | 21 (1) | 18 (1) | 17 (1) | -1 (1) | 3 (1) | -3 (1) |
| C (3) | 2953 (2) | 7818 (3) | 4660 (3) | 22 (1) | 26 (1) | 15 (1) | 27 (1) | 2 (1) | 4 (1) | -2 (1) |
| C (4) | 1819 (2) | 8071 (3) | 5043 (3) | 26 (1) | 31 (1) | 19 (1) | 28 (1) | 0 (1) | 3 (1) | 5 (1) |
| C (5) | 1166 (2) | 6867 (3) | 5510 (3) | 24 (1) | 21 (1) | 27 (1) | 25 (1) | -1 (1) | 5 (1) | 4 (1) |
| C (6) | 1647 (2) | 5462 (3) | 5573 (3) | 20 (1) | 21 (1) | 21 (1) | 19 (1) | 1 (1) | 3 (1) | -4 (1) |
| H (2) | 4196 | 6227 | 4471 | 30 (3) | | | | | | |
| H (3) | 3416 | 8629 | 4342 | 30 (3) | | | | | | |
| H (4) | 1493 | 9048 | 4988 | 30 (3) | | | | | | |
| H (5) | 386 | 7015 | 5787 | 30 (3) | | | | | | |
| H (6) | 1200 | 4633 | 5884 | 30 (3) | | | | | | |

Tabelle 135: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung SnCl₂ · PyNO.

| | | | |
|----------------|------------|------------------------|-----------|
| Sn (1) -O (1) | 2.290 (1) | O (1) -Sn (1) -Cl (1) | 85.60 (4) |
| Sn (1) -Cl (1) | 2.4764 (5) | O (1) -Sn (1) -Cl (2) | 87.85 (4) |
| Sn (1) -Cl (2) | 2.4970 (5) | Cl (1) -Sn (1) -Cl (2) | 93.26 (2) |
| O (1) -N (1) | 1.358 (2) | N (1) -O (1) -Sn (1) | 123.6 (1) |
| N (1) -C (2) | 1.341 (3) | C (2) -N (1) -C (6) | 122.1 (2) |
| N (1) -C (6) | 1.348 (3) | C (2) -N (1) -O (1) | 119.2 (2) |
| C (2) -C (3) | 1.375 (3) | C (6) -N (1) -O (1) | 118.6 (2) |
| C (3) -C (4) | 1.382 (3) | N (1) -C (2) -C (3) | 119.4 (2) |
| C (4) -C (5) | 1.387 (3) | C (2) -C (3) -C (4) | 120.4 (2) |
| C (5) -C (6) | 1.373 (3) | C (3) -C (4) -C (5) | 118.6 (2) |
| | | C (6) -C (5) -C (4) | 120.0 (2) |
| | | N (1) -C (6) -C (5) | 119.6 (2) |

a.6.1b SnBr₂ · PyNO

Beim Zusammengeben einer Spatelspitze SnCl₂ und PyNO bilden sich dünne, transparente, farblose Stäbchen.



Tabelle 136: Kristalldaten von SnBr₂ · PyNO.

| | |
|---|--|
| Empirische Formel | C ₅ H ₅ Br ₂ NOSn |
| M [g/mol] | 373.61 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14) |
| Gitterkonstanten und -winkel | <i>a</i> = 12.7996(4) Å <i>b</i> = 4.3407(2) Å β = 109.621(2)° <i>c</i> = 16.6512(6) Å |
| <i>V</i> [Å ³] | 871.41(6) |
| <i>Z</i> , <i>Z'</i> | 4, 1 |
| <i>d</i> _{calc} [g/cm ³] | 2.848 |
| μ [mm ⁻¹] | 12.037 |
| <i>F</i> (000) | 680 |
| Refl _{cell} | 9852 |
| θ_{\min} / θ_{\max} | 2.46° / 28.08° |

*h*0*l* ist nur vorhanden für *h* + *l* = 2*n*, 0*k*0 nur für *k* = 2*n*, *h*00 nur für *h* = 2*n* und 00*l* nur für *l* = 2*n*, was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe *P*2₁/*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.

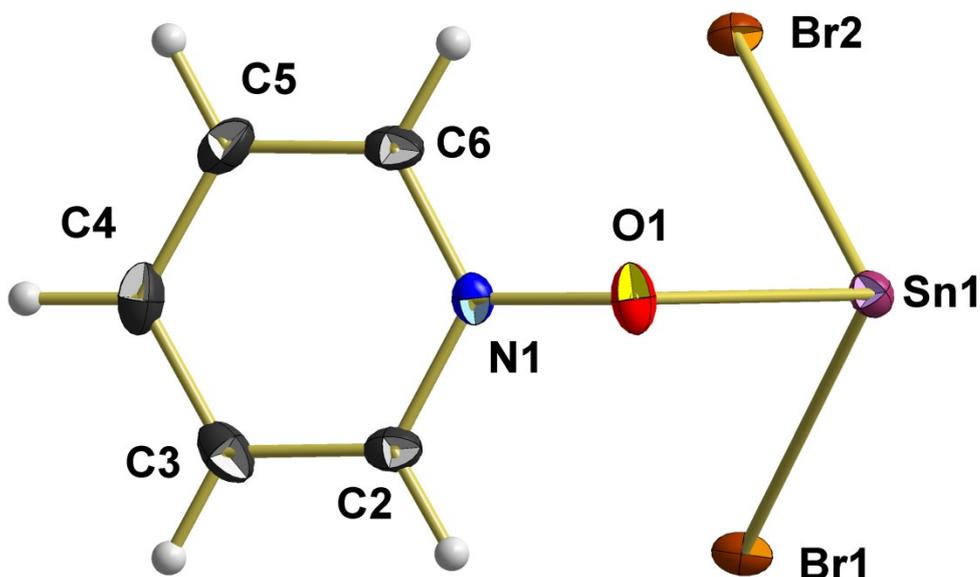
Tabelle 137: Messgrößen der Datenreduktion von SnBr₂ · PyNO.

| | |
|---|---------------------------------|
| Kristallform | farbloses Stäbchen |
| Kristallgröße [mm] | 0.378 x 0.135 x 0.117 |
| θ -Bereich Datensammlung | 1.751° - 27.994° |
| Messbereich Indizes <i>h</i> / <i>k</i> / <i>l</i> | [-16; 16] / [-5; 5] / [-19; 21] |
| <i>v</i> _{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / <i>t</i> [h] | 10 / 9138 / 25.38 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 31502 / 2073 / 1859 |
| <i>R</i> _{int} / <i>R</i> _{sigma} | 0.0581 / 0.0250 |
| Vollständigkeit | 99.6 % |
| <i>T</i> _{min/max} | 0.092 / 0.333 |

Tabelle 138: Daten zur Strukturverfeinerung von SnBr₂ · PyNO.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 2073 / 0 / 93 |
| GooF | 1.053 |
| R _(I>2σ) | 0.0185 / 0.0375 |
| R _{all} | 0.0248 / 0.0391 |
| p / q | 0.0124 / 1.3340 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ε | 0.00057(10) |
| Δe _{max} / Δe _{min} [e/Å ³] | 0.589 / -0.521 |

Asymmetrische Einheit

Tabelle 139: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung SnBr₂ · PyNO.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|----------|----------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 5619 (1) | 1015 (1) | 4158 (1) | 14 (1) | 15 (1) | 12 (1) | 14 (1) | 0 (1) | 6 (1) | 0 (1) |
| Br (1) | 7152 (1) | 5233 (1) | 4015 (1) | 17 (1) | 14 (1) | 23 (1) | 23 (1) | -3 (1) | 8 (1) | -2 (1) |
| Br (2) | 3906 (1) | 5184 (1) | 3812 (1) | 16 (1) | 13 (1) | 19 (1) | 19 (1) | -1 (1) | 6 (1) | 1 (1) |
| O (1) | 5158 (2) | 134 (4) | 2797 (1) | 21 (1) | 34 (1) | 16 (1) | 16 (1) | 2 (1) | 9 (1) | 0 (1) |
| N (1) | 4937 (2) | 2321 (5) | 2184 (1) | 14 (1) | 18 (1) | 11 (1) | 11 (1) | -1 (1) | 5 (1) | -1 (1) |
| C (2) | 5758 (2) | 3276 (6) | 1912 (2) | 17 (1) | 14 (1) | 19 (2) | 19 (2) | -5 (1) | 6 (1) | 0 (1) |
| C (3) | 5535 (3) | 5364 (7) | 1253 (2) | 21 (1) | 28 (2) | 18 (2) | 18 (2) | -5 (1) | 12 (1) | -9 (1) |
| C (4) | 4462 (3) | 6433 (7) | 873 (2) | 22 (1) | 32 (2) | 14 (2) | 14 (2) | 0 (1) | 4 (1) | 2 (1) |
| C (5) | 3636 (2) | 5391 (7) | 1162 (2) | 22 (1) | 18 (1) | 16 (2) | 16 (2) | -4 (1) | 1 (1) | 6 (1) |
| C (6) | 3887 (2) | 3316 (7) | 1827 (2) | 19 (1) | 13 (1) | 18 (2) | 18 (2) | -7 (1) | 5 (1) | -4 (1) |
| H (2) | 6490 | 2515 | 2172 | 24 (4) | | | | | | |
| H (3) | 6113 | 6067 | 1061 | 24 (4) | | | | | | |
| H (4) | 4297 | 7871 | 418 | 24 (4) | | | | | | |
| H (5) | 2896 | 6099 | 905 | 24 (4) | | | | | | |
| H (6) | 3322 | 2594 | 2032 | 24 (4) | | | | | | |

Tabelle 140: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung SnBr₂ · PyNO.

| | | | |
|----------------|------------|------------------------|-----------|
| Sn (1) -O (1) | 2.174 (2) | O (1) -Sn (1) -Br (2) | 88.79 (6) |
| Sn (1) -Br (1) | 2.7509 (3) | O (1) -Sn (1) -Br (1) | 88.82 (6) |
| Sn (1) -Br (2) | 2.7510 (3) | Br (2) -Sn (1) -Br (1) | 94.89 (1) |
| O (1) -N (1) | 1.353 (3) | N (1) -O (1) -Sn (1) | 125.3 (2) |
| N (1) -C (2) | 1.342 (4) | C (2) -N (1) -C (6) | 122.0 (2) |
| N (1) -C (6) | 1.345 (3) | C (2) -N (1) -O (1) | 118.9 (2) |
| C (2) -C (3) | 1.376 (4) | C (6) -N (1) -O (1) | 118.9 (2) |
| C (3) -C (4) | 1.385 (4) | N (1) -C (2) -C (3) | 119.8 (3) |
| C (4) -C (5) | 1.377 (4) | C (2) -C (3) -C (4) | 119.5 (3) |
| C (5) -C (6) | 1.378 (4) | C (5) -C (4) -C (3) | 119.4 (3) |
| | | C (4) -C (5) -C (6) | 119.8 (3) |
| | | N (1) -C (6) -C (5) | 119.6 (3) |

a.6.1a2 SnCl₂ · 2 PyNO

Beim Zusammengeben einer Spatelspitze SnCl₂ und PyNO bilden sich dünne, transparente, farblose Plättchen.

Tabelle 141: Kristalldaten von SnCl₂ · 2 PyNO.

| | |
|--|--|
| Empirische Formel | C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂ Sn |
| M [g/mol] | 379.79 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | C2/c (Nr. 15) |
| Gitterkonstanten und -winkel | a = 15.6614(5) Å b = 10.2715(3) Å β = 107.273(2)° c = 8.3577(3) Å |
| V [Å ³] | 1283.84(7) |
| Z, Z' | 4, 0.5 |
| d _{calc} [g/cm ³] | 1.965 |
| μ [mm ⁻¹] | 2.396 |
| F (000) | 736 |
| Refl _{cell} | 9987 |
| θ _{min} / θ _{max} | 2.41° / 27.33° |

hkl und hk0 sind nur vorhanden für h + k = 2n, 0kl nur für k = 2n, h0l nur für l = 2n und h = 2n, h00 nur für h = 2n, 00l nur für l = 2n und 0k0 nur für k = 2n, was zu den Raumgruppen Cc und C2/c führt. Das Strukturmotiv bestätigt die zentrosymmetrische 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.

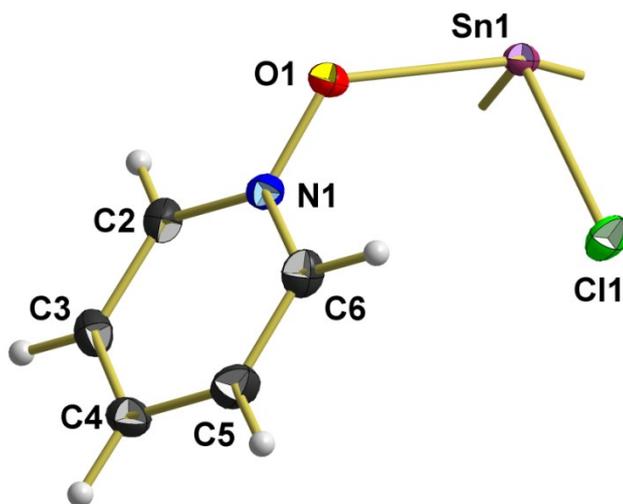
Tabelle 142: Messgrößen der Datenreduktion von SnCl₂ · 2 PyNO.

| | |
|--|-----------------------------------|
| Kristallform | farbloses Plättchen |
| Kristallgröße [mm] | 0.403 x 0.209 x 0.124 |
| θ-Bereich Datensammlung | 2.724° - 27.999° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-20; 20] / [-13; 13] / [-11; 11] |
| V _{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 8 / 8707 / 19.35 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 49010 / 1556 / 1459 |
| R _{int} / R _{sigma} | 0.0516 / 0.0146 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| T _{min/max} | 0.738 / 0.927 |

Tabelle 143: Daten zur Strukturverfeinerung von SnCl₂ · 2 PyNO.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 1556 / 0 / 79 |
| Goof | 1.082 |
| R _(I>2σ) | 0.0151 / 0.0336 |
| R _{all} | 0.0173 / 0.0344 |
| p / q | 0.0136 / 1.6753 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ε | n/a |
| Δe _{max} / Δe _{min} [e/Å ³] | 0.540 / -0.263 |

Asymmetrische Einheit

Tabelle 144: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung SnCl₂ · 2 PyNO.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|----------|----------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 5000 | 9270 (1) | 7500 | 15 (1) | 14 (1) | 12 (1) | 16 (1) | 0 | 2 (1) | 0 |
| Cl (1) | 4074 (1) | 7630 (1) | 5532 (1) | 23 (1) | 21 (1) | 26 (1) | 21 (1) | -7 (1) | 5 (1) | -8 (1) |
| O (1) | 6066 (1) | 8919 (1) | 6043 (2) | 19 (1) | 20 (1) | 14 (1) | 24 (1) | 1 (1) | 8 (1) | 1 (1) |
| N (1) | 6376 (1) | 7744 (1) | 5824 (2) | 16 (1) | 18 (1) | 15 (1) | 16 (1) | 1 (1) | 7 (1) | -1 (1) |
| C (2) | 7153 (1) | 7321 (2) | 6886 (2) | 19 (1) | 17 (1) | 23 (1) | 16 (1) | 1 (1) | 5 (1) | -1 (1) |
| C (3) | 7498 (1) | 6133 (2) | 6633 (2) | 21 (1) | 20 (1) | 25 (1) | 20 (1) | 6 (1) | 9 (1) | 4 (1) |
| C (4) | 7046 (1) | 5369 (2) | 5280 (2) | 22 (1) | 28 (1) | 18 (1) | 26 (1) | 1 (1) | 15 (1) | 2 (1) |
| C (5) | 6242 (1) | 5814 (2) | 4229 (2) | 25 (1) | 28 (1) | 25 (1) | 24 (1) | -8 (1) | 8 (1) | -5 (1) |
| C (6) | 5914 (1) | 7004 (2) | 4519 (2) | 22 (1) | 19 (1) | 27 (1) | 16 (1) | -2 (1) | 2 (1) | -1 (1) |
| H (2) | 7464 | 7845 | 7813 | 28 (3) | | | | | | |
| H (3) | 8046 | 5838 | 7384 | 28 (3) | | | | | | |
| H (4) | 7284 | 4555 | 5079 | 28 (3) | | | | | | |
| H (5) | 5916 | 5297 | 3307 | 28 (3) | | | | | | |
| H (6) | 5360 | 7306 | 3798 | 28 (3) | | | | | | |

Tabelle 145: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung SnCl₂ · 2 PyNO.

| | | | |
|----------------|------------|---------------------------|------------|
| Sn (1) -O (1) | 2.367 (1) | O (1) -Sn (1) -O (1) #1 | 162.46 (6) |
| Sn (1) -Cl (1) | 2.4960 (4) | O (1) -Sn (1) -Cl (1) #1 | 82.84 (3) |
| | | O (1) -Sn (1) -Cl (1) | 85.34 (3) |
| | | Cl (1) -Sn (1) -Cl (1) #1 | 95.10 (2) |
| O (1) -N (1) | 1.334 (2) | N (1) -O (1) -Sn (1) | 123.34 (9) |
| N (1) -C (2) | 1.348 (2) | O (1) -N (1) -C (2) | 119.7 (1) |
| N (1) -C (6) | 1.350 (2) | O (1) -N (1) -C (6) | 119.4 (1) |
| C (2) -C (3) | 1.376 (3) | C (2) -N (1) -C (6) | 120.9 (2) |
| C (3) -C (4) | 1.386 (3) | N (1) -C (2) -C (3) | 120.2 (2) |
| C (4) -C (5) | 1.382 (3) | C (2) -C (3) -C (4) | 119.9 (2) |
| C (5) -C (6) | 1.375 (3) | C (3) -C (4) -C (5) | 118.7 (2) |
| | | C (4) -C (5) -C (6) | 120.0 (2) |
| | | C (5) -C (6) -N (1) | 120.3 (2) |

Symmetriepoperatoren zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome: #1 (-x+1; y; -z+3/2)

a.6.2a1 SnCl₂ · MePyNO

Beim Überschichten einer Spatelspitze SnCl₂ und einer Spatelspitze 4-MePyNO mit DMF bilden sich längliche, transparente, farblose Tafeln und kleine Stäbchen. Die Tafeln konnten als SnCl₂ · MePyNO identifiziert werden.



Tabelle 146: Kristalldaten von SnCl₂ · MePyNO.

| | |
|---|--|
| Empirische Formel | C ₆ H ₇ Cl ₂ NOSn |
| M [g/mol] | 298.72 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14) |
| Gitterkonstanten und -winkel | <i>a</i> = 11.7934(4) Å <i>b</i> = 9.4895(3) Å β = 106.455(2)° <i>c</i> = 8.6170(3) Å |
| <i>V</i> [Å ³] | 924.86(5) |
| <i>Z</i> , <i>Z</i> ' | 4, 1 |
| <i>d</i> _{calc} [g/cm ³] | 2.145 |
| μ [mm ⁻¹] | 3.283 |
| <i>F</i> (000) | 568 |
| Refl _{cell} | 9441 |
| θ _{min} / θ _{max} | 2.80° / 28.28° |

*h*0*l* ist nur vorhanden für *l* = 2*n*, 00*l* nur für *l* = 2*n* und 0*k*0 nur für *k* = 2*n*, was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe *P*2₁/*c* 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.

Tabelle 147: Messgrößen der Datenreduktion von SnCl₂ · MePyNO.

| | |
|--|-----------------------------------|
| Kristallform | farblose Tafel |
| Kristallgröße [mm] | 0.486 x 0.172 x 0.064 |
| θ-Bereich Datensammlung | 3.269° - 27.999° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-15; 15] / [-12; 12] / [-11; 11] |
| V _{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 5 / 9088 / 12.62 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 86401 / 2232 / 2132 |
| R _{int} / R _{sigma} | 0.0394 / 0.0095 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| T _{min/max} | 0.298 / 0.817 |

Tabelle 148: Daten zur Strukturverfeinerung von SnCl₂ · MePyNO.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 2232 / 0 / 103 |
| Goof | 1.123 |
| R _(I>2σ) | 0.0126 / 0.0311 |
| R _{all} | 0.0136 / 0.0315 |
| p / q | 0.0134 / 0.6437 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ε | n/a |
| Δe _{max} / Δe _{min} [e/Å ³] | 0.407 / -0.490 |

Asymmetrische Einheit

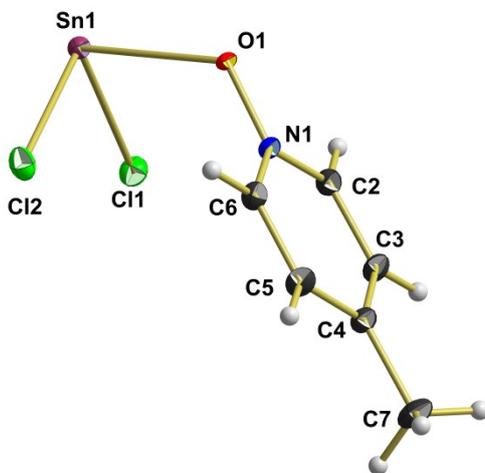


Tabelle 149: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung $\text{SnCl}_2 \cdot \text{MePyNO}$.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|----------|----------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 6582 (1) | 7749 (1) | 4028 (1) | 12 (1) | 15 (1) | 11 (1) | 11 (1) | 0 (1) | 4 (1) | 2 (1) |
| Cl (1) | 8677 (1) | 7060 (1) | 4374 (1) | 17 (1) | 14 (1) | 19 (1) | 19 (1) | 2 (1) | 4 (1) | 0 (1) |
| Cl (2) | 5701 (1) | 5782 (1) | 2175 (1) | 18 (1) | 21 (1) | 19 (1) | 14 (1) | -1 (1) | 3 (1) | -6 (1) |
| O (1) | 6567 (1) | 6219 (1) | 6061 (1) | 13 (1) | 16 (1) | 10 (1) | 14 (1) | 2 (1) | 6 (1) | 5 (1) |
| N (1) | 7080 (1) | 4923 (1) | 6168 (2) | 11 (1) | 12 (1) | 10 (1) | 12 (1) | 2 (1) | 4 (1) | 2 (1) |
| C (2) | 8225 (1) | 4792 (1) | 7025 (2) | 14 (1) | 13 (1) | 14 (1) | 14 (1) | -1 (1) | 2 (1) | -1 (1) |
| C (3) | 8752 (1) | 3488 (2) | 7205 (2) | 16 (1) | 12 (1) | 16 (1) | 17 (1) | 2 (1) | 1 (1) | 2 (1) |
| C (4) | 8119 (1) | 2296 (2) | 6508 (2) | 15 (1) | 16 (1) | 11 (1) | 16 (1) | 1 (1) | 4 (1) | 1 (1) |
| C (5) | 6939 (1) | 2490 (2) | 5615 (2) | 17 (1) | 14 (1) | 13 (1) | 20 (1) | -1 (1) | 1 (1) | -2 (1) |
| C (6) | 6433 (1) | 3810 (2) | 5460 (2) | 14 (1) | 12 (1) | 15 (1) | 15 (1) | 1 (1) | 2 (1) | -2 (1) |
| C (7) | 8687 (1) | 869 (2) | 6700 (2) | 22 (1) | 19 (1) | 12 (1) | 30 (1) | 1 (1) | 2 (1) | 2 (1) |
| H (2) | 8666 | 5598 | 7501 | 21 (2) | | | | | | |
| H (3) | 9558 | 3397 | 7812 | 21 (2) | | | | | | |
| H (5) | 6482 | 1704 | 5111 | 21 (2) | | | | | | |
| H (6) | 5630 | 3934 | 4856 | 21 (2) | | | | | | |
| H (71) | 9108 | 742 | 5880 | 51 (4) | | | | | | |
| H (72) | 8077 | 141 | 6566 | 51 (4) | | | | | | |
| H (73) | 9247 | 790 | 7781 | 51 (4) | | | | | | |

Tabelle 150: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für die Verbindung $\text{SnCl}_2 \cdot \text{MePyNO}$.

| | | | |
|-----------------|------------|--------------------------|------------|
| Sn (1) - Cl (1) | 2.4905 (4) | Cl (1) - Sn (1) - Cl (2) | 95.73 (1) |
| Sn (1) - Cl (2) | 2.4850 (4) | O (1) - Sn (1) - Cl (1) | 87.92 (3) |
| Sn (1) - O (1) | 2.280 (1) | O (1) - Sn (1) - Cl (2) | 85.56 (3) |
| | | | |
| O (1) - N (1) | 1.363 (2) | N (1) - O (1) - Sn (1) | 121.80 (8) |
| N (1) - C (6) | 1.343 (2) | C (2) - N (1) - O (1) | 118.4 (1) |
| N (1) - C (2) | 1.349 (2) | C (6) - N (1) - O (1) | 119.7 (1) |
| C (2) - C (3) | 1.374 (2) | C (2) - N (1) - C (6) | 121.9 (1) |
| C (3) - C (4) | 1.393 (2) | N (1) - C (2) - C (3) | 119.7 (1) |
| C (4) - C (5) | 1.399 (2) | C (2) - C (3) - C (4) | 120.8 (1) |
| C (5) - C (6) | 1.378 (2) | C (3) - C (4) - C (5) | 117.1 (1) |
| C (4) - C (7) | 1.499 (2) | C (4) - C (5) - C (6) | 120.5 (2) |
| | | C (5) - C (6) - N (1) | 119.8 (1) |
| | | c (3) - C (4) - C (7) | 121.2 (1) |
| | | C (5) - C (4) - C (7) | 121.5 (1) |

a.6.2a2 $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$

Beim Überschichten einer Spatelspitze SnCl_2 und einer Spatelspitze 4-MePyNO mit DMF bilden sich längliche, transparente, farblose Tafeln und kleine Stäbchen. Die Stäbchen konnten als $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$ identifiziert werden.



Tabelle 151: Kristalldaten von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$.

| | |
|---|--|
| Empirische Formel | $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ |
| M [g/mol] | 407.84 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>Pbcn</i> (Nr. 60) |
| Gitterkonstanten und -winkel | $a = 19.9848(8) \text{ \AA}$ $b = 10.3723(3) \text{ \AA}$ $c = 14.4644(5) \text{ \AA}$ |
| V [\AA^3] | 2998.30(18) |
| Z, Z' | 8, 1 |
| d_{calc} [g/cm^3] | 1.807 |
| μ [mm^{-1}] | 2.059 |
| F (000) | 1600 |
| Refl _{cell} | 9991 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ | 2.62° / 27.19° |

0kl ist nur vorhanden für $k = 2n$, h0l nur für $l = 2n$, hk0 nur für $h + k = 2n$, h00 nur für $h = 2n$, 0k0 nur für $k = 2n$ und 00l nur für $l = 2n$, was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pbcn* führt.

Da die Elementarzelle acht Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten, zentrosymmetrischen Raumgruppe acht beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Formeleinheit.

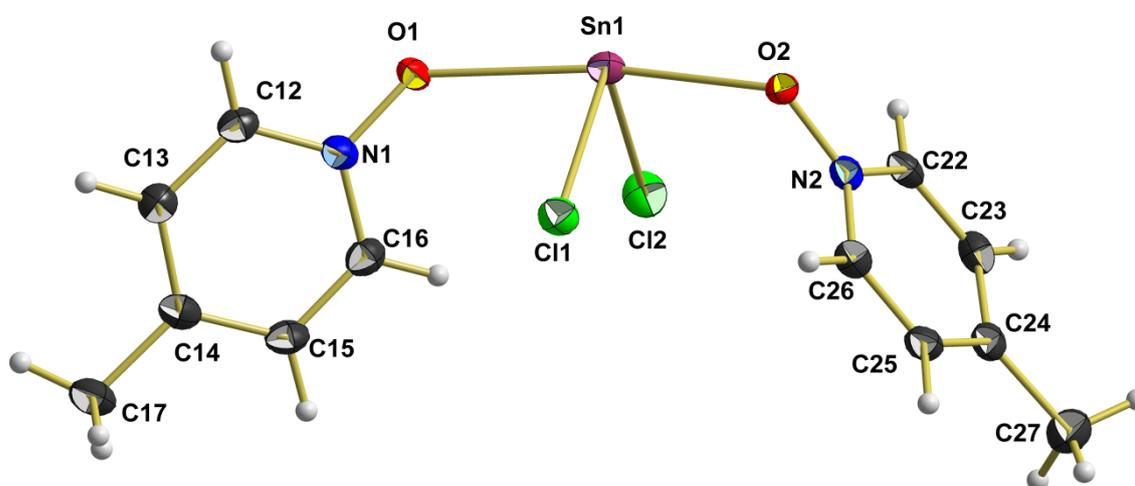
Tabelle 152: Messgrößen der Datenreduktion von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ MePyNO}$.

| | |
|---|-----------------------------------|
| Kristallform | farbloser Stab |
| Kristallgröße [mm] | 0.474 x 0.108 x 0.072 |
| θ -Bereich Datensammlung | 2.623° - 27.006° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-26; 26] / [-13; 13] / [-19; 19] |
| V_{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 10 / 5075 / 14.10 |
| $\text{Refl}_{\text{mess}}$ / Refl_{num} / Refl_{beo} | 136234 / 3626 / 3086 |
| R_{int} / R_{sigma} | 0.0899 / 0.0229 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0.442 / 0.866 |

Tabelle 153: Daten zur Strukturverfeinerung von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ MePyNO}$.

| | |
|--|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 3626 / 0 / 178 |
| Goof | 1.100 |
| $R_{(>2\sigma)}$ | 0.0253 / 0.0586 |
| R_{all} | 0.0335 / 0.0637 |
| p / q | 0.0279 / 2.7839 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ϵ | n/a |
| $\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}}$ [$e/\text{\AA}^3$] | 0.805 / -0.326 |

Asymmetrische Einheit

Tabelle 154: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ MePyNO}$.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|----------|----------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 5516 (1) | 1675 (1) | 6476 (1) | 21 (1) | 20 (1) | 19 (1) | 23 (1) | 2 (1) | 0 (1) | 0 (1) |
| Cl (1) | 5544 (1) | 4062 (1) | 6273 (1) | 25 (1) | 28 (1) | 19 (1) | 28 (1) | 1 (1) | 1 (1) | 2 (1) |
| Cl (2) | 6663 (1) | 1323 (1) | 5824 (1) | 31 (1) | 22 (1) | 36 (1) | 25 (1) | -7 (1) | 3 (1) | 4 (1) |
| O (1) | 6030 (1) | 2115 (2) | 7965 (1) | 29 (1) | 35 (1) | 24 (1) | 27 (1) | 2 (1) | -6 (1) | -10 (1) |
| N (1) | 6366 (1) | 3148 (2) | 8258 (1) | 22 (1) | 21 (1) | 20 (1) | 25 (1) | 1 (1) | -3 (1) | -2 (1) |
| C (12) | 6254 (1) | 3580 (2) | 9119 (2) | 23 (1) | 19 (1) | 25 (1) | 24 (1) | 4 (1) | 1 (1) | 2 (1) |
| C (13) | 6626 (1) | 4585 (2) | 9467 (2) | 23 (1) | 22 (1) | 24 (1) | 24 (1) | 1 (1) | 0 (1) | 3 (1) |
| C (14) | 7115 (1) | 5186 (2) | 8934 (2) | 23 (1) | 21 (1) | 19 (1) | 30 (1) | 2 (1) | -1 (1) | 1 (1) |
| C (15) | 7200 (1) | 4734 (2) | 8035 (2) | 24 (1) | 18 (1) | 27 (1) | 28 (1) | 7 (1) | 1 (1) | 0 (1) |

Fortsetzung Tabelle 154

| | | | | | | | | | | |
|---------|----------|----------|----------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| C (16) | 6827 (1) | 3714 (2) | 7712 (2) | 24 (1) | 21 (1) | 29 (1) | 23 (1) | 3 (1) | 2 (1) | 2 (1) |
| C (17) | 7529 (1) | 6270 (3) | 9311 (2) | 34 (1) | 35 (1) | 26 (1) | 40 (2) | 0 (1) | 1 (1) | -10 (1) |
| O (2) | 5045 (1) | 1653 (2) | 5019 (1) | 24 (1) | 23 (1) | 26 (1) | 22 (1) | 2 (1) | 1 (1) | -3 (1) |
| N (2) | 5399 (1) | 1867 (2) | 4247 (1) | 19 (1) | 18 (1) | 19 (1) | 20 (1) | 0 (1) | -4 (1) | -1 (1) |
| C (22) | 5733 (1) | 882 (2) | 3849 (2) | 22 (1) | 23 (1) | 15 (1) | 28 (1) | -1 (1) | -6 (1) | -2 (1) |
| C (23) | 6066 (1) | 1070 (2) | 3029 (2) | 24 (1) | 20 (1) | 23 (1) | 28 (1) | -7 (1) | -4 (1) | 2 (1) |
| C (24) | 6066 (1) | 2270 (2) | 2596 (2) | 24 (1) | 19 (1) | 29 (1) | 22 (1) | -2 (1) | -4 (1) | -3 (1) |
| C (25) | 5730 (1) | 3268 (2) | 3044 (2) | 23 (1) | 25 (1) | 18 (1) | 26 (1) | 2 (1) | -3 (1) | -3 (1) |
| C (26) | 5403 (1) | 3055 (2) | 3867 (2) | 21 (1) | 21 (1) | 18 (1) | 25 (1) | -1 (1) | -3 (1) | 2 (1) |
| C (27) | 6407 (2) | 2477 (3) | 1682 (2) | 35 (1) | 35 (1) | 40 (2) | 30 (1) | 0 (1) | 4 (1) | -2 (1) |
| H (12) | 5917 | 3191 | 9489 | 29 (4) | | | | | | |
| H (13) | 6548 | 4874 | 10081 | 29 (4) | | | | | | |
| H (15) | 7518 | 5135 | 7641 | 29 (4) | | | | | | |
| H (16) | 6894 | 3407 | 7100 | 29 (4) | | | | | | |
| H (17A) | 7345 | 7095 | 9100 | 68 (7) | | | | | | |
| H (17B) | 7991 | 6183 | 9092 | 68 (7) | | | | | | |
| H (17C) | 7523 | 6241 | 9989 | 68 (7) | | | | | | |
| H (22) | 5738 | 58 | 4137 | 23 (3) | | | | | | |
| H (23) | 6299 | 371 | 2753 | 23 (3) | | | | | | |
| H (25) | 5728 | 4106 | 5778 | 23 (3) | | | | | | |
| H (26) | 5179 | 3745 | 4168 | 23 (3) | | | | | | |
| H (27A) | 6890 | 2567 | 1780 | 97 (10) | | | | | | |
| H (27B) | 6233 | 3261 | 1392 | 97 (10) | | | | | | |
| H (27C) | 6322 | 1736 | 1278 | 97 (10) | | | | | | |

Tabelle 155: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung SnCl₂ · 2 MePyNO.

| | | | |
|----------------|------------|------------------------|------------|
| Sn (1) -Cl (1) | 2.4939 (6) | Cl (1) -Sn (1) -Cl (2) | 94.59 (2) |
| Sn (1) -Cl (2) | 2.5068 (6) | Cl (1) -Sn (1) -O (1) | 84.76 (4) |
| Sn (1) -O (1) | 2.430 (2) | Cl (1) -Sn (1) -O (2) | 84.93 (4) |
| Sn (1) -O (2) | 2.308 (2) | Cl (2) -Sn (1) -O (1) | 88.52 (5) |
| | | Cl (2) -Sn (1) -O (2) | 91.58 (5) |
| | | O (1) -Sn (1) -O (2) | 169.66 (6) |
| O (1) -N (1) | 1.333 (3) | Sn (1) -O (1) -N (1) | 130.2 (1) |
| N (1) -C (12) | 1.343 (3) | O (1) -N (1) -C (12) | 118.6 (2) |
| N (1) -C (16) | 1.348 (3) | O (1) -N (1) -C (16) | 120.5 (2) |
| C (12) -C (13) | 1.377 (3) | C (12) -N (1) -C (16) | 120.8 (2) |
| C (13) -C (14) | 1.390 (3) | N (1) -C (12) -C (13) | 120.1 (2) |
| C (14) -C (15) | 1.393 (3) | C (12) -C (13) -C (14) | 121.1 (2) |
| C (15) -C (16) | 1.376 (3) | C (13) -C (14) -C (15) | 116.9 (2) |
| C (14) -C (17) | 1.500 (3) | C (14) -C (15) -C (16) | 120.6 (2) |
| | | C (15) -C (16) -N (1) | 120.4 (2) |
| | | C (13) -C (14) -C (17) | 121.5 (2) |
| | | C (15) -C (14) -C (17) | 121.6 (2) |
| O (2) -N (2) | 1.340 (3) | Sn (1) -O (2) -N (2) | 123.0 (1) |
| N (2) -C (22) | 1.350 (3) | O (2) -N (2) -C (22) | 119.4 (2) |
| N (2) -C (26) | 1.349 (3) | O (2) -N (2) -C (26) | 119.6 (2) |
| C (22) -C (23) | 1.375 (4) | C (22) -N (2) -C (26) | 121.0 (2) |
| C (23) -C (24) | 1.393 (4) | N (2) -C (22) -C (23) | 120.0 (2) |
| C (24) -C (25) | 1.393 (3) | C (22) -C (23) -C (24) | 121.0 (2) |
| C (25) -C (26) | 1.377 (4) | C (23) -C (24) -C (25) | 117.1 (2) |
| C (24) -C (27) | 1.503 (4) | C (24) -C (25) -C (26) | 120.7 (2) |
| | | C (25) -C (26) -N (2) | 120.2 (2) |
| | | C (23) -C (24) -C (27) | 121.5 (2) |
| | | C (25) -C (24) -C (27) | 121.4 (2) |

a.6.2b $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$

Beim Überschichten einer Spatelspitze SnBr_2 und einer Spatelspitze 4-MePyNO mit DMF bilden sich transparente, farblose Blöcke.



Tabelle 156: Kristalldaten von $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$.

| | |
|---|---|
| Empirische Formel | $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ |
| M [g/mol] | 496.76 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ (Nr. 2) |
| Gitterkonstanten und -winkel | $a = 7.7866(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 69.344(2)^\circ$ $b = 10.2147(6) \text{ \AA}$ $\beta = 72.112(2)^\circ$ $c = 11.1846(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 70.473(2)^\circ$ |
| V [\AA^3] | 766.26(8) |
| Z, Z' | 2, 1 |
| d_{calc} [g/cm ³] | 2.153 |
| μ [mm ⁻¹] | 6.880 |
| F (000) | 472 |
| Refl _{cell} | 9266 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ | 2.53° / 27.40° |

Von den 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.

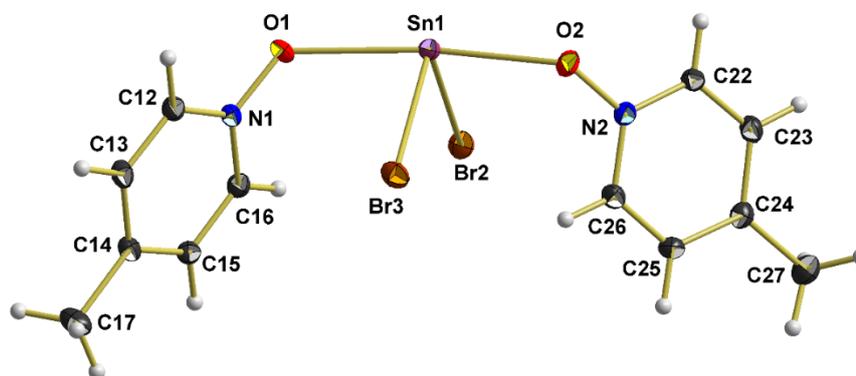
Tabelle 157: Messgrößen der Datenreduktion von $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$.

| | |
|--|-----------------------------------|
| Kristallform | farbloser Block |
| Kristallgröße [mm] | 0.282 x 0.243 x 0.167 |
| θ -Bereich Datensammlung | 2.974° - 27.993° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-10; 10] / [-13; 13] / [-14; 14] |
| v_{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 5 / 9594 / 13.32 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 60829 / 3700 / 3242 |
| R_{int} / R_{sigma} | 0.0570 / 0.0230 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0.247 / 0.393 |

Tabelle 158: Daten zur Strukturverfeinerung von $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{ MePyNO}$.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 3700 / 0 / 178 |
| GooF | 1.025 |
| $R_{(>2\sigma)}$ | 0.0200 / 0.0419 |
| R_{all} | 0.0263 / 0.0437 |
| p / q | 0.0190 / 0.5442 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ϵ | n/a |
| $\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}/\text{\AA}^3]$ | 0.852 / -0.365 |

Asymmetrische Einheit


 Tabelle 159: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{ MePyNO}$.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---------|----------|-----------|-----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 709 (1) | 6790 (1) | 9029 (1) | 16 (1) | 17 (1) | 16 (1) | 17 (1) | -8 (1) | 2 (1) | -7 (1) |
| Br (2) | 3893 (1) | 4949 (1) | 8414 (1) | 20 (1) | 21 (1) | 14 (1) | 23 (1) | -7 (1) | -4 (1) | -3 (1) |
| Br (3) | 1410 (1) | 8925 (1) | 6909 (1) | 21 (1) | 22 (1) | 15 (1) | 24 (1) | -2 (1) | -4 (1) | -6 (1) |
| O (1) | 2111 (2) | 7807 (2) | 10018 (2) | 21 (1) | 22 (1) | 22 (1) | 20 (1) | -6 (1) | 2 (1) | -15 (1) |
| N (1) | 3248 (3) | 8690 (2) | 9362 (2) | 16 (1) | 19 (1) | 15 (1) | 15 (1) | -4 (1) | -2 (1) | -8 (1) |
| C (12) | 2622 (3) | 10087 (3) | 9386 (3) | 19 (1) | 15 (1) | 18 (1) | 25 (1) | -12 (1) | 0 (1) | -4 (1) |
| C (13) | 3706 (3) | 11042 (3) | 8681 (3) | 18 (1) | 15 (1) | 14 (1) | 26 (1) | -9 (1) | -5 (1) | -2 (1) |
| C (14) | 5462 (3) | 10591 (3) | 7924 (2) | 16 (1) | 16 (1) | 14 (1) | 19 (1) | -4 (1) | -4 (1) | -5 (1) |
| C (15) | 6069 (3) | 9135 (3) | 7952 (2) | 16 (1) | 13 (1) | 17 (1) | 19 (1) | -8 (1) | -2 (1) | -2 (1) |
| C (16) | 4955 (3) | 8199 (3) | 8679 (2) | 17 (1) | 17 (1) | 15 (1) | 18 (1) | -7 (1) | -3 (1) | -3 (1) |
| C (17) | 6629 (4) | 11642 (3) | 7116 (3) | 26 (1) | 20 (1) | 20 (1) | 34 (2) | -6 (1) | 1 (1) | -8 (1) |
| O (2) | -612 (2) | 6108 (2) | 7788 (2) | 21 (1) | 19 (1) | 23 (1) | 24 (1) | -16 (1) | 0 (1) | -4 (1) |
| N (2) | 311 (3) | 5223 (2) | 7023 (2) | 16 (1) | 16 (1) | 17 (1) | 15 (1) | -6 (1) | -4 (1) | -4 (1) |
| C (22) | -149 (3) | 3969 (3) | 7316 (2) | 17 (1) | 19 (1) | 19 (1) | 14 (1) | -2 (1) | -3 (1) | -9 (1) |
| C (23) | 804 (4) | 3019 (3) | 6577 (3) | 20 (1) | 25 (1) | 17 (1) | 21 (1) | -4 (1) | -5 (1) | -9 (1) |
| C (24) | 2240 (3) | 3341 (3) | 5502 (2) | 18 (1) | 18 (1) | 17 (1) | 18 (1) | -5 (1) | -6 (1) | -3 (1) |
| C (25) | 2650 (3) | 4656 (3) | 5217 (2) | 18 (1) | 19 (1) | 21 (1) | 15 (1) | -4 (1) | 0 (1) | -8 (1) |
| C (26) | 1677 (4) | 5588 (3) | 5986 (2) | 20 (1) | 25 (1) | 17 (1) | 18 (1) | -3 (1) | -2 (1) | -10 (1) |
| C (27) | 3294 (4) | 2302 (3) | 4687 (3) | 28 (1) | 28 (2) | 26 (1) | 31 (2) | -17 (1) | 1 (1) | -6 (1) |
| H (12) | 1424 | 10409 | 9895 | 23 (4) | | | | | | |
| H (14) | 3254 | 12019 | 8710 | 23 (4) | | | | | | |
| H (15) | 7270 | 8782 | 7464 | 23 (4) | | | | | | |
| H (16) | 5394 | 7207 | 8697 | 23 (4) | | | | | | |
| H (17A) | 7684 | 11191 | 6519 | 54 (6) | | | | | | |
| H (17B) | 7097 | 11909 | 7694 | 54 (6) | | | | | | |
| H (17C) | 5867 | 12510 | 6609 | 54 (6) | | | | | | |
| H (22) | -1137 | 3742 | 8038 | 26 (4) | | | | | | |
| H (23) | 481 | 2131 | 6800 | 26 (4) | | | | | | |
| H (25) | 3609 | 4918 | 4485 | 26 (4) | | | | | | |
| H (26) | 1972 | 6483 | 5784 | 26 (4) | | | | | | |
| H (27A) | 4122 | 2764 | 3913 | 30 (7) | | | | | | |

Fortsetzung Tabelle 159

| | | | | |
|---------|------|------|------|--------|
| H (27B) | 2408 | 2035 | 4412 | 30 (7) |
| H (27C) | 4038 | 1431 | 5205 | 30 (7) |
| H (27D) | 4639 | 2159 | 4563 | 30 (7) |
| H (27E) | 2991 | 1361 | 5052 | 30 (7) |
| H (27F) | 2925 | 2791 | 3843 | 30 (7) |

Tabelle 160: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung SnBr₂ · 2 MePyNO.

| | | | |
|----------------|------------|------------------------|------------|
| Sn (1) -Br (2) | 2.6278 (3) | Br (2) -Sn (1) -Br (3) | 94.37 (1) |
| Sn (1) -Br (3) | 2.6509 (3) | O (1) -Sn (1) -Br (2) | 91.90 (4) |
| Sn (1) -O (1) | 2.410 (2) | O (1) -Sn (1) -Br (3) | 84.64 (4) |
| | | O (2) -Sn (1) -Br (2) | 89.66 (4) |
| | | O (2) -Sn (1) -Br (3) | 86.66 (5) |
| | | O (1) -Sn (1) -O (2) | 171.26 (6) |
| O (1) -N (1) | 1.343 (2) | N (1) -O (1) -Sn (1) | 125.2 (1) |
| N (1) -C (12) | 1.352 (3) | O (1) -N (1) -C (12) | 118.5 (2) |
| C (12) -C (13) | 1.373 (3) | O (1) -N (1) -C (16) | 120.6 (2) |
| C (13) -C (14) | 1.394 (3) | C (12) -N (1) -C (16) | 120.9 (2) |
| C (14) -C (15) | 1.394 (3) | N (1) -C (12) -C (13) | 120.4 (2) |
| C (15) -C (16) | 1.379 (3) | C (12) -C (13) -C (14) | 120.7 (2) |
| C (16) -N (1) | 1.342 (3) | C (13) -C (14) -C (15) | 117.0 (2) |
| C (14) -C (17) | 1.502 (3) | C (14) -C (15) -C (16) | 121.0 (2) |
| | | C (15) -C (16) -N (1) | 120.0 (2) |
| | | C (13) -C (14) -C (17) | 120.9 (2) |
| | | C (15) -C (14) -C (17) | 122.1 (2) |
| O (2) -N (2) | 1.342 (2) | N (2) -O (2) -Sn (1) | 125.8 (1) |
| N (2) -C (22) | 1.346 (3) | O (2) -N (2) -C (22) | 118.7 (2) |
| C (22) -C (23) | 1.373 (3) | O (2) -N (2) -C (26) | 120.2 (2) |
| C (23) -C (24) | 1.394 (3) | C (22) -N (2) -C (26) | 121.1 (2) |
| C (24) -C (25) | 1.389 (3) | N (2) -C (22) -C (23) | 120.2 (2) |
| C (25) -C (26) | 1.384 (3) | C (22) -C (23) -C (24) | 120.8 (2) |
| C (26) -N (2) | 1.348 (3) | C (23) -C (24) -C (25) | 117.2 (2) |
| C (24) -C (27) | 1.508 (3) | C (24) -C (25) -C (26) | 120.7 (2) |
| | | C (25) -C (26) -N (2) | 119.9 (2) |
| | | C (23) -C (24) -C (27) | 121.1 (2) |
| | | C (25) -C (24) -C (27) | 121.7 (2) |

a.6.2d Sn(NCS)₂ · 2 MePyNO

Beim Überschichten einer Spatelspitze Sn(SCN)₂ und einer Spatelspitze 4-MePyNO mit 1,4-Dioxan bilden sich transparente, farblose Plättchen.

Tabelle 161: Kristalldaten von Sn(NCS)₂ · 2 MePyNO.

| | |
|--|---|
| Empirische Formel | C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₂ S ₂ Sn |
| M [g/mol] | 453.10 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | Cc (Nr. 9) |
| Gitterkonstanten und -winkel | a = 27.3772(10) Å b = 11.9163(4) Å β = 110.667(2)° c = 11.2402(4) Å |
| V [Å ³] | 3431.0(2) |
| Z, Z' | 8, 2 |
| d _{calc} [g/cm ³] | 1.754 |
| μ [mm ⁻¹] | 1.746 |
| F (000) | 1792 |
| Refl _{cell} | 9491 |
| θ _{min} / θ _{max} | 2.49° / 26.37° |

hkl und hk0 nur vorhanden für h + k = 2n, 0kl nur für k = 2n, h0l nur für h = 2n und l = 2n, h00 nur für h = 2n, 00l nur für l = 2n und 0k0 nur für k = 2n, was mit den Raumgruppen Cc und C2/c im Einklang steht. Ein plausibles Strukturmotiv führt zur nicht Sohnke Raumgruppe Cc.

Da die Elementarzelle acht Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten, Sohnke Raumgruppe vier beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus zwei Formeleinheiten.

Tabelle 162: Messgrößen der Datenreduktion von $\text{Sn}(\text{NCS})_2 \cdot 2 \text{ MePyNO}$.

| | |
|---|-----------------------------------|
| Kristallform | farbloses Plättchen |
| Kristallgröße [mm] | 0.456 x 0.220 x 0.114 |
| θ -Bereich Datensammlung | 2.493° - 27.996° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-36; 36] / [-15; 15] / [-14; 14] |
| V_{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 3 / 9484 / 7.90 |
| $\text{Refl}_{\text{mess}}$ / Refl_{num} / Refl_{beo} | 178367 / 8305 / 8045 |
| R_{int} / R_{sigma} | 0.0540 / 0.0193 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0.503 / 0.826 |

Tabelle 163: Daten zur Strukturverfeinerung von $\text{Sn}(\text{NCS})_2 \cdot 2 \text{ MePyNO}$.

| | |
|--|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 8305 / 2 / 425 |
| Goof | 1.053 |
| $R_{(>2\sigma)}$ | 0.0163 / 0.0333 |
| R_{all} | 0.0175 / 0.0339 |
| p / q | 0.0142 / 1.8284 |
| Flack-Parameter | 0.327(12) |
| ϵ | n/a |
| $\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}}$ [$e/\text{\AA}^3$] | 0.315 / -0.238 |

Asymmetrische Einheit

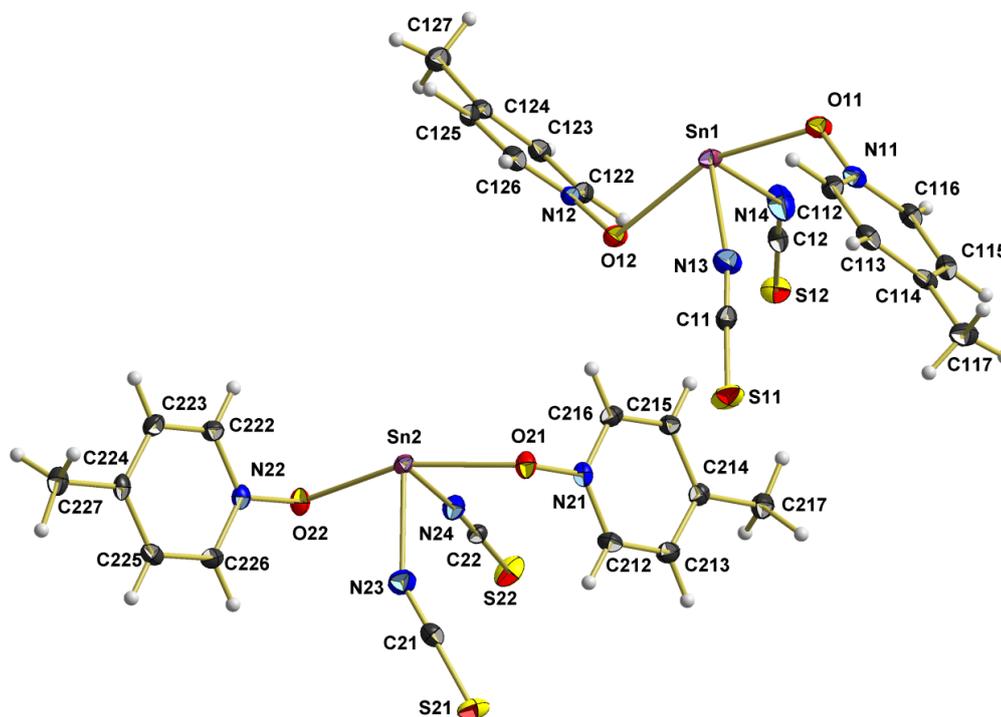


Tabelle 164: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung $\text{Sn}(\text{NCS})_2 \cdot 2 \text{MePyNO}$.

| | X | Y | Z | U(eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|---------|----------|---------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn(1) | 6388(1) | 7585(1) | 8709(1) | 17(1) | 19(1) | 15(1) | 16(1) | -1(1) | 6(1) | 4(1) |
| O(11) | 7270(1) | 7320(2) | 9543(2) | 22(1) | 21(1) | 21(1) | 22(1) | -5(1) | 5(1) | 5(1) |
| N(11) | 7494(1) | 6572(2) | 8998(2) | 18(1) | 15(1) | 17(1) | 18(1) | -1(1) | 1(1) | 3(1) |
| C(112) | 7485(1) | 5474(2) | 9304(3) | 19(1) | 19(2) | 18(1) | 18(2) | 3(1) | 6(1) | -1(1) |
| C(113) | 7712(1) | 4688(3) | 8770(3) | 20(1) | 18(2) | 14(1) | 23(2) | 2(1) | 2(1) | -1(1) |
| C(114) | 7940(1) | 4980(3) | 7898(3) | 19(1) | 16(2) | 19(2) | 17(2) | -3(1) | -1(1) | 0(1) |
| C(115) | 7937(1) | 6126(3) | 7603(3) | 19(1) | 16(2) | 21(2) | 21(2) | 4(1) | 5(1) | -1(1) |
| C(116) | 7716(1) | 6903(3) | 8165(3) | 19(1) | 18(2) | 16(2) | 20(2) | 3(1) | 3(1) | -2(1) |
| C(117) | 8185(1) | 4109(3) | 7318(3) | 25(1) | 26(2) | 25(2) | 22(2) | -3(1) | 6(1) | 4(1) |
| O(12) | 5518(1) | 7523(2) | 7184(2) | 22(1) | 19(1) | 24(1) | 24(1) | -8(1) | 8(1) | 4(1) |
| N(12) | 5215(1) | 8210(2) | 7566(2) | 17(1) | 13(1) | 20(1) | 17(1) | -5(1) | 4(1) | 0(1) |
| C(122) | 5143(1) | 9277(3) | 7131(3) | 18(1) | 16(1) | 23(2) | 16(2) | 0(1) | 6(1) | -3(1) |
| C(123) | 4846(1) | 10008(2) | 7530(3) | 19(1) | 17(1) | 18(2) | 20(2) | -1(1) | 5(1) | 0(1) |
| C(124) | 4623(1) | 9677(3) | 8412(3) | 18(1) | 12(1) | 25(2) | 16(2) | -6(1) | 1(1) | 0(1) |
| C(125) | 4694(1) | 8566(3) | 8813(3) | 20(1) | 16(2) | 27(2) | 17(2) | -1(1) | 7(1) | -4(1) |
| C(126) | 4993(1) | 7850(3) | 8387(3) | 20(1) | 19(2) | 19(2) | 21(2) | 2(1) | 4(1) | -2(1) |
| C(127) | 4328(1) | 10509(3) | 8908(3) | 26(1) | 21(2) | 33(2) | 24(2) | -6(1) | 8(1) | 5(1) |
| N(13) | 6420(1) | 6252(3) | 7422(3) | 32(1) | 22(2) | 35(2) | 34(2) | -14(1) | 6(1) | 6(1) |
| C(11) | 6365(1) | 5530(3) | 6704(3) | 19(1) | 17(2) | 20(2) | 22(2) | 0(1) | 9(1) | 3(1) |
| S(11) | 6306(1) | 4519(1) | 5699(1) | 31(1) | 46(1) | 21(1) | 33(1) | -12(1) | 22(1) | -4(1) |
| N(14) | 6564(1) | 8748(3) | 7399(3) | 37(1) | 26(2) | 44(2) | 35(2) | 16(2) | 4(1) | -3(1) |
| C(12) | 6359(1) | 9259(3) | 6468(3) | 21(1) | 18(2) | 20(2) | 25(2) | 0(1) | 9(1) | -5(1) |
| S(12) | 6086(1) | 9955(1) | 5176(1) | 25(1) | 31(1) | 20(1) | 22(1) | 5(1) | 8(1) | 2(1) |
| Sn(2) | 3802(1) | 4957(1) | 3894(1) | 14(1) | 17(1) | 13(1) | 14(1) | 2(1) | 8(1) | 0(1) |
| O(21) | 4676(1) | 4762(2) | 4097(2) | 20(1) | 20(1) | 18(1) | 24(1) | 5(1) | 10(1) | -3(1) |
| N(21) | 4924(1) | 5523(2) | 3616(3) | 17(1) | 14(1) | 16(1) | 20(1) | 4(1) | 6(1) | 0(1) |
| C(212) | 4941(1) | 5361(3) | 2447(3) | 19(1) | 21(2) | 18(1) | 17(2) | -3(1) | 5(1) | -2(1) |
| C(213) | 5191(1) | 6120(3) | 1946(3) | 20(1) | 21(2) | 23(2) | 16(2) | -1(1) | 7(1) | 1(1) |
| C(214) | 5424(1) | 7072(3) | 2620(3) | 16(1) | 15(1) | 16(1) | 17(2) | 1(1) | 5(1) | 3(1) |
| C(215) | 5398(1) | 7207(3) | 3833(3) | 17(1) | 16(2) | 17(2) | 18(2) | -4(1) | 6(1) | -1(1) |
| C(216) | 5146(1) | 6425(2) | 4312(3) | 18(1) | 20(2) | 21(2) | 15(1) | 0(1) | 7(1) | 2(1) |
| C(217) | 5694(1) | 7914(3) | 2068(3) | 21(1) | 21(2) | 21(2) | 22(2) | 3(1) | 8(1) | 0(1) |
| O(22) | 2910(1) | 5377(2) | 2877(2) | 20(1) | 19(1) | 16(1) | 26(1) | 3(1) | 10(1) | -3(1) |
| N(22) | 2638(1) | 4616(2) | 3269(2) | 16(1) | 14(1) | 16(1) | 21(1) | 3(1) | 7(1) | 2(1) |
| C(222) | 2622(1) | 4685(3) | 4452(3) | 19(1) | 18(2) | 21(1) | 18(2) | -4(1) | 6(1) | 0(1) |
| C(223) | 2356(1) | 3892(3) | 4875(3) | 20(1) | 20(2) | 24(2) | 19(2) | -1(1) | 10(1) | 1(1) |
| C(224) | 2096(1) | 3020(2) | 4094(3) | 17(1) | 12(1) | 16(1) | 23(2) | 4(1) | 7(1) | 3(1) |
| C(225) | 2116(1) | 2981(2) | 2875(3) | 18(1) | 15(1) | 18(1) | 18(2) | -1(1) | 3(1) | 0(1) |
| C(226) | 2394(1) | 3780(2) | 2484(3) | 18(1) | 19(2) | 19(2) | 15(1) | -1(1) | 6(1) | 2(1) |
| C(227) | 1810(1) | 2138(3) | 4560(3) | 22(1) | 19(2) | 24(2) | 26(2) | 6(1) | 10(1) | 0(1) |
| N(23) | 3639(1) | 3774(2) | 2233(3) | 26(1) | 29(2) | 22(1) | 28(2) | -4(1) | 13(1) | 0(1) |
| C(21) | 3772(1) | 3286(2) | 1503(3) | 17(1) | 17(1) | 14(1) | 19(2) | 2(1) | 3(1) | 0(1) |
| S(21) | 3947(1) | 2621(1) | 461(1) | 26(1) | 34(1) | 27(1) | 20(1) | -3(1) | 10(1) | 8(1) |
| N(24) | 3818(1) | 6256(2) | 2509(2) | 20(1) | 22(1) | 20(1) | 20(1) | 4(1) | 9(1) | 0(1) |
| C(22) | 3801(1) | 6903(3) | 1728(3) | 15(1) | 15(1) | 16(1) | 16(2) | -2(1) | 7(1) | 0(1) |
| S(22) | 3771(1) | 7812(1) | 624(1) | 28(1) | 38(1) | 25(1) | 26(1) | 13(1) | 18(1) | 6(1) |
| H(112) | 7324 | 5250 | 9887 | 22(5) | | | | | | |
| H(113) | 7710 | 3923 | 9006 | 22(5) | | | | | | |
| H(115) | 8090 | 6367 | 7007 | 22(5) | | | | | | |
| H(116) | 7721 | 7676 | 7963 | 22(5) | | | | | | |
| H(11A) | 8453 | 3700 | 7995 | 33(6) | | | | | | |
| H(11B) | 8346 | 4477 | 6768 | 33(6) | | | | | | |
| H(11C) | 7917 | 3584 | 6814 | 33(6) | | | | | | |
| H(122) | 5299 | 9522 | 6544 | 20(4) | | | | | | |
| H(123) | 4792 | 10750 | 7201 | 20(4) | | | | | | |
| H(125) | 4536 | 8297 | 9385 | 20(4) | | | | | | |
| H(126) | 5041 | 7095 | 8677 | 20(4) | | | | | | |
| H(12A) | 4158 | 10116 | 9422 | 39 | | | | | | |
| H(12B) | 4063 | 10882 | 8191 | 39 | | | | | | |
| H(12C) | 4571 | 11070 | 9433 | 39 | | | | | | |
| H(212) | 4780 | 4719 | 1968 | 21(4) | | | | | | |
| H(213) | 5206 | 5993 | 1125 | 21(4) | | | | | | |
| H(215) | 5555 | 7843 | 4329 | 21(4) | | | | | | |
| H(216) | 5129 | 6523 | 5135 | 21(4) | | | | | | |
| H(21A) | 5942 | 7525 | 1761 | 27(5) | | | | | | |
| H(21B) | 5881 | 8458 | 2724 | 27(5) | | | | | | |
| H(21C) | 5434 | 8307 | 1358 | 27(5) | | | | | | |
| H(222) | 2795 | 5283 | 4996 | 23 | | | | | | |

Fortsetzung Tabelle 164

| | | | | |
|---------|------|------|------|----|
| H (223) | 2350 | 3945 | 5713 | 24 |
| H (225) | 1938 | 2401 | 2308 | 22 |
| H (226) | 2411 | 3737 | 1655 | 21 |
| H (22A) | 2060 | 1730 | 5275 | 34 |
| H (22B) | 1639 | 1611 | 3869 | 34 |
| H (22C) | 1548 | 2500 | 4839 | 34 |

Tabelle 165: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung Sn(NCS)₂ · 2 MePyNO.

| | | | |
|------------------|-----------|---------------------------|------------|
| Sn (1) -N (13) | 2.171 (3) | N (13) -Sn (1) -N (14) | 86.83 (13) |
| Sn (1) -N (14) | 2.197 (3) | N (13) -Sn (1) -O (11) | 83.47 (10) |
| Sn (1) -O (11) | 2.284 (3) | N (14) -Sn (1) -O (11) | 84.89 (10) |
| Sn (1) -O (12) | 2.395 (2) | N (13) -Sn (1) -O (12) | 76.39 (9) |
| | | N (14) -Sn (1) -O (12) | 86.5 (1) |
| | | O (11) -Sn (1) -O (12) | 158.48 (7) |
| O (11) -N (11) | 1.346 (3) | N (11) -O (11) -Sn (1) | 119.4 (2) |
| N (11) -C (116) | 1.344 (4) | C (116) -N (11) -O (11) | 120.9 (3) |
| N (11) -C (112) | 1.355 (4) | C (116) -N (11) -C (112) | 120.9 (3) |
| C (112) -C (113) | 1.373 (4) | O (11) -N (11) -C (112) | 118.2 (3) |
| C (113) -C (114) | 1.381 (5) | N (11) -C (112) -C (113) | 119.8 (3) |
| C (114) -C (115) | 1.404 (4) | C (112) -C (113) -C (114) | 121.7 (3) |
| C (114) -C (117) | 1.503 (4) | C (113) -C (114) -C (115) | 116.5 (3) |
| C (115) -C (116) | 1.376 (4) | C (113) -C (114) -C (117) | 121.1 (3) |
| | | C (115) -C (114) -C (117) | 122.3 (3) |
| | | C (116) -C (115) -C (114) | 120.9 (3) |
| | | N (11) -C (116) -C (115) | 120.2 (3) |
| O (12) -N (12) | 1.338 (3) | N (12) -O (12) -Sn (1) | 108.8 (2) |
| N (12) -C (126) | 1.344 (4) | O (12) -N (12) -C (126) | 120.4 (3) |
| N (12) -C (122) | 1.351 (4) | O (12) -N (12) -C (122) | 119.2 (2) |
| C (122) -C (123) | 1.371 (4) | C (126) -N (12) -C (122) | 120.3 (3) |
| C (123) -C (124) | 1.392 (4) | N (12) -C (122) -C (123) | 120.5 (3) |
| C (124) -C (125) | 1.390 (4) | C (122) -C (123) -C (124) | 120.8 (3) |
| C (124) -C (127) | 1.505 (4) | C (125) -C (124) -C (123) | 117.0 (3) |
| C (125) -C (126) | 1.378 (4) | C (125) -C (124) -C (127) | 122.7 (3) |
| | | C (123) -C (124) -C (127) | 120.3 (3) |
| | | C (126) -C (125) -C (124) | 120.7 (3) |
| | | N (12) -C (126) -C (125) | 120.6 (3) |
| N (13) -C (11) | 1.153 (4) | C (11) -N (13) -Sn (1) | 170.6 (3) |
| C (11) -S (11) | 1.619 (3) | N (13) -C (11) -S (11) | 178.3 (3) |
| N (14) -C (12) | 1.169 (4) | C (12) -N (14) -Sn (1) | 141.1 (3) |
| C (12) -S (12) | 1.609 (3) | N (14) -C (12) -S (12) | 178.7 (3) |
| Sn (2) -N (24) | 2.207 (2) | N (24) -Sn (2) -N (23) | 84.4 (1) |
| Sn (2) -N (23) | 2.254 (3) | N (24) -Sn (2) -O (21) | 82.21 (8) |
| Sn (2) -O (21) | 2.333 (2) | N (23) -Sn (2) -O (21) | 85.16 (9) |
| Sn (2) -O (22) | 2.356 (2) | N (24) -Sn (2) -O (22) | 77.48 (8) |
| | | N (23) -Sn (2) -O (22) | 82.10 (9) |
| | | O (21) -Sn (2) -O (22) | 156.94 (7) |
| O (21) -N (21) | 1.354 (3) | N (21) -O (21) -Sn (2) | 122.3 (2) |
| N (21) -C (216) | 1.342 (4) | C (216) -N (21) -C (212) | 121.4 (3) |
| N (21) -C (212) | 1.345 (4) | C (216) -N (21) -O (21) | 119.4 (3) |
| C (212) -C (213) | 1.370 (4) | C (212) -N (21) -O (21) | 119.3 (3) |
| C (213) -C (214) | 1.387 (4) | N (21) -C (212) -C (213) | 120.1 (3) |
| C (214) -C (215) | 1.399 (4) | C (212) -C (213) -C (214) | 121.0 (3) |
| C (214) -C (217) | 1.505 (4) | C (213) -C (214) -C (215) | 117.1 (3) |
| C (215) -C (216) | 1.378 (4) | C (213) -C (214) -C (217) | 121.1 (3) |
| | | C (215) -C (214) -C (217) | 121.8 (3) |
| | | C (216) -C (215) -C (214) | 120.5 (3) |
| | | N (21) -C (216) -C (215) | 120.0 (3) |
| O (22) -N (22) | 1.342 (3) | N (22) -O (22) -Sn (2) | 107.3 (2) |
| N (22) -C (226) | 1.343 (4) | O (22) -N (22) -C (226) | 119.5 (3) |
| N (22) -C (222) | 1.349 (4) | O (22) -N (22) -C (222) | 119.9 (3) |
| C (222) -C (223) | 1.376 (4) | C (226) -N (22) -C (222) | 120.7 (3) |
| C (223) -C (224) | 1.384 (4) | N (22) -C (222) -C (223) | 120.3 (3) |
| C (224) -C (225) | 1.391 (4) | C (222) -C (223) -C (224) | 120.8 (3) |
| C (224) -C (227) | 1.510 (4) | C (223) -C (224) -C (225) | 117.3 (3) |

Strukturdaten

Fortsetzung Tabelle 165

| | | | |
|---------------|----------|----------------------|----------|
| C(225)-C(226) | 1.382(4) | C(223)-C(224)-C(227) | 121.1(3) |
| | | C(225)-C(224)-C(227) | 121.6(3) |
| | | C(226)-C(225)-C(224) | 120.5(3) |
| | | N(22)-C(226)-C(225) | 120.3(3) |
| N(23)-C(21) | 1.164(4) | C(21)-N(23)-Sn(2) | 151.2(3) |
| C(21)-S(21) | 1.620(3) | N(23)-C(21)-S(21) | 178.7(3) |
| N(24)-C(22) | 1.156(4) | C(22)-N(24)-Sn(2) | 175.8(3) |
| C(22)-S(22) | 1.627(3) | N(24)-C(22)-S(22) | 179.3(3) |

a.6.3as SnCl₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan

Beim Überschichten einer Spatelspitze SnBr₂ und einer Spatelspitze 4-BrPyNO mit 1,4-Dioxan bilden sich transparente, farblose Blöcke.



Tabelle 166: Kristalldaten von SnCl₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan.

| | |
|--|---|
| Empirische Formel | C ₉ H ₁₂ BrCl ₂ NO ₃ Sn |
| M [g/mol] | 451.70 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ (Nr. 2) |
| Gitterkonstanten und -winkel | a = 8.766(2) Å α = 114.518(10)° b = 9.529(2) Å β = 101.888(10)° c = 10.083(2) Å γ = 102.192(11)° |
| V [Å ³] | 707.0(3) |
| Z, Z' | 2, 1 |
| d _{calc} [g/cm ³] | 2.122 |
| μ [mm ⁻¹] | 5.005 |
| F (000) | 432 |
| Refl _{cell} | 9895 |
| θ _{min} / θ _{max} | 2.35° / 28.34° |

Von den 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.

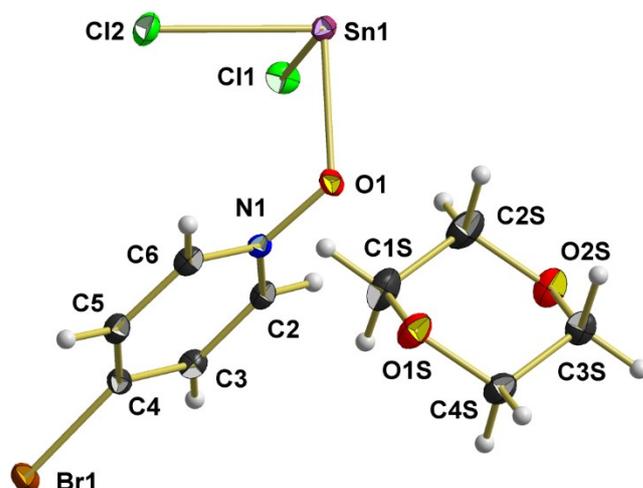
Tabelle 167: Messgrößen der Datenreduktion von SnCl₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan.

| | |
|--|-----------------------------------|
| Kristallform | farbloser Block |
| Kristallgröße [mm] | 0.413 x 0.277 x 0.202 |
| θ-Bereich Datensammlung | 2.352° - 27.992° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-11; 11] / [-12; 12] / [-13; 13] |
| v _{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 2 / 8311 / 4.62 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 65714 / 3416 / 3238 |
| R _{int} / R _{sigma} | 0.0362 / 0.0127 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| T _{min/max} | 0.232 / 0.431 |

Tabelle 168: Daten zur Strukturverfeinerung von SnCl₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 3416 / 0 / 157 |
| Goof | 1.077 |
| R _(>2σ) | 0.0151 / 0.0362 |
| R _{all} | 0.0167 / 0.0368 |
| p / q | 0.0176 / 0.4277 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ε | 0.0011(3) |
| Δe _{max} / Δe _{min} [e/Å ³] | 0.578 / -0.459 |

Asymmetrische Einheit


 Tabelle 169: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung SnCl₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---------|-----------|----------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 2624 (1) | 154 (1) | 5112 (1) | 13 (1) | 13 (1) | 12 (1) | 16 (1) | 7 (1) | 6 (1) | 5 (1) |
| Cl (1) | 3839 (1) | 3138 (1) | 6148 (1) | 19 (1) | 24 (1) | 12 (1) | 20 (1) | 6 (1) | 9 (1) | 6 (1) |
| Cl (2) | 296 (1) | -42 (1) | 3036 (1) | 21 (1) | 15 (1) | 26 (1) | 20 (1) | 10 (1) | 3 (1) | 9 (1) |
| O (1) | 4063 (1) | -269 (1) | 3509 (1) | 14 (1) | 18 (1) | 14 (1) | 16 (1) | 10 (1) | 7 (1) | 7 (1) |
| N (1) | 4067 (2) | 437 (2) | 2592 (2) | 12 (1) | 13 (1) | 11 (1) | 13 (1) | 6 (1) | 5 (1) | 6 (1) |
| C (2) | 5207 (2) | 1916 (2) | 3137 (2) | 14 (1) | 12 (1) | 12 (1) | 13 (1) | 3 (1) | 2 (1) | 3 (1) |
| C (3) | 5288 (2) | 2621 (2) | 2194 (2) | 15 (1) | 14 (1) | 10 (1) | 17 (1) | 4 (1) | 4 (1) | 3 (1) |
| C (4) | 4186 (2) | 1805 (2) | 702 (2) | 14 (1) | 17 (1) | 14 (1) | 15 (1) | 8 (1) | 7 (1) | 7 (1) |
| Br (1) | 4321 (1) | 2720 (1) | -623 (1) | 18 (1) | 23 (1) | 19 (1) | 18 (1) | 12 (1) | 7 (1) | 8 (1) |
| C (5) | 3007 (2) | 294 (2) | 174 (2) | 16 (1) | 14 (1) | 15 (1) | 14 (1) | 4 (1) | 2 (1) | 5 (1) |
| C (6) | 2972 (2) | -380 (2) | 1144 (2) | 15 (1) | 13 (1) | 11 (1) | 15 (1) | 2 (1) | 3 (1) | 3 (1) |
| O (1S) | 8215 (2) | 4180 (2) | 5941 (2) | 23 (1) | 14 (1) | 22 (1) | 20 (1) | 3 (1) | 1 (1) | 3 (1) |
| C (1S) | 8250 (2) | 5676 (2) | 6955 (2) | 27 (1) | 20 (1) | 23 (1) | 32 (1) | 8 (1) | 3 (1) | 9 (1) |
| C (2S) | 8824 (2) | 5991 (3) | 8603 (2) | 27 (1) | 21 (1) | 23 (1) | 26 (1) | 2 (1) | 6 (1) | 10 (1) |
| O (2S) | 10511 (2) | 6074 (2) | 9053 (2) | 22 (1) | 19 (1) | 15 (1) | 19 (1) | 0 (1) | 1 (1) | 4 (1) |
| C (3S) | 10675 (2) | 4578 (2) | 8046 (2) | 20 (1) | 20 (1) | 16 (1) | 20 (1) | 5 (1) | 5 (1) | 7 (1) |
| C (4S) | 10113 (2) | 4255 (2) | 6397 (2) | 21 (1) | 16 (1) | 20 (1) | 21 (1) | 7 (1) | 5 (1) | 4 (1) |
| H (2) | 5951 | 2468 | 4167 | 20 (3) | | | | | | |
| H (3) | 6091 | 3658 | 2565 | 20 (3) | | | | | | |
| H (5) | 2235 | -267 | -844 | 20 (3) | | | | | | |
| H (6) | 2181 | -1416 | 796 | 20 (3) | | | | | | |
| H (1S1) | 7077 | 5606 | 6655 | 27 (2) | | | | | | |
| H (1S2) | 8913 | 6593 | 6868 | 27 (2) | | | | | | |
| H (2S1) | 8711 | 7034 | 9296 | 27 (2) | | | | | | |
| H (2S2) | 8122 | 5102 | 8701 | 27 (2) | | | | | | |
| H (3S1) | 10002 | 3667 | 8135 | 27 (2) | | | | | | |

Fortsetzung Tabelle 169

| | | | | |
|--------|-------|------|------|-------|
| H(3S2) | 11845 | 4638 | 8351 | 27(2) |
| H(4S1) | 10822 | 5138 | 6297 | 27(2) |
| H(4S2) | 10223 | 3208 | 5709 | 27(2) |

Tabelle 170: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung SnCl₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan.

| | | | |
|-------------|-----------|-------------------|-----------|
| Sn(1)-O(1) | 2.209(1) | O(1)-Sn(1)-Cl(1) | 90.06(3) |
| Sn(1)-Cl(1) | 2.4704(8) | O(1)-Sn(1)-Cl(2) | 88.45(4) |
| Sn(1)-Cl(2) | 2.5176(7) | Cl(1)-Sn(1)-Cl(2) | 91.48(2) |
| O(1)-N(1) | 1.3507(2) | N(1)-O(1)-Sn(1) | 122.12(9) |
| N(1)-C(6) | 1.350(2) | C(6)-N(1)-C(2) | 122.1(2) |
| N(1)-C(2) | 1.350(2) | C(6)-N(1)-O(1) | 119.1(1) |
| C(2)-C(3) | 1.378(2) | C(2)-N(1)-O(1) | 118.8(1) |
| C(3)-C(4) | 1.384(2) | N(1)-C(2)-C(3) | 119.7(2) |
| C(4)-C(5) | 1.391(2) | C(2)-C(3)-C(4) | 119.3(2) |
| C(4)-Br(1) | 1.883(2) | C(3)-C(4)-C(5) | 119.9(2) |
| C(5)-C(6) | 1.377(2) | C(3)-C(4)-Br(1) | 119.9(1) |
| | | C(5)-C(4)-Br(1) | 120.2(1) |
| | | C(6)-C(5)-C(4) | 119.2(2) |
| | | N(1)-C(6)-C(5) | 119.8(2) |
| O(1S)-C(1S) | 1.431(2) | C(1S)-O(1S)-C(4S) | 109.9(1) |
| O(1S)-C(4S) | 1.433(2) | O(1S)-C(1S)-C(2S) | 110.2(2) |
| C(1S)-C(2S) | 1.510(3) | O(2S)-C(2S)-C(1S) | 110.5(2) |
| C(2S)-O(2S) | 1.430(2) | C(3S)-O(2S)-C(2S) | 109.5(1) |
| O(2S)-C(3S) | 1.424(2) | O(2S)-C(3S)-C(4S) | 110.4(2) |
| C(3S)-C(4S) | 1.508(3) | O(1S)-C(4S)-C(3S) | 110.3(2) |

a.6.3bs SnBr₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan

Beim Überschichten einer Spatelspitze SnBr₂ und einer Spatelspitze 4-BrPyNO mit 1,4-Dioxan bilden sich dünne, transparente, farblose Plättchen.

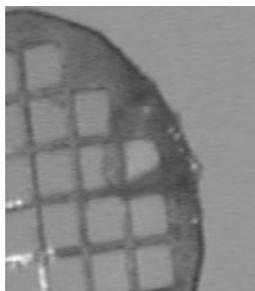


Tabelle 171: Kristalldaten von SnBr₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan.

| | |
|--|---|
| Empirische Formel | C ₉ H ₁₂ Br ₃ NO ₃ Sn |
| M [g/mol] | 540.62 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2) |
| Gitterkonstanten und -winkel | a = 8.9112(5) Å α = 114.338(2)° b = 9.7414(6) Å β = 101.240(2)° c = 10.1587(6) Å γ = 103.097(3)° |
| V [Å ³] | 740.13(8) |
| Z, Z' | 2, 1 |
| d _{calc} [g/cm ³] | 2.46 |
| μ [mm ⁻¹] | 9.819 |
| F (000) | 504 |
| Refl _{cell} | 9937 |
| θ _{min} / θ _{max} | 2.33° / 27.99° |

Von den im triklinen Kristallsystem möglichen Raumgruppen *P*1 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.

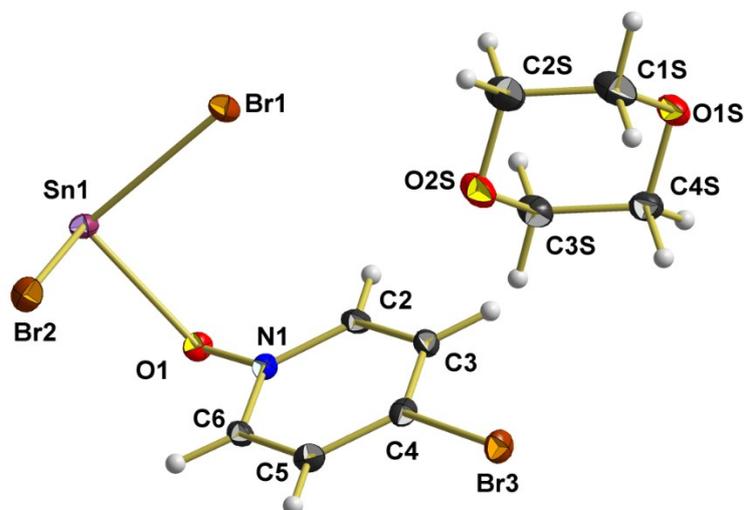
Tabelle 172: Messgrößen der Datenreduktion von SnBr₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan.

| | |
|--|-----------------------------------|
| Kristallform | farbloses Plättchen |
| Kristallgröße [mm] | 0.193 x 0.154 x 0.051 |
| θ-Bereich Datensammlung | 2.327° - 27.996° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-11; 11] / [-12; 12] / [-13; 13] |
| v _{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 7 / 9631 / 18.73 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 54977 / 3577 / 3187 |
| R _{int} / R _{sigma} | 0.0482 / 0.0214 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| T _{min/max} | 0.253 / 0.634 |

Tabelle 173: Daten zur Strukturverfeinerung von SnBr₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 3577 / 0 / 156 |
| GooF | 1.039 |
| R _(>2σ) | 0.0182 / 0.0368 |
| R _{all} | 0.0235 / 0.0383 |
| p / q | 0.0148 / 0.5481 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ε | n/a |
| Δe _{max} / Δe _{min} [e/Å ³] | 0.609 / -0.434 |

Asymmetrische Einheit

Tabelle 174: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA} \cdot 10^3$) für die Verbindung SnBr₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---------|-----------|----------|-----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 7670 (1) | 5128 (1) | 10123 (1) | 14 (1) | 13 (1) | 15 (1) | 17 (1) | 9 (1) | 6 (1) | 6 (1) |
| Br (1) | 5210 (1) | 4882 (1) | 7950 (1) | 21 (1) | 14 (1) | 28 (1) | 19 (1) | 10 (1) | 4 (1) | 9 (1) |
| Br (2) | 8936 (1) | 8242 (1) | 11249 (1) | 20 (1) | 24 (1) | 14 (1) | 20 (1) | 7 (1) | 8 (1) | 7 (1) |
| O (1) | 9110 (2) | 4749 (2) | 8530 (2) | 15 (1) | 17 (1) | 17 (1) | 18 (1) | 12 (1) | 6 (1) | 8 (1) |
| N (1) | 9131 (2) | 5436 (2) | 7617 (2) | 12 (1) | 14 (1) | 13 (1) | 13 (1) | 7 (1) | 5 (1) | 6 (1) |
| C (2) | 8043 (3) | 4626 (3) | 6186 (3) | 15 (1) | 11 (1) | 12 (1) | 17 (1) | 4 (1) | 4 (1) | 3 (1) |
| C (3) | 8077 (3) | 5293 (3) | 5223 (3) | 16 (1) | 14 (1) | 20 (1) | 13 (1) | 6 (1) | 3 (1) | 8 (1) |
| C (4) | 9243 (3) | 6770 (3) | 5734 (3) | 16 (1) | 17 (1) | 19 (1) | 16 (1) | 10 (1) | 7 (1) | 11 (1) |
| Br (3) | 9368 (1) | 7683 (1) | 4433 (1) | 19 (1) | 22 (1) | 21 (1) | 12 (1) | 13 (1) | 7 (1) | 9 (1) |
| c (5) | 10353 (3) | 7571 (3) | 7208 (3) | 16 (1) | 16 (1) | 11 (1) | 19 (1) | 5 (1) | 7 (1) | 4 (1) |
| C (6) | 10270 (3) | 6883 (3) | 8146 (3) | 14 (1) | 12 (1) | 13 (1) | 13 (1) | 3 (1) | 2 (1) | 4 (1) |
| O (1S) | 3455 (2) | -802 (2) | 957 (2) | 25 (1) | 17 (1) | 24 (1) | 21 (1) | 4 (1) | 2 (1) | 3 (1) |
| C (1S) | 3331 (3) | 711 (3) | 1898 (3) | 29 (1) | 20 (1) | 25 (2) | 34 (2) | 10 (1) | 2 (1) | 8 (1) |
| C (2S) | 3867 (3) | 1116 (4) | 3547 (3) | 31 (1) | 22 (1) | 27 (2) | 29 (2) | 2 (1) | 5 (1) | 9 (1) |
| O (2S) | 5512 (2) | 1178 (2) | 4028 (2) | 27 (1) | 21 (1) | 22 (1) | 22 (1) | 0 (1) | 1 (1) | 6 (1) |
| C (3S) | 5631 (3) | -335 (3) | 3098 (3) | 33 (1) | 19 (1) | 20 (1) | 24 (1) | 7 (1) | 4 (1) | 7 (1) |
| C (4S) | 5094 (3) | -750 (3) | 1439 (3) | 22 (1) | 17 (1) | 20 (1) | 23 (1) | 6 (1) | 7 (1) | 4 (1) |
| H (2) | 7260 | 3606 | 5847 | 17 (3) | | | | | | |
| H (3) | 7310 | 4744 | 4222 | 17 (3) | | | | | | |
| H (5) | 11160 | 8582 | 7562 | 17 (3) | | | | | | |
| H (6) | 11010 | 7424 | 9159 | 17 (3) | | | | | | |
| H (1S1) | 2189 | 665 | 1585 | 27 (3) | | | | | | |
| H (1S2) | 4020 | 1560 | 1760 | 27 (3) | | | | | | |
| H (2S1) | 3782 | 2167 | 4182 | 27 (3) | | | | | | |
| H (2S2) | 3141 | 296 | 3695 | 27 (3) | | | | | | |
| H (3S1) | 4939 | -1178 | 3241 | 27 (3) | | | | | | |

Fortsetzung Tabelle 174

| | | | | |
|--------|------|-------|------|-------|
| H(3S2) | 6772 | -291 | 3413 | 27(3) |
| H(4S1) | 5825 | 61 | 1287 | 27(3) |
| H(4S2) | 5171 | -1807 | 810 | 27(3) |

Tabelle 175: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung SnBr₂ · BrPyNO & 1,4-Dioxan.

| | | | |
|-------------|------------|-------------------|------------|
| Sn(1)-O(1) | 2.2216(16) | O(1)-Sn(1)-Br(2) | 90.43(4) |
| Sn(1)-Br(2) | 2.6214(3) | O(1)-Sn(1)-Br(1) | 89.04(4) |
| Sn(1)-Br(1) | 2.6789(3) | Br(2)-Sn(1)-Br(1) | 92.520(10) |
| O(1)-N(1) | 1.349(2) | N(1)-O(1)-Sn(1) | 122.87(12) |
| N(1)-C(6) | 1.350(3) | O(1)-N(1)-C(6) | 118.77(18) |
| N(1)-C(2) | 1.354(3) | O(1)-N(1)-C(2) | 118.85(18) |
| C(2)-C(3) | 1.381(3) | C(6)-N(1)-C(2) | 122.3(2) |
| C(3)-C(4) | 1.385(3) | N(1)-C(2)-C(3) | 119.6(2) |
| C(4)-C(5) | 1.393(3) | C(2)-C(3)-C(4) | 119.2(2) |
| C(4)-Br(3) | 1.879(2) | C(3)-C(4)-C(5) | 119.9(2) |
| C(5)-C(6) | 1.375(3) | C(3)-C(4)-Br(3) | 120.33(18) |
| | | C(5)-C(4)-Br(3) | 119.72(18) |
| | | C(6)-C(5)-C(4) | 119.4(2) |
| | | N(1)-C(6)-C(5) | 119.6(2) |
| O(1S)-C(4S) | 1.430(3) | C(4S)-O(1S)-C(1S) | 109.51(19) |
| O(1S)-C(1S) | 1.433(3) | O(1S)-C(1S)-C(2S) | 110.6(2) |
| C(1S)-C(2S) | 1.500(4) | O(2S)-C(2S)-C(1S) | 110.7(2) |
| C(2S)-O(2S) | 1.431(3) | C(3S)-O(2S)-C(2S) | 109.23(19) |
| O(2S)-C(3S) | 1.428(3) | O(2S)-C(3S)-C(4S) | 110.5(2) |
| C(3S)-C(4S) | 1.505(4) | O(1S)-C(4S)-C(3S) | 110.8(2) |

a.6.3b SnBr₂ · BrPyNO

Beim Überschichten einer Spatelspitze SnBr₂ und einer Spatelspitze 4-BrPyNO mit 1,4-Dioxan bilden sich dünne, transparente, farblose, längliche Plättchen.



Tabelle 176: Kristalldaten von SnBr₂ · BrPyNO.

| | |
|--|--|
| Empirische Formel | C ₅ H ₄ Br ₃ NOSn |
| M [g/mol] | 452.51 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14) |
| Gitterkonstanten und -winkel | a = 4.31380(10) Å b = 12.4763(4) Å β = 90.651(2)° c = 18.0074(6) Å |
| V [Å ³] | 969.10(5) |
| Z, Z' | 4, 1 |
| d _{calc} [g/cm ³] | 3.101 |
| μ [mm ⁻¹] | 14.951 |
| F (000) | 816 |
| Refl _{cell} | 9938 |
| θ _{min} / θ _{max} | 2.79° / 27.78° |

h0l ist nur vorhanden für h + l = 2n, 0k0 nur für k = 2n, h00 nur für h = 2n und 00l nur für l = 2n, was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe *P*2₁/*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.

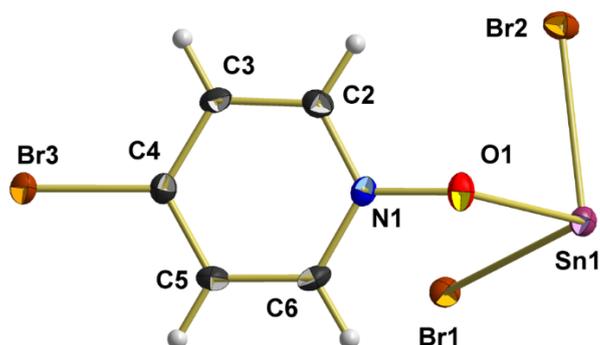
Tabelle 177: Messgrößen der Datenreduktion von SnBr₂ · BrPyNO.

| | |
|--|---------------------------------|
| Kristallform | farbloses Plättchen |
| Kristallgröße [mm] | 0.370 x 0.150 x 0.030 |
| θ-Bereich Datensammlung | 2.790° - 27.999° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-5; 5] / [-16; 16] / [-23; 23] |
| V _{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 20 / 8161 / 45.34 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 66807 / 2344 / 2117 |
| R _{int} / R _{sigma} | 0.0595 / 0.0181 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| T _{min/max} | 0.072 / 0.663 |

Tabelle 178: Daten zur Strukturverfeinerung von $\text{SnBr}_2 \cdot \text{BrPyNO}$.

| | |
|--|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 2344 / 0 / 101 |
| GooF | 1.063 |
| $R_{(I>2\sigma)}$ | 0.0220 / 0.0513 |
| R_{all} | 0.0267 / 0.0532 |
| p / q | 0.0219 / 3.5158 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ϵ | n/a |
| $\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [e/\text{\AA}^3]$ | 1.167 / -0.657 |

Asymmetrische Einheit


 Tabelle 179: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung $\text{SnBr}_2 \cdot \text{BrPyNO}$.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|----------|----------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 1682 (1) | 5902 (1) | 1012 (1) | 16 (1) | 15 (1) | 16 (1) | 16 (1) | 1 (1) | -1 (1) | -2 (1) |
| Br (1) | 5854 (1) | 7433 (1) | 1544 (1) | 18 (1) | 18 (1) | 15 (1) | 21 (1) | 2 (1) | -2 (1) | -4 (1) |
| Br (2) | 6081 (1) | 4281 (1) | 986 (1) | 20 (1) | 18 (1) | 15 (1) | 28 (1) | -2 (1) | 0 (1) | -1 (1) |
| O (1) | 881 (6) | 5406 (2) | 2152 (2) | 20 (1) | 17 (1) | 27 (1) | 15 (1) | 0 (1) | -1 (1) | -6 (1) |
| N (1) | 2616 (7) | 5685 (2) | 2746 (2) | 15 (1) | 12 (1) | 18 (1) | 14 (2) | 1 (1) | -1 (1) | -1 (1) |
| C (2) | 4620 (8) | 4960 (3) | 3025 (2) | 18 (1) | 19 (2) | 15 (2) | 18 (2) | 0 (1) | 2 (1) | -1 (1) |
| C (3) | 6208 (8) | 5176 (3) | 3681 (2) | 18 (1) | 18 (2) | 16 (2) | 19 (2) | 3 (1) | 1 (1) | 5 (1) |
| C (4) | 5696 (8) | 6148 (3) | 4031 (2) | 15 (1) | 15 (2) | 18 (2) | 13 (2) | 1 (1) | 2 (1) | -1 (1) |
| Br (3) | 7634 (1) | 6458 (1) | 4950 (1) | 19 (1) | 22 (1) | 21 (1) | 14 (1) | 0 (1) | -1 (1) | 1 (1) |
| C (5) | 3723 (8) | 6902 (3) | 3715 (2) | 17 (1) | 17 (2) | 13 (2) | 20 (2) | 0 (1) | 3 (1) | 3 (1) |
| C (6) | 2170 (8) | 6647 (3) | 3066 (2) | 17 (1) | 15 (2) | 15 (2) | 20 (2) | 6 (1) | 0 (1) | 2 (1) |
| H (2) | 4946 | 4302 | 2774 | 26 (6) | | | | | | |
| H (3) | 7620 | 4669 | 3886 | 26 (6) | | | | | | |
| H (5) | 3448 | 7583 | 3942 | 26 (6) | | | | | | |
| H (6) | 787 | 7149 | 2844 | 26 (6) | | | | | | |

Tabelle 180: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung SnBr₂ · BrPyNO.

| | | | |
|----------------|------------|------------------------|-----------|
| Sn (1) -O (1) | 2.175 (3) | O (1) -Sn (1) -Br (2) | 85.68 (7) |
| Sn (1) -Br (2) | 2.7741 (4) | O (1) -Sn (1) -Br (1) | 88.83 (7) |
| Sn (1) -Br (1) | 2.7870 (4) | Br (2) -Sn (1) -Br (1) | 93.80 (1) |
| O (1) -N (1) | 1.345 (4) | N (1) -O (1) -Sn (1) | 125.8 (2) |
| N (1) -C (2) | 1.344 (5) | C (2) -N (1) -O (1) | 118.3 (3) |
| N (1) -C (6) | 1.346 (5) | C (2) -N (1) -C (6) | 122.3 (3) |
| C (2) -C (3) | 1.384 (5) | O (1) -N (1) -C (6) | 119.3 (3) |
| C (3) -C (4) | 1.386 (5) | N (1) -C (2) -C (3) | 119.9 (3) |
| C (4) -C (5) | 1.387 (5) | C (2) -C (3) -C (4) | 118.6 (3) |
| C (4) -Br (3) | 1.885 (4) | C (3) -C (4) -C (5) | 120.4 (3) |
| C (5) -C (6) | 1.378 (5) | C (3) -C (4) -Br (3) | 120.5 (3) |
| | | C (5) -C (4) -Br (3) | 119.0 (3) |
| | | C (6) -C (5) -C (4) | 118.8 (3) |
| | | N (1) -C (6) -C (5) | 119.9 (3) |

a.6.3c SnI₂ · BrPyNO

Beim Überschichten einer Spatelspitze SnI₂ und einer Spatelspitze 4-BrPyNO mit 1,4-Dioxan bilden sich dünne, transparente, farblose Nadeln.



Tabelle 181: Kristalldaten von SnI₂ · BrPyNO.

| | |
|--|---|
| Empirische Formel | C ₅ H ₄ BrI ₂ NOSn |
| M [g/mol] | 546.49 |
| T [K] | 100 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| Gitterkonstanten und -winkel | a = 4.5098(2) Å b = 13.1078(6) Å β = 90.770(2)° c = 17.9394(8) Å |
| V [Å ³] | 1060.37(8) |
| Z, Z' | 4, 1 |
| d _{calc} [g/cm ³] | 3.423 |
| μ [mm ⁻¹] | 11.951 |
| F (000) | 960 |
| Refl _{cell} | 9900 |
| θ _{min} / θ _{max} | 2.75° / 28.28° |

h0l ist nur vorhanden für h + l = 2n, 0k0 nur für k = 2n, h00 nur für h = 2n und 00l nur für l = 2n, was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe *P*2₁/*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.

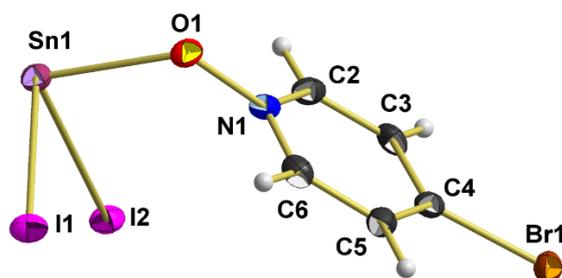
Tabelle 182: Messgrößen der Datenreduktion von SnI₂ · BrPyNO.

| | |
|--|---------------------------------|
| Kristallform | farblose Nadel |
| Kristallgröße [mm] | 0.249 x 0.111 x 0.024 |
| θ-Bereich Datensammlung | 2.752° - 27.996° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-5; 5] / [-17; 17] / [-23; 23] |
| v _{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 10 / 9137 / 25.38 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 48490 / 2547 / 2246 |
| R _{int} / R _{sigma} | 0.0680 / 0.253 |
| Vollständigkeit | 99.8 % |
| T _{min/max} | 0.155 / 0.762 |

Tabelle 183: Daten zur Strukturverfeinerung von SnI₂ · BrPyNO.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 2547 / 0 / 101 |
| Goof | 1.070 |
| R _(>2σ) | 0.0299 / 0.0692 |
| R _{all} | 0.0358 / 0.0718 |
| p / q | 0.0339 / 5.0661 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ε | n/a |
| Δe _{max} / Δe _{min} [e/Å ³] | 2.082 / -0.683 |

Asymmetrische Einheit

Tabelle 184: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung SnI₂ · BrPyNO.

| | X | Y | Z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|-----------|----------|----------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 8268 (1) | 4083 (1) | 1086 (1) | 18 (1) | 17 (1) | 19 (1) | 20 (1) | 0 (1) | 2 (1) | -2 (1) |
| I (1) | 3641 (1) | 5757 (1) | 1013 (1) | 22 (1) | 18 (1) | 17 (1) | 30 (1) | 3 (1) | 1 (1) | -1 (1) |
| I (2) | 3906 (1) | 2491 (1) | 1615 (1) | 20 (1) | 18 (1) | 17 (1) | 26 (1) | -2 (1) | 2 (1) | -3 (1) |
| O (1) | 9022 (8) | 4545 (3) | 2242 (2) | 22 (1) | 18 (2) | 28 (2) | 22 (2) | -1 (2) | 3 (2) | -8 (2) |
| N (1) | 7367 (9) | 4287 (3) | 2838 (3) | 17 (1) | 14 (2) | 17 (2) | 21 (2) | -1 (2) | -1 (2) | -1 (2) |
| C (2) | 7851 (11) | 3385 (4) | 3176 (3) | 20 (1) | 16 (2) | 20 (3) | 25 (3) | -5 (2) | 1 (2) | 1 (2) |
| C (3) | 6369 (12) | 3151 (4) | 3810 (3) | 20 (1) | 22 (3) | 18 (2) | 20 (3) | 4 (2) | -7 (2) | 2 (2) |
| Br (1) | 4362 (11) | 3841 (4) | 4092 (3) | 18 (1) | 15 (2) | 20 (2) | 19 (3) | -3 (2) | -2 (2) | -2 (2) |
| C (4) | 2432 (1) | 3546 (1) | 4996 (1) | 21 (1) | 23 (1) | 23 (1) | 17 (1) | -1 (1) | 1 (1) | 1 (1) |
| C (5) | 3827 (12) | 4748 (4) | 3723 (3) | 19 (1) | 19 (2) | 19 (3) | 20 (3) | -2 (2) | 0 (2) | 1 (2) |
| C (6) | 5389 (12) | 4959 (4) | 3083 (3) | 20 (1) | 23 (3) | 15 (2) | 21 (3) | -1 (2) | -4 (2) | -1 (2) |
| H (2) | 9221 | 2913 | 2974 | 46 (11) | | | | | | |
| H (3) | 6714 | 2520 | 4056 | 46 (11) | | | | | | |
| H (5) | 2410 | 5219 | 3905 | 46 (11) | | | | | | |
| H (6) | 5054 | 5578 | 2821 | 46 (11) | | | | | | |

Tabelle 185: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung SnI₂ · BrPyNO.

| | | | |
|----------------|------------|------------------------|-----------|
| Sn (1) - O (1) | 2.182 (4) | O (1) - Sn (1) - I (2) | 89.3 (1) |
| Sn (1) - I (2) | 3.0292 (5) | O (1) - Sn (1) - I (1) | 86.5 (1) |
| Sn (1) - I (1) | 3.0298 (5) | I (2) - Sn (1) - I (1) | 93.58 (1) |
| O (1) - N (1) | 1.355 (6) | N (1) - O (1) - Sn (1) | 126.8 (3) |
| N (1) - C (6) | 1.333 (7) | C (6) - N (1) - C (2) | 122.4 (5) |
| N (1) - C (2) | 1.345 (7) | C (6) - N (1) - O (1) | 118.3 (4) |
| C (2) - C (3) | 1.362 (8) | C (2) - N (1) - O (1) | 119.2 (4) |
| C (3) - C (4) | 1.381 (7) | N (1) - C (2) - C (3) | 119.8 (5) |
| C (4) - C (5) | 1.381 (7) | C (2) - C (3) - C (4) | 119.3 (5) |
| C (4) - Br (1) | 1.890 (5) | C (5) - C (4) - C (3) | 119.9 (5) |
| C (5) - C (6) | 1.382 (8) | C (5) - C (4) - Br (1) | 120.6 (4) |
| | | C (3) - C (4) - Br (1) | 119.5 (4) |
| | | C (4) - C (5) - C (6) | 118.9 (5) |
| | | N (1) - C (6) - C (5) | 119.6 (5) |

a.6.4b $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO}$

Beim Überschichten einer Spatelspitze SnBr_2 und einer Spatelspitze Me_3SnPyNO mit DMF bilden sich transparente, farblose Blöcke.



Tabelle 186: Kristalldaten von $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO}$.

| | |
|---|---|
| Empirische Formel | $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}_3$ |
| M [g/mol] | 794.28 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ (Nr. 14) |
| Gitterkonstanten und -winkel | $a = 15.2098(6) \text{ \AA}$ $b = 9.9050(4) \text{ \AA}$ $\beta = 93.581(2)^\circ$ $c = 16.3181(6) \text{ \AA}$ |
| V [\AA^3] | 2543.57(17) |
| Z, Z' | 4, 1 |
| d_{calc} [g/cm^3] | 2.150 |
| μ [mm^{-1}] | 6.298 |
| F (000) | 1488 |
| Refl _{cell} | 9830 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ | $2.46^\circ / 22.97^\circ$ |

$h0l$ ist nur vorhanden für $l = 2n$, $00l$ nur für $l = 2n$ und $0k0$ nur für $k = 2n$, was eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ 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.

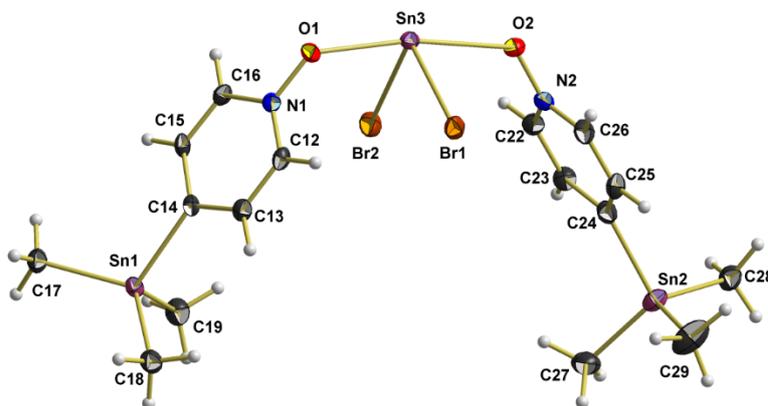
Tabelle 187: Messgrößen der Datenreduktion von $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO}$.

| | |
|--|-------------------------------------|
| Kristallform | farbloses Prisma |
| Kristallgröße [mm] | 0.321 x 0.257 x 0.235 |
| θ -Bereich Datensammlung | $2.501^\circ - 28.000^\circ$ |
| Messbereich Indizes $h / k / l$ | $[-20; 20] / [-13; 13] / [-21; 21]$ |
| v_{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 5 / 9594 / 13.32 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 240534 / 5916 / 4633 |
| $R_{\text{int}} / R_{\text{sigma}}$ | 0.1109 / 0.0300 |
| Vollständigkeit | 99.9 % |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0.237 / 0.319 |

Tabelle 188: Daten zur Strukturverfeinerung von $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO}$.

| | |
|---|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 5916 / 0 / 236 |
| Goof | 1.056 |
| $R_{(>2\sigma)}$ | 0.0255 / 0.0464 |
| R_{all} | 0.0444 / 0.0526 |
| p / q | 0.0157 / 4.8164 |
| Flack-Parameter | n/a |
| ϵ | n/a |
| $\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [\text{e}/\text{\AA}^3]$ | 0.732 / -0.636 |

Asymmetrische Einheit

Tabelle 189: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO}$.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---------|----------|----------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn (1) | 8236 (1) | 7676 (1) | 1370 (1) | 18 (1) | 21 (1) | 18 (1) | 16 (1) | 2 (1) | 0 (1) | -1 (1) |
| C (17) | 8709 (3) | 7708 (4) | 168 (2) | 25 (1) | 29 (2) | 28 (2) | 19 (2) | 1 (2) | 5 (2) | -2 (2) |
| C (18) | 8414 (3) | 9464 (4) | 2095 (2) | 27 (1) | 37 (2) | 21 (2) | 24 (2) | -1 (2) | 4 (2) | -3 (2) |
| C (19) | 6862 (2) | 7134 (4) | 1249 (2) | 29 (1) | 24 (2) | 33 (2) | 30 (2) | 2 (2=) | 0 (2) | -4 (2) |
| C (14) | 8800 (2) | 6021 (4) | 2086 (2) | 17 (1) | 16 (2) | 22 (2) | 15 (2) | 3 (1) | 2 (1) | -2 (1) |
| C (13) | 8988 (2) | 6104 (4) | 2934 (2) | 20 (1) | 20 (2) | 21 (2) | 19 (2) | -2 (2) | 2 (2) | -5 (2) |
| C (12) | 9271 (2) | 5001 (4) | 3387 (2) | 20 (1) | 21 (2) | 27 (2) | 12 (2) | -2 (2) | 1 (1) | -1 (2) |
| N (1) | 9360 (2) | 3805 (3) | 3017 (2) | 18 (1) | 15 (2) | 21 (2) | 17 (2) | 3 (1) | 1 (1) | 2 (1) |
| O (1) | 9612 (2) | 2713 (2) | 3459 (1) | 21 (1) | 21 (1) | 23 (1) | 19 (1) | 7 (1) | 1 (1) | 6 (1) |
| C (16) | 9201 (2) | 3668 (4) | 2197 (2) | 18 (1) | 20 (2) | 21 (2) | 15 (2) | -4 (1) | 2 (1) | -2 (2) |
| C (15) | 8930 (2) | 4762 (4) | 1734 (2) | 19 (1) | 22 (2) | 23 (2) | 11 (2) | 1 (1) | 1 (1) | -5 (2) |
| Sn (3) | 8647 (1) | 1439 (1) | 4183 (1) | 18 (1) | 21 (1) | 18 (1) | 16 (1) | 0 (1) | 1 (1) | 4 (1) |
| Br (1) | 8729 (1) | 3364 (1) | 5305 (1) | 24 (1) | 34 (1) | 23 (1) | 17 (1) | -2 (1) | 3 (1) | -2 (1) |
| Br (2) | 7362 (1) | 2577 (1) | 3276 (1) | 27 (1) | 23 (1) | 36 (1) | 21 (1) | 5 (1) | -2 (1) | 4 (1) |
| Sn (2) | 4125 (1) | 3500 (1) | 6206 (1) | 25 (1) | 20 (1) | 28 (1) | 29 (1) | -6 (1) | 5 (1) | -1 (1) |
| C (27) | 3697 (3) | 4798 (4) | 5251 (1) | 37 (1) | 35 (2) | 27 (2) | 49 (3) | 2 (2) | 7 (2) | 4 (2) |
| C (28) | 3251 (2) | 2071 (4) | 6542 (2) | 29 (1) | 19 (2) | 36 (2) | 32 (2) | 3 (2) | 6 (2) | 1 (2) |
| C (29) | 4758 (3) | 4630 (5) | 7228 (3) | 50 (1) | 36 (3) | 65 (4) | 48 (3) | -32 (3) | 2 (2) | -7 (3) |
| C (24) | 5323 (2) | 2413 (4) | 5765 (2) | 23 (1) | 20 (2) | 23 (2) | 26 (2) | 5 (2) | 3 (2) | -2 (2) |
| C (23) | 5325 (2) | 1775 (4) | 5005 (2) | 23 (1) | 18 (2) | 28 (2) | 24 (2) | 2 (2) | -2 (2) | -2 (2) |
| C (22) | 6060 (2) | 1144 (4) | 4741 (2) | 23 (1) | 26 (2) | 21 (2) | 23 (2) | -1 (2) | 2 (2) | -2 (2) |
| N (2) | 6811 (2) | 1112 (3) | 5232 (2) | 20 (1) | 20 (2) | 17 (2) | 24 (2) | 4 (1) | 3 (1) | 2 (1) |
| O (2) | 7516 (2) | 469 (2) | 4979 (2) | 22 (1) | 21 (1) | 21 (1) | 25 (1) | 1 (1) | 5 (1) | 4 (1) |
| C (26) | 6849 (3) | 1716 (4) | 5973 (2) | 24 (1) | 25 (2) | 29 (2) | 17 (2) | 4 (2) | -3 (2) | 0 (2) |
| C (25) | 6119 (2) | 2355 (4) | 6244 (2) | 24 (1) | 26 (2) | 30 (2) | 16 (2) | 0 (2) | 2 (2) | -2 (2) |
| H (17A) | 9306 | 8084 | 193 | 60 (5) | | | | | | |
| H (17B) | 8320 | 8271 | -191 | 60 (5) | | | | | | |
| H (17C) | 8718 | 6788 | -50 | 60 (5) | | | | | | |
| H (18A) | 8967 | 9903 | 1970 | 60 (5) | | | | | | |
| H (18B) | 8435 | 9224 | 2679 | 60 (5) | | | | | | |

Fortsetzung Tabelle 189

| | | | | |
|---------|------|-------|------|--------|
| H (18C) | 7922 | 10083 | 1969 | 60 (5) |
| H (19A) | 6705 | 6863 | 681 | 60 (5) |
| H (19B) | 6504 | 7912 | 1391 | 60 (5) |
| H (19C) | 6753 | 6382 | 1619 | 60 (5) |
| H (13) | 8918 | 6944 | 3203 | 14 (5) |
| H (12) | 9402 | 5085 | 3962 | 14 (5) |
| H (16) | 9278 | 2817 | 1943 | 14 (5) |
| H (15) | 8827 | 4658 | 1157 | 14 (5) |
| H (27A) | 3074 | 4586 | 5124 | 72 (6) |
| H (27B) | 4025 | 4666 | 4760 | 72 (6) |
| H (27C) | 3753 | 5740 | 5431 | 72 (6) |
| H (28A) | 2779 | 2541 | 6808 | 72 (6) |
| H (28B) | 3527 | 1409 | 6924 | 72 (6) |
| H (28C) | 3005 | 1606 | 6050 | 72 (6) |
| H (29A) | 5272 | 5137 | 7064 | 72 (6) |
| H (29B) | 4938 | 4012 | 7676 | 72 (6) |
| H (29C) | 4315 | 5260 | 7412 | 72 (6) |
| H (23) | 4800 | 1777 | 4657 | 23 (5) |
| H (22) | 6041 | 730 | 5215 | 23 (5) |
| H (26) | 7381 | 1700 | 6309 | 23 (5) |
| H (25) | 6156 | 2769 | 6770 | 23 (5) |

Tabelle 190: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO}$.

| | | | |
|----------------|------------|------------------------|------------|
| Sn (1) -C (17) | 2.131 (3) | C (17) -Sn (1) -C (14) | 111.3 (1) |
| Sn (1) -C (18) | 2.137 (4) | C (17) -Sn (1) -C (18) | 117.3 (2) |
| Sn (1) -C (19) | 2.155 (4) | C (17) -Sn (1) -C (19) | 107.5 (2) |
| Sn (1) -C (14) | 2.159 (3) | C (18) -Sn (1) -C (14) | 107.3 (1) |
| | | C (18) -Sn (1) -C (19) | 110.2 (2) |
| | | C (19) -Sn (1) -C (14) | 102.2 (1) |
| C (14) -C (15) | 1.392 (5) | C (13) -C (14) -Sn (1) | 122.7 (3) |
| C (14) -C (13) | 1.398 (5) | C (15) -C (14) -Sn (1) | 121.3 (2) |
| C (13) -C (12) | 1.374 (5) | C (15) -C (14) -C (13) | 115.8 (3) |
| C (12) -N (1) | 1.341 (4) | C (12) -C (13) -C (14) | 121.6 (3) |
| N (1) -C (16) | 1.351 (4) | N (1) -C (12) -C (13) | 119.8 (3) |
| C (16) -C (15) | 1.370 (5) | C (12) -N (1) -C (16) | 121.2 (3) |
| N (1) -O (1) | 1.343 (4) | N (1) -C (16) -C (15) | 119.7 (3) |
| | | C (16) -C (15) -C (14) | 121.8 (3) |
| | | C (12) -N (1) -O (1) | 120.2 (3) |
| | | O (1) -N (1) -C (16) | 118.6 (3) |
| | | N (1) -O (1) -Sn (3) | 123.0 (2) |
| O (1) -Sn (3) | 2.314 (2) | O (1) -Sn (3) -Br (1) | 87.49 (6) |
| Sn (3) -Br (1) | 2.6421 (4) | O (1) -Sn (3) -Br (2) | 87.26 (6) |
| Sn (3) -Br (2) | 2.6305 (4) | O (1) -Sn (3) -O (2) | 170.26 (8) |
| Sn (3) -O (2) | 2.419 (2) | Br (2) -Sn (3) -Br (1) | 94.70 (2) |
| | | O (2) -Sn (3) -Br (1) | 85.32 (6) |
| | | O (2) -Sn (3) -Br (2) | 86.78 (6) |
| Sn (2) -C (27) | 2.132 (4) | C (27) -Sn (2) -C (24) | 108.6 (2) |
| Sn (2) -C (28) | 2.135 (4) | C (27) -Sn (2) -C (28) | 111.1 (2) |
| Sn (2) -C (29) | 2.132 (4) | C (27) -Sn (2) -C (29) | 111.2 (2) |
| Sn (2) -C (24) | 2.161 (4) | C (28) -Sn (2) -C (24) | 108.5 (2) |
| | | C (28) -Sn (2) -C (29) | 112.7 (2) |
| | | C (29) -Sn (2) -C (24) | 104.5 (2) |
| C (24) -C (23) | 1.392 (5) | C (23) -C (24) -Sn (2) | 124.6 (3) |
| C (23) -C (22) | 1.373 (5) | C (25) -C (24) -Sn (2) | 120.0 (3) |
| C (22) -N (2) | 1.353 (5) | C (23) -C (24) -C (25) | 115.4 (3) |
| N (2) -C (26) | 1.347 (5) | C (22) -C (23) -C (24) | 122.3 (3) |
| C (26) -C (25) | 1.375 (5) | N (2) -C (22) -C (23) | 119.9 (3) |
| C (24) -C (25) | 1.400 (5) | C (22) -N (2) -C (26) | 120.5 (3) |
| N (2) -O (2) | 1.335 (4) | N (2) -C (26) -C (25) | 120.2 (3) |
| | | C (26) -C (25) -C (24) | 121.7 (3) |
| | | O (2) -N (2) -C (22) | 119.6 (3) |
| | | O (2) -N (2) -C (26) | 119.9 (3) |
| | | N (2) -O (2) -Sn (3) | 126.1 (2) |

a.7.1 Pyridin-N-oxid

Der gemessene Kristall, ein farbloser Block, wurde aus einem erworbenen Gebinde der Firma Sigma-Aldrich entnommen.

Tabelle 191: Kristalldaten von PyNO.

| | |
|--|--|
| Empirische Formel | C ₅ H ₅ NO |
| M [g/mol] | 95.10 |
| T [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | tetragonal |
| Raumgruppe | P4 ₃ 2 ₁ 2 (Nr.96) |
| Gitterkonstanten und -winkel | a = 5.7205(2) Å b = 5.7205(2) Å c = 13.5839(5) Å |
| V [Å ³] | 444.52(3) |
| Z, Z' | 4, 0.5 |
| d _{calc} [g/cm ³] | 1.421 |
| μ [mm ⁻¹] | 0.101 |
| F (000) | 200 |
| Refl _{cell} | 855 |
| θ _{min} / θ _{max} | 6.75° / 39.97° |

00l ist nur vorhanden für l = 4n und 0k0 nur für k = 2n, was zu den Raumgruppen P4₃2₁2 und P4₃2₁2 führt. Letztere wurde aufgrund des Strukturmotivs bestätigt.

Da die Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält und die allgemeine Lage in der hier gewählten, chiralen Raumgruppe acht beträgt, besteht die asymmetrische Einheit aus einer halben Formeleinheit.

Tabelle 192: Messgrößen der Datenreduktion von PyNO.

| | |
|--|-------------------------------|
| Kristallform | farbloser Block |
| Kristallgröße [mm] | 0.22 x 0.19 x 0.14 |
| θ-Bereich Datensammlung | 3.86° - 27.94° |
| Messbereich Indizes h / k / l | [-7; 7] / [-7; 7] / [-17; 17] |
| v _{mess} [s/Bildfeld] / Bildfelder / t [h] | 10 / 6567 / 18.24 |
| Refl _{mess} / Refl _{num} / Refl _{beo} | 18702 / 540 / 519 |
| R _{int} / R _{sigma} | 0.0539 / 0.123 |
| Vollständigkeit | 100.0 % |
| T _{min/max} | 0.978 / 0.986 |

Tabelle 193: Daten zur Strukturverfeinerung von PyNO.

| | |
|--|-----------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 540 / 0 / 35 |
| Goof | 1.103 |
| $R_{(>2\sigma)}$ | 0.0267 / 0.0689 |
| R_{all} | 0.0278 / 0.0700 |
| p / q | 0.289 / 0.1395 |
| Flack-Parameter | 1(2) |
| ϵ | n/a |
| $\Delta e_{\text{max}} / \Delta e_{\text{min}} [e/\text{\AA}^3]$ | 0.182 / -0.164 |

Asymmetrische Einheit

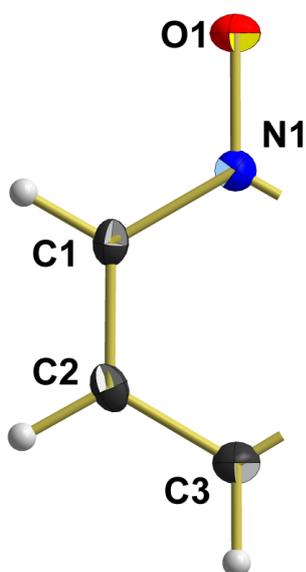


Tabelle 194: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope bzw. äquivalent-isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für die Verbindung PyNO.

| | x | y | z | U (eq) | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|-------|-----------|-----------|---------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| O (1) | -1734 (1) | -1734 (1) | 0 | 21 (1) | 20 (1) | 20 (1) | 23 (1) | -1 (1) | 1 (1) | -5 (1) |
| N (1) | -118 (2) | -118 (2) | 0 | 14 (1) | 15 (1) | 15 (1) | 13 (1) | -2 (1) | 2 (1) | 1 (1) |
| C (1) | 1838 (2) | -386 (2) | 560 (1) | 16 (1) | 19 (1) | 16 (1) | 12 (1) | 0 (1) | 0 (1) | 4 (1) |
| C (2) | 3562 (2) | 1301 (2) | 562 (1) | 17 (1) | 17 (1) | 21 (1) | 13 (1) | -2 (1) | -2 (1) | 4 (1) |
| C (3) | 3316 (2) | 3316 (2) | 0 | 18 (1) | 18 (1) | 18 (1) | 16 (1) | 3 (1) | 3 (1) | 1 (1) |
| H (1) | 2016 | -1748 | 954 | 24 (2) | | | | | | |
| H (2) | 4927 | 1084 | 950 | 24 (2) | | | | | | |
| H (3) | 4490 | 4490 | 0 | 24 (2) | | | | | | |

Tabelle 195: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Verbindung PyNO.

| | | | |
|---------------|-----------|--------------------------|------------|
| O (1) - N (1) | 1.308 (2) | O (1) - N (1) - C (1) | 120.07 (6) |
| N (1) - C (1) | 1.362 (1) | C (1) - N (1) - C (1) #1 | 119.9 (1) |
| C (1) - C (2) | 1.380 (2) | N (1) - C (1) - C (2) | 120.6 (1) |
| C (2) - C (3) | 1.390 (1) | C (1) - C (2) - C (3) | 120.4 (1) |
| | | C (2) - C (3) - C (2) # | 118.1 (1) |

Symmetrieoperatoren zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome: #1 (y, x, -z)

B. Verwendete Chemikalien

Hier eine kurze Übersicht über die nachfolgenden verwendeten Chemikalien:

- b.1 4-Brompyridinhydrochlorid
- b.2 Natriumhydrogencarbonat
- b.3 *n*-Butyllithium
- b.4 Ammoniumchlorid
- b.5 Natriumsulfat
- b.6 *meta*-Chlorperbenzoesäure
- b.7 Kaliumhydroxid
- b.8 Chlorwasserstoffsäure
- b.9 Bromwasserstoffsäure
- b.10 Pyridin Hydrobromid
- b.11 Dimethylsulfoxid
- b.12 Pyridin
- b.13 4-Methylpyridin
- b.14 Pyridin-N-oxid
- b.15 4-Methylpyridin-N-oxid
- b.16 4-Brompyridin-N-oxid
- b.17 Zinn(II)-chlorid
- b.18 Zinn(II)-bromid
- b.19 Zinn(II)-iodid
- b.20 Zinn(II)-thiocyanat
- b.21 Trimethylzinn(IV)-chlorid
- b.22 Trimethylzinn(IV)-bromid
- b.23 Dimethylzinn(IV)-dichlorid
- b.24 Dimethylzinn(IV)-dibromid
- b.25 Lösungsmittel Übersicht

b.1 4-Brompyridinhydrochlorid

4-Brompyridinhydrochlorid bzw. *para*-Brompyridinhydrochlorid (Abb. 202) ist ein weißer, hygroskopischer Feststoff. Die Substanz gehört zur Klasse der Heterozyklen.

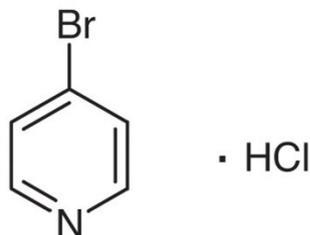


Abb. 202: Lewis-Formel von 4-Brompyridinhydrochlorid.

Die Substanz wird mit dem Signalwort „Achtung“ gekennzeichnet. Es gelten die Gefahrenhinweise H302+H312+H332, H315 und H319 sowie die Sicherheitshinweise P261, P270, P280, P302+P352+P312+P362+P364, P304+P340+P312 und P305+P351+P338+P337+P313. Das für diese Arbeit verwendete 4-Brompyridinhydrochlorid wurde von der Firma TCI bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt entnommen [114].

Physikalische Daten [114, 115]

$C_5H_4BrN \cdot HCl$ CAS-Nr.: 19524-06-2

194.46 g/mol

Zersetzungstemperatur: 237-239 °C

Spektroskopische Daten

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 167, 174, 202, 212, 227, 260, 326, 399, 475, 685, 797, 948, 999, 1064, 1082, 1197, 1240, 1325, 1363, 1471, 1509, 1604, 1656, 1754, 1857, 1987, 2084, 2241, 2367, 2696, 2773, 2976, 3039, 3075, 3102, 3209 (Abb. 231)

Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 66, 97, 168, 213, 259, 329, 480, 646, 681, 710, 816, 857, 958, 1002, 1052, 1085, 1198, 1246, 1327, 1367, 1478, 1611, 2381, 2947, 3014, 3043, 3082 (Abb. 250)

^{13}C -NMR-Spektrum in D_2O : C_2 141.636 ppm
 C_3 131.364 ppm
 C_4 145.107 ppm (Abb. 278)

1H -NMR-Spektrum in D_2O : H_2 8.653 ppm, $^3J(^1H-^1H) = 6.75$ Hz
 H_3 8.318 ppm, $^3J(^1H-^1H) = 7.00$ Hz
 H_{Cl} 4.713 (Abb. 279)

b.2 Natriumhydrogencarbonat

Natriumhydrogencarbonat bzw. Natriumbicarbonat (Abb. 203) ist ein farbloser, geruchloser, kristalliner Feststoff. Es ist das Natriumsalz der Kohlensäure.

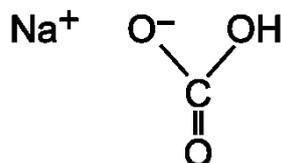


Abb. 203: Lewis-Formel von Natriumhydrogencarbonat.

Es gelten keine Gefahrenhinweise und keine Sicherheitshinweise. Das für diese Arbeit verwendete Natriumhydrogencarbonat wurde von der Firma Sigma-Aldrich bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Stoffdatenbank der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) entnommen [116, 117].

Physikalische Daten [116, 117]

NaHCO₃ CAS-Nr.: 144-55-8

84.01 g/mol

Zersetzungstemperatur: 270 °C

Dichte: 2.22 g/cm³ (20 °C)

b.3 *n*-Butyllithium

n-Butyllithium, kurz *n*-BuLi (Abb. 204) ist eine gelbe Flüssigkeit mit stechendem Geruch. Sie gehört zu den metallorganischen Verbindungen der Alkalimetalle. Außerdem ist die Substanz selbstentzündlich, leicht flüchtig, gewässergefährdend und sie bildet beim Kontakt mit Wasser entzündbare Gase, welche sich spontan entzünden können. Butyllithium wird normalerweise in organischen Lösungsmitteln wie z.B. Hexan, Cyclohexan oder Heptan in Verkehr gebracht.

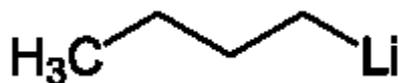


Abb. 204: Lewis-Formel von *n*-Butyllithium.

Die Substanz ist als gefährlich, hochentzündlich, ätzend, gesundheitsschädigend und gewässergefährdend eingestuft. Sie wird mit dem Signalwort „Gefahr“ gekennzeichnet. Es gelten die Gefahrenhinweise H225, H250, H260, H304, H314, H336, H361f, H373, H411 und EUH014 sowie die Sicherheitshinweise P280, P301+P310, P305+P351+P338, P210, P222, P260, P310, P331, P273, P402+P404, P240, P243 und P403+P235. Das für diese Arbeit verwendete *n*-Butyllithium wurde von der Firma Acros Organics bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechendem Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Stoffdatenbank der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) entnommen [118, 119].

Physikalische Daten [118, 119]

C_4H_9Li CAS-Nr.: 109-72-8
64.06 g/mol
Schmelzpunkt: -95 °C (15%ige Lösung in Hexan)
Siedepunkt: 69 °C (15%ige Lösung in Hexan)
Flammpunkt: -22 °C (15%ige Lösung in Hexan)
Dichte: 0.86 g/cm^3 (20 °C 15%ige Lösung in Hexan)

b.4 Ammoniumchlorid

Ammoniumchlorid (Abb. 205) ist ein farbloser, geruchloser, kristalliner Feststoff. Es ist das Ammoniumsalz der Salzsäure.

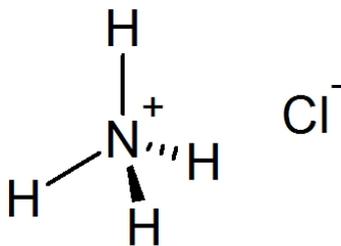


Abb. 205: Lewis-Formel von Ammoniumchlorid.

Die Substanz ist als gefährlich eingestuft und wird mit dem Signalwort „Achtung“ gekennzeichnet. Es gelten die Gefahrenhinweise H302 und H319 sowie die Sicherheitshinweise P280, P301+P312 und P305+P351+P338. Das für diese Arbeit verwendete Ammoniumchlorid wurde von der Firma VWR Chemicals bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Stoffdatenbank der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) entnommen [120, 121].

Physikalische Daten [120, 121]

NH_4Cl CAS-Nr.: 12125-02-9
53.49 g/mol
Zersetzungstemperatur: 338 °C
Dichte: 1.52 g/cm^3 (20 °C)

b.5 Natriumsulfat

Natriumsulfat (Abb. 206), auch Dinatriumsulfat bzw. als Decahydrat auch Glaubersalz genannt, ist ein farb- und geruchloser Feststoff. Es ist ein Natriumsalz der Schwefelsäure.

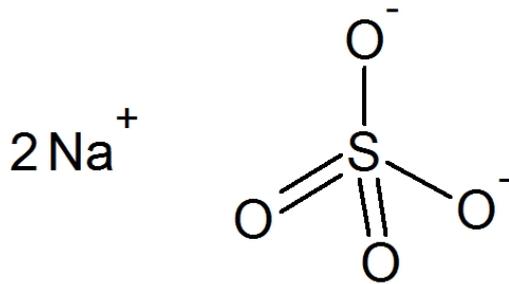


Abb. 206: Lewis-Formel von Natriumsulfat.

Die Substanz ist als ungefährlicher Stoff eingestuft. Es gibt keine Gefahrenhinweise und keine Sicherheitshinweise. Das für diese Arbeit verwendete Natriumsulfat wurde von der Firma Sigma-Aldrich bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Stoffdatenbank der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) entnommen [122, 123].

Physikalische Daten [122, 123]

Na_2SO_4 CAS-Nr.: 7757-82-6

142.04 g/mol

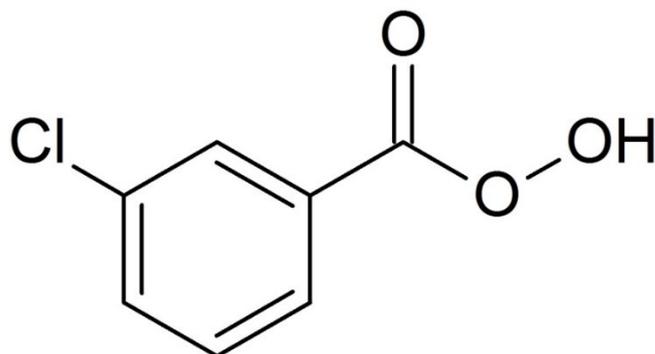
Schmelzpunkt: 888 °C

Zersetzungstemperatur: 890 °C

Dichte: 2.70 g/cm³ (bei 20 °C)

b.6 *meta*-Chlorperbenzoesäure

Meta-Chlorperbenzoesäure, auch 3-Chlorperbenzoesäure, mCPBA oder MCPBA (Abb. 207), 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. Alle Stoffe dieser Substanzklasse sind starke Oxidationsmittel. Durch Verunreinigungen neigt die Substanz zur Explosion. Beim Kontakt mit brennbaren Stoffen kann es zu gefährlichen Reaktionen kommen.

Abb. 207: Lewis-Formel der *meta*-Chlorperbenzoesäure.

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 *meta*-Chlorperbenzoesäure wurde von der Firma Sigma-Aldrich bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Stoffdatenbank der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) entnommen [124, 125].

Physikalische Daten [124, 125]

C₇H₅ClO CAS-Nr.: 937-14-4
172.57 g/mol
Schmelzbereich: 69-71 °C
Zersetzungstemperatur: ≥ 60 °C (Explosion möglich)

Spektroskopische Daten

Aus den Spektren wird ersichtlich, dass die *meta*-Chlorperbenzoesäure mit der *meta*-Chlorbenzoesäure verunreinigt ist.

IR-Spektrum [cm⁻¹]: 172, 177, 201, 205, 227, 245, 262, 280, 303, 324, 344, 369, 377, 414, 437, 492, 509, 545, 594, 653, 667, 731, 810, 851, 875, 900, 1008, 1076, 1143, 1258, 1305, 1426, 1478, 1575, 1598, 1693, 1984, 2551, 2660, 2884, 2978, 3090, 3246 (Abb. 232)

Raman-Spektrum [cm⁻¹]: 81, 115, 152, 175, 205, 236, 326, 370, 383, 394, 417, 489, 662, 710, 741, 810, 848, 876, 907, 998, 1078, 1118, 1147, 1169, 1265, 1284, 1298, 1434, 1578, 1596, 1646, 1687, 1716, 1741 (Abb. 251)

¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃: C₁ (*meta*-Chlorperbenzoesäure) 166.745 ppm
C₁ (*meta*-Chlorbenzoesäure) 170.101 ppm
Die restlichen Peaks sind aufgrund der Verunreinigung nicht ausgewertet (Abb. 280).

Das ¹H-NMR-Spektrum ist aufgrund der Verunreinigung nicht vorhanden.

b.7 Kaliumhydroxid

Kaliumhydroxid (Abb. 208), auch Ätzkali, Kali, Kalihydrat, Kaustische Potasche genannt, ist ein weißer hygroskopischer, geruchloser Feststoff. Mit Wasser reagiert es unter großer Wärmeentwicklung stark alkalisch zur starken Base Kalilauge. An der Luft reagiert es mit Kohlenstoffdioxid zu Kaliumcarbonat.

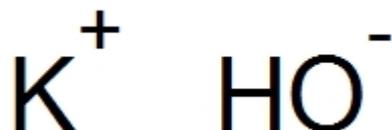


Abb. 208: Formel von Kaliumhydroxid.

Die Substanz gilt als korrosiv gegenüber Metallen, akut oral toxisch, besitzt eine Ätzwirkung auf die Haut, kann zu schweren Augenschädigungen führen und wird mit dem Sig-

nalwort „Gefahr“ gekennzeichnet. Es gelten die Gefahrenhinweise H290, H302 und H314 sowie die Sicherheitshinweise P260, P280, P301+P312+P330, P301, P330+P331, P303+P361+P353 und P305+P351+P338+P310. Das für diese Arbeit verwendete Kaliumhydroxid wurde von der Firma Sigma-Aldrich bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Stoffdatenbank der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) entnommen [126, 127].

Physikalische Daten [126, 127]

KOH CAS-Nr.: 1310-58-3

56.11 g/mol

Schmelzpunkt: 360 °C

Siedetemperatur: 1327 °C

Dichte: 2.04 g/cm³ (bei 20 °C)

b.8 Chlorwasserstoffsäure

Die Chlorwasserstoffsäure bzw. Salzsäure in ihrer wässrigen, salzsauren Lösung ist flüssig, farblos bis gelblich und besitzt einen stechenden Geruch. In ihrer konzentrierten Form von ~37 % ist sie stark ätzende. Sie bildet mit der Luft einen ätzenden Säurerauch mit höherer Dichte als Luft. Mit Basen erfolgt eine heftige Reaktion. Unedle Metalle werden durch sie unter Bildung von Wasserstoff gelöst. Auch Oxide sowie Carbonate werden gelöst, dabei wird zudem Kohlenstoffdioxid gebildet. Wenn sie mit Oxidationsmitteln umgesetzt wird entsteht Chlor, von dem akute oder chronische Gefahren für die Gesundheit ausgehen. Bei Kontakt mit Kalium, Natrium, Kaliumpermanganat und konzentrierter Schwefelsäure besteht Explosionsgefahr. Gefährliche Reaktionen können 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 stattfinden, daher sollte der Kontakt vermieden werden.

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 Stoffdatenbank der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) entnommen [128, 129].

Physikalische Daten [128, 129]

HCl CAS-Nr.: 7647-01-0

36,46 g/mol

Löslichkeit in Wasser: 12.97 g/mol (bei 20 °C)

Dichte: 1.19 g/cm³ (bei 20 °C)

b.9 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. An Luft bildet sie einen feuchten Nebel aus. Bei der Umsetzung mit Kalium besteht Explosionsgefahr. Mit Alkalihydroxid, Fluor, Metallen, Ozon und Vinylmethylether kann es zu gefährlichen Reaktionen kommen.

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 Stoffdatenbank der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) entnommen [130, 131].

Physikalische Daten [130, 131]

HBr CAS-Nr.: 10035-10-6
80.91 g/mol
Löslichkeit in Wasser: 12.61 g/mol (bei 20 °C)
Dichte: 1.19 g/cm³ (bei 20 °C)

b.10 Pyridin Hydrobromid

Pyridin Hydrobromid (Abb. 209), auch Pyridiniumbromid, ist ein farb- und geruchloser, hygroskopischer, kristalliner Feststoff.

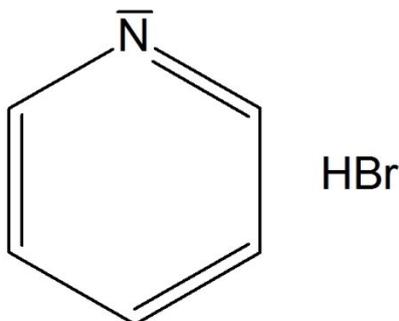


Abb. 209: Lewis-Formel von Pyridin Hydrobromid.

Die Substanz wurde über die Reaktion von Pyridin (Alfa Aesar) mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure (Sigma Aldrich) synthetisiert.

Physikalische Daten

C₅H₆BrN CAS-Nr.: 18820-82-1
160.01 g/mol
Schmelzpunkt: 200°C

Spektroskopische Daten

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 398, 606, 671, 742, 907, 991, 1050, 1151, 1185, 1239, 1328, 1367, 1475, 1522, 1598, 1630, 1939, 2614, 1858, 2938, 3048, 3142, 3204 (Abb. 233)

Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 141, 400, 608, 637, 891, 1008, 1029, 1057, 1153, 1189, 1237, 1601, 1633, 2817, 2954, 3028, 3082 (Abb. 252)

b.11 Dimethylsulfoxid

Dimethylsulfoxid (Abb. 210), auch Methylsulfoxid, Methylsulfinylmethan, Sulfinyldimethan, Dimethylis sulfoxidum bzw. kurz DMSO, ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit. Sie wird als organisches Lösungsmittel verwendet und zählt zur Verbindungsklasse der Sulfoxide. Über die freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom kann DMSO als Lewis-Base fungieren.

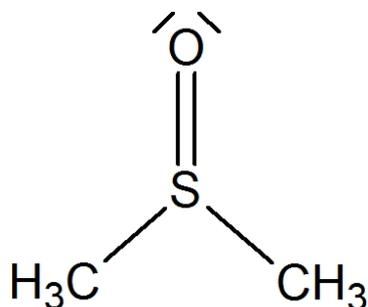


Abb. 210: Lewis-Formel von DMSO.

Die Substanz ist als ungefährlicher Stoff eingestuft. Es gibt keine Gefahrenhinweise und keine Sicherheitshinweise. Das für diese Arbeit verwendete Natriumsulfat wurde von der Firma Sigma-Aldrich bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Stoffdatenbank der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) entnommen [132, 133].

Physikalische Daten [132, 133]

$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ CAS-Nr.: 67-68-5

78.13 g/mol

Schmelzpunkt: 18 °C

Siedepunkt: 189 °C

Dichte 1.10 g/cm³

Spektroskopische Daten

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 180, 227, 330, 381, 667, 696, 930, 952, 1041, 1309, 1407, 1436, 2360, 2912, 2995 (Abb. 234)

Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 82, 308, 335, 384, 670, 699, 955, 1015, 1420, 2914, 2997 (Abb. 253)

b.12 Pyridin

Pyridin (Abb. 211), auch Azabenzol bzw. Azin genannt, ist eine farblose, hygroskopische Flüssigkeit mit unangenehmem, charakteristischem Geruch. Sie gehört zu den heterocyclischen Verbindungen und stellt das einfachste Azin dar. Da es die Hückel-Kriterien erfüllt, ist es eine aromatische Verbindung. Pyridin ist sowohl ein wichtiger Synthesebaustein als auch ein weitverbreitetes Lösungsmittel.

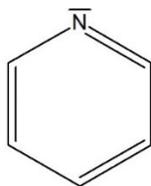


Abb. 211: Lewis-Formel von Pyridin.

Von der Substanz geht beim Einatmen, orale und dermale, akute Toxizität aus. Sie besitzt Ätz- und Reizwirkung auf die Haut und kann zu schweren Augenschädigungen/-reizungen führen. Die Verbindung ist mit dem Signalwort „Gefahr“ gekennzeichnet. Es gelten die Gefahrenhinweise H225, H302, H312, H315, H319 und H332 sowie die Sicherheitshinweise P210, P240, P280, P302+P352, P304+P340 und P305+P351+P338. Das verwendete Pyridin wurde von der Firma Alfa Aesar bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Stoffdatenbank der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) entnommen [134, 135].

Physikalische Daten [134, 135]

C_5H_5N CAS-Nr.: 110-86-1
 79.10 g/mol
 Schmelzpunkt: $-42\text{ }^\circ\text{C}$
 Siedepunkt: $115\text{ }^\circ\text{C}$
 Dichte: 0.98 g/cm^3 ($20\text{ }^\circ\text{C}$)

Spektroskopische Daten

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 177, 188, 196, 202, 208, 222, 231, 255, 278, 306, 405, 603, 700, 748, 842, 993, 1030, 1068, 1148, 1216, 1437, 1483, 1581, 1953, 1993, 2033, 2140, 2169, 2196, 2232, 2350, 2383, 3028, 3078 (Abb. 235)

Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 81, 604, 653, 992, 1031, 1069, 1147, 1218, 1483, 1582, 1598, 2454, 2911, 2955, 2990, 3057, 3146 (Abb. 254)

^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 : C_2 149.643 ppm
 C_3 123.566 ppm
 C_4 135.771 ppm (Abb. 281)

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 : H_2 8.468 ppm, $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4.25\text{ Hz}$
 H_3 7.116 ppm
 H_4 7.506 ppm, $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.63\text{ Hz}$ (Abb. 282)

b.13 4-Methylpyridin

4-Methylpyridin (Abb. 212) oder auch 4-Picolin ist eine farblose bis leicht gelbe Flüssigkeit mit pyridinartigem Geruch.

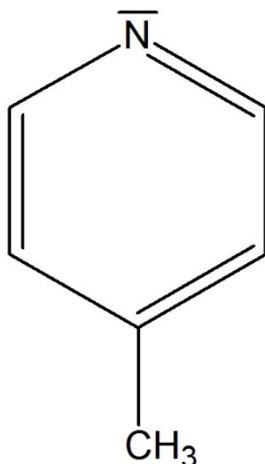


Abb. 212: Lewis-Formel von 4-Methylpyridin.

Von der Substanz geht beim Einatmen, orale und dermale akute Toxizität aus. Sie besitzt Ätz- und Reizwirkung auf die Haut und kann zu schweren Augenschädigungen/Reizungen führen. Zudem besteht für einige bestimmte Zielorgane akute Toxizität. Die Verbindung ist mit dem Signalwort „Gefahr“ gekennzeichnet. Es gelten die Gefahrenhinweise H226, H311, H315, H319, H335 und H302+H332 sowie die Sicherheitshinweise P210, P280, P303+P361+P353, P301+P330+P331, P312, P304+P340 und P305+P351+P338. Das verwendete 4-Methylpyridin wurde von der Firma Alfa Aesar bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Stoffdatenbank der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) entnommen [136, 137].

Physikalische Daten [136, 137]

C_6H_7N CAS-Nr.: 108-89-4
 93.13 g/mol
 Schmelzpunkt: 3 °C
 Siedepunkt: 145 °C
 Dichte: 0.957 g/cm³ (bei 20 °C)

Spektroskopische Daten

IR-Spektrum [cm⁻¹]: 483, 515, 727, 796, 995, 1041, 1220, 1414, 1603, 3027 (Abb. 236)

Raman-Spektrum [cm⁻¹]: 82, 214, 345, 487, 516, 671, 803, 996, 1071, 1221, 1332, 1381, 1453, 1497, 1564, 1605, 2462, 2738, 2870, 2923, 2981, 3050 (Abb. 255)

¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃: C_{Me} 20.764 ppm
 C₂ 149.429 ppm
 C₃ 124.457 ppm

C_4 147.216 ppm (Abb. 283)
 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : H_{Me} 2.197 ppm
 H_2 8.334 ppm
 H_3 6.952 ppm (Abb. 284)

b.14 Pyridin-N-oxid

Pyridin-N-oxid (Abb. 213), auch Pyridin-1-oxid bzw. kurz PyNO, ist ein weiß, brauner, hygroskopischer Feststoff.

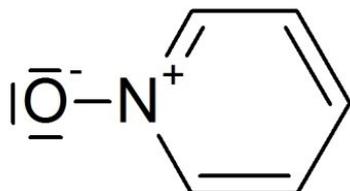


Abb. 213: Lewis-Formel von Pyridin-N-oxid.

Die Substanz ist als ungefährlicher Stoff eingestuft. Es gibt keine Gefahrenhinweise und keine Sicherheitshinweise. Das für diese Arbeit verwendete Natriumsulfat wurde von der Firma Sigma-Aldrich bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt entnommen [138].

Physikalische Daten [138]

$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ CAS-Nr.: 694-59-7
95.1 g/mol
Schmelzpunkt: 61-66 °C
Siedepunkt: 270 °C
Flammpunkt: 143 °C

Spektroskopische Daten

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 177, 202, 208, 243, 254, 309, 375, 416, 464, 520, 542, 635, 674, 759, 825, 931, 1007, 1071, 1167, 1233, 1322, 1452, 1552, 1597, 1876, 2004, 2077, 2484, 3075, 3099 (Abb. 237)

Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 80, 108, 468, 545, 638, 830, 841, 960, 1018, 1044, 1069, 1148, 1170, 1229, 1468, 1552, 1605, 2454, 3058, 3082, 3109 (Abb. 256)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : C_2 139.208 ppm
 C_3 126.105 ppm
 C_4 125.846 ppm (Abb. 285)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : H_2 8.076 ppm
 H_3/H_4 7.158 ppm (Abb. 286)

b.15 4-Methylpyridin-N-oxid

4-Methylpyridin-N-oxid (Abb. 214), auch 4-Picolin-N-oxid genannt, ist ein weißer bis beigefarbener, geruchloser Feststoff.

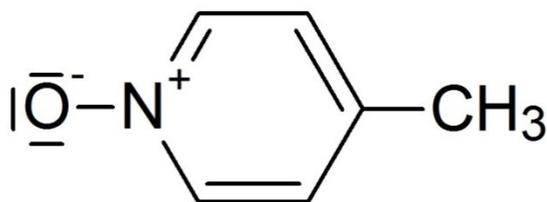


Abb. 214: Lewis-Formel von 4-Methylpyridin-N-oxid.

Die Substanz besitzt Ätz-/Reizwirkung auf die Haut, Toxizität für bestimmte Zielorgane und kann zu schweren Augenschädigungen/-reizungen führen. Die Verbindung ist mit dem Signalwort „Achtung“ gekennzeichnet. Die Verbindung ist mit dem Signalwort „Gefahr“ gekennzeichnet. Es gelten die Gefahrenhinweise H315, H319 und H335 sowie die Sicherheitshinweise P261, P280, P302+P352 und P305+P351+P338. Das verwendete 4-Methylpyridin wurde von der Firma Alfa Aesar bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt entnommen [139].

Physikalische Daten [139]

C_6H_7NO CAS-Nr.: 1003-67-4
 109.13 g/mol
 Schmelzpunkt: 182-186 °C
 Flammpunkt: 149 °C

Spektroskopische Daten

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 168, 174, 202, 211, 219, 249, 320, 338, 468, 481, 522, 659, 703, 754, 853, 971, 1045, 1187, 1212, 1231, 1249, 1491, 1651, 1716, 1957, 2338, 2470, 2688, 2760, 2832, 2914, 3012, 3055, 3091, 3126, 3674 (Abb. 238)

Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 91, 165, 471, 525, 857, 1044, 1204, 1219, 1246, 1344, 1387, 1626, 2435, 2735, 2917, 3059 (Abb. 257)

^{13}C -NMR-Spektrum in $CDCl_3$: C_{Me} 20.078 ppm
 C_2 138.444 ppm
 C_3 126.655 ppm
 C_4 137.394 ppm (Abb. 287)

1H -NMR-Spektrum in $CDCl_3$: H_{Me} 2.176 ppm
 H_2 oder H_3 6.930 ppm
 H_2 oder H_3 7.928 ppm (Abb. 288)

b.16 4-Brompyridin-N-oxid

4-Brompyridin-N-oxid (Abb. 215) ist ein weiß bis gelber, geruchloser Feststoff.

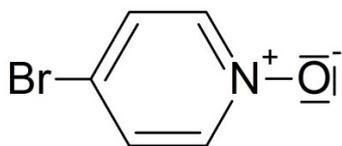
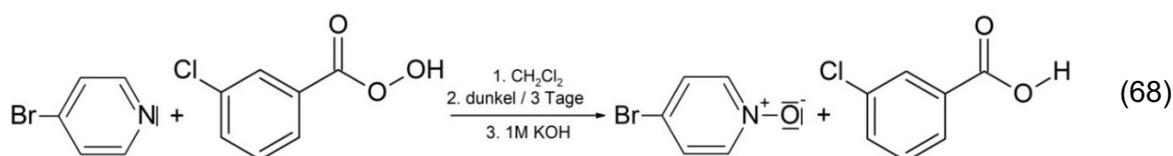


Abb. 215: Lewis-Formel von 4-Brompyridin-N-oxid.

Die Substanz wurde über die Reaktion von 4-Brompyridin (aus 4-Brompyridinhydrochlorid, TCI) mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (Sigma-Aldrich) synthetisiert.



Physikalische Daten

C₅H₄BrNO CAS-Nr.: 14248-50-1
174.00 g/mol

Spektroskopische Daten

¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃: C₄ 140.626 ppm
C₃ 124.250 ppm
C₂ 132.069 ppm

Es gibt 7 weitere Peaks, die sehr wahrscheinlich von der *meta*-Chlorbenzoesäure stammen. Diese ist zum einen schon als Verunreinigung in der *meta*-Chlorperbenzoesäure zu finden (s. Kap. b.6) und zum anderen auch Nebenprodukt der Oxidation (Abb. 289).

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: Das ¹H-NMR-Spektrum ist aufgrund der Verunreinigung nicht ausgewertet (Abb. 290).

Aufgrund der Verunreinigung gibt es keine Elementaranalyse und keine IR- bzw. Raman-Spektren.

b.17 Zinn(II)-chlorid

Zinn(II)-chlorid, SnCl₂, auch Zinndichlorid (Abb. 216), ist ein geruchsloser, weißer, kristalliner Feststoff. Er ist nicht brennbar, leicht löslich in Wasser und hygroskopisch. In Wasser reagiert Zinn(II)-chlorid sauer. Auch das Dihydrat (CAS-Nr. 10025-69-1) dieses Salzes ist gut bekannt.

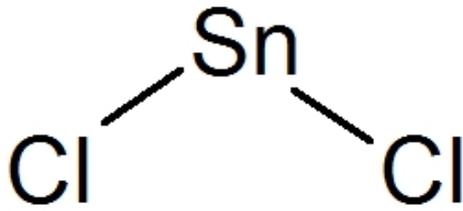


Abb. 216: Lewis-Formel von Zinn(II)-chlorid.

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 entsprechendem Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Stoffdatenbank der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) entnommen [140, 141].

Physikalische Daten [140, 141]

SnCl₂ CAS-Nr.: 7772-99-8
 189.61 g/mol
 Schmelzpunkt: 246 °C
 Siedepunkt: 623 °C
 Dichte: 3.95 g/cm³ (bei 20 °C)

Kristall Struktur

Die Struktur von Zinn(II)-chlorid bei Normaldruck wurde von *H. Reuter et. al.* [89] bei 100 K mit einem R-Wert von 1.31 % bestimmt.

Tabelle 196: Übersicht über die kristallographischen Daten von Zinn(II)-iodid.

| Nr. | Kristallsystem | Raumgruppe | Z, Z' | Temperatur [K] | R-Wert [%] | Quelle |
|-----|----------------|-------------|--------|----------------|------------|--------|
| 1 | orthorhombisch | <i>Pnma</i> | 4, 0.5 | 100 | 1.31 | [89] |

b.18 Zinn(II)-bromid

Zinn(II)-bromid, SnBr_2 , auch Zinndibromid (Abb. 217), ist ein gelber, etwas hygroskopischer und lichtempfindlicher Feststoff. In Wasser ist er teilweise unter Zersetzung löslich.

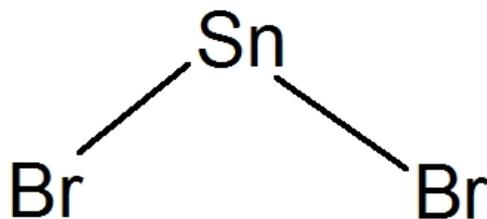


Abb. 217: Lewis-Formel von Zinn(II)-bromid.

Die Substanz ist als korrosiv gegenüber Metallen, ätzend, schwer augenschädigend, hautsensibilisierend, akut oral toxisch und schwach wassergefährdend klassifiziert. Es gelten die Gefahrenhinweise H302 und H314 sowie die Sicherheitshinweise P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338 und P310. Das verwendete Zinn(II)-bromid wurde von der Firma Alfar Aesar bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt entnommen [142].

Physikalische Daten[142]

SnBr_2 CAS-Nr.: 10031-24-0
 278.51 g/mol
 Schmelzpunkt: 215 °C
 Siedepunkt: 623 °C
 Dichte: 5.12 g/cm³ (bei 20 °C)

Kristall Struktur

Die Struktur von Zinn(II)-bromid bei Normaldruck wurde von *H. Reuter et. al.* [89] bei 100 K mit einem R-Wert von 1.45 % bestimmt.

Tabelle 197: Übersicht über die kristallographischen Daten von Zinn(II)-iodid.

| Nr. | Kristallsystem | Raumgruppe | Z, Z' | Temperatur [K] | R-Wert [%] | Quelle |
|-----|----------------|-------------|--------|----------------|------------|--------|
| 1 | orthorhombisch | <i>Pnma</i> | 4, 0.5 | 100 | 1.45 | [89] |

b.19 Zinn(II)-iodid

Zinn(II)-iodid, SnI_2 , auch Zinndiiodid (Abb. 218), ist ein gelber bis roter, kristalliner Feststoff. Er gehört zur anorganischen Stoffklasse der zweiwertigen Zinnsalze und stellt ein Dihalogenid des Zinns da. Die Substanz wurde über die Reaktion von Zinn-Körnern (Sigma-Aldrich) mit Iod (ACROS Organics) in HCl (Honeywell Fluka™) synthetisiert.

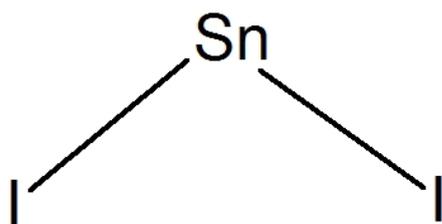


Abb. 218: Lewis-Formel von Zinn(II)-iodid.

Physikalische Daten

SnI_2 CAS-Nr.: 10294-70-9

372.51 g/mol

Schmelzpunkt: 320 °C

Siedepunkt: 714 °C

Dichte: 5.28 g/cm³ (bei 25 °C)

Kristall Struktur

Die Struktur von Zinn(II)-iodid bei Normaldruck wurde von *H. Reuter et. al.* [89] bei 100 K mit einem R-Wert von 1.28 % bestimmt.

Tabelle 198: Übersicht über die kristallographischen Daten von Zinn(II)-iodid.

| Nr. | Kristallsystem | Raumgruppe | Z, Z' | Temperatur [K] | R-Wert [%] | Quelle |
|-----|----------------|-------------|---------|----------------|------------|--------|
| 1 | monoklin | <i>C2/m</i> | 6, 0.75 | 100 | 1.28 | [89] |

b.20 Zinn(II)-thiocyanat

Zinn(II)-thiocyanat (Abb. 219), $\text{Sn}(\text{SCN})_2$, auch Zinndithiocyanat, Zinndirhodanid oder Zinn(II)-rhodanid, ist ein gelber, geruchsloser Feststoff. Er gehört zur anorganischen Stoffklasse der zweiwertigen Zinnsalze und stellt ein Pseudodihalogenid des Zinns dar. Die Substanz wurde über die Reaktion von Zinn(II)-sulfat (Sigma-Aldrich) mit Natriumthiocyanat (ACROS Organics) synthetisiert.

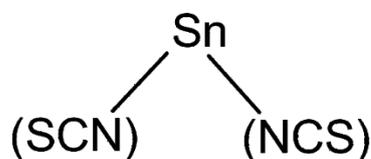


Abb. 219: Lewis-Formel von Zinn(II)-thiocyanat.

Elementaranalyse (gef./ber.): C (10.06 % / 26.13 %), N (11.91 % / 11.93 %), S (27.50 % / 27.30 %)

Physikalische Daten

$\text{Sn}(\text{SCN})_2$

234.88 g/mol

Kristall Struktur

In der Literatur ist eine Modifikation von Zinn(II)-thiocyanat strukturell charakterisiert und beschrieben worden (Tabelle 199).

Tabelle 199: Übersicht über die kristallographischen Daten von Zinn(II)-thiocyanat.

| Nr. | Kristallsystem | Raumgruppe | Z, Z' | Temperatur [K] | R-Wert [%] | Quelle |
|-----|----------------|------------|-------|----------------|------------|--------|
| 1 | triklin | $P\bar{1}$ | 2, 1 | 143 | 1.43 | [106] |

Spektroskopische Daten

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 170, 191, 200, 207, 231, 299, 445, 453, 469, 508, 778, 905, 1952, 2073, 2106, 2228 (Abb. 239)

Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 83, 98, 140, 155, 185, 214, 455, 478, 784, 814, 921, 2073 (Abb. 258)

b.21 Trimethylzinn(IV)-chlorid

Trimethylzinn(IV)-chlorid (Abb. 220) ist ein weißes, kristallines Pulver, welches sich in Wasser langsam zersetzt, schwer entzündlich jedoch brennbar ist. Die Substanz gehört zur Klasse der vierwertigen Organozinn(IV)-verbindungen, genauer zu den Triorganozinn(IV)-halogeniden.

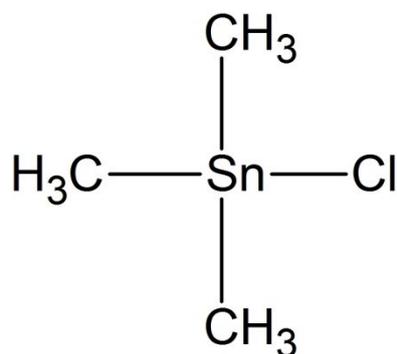


Abb. 220: Lewis-Formel von Trimethylzinn(IV)-chlorid.

Die Substanz ist als akut toxisch und gewässergefährdend eingestuft. Sie 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 Stoffdatenbank der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) entnommen [143, 144].

Physikalische Daten [143, 144]

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/cm³ (bei 25 °C)

Kristall Struktur

In der Literatur sind zwei Modifikationen von Trimethylzinn(IV)-chlorid strukturell charakterisiert und beschrieben worden (Tabelle 200).

Tabelle 200: Übersicht über die bekannten Modifikationen von Trimethylzinn(IV)-chlorid.

| Nr. | Kristallsystem | Raumgruppe | Z, Z' | Temperatur [K] | R-Wert [%] | Quelle |
|-----|----------------|-----------------|-------|----------------|------------|--------|
| 1 | monoklin | P2 ₁ | 8, 4 | 135 | 5.80 | [145] |
| 2 | monoklin | I2/c | 8, 1 | 138 | 4.10 | [146] |

Spektroskopische Daten

IR-Spektrum [cm⁻¹]: 173, 178, 196, 206, 224, 285, 514, 542, 771, 1188, 1394, 1704, 1738, 2167, 2366, 2919, 2995 (Abb. 240)

Raman-Spektrum [cm⁻¹]: 140, 292, 515, 547, 1194, 1205, 1397, 1595, 2475, 2921, 2998 (Abb. 259)

¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃: C_{Me} -0.946 ppm, ¹J(¹³C-¹¹⁵Sn) = 330.65 Hz, ¹J(¹³C-¹¹⁷Sn) = 359.83 Hz, ¹J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 376.68 Hz, γ = 1.088 (¹¹⁵Sn-¹¹⁷Sn), γ = 1.139 (¹¹⁵Sn-¹¹⁹Sn), γ = 1.047 (¹¹⁷Sn-¹¹⁹Sn) (Abb. 291)

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: H_{Me} 0.662 ppm, ¹J(¹H-¹³C) 132.04 Hz, ²J(¹H-¹¹⁵Sn) = 51.51 Hz, ²J(¹H-¹¹⁷Sn) = 55.51 Hz, ²J(¹H-¹¹⁹Sn) = 57.52 Hz, γ = 1.078 (¹¹⁵Sn-¹¹⁷Sn), γ = 1.117 (¹¹⁵Sn-¹¹⁹Sn), γ = 1.036 (¹¹⁷Sn-¹¹⁹Sn) (Abb. 292)

b.22 Trimethylzinn(IV)-bromid

Trimethylzinn(IV)-bromid (Abb. 221) ist eine farblose Flüssigkeit. Die Substanz gehört zur Klasse der vierwertigen Organozinn(IV)-verbindungen, genauer zu den Triorganozinn(IV)-halogeniden.

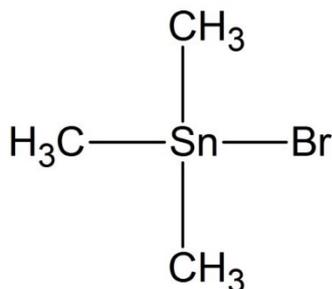


Abb. 221: Lewis-Formel von Trimethylzinn(IV)-bromid.

Die Substanz ist als akut toxisch und gewässergefährdend eingestuft und wird mit dem Signalwort „Gefahr“ gekennzeichnet. Es gelten die Gefahrenhinweise H300, H310, H330 und H410 sowie die Sicherheitshinweise P330, P280, P302+P350, P310 und P304+P340. Das für diese Arbeit verwendete Trimethylzinn(IV)-bromid wurde von der Firma Alfa Aesar bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt entnommen [147].

Physikalische Daten [147]

$\text{C}_3\text{H}_9\text{BrSn}$ CAS-Nr.: 1066-44-0

243.70 g/mol

Schmelzpunkt: 27 °C

Siedepunkt: 165 °C

Flammpunkt: >110 °C

b.23 Dimethylzinn(IV)-dichlorid

Dimethylzinn(IV)-dichlorid (Abb. 222), auch Dichloridmethylstannan genannt, ist ein weißer, brennbarer, feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff, der leicht löslich in Wasser ist. Die Substanz gehört zur Klasse der vierwertigen Organozinn(IV)-verbindungen, genauer zu den Diorganozinn(IV)-dihalogeniden.

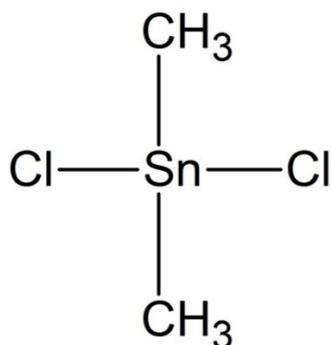


Abb. 222: Lewis-Formel von Dimethylzinn(IV)-dichlorid.

Die Substanz ist als akut toxisch sowohl oral als auch dermal und beim Einatmen von Staub und Nebel. Zudem besitzt sie eine Ätz-/Reizwirkung auf die Haut, kann schwere Augenschädigungen/-reizungen hervorrufen, besitzt eine Reproduktionstoxizität und Toxizität auf bestimmte Zielorgane bei wiederholter Exposition. Sie wird mit dem Signalwort „Gefahr“ gekennzeichnet. Es gelten die Gefahrenhinweise H301, H311, H330,

H314, H316d, H372 und EUH071 sowie die Sicherheitshinweise P304+P340, P310, P305+P351+P338, P280, P301+P330+P331 und P303+P361+P353. Das verwendete Dimethylzinn(IV)-dichlorid wurde von der Firma Fluka AG bezogen. Die verwendeten Informationen wurden dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt und den Angaben der Stoffdatenbank der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV) entnommen [117, 148].

Physikalische Daten [117, 148]

$C_2H_6Cl_2Sn$ Cas-Nr.: 753-73-1
 219.66 g/mol
 Schmelzpunkt: 105 °C
 Siedepunkt: 188-190 °C (760 hPa)
 Dichte: 1.4 g/cm³ (20 °C)

Kristall Struktur

In der Literatur sind zwei Modifikationen von Dimethylzinn(IV)-dichlorid strukturell charakterisiert und beschrieben worden, wobei die zweite Modifikation bisher dreimal veröffentlicht wurde (Tabelle 201).

Tabelle 201: Übersicht über die bekannten Modifikationen von Dimethylzinn(IV)-dichlorid.

| Nr. | Kristallsystem | Raumgruppe | Z, Z' | Temperatur [K] | R-Wert [%] | Quelle |
|-----|----------------|---|--------|----------------|------------|--------|
| 1 | orthorhombisch | I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | 4, 0.5 | 295 | 21.00 | [149] |
| 2 | orthorhombisch | Imma | 4, 0.3 | 295 | 8.60 | [150] |
| 3 | orthorhombisch | Imma | 4, 0.3 | 243 | 2.60 | [151] |
| 4 | orthorhombisch | Imma | 4, 0.3 | 100 | 1.52 | [152] |

Spektroskopische Daten

IR-Spektrum [cm⁻¹]: 174, 178, 193, 203, 208, 223, 228, 301, 381, 518, 569, 795, 1406, 1707 (Abb. 241)

Raman-Spektrum [cm⁻¹]: 84, 119, 143, 179, 313, 518, 569, 1187, 1208, 2925, 3021 (Abb. 260)

¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃: C_{Me} 6.662 ppm, ¹J(¹³C-¹¹⁷Sn) = 458.2 Hz, ¹J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 479.4 Hz, γ = 1.046 (Abb. 293)

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: H_{Me} 1.211 ppm, ¹J(¹H-¹³C) 136.6 Hz, ²J(¹H-¹¹⁷Sn) = 66.0 Hz, ²J(¹H-¹¹⁹Sn) = 68.8 Hz, γ = 1.046 (Abb. 294)

b.24 Dimethylzinn(IV)-dibromid

Dimethylzinn(IV)-dibromid (Abb. 223), auch Dibromidmethylstannan genannt, ist ein weißer, gelblicher Feststoff. Die Substanz gehört zur Klasse der vierwertigen Organozinn(IV)-verbindungen, genauer zu den Diorganozinn(IV)-dihalogeniden. Die Substanz wurde über die Finkelstein Methode, einer Halogenaustauschreaktion zwischen Dimethylzinn(IV)dichlorid (Fluka AG) und Ammoniumbromid (Bernd Kraft), synthetisiert [153].

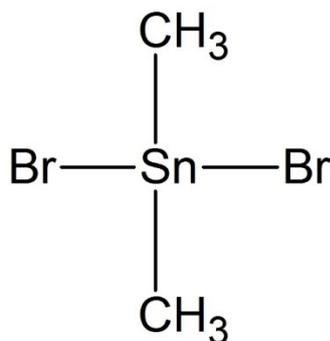


Abb. 223: Lewis-Formel von Dimethylzinn(IV)-dibromid.

Physikalische Daten [154]

$C_2H_6Br_2Sn$ Cas-Nr.: 2767-47-7
308.59 g/mol
Schmelzpunkt: 77-78 °C

Spektroskopische Daten

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 514, 565, 622, 790, 987, 1197, 1400, 1574, 1704, 1766, 1981, 2167, 2370, 2775, 2851, 2920, 3018, 3691, 3799 (Abb. 242)

Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 83,104, 143, 220, 319, 517, 567, 1188, 1202, 2921, 3016 ()

^{13}C -NMR-Spektrum in $CDCl_3$: C_{Me} 7.554 ppm, $^1J(^{13}C-^{117}Sn) = 422.4$ Hz, $^1J(^{13}C-^{119}Sn) = 442.1$ Hz, $\gamma = 1.047$ (Abb. 295)

1H -NMR-Spektrum in $CDCl_3$: H_{Me} 1.372 ppm, $^1J(^1H-^{13}C) = 136.8$ Hz, $^2J(^1H-^{117}Sn) = 63.3$ Hz, $^2J(^1H-^{119}Sn) = 66.3$ Hz, $\gamma = 1.047$ (Abb. 296)

b.25 Lösungsmittel Übersicht

Als Lösungsmittel wurden folgende Substanzen verwendet (Tabelle 202):

Tabelle 202: Übersicht der verwendeten Lösungsmittel.

| Lösungsmittel | Kurzschreibweise | Formel | Hersteller | CAS-Nr. |
|------------------|------------------|-------------|--------------------------|----------|
| Aceton | - | C_3H_6O | <i>Stockmeier</i> | 67-64-1 |
| Diethylether | Et_2O | $(C_2H_5)O$ | <i>Fluka Analytical</i> | 60-29-7 |
| Chloroform | TCM | $CHCl_3$ | <i>Fluka Analytical</i> | 67-66-3 |
| Dimethylformamid | DMF | C_3H_7NO | <i>Sigma Aldrich</i> | 68-12-2 |
| Dimethylsulfoxid | DMSO | C_2H_6OS | <i>Sigma Aldrich</i> | 67-68-5 |
| 1,4-Dioxan | - | $C_4H_8O_2$ | <i>Janssen Chimica</i> | 123-91-1 |
| Dichlormethan | - | CH_2Cl_2 | <i>Sigma Aldrich</i> | 75-09-2 |
| Ethanol | EtOH | C_2H_5OH | <i>Berkel AHK</i> | 64-17-5 |
| <i>n</i> -Hexan | - | C_6H_{14} | <i>Fischer Chemicals</i> | 110-54-3 |

C. IR-Spektren

Hier eine kurze Übersicht über die nachfolgenden IR-Spektren:

| | |
|--------|--|
| c.1.1 | Me ₃ SnPy |
| c.1.2 | Me ₃ SnPyNO |
| c.2.2a | [BrPyH][SnCl ₃] |
| c.3.1a | Me ₃ SnCl · Me ₃ SnPy |
| c.3.1b | Me ₃ SnBr · Me ₃ SnPy |
| c.3.2a | Me ₂ SnCl ₂ · 2 Me ₃ SnPy |
| c.3.2b | Me ₂ SnBr ₂ · 2 Me ₃ SnPy |
| c.b.1 | 4-Brompyridinhydrochlorid |
| c.b.6 | <i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure |
| c.b.10 | Pyridin Hydrobromid |
| c.b.11 | Dimethylsulfoxid |
| c.b.12 | Pyridin |
| c.b.13 | 4-Methylpyridin |
| c.b.14 | Pyridin-N-oxid |
| c.b.15 | 4-Methylpyridin-N-oxid |
| c.b.20 | Zinn(II)-thiocyanat |
| c.b.21 | Trimethylzinn(IV)-chlorid |
| c.b.23 | Dimethylzinn(IV)-dichlorid |
| c.b.24 | Dimethylzinn(IV)-dibromid |

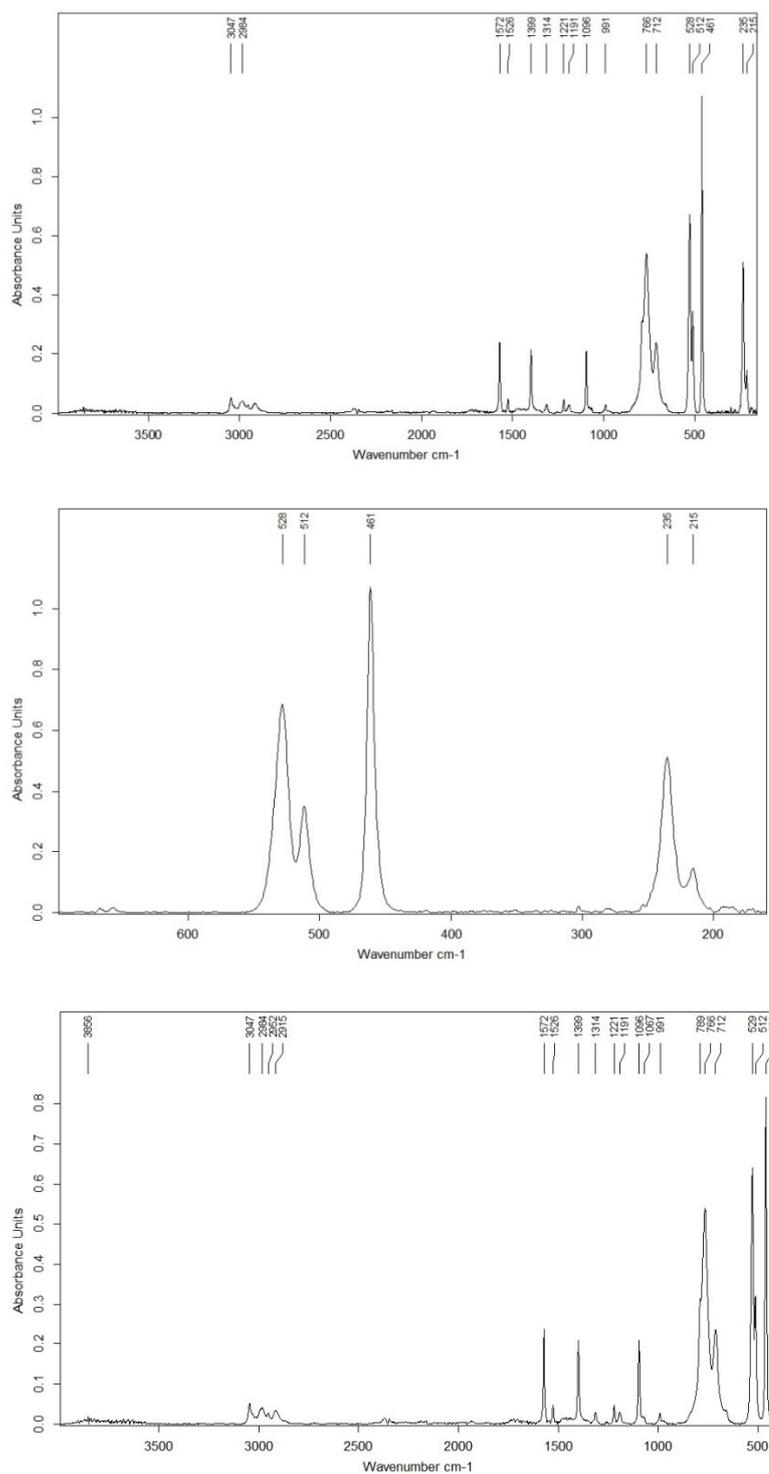
c.1.1 Me_3SnPy 

Abb. 224: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums(unten) von 1.1.

c.1.2 Me₃SnPyNO

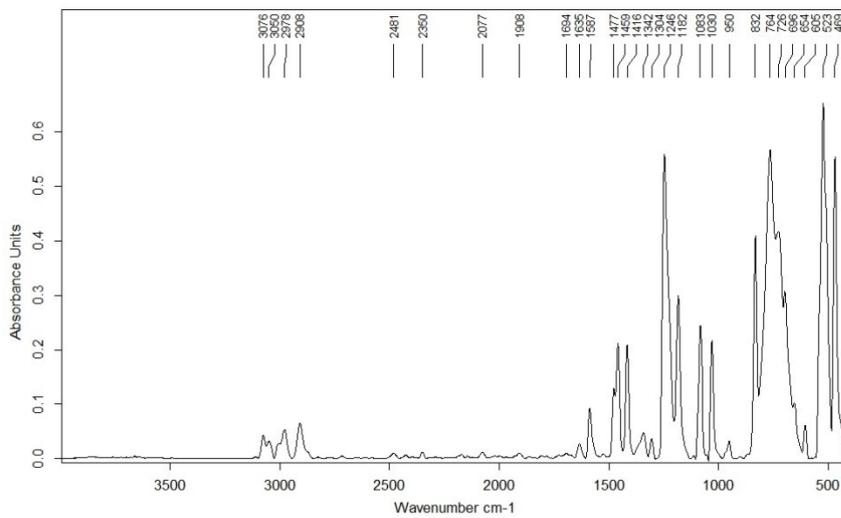
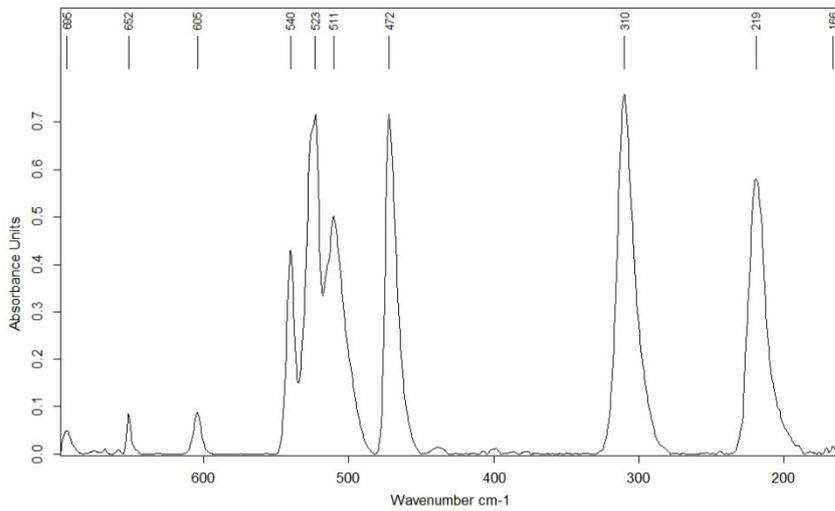
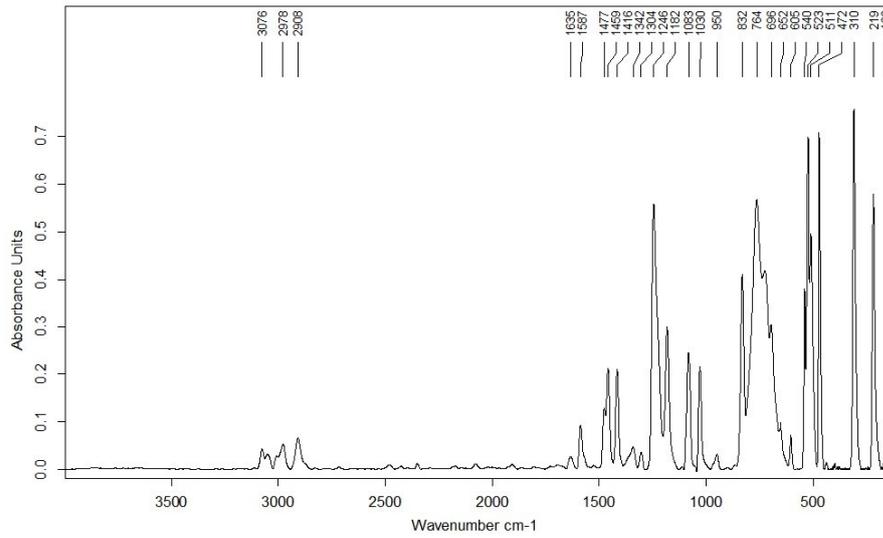
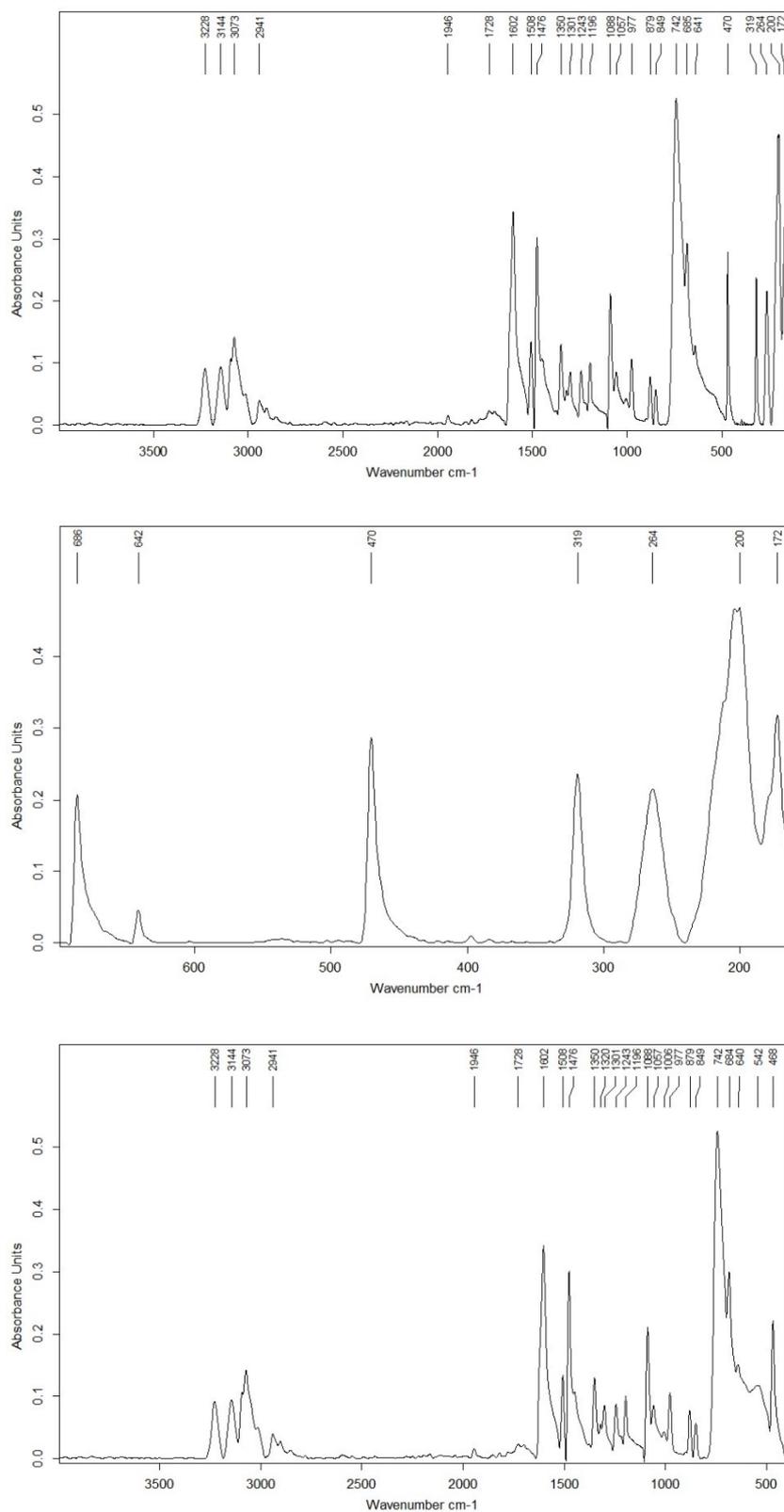


Abb. 225: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von 1.2.

c.2.2a [BrPyH][SnCl₃]Abb. 226: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von 2.2a.

c.3.1a $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$

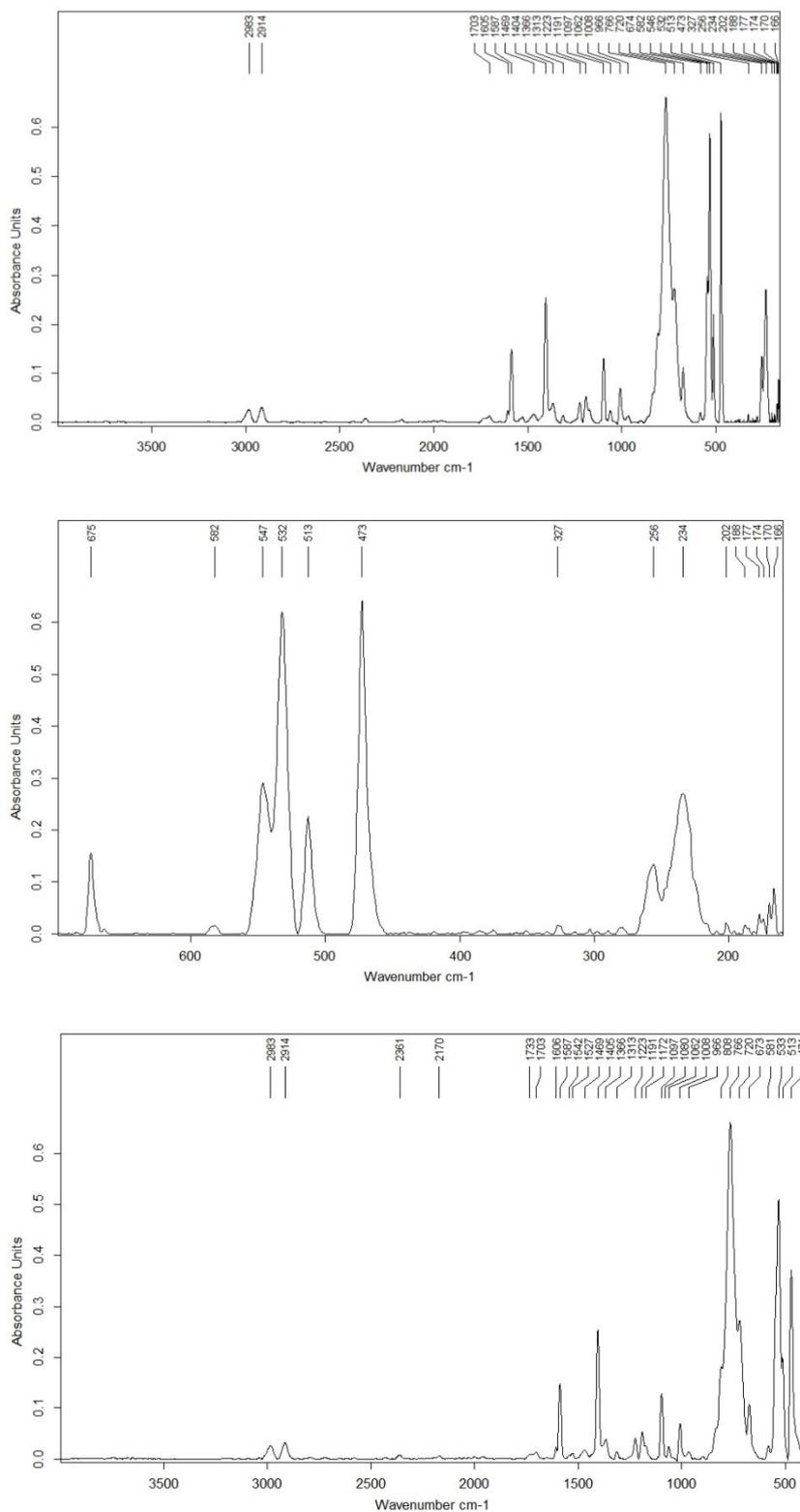


Abb. 227: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von 3.1a.

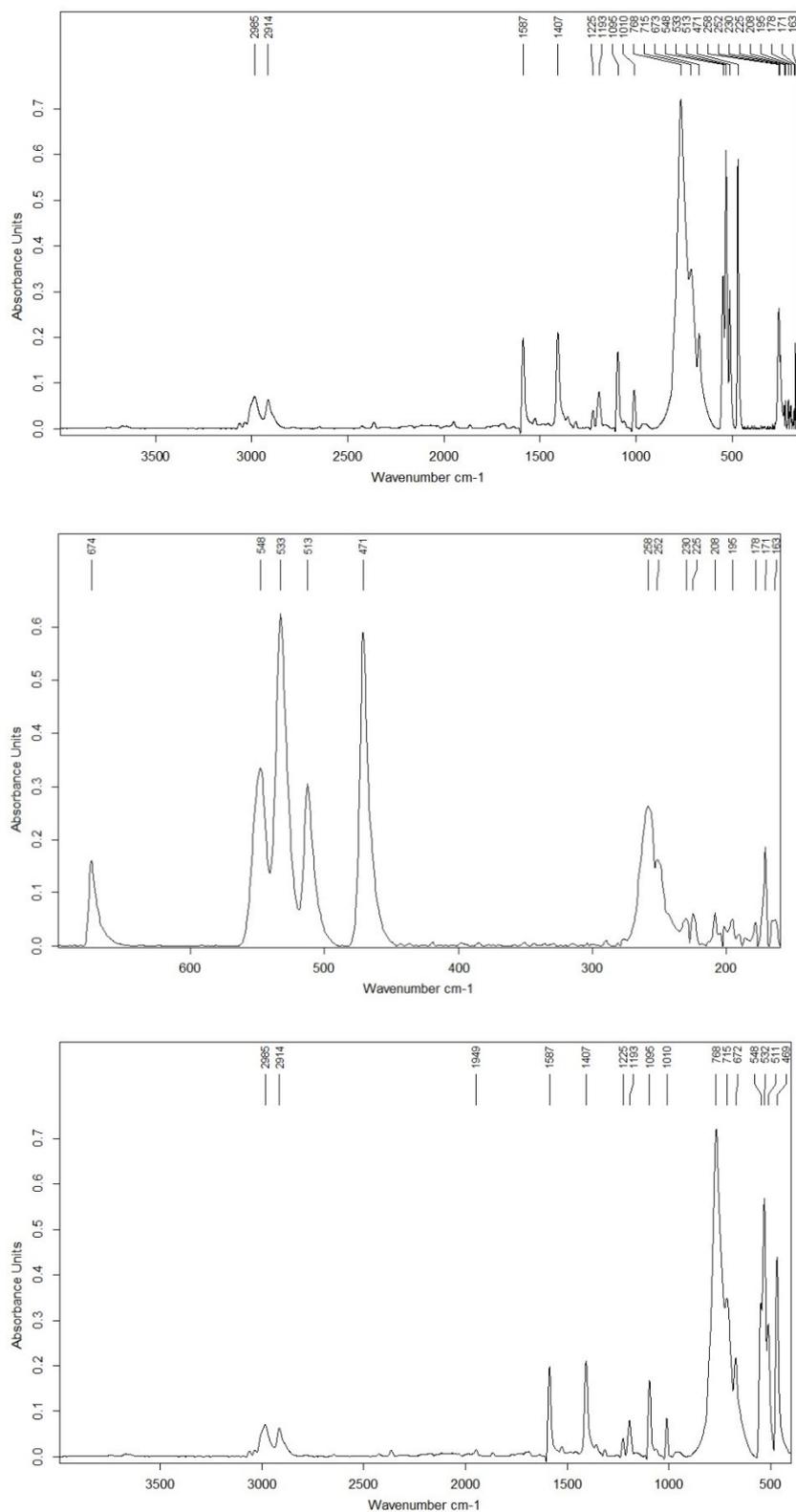
c.3.1b $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$ 

Abb. 228: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von 3.1b.

c.3.2a $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$

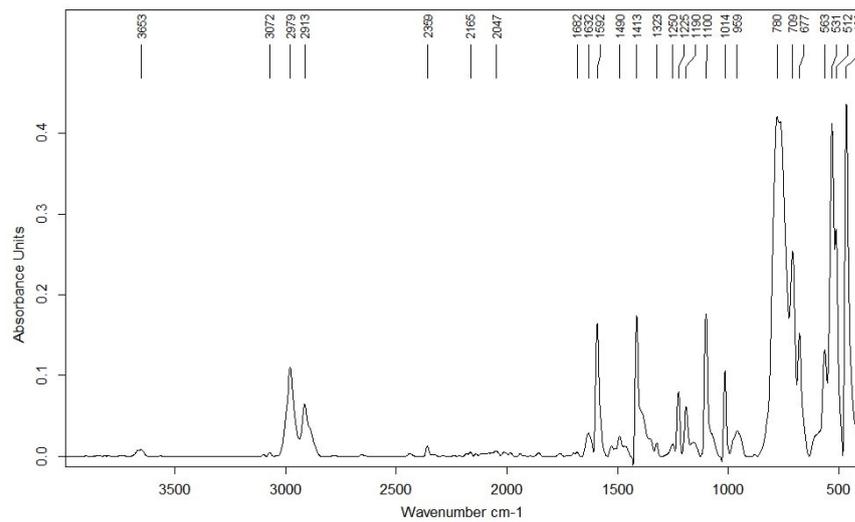
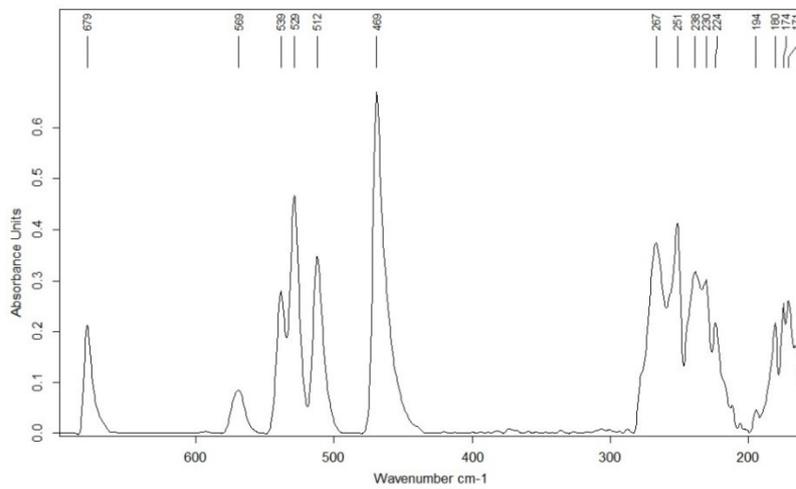
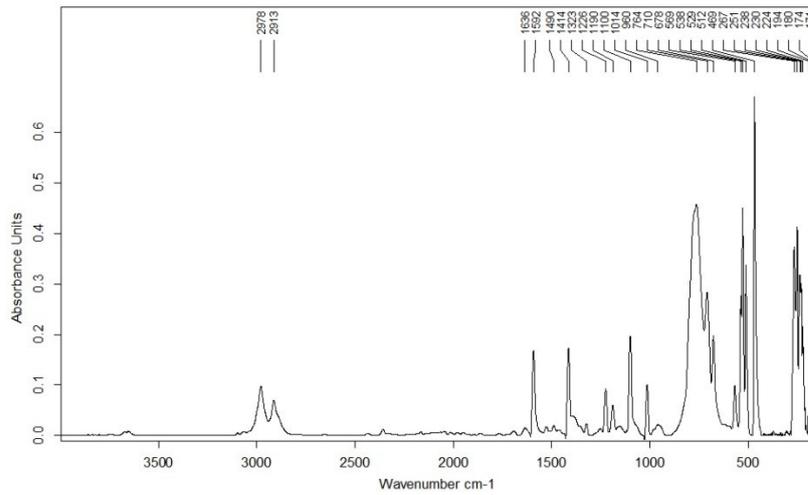


Abb. 229: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von 3.2a.

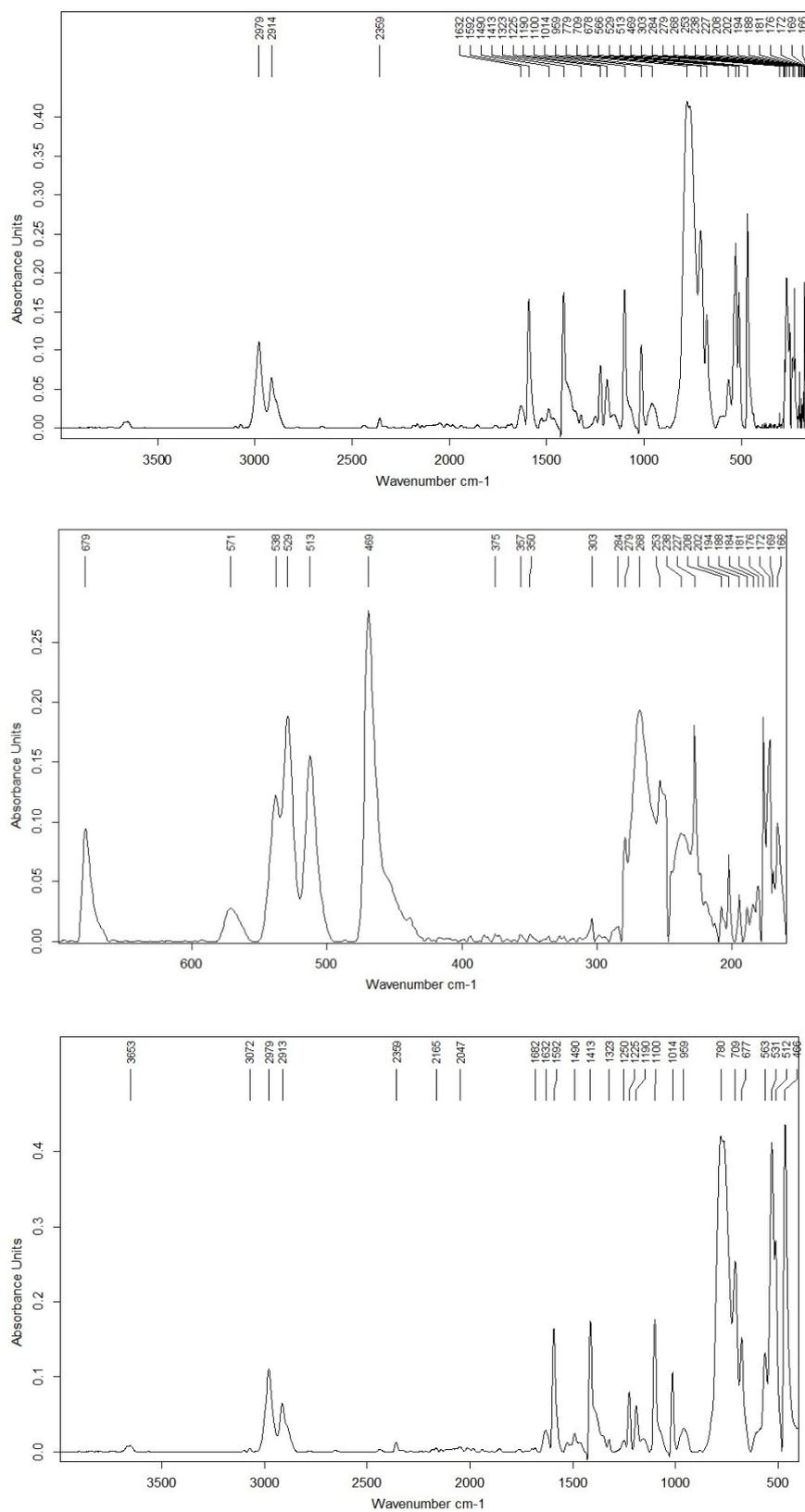
c.3.2b $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$ 

Abb. 230: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von 3.2b.

c.b.1 4-Brompyridinhydrochlorid

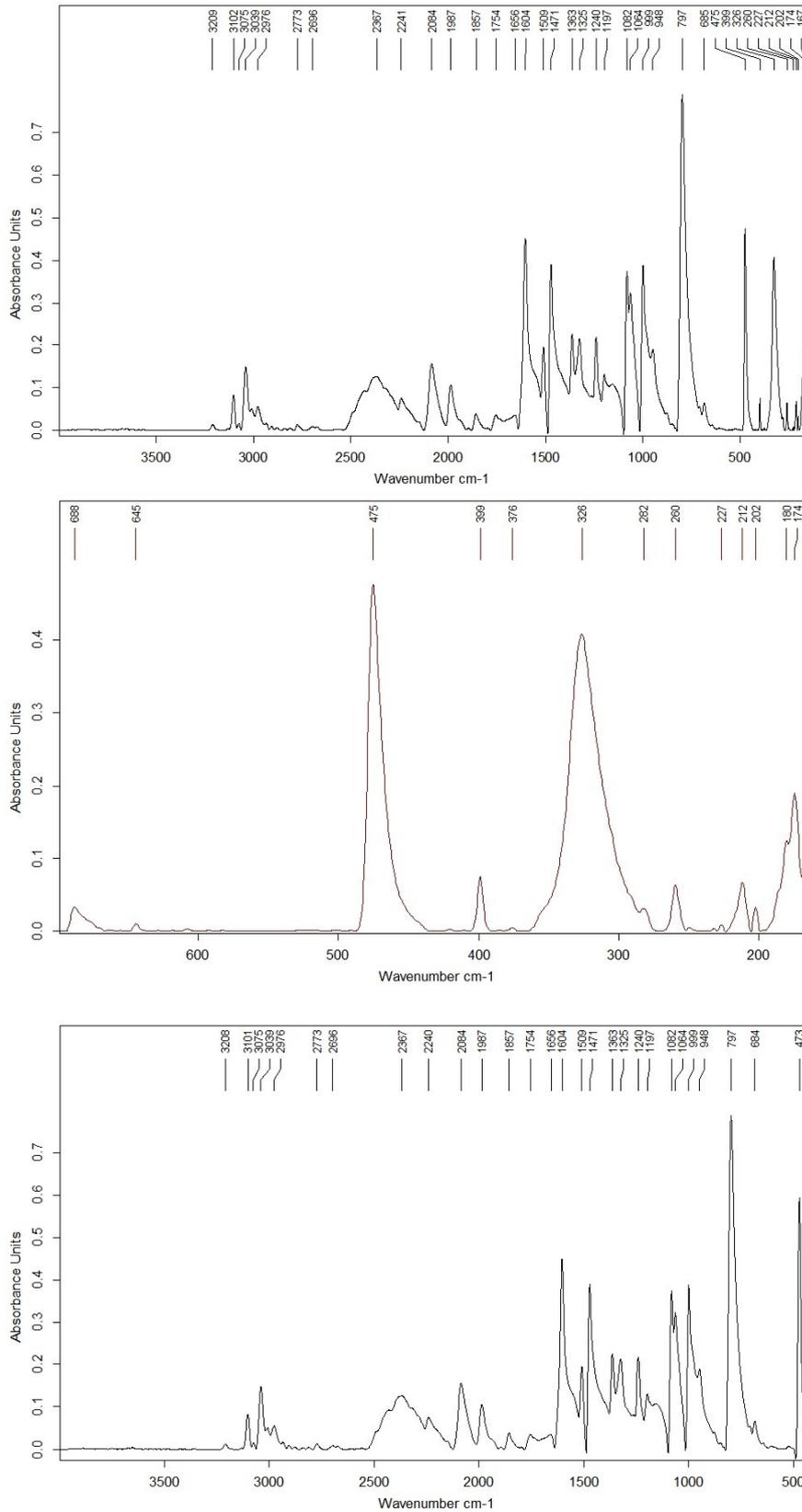


Abb. 231: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von 4-BrPy · HCl.

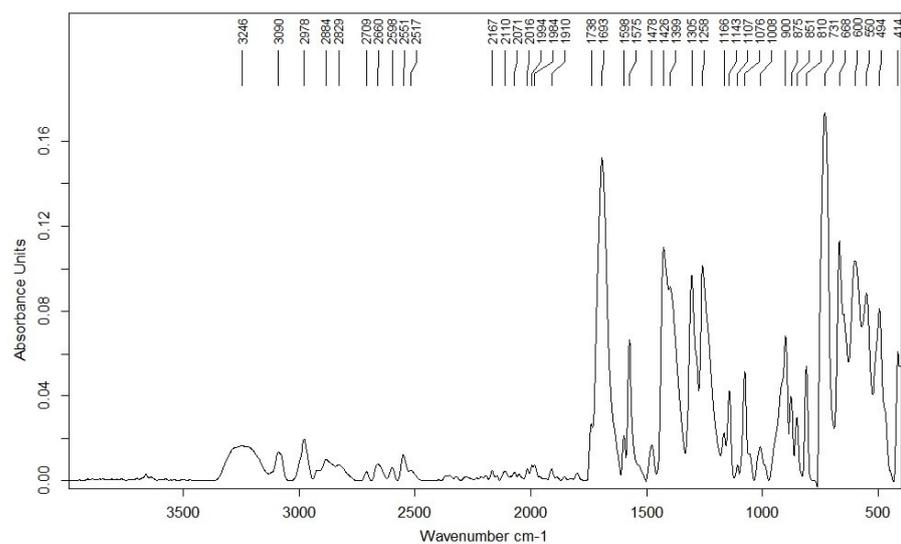
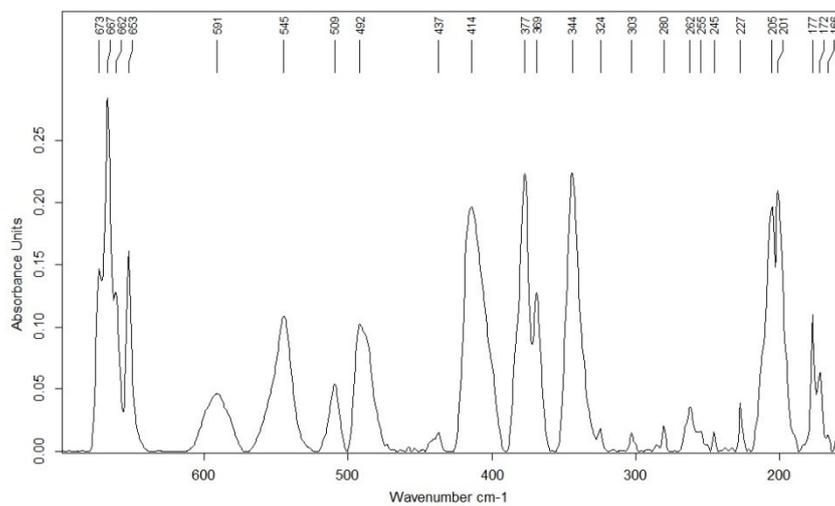
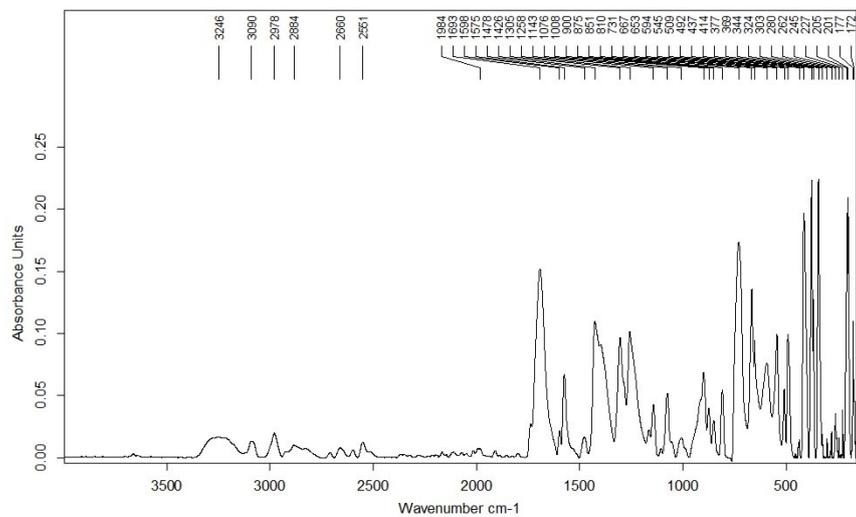
c.b.6 *meta*-Chlorperbenzoesäure

Abb. 232: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von *meta*-Chlorperbenzoesäure.

c.b.10 Pyridin Hydrobromid

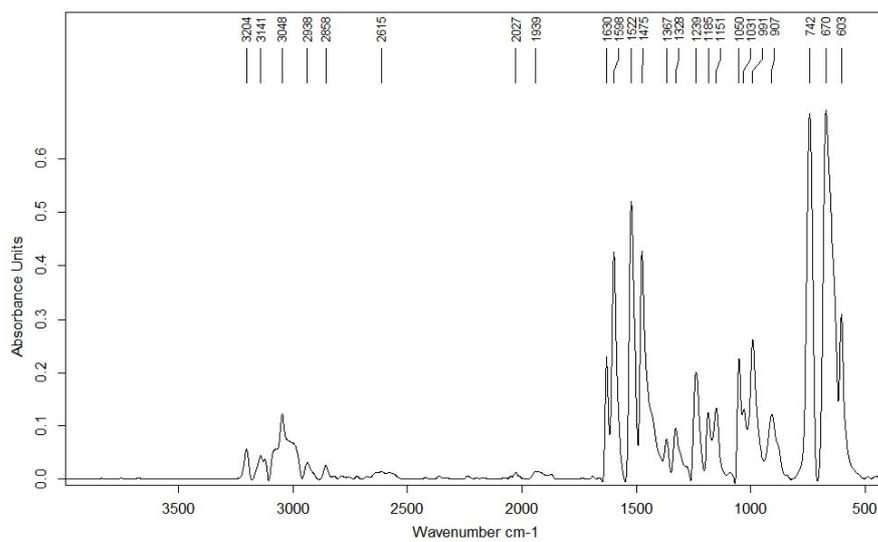
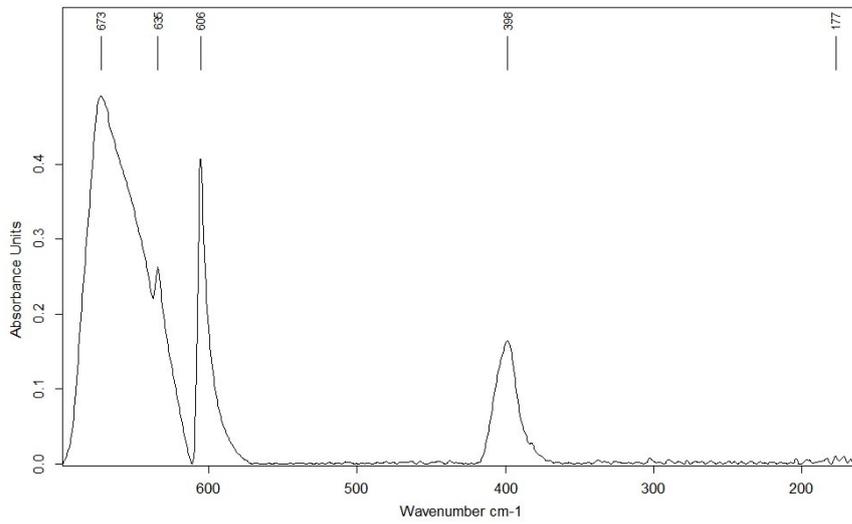
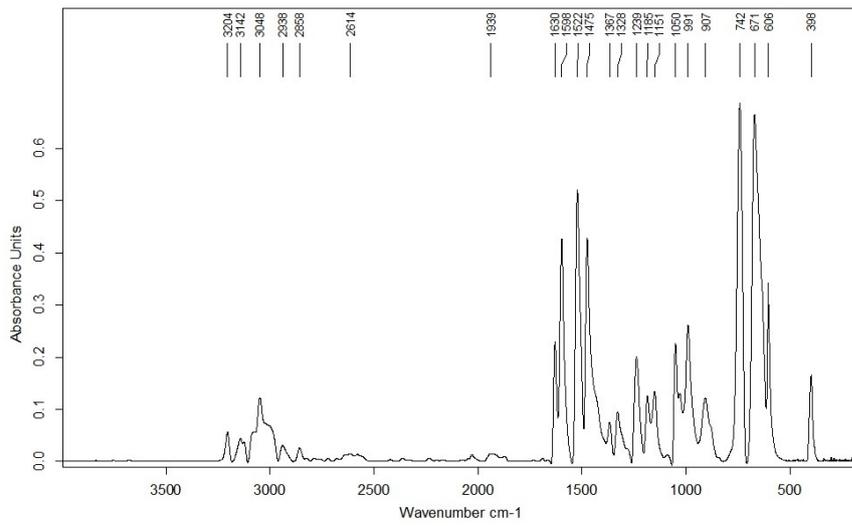


Abb. 233: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von Pyridin Hydrobromid.

c.b.11 Dimethylsulfoxid

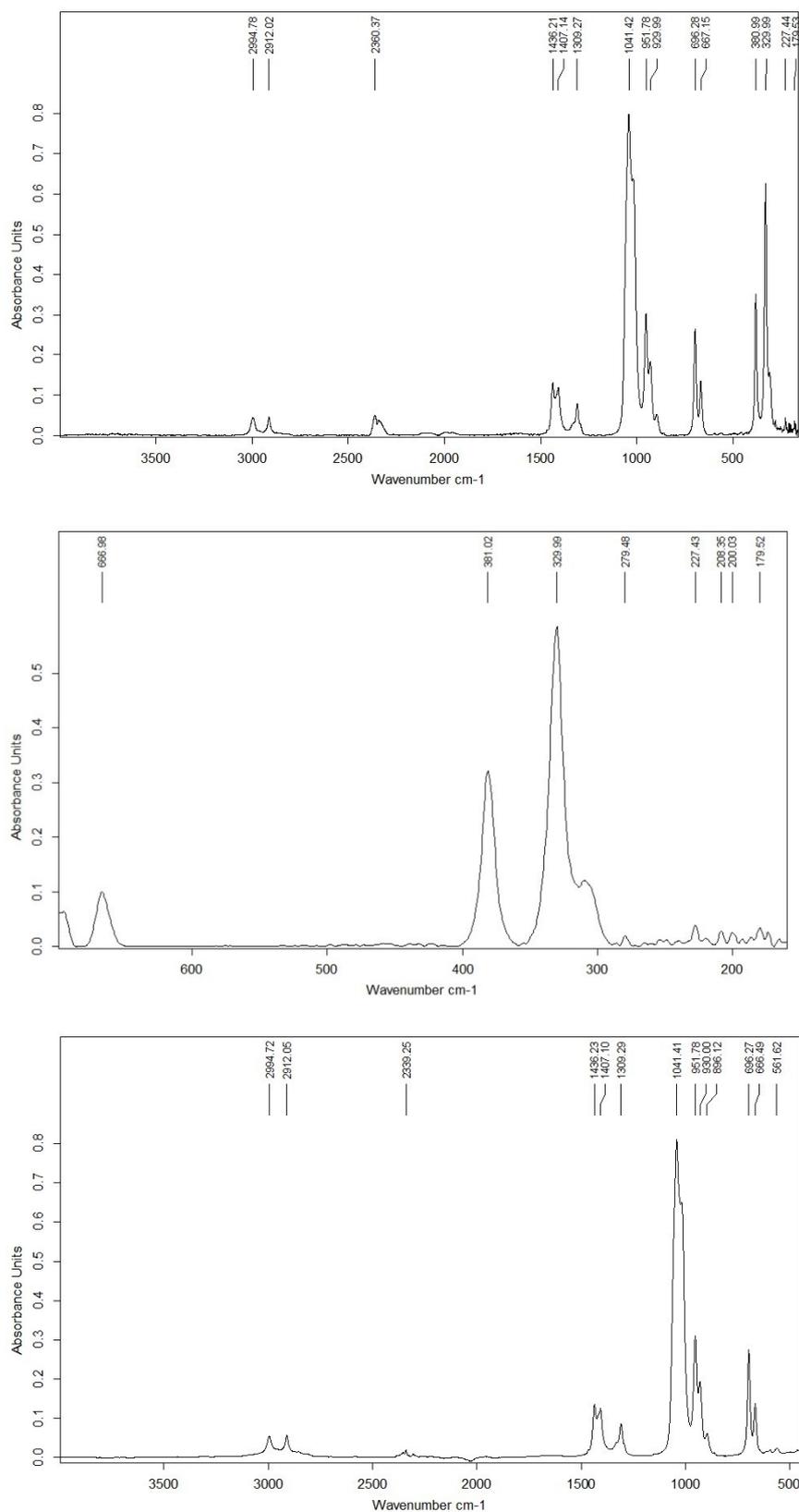


Abb. 234: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von Dimethylsulfoxid.

c.b.12 Pyridin

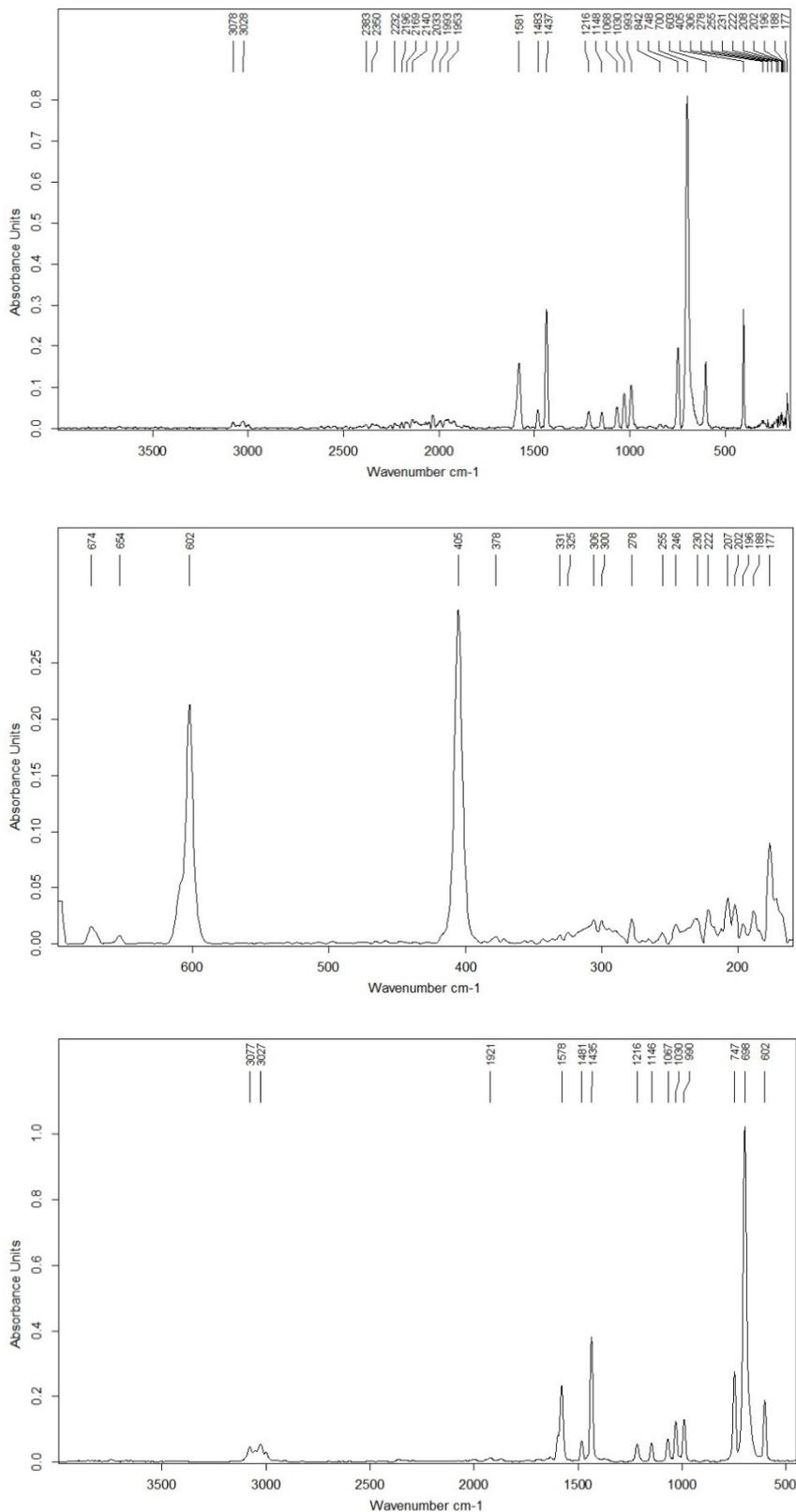


Abb. 235: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von Pyridin.

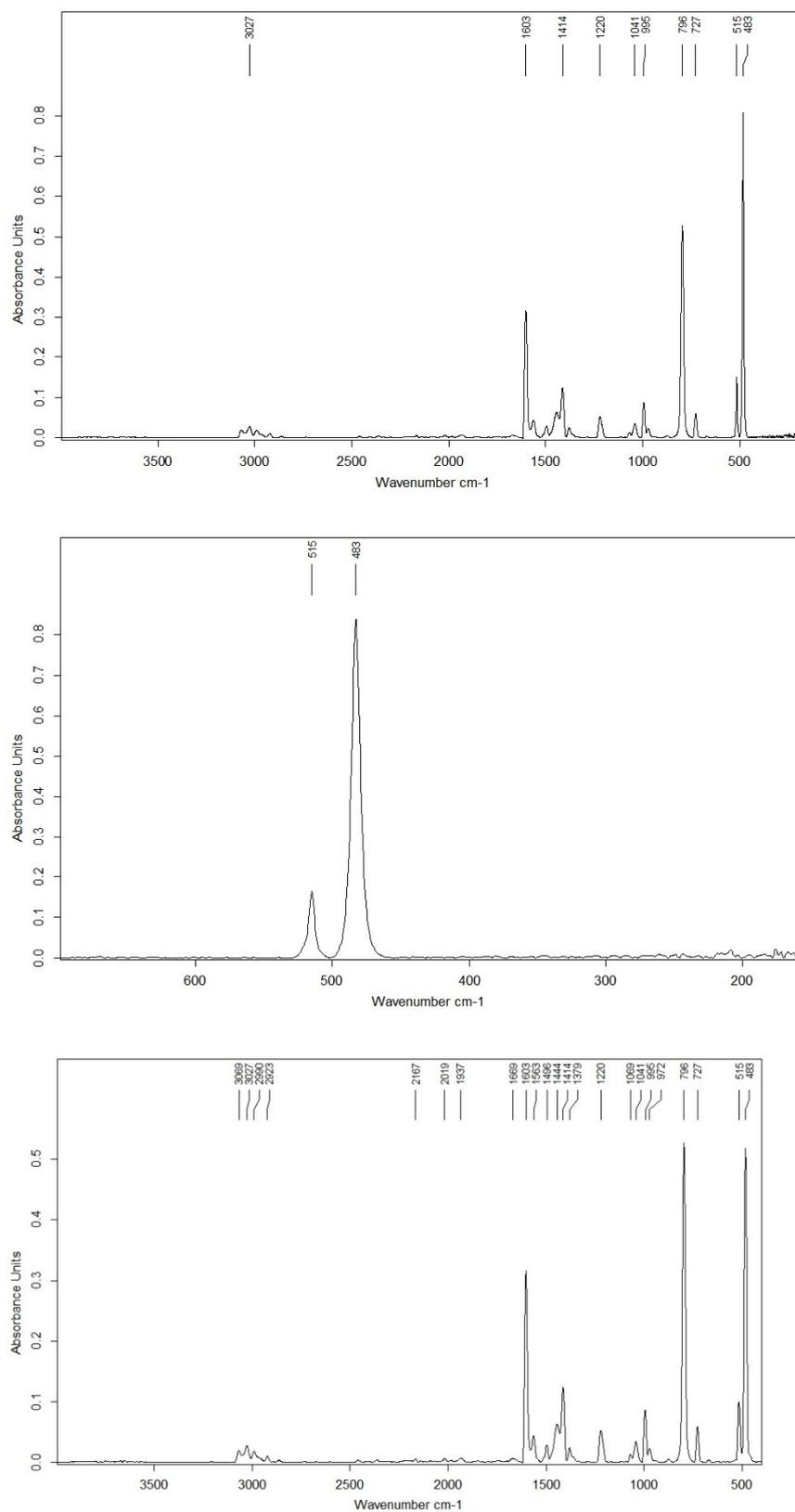
c.b.13 4-Methylpyridin

Abb. 236: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von 4-Methylpyridin.

c.b.14 Pyridin-N-oxid

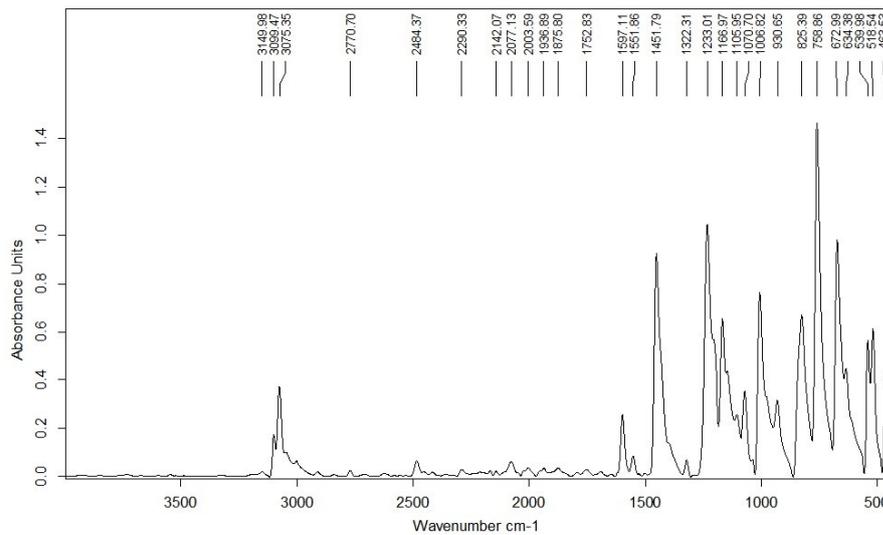
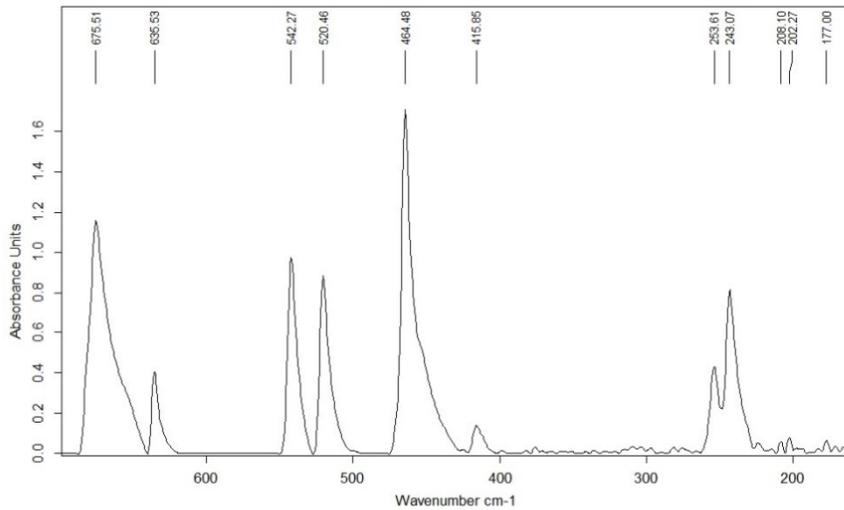
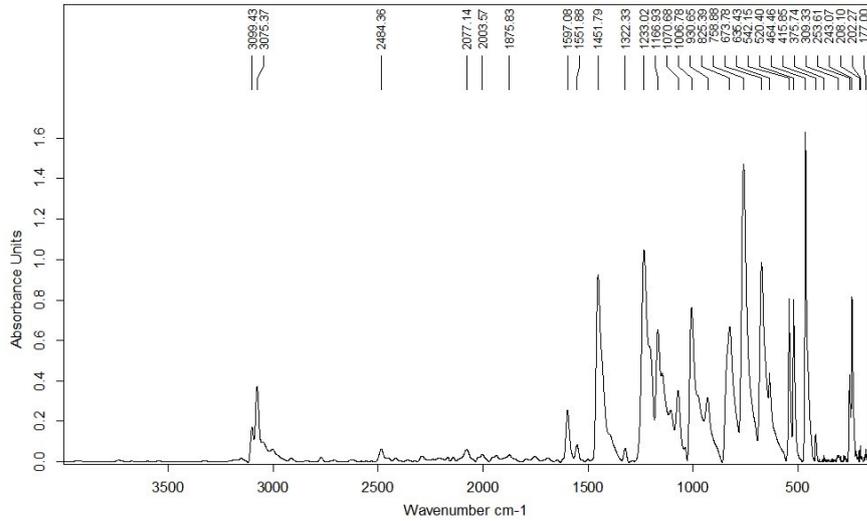


Abb. 237: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von Pyridin-N-oxid.

c.b.15 4-Methylpyridin-N-oxid

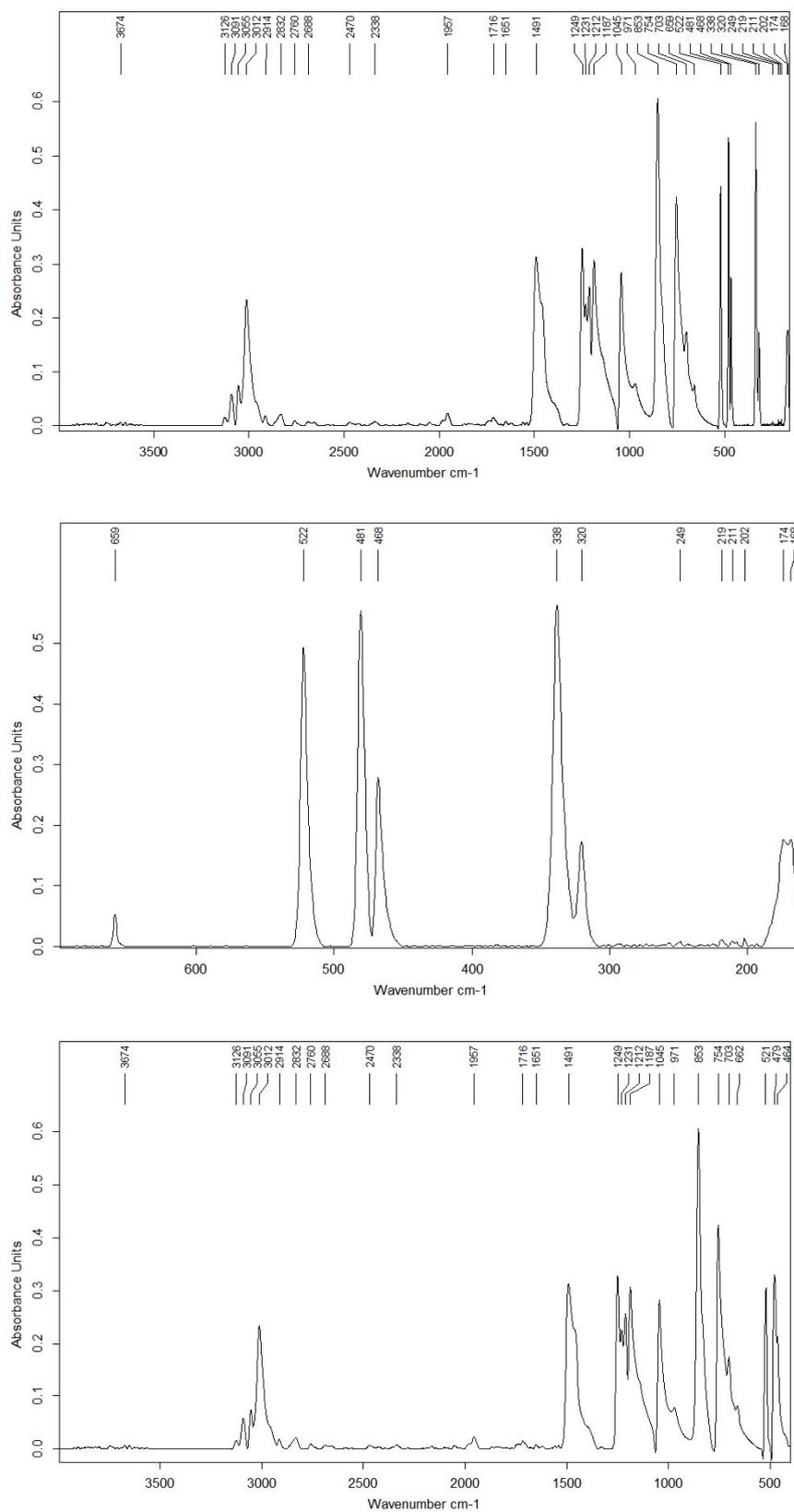


Abb. 238: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von 4-Methylpyridin-N-oxid.

c.b.20 Zinn(II)-thiocyanat

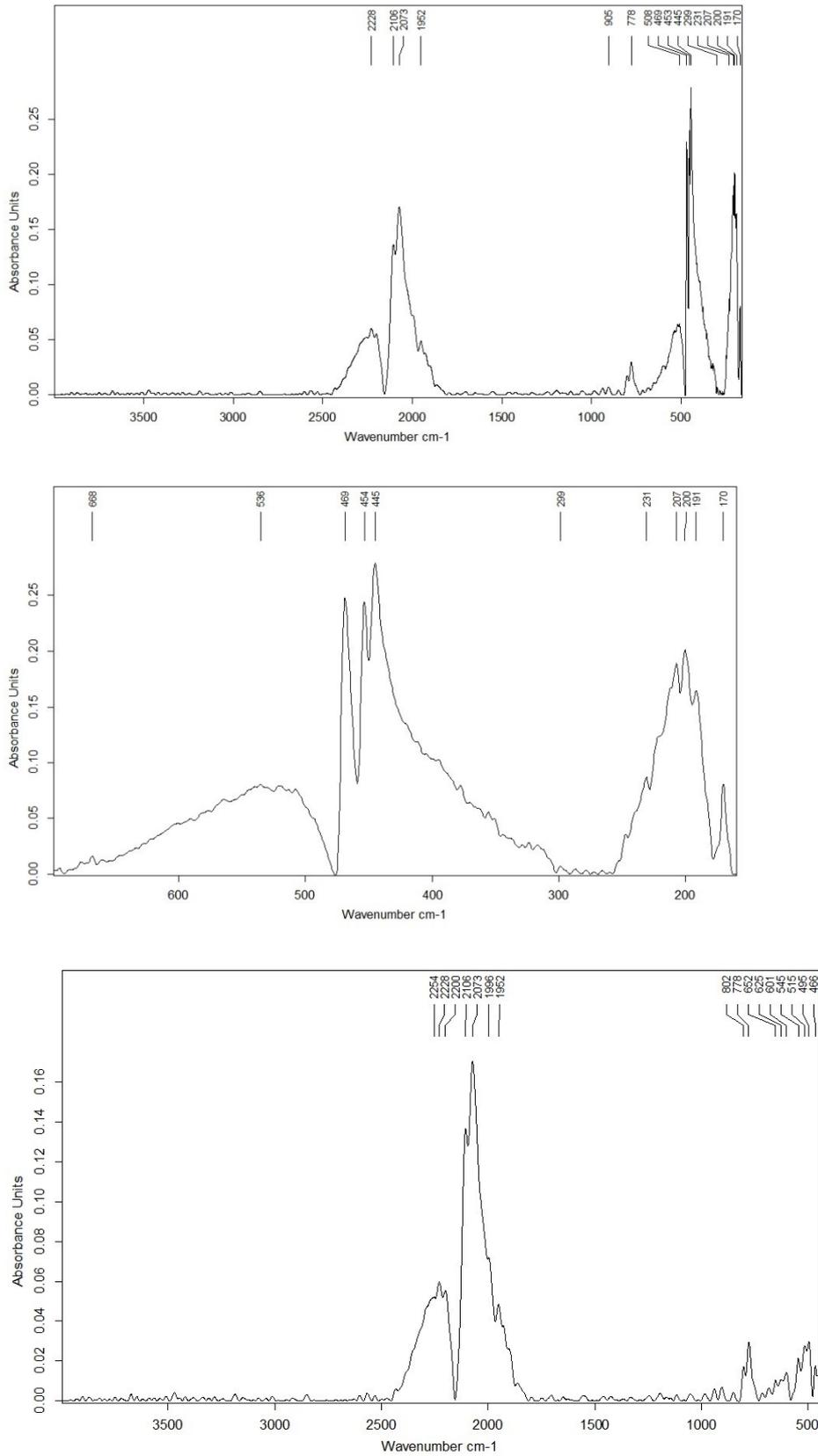


Abb. 239: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von Zinn(II)-thiocyanat.

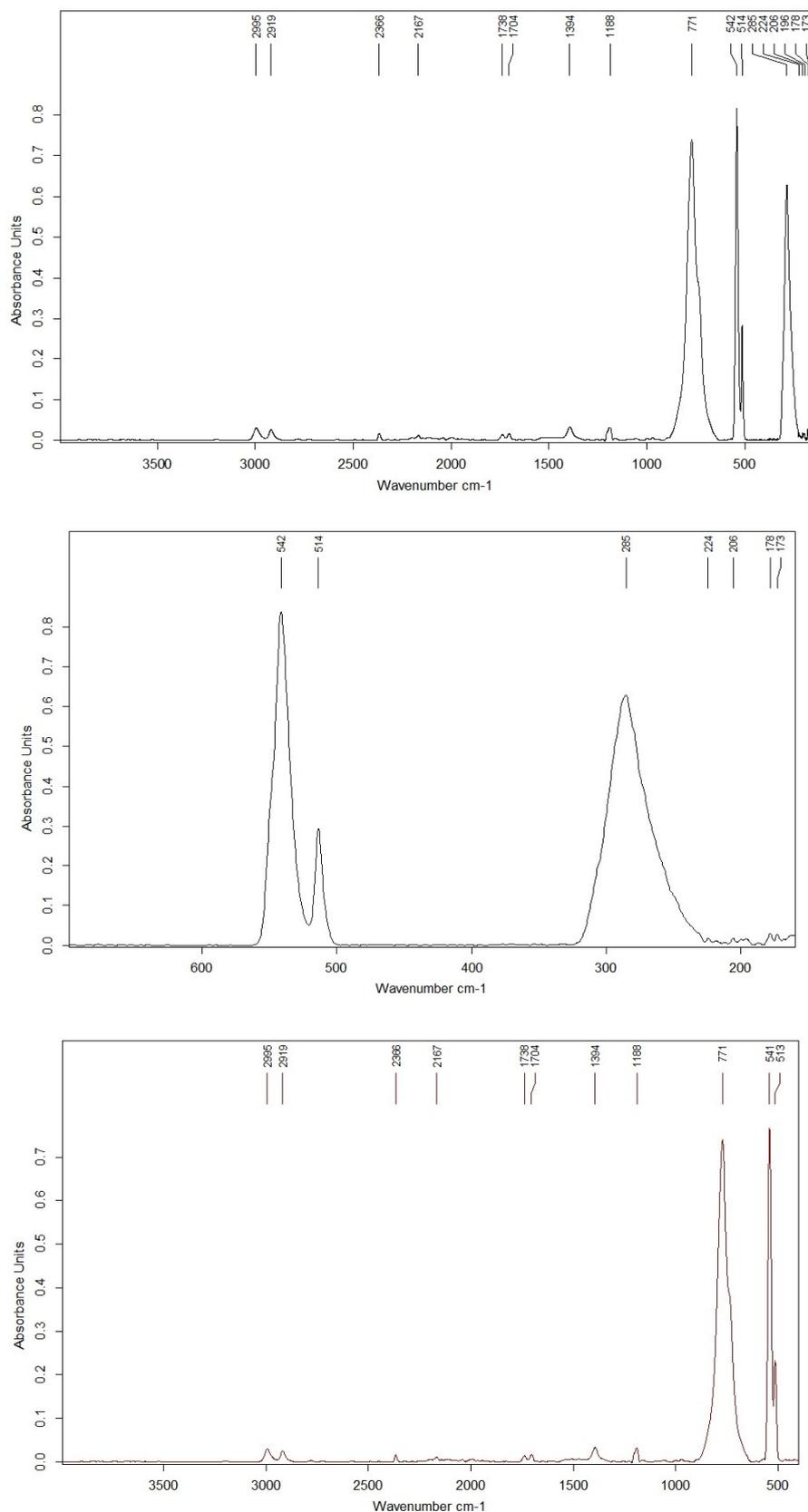
c.b.21 Trimethylzinn(IV)-chlorid

Abb. 240: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von Trimethylzinn(IV)-chlorid.

c.b.23 Dimethylzinn(IV)-dichlorid

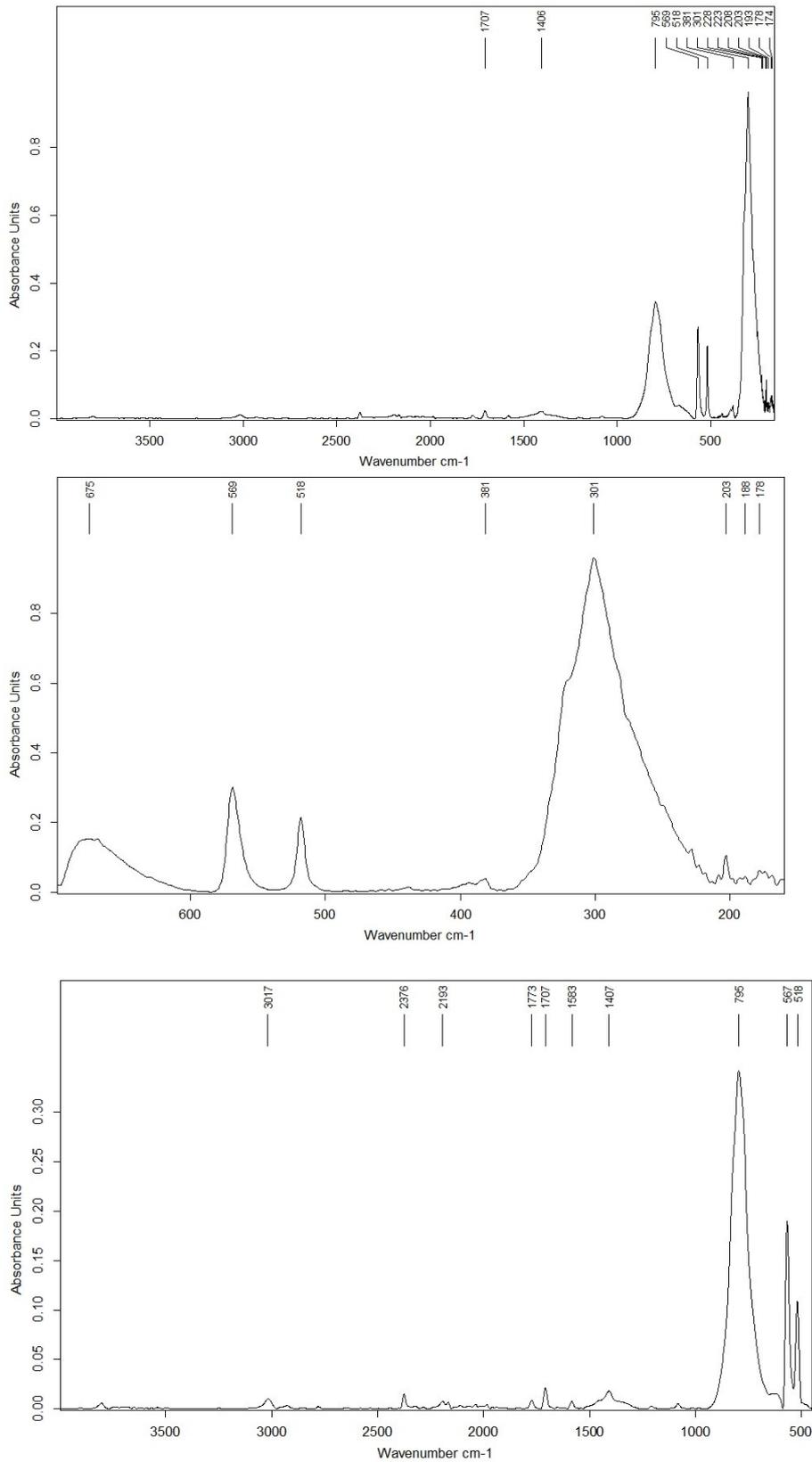


Abb. 241: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von Dimethylzinn(IV)-dichlorid.

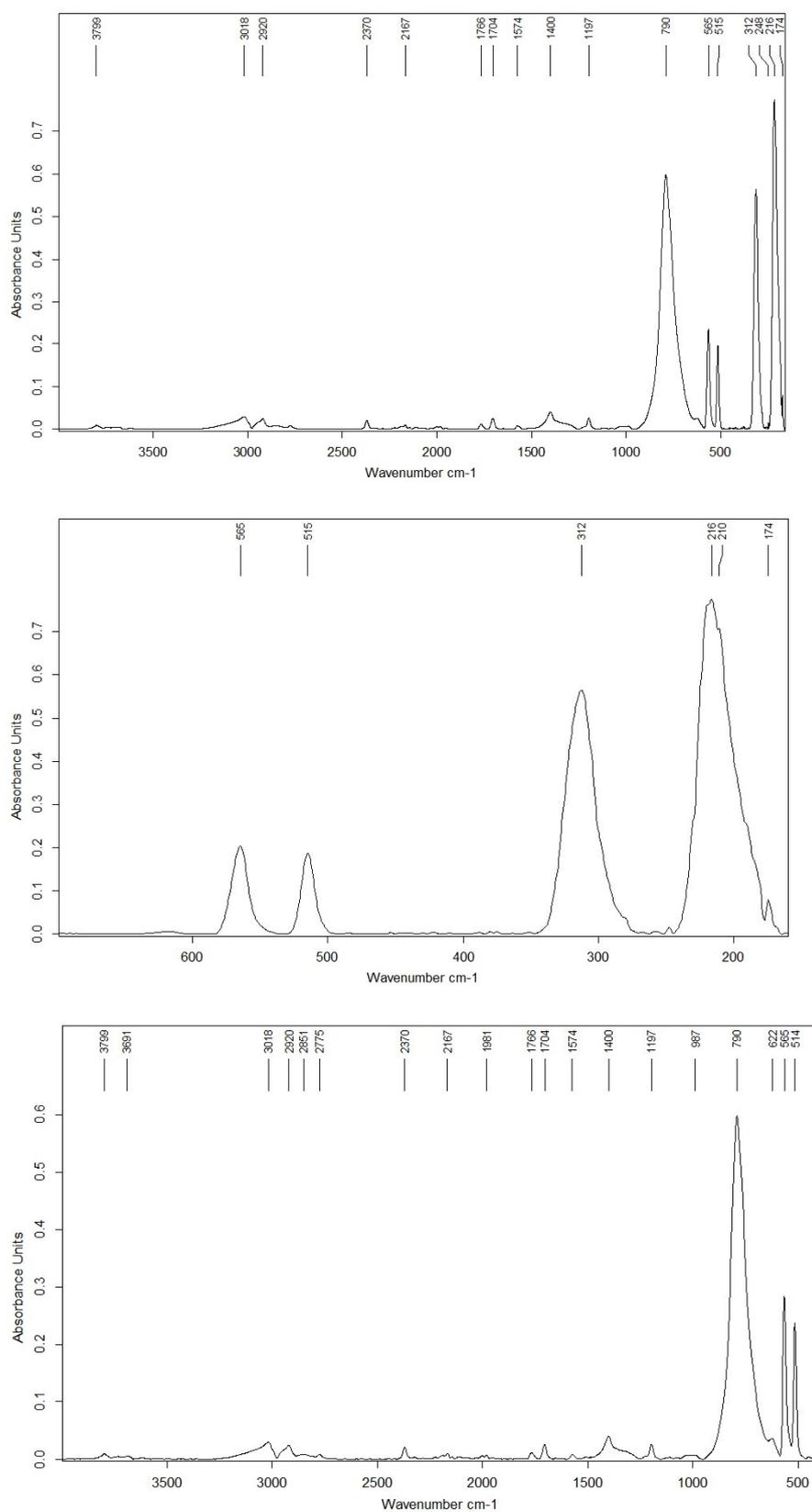
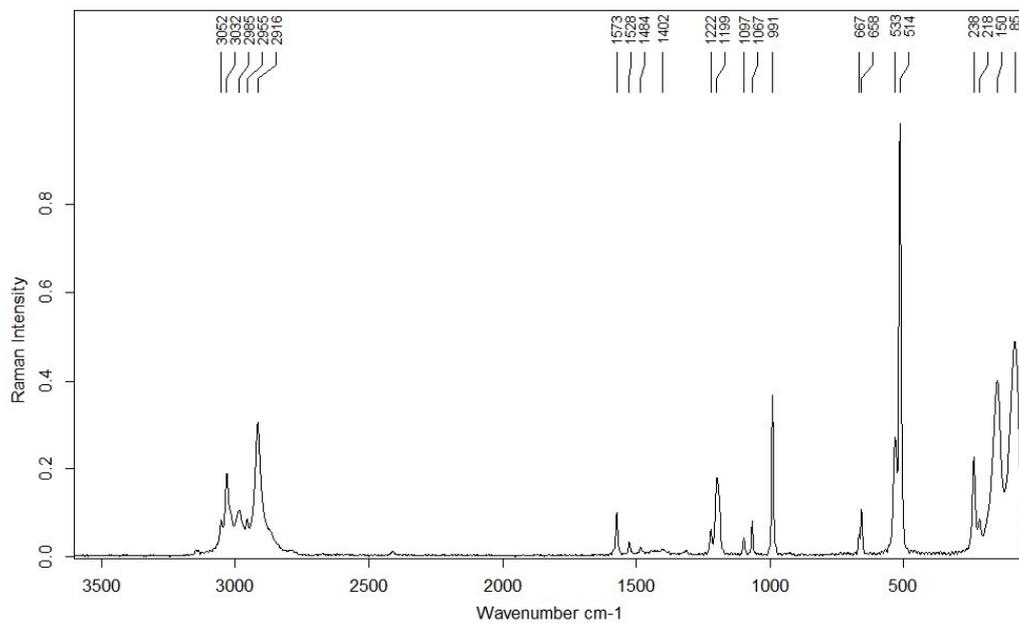
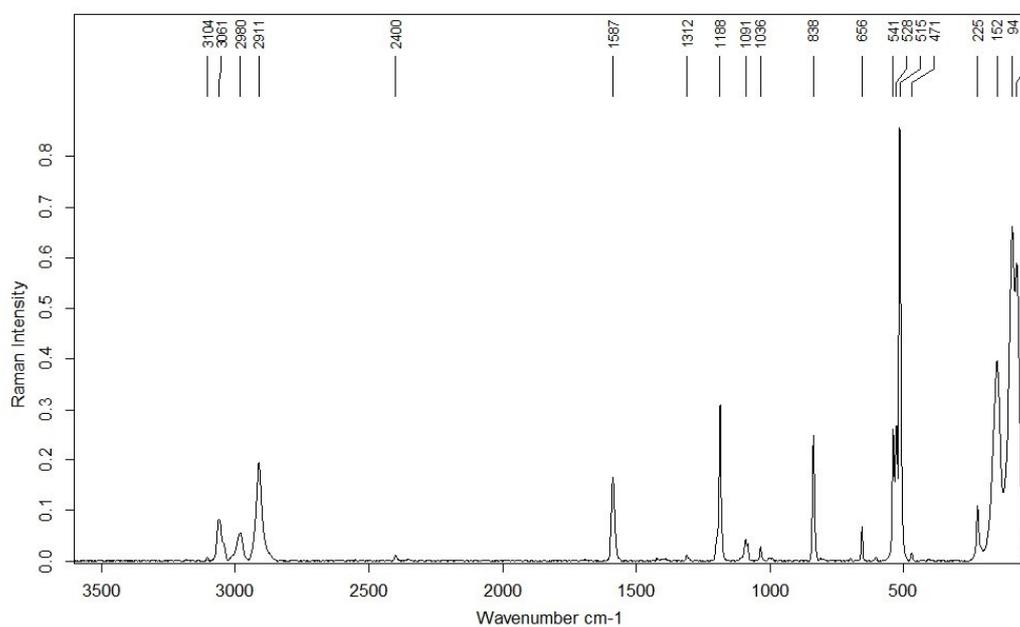
c.b.24 Dimethylzinn(IV)-dibromid

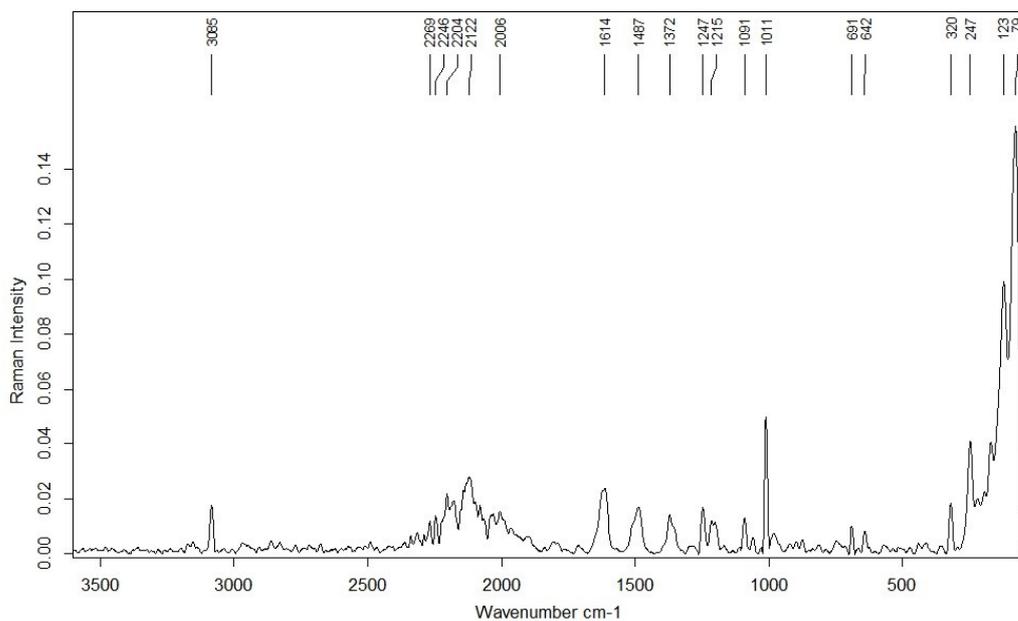
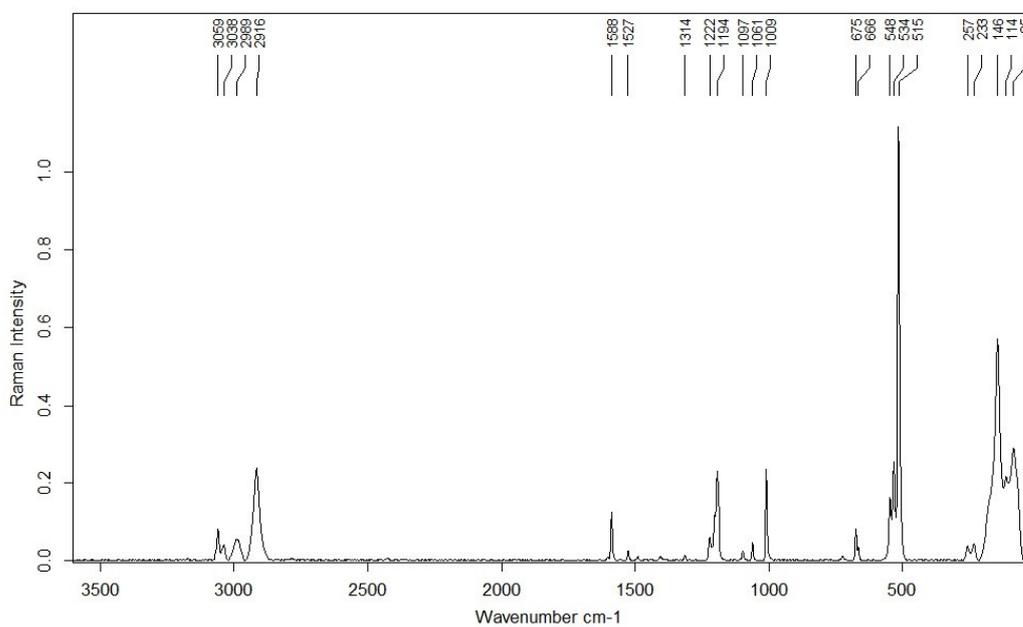
Abb. 242: Darstellung des gesamten IR-Spektrums (oben), fernen IR-Spektrums (mittig) und nahen IR-Spektrums (unten) von Dimethylzinn(IV)-dibromid.

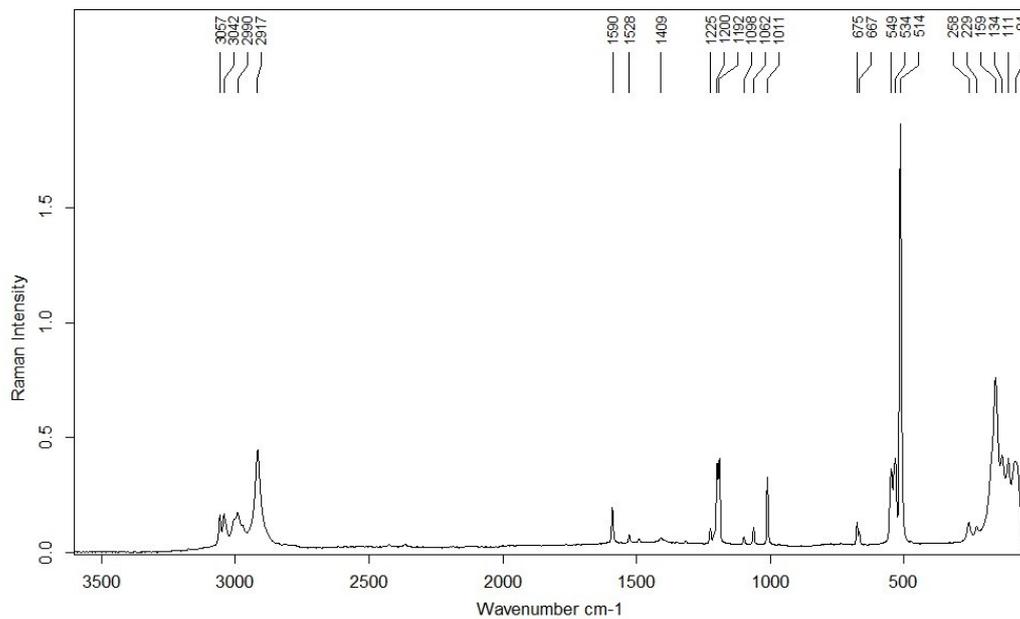
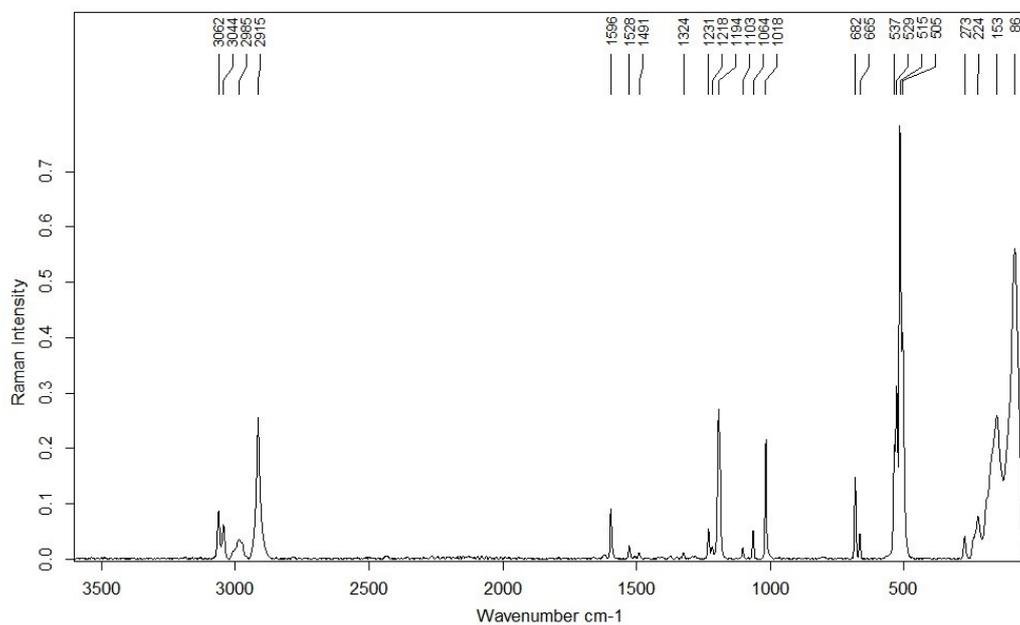
D. Raman-Spektren

Hier eine kurze Übersicht über die nachfolgenden Raman-Spektren:

| | |
|--------|--|
| d.1.1 | Me ₃ SnPy |
| d.1.2 | Me ₃ SnPyNO |
| d.2.2a | [BrPyH][SnCl ₃] |
| d.3.1a | Me ₃ SnCl · Me ₃ SnPy |
| d.3.1b | Me ₃ SnBr · Me ₃ SnPy |
| d.3.2a | Me ₂ SnCl ₂ · 2 Me ₃ SnPy |
| d.3.2b | Me ₂ SnBr ₂ · 2 Me ₃ SnPy |
| d.b.1 | 4-Brompyridinhydrochlorid |
| d.b.6 | <i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure |
| d.b.10 | Pyridin Hydrobromid |
| d.b.11 | Dimethylsulfoxid |
| d.b.12 | Pyridin |
| d.b.13 | 4-Methylpyridin |
| d.b.14 | Pyridin-N-oxid |
| d.b.15 | 4-Methylpyridin-N-oxid |
| d.b.20 | Zinn(II)-thiocyanat |
| d.b.21 | Trimethylzinn(IV)-chlorid |
| d.b.23 | Dimethylzinn(IV)-dichlorid |
| d.b.24 | Dimethylzinn(IV)-dibromid |

d.1.1 Me₃SnPyAbb. 243 Darstellung des Raman-Spektrums von 1.1.**d.1.2 Me₃SnPyNO**Abb. 244: Darstellung des Raman-Spektrums von 1.2.

d.2.2a [BrPyH][SnCl₃]Abb. 245: Darstellung des Raman-Spektrums von 2.2a.**d.3.1a Me₃SnCl · Me₃SnPy**Abb. 246: Darstellung des Raman-Spektrums von 3.1a.

d.3.1b $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$ Abb. 247: Darstellung des Raman-Spektrums von 3.1b.**d.3.2a** $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$ Abb. 248: Darstellung des Raman-Spektrums von 3.2a.

d.3.2b $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPy}$

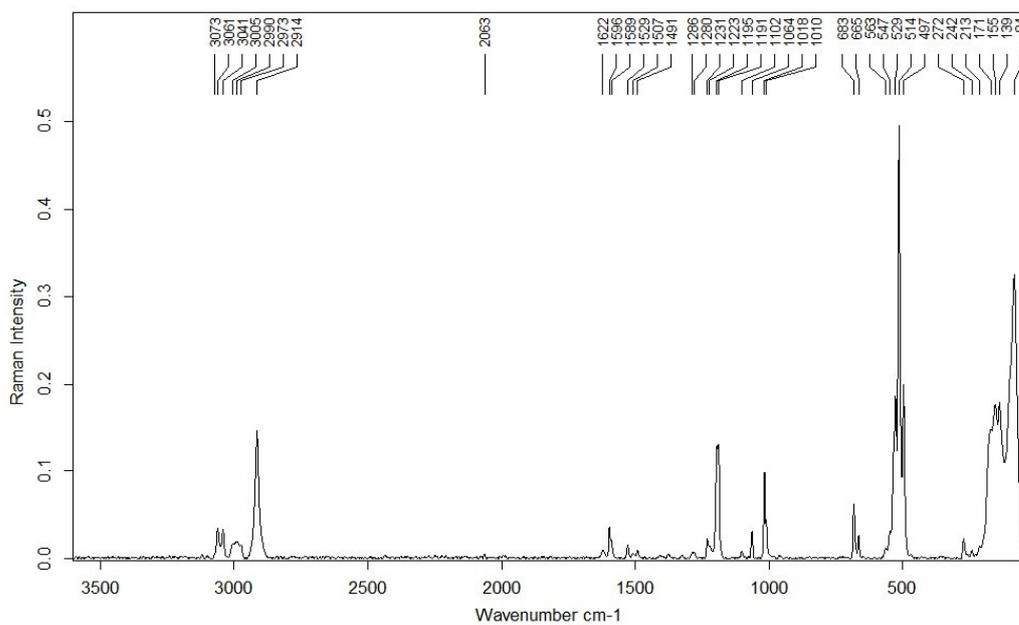


Abb. 249: Darstellung des Raman-Spektrums von 3.2b.

d.b.1 4-Brompyridinhydrochlorid

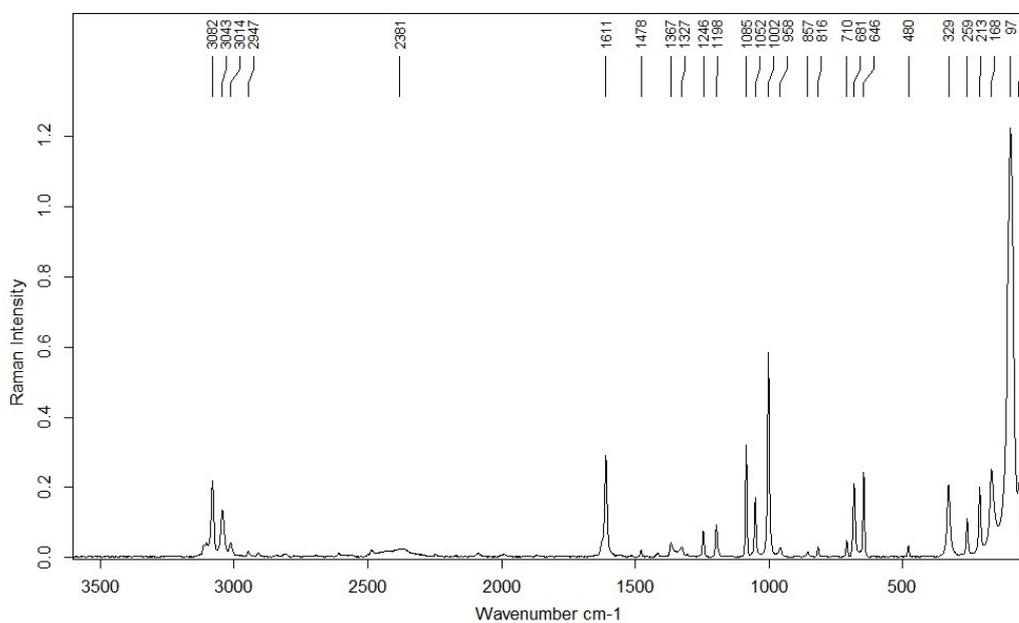


Abb. 250: Darstellung des Raman-Spektrums von 4-BrPy · HCl.

d.b.6 *meta*-Chlorperbenzoesäure

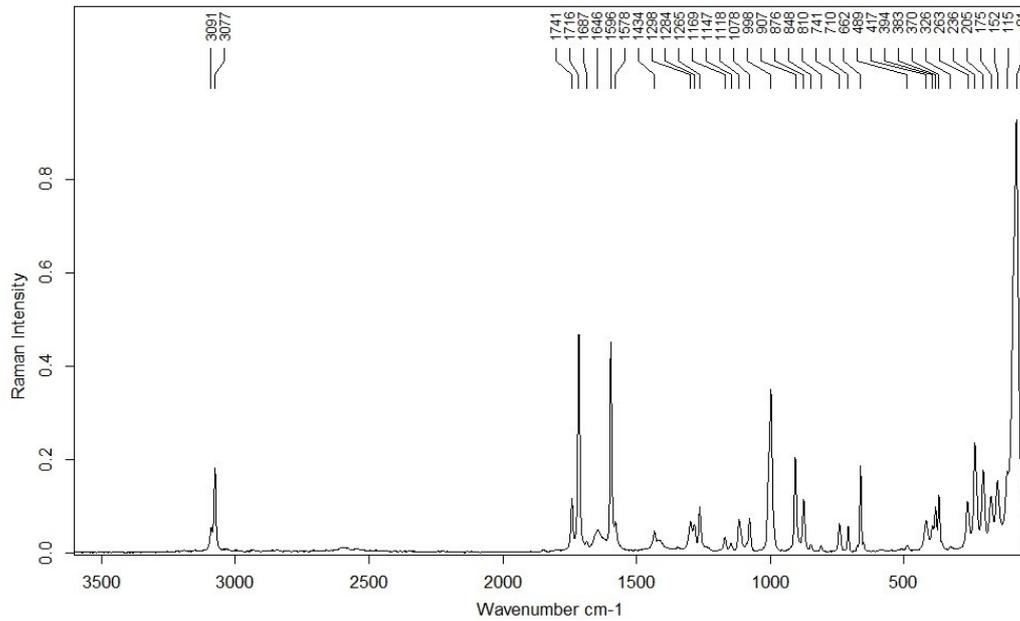


Abb. 251: Darstellung des Raman-Spektrums von *meta*-Chlorperbenzoesäure.

d.b.10 Pyridin Hydrobromid

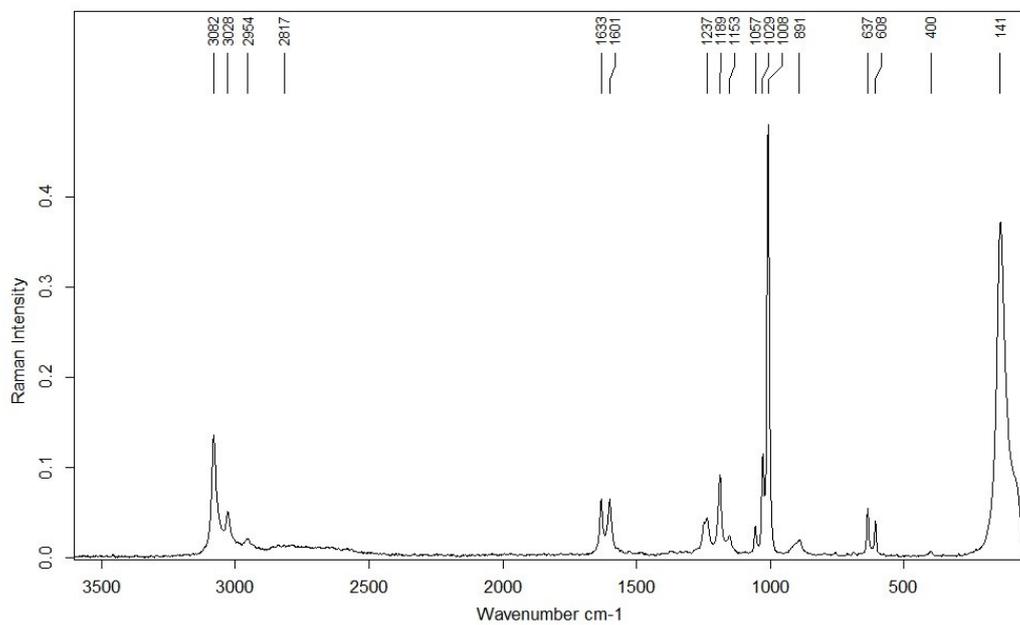


Abb. 252: Darstellung des Raman-Spektrums von Pyridin Hydrobromid.

d.b.11 Dimethylsulfoxid

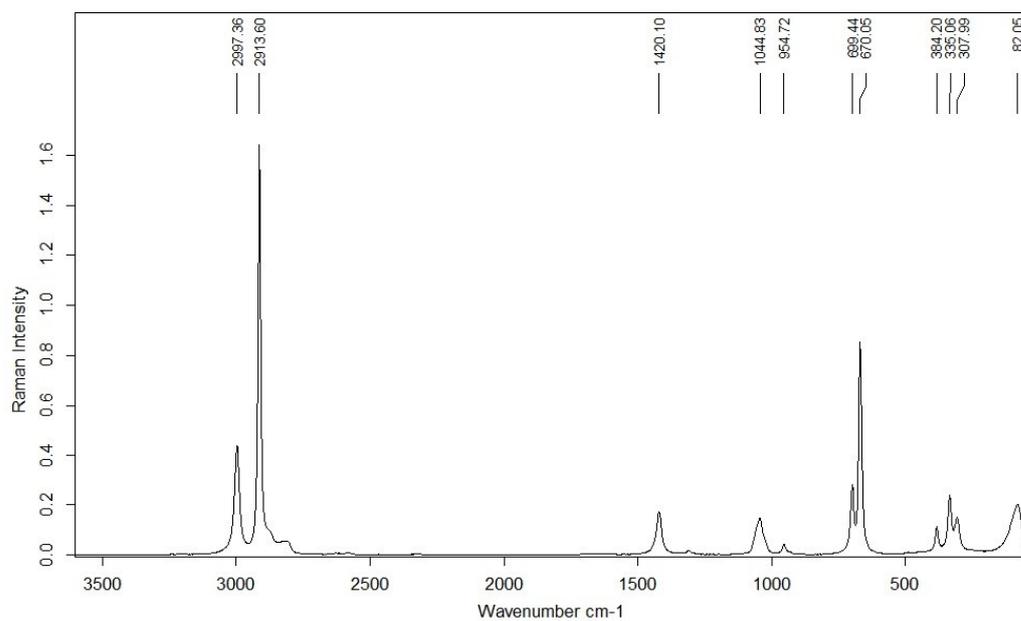


Abb. 253: Darstellung des Raman-Spektrums von Dimethylsulfoxid.

d.b.12 Pyridin

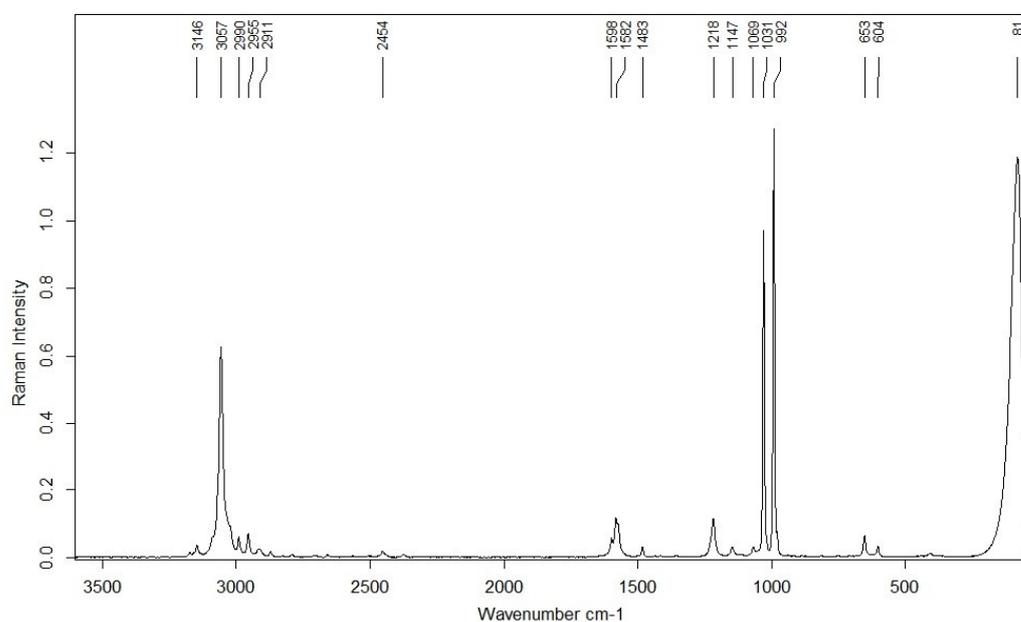


Abb. 254: Darstellung des Raman-Spektrums von Pyridin.

d.b.13 4-Methylpyridin

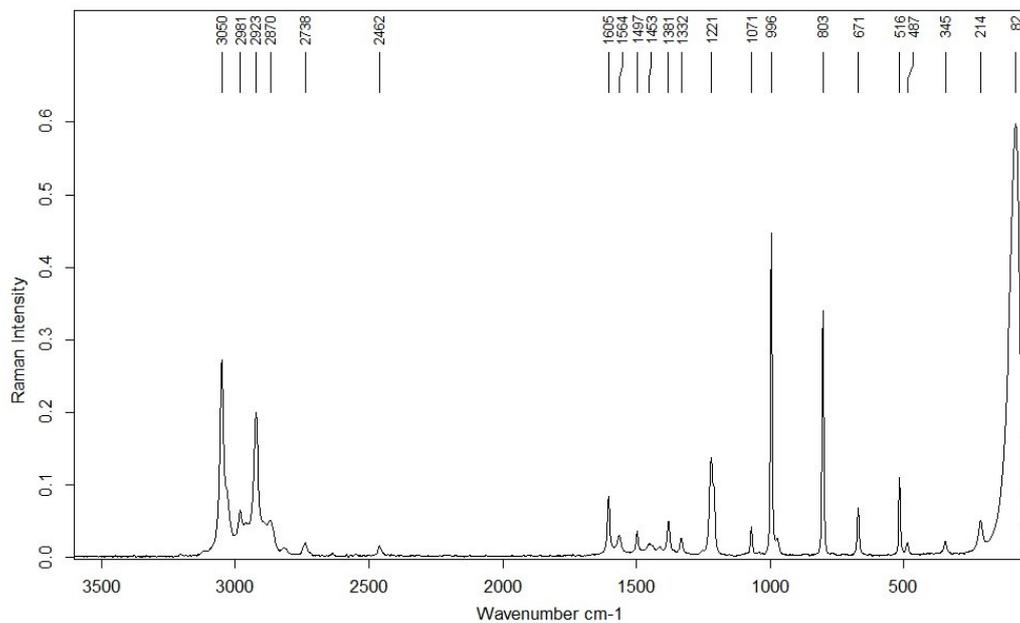


Abb. 255: Darstellung des Raman-Spektrums von 4-Methylpyridin.

d.b.14 Pyridin-N-oxid

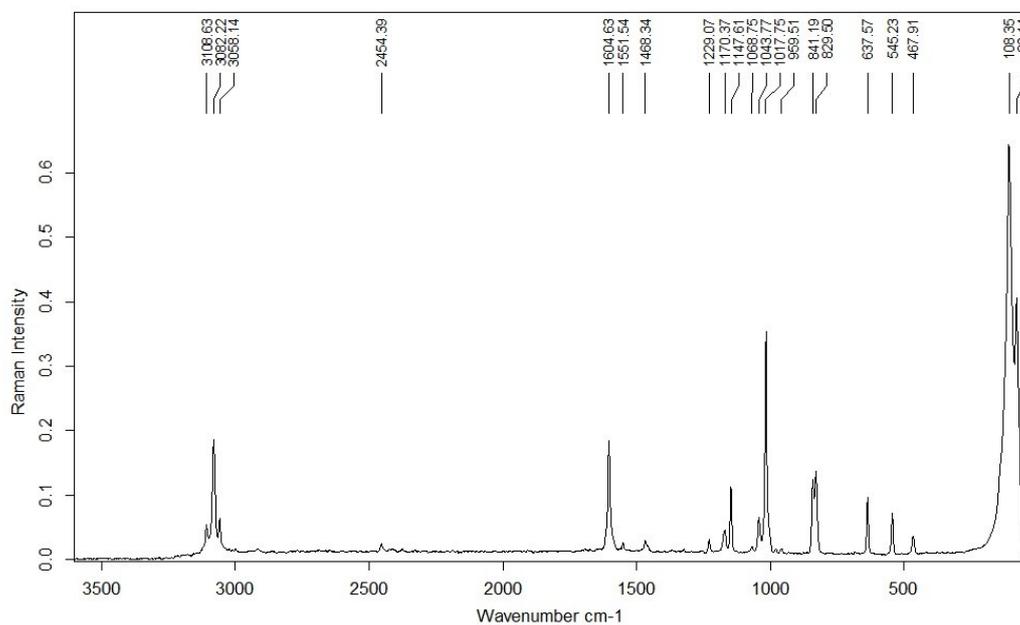


Abb. 256: Darstellung des Raman-Spektrums von Pyridin-N-oxid.

d.b.15 4-Methylpyridin-N-oxid

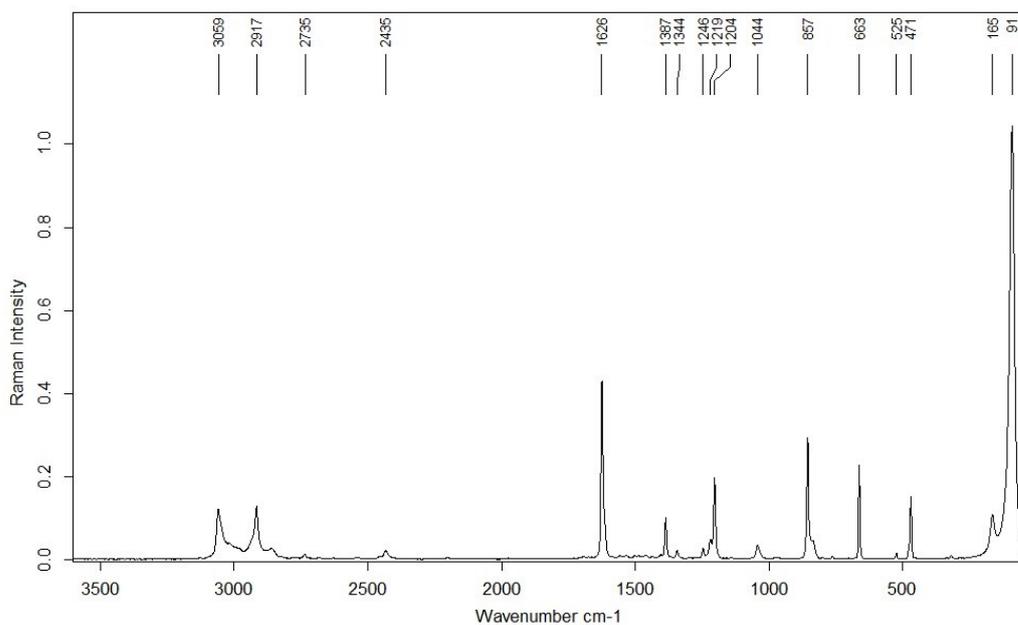


Abb. 257: Darstellung des Raman-Spektrums von 4-Methylpyridin-N-oxid.

d.b.20 Zinn(II)-thiocyanat

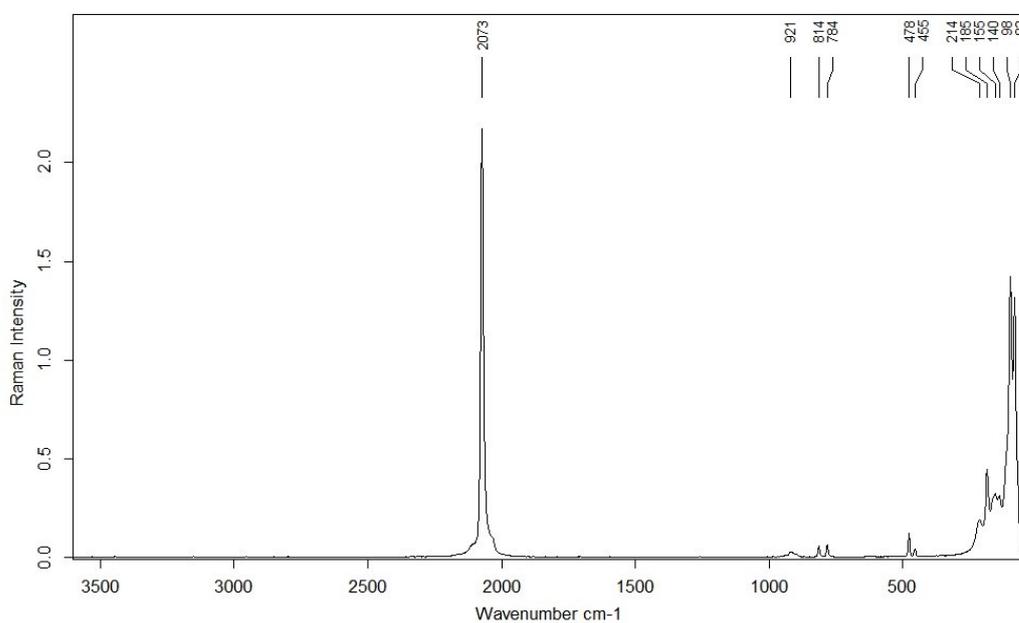


Abb. 258: Darstellung des Raman-Spektrums von Zinn(II)-thiocyanat.

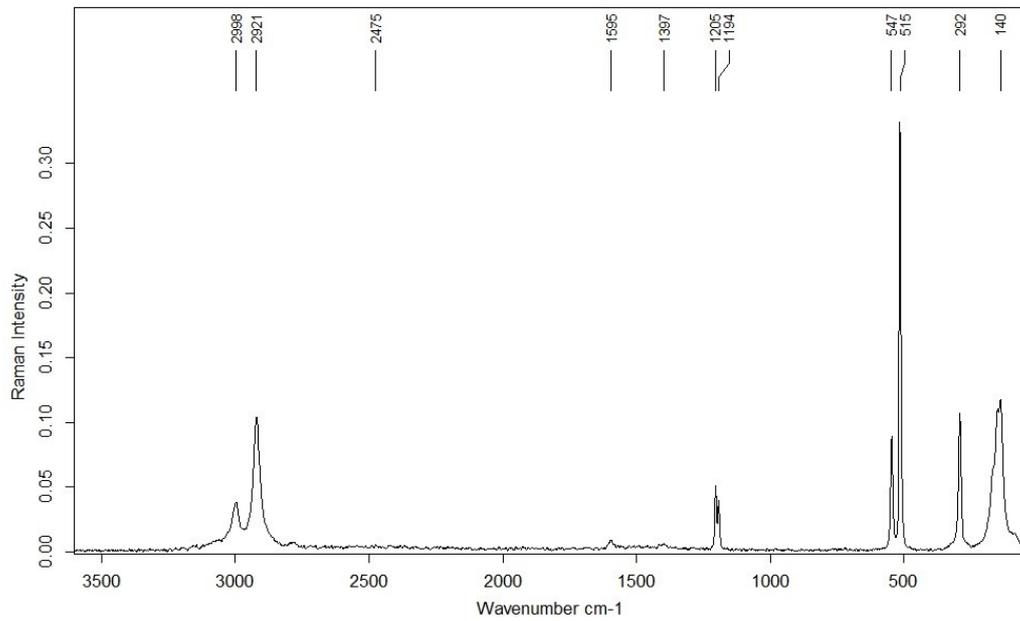
d.b.21 Trimethylzinn(IV)-chlorid

Abb. 259: Darstellung des Raman-Spektrums von Trimethylzinn(IV)-chlorid.

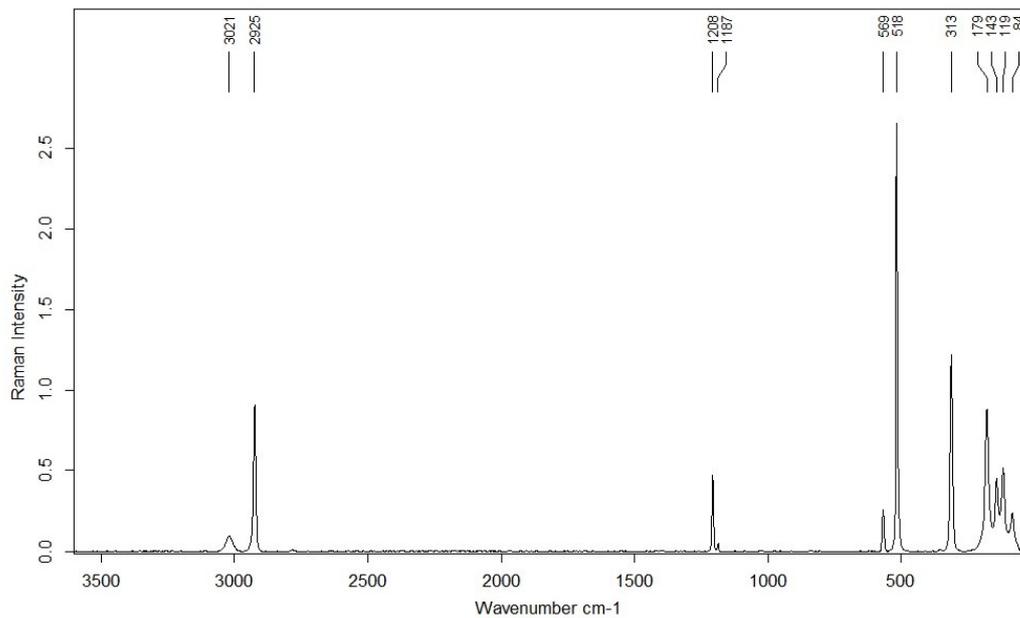
d.b.23 Dimethylzinn(IV)-dichlorid

Abb. 260: Darstellung des Raman-Spektrums von Dimethylzinn(IV)-dichlorid.

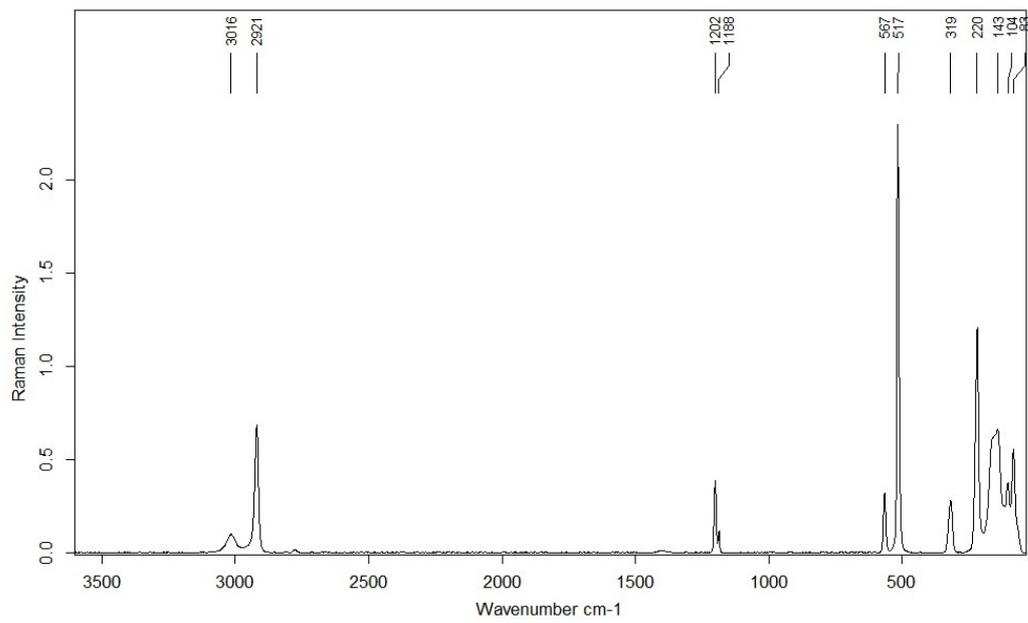
d.b.24 Dimethylzinn(IV)-dibromid

Abb. 261: Darstellung des Raman-Spektrums von Dimethylzinn(IV)-dibromid.

E. NMR-Spektren

Hier eine kurze Übersicht über die nachfolgenden NMR-Spektren (jeweils ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektrum):

| | |
|---------|---|
| e.1.1 | Me_3SnPy |
| e.1.2 | Me_3SnPyNO |
| e.2.2a | $[\text{BrPyH}][\text{SnCl}_3]$ |
| e.3.1a | $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$ |
| e.3.1b | $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$ |
| e.3.2a | $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$ |
| e.3.2b | $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$ |
| e.4.2as | $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO} \text{ \& } \text{CHCl}_3$ |
| e.b.1 | 4-Brompyridinhydrochlorid |
| e.b.6 | <i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure (nur ^{13}C -NMR-Spektrum) |
| e.b.12 | Pyridin |
| e.b.13 | 4-Methylpyridin |
| e.b.14 | Pyridin-N-oxid |
| e.b.15 | 4-Methylpyridin-N-oxid |
| e.b.16 | 4-Brompyridin-N-oxid |
| e.b.21 | Trimethylzinn(IV)-chlorid |
| e.b.23 | Dimethylzinn(IV)-dichlorid |
| e.b.24 | Dimethylzinn(IV)-dibromid |

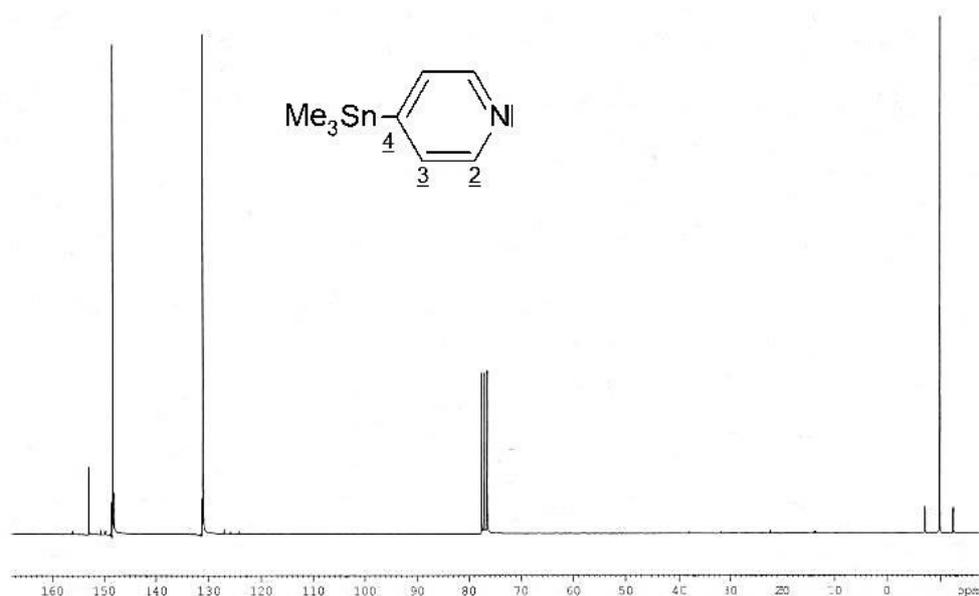
e.1.1 Me₃SnPy¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃

Abb. 262: Darstellung des ¹³C-NMR-Spektrums von 1.1 (C_{Me} -9.777 ppm, ¹J(¹³C-¹¹⁷Sn) = 343.25 Hz, ¹J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 359.10 Hz, γ = 1.046, C₄ 153.010 ppm, ¹J(¹³C-¹¹⁷Sn) = 384.96 Hz, ¹J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 402.88 Hz, γ = 1.047, C₃ 131.160 ppm, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 27.24 Hz, C₂ 148.450 ppm, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 33.97 Hz).

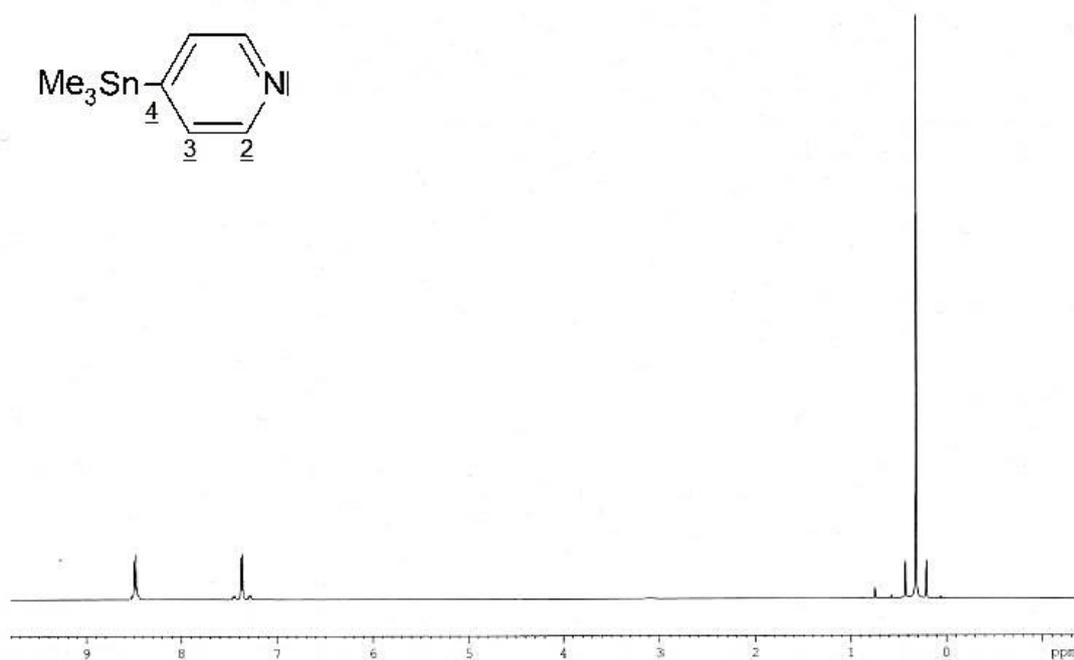
¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃

Abb. 263: Darstellung des ¹H-NMR-Spektrums von 1.1 (H_{Me} 0.323 ppm, ¹J(¹H-¹³C) = 129.57 Hz, ²J(¹H-¹¹⁷Sn) = 53.78 Hz, ²J(¹H-¹¹⁹Sn) = 55.78 Hz, γ = 1.047, H₃ 7.374 ppm, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 38.90 Hz, H₂ 8.488 ppm, ⁴J(¹H-^{117/119}Sn) = 14.01 Hz).

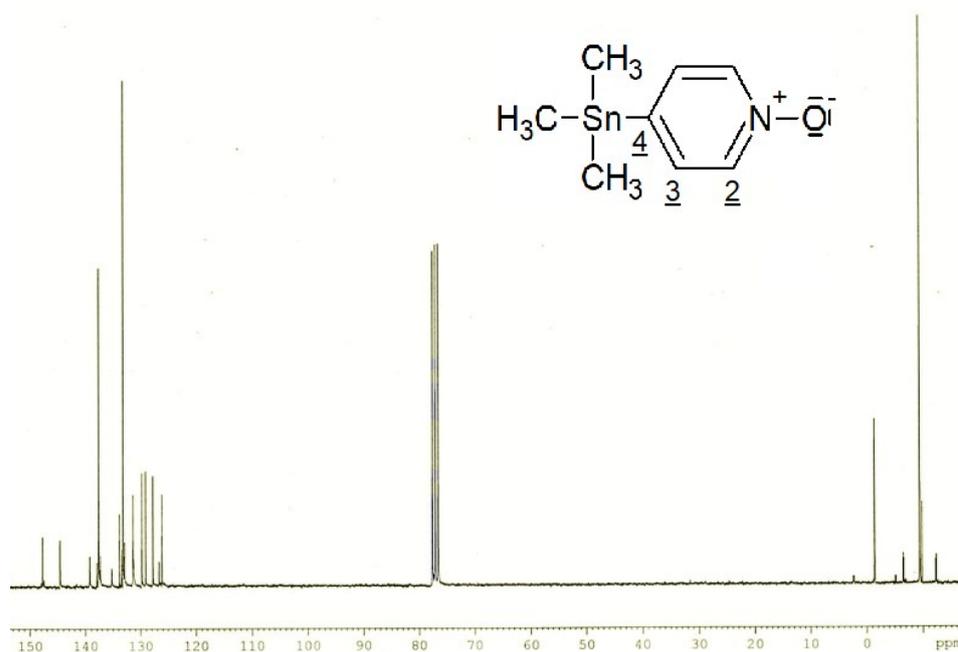
e.1.2 Me₃SnPyNO¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃

Abb. 264: Darstellung des ¹³C-NMR-Spektrums von 1.2 (C_{Me} -9.390 ppm, ¹J(¹³C-¹¹⁷Sn) = 350.11 Hz, ¹J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 366.40 Hz, γ = 1.047, Verunreinigung, ein weiterer C_{Me}-Peak vermutlich Komplex 4.1a C_{Me} -1.360 ppm, ¹J(¹³C-¹¹⁷Sn) = 463.08 Hz, ¹J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 484.66 Hz, γ = 1.047, die Peaks im Bereich der aromatischen Kohlenstoffatome sind aufgrund der Verunreinigung nicht weiter ausgewertet).

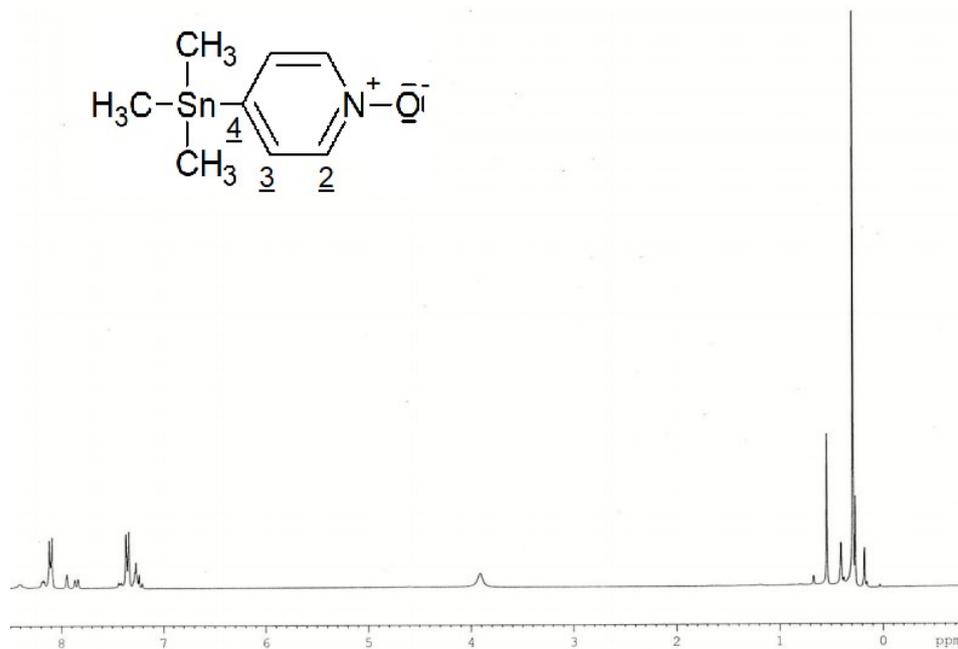
¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃

Abb. 265: Darstellung des ¹H-NMR-Spektrums von 1.2 (H_{Me} 0.351 ppm, ²J(¹H-¹¹⁷Sn) = 54.53 Hz, ²J(¹H-¹¹⁹Sn) = 56.53 Hz, γ = 1.037, weitere Peaks aufgrund der Verunreinigung nicht ausgewertet).

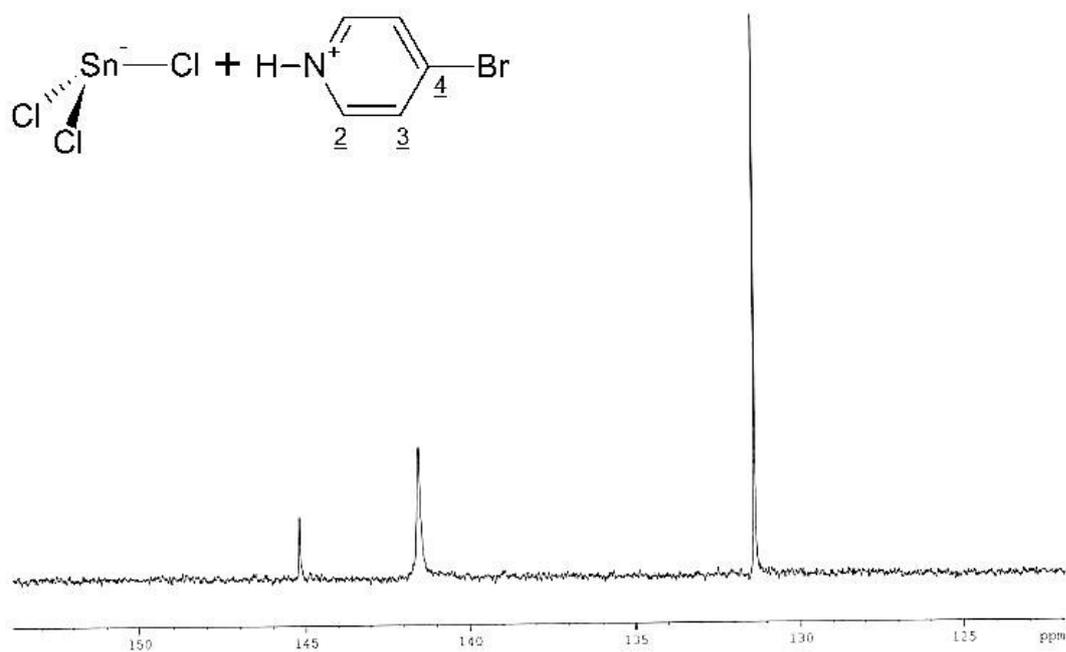
e.2.2a [BrPyH][SnCl₃]**¹³C-NMR-Spektrum in D₂O**

Abb. 266: Darstellung des ¹³C-NMR-Spektrums von 2.2a (C₄ 145.194 ppm, C₃ 131.394 ppm, C₂ 141.548 ppm).

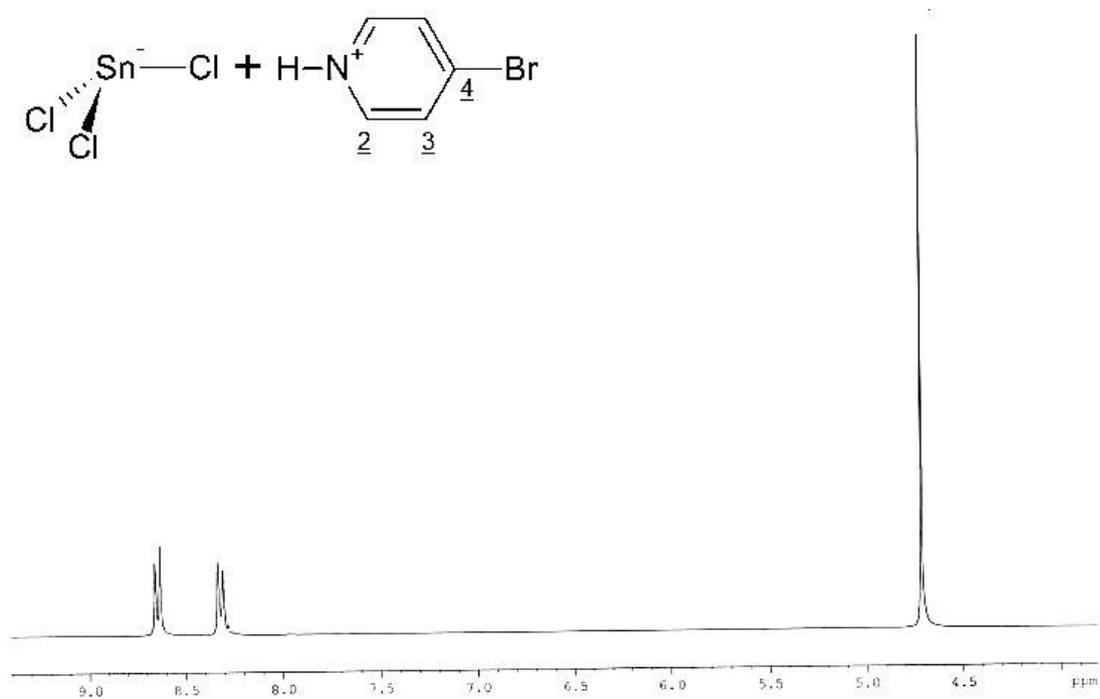
¹H-NMR-Spektrum in D₂O

Abb. 267: Darstellung des ¹H-NMR-Spektrums von 2.2a (H_N 4.719 ppm, H₃ 8.323 ppm, ³J(¹H-¹H) = 6.75 Hz, H₂ 8.647 ppm, ³J(¹H-¹H) = 6.75 Hz).

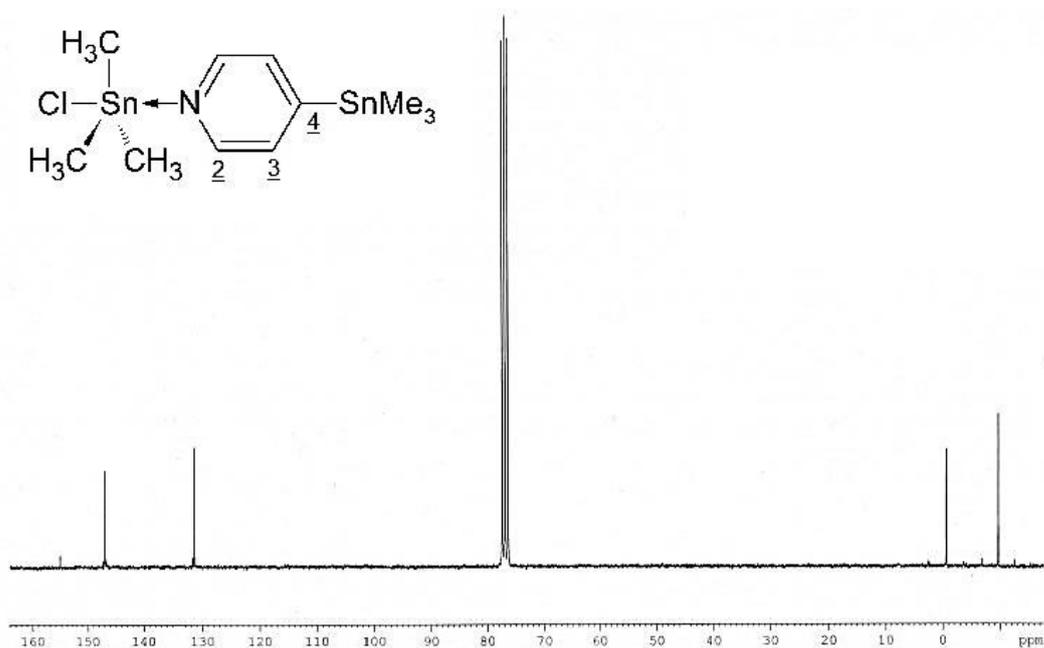
e.3.1a $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$ ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 

Abb. 268: Darstellung des ^{13}C -NMR-Spektrums von 3.1a (C_{Me} (Me_3SnPy) -9.677 ppm, $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 344.83$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 360.87$ Hz, $\gamma = 1.047$, C_{Me} (Me_3SnCl) -0.557 ppm, $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 375.40$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 392.76$ Hz, $\gamma = 1.046$, C_4 155.291 ppm, C_3 131.590 ppm, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 27.43$ Hz, C_2 147.102 ppm, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 33.53$ Hz).

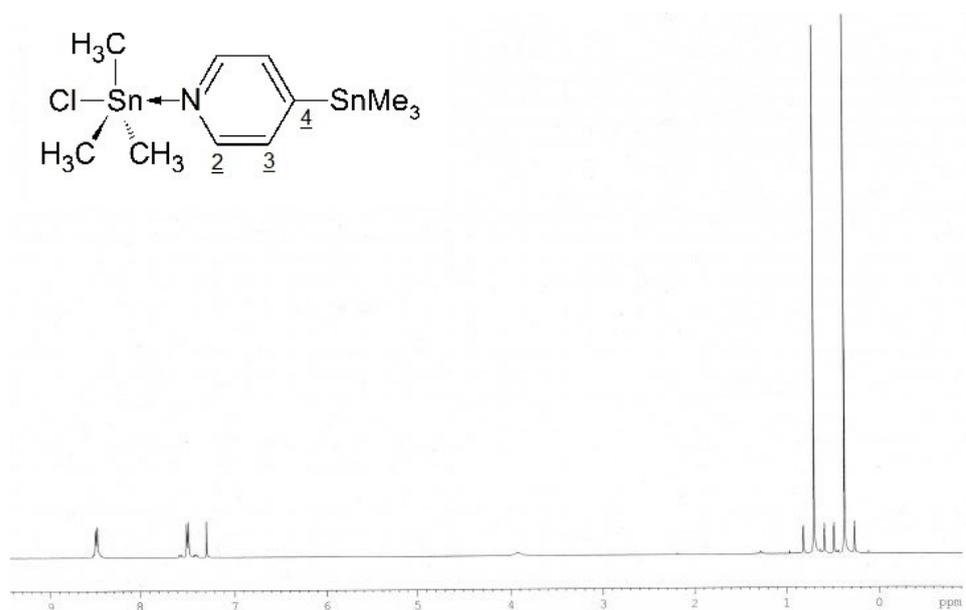
 ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 

Abb. 269: Darstellung des ^1H -NMR-Spektrums von 3.1a (H_{Me} (Me_3SnPy) 0.380 ppm, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) 129.57$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 54.03$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 56.28$ Hz, $\gamma = 1.042$, H_{Me} (Me_3SnCl) 0.710 ppm, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) 131.82$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 56.53$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 59.03$ Hz, $\gamma = 1.044$, H_3 7.491 ppm, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 40.15$ Hz, H_2 8.501 ppm).

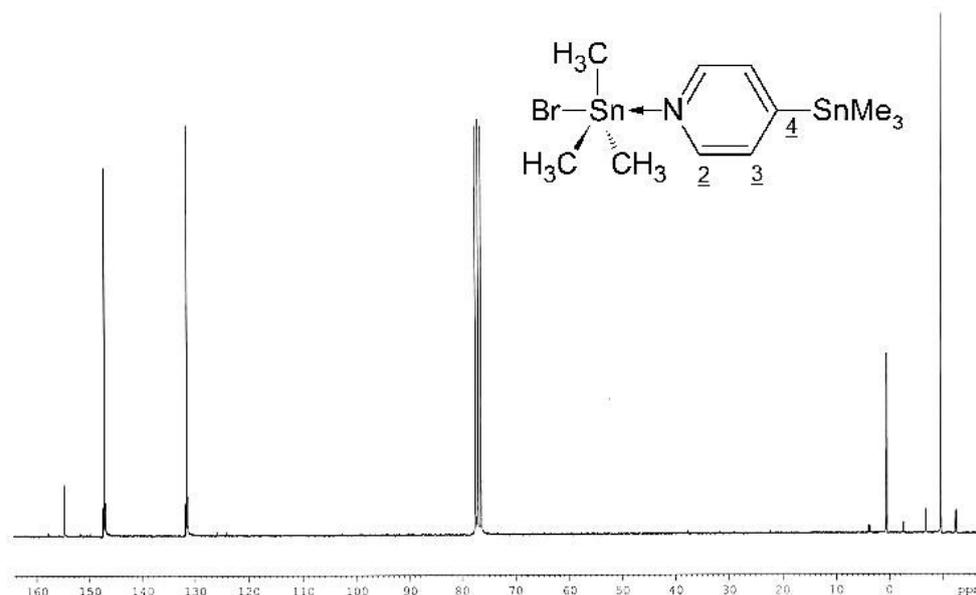
e.3.1b $\text{Me}_3\text{SnBr} \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$ ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 

Abb. 270: Darstellung des ^{13}C -NMR-Spektrums von **3.1b** ($\text{C}_{\text{Me}}(\text{Me}_3\text{SnPy})$ -9.678 ppm, $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 344.83$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 360.80$ Hz, $\gamma = 1.046$, $\text{C}_{\text{Me}}(\text{Me}_3\text{SnBr})$ 0.602 ppm, $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 396.34$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 414.71$ Hz, $\gamma = 1.046$, C_4 154.851 ppm, $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 372.06$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 389.11$ Hz, C_3 131.638 ppm, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 27.30$ Hz, C_2 147.386 ppm, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 33.72$ Hz).

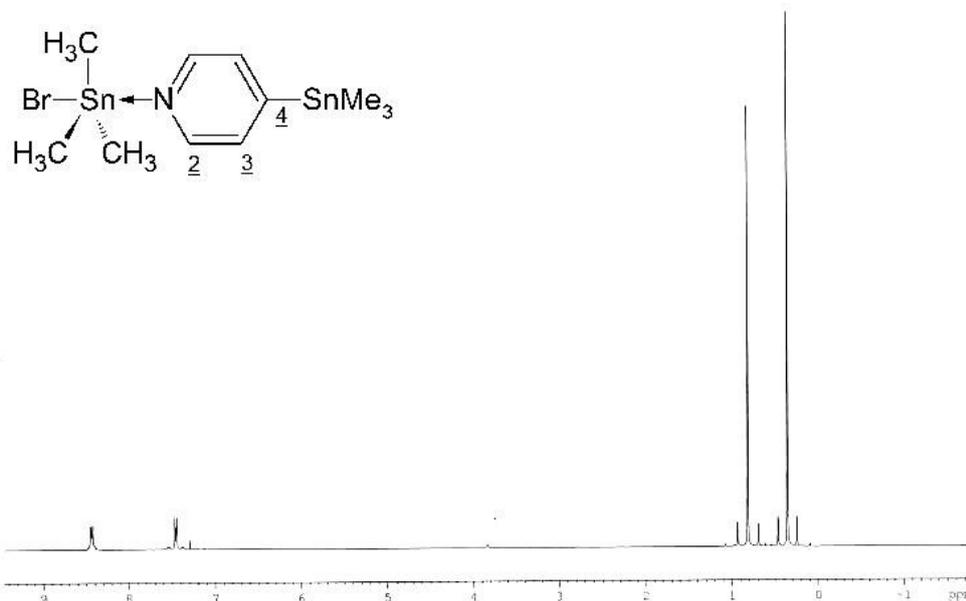
 ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 

Abb. 271: Darstellung des ^1H -NMR-Spektrums von **3.1b** ($\text{H}_{\text{Me}}(\text{Me}_3\text{SnPy})$ 0.362 ppm, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ 129.82 Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 54.03$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 56.28$ Hz, $\gamma = 1.042$, $\text{H}_{\text{Me}}(\text{Me}_3\text{SnBr})$ 0.820 ppm, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ 131.82 Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 58.28$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 60.78$ Hz, $\gamma = 1.043$, H_3 7.491 ppm, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 40.27$ Hz, H_2 8.442 ppm, $^1J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.50$ Hz).

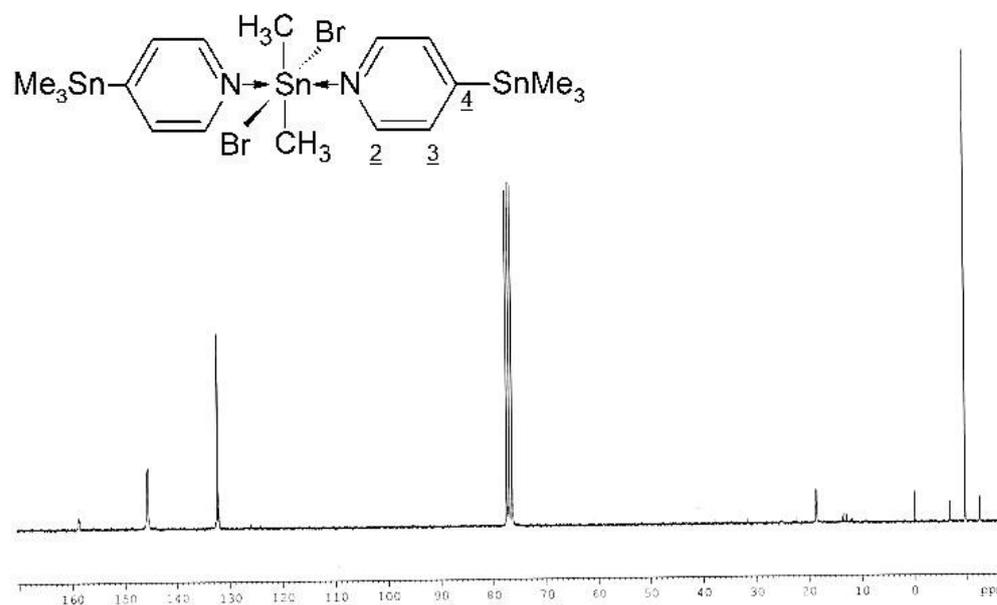
e.3.2a $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$ ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 

Abb. 272: Darstellung des ^{13}C -NMR-Spektrums von 3.2a (C_{Me} (Me_3SnPy) -9.545 ppm, $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 347.15$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 363.38$ Hz, $\gamma = 1.047$, C_{Me} (Me_2SnCl_2) 18.713 ppm, C_4 158.787 ppm, C_3 132.315 ppm, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 27.61$ Hz, C_2 145.532 ppm).

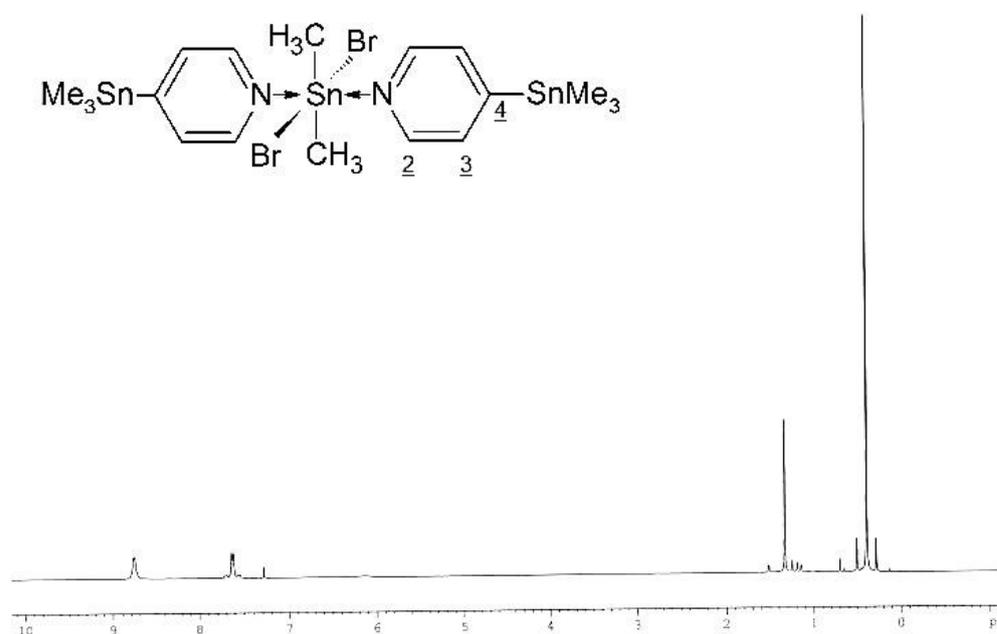
 ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 

Abb. 273: Darstellung des ^1H -NMR-Spektrums von 3.2a (H_{Me} (Me_3SnPy) 0.398 ppm, $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 54.53$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 56.53$ Hz, $\gamma = 1.037$, H_{Me} (Me_2SnCl_2) 1.336 ppm, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 129.82$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 90.30$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 94.30$ Hz, $\gamma = 1.044$, H_2 8.767 ppm, H_3 7.633 ppm, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 38.02$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4.75$ Hz).

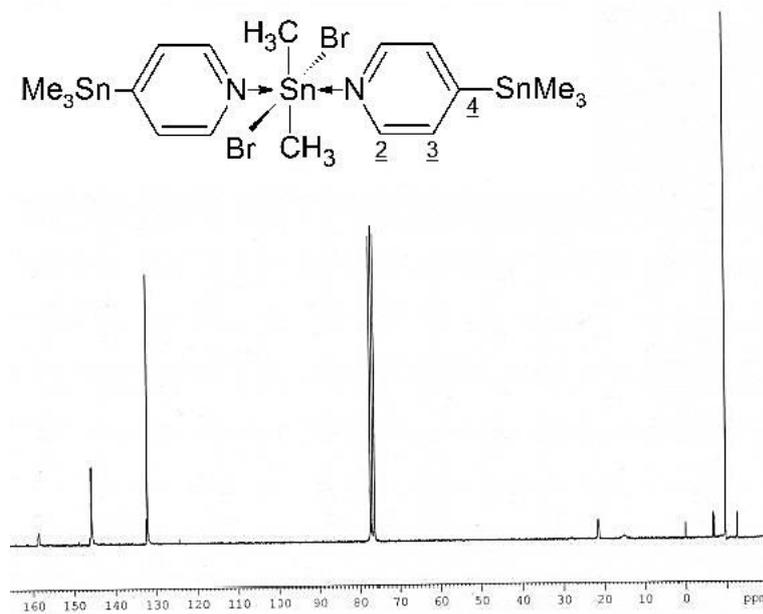
e.3.2b $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot \text{Me}_3\text{SnPy}$ ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 

Abb. 274: Darstellung des ^{13}C -NMR-Spektrums von **3.2b** (C_{Me} (Me_3SnPy) -9.544 ppm, $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 347.09$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 363.32$ Hz, $\gamma = 1.047$, C_{Me} (Me_2SnBr_2) 21.639 ppm, $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 818.47$ Hz, C_4 158.608 ppm, C_3 132.273 ppm, C_2 145.794 ppm).

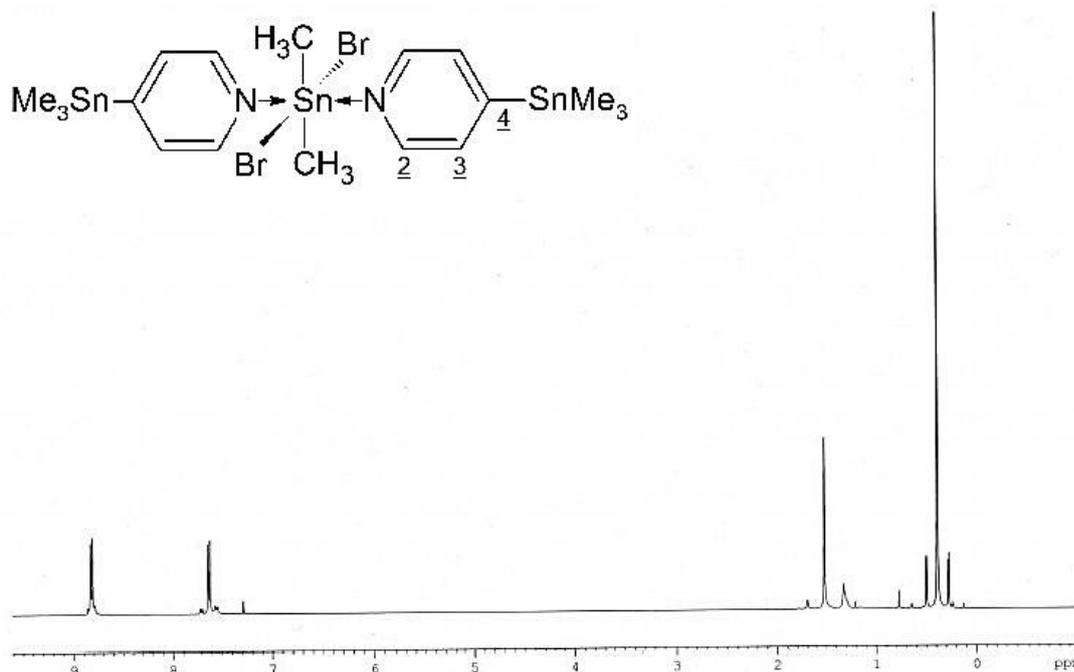
 ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 

Abb. 275: Darstellung des ^1H -NMR-Spektrums von **3.2b** (H_{Me} (Me_3SnPy) 0.394 ppm, $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 54.53$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 56.53$ Hz, $\gamma = 1.037$, H_{Me} (Me_2SnBr_2) 1.519 ppm, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 129.82$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 91.55$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 95.55$ Hz, $\gamma = 1.044$, H_2 8.824 ppm, H_3 7.632 ppm, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 95.55$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.75$ Hz).

e.4.2as $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{Me}_3\text{SnPyNO} \text{ \& } \text{CHCl}_3$

^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3

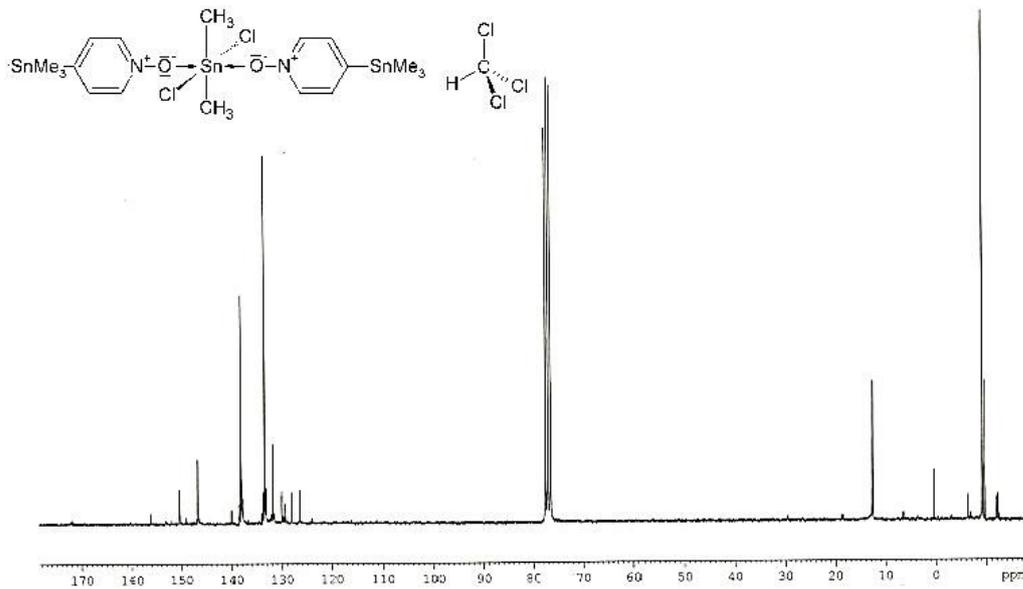


Abb. 276: Darstellung des ^{13}C -NMR-Spektrums von 4.2as (C_{Me} (Me_2SnCl_2) 12.686 ppm, $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 746.52 \text{ Hz}$, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 781.24 \text{ Hz}$, $\gamma = 1.047$, zwei weitere C_{Me} Peaks: Einer gehört höchstwahrscheinlich zum Komplex, der andere wahrscheinlich zur Ausgangsverbindung 1.2, $\text{C}_{\text{Me}1}$ -9.170 ppm, $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 351.75 \text{ Hz}$, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 368.16 \text{ Hz}$, $\gamma = 1.047$, $\text{C}_{\text{Me}2}$ -9.642 ppm, $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 345.52 \text{ Hz}$, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 361.81 \text{ Hz}$, $\gamma = 1.047$, die Peaks im Bereich der aromatischen Kohlenstoffatome sind aufgrund der Verunreinigung nicht weiter ausgewertet).

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3

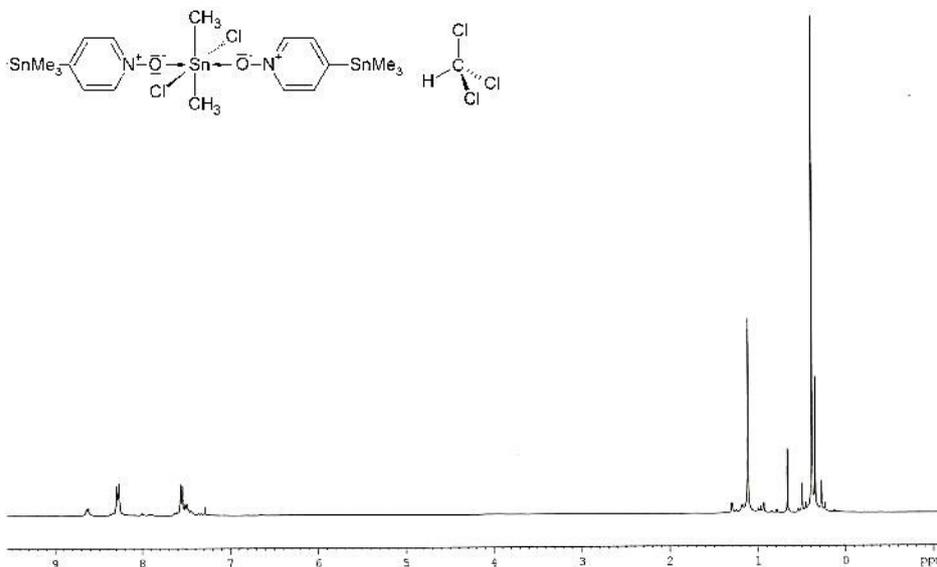


Abb. 277: Darstellung des ^1H -NMR-Spektrums von 4.2as (Das ^1H -Spektrum ist aufgrund der Verunreinigung nicht ausgewertet).

e.b.1 4-Brompyridinhydrochlorid

^{13}C -NMR-Spektrum in D_2O

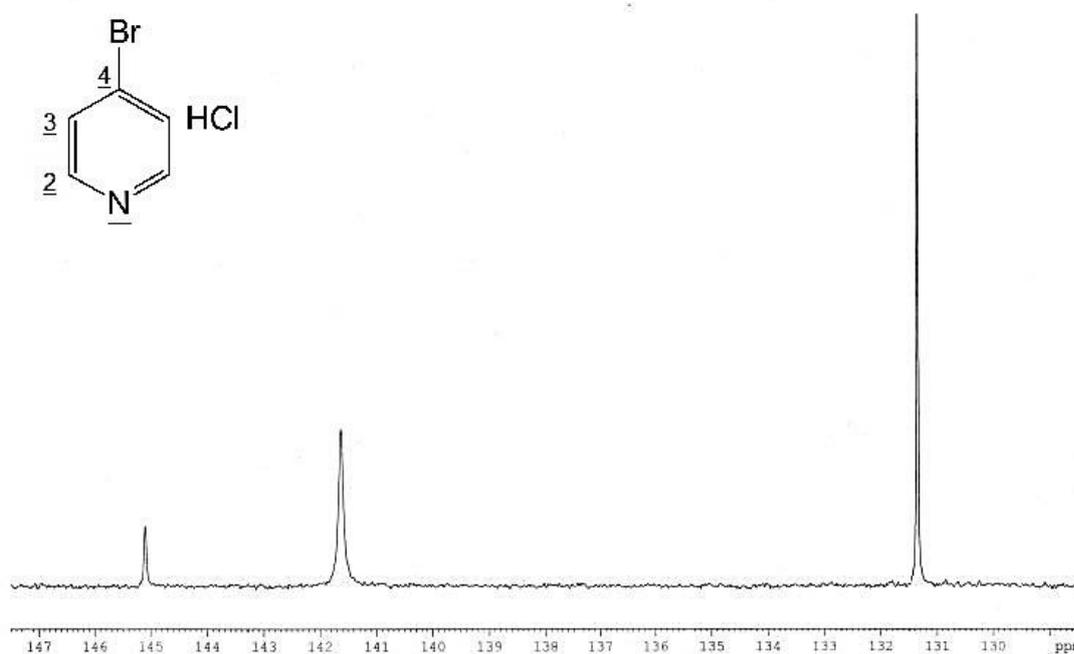


Abb. 278: Darstellung des ^{13}C -NMR-Spektrums von 4-Brompyridinhydrochlorid (C_2 141.636 ppm, C_3 131.364 ppm, C_4 145.107 ppm).

^1H -NMR-Spektrum in D_2O

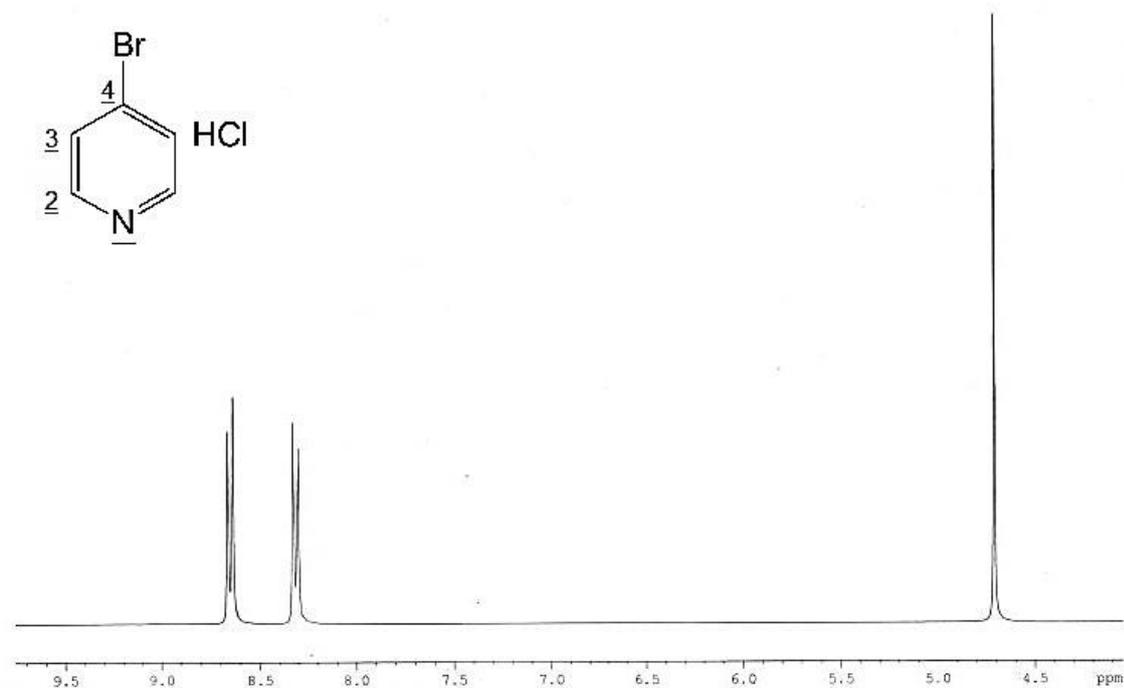


Abb. 279: Darstellung des ^1H -NMR-Spektrums von 4-Brompyridinhydrochlorid (H_2 8.653 ppm, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.75$ Hz, H_3 8.318 ppm, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.00$ Hz, HCl 4.71).

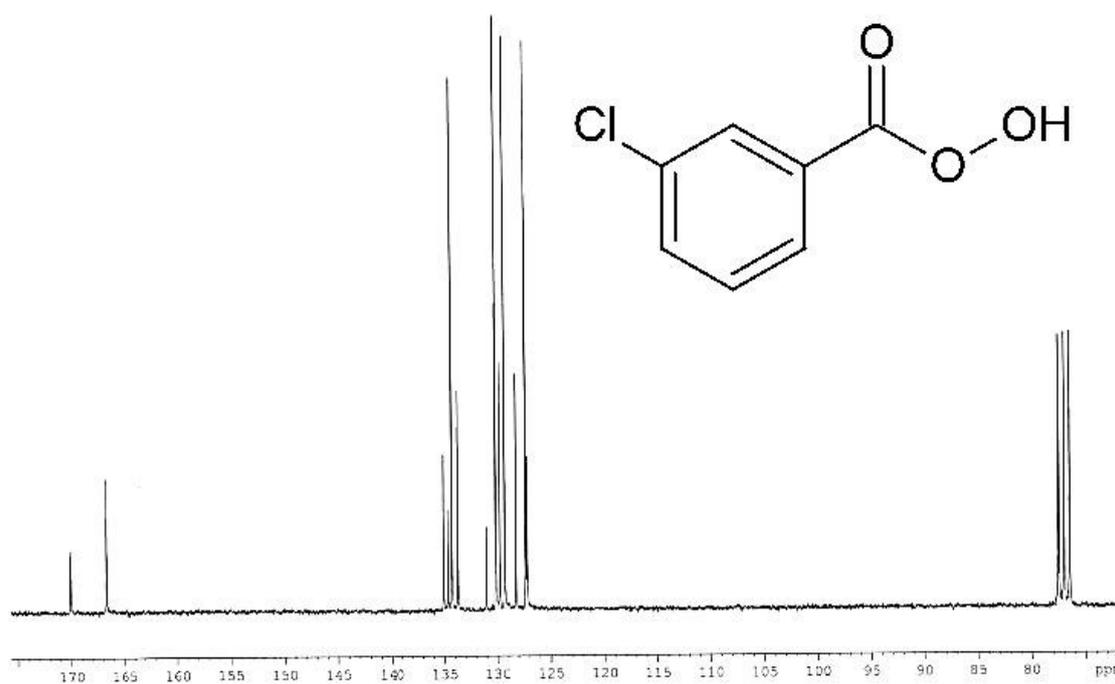
e.b.6 *meta*-Chlorperbenzoesäure¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃

Abb. 280: Darstellung des ¹³C-NMR-Spektrums der *meta*-Chlorperbenzoesäure (C₁ (*meta*-Chlorperbenzoesäure) 166.745 ppm, C₁ (*meta*-Chlorbenzoesäure) 170.101 ppm, die restlichen Peaks sind aufgrund der Verunreinigung nicht ausgewertet.).

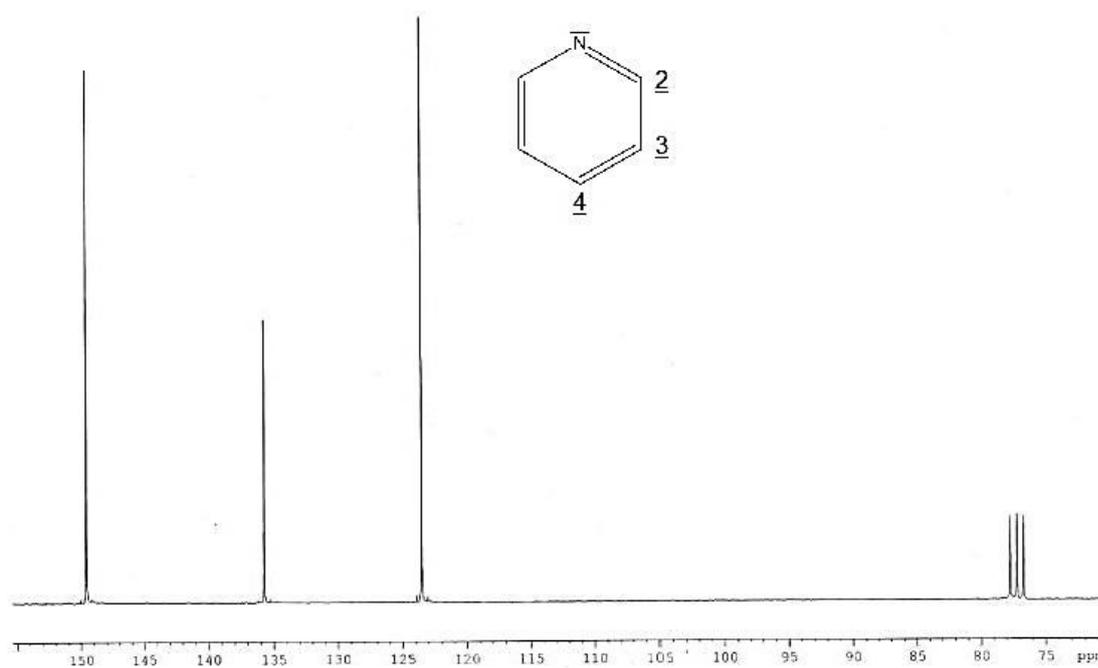
e.b.12 Pyridin **^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3** 

Abb. 281: Darstellung des ^{13}C -NMR-Spektrums von Pyridin (C_2 149.643 ppm, C_3 123.566 ppm, C_4 135.771 ppm).

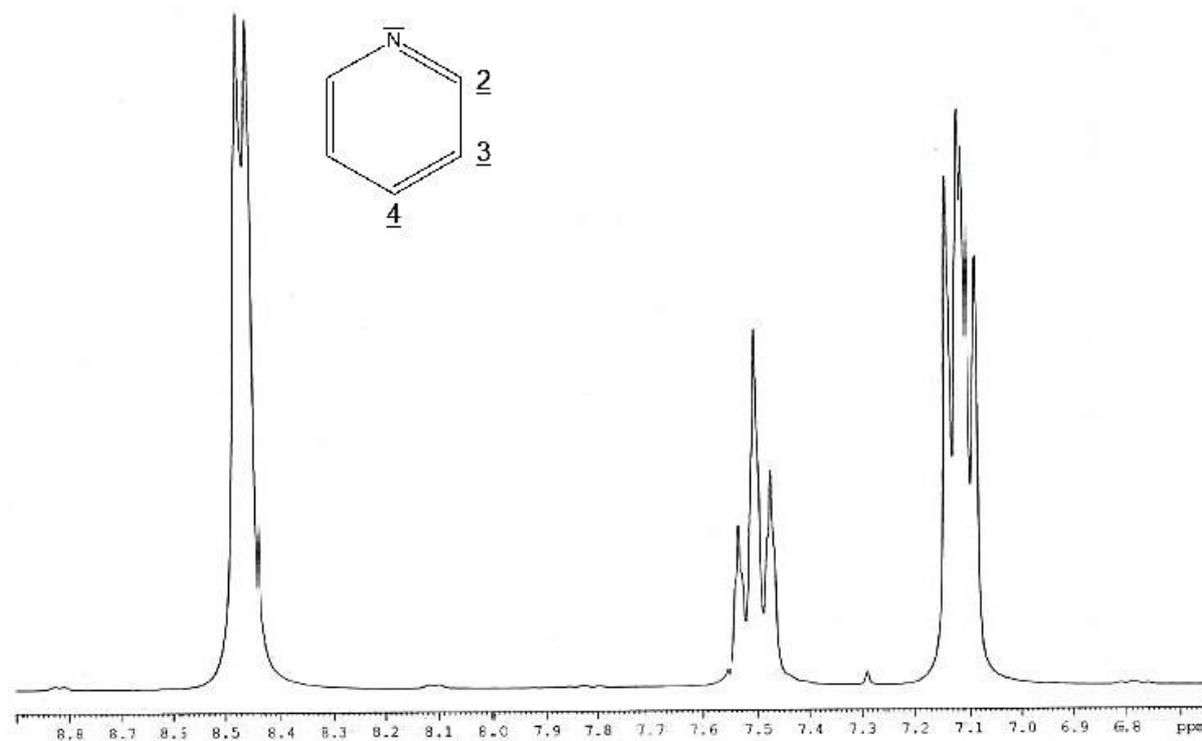
 ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 

Abb. 282: Darstellung des ^1H -NMR-Spektrums von Pyridin (H_2 8.468 ppm, $^3J(\text{H}-\text{H}) = 4.25$ Hz, H_3 7.116 ppm, H_4 7.506 ppm, $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7.63$ Hz).

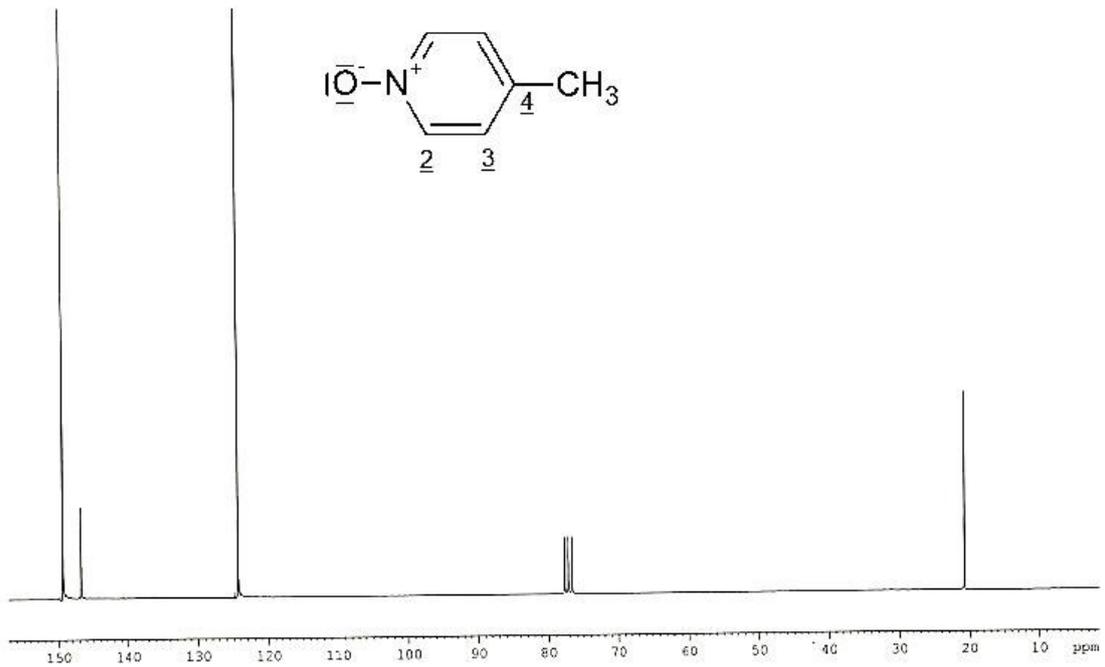
e.b.13 4-Methylpyridin **^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3** 

Abb. 283: Darstellung des ^{13}C -NMR-Spektrums von 4-Methylpyridin (C_{Me} 20.764 ppm, C_2 149.429 ppm, C_3 124.457 ppm, C_4 147.216 ppm).

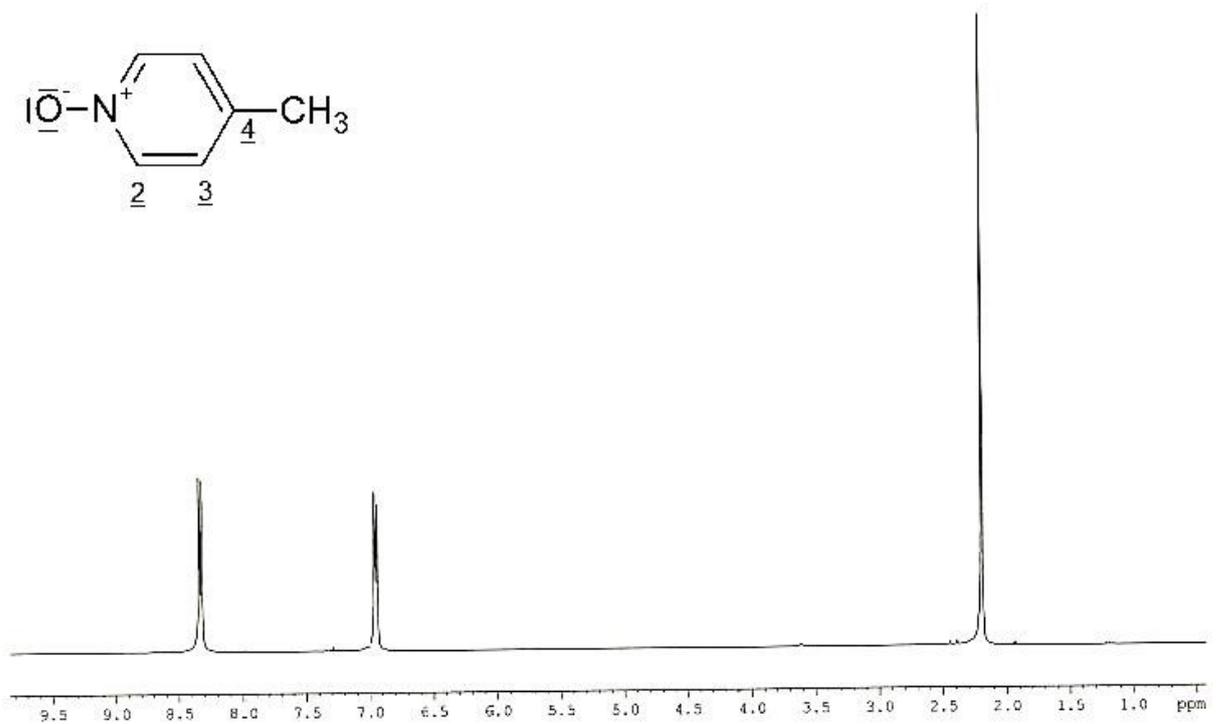
 ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 

Abb. 284: Darstellung des ^1H -NMR-Spektrums von 4-Methylpyridin (H_{Me} 2.197 ppm, H_2 8.334 ppm, H_3 6.952 ppm).

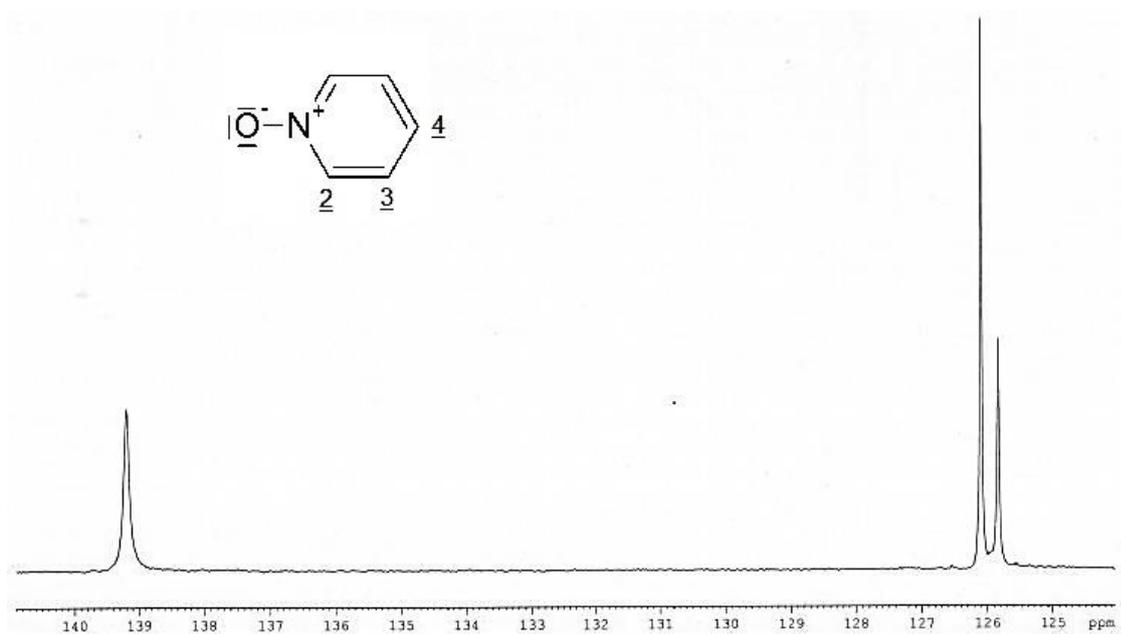
e.b.14 Pyridin-N-oxid **^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3** 

Abb. 285: Darstellung des ^{13}C -NMR-Spektrums von Pyridin-N-oxid (C_2 139.208 ppm, C_3 126.105 ppm, C_4 125.846 ppm).

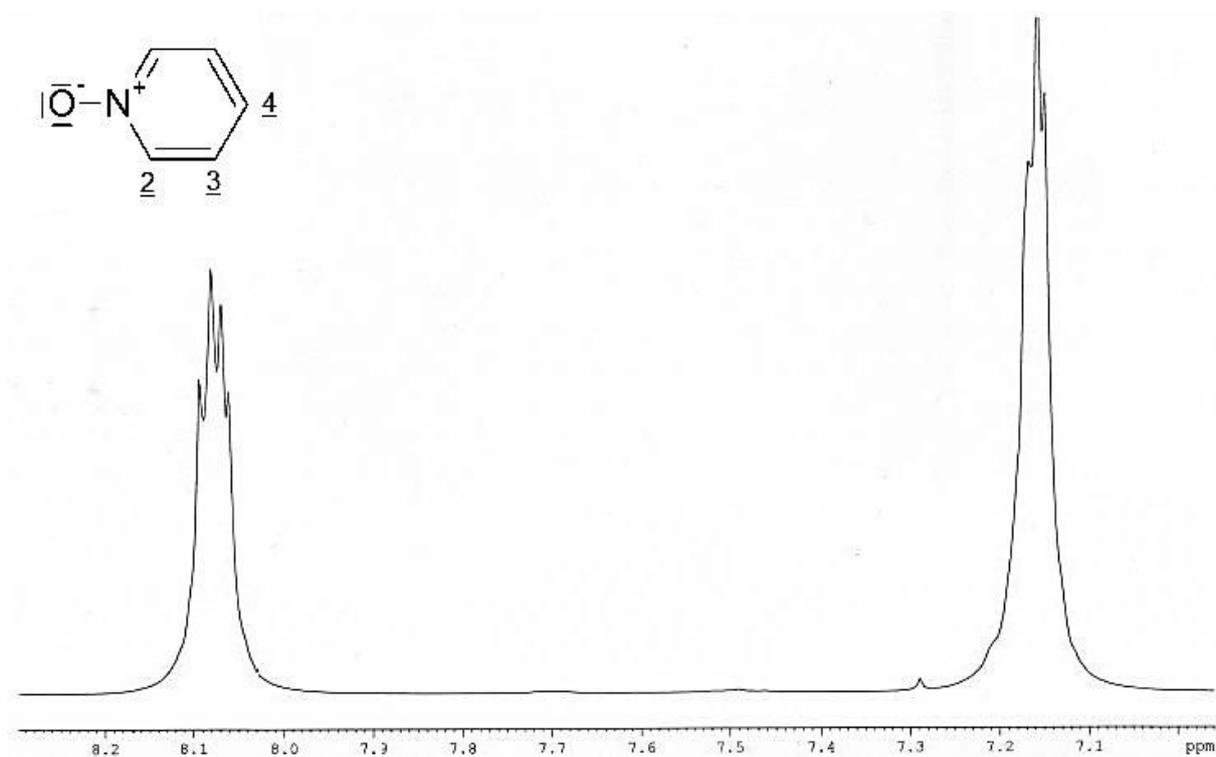
 ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 

Abb. 286: Darstellung des ^1H -NMR-Spektrums von Pyridin-N-oxid (H_2 8.076 ppm, H_3/H_4 7.158 ppm).

e.b.15 4-Methylpyridin-N-oxid

^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3

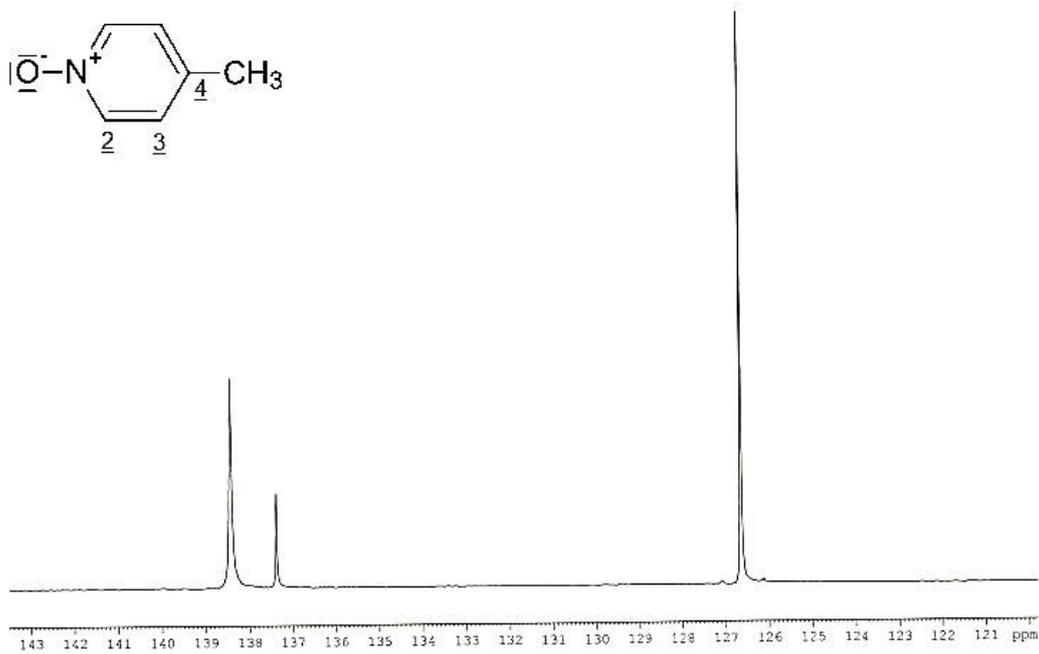


Abb. 287: Darstellung des ^{13}C -NMR-Spektrums von 4-Methylpyridin-N-oxid (C_{Me} 20.078 ppm, C_2 138.444 ppm, C_3 126.655 ppm, C_4 137.394 ppm).

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3

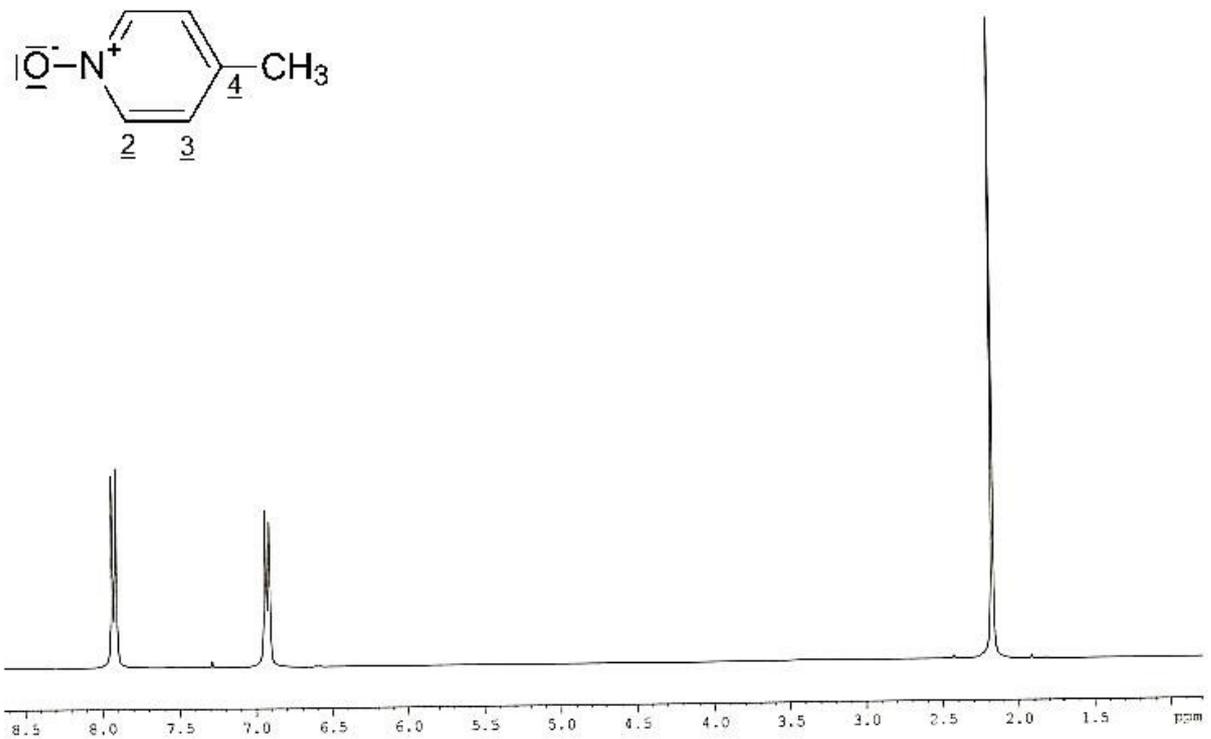


Abb. 288: Darstellung des ^1H -NMR-Spektrums von 4-Methylpyridin-N-oxid (H_{Me} 2.176 ppm, H_2 oder H_3 6.930 ppm, H_2 oder H_3 7.928 ppm).

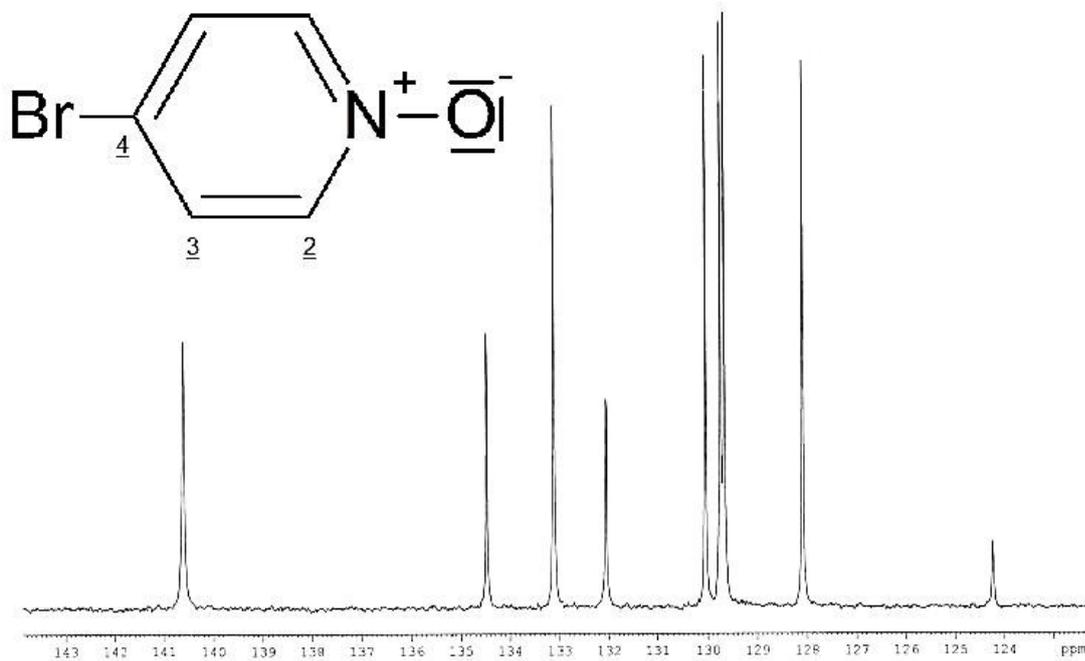
e.b.16 4-Brompyridin-N-oxid¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃

Abb. 289: Darstellung des ¹³C-NMR-Spektrums von 4-Brompyridin-N-oxid (C₄ 140.626 ppm, C₃ 124.250 ppm, C₂ 132.069 ppm, es gibt 7 weitere Peaks, die sehr wahrscheinlich von der *meta*-Chlorbenzoesäure stammen. Diese ist zum einen schon als Verunreinigung in der *meta*-Chlorperbenzoesäure zu finden (s. Kap. b.6) und zum anderen auch Nebenprodukt der Oxidation).

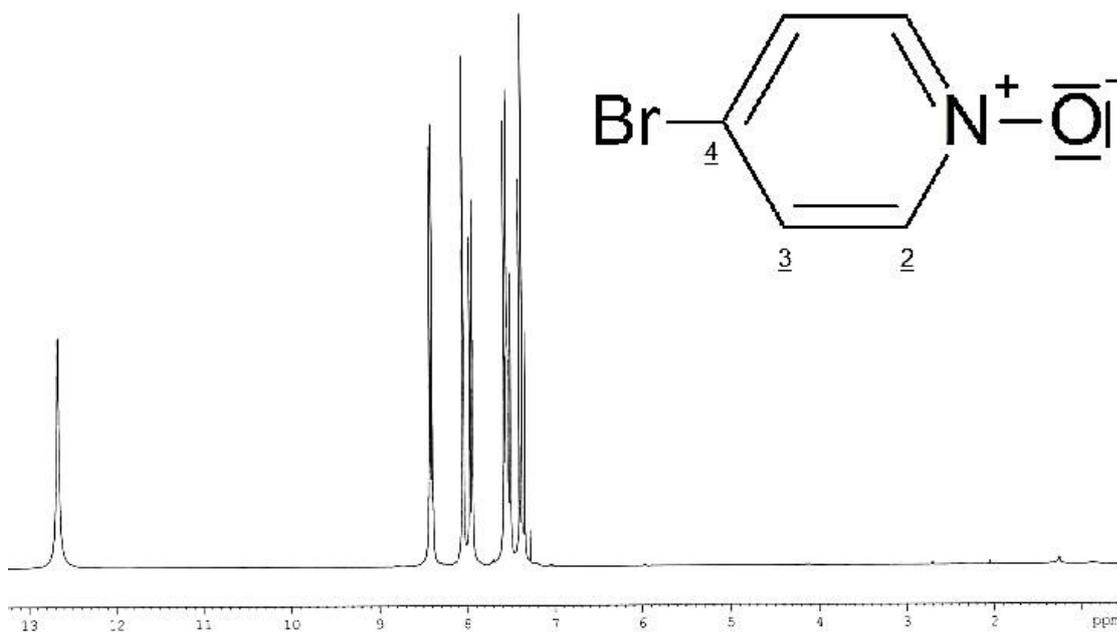
¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃

Abb. 290: Darstellung des ¹H-NMR-Spektrums von 4-Brompyridin-N-oxid.

e.b.21 Trimethylzinn(IV)-chlorid

^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3

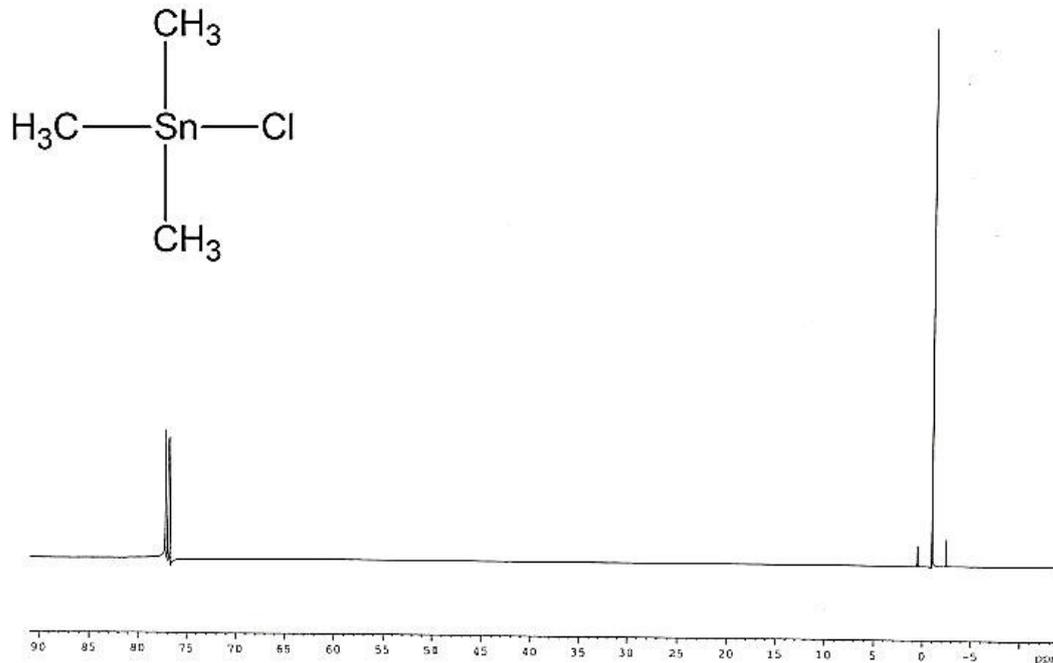


Abb. 291: Darstellung des ^{13}C -NMR-Spektrums von Trimethylzinn(IV)-chlorid (C_{Me} -0.946 ppm, $^1J(^{13}\text{C}-^{115}\text{Sn}) = 330.65$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 359.83$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 376.68$ Hz, $\gamma = 1.088$ ($^{115}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}$), $\gamma = 1.139$ ($^{115}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}$), $\gamma = 1.047$ ($^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}$)).

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3

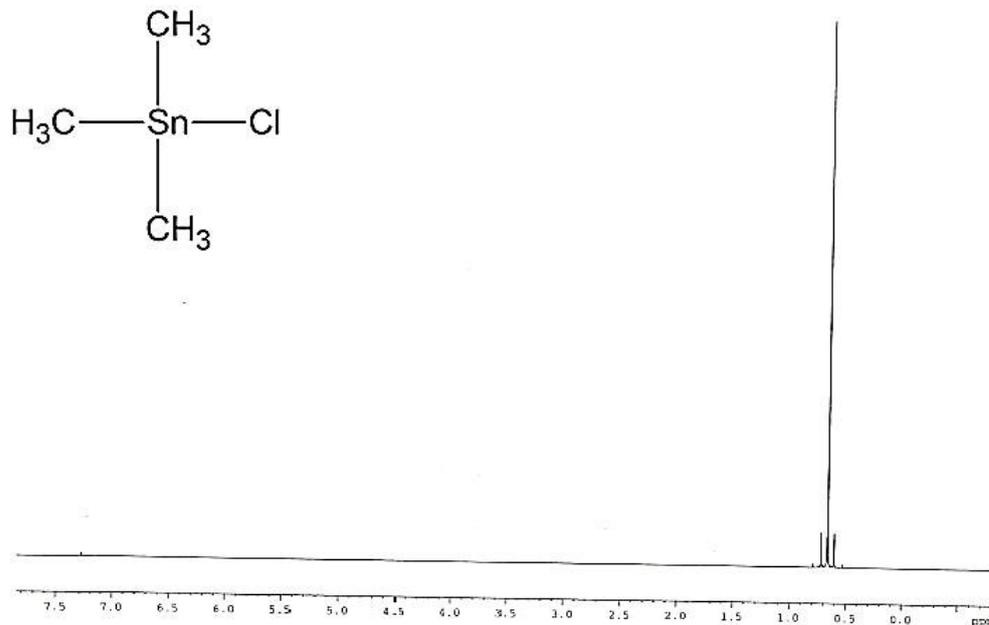


Abb. 292: Darstellung des ^1H -NMR-Spektrums von Trimethylzinn(IV)-chlorid (H_{Me} 0.662 ppm, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 132.04$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{115}\text{Sn}) = 51.51$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 55.51$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 57.52$ Hz, $\gamma = 1.078$ ($^{115}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}$), $\gamma = 1.117$ ($^{115}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}$), $\gamma = 1.036$ ($^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}$)).

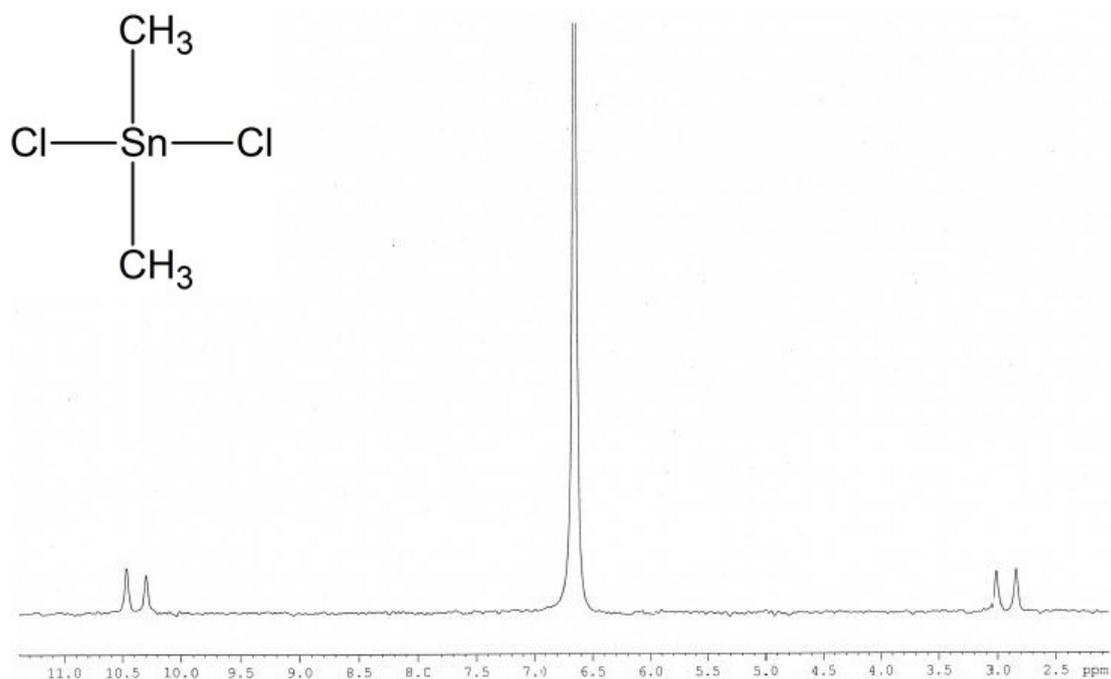
e.b.23 Dimethylzinn(IV)-dichlorid **^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3** 

Abb. 293: Darstellung des ^{13}C -NMR-Spektrums von Dimethylzinn(IV)-dichlorid (C_{Me} 6.662 ppm, $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 458.2$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 479.4$ Hz, $\gamma = 1.046$).

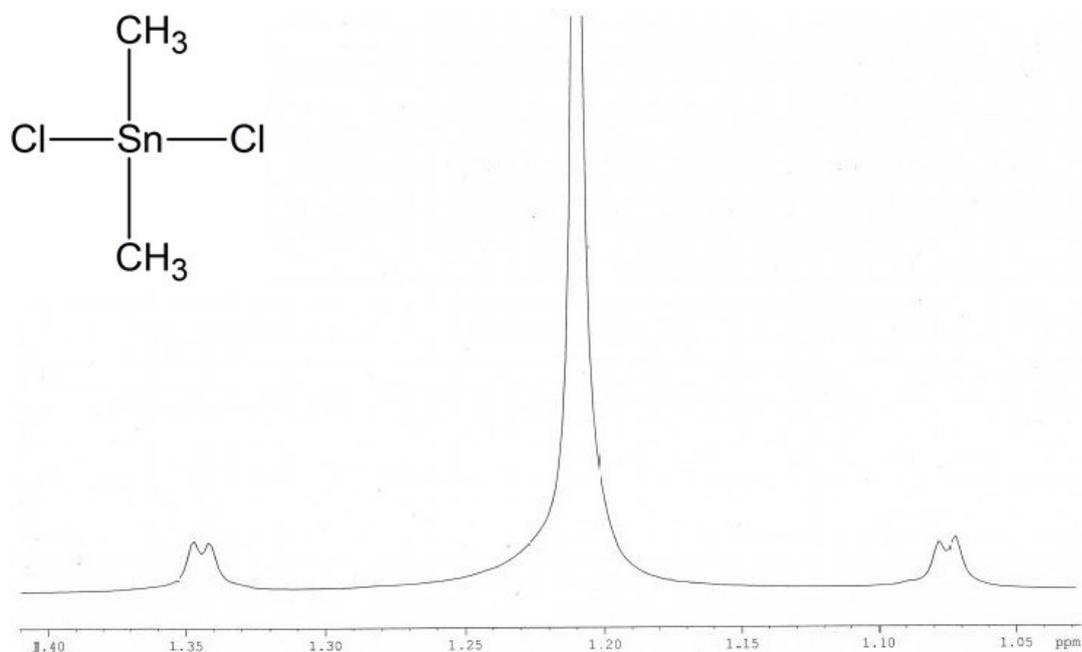
 ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 

Abb. 294: Darstellung des ^1H -NMR-Spektrums von Dimethylzinn(IV)-dichlorid (H_{Me} 1.211 ppm, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 136.6$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 66.0$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 68.8$ Hz, $\gamma = 1.046$).

e.b.24 Dimethylzinn(IV)-dibromid

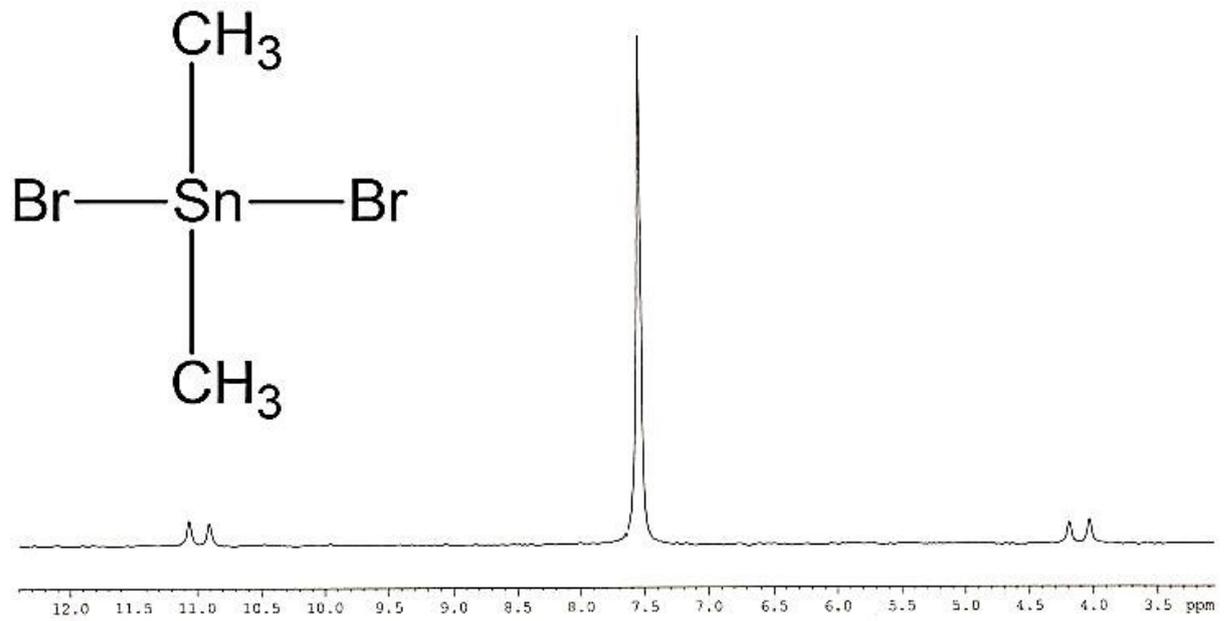
¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃

Abb. 295: Darstellung des ¹³C-NMR-Spektrums von Dimethylzinn(IV)-dibromid (C_{Me} 7.554 ppm, $^1J(^{13}C-^{117}Sn) = 422.4$ Hz, $^1J(^{13}C-^{119}Sn) = 442.1$ Hz, $\gamma = 1.047$).

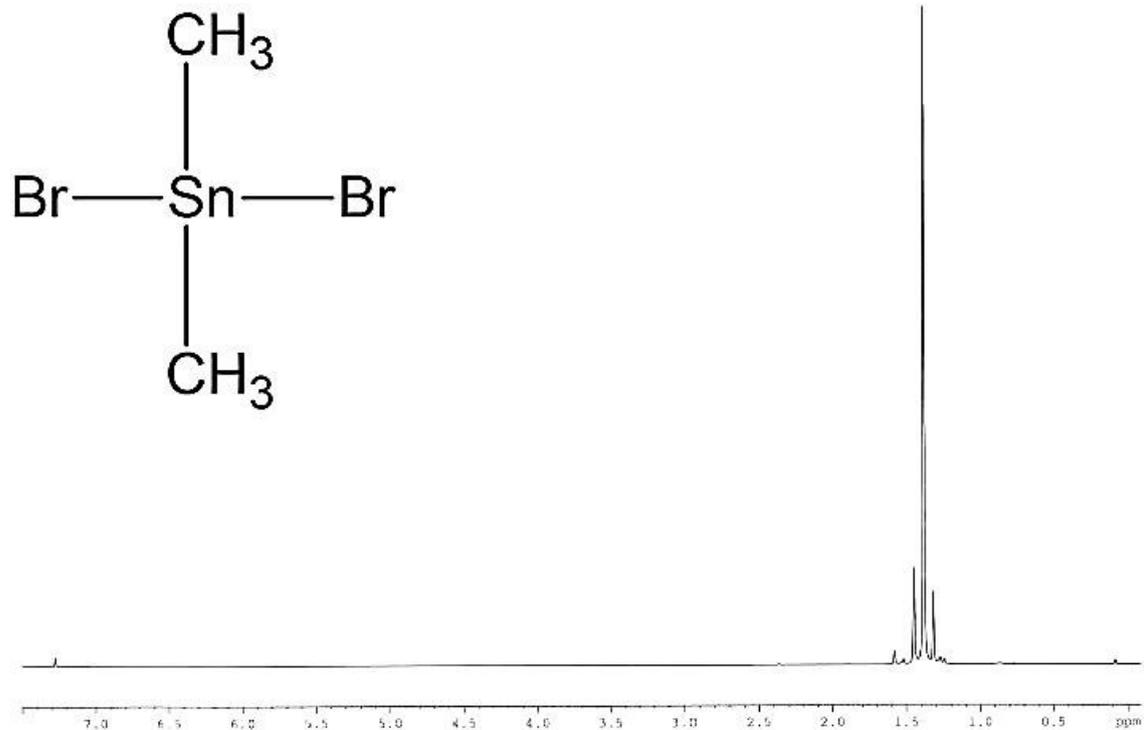
¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃

Abb. 296: Darstellung des ¹H-NMR-Spektrums von Dimethylzinn(IV)-dibromid (H_{Me} 1.372 ppm, $^1J(^1H-^{13}C) = 136.8$ Hz, $^2J(^1H-^{117}Sn) = 63.3$ Hz, $^2J(^1H-^{119}Sn) = 66.3$ Hz, $\gamma = 1.047$).

Literaturverzeichnis

1. Mootz, D., Puhl, H., Die Kristallstruktur von Sn_2S_3 , *Acta Cryst.*, **23** (1967), 471-476.
2. Kniep, R., Mootz, D., Severin, U., Wunderlich, H., Structure of Tin(II) Tin(IV) Trisulfide, a Redetermination, *Acta Cryst.*, **B38** (1982), 2022-2023.
3. Dove, M.F.A., King, R., King, T.J., Preparation and X-Ray Crystal Structure of Sn_3F_8 , *Chem. Commun.*, (1973), 944-945.
4. Chang, J.-H., Köhler, J., Crystal structure of tin(II)dioxodecafluorostannate(IV), $\text{Sn}_4\text{O}_2\text{F}_{10}$, *Z. Krist.-New Cryst. Struc.*, **214** (1999), 147-148.
5. Xu, W., Li, M., Chen, X., Zhao, J., Tan, R., Li, R., Li, J., Song, W., Synthesis of hierarchical Sn_3O_4 microflowers self-assembled by nanosheets, *Mat. Letters*, **120** (2014), 140-142.
6. Song, H., Son, S.-Y., Kim, S.K., Jung, G.Y., A facile synthesis of hierarchical Sn_3O_4 nanostructure in an acidic aqueous solution and steir strong visible light-driven photocatalytic activity, *Nano Res.*, **8** (2015), 3553-3561.
7. Lawson, F., Tin Oxide - Sn_3O_4 *Nature*, **215** (1967), 955-956.
8. White, T.A., Moreno, M.S., Midgley, P.A., Structure determination of the intermediate tin oxide Sn_3O_4 by precession electron diffraction, *Z. Krist. - Cryst. Mat.*, **225** (2010), 56-66.
9. Birchall, T.R., Faggiani, R., Lock, C.J.L., Manivannan, V., Preparation and Partial Oxidation of Tin(II) Trifluoroacetate: Spectroscopic Properties and X-Ray Crystal Structure of Di- μ_3 -oxo-octakis- μ -trifluoroacetato-tetratin(II)tin(IV), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987), 1675-1682.
10. Guan, J., Tang, Z., Guloy, A.M., $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3]_8(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Sn}(\text{IV})\text{Sn}(\text{II})_{12}\text{I}_{46}$ - a mixed-valent hybrid compound with a uniquely templated defect-perovskite structure, *Chem. Commun.*, (2005), 48-50.
11. Wolff, M., HArmening, T., Pöttgen, R., Feldmann, C., Sn_3I_8 2(18-crown-6): a Mixed-Valent Tin-Crown-Ether Complex, *Inorg. Chem.*, **48** (2009), 3153-3156.
12. Nayek; H.P., M., W., Dehnen, S., A Heterometallic, Heterovalent $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Sn}^{\text{II/IV}}$ /S Cluster with an Unprecedented Cu_4Sn Core and Stannaclopentane Units, *Inorg. Chem.*, **47** (2008), 9146-9148.
13. Reuter, H., Schwarte, D., Reichelt, M., $[\text{iPrSnI}_2(\text{pyNO})_3][\text{SnI}_3] \text{CHCl}_3$ - an organic-inorganic mixed-valence tin(II)-tin(IV) compound. in *23rd Annual Meeting - Deutsche Gesellschaft für Kristallographie*. 2015. Göttingen.
14. Reuter, H., Röwekamp-Krugley, N., Imwalle, M., Schröder, S., *2,2'-Bipyridin Addukte der Zinn(II)-halogenide SnHal_2 : unterschiedliche Stöchiometrien, Bindungsverhältnisse, Koordinationsgeometrien und sekundäre Wechselwirkungen*. in *16. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung*. 2012. Göttingen.
15. Gieschen, T., *Synthese, strukturelle Studien und chemische Funktionalität eines Lewis-Säure-Lewis-Base-transformierten Organo-Zinn(IV)-Präkursors*, Dissertation, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien (2020).
16. 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.
17. Mathias, J.P. and J.F. Stoddart, Constructing a molecular LEGO set, *Chem. Soc. Rev.*, **21** (1992), 215-225.
18. Mitchell, T.N., Group IV Organometal Derivatives of Pyridine I-A 'H and I3C NMR Investigation of Trialkylmetal Derivatives of Pyridine, *Org. Magn. Reson.*, **7** (1975), 610-614.
19. Yamamoto, Y., Yanagi, A., Studies on Organometallic Compounds. II. Facile and Convenient Method for the Synthesis of Iodoazines through Iododestannation of Trimethylstannylazines, *Chem. Pharm.I Bull.*, **30** (1981), 1731-1737.

-
20. Phillips, J.E., Herber, R. H., BONDING IN TRIORGANOTIN PYRIDINES, *J. Organomet. Chem.*, **268** (1984), 39-47.
 21. Wolf, C., Ghebremariam, B.T., Synthesis of Atropisomeric 1,8-Bis(4,4'-dipyridyl)naphthalenes from 4-Trimethylstannylpyridine, *Synthesis*, **2002** (2002), 749-752.
 22. Fargeas, V., Favresse, F., Mathieu, D., Beaudet, I., Charrue, P., Leuret, B., Piteau, M., Quintard, J.-P., Nitration of Heteroaryltrimethyltins by Tetranitromethane and Dinitrogen Tetroxide: Mechanistic Aspects, Scope and Limitations, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003** (2003), 1711-1721.
 23. Janka, M., Anderson, G.K., Rath, N.P., Palladium(II) and platinum(II) complexes with polypyridylbenzene ligands, *Inorg. Chim. Acta*, **357** (2004), 2339-2344.
 24. Ellsworth, J.M., Smith, M.D., zur Loye, H.C., Improved synthesis of 4,4'-bipyridine-2-carboxylic acid and its use in the construction of novel metal and mixed-metal coordination polymers, *Solid State Sci.*, **10** (2008), 1822-1834.
 25. Shishkin, O.V., Shishkina, S.V., Maleev, A.V., Zubatyuk, R.I., Vasylyeva, V., Merz, K., Influence of Deuteration and Fluorination on the Supramolecular Architecture of Pyridine N-Oxide Crystals, *ChemPhysChem*, **14** (2013), 847-856.
 26. Topić, F., Puttreddy, R., Rautiainen, J.M., Tuononen, H.M., Rissanen, K., Tridentate C–I...O[−]–N⁺ halogen bonds, *CrystEngComm*, **19** (2017), 4960-4961.
 27. Jones, P.G., The distortion of pentafluorophenyl groups in metal complexes: limitations of rigid-body refinement, *J. Organomet. Chem.*, **345** (1988), 405-411.
 28. Holleman, A.F., Wiberg, E., *Anorganische Chemie*. 102. Auflage. (2007), Berlin: de Gruyter-Verlag.
 29. 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.
 30. 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.
 31. Mootz, D., Hocken, J., Das System Pyridin-Chlorwasserstoff: Bildung und Struktur kristalliner Addukte, *Z. Naturforsch.*, **B 44** (1989), 1239-1246.
 32. Klooster, W.T., Coles, S. J., Coletta, M., Brechin, E. K., Experimental Crystal Structure Determination: pyridinium bromide, *CSD Communication*, CCDC 1896195 (2019).
 33. Hartl, H., Die Kristallstruktur von Pyridiniumjodid, *Acta Cryst.*, **B31** (1975), 1781-1783.
 34. Felloni, M., et al., Conserved hydrogen-bonded supramolecular synthons in pyridinium tetrachlorometallates, *CrystEngComm*, **6** (2004), 87-95.
 35. Zhang, H., L. Fang, and R. Yuan, Bis(pyridinium) tetrabromocobaltate(II), *Acta Cryst. E*, **61** (2005), m609-m610.
 36. Czugler, M., et al., The Effect of HCl on the Copper(II) Chloride/Pyridine/Water System: Synthesis, Properties and Crystal Structure of [(pyH)₂CuCl₄] and [(pyH)₂Cu₃Cl₈(H₂O)₂]_n, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002** (2002), 3298-3304.
 37. Luque, A., et al., Crystal packing and physical properties of pyridinium tetrabromocuprate(II) complexes assembled via hydrogen bonds and aromatic stacking interactions, *New J. Chem.*, **25** (2001), 1208-1214.
 38. Dillon, K.B., J. Halfpenny, and A. Marshall, Bromine nuclear quadrupole resonance studies of some hexabromostannates: X-ray crystal structure of pyridinium hexabromostannate(IV), [Hpy]₂[SnBr₆], *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985), 1399-1403.
 39. Awwadi, F.F., Willett, R.D., Peterson, K.A., Twamley, B., The Nature of Halogen Halide Synthons: Theoretical and Crystallographic Studies, *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007), 2319-2328.
-

-
40. Freytag, M., Jones, P.G., Ahrens, B., Fischer, A.K., Hydrogen bonding and halogen–halogen interactions in 4-halopyridinium halides, *New J. Chem.*, **23** (1999), 1137-1139.
 41. Willett, R.D., et al., The Aryl Bromine–Halide Ion Synthone and Its Role in the Control of the Crystal Structures of Tetrahalocuprate(II) Ions, *Cryst. Growth Des.*, **3** (2003), 301-311.
 42. Mínguez Espallargas, G., L. Brammer, and P. Sherwood, Designing Intermolecular Interactions between Halogenated Peripheries of Inorganic and Organic Molecules: Electrostatically Directed M·X···X'·C Halogen Bonds, *Angew. Chem. Int. J. Ed.*, **45** (2006), 435-440.
 43. Mondal, S., Guha, A., Suresh, E., Jana, A.D., Banerjee, Single pot synthesis of pyridine-N-oxide based polymeric complexes of cadmium and manganese: Crystal structure and luminescence property, *J. Mol. Struct.*, **1029** (2012), 169-174.
 44. Shi, J.-M., Liu, Z., Wu, C.-J., Xu, H.-Y., Liu, L.-D., Synthesis, crystal structure and fluorescence of a two-dimensional Cd(II) coordination polymer with thiocyanato and 4-methylpyridine N -oxide as bridging ligands, *J. Coord. Chem.*, **59** (2006), 1883-1889.
 45. Sawitzki, G., von Schnering, H.G., Die Strukturen der Pyridin-N-oxid-Komplexe ZnJ_2L_2 , CdJ_2L und $HgCl_2L$ ($L = C_5H_5NO$), *Chem. Ber.*, **107** (1974), 3266-3274.
 46. Zhang, S.-G., Li, W.-N., Shi, J.-M., Poly{[μ]-4-methylpyridine N-oxide}bis{[μ]-thiocyanato}cobalt(II), *Acta Cryst. E*, **E62** (2007), m3398-m3400.
 47. Shi, J.-M., Liu, Z., Sun, Y.-M., Yi, L., Liu, L.-D., Magnetic property and theoretical study on a new one-dimensional coordination polymer $[Co(\mu_1,3-SCN)(\mu-MPyO)(SCN)(CH_3OH)]_n$ with mixed bridging ligands, *Chem. Phys.*, **325** (2006), 237-242.
 48. Zhang, S.-G., Li, W.-N., Shi, J.-M., Poly{[μ]-4-methoxypyridine N-oxide}bis{[μ]-1,3-thiocyanato}cobalt(II): a two-dimensional coordination polymer, *Acta Cryst. E*, **E62** (2006), m3398-m3400.
 49. Sinn, E., O'Connor, C.J., Joun, K.O., Carlin, R.L., hexakis(4-Picoline-N-oxide)-cobalt(ii) diperchlorate, *Physica, Pays-Bas/Physica, Pays-Bas*, **111** (1981), 141-146.
 50. Johnson, D.R., Watson, W.H., Crystal and molecular structure of dichlorobis(4-methylpyridine 1-oxide)copper(II), yellow modification, *Inorg. Chem.*, **10** (1971), 1281-1288.
 51. Watson, W.H., Johnson, D.R., THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF THE 1:1 COMPLEX FORMED BETWEEN 4-PHENYLPYRIDINE-1-OXIDE AND COPPER(II) CHLORIDE, *J. Coord. Chem.*, **1** (1971), 145-153.
 52. Williams, R.J., Watson, W.H., Larson, A.C., Di- μ -(pyridine oxide)-bis[dichloro(dimethyl sulfoxide)copper(II)], *Acta Cryst. B*, **B31** (1975), 2362-2364.
 53. Whinnery, J.E., Watson, W.H., THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF DI- μ -(PYRIDINE-1-OXIDE)-BIS(DIBROMOCOPPER(II)), $[(C_5H_5NO)CuBr_2]_2$, *J. Coord. Chem.*, **1** (1972), 207-213.
 54. Mighell, A.D., Reimann, C.W., Santoro, A., The crystal and molecular structure of dimeric dibromobis(pyridine N-oxide)copper(II), $[(pyridine\ N-oxide)_2CuBr_2]_2$, *Acta Cryst. B*, **B28** (1972), 126-134.
 55. Ramos, A.I., Fernandes, J.A., Silva, P., Riberio-Claro, P.J.A., Braga, S.S., Almeida Paz, F.A., Bis(m-4-phenylpyridine N-oxide- $k^2O:O$)bis[bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionato)copper(II)], *Acta Cryst. E*, **E66** (2010), m824-m825.
 56. Beyeh, N.K. and R. Puttreddy, Methylresorcinarene: a reaction vessel to control the coordination geometry of copper(ii) in pyridine N-oxide copper(ii) complexes, *Dalton Transactions*, **44** (2015), 9881-9886.

-
57. Sun, Y.-M., P.-G. Li, and J.-M. Shi, A binuclear copper(II) complex with unusual magnetism, *J. Coord. Chem.*, **62** (2009), 1725-1730.
 58. Hnatejko, Z., et al., Pyridine N-oxide complexes of Cu(II) ions with pseudohalides: Synthesis, structural and spectroscopic characterization, *Polyhedron*, **81** (2014), 728-734.
 59. Nepveu, F., et al., CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF DI- μ -(4-METHYL-PYRIDINE-1-OXIDE)-BIS(DIBROMOCOPPER(II)), *J. Coord. Chem.*, **14** (1986), 269-274.
 60. Watson, W.H. and D.R. Johnson, Crystal and molecular structure of dichlorobis(4-methylpyridine 1-oxide)copper(II), yellow modification, *Inorg. Chem.*, **10** (1971), 1281-1288.
 61. Shi, J.-M., Liu, Z., Zhao, H.Y., Liu, L.-D., Syntheses, crystal structures and magnetic study of two binuclear manganese(II) complexes with aromatic N-oxide as bridging ligand, *J. Coord. Chem.*, **60** (2007), 1077-1082.
 62. van Ingen Schenau, A.D., C.G. Verschoor, and C. Romers, The crystal and molecular structure of hexakis(pyridine-N-oxide)nickel(II) bis(tetrafluoroborate), *Acta Cryst. B*, **30** (1974), 1686-1694.
 63. Wan, C.-Q., Li, A.M., The V-shaped semi-rigid di-4-pyridyl sulfone-N,N'-dioxide ligand and its silver(I), manganese(II) and zinc(II) complexes: Anion tuning and supramolecular assembly, *Polyhedron*, **68** (2014), 303-311.
 64. Edwards, R.A., et al., Molecular structures and packing in crystals of ZnX_2L_2 complexes, having L as a monodentate oxo-ligand, *Z. Krist. - Cryst. Mat.*, **214** (1999), 111-118.
 65. Shi, J.-M., et al., Diiodidobis(4-methylpyridine N-oxide-[kappa]O)zinc(II), *Acta Cryst. E*, **61** (2005), m856-m857.
 66. Aboutorabi, L., Morsali, A., Sonochemical synthesis of two new nano lead(II) coordination polymers: Evaluation of structural transformation via mechanochemical approach, *Ultrason. Sonochem.*, **32** (2016), 31-36.
 67. Elschenbroich, C., *Organometallchemie*. Vol. 4. Auflage (2003), Wiesbaden: B. G. Teubner Verlag.
 68. Pranger, K., *Lewis-Säure-Stärke von Organozinn(IV)-halogeniden mit rein aliphatischen Resten*, Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien (2013).
 69. Hönekop, M., *Untersuchungen zur Komplexbildung zwischen Diethylzinn(IV)-dihalogeniden und Pyridin*, Masterarbeit, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien (2018).
 70. Schwarte, D., *Untersuchungen zur Synthese und Struktur von Komplexen ausgewählter Diorganozinn(IV)-dihalogeniden mit Pyridin-N-oxid*, Masterarbeit, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien (2014).
 71. Koppe, Y., *Synthese und Struktur von Pyridin-N-oxid Komplexen mit ausgewählten Diorganozindihalogeniden*, Masterarbeit, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien (2019).
 72. Hulme, R., The crystal and molecular structure of chloro(trimethyl)-pyridinetin(IV), *J. Chem. Soc.*, (1963), 1524-1527.
 73. Mootz, D., Wussow, H.-G., Crystal structures of pyridine and pyridine trihydrate, *J. Chem. Phys.*, **75** (1981), 1517-1522.
 74. Ohms, U., Guth, H., Treutmann, W., Dannöhl, H., Schweig, A., Heger, G., Crystal structure and charge density of 4-methylpyridine (C_6H_7N) at 120 K, *J. Chem. Phys.*, **83** (1998), 273-279.
 75. Aslanov, L.A., Ionov, V.M., Attiya, V.M., Permin, A.B., Petrosyan, Crystal and molecular structures of the complexes of various methyltin halides with pyridine, *Zh. Strukt. Khim. (Russ.) (J. Struct. Chem.)*, **19** (1978), 166-169.
 76. Momeni, B.Z., Kheirandish, S., Aghamohammadi, N., Noroozi, V., Notash, B., Rominger, F., *Cis-* and *trans*-[SnR₂] configurational isomers in diorganotin(IV)
-

-
- complexes containing mono or bidentate N-donor ligands, *Polyhedron*, **63** (2013), 111-116.
77. Rheingold, A.L., Ng, S.W., Zuckermann, J.J., X-ray crystal and molecular structures of the monomeric 1:1 adducts of diphenyltin(IV) dichloride and trimethyltin(IV) chloride with 2,6-dimethylpyridine (2,6-lutidine) N-oxide, *Organometallics*, **3** (1984), 233-237.
 78. Blom, E.A., Penfold, B.R., Robinsons, W.T., Crystal structure of dichlorodimethylbis(pyridine N-oxide)tin(IV), *J. Chem. Soc. A*, (1969), 913-917.
 79. Ng, S. and J.J. Zuckermann, 1:1 Adducts of dimethyltin (IV) dichloride forming six-co-ordinated solids, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982), 475-476.
 80. Veith, M., M. Jarczyk, and V. Huch, Cyclische Diazastannylene, XXIV. Zur Umsetzung von (tert-Butylimino)stannylene mit Chlorwasserstoff, *Chem. Ber.*, **121** (1988), 347-355.
 81. Lukic, D., Naglav, D., Wölper, C., Schulz, S., Experimental Crystal Structure Determination: (dichloro-(triphenylphosphine)-tin), *CSD Communication*, CCDC 1935104 (2019).
 82. Harrison, P.G., B.J. Haylett, and T.J. King, The crystal and molecular structure of dichloro(thiourea)tin(II), *Inorg. Chim. Acta*, **75** (1983), 259-264.
 83. Ozaki, M., et al., Solvent-Coordinated Tin Halide Complexes as Purified Precursors for Tin-Based Perovskites, *ACS Omega*, **2** (2017), 7016-7021.
 84. Barbul, I., R.A. Varga, and C. Silvestru, Di-[mu]-chlorido-bis[chloridobis(dimethyl sulfoxide-[kappa]O)tin(II)], *Acta Cryst. E*, **67** (2011), m486.
 85. Schrenk, C., et al., Synthese von Zinn(I)-bromid. Ein neues binäres Halogenid für die Synthesechemie, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **635** (2009), 1541-1548.
 86. Selvaraju, R., K. Panchanatheswaran, and V. Parthasarathi, Dichlorobis(triphenylphosphine oxide)tin(II), *Acta Cryst. C*, **54** (1998), 905-906.
 87. Kutzelnigg, W., Die chemische Bindung bei höheren Hauptgruppenelementen, *Angew. Chem.*, **96** (1984), 262-286.
 88. Vasnin, S.V., Cetrullo, J., Geanangel, R.A., Bernal, I., Adducts of 1-vinylimidazole, 1-benzylimidazole, and 1,2,4-triazole with tin(II) chloride, *Inorg. Chem.*, **29** (1990), 885-888.
 89. Reuter, H., Reichelt, M., *Accurate structural parameters of the tin(II) halides from well-resolved, low-temperature single crystal data*, in *23rd ANNUAL MEETING 2015*, Deutsche Gesellschaft für Kristallographie: Göttingen.
 90. Pacher, A., Schrenk, C., Schnepf, A., Sn(I) halides: Novel binary compounds of tin and their application in synthetic chemistry, *J. Organomet. Chem.*, **695** (2010), 941-944.
 91. Reuter, H., Ye, F., Reichelt, M., *Structural Diversity of Coordination Compounds of Tin(II)-thiocyanate, Sn(NCS)₂*, in *GTL 2016*: Pardubice, Czech Republic.
 92. Jubit, H., *Untersuchungen zur Umsetzung von Zinn(II)-Verbindungen mit Pyridin und Pyridin-Derivaten*, Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien (2016).
 93. Donaldson, J.D., Nicholson, D.G., Senior, B.J., The Mössbauer Effect in Tin(II) Compounds. Part V. Spectra of Tin(II)-Pyridine Complexes and of the Pyridinium Triligandstannates(II), *J. Chem. Soc. A*, (1968), 2928-2931.
 94. Laing, M. and G. Carr, Dichlorobis(4-methylpyridine)cobalt(II), *Acta Cryst. B*, **31** (1975), 2683-2684.
 95. Harris, J.D., Eckles, W.E., Hepp, A.F., Duraj, S.A., Hehemann, D.G., Fanwick, P.E., Richardson bis(Isothiocyanato)-tetrakis(4-methylpyridine)-cobalt(ii), *NASA Technical Reports*, **211890** (2003),
 96. Amombo Noa, F.M., et al., Secondary Interactions in Halogenated Werner Clathrates, *Cryst. Growth Des.*, **17** (2017), 1876-1883.
 97. Zhang, C.-H., Chen, M.-S., Kuang, D.-Z., Experimental Crystal Structure Determination: tetrakis(4-Methylpyridine)-copper(ii) diperchlorate, *CSD Communication*, CCDC 639113 (2007).
-

-
98. Aitipamula, S., et al., Polymorphs, Salts, and Cocrystals: What's in a Name?, *Cryst. Growth Des.*, **12** (2012), 2147-2152.
 99. Cordero, B., et al., Covalent radii revisited, *Dalton Trans.*, **21** (2008), 2832-2838.
 100. Reuter, H., Pawlak, R., Zinnhalogenverbindungen. I. Die Molekül- und Kristallstruktur von Zinn(IV)-chlorid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626** (2000), 925-929.
 101. Reuter, H., Pawlak, R., Zinnhalogenverbindungen. II. Die Molekül- und Kristallstrukturen von Zinn(IV)-bromid und -iodid, *Z. Krist. - Cryst. Mat.*, **216** (2001), 34-38.
 102. Shannon, R.D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalkogenides, *Acta Cryst.*, **A32** (1976), 751-767.
 103. Allen, F.H., et al., Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part I. Bond Lengths in Organic Compounds, *J. Chem. Soc., Perkin*, (1987), 1-19.
 104. Krebs, B., Henkel, G., Dartmann, M., Structure of tetramethyltin, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, *Acta Cryst. C*, **45** (1989), 1010-1012.
 105. Lister, M.W. and L.E. Sutton, The investigation by electron diffraction of some dihalides of cadmium, tin and lead, *Transaction of the Faraday Society*, **37** (1941), 406-419.
 106. Wechwithayakhlung, C., Packwood, D.M., Chaopaknam, J., Worakajit, P., Ittisanronnachai, S., Chanlek, N., Promarak, V., Kongpatpanich, K., Harding, D.J., Pattanasattayavong, P., Tin(II) thiocyanate $\text{Sn}(\text{NCS})_2$ - a wide band gap coordination polymer semiconductor with a 2D structure, *J. Mater. Chem. C*, **7** (2019), 3452-3462.
 107. Reuter, H., Structural parameters of dimethyl sulfoxide, DMSO, at 100 K, based on a redetermination by use of high-quality single-crystal X-ray data, *Acta Cryst. E*, **E73** (2017), 1405-1408.
 108. Bruker AXS Inc. SAINT. 2008, Madison: Wisconsin, USA.
 109. Hahn, T., *International Tables of Crystallography Vol. A Space-Group Symmetry*. 2 ed. (1989), Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
 110. Sheldrick, G.M., A short history of SHELXS., *Acta Cryst.*, **A64** (2008), 112-122.
 111. Brandenburg, K., *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*. 2006, Crystal Impact: Bonn, Germany.
 112. Macrae, C.F., et al., Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction, *J. Appl. Crystallogr.*, **53** (2020), 226-235.
 113. Cason, C., T. Fröhlich, and C. Lipka, *POV-Ray™ for Windows*. 1991, Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd.
 114. N.V., T.E., *Sicherheitsdatenblatt 4-Bromopyridine Hydrochloride*, (10.08.2020), Available from: [file:///C:/Users/AC2-4/Downloads/B0653_EU_DE%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/AC2-4/Downloads/B0653_EU_DE%20(1).pdf).
 115. Murray III, A., Langham, W.H., A Synthesis of Isonicotinic Acid by Halogen—Metal Exchange and Its Application to the Preparation of Isonicotinic-C14 Acid Hydrazide1, *J. Am. Chem. Soc.*, **74** (1952), 6289-6290.
 116. Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Natriumhydrogencarbonat*, (10.08.2020).
 117. (DGUV), D.G.U.e.V., *Natriumhydrogencarbonat*, (10.08.2020), Available from: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu.
 118. Scientific, T.F., *Sicherheitsdatenblatt n-Butyllithium*, Available from: <https://www.fishersci.de/store/msds?partNumber=10030462&productDescription=100ML+n-Butyllithium%2C+2.5M+solution+in+hexanes%2C+AcroSeal&countryCode=DE&language=de>.
 119. (DGUV), D.G.U.e.V., *n-Butyllithium*, (10.08.2020), Available from: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu.
-

-
120. Chemicals, V., *Sicherheitsdatenblatt Ammoniumchlorid*, (10.08.2020), Available from: <https://de.vwr.com/store/product/2380845/ammoniumchlorid-99-8-100-5-analar-normapur-ac-s-reag-ph-eur-zur-analyse>.
121. (DGUV), D.G.U.e.V., *Ammoniumchlorid*, (10.08.2020), Available from: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu.
122. Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Natriumsulfat*, (11.08.2020), Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&productNumber=204447&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Dnatriumsulfat%26interface%3DAI%26N%3D0%26mode%3Dpartialmax%26lang%3Dde%26region%3DDE%26focus%3Dproduct>.
123. (DGUV), D.G.U.e.V., *Natriumsulfat*, (11.08.2020), Available from: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu.
124. Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt meta-Chlorperbenzoesäure*, (08.10.2020), Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&productNumber=273031&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3D937-14-4%26interface%3DCAS%2520No.%26N%3D0%2B%26mode%3Dpartialmax%26lang%3Dde%26region%3DDE%26focus%3Dproduct>.
125. (DGUV), D.G.U.e.V., *meta-Chlorperbenzoesäure*, (10.08.2020), Available from: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu.
126. Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Kaliumhydroxid*, (11.08.2020), Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&productNumber=221473&brand=SIGALD&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fsigald%2F221473%3Flang%3Dde>.
127. (DGUV), D.G.U.e.V., *Kaliumhydroxid*, (11.08.2020), Available from: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu.
128. Fluka™, H., *Sicherheitsdatenblatt Chlorwasserstoffsäure*, (11.08.2020), Available from: https://www.honeywellmsds.com/ehswww/hon/result/report.jsp?P_LANGU=E&P_SYS=1&P_SSN=4254&P_REP=00000000000000000006&P_RES=1579.
129. (DGUV), D.G.U.e.V., *Salzsäure*, (11.08.2020), Available from: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu.
130. Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Bromwasserstoffsäure*, (11.08.2020), Available from: https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&productNumber=339245&brand=SIGALD&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3D10035-10-6%26interface%3DCAS%2520No.%26N%3D0%26mode%3Dpartialmaxfocus%3Dproduct%26lang%3Dde%26region%3DDE%26focus%3Dproduct%26qclid%3DCj0KCQjwq8n5BRCdARIsALxKb94B93gqhoaqzkhLG0gUG4R7XZJ17SJ0oej2MPV6JflfPNB7zP3O-gaAtpLEALw_wcB.
131. (DGUV), D.G.U.e.V., *Bromwasserstoffsäure*, (11.08.2020), Available from: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu.
-

-
132. Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt*, (11.08.2020), Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&productNumber=D2650&brand=SIGMA&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fsigma%2Fd2650%3Fflang%3Dde>.
133. (DGUV), D.G.U.e.V., *Dimethylsulfoxid*, (11.08.2020), Available from: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu.
134. Scientific, T.F., *Sicherheitsdatenblatt Pyridin*, (11.08.2020), Available from: <https://www.alfa.com/de/msds/?language=DE&subformat=CLP1&sku=A12005>.
135. (DGUV), D.G.U.e.V., *Pyridin*, (11.08.2020), Available from: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu.
136. Scientific, T.F., *Sicherheitsdatenblatt 4-Methylpyridin*, (11.08.2020), Available from: <https://www.alfa.com/de/msds/?language=DE&subformat=CLP1&sku=A15595>.
137. (DGUV), D.G.U.e.V., *4-Methylpyridin*, (11.08.2020), Available from: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu.
138. Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Pyridin-N-oxid*, (11.08.2020), Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&productNumber=131652&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F131652%3Fflang%3Dde>.
139. Scientific, T.F., *Sicherheitsdatenblatt 4-Methylpyridin-N-oxid*, (11.08.2020), Available from: <https://www.alfa.com/en/msds/?language=DE&subformat=CLP1&sku=A17330>.
140. Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Zinn(II)-chlorid*, (10.08.2020), Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&productNumber=208256&brand=SIGALD&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fsigald%2F208256%3Fflang%3Dde>.
141. (DGUV), D.G.U.e.V., *Zinn(II)-chlorid*, (08.10.2020), Available from: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu.
142. Scientific, T.F., *Sicherheitsdatenblatt Zinn(II)-bromid*, (11.08.2020), Available from: <https://www.alfa.com/de/msds/?language=DE&subformat=CLP1&sku=43430>.
143. N.V., T.E., *Sicherheitsdatenblatt Trimethylzinnchlorid*, (10.08.2020), Available from: file:///C:/Users/AC2-4/Downloads/T0958_EU_DE.pdf.
144. (DGUV), D.G.U.e.V., *Trimethylzinn(IV)-chlorid*, (10.08.2020), Available from: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu.
145. Hossain, M.B., Lefferts, J.L., Molloy, K.C., 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), 409-410.
146. Lefferts, J.L., Molloy, K.C., 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.
147. Scientific, T.F., *Sicherheitsdatenblatt Trimethylzinn(IV)-bromid*, (12.08.2020), Available from: <https://www.alfa.com/en/msds/?language=DE&subformat=CLP1&sku=71153>.
-

-
148. Scientific, T.F., *Sicherheitsdatenblatt Dimethylzinn(IV)-dichlorid*, (12.08.2020), Available from: <https://www.alfa.com/en/msds/?language=DE&subformat=CLP1&sku=71142>.
 149. Graybeal, J.D., Berta, D.A., *National Bureau of Standards (US), Special Publication*, (1969), 393.
 150. Davies, A.G., Milledge, H.J., Puxley, D.C., Smith, P.J., Crystal structure and Mössbauer spectrum of dimethyltin dichloride, *J. Chem. Soc. A*, (1970), 2862-2866.
 151. Reuter, H., Pawlak, R., Zinnhalogenverbindungen. III. Neuere Daten zur Kristall- und Molekülstruktur von Dimethylzindichlorid, Me_2SnCl_2 , *Z. Krist. - Cryst. Mat.*, **216** (2001), 56-59.
 152. Ng, S.W., Experimental Crystal Structure Determination: Dichloro-dimethyl-tin, Me_2SnCl_2 , *CSD Communication*, CCDC 982473 (2014).
 153. Zobel, B., Lim, A.E.K., Dunn, K., Dakternieks, D., Easy General Method for Interhalide Conversions in Organotin Compounds, *Organometallics*, **18** (1999), 4889-4890.
 154. Tudela, D., Diaz, M., Alvaro, D., Ignacio, J., Seijo, L., Belsky, V.K., Theoretical and Experimental Study of Tri- and Tetrahalodiorganostannate(IV) Salts. Solvent Dependence in the Reaction of Dimethyltin Dibromide with Tetraethylammonium Bromide, *Organometallics*, **20** (2001), 654-662.

Eidesstattliche Erklärung

Name: Felix Alexander Henkel, M.Ed.

Matrikel: 945904

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