Die Spektren und Kristallstrukturen der Addukte $\text{Cl}_5\text{Sb} \cdot [\text{N}(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)]$ und $\text{Cl}_4\text{Sn} \cdot 2 [\text{N}(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)]$

Spectra and Crystal Structures of the Adducts

$\text{Cl}_5\text{Sb} \cdot [\text{N}(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)]$ and $\text{Cl}_4\text{Sn} \cdot 2 [\text{N}(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)]$

H.-D. Hausen, W. Schwarz, G. Rajca und J. Weidlein*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Z. Naturforsch. **41b**, 1223–1229 (1986); eingegangen am 20. Juni 1986

X-Ray, Vibrational Data, Diisopropylcarbodiimide Adducts of SbCl_5 , SnCl_4

The carbodiimide adducts $\text{Cl}_5\text{Sb} \leftarrow (-\text{N}(\text{R})=\text{C}=\text{NR})$ (**1**) and $\text{Cl}_4\text{Sn} \leftarrow (-\text{N}(\text{R})=\text{C}=\text{NR})_2$ (**2**) ($\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$) have been prepared by the reaction of $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$ with SbCl_5 in a 1:1 and with SnCl_4 in a 2:1 molar ratio, respectively. The vibrational spectra (IR and Raman) of both compounds have been regarded and assigned to the skeleton modes. The X-ray structure determination shows the orthorhombic space group $\text{Pna}2_1$ with 4 formula units per unit cell for **1**. Adduct **2** has a *trans*-configuration and crystallizes in the triclinic space group $\text{P}\bar{1}$ with only one molecule per unit cell.

Einleitung

Disubstituierte Carbodiimide der allgemeinen Form $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$ stellen eine wichtige Verbindungsklasse dar; in einer umfangreichen Übersichtsarbeit haben Williams *et al.* [1] die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten dieser Spezies zusammengefaßt. Während beispielsweise über Additions-, Substitutions-, Isomerisierungs- und vor allem Kondensationsreaktionen umfassend berichtet worden ist, findet man über Einschubreaktionen ein vergleichsweise spärliches Datenmaterial [1–3]. Als Vorstufe der eigentlichen Insertion bildet sich aus der Carbodiimidkomponente und der eingesetzten Elektronenmangelverbindung zunächst ein simples Donor-Acceptor-Produkt, das allerdings nur in seltenen Fällen (spektroskopisch) nachgewiesen oder gar analytisch isoliert und charakterisiert werden kann.

Entgegen dem Normalverlauf bleibt die Umsetzung von Dialkylcarbodiimiden mit Antimonpentachlorid oder auch Zinntetrachlorid auf der Adduktvorstufe stehen, so daß sich deren spektroskopische wie auch röntgenographische Untersuchung auch ohne aufwendige Methoden durchführen läßt.

Darstellung und Spektren

Antimonpentachlorid reagiert bei R.T. mit N,N'-Diisopropylcarbodiimid im Molverhältnis 1:1, während Zinntetrachlorid ausschließlich bei der Umsetzung im Verhältnis 1:2 ein isolierbares Addukt ergibt. Beide Umsetzungen (in CH_2Cl_2 oder CCl_4 durchgeführt) verlaufen unter positiver Wärmetönung; nach teilweisem Einengen der Reaktionslösungen fallen die Additionsprodukte in Form klarer, sehr hygroskopischer, leicht gelblich gefärbter (Sb-Derivat: **1**) bzw. farbloser (Sn-Derivat: **2**) Kristalle an. Diese sind in Methylenchlorid, CCl_4 oder auch Benzol gut, in Alkanen dagegen schlecht löslich und schmelzen unzersetzt bei 64–65 °C (**1**) bzw. etwa 120 °C (**2**). Folgereaktionen, wie z. B. bei Umsetzungen mit PCl_5 [2] oder MoCl_5 [3] beobachtet, konnten wir hier nicht nachweisen. Die isomeren 1:1- bzw. 1:2-Addukte von SbCl_5 bzw. SnCl_4 und Diisopropylcyanamid [4] unterscheiden sich deutlich in den einfachen physikalischen Daten (z. B. Fp.). Allerdings sind die Protonenresonanzspektren der jeweils isomeren Paare (bis etwa 0 °C Meßtemperatur) – trotz der chemisch nicht äquivalenten Alkylreste bei den Carbodiimiden – sehr ähnlich; eine Aufspaltung der Alkylgruppensignale (wie bei Dibutylcarbodiimidaddukten von Palladiumhalogeniden [5] in schwach ausgeprägter Weise erkennbar) tritt hier nicht in Erscheinung, so daß rasche (intermolekulare) Austauschvorgänge anzunehmen sind. In nachfolgender Zusammenstellung sind die Werte der chemischen Verschiebungen δ (in ppm) der Alkylprotonen aufgelistet; als Lösungsmittel diente stets

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Weidlein.

CDCl₃, die Kopplungskonstante J_{HCCH} lag durchweg bei 6,5–7 Hz.

Addukt	δCH	δCH_3
Cl ₅ Sb ← N≡C–NR ₂ [4]	3,71 (S)	1,55 (D)
Cl ₅ Sb ← N(R)=C=NR	4,43 (S)	1,53 (D)
Cl ₄ Sn ← (–N≡C–NR ₂) ₂ [4]	3,53 (S)	1,42 (D)
Cl ₄ Sn ← (–N(R)=C=NR) ₂	4,13 (S)	1,40 (D)

R = *i*-C₃H₇; S = Septett; D = Dublett.

Einige Strukturhinweise liefern die Schwingungsspektren der Addukte, auch wenn – mit einer Ausnahme – nur die Festkörper vermessen werden konnten. Dabei ist der (erwartete) Frequenzanstieg der asymmetrischen NCN-Streckbewegung von 2112 cm^{–1} im freien Dialkylcarbodiimid [3] auf 2220 cm^{–1} für **1** bzw. 2150 cm^{–1} für **2**, sowie die fast unveränderte Lage aller übrigen Eigenschwingungen der Liganden gegenüber dem Aussagewert der Vibrationen des Cl₅SbN- bzw. Cl₄SnN₂-Molekülgerüsts für Strukturaussagen ohne große Bedeutung. Für das Cl₅SbN-Skelett von **1** ist von einer pseudo-oktaedrischen Atomanordnung der Symmetrie C_{4v} auszugehen, was die gute Übereinstimmung der fraglichen Schwingungen mit denen der z. T. auch röntgenographisch charakterisierten Addukte Cl₅Sb←N≡C–R [6, 7] oder Cl₅Sb←NC₅H₅ [8] bestätigt. Bezieht man allerdings das gesamte Carbodiimidgerüst, NCN, und zumindest den zusätzlichen Alkylsubstituenten

des antimonständigen N-Atoms in die Strukturbeachtungen ein, dann ist von einer gewinkelten Sb←NCN-Einheit auszugehen: die höchstmögliche Symmetrie der Molekel verringert sich dadurch auf C_s. Bei den Schwingungen des zitierten Cl₅SbN-Gerüsts macht sich diese Störung der vergleichsweise hohen C_{4v}-Symmetrie aber wenig bemerkbar: so wird die geforderte Aufhebung der Entartung (Rasse E (C_{4v}) spaltet in die Rassen A' und A'' (C_s) auf) nur durch die Verbreiterung der asymmetrischen SbCl₄-Valenzschwingung bei 345 cm^{–1} angedeutet. Andererseits müßte z. B. die symmetrische SbCl₄-Gegentaktbewegung bei 288 cm^{–1} auch im IR-Spektrum sichtbar werden (Übergang einer Schwingung der Rasse B₁ (C_{4v}) in eine solche der Rasse A' (C_s) [9]), was aber auch bei Verwendung großer Substanzkonzentrationen nicht der Fall ist, so daß für das Cl₅SbN-Fragment in guter Näherung eine C_{4v}-Anordnung diskutiert werden kann.

Das Grundgerüst des Zinnaddukts **2** ist zentrosymmetrisch gebaut (Symmetrie D_{4h}), was die strenge IR/Raman-Alternanz aller Cl₄SnN₂-Gerüstschwingungen erkennen läßt [10]. Da sich in diesem Falle keinerlei Anzeichen für eine Aufhebung des Alternativgebotes finden lassen, muß das zentrosymmetrische Bauprinzip auch für die Gesamtmolekel Gültigkeit besitzen (die maximale Symmetrie unter Einbeziehung der Carbodiimidreste ist C_{2h}). Derartige *trans*-Anordnungen zweier Zinn-Adduktliganden

Tab. I. Wichtigste Gerüstschwingungen der Addukte **1** und **2**.*

Cl ₅ Sb←N(R)=C=NR (1)			Cl ₄ Sn←(–N(R)=C=NR) ₂ (2)		
IR (Int.) fest	RE (Int.) Schmelze	Zuordnung (C _{4v})	IR (Int.) fest	RE (Int.) fest	Zuordnung (D _{4h})
2220 sst, br	n. beob.	$\nu_{\text{as}}\text{NCN}$	2150 sst, br	2156 s	$\nu_{\text{as}}\text{NCN}$
1453 st–m		$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3 +$	1451 m	1449 s	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3 +$
1402 st–m		$\nu_{\text{s}}\text{NCN}$	1409 s–m	1409 s	$\nu_{\text{s}}\text{NCN}$
345 sst, br	341 st–br, p } 319 sst, p 288 m, dp	$\nu_{\text{as}}\text{SbCl}_4$ (E)	320 sst	306 sst	$\nu_{\text{as}}\text{SnCl}_4$ (E _u)
		$\nu_{\text{s}}\text{SbCl}'$ (A ₁)			$\nu_{\text{s}}\text{SnCl}_4$ (A _{1g})
312 s–m		$\nu_{\text{s}}\text{SbCl}_4$ (A ₁)			
278 ss		$\nu_{\text{s}}\text{SbCl}_4$ (B ₁)			
		δCCC	285 Sch		δCCC
215 s, Sch	209 m, p	νSbN (A ₁)	225 s	254 st–m	$\nu_{\text{s}}\text{SnCl}_4$ (B _{1g})
	171 st–m, dp	δSbCl_4 (B ₂)			$\nu_{\text{as}}\text{SnN}_2$ (A _{2u})
	163 Sch	δClSbN		209 s–m	$\nu_{\text{s}}\text{SnN}_2$ (A _{1g})
	126 s, dp	δSbCl_4 (E)		168 st–m	δSnCl_4 (B _{2g})
				151 m	δClSnN (E _g)
				105 m } 92 m }	$\delta\text{SnN}_2 +$ Gitterschwingung

* Es bedeuten: R = *i*-C₃H₇, sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, br = breit, Sch = Schulter, p = polarisiert und dp = depolarisiert.

sind keineswegs ungewöhnlich [z. B. 10, 11], erwähnenswert ist jedoch, daß auch eine Anzahl von Di-Addukten des SnCl₄ mit *cis*-Konfiguration (Symmetrie C_{2v} des jeweiligen Cl₄SnX₂-Skeletts) bekannt ist, wobei auch N,N-Dialkylcyanamidaddukte diesem azentrischen Strukturprinzip angehören [4, 12, 13].

In Tab. I sind die wichtigsten (Gerüst-)Frequenzen der IR- und Ramanspektren beider Addukte zusammengefaßt; den Zuordnungen sind die Punktgruppen C_{4v} (für **1**) und D_{4h} (für **2**) zugrunde gelegt worden.

Röntgenstrukturanalysen

Geeignete Einkristalle beider Verbindungen konnten durch langsames Auskristallisieren aus Methylenchlorid erhalten werden. Die Gitterkonstanten wurden aus den optimierten Winkelwerten 2θ, ω und χ ausgesuchter Reflexe ermittelt (bei **1** waren die 25 Reflexe 25° ≤ 2θ ≤ 35°, bei **2** 24 Reflexe 35° ≤ 2θ ≤ 40°). Die Kristalldaten und Angaben zur Messung der Intensitäten sind in Tab. II zusammengefaßt.

Bei **1** ergab die Lösung der Struktur nach der Patterson-Methode zunächst die Ortsparameter des Antimons in allgemeiner vierzähliger Lage. Aus Fourier- und Differenzfouriersynthesen konnten die

Lagen der übrigen Nicht-Wasserstoffatome – mit Ausnahme der an das C2-Atom gebundenen Methylkohlenstoffatome – eindeutig bestimmt werden. Letztere zeigten sich, auch bei abschließenden Synthesen, lediglich als breite, wenig strukturierte Maxima von vergleichsweise geringer Höhe. Die besten R-Werte bei Konvergenz der Struktur wurden bei Annahme der statistischen Fehlverteilung (C21, C22 bzw. C'21, C'22) mit Populationsfaktoren von jeweils 0,5 für diese Atome erhalten. Sie sind deshalb nur mit isotropen Temperaturfaktoren berücksichtigt worden; die Beiträge der Wasserstoffatome wurden vernachlässigt.

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tab. III und IV enthalten, zur Veranschaulichung der Molekülstruktur und der Atombenennungen dient Abb. 1 (in der nur die Kohlenstoffatome C21 und C22 gezeichnet sind [15]), die stereoskopische Skizze (Abb. 2) zeigt die Besetzung der Elementarzelle.

Die spektroskopisch postulierte C_{4v}-Symmetrie des Cl₅SbN-Molekülgerüsts ist zwar in guter Näherung realisiert, für das Gesamtmolekül ist auf Grund der Gegebenheiten des Carbodiimidrests erwartungsgemäß eine weitaus geringere Symmetrie – streng genommen C₁-Symmetrie – zu diskutieren.

	1	2
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe [14]	Pna2 ₁	P1
a [pm]	1258,2(2)	826,0(1)
b [pm]	1124,4(3)	868,5(1)
c [pm]	1124,5(3)	882,0(1)
α [°]		114,15(1)
β [°]		101,51(1)
γ [°]		95,84(1)
V [pm ³ × 10 ⁻⁶]	1590,8(6)	553,7
Z	4	1
d(röntg.) [g · cm ⁻³]	1,78	1,538
Kristallgröße [cm]	0,05 × 0,05 × 0,04	0,04 × 0,03 × 0,03
Meßbereich [°]	2 < 2θ < 60	2 < 2θ < 60
Meßtemperatur	~ 173 K	~ 173 K
N _m	2536	3235
N _o	2325	3201
R ₁	0,034	0,030
R ₂	0,029	0,027

N_m: Zahl der gemessenen unabhängigen Reflexe

N_o: Zahl der beobachteten Reflexe; Reflexe mit I < 2σ(I) wurden als nicht beobachtet gewertet

$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

$R_2 = \frac{\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum \omega |F_o|^2}^{1/2}$

Die Zahlenangaben in Klammern in dieser und den folgenden Tabellen geben die Standardabweichung, bezogen auf die letzte Dezimale, an.

Tab. II. Kristalldaten und Angaben zur Messung.

Tab. III. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren. Der Parameter U des isotropen Temperaturfaktors ($-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2$) hat die Dimension [pm²].

Atom	$x/a(\sigma)$	$y/b(\sigma)$	$z/c(\sigma)$	U(σ)
1: Sb	2676(<1)	4416(<1)	2500	209(2)
Cl1	919(<1)	3688(<1)	2538(2)	298(5)
Cl2	2245(2)	5817(2)	3988(3)	270(4)
Cl3	3185(2)	3054(2)	3985(2)	321(6)
Cl4	2261(2)	5862(3)	1041(2)	288(5)
Cl5	3221(2)	3054(3)	1019(3)	330(6)
N1	4274(3)	5100(3)	2543(3)	190(13)
C	4396(3)	6228(4)	2511(4)	265(17)
N2	4500(3)	7237(4)	2783(5)	392(21)
C1	5262(3)	4303(4)	2500(3)	275(16)
C11	5895(4)	4432(4)	3623(5)	423(21)
C12	5904(4)	4578(4)	1364(4)	238(19)
C2	4519(4)	8496(3)	2429(4)	309(19)
C21	4279(4)	9280(5)	3574(4)	556(22)
C22	3708(5)	8831(5)	1460(4)	494(18)
C' 21	3581(4)	9168(4)	2969(4)	557(21)
C' 22	4427(4)	8449(5)	1009(5)	426(19)
2: Sn	5000	5000	5000	214(2)
Cl1	5587(1)	2179(1)	4359(1)	272(4)
Cl2	7338(1)	6217(1)	7538(1)	299(4)
N1	6693(3)	5374(3)	3473(3)	298(13)
C	6608(3)	4154(4)	2028(4)	249(14)
N2	6405(3)	3082(3)	625(3)	383(15)
C1	7877(4)	7088(3)	4045(4)	325(16)
C11	7293(4)	7887(4)	2847(4)	461(20)
C12	9672(4)	6825(4)	4111(4)	428(19)
C2	7061(4)	1559(4)	– 319(4)	392(17)
C21	8088(4)	1979(4)	– 1368(4)	448(19)
C22	8026(4)	945(3)	909(4)	439(19)

Abb. 1. Molekülstruktur von **1** [15].

Die Strukturanalyse weist keine Besonderheiten aus, dennoch bietet sich der Vergleich mit den Daten des isomeren Addukts, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{SbCl}_5$ (**1'**), an. Zu diesem Zweck sind in Tab. IV die sinnvoll korrelierbaren Abstände und Valenzwinkel des Cyanamiderivates zusätzlich aufgelistet, wobei die in [4] getroffenen Atombenennungen unserem Nomenklaturschema angepaßt wurden. Die Cl₅SbNCN-Gerüste beider Addukte weisen nur sehr wenige, augenfällige Unterschiede auf. Hierzu zählen vor allem die fast „spiegelbildlichen“ Verhältnisse innerhalb der NCN-Gruppe: N1–C beträgt 128 pm für **1** bzw. 117 pm für das Isomere; N2–C ist 118 pm für

Tab. IV. Bindungslängen (in pm) und -winkel (in Grad) der isomeren SbCl₅-Addukte **1** und **1'**.

	1	1'		1	1'		1
Sb–Cl1	235,7(1)	232,9(4)	Cl1–Sb–Cl2	90,2(1)	93,2(2)	C11–C1–C12	113,6(4)
Sb–Cl2	236,0(2)	236,1(4)	Cl1–Sb–Cl3	90,9(1)	93,8(2)	C11–C1–N1	110,3(3)
Sb–Cl3	235,6(2)	234,5(5)	Cl1–Sb–Cl4	92,5(1)	91,6(2)	C12–C1–N1	109,5(3)
Sb–Cl4	236,8(2)	235,6(4)	Cl1–Sb–Cl5	93,4(1)	94,2(2)	C1–N1–C	118,8(3)
Sb–Cl5	236,5(2)	234,1(5)	Cl2–Sb–Cl3	89,7(1)	89,8(2)	C1–N1–Sb	123,2(2)
Sb–N1	215,4(3)	214(1)	Cl2–Sb–Cl4	89,0(1)	89,5(1)	C–N2–C2	148,8(3)
N1–C1	153,3(5)	–	Cl2–Sb–Cl5	176,3(1)	172,5(2)	C21–C2–C22	108,2(4)
N1–C	127,8(5)	117(3)	Cl3–Sb–Cl4	176,3(1)	174,6(2)	C23–C2–C24	110,9(4)
N2–C	118,3(5)	129(2)	Cl3–Sb–Cl5	89,9(1)	89,9(2)	C21–C2–N2	108,2(4)
N2–C2	147,1(6)	{ 150(2) 151(2)}	Cl4–Sb–Cl5	91,2(1)	90,1(2)	C22–C2–N2	114,6(4)
C1–C11	149,9(6)		Cl1–Sb–N1	177,6(3)	178,1(3)	C23–C2–N2	110,9(4)
C1–C12	154,2(6)		Cl2–Sb–N1	87,7(2)	84,9(3)	C24–C2–N2	103,7(4)
C2–C21	158,9(9)		Cl3–Sb–N1	87,8(2)	86,7(3)		
C2–C22	153,9(9)		Cl4–Sb–N1	88,6(2)	87,9(3)		
C2–C' 21	152,7(8)		Cl5–Sb–N1	88,6(2)	87,6(3)		
C2–C' 22	160,2(9)		C–N1–Sb	117,7(2)	133(1)		
			N1–C–N2	163,4(3)	177(1)

Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1**.

1, dagegen 129 pm für **1'**. Einerseits ist der jeweils kürzere Abstand mit 117–118 pm praktisch einer CN-Dreifachbindung gleichzusetzen, andererseits muß auch einer CN-Bindung von 128–129 pm Länge ein beträchtlicher Mehrfachbindungsanteil zugebilligt werden.

Im Gegensatz zum Acetonitriladdukt $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{SbCl}_5$ [6] ist die —C—N—Sb -Bindung bei den Isomeren **1** und **1'** deutlich gewinkelt. Die Verschiedenartigkeit der Isomerenliganden spiegelt sich in der Größe eben dieses —C—N1—Sb— (118° bei **1** gegenüber 133° bei **1'**) sowie des N2—C—N1 -Valenzwinkels (163° bei **1** gegenüber 177° bei **1'**) deutlich wider. Zwangsläufige Unterschiede zeigen sich in den Abständen der Isopropylreste zu den entsprechenden Stickstoffatomen, während bei den übrigen Bindungslängen und Valenzwinkeln meist gute Übereinstimmung vorherrscht.

Beim Sn-Addukt **2** besetzt das Metallatom die spezielle, einzählige Lage $1/2\ 1/2\ 1/2$ der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Wyckoff-Symbol h) mit der Punktsymmetrie $\bar{1}$. Fourier- und Differenzfourier-Synthesen ergaben die Lagen der anderen Nicht-Wasserstoffatome. Die berechneten Positionen der H-Atome blieben von der Verfeinerung ausgeschlossen, ihr Beitrag ist aber bei Strukturfaktorrechnungen berücksichtigt worden. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tab. III und V enthalten; die zugehörige Ortep-Skizze in Abb. 3 [15] zeigt die einfach besetzte Einheitszelle.

Die an Hand des Schwingungsspektrums vorhergesagte Zentrosymmetrie des Cl_4SnN_2 -Gerüsts wie auch der Gesamtmolekel hat sich bestätigt. Beim Vergleich mit Strukturdaten von Addukten mit *cis*-Konfigurationen ($\text{SnCl}_4\cdot 2\text{L}$, L = POCl_3 , SeOCl_2 , CH_3CN u. a.) ist bei **2** die Verlängerung der Sn—Cl-Bindungen im Mittel um 5–7 pm [13, 16, 17] sowie

Tab. V. Bindungslängen (in pm) und -winkel (in Grad) für **2**.

Bindungslängen		-winkel	
Sn—Cl1	240,3(1)	Cl1—Sn—Cl2	90,0(1)
Sn—Cl2	240,4(1)	Cl1—Sn—N1	90,1(1)
Sn—N1	221,2(3)	Cl2—Sn—N1	90,1(1)
N1—C1	152,3(4)	Sn—N1—C1	122,3(2)
N1—C	126,3(3)	Sn—N1—C	118,9(2)
N2—C	117,0(3)	C—N1—C1	118,7(3)
N2—C2	147,0(4)	N1—C—N2	173,5(4)
C1—C11	151,5(5)	C—N2—C2	140,0(3)
C2—C12	151,7(5)	N1—C1—C11	109,9(2)
C2—C21	149,5(5)	N1—C1—C12	110,0(2)
C2—C22	151,8(5)	C11—C1—C12	111,7(3)
		N2—C2—C21	108,7(3)
		N2—C2—C22	110,8(2)
		C21—C2—C22	113,5(3)

Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2** [15].

die Verkürzung des $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$ -Abstandes um 8–12 pm [13] erwähnenswert. Gegenüber der grundlegenden Änderung des Bauprinzips (*cis* bzw. *trans*) fallen diese Unterschiede aber kaum ins Gewicht.

Experimentelles

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wird eine Lösung von 3,63 g (12,14 mmol) SbCl_5 in 30 ml Methylchlorid bei R.T. unter Rühren langsam mit 1,53 g (12,12 mmol) N,N'-Diisopropylcarbodiimid versetzt. Etwas unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels ($\sim 35^\circ\text{C}$) wird 4 h weitergerührt, anschließend auf die Hälfte des Lösungsvolumens eingengt und auf $5-0^\circ\text{C}$ abgekühlt. Das Addukt fällt in Form klarer, meist quaderförmiger, gelblicher Kristalle an. Diese werden abfiltriert, mehrmals mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Primärausbeute von etwa 60% kann durch Aufarbeiten der Mutterlauge gesteigert werden, doch sind Folgefraktionen durch erneutes Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 einer zusätzlichen Reinigungsoperation zu unterziehen.

$\text{SbCl}_5\text{N}_2\text{C}_7\text{H}_{14}$:

(MW = 425,20) MW kryoskopisch 420

Ber. C 19,77 H 3,32 N 6,59 Cl 41,69 Sb 28,63,
Gef. C 19,75 H 3,34 N 6,64 Cl 41,81 Sb 28,28.

Einer Lösung von 1,31 g (10,38 mmol) N,N'-Diisopropylcarbodiimid werden innerhalb 30 min mittels einer Spritze 1,37 g (5,26 mmol) Zinntetrachlorid zugesetzt. Die weitere Behandlung dieser Mischung erfolgt wie oben beschrieben.

$\text{SnCl}_4\text{N}_4\text{C}_{14}\text{H}_{28}$:

(MW = 512,90)

Ber. C 32,79 H 5,50 N 10,92 Cl 27,65,
Gef. C 32,77 H 5,53 N 11,01 Cl 27,67.

Die Protonenresonanzspektren sind mit einem Bruker-WP-60-Kernresonanzgerät, die Schwingungsspektren mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 283, sowie einem Coderg-PHO-Ramanspektrophotometer (Anregung mit der 4880-Å-Linie eines Argongaslasers) registriert worden. Sämtliche röntgenographischen Messungen sind bei etwa -100°C an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer, Syntex P₂₁, mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) vorgenommen worden. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit ω -Abtastung über einen Bereich von 2° und einer Abtastgeschwindigkeit, die in Abhängigkeit von der Intensität zwischen 2° und $30^\circ/\text{min}$ variierte. Die Verfeinerung beider Strukturen wurde mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt. Das Gewichtsschema berücksichtigte die statistische Varianz der Meßfehler. Die Rechnungen wurden mit Hilfe des Programmsystems X-Ray [18] auf der CYBER-174-Rechenanlage des Universitätsrechenzentrums sowie dem Programmsystem XTL [19] auf einem NOVA-1200-Rechner ausgeführt. Für die Berechnung der Atomformfaktoren lagen die Werte von Cromer und Mann [20], bei Wasserstoff diejenigen von Stewart *et al.* [21] zugrunde. Weitere Einzelheiten zu den Strukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51972 angefordert werden.

- [1] A. Williams und I. T. Ibrahim, Chem. Rev. **81**, 589 (1981); s. dort weitere Lit.
- [2] W. Weller, Dissertation Universität Stuttgart 1982; W. Schwarz, G. Rajca und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. **525**, 143 (1985); s. dort weitere Lit.
- [3] G. Rajca, W. Schwarz, J. Weidlein und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **522**, 83 (1985); H.-D. Hausen, G. Rajca und J. Weidlein, Z. Naturforsch. **41b**, 839 (1986).
- [4] J. C. Jochims, R. Abu-El-Halawa, L. Zsolnai und G. Huttner, Chem. Ber. **117**, 1161 (1984).
- [5] B. M. Bycroft und J. D. Cotton, J. Chem. Soc. (Dalton) **1973**, 1867.
- [6] H. Binas, Z. Anorg. Allg. Chem. **352**, 271 (1967); M. Burgard und J. MacCordick, Nucl. Chem. Lett. **6**, 599 (1970).
- [7] D. M. Byler und D. F. Shriver, Inorg. Chem. **13**, 2697 (1974); A. Alvarez-Vlades, C. Gomez-Vaamonde, J. R. Masaguer und J. A. G. Vazquez, Z. Anorg. Allg. Chem. **523**, 227 (1985).
- [8] U. Müller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **350**, 113 (1967).
- [9] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1982.
- [10] N. Ohkaku und K. Nakamoto, Inorg. Chem. **12**, 2440 (1973).
- [11] I. R. Beattie, M. Milne, M. Webster, H. E. Blayden, P. J. Jones, R. C. G. Killeen und J. L. Lawrence, J. Chem. Soc. (A) **1969**, 482.
- [12] S. C. Jain und R. Rivest, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 1117 (1970); Y. Kawano, Y. Hase und O. Sala, J. Mol. Struct. **30**, 45 (1976).
- [13] D. M. Barnhart, C. N. Caughlan und M. Ul-Haque, Inorg. Chem. **7**, 1135 (1968); M. Webster und H. E. Blayden, J. Chem. Soc. (A) **1969**, 2443.
- [14] International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [15] C. K. Johnson, Ortep Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1964. Dieses

- ORTEP-Programm wurde zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) verwendet.
- [16] C.-I. Brändén, *Acta Chem. Scand.* **17**, 759 (1963).
[17] Y. Hermodsson, *Acta Crystallogr.* **13**, 656 (1960).
[18] J. M. Stewart, P. A. Machin, C. W. Dickinson, H. L. Ammon, H. Heck und H. Flack, „X-Ray 76“ Computer Science Center, University of Maryland, Maryland, USA.
- [19] XTL/E-XTL-Programmsystem zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Syntex Analytical Instruments, Inc. Cupertino, Kalifornien 1976.
[20] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A 24**, 321 (1968).
[21] R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).