

Über Zinn-haltige Heterocyclen, I

Molekül- und Kristallstruktur von 2,2-Dichlor-1,3,6,2-trithiastannaocan

Martin Dräger* und Rudolf Engler**

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz*,
D-6500 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24,
und Gesamthochschule Wuppertal**, Fachbereich 6 (Chemie),
D-5600 Wuppertal, Dietrich-Bonhoeffer-Weg 1

Eingegangen am 20. Juni 1974

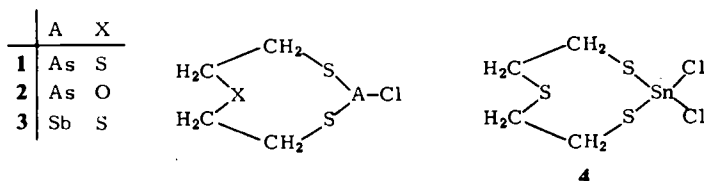
Die Struktur der Titelsubstanz wurde röntgenographisch aus Diffraktometer-Einkristalldaten bestimmt und bis zu einem konventionellen R von 0.024 verfeinert. Der 8-Ring besitzt Wanne-Sessel-Konformation mit transannularer 1,5-Sn...S-Annäherung. Die Koordination am Sn-Atom ist trigonal-bipyramidal mit äquatorialen Abständen Sn–S 2.386 und 2.388 Å und Sn–Cl 2.348 Å und axialen Abständen Sn–S 2.760 Å und Sn–Cl 2.392 Å. Bekannte Sn–S-Abstände und Koordinationen werden diskutiert. Die Struktur besteht aus 12-fach koordinierten Molekülen.

On Heterocyclic Systems Containing Tin, I

Molecular and Crystal Structure of 2,2-Dichloro-1,3,6,2-trithiastannaocane

The crystal structure of the title compound has been determined from single crystal X-ray data and refined to a conventional R of 0.024. The eight-membered ring has the boat-chair conformation with 1,5-transannular Sn...S-interaction. The coordination of the Sn-atom is trigonal-bipyramidal with equatorial distances Sn–S 2.386 and 2.388 Å and Sn–Cl 2.348 Å and axial distances Sn–S 2.760 Å and Sn–Cl 2.392 Å. Published Sn–S distances and coordination types are reviewed. The structure consists of 12-coordinated molecules.

Kürzlich wurden von uns die Molekül- und Kristallstrukturen der Heterocyclen 2-Chlor-1,3,6,2-trithiarsocan (1), 5-Chlor-1,4,6,5-oxadithiarsocan (2) und 2-Chlor-1,3,6,2-trithiastibaocan (3) beschrieben¹⁻³⁾.



1) M. Dräger, Chem. Ber. 107, 2601 (1974).

2) M. Dräger, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

3) M. Dräger und R. Engler, Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 183 (1974).

Diese 8-Ring-Verbindungen besitzen drei gemeinsame Strukturmerkmale. Der 8-Ring liegt in einer asymmetrischen Wanne-Sessel-Konformation vor, bei der der Wannenteil über die Atome A und X mit dem Sesseltail verknüpft ist (1.). Dies ist auch die Normalkonformation von Cyclooctan-Derivaten⁴⁾, in denen die CH₂-Gruppen in den Positionen A und X transannulare H···H-Abstoßungen aufeinander ausüben. Demgegenüber werden die Heterocyklen 1, 2 und 3 durch eine transannulare A···X-Akzeptor-Donator-Wechselwirkung in ihrer Konformation stabilisiert (2.), und das Resultat dieser Wechselwirkung ist geometrisch eine ψ -trigonal-bipyramidale Koordination am Atom A mit zwei äquatorialen Liganden S und axialen Liganden X und Cl (3.).

In dieser Arbeit wird untersucht, inwieweit diese drei Strukturelemente beim Ersatz des Atoms A durch vierwertiges Zinn und die damit verbundene Einführung eines weiteren Liganden beeinflußt werden. Wir berichten deshalb hier über die Kristallstruktur von 2,2-Dichlor-1,3,6,2-trithiastannaocan (4).

Drei Sn-S-Heterocyklen sind bisher durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert worden. Alle drei Ringsysteme bestehen aus alternierenden Sn- und S-Atomen. Es sind ein 4-Ring im Sn₂S₆⁴⁻-Anion⁵⁾, eine 6-Ring-Wanne im 2,2,4,4,6,6-Hexaphenyl-1,3,5,2,4,6-trithiatristannan⁶⁾ und ein Adamantangerüst im (CH₃Sn)₄S₆⁷⁾.

Kristallvermessung

Die Darstellung von 4 erfolgte wie beschrieben⁸⁾ aus SnCl₄ und Bis(2-mercaptoäthyl)sulfid. 4 kristallisiert aus Benzol in dünnen farblosen Nadeln. Weissenberg- und Precession-Aufnahmen gaben vorläufige Gitterkonstanten und bestimmten die Raumgruppe zu *Pbca*. Die Ermittlung von genauen Gitterkonstanten erfolgte mit Hilfe eines Vierkreisdiffraktometers⁹⁾ durch automatische Zentrierung von 15 hochindizierten Reflexen im Vor- und Rückstrahlbereich und „least squares“-Auswertung der gemessenen ω -Differenzen. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode bestimmt.

Kristalldaten (MoK α_1 -Strahlung, $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$): rhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61), farblose Nadeln || [100]

$a = 11.060 (6) \text{ \AA}$	$V = 2043 \text{ \AA}^3$
$b = 13.444 (12) \text{ \AA}$	Mol.-Masse = 341.92 (C ₄ H ₈ Cl ₂ S ₃ Sn)
$c = 13.743 (12) \text{ \AA}$	$Z = 8$
	$d_{\text{rönt}} = 2.22 \text{ g/ml}$
	$d_{\text{exp}} = 2.23 (2) \text{ g/ml}$

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten diente ein annähernd quadratisches Prisma mit den ungefähren Abmessungen $0.6 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}$, das zum Schutz gegen Verwitterung in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Gemessen wurde mit einem automatischen Vierkreis-

4) Überblick: J. D. Dunitz, *Perspect. Struct. Chem.* **2**, 1 (1968); R. Srinivasan und T. Srikrishnan, *Tetrahedron* **27**, 1009 (1971); F. A. L. Anet, *Fortschr. Chem. Forsch./Top. Curr. Chem.* **45**, 169 (1974).

5) B. Krebs, S. Pohl und W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **393**, 241 (1972).

6) H. Schumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **354**, 192 (1967).

7) C. Dörfelt, A. Janeck, D. Kobelt, E. F. Paulus und H. Scherer, *J. Organomet. Chem.* **14**, P 22 (1968); C. Dörfelt, E. F. Paulus und H. Scherer, *Angew. Chem.* **81**, 297 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 288 (1969); D. Kobelt, E. F. Paulus und H. Scherer, *Acta Crystallogr.* **B 28**, 2323 (1973).

8) R. Engler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 74 (1974).

9) CAD4 Enraf-Nonius.

diffraktometer⁹⁾ im $\omega/2\theta$ -scan mit monochromatisierter Mo-Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Der Schwenkbereich war $\Delta\omega = (0.8 + 0.5 \text{ tg } \theta)^\circ$. Die Zählrohrapertur betrug vertikal 4 mm und horizontal $(4 + 2 \text{ tg } \theta)$ mm. Die erstrebte Mindestintensität pro Reflex war 5000 Impulse, begrenzt durch eine maximale Meßzeit von 180 sec. Zwei Standardreflexe wurden zur Intensitäts- und Orientierungskontrolle in regelmäßigen Abständen überprüft. Der Intensitätsverlauf der Standardreflexe ergab eine Meßstabilität des Diffraktometers von 0.009. Ein Intensitätsverlust oder eine Verschiebung der Reflexprofile während der Messung bestand nicht.

Die gemessenen Intensitäten wurden zur Ermittlung von Standardabweichungen und Gewichten einer Zählstatistik unterworfen (angenommene Meßstabilität des Diffraktometers 0.01). Reflexe mit $I < 2 \sigma(I)$ erhielten für die folgenden Rechnungen die Kennzeichnung „unmeßbar schwach“ und eine Intensität von $1/3$ der kleinsten gemessenen Intensität. Es folgten die Lorentz- und Polarisationsfaktor-Korrekturen (Vorpolarisation des Monochromators 0.966). Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen (linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 35.4 \text{ cm}^{-1}$). Eine Wilson-Statistik absolutierte die korrigierten Intensitäten schließlich zu einem Satz von 1696 unabhängigen $|F|^2$ -Werten, entsprechend allen Reflexen bis $\sin^2\theta/\lambda^2 = 0.354$; 225 davon besaßen die Kennzeichnung „unmeßbar schwach“.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die asymmetrische Einheit der Raumgruppe *Pbca* enthält ein Molekül 4. Die Lage des Sn-Atoms konnte einer zugespitzten Patterson-Synthese entnommen werden. Drei Fourier-Synthesen zeigten Maxima erst für die Cl- und S-Atome und vervollständigten dann das gesuchte Molekül. Verfeinert wurde zuerst in zwei Cyclen mit isotropen Temperaturfaktoren und dann in vier Cyclen mit anisotropen Temperaturfaktoren^{10, 11)}. Im letzten Cyclus traten nur noch Parameteränderungen bis maximal 0.3σ auf¹²⁾. Der konventionelle *R*-Wert für die meßbaren Reflexe betrug hiernach 0.024 (unter Einschluß auch der „unmeßbar schwachen“ Reflexe 0.034), und der gewichtete *R*-Wert hatte den Wert 0.025. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ließ keine eindeutige Lokalisierung von H-Positionen zu.

Tab. 1. Lageparameter mit Standardabweichungen¹⁴⁾

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Sn	0.11122 (2)	0.16109 (1)	0.10860 (1)
Cl1	0.28000 (9)	0.10466 (8)	0.02084 (6)
Cl2	0.46881 (10)	0.36661 (8)	0.01954 (6)
S1	0.07129 (10)	0.33547 (6)	0.10797 (6)
S2	0.27414 (6)	0.20860 (6)	0.25342 (6)
S3	0.03934 (8)	0.04370 (6)	0.22552 (6)
C1	0.19615 (36)	0.38428 (26)	0.17817 (26)
C2	0.21728 (40)	0.33366 (30)	0.27503 (27)
C3	0.20790 (40)	0.13515 (34)	0.34974 (25)
C4	0.07471 (37)	0.11277 (32)	0.33678 (25)

10) Streufaktoren der Atome nach *D. T. Cromer* und *J. B. Mann*, *Acta Crystallogr. A* **24**, 321 (1968); Real- und Imaginärteil der Dispersionskorrektur nach *D. T. Cromer* und *D. Liberman*, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).

11) Anisotrope Temperaturfaktoren in der Form

$$\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})].$$

12) Zur Gewichtssetzung wurden die aus der Zählstatistik ermittelten Gewichte durch den winkelabhängigen Term $3.2 \cdot (\sin^2\theta/\lambda^2)^{1.5}$ modifiziert. Hiermit ergaben sich etwa gleiche Mittelwerte von $w \cdot \Delta |F|^2$ in allen Intensitäts- und Winkelbereichen und ein Wert von etwa 1.0 für $w \cdot \Delta |F|^2 / (m - n)$. „Unmeßbar schwache“ Reflexe erhielten das Gewicht 0.

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren¹¹⁾ $\beta \cdot 10^5$ mit Standardabweichungen¹⁴⁾

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Sn	344 (3)	348 (2)	228 (1)	-1 (1)	1 (1)	-3 (1)
C11	527 (9)	729 (6)	321 (4)	89 (5)	107 (4)	-46 (4)
C12	645 (10)	670 (6)	395 (4)	65 (5)	195 (4)	-58 (4)
S1	594 (9)	385 (4)	462 (5)	50 (4)	-110 (4)	12 (4)
S2	344 (6)	507 (5)	317 (4)	3 (4)	-18 (4)	-19 (4)
S3	502 (8)	419 (5)	350 (4)	-68 (4)	55 (4)	39 (3)
C1	560 (32)	406 (17)	414 (18)	-54 (18)	46 (18)	-53 (15)
C2	703 (39)	467 (21)	421 (19)	12 (21)	-15 (19)	-114 (16)
C3	675 (40)	679 (25)	273 (15)	-32 (23)	-52 (17)	67 (16)
C4	560 (37)	674 (25)	273 (15)	-48 (22)	85 (17)	-2 (16)

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die gefundenen Atomparameter mit Standardabweichungen. Eine Tabelle der gemessenen und berechneten Strukturamplituden kann von den Autoren angefordert werden. Alle Berechnungen erfolgten mit Hilfe eines von uns zusammengestellten FORTRAN-Programmsystems¹³⁾ auf der CDC-3300-Rechenanlage des Rechenzentrums der Universität Mainz.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Das gefundene 4-Molekül besitzt die gleiche asymmetrische Wanne-Sessel-8-Ring-Konformation, die einleitend für die 8-Ringe 1, 2 und 3 beschrieben wurde. Diese Konformation bedingt auf Grund ihrer Asymmetrie eine Chiralität des Moleküls 4, wie sie auch für 1, 2 und 3 gefunden wurde¹⁻³⁾, so daß 4 wegen der kristallographischen Gleitspiegelebenen der Raumgruppe *Pbca* in zwei Spiegelbildisomeren 4A und 4B vorkommt. Abb. 1 zeigt die beiden Enantiomeren nebeneinander mit gekennzeichneten

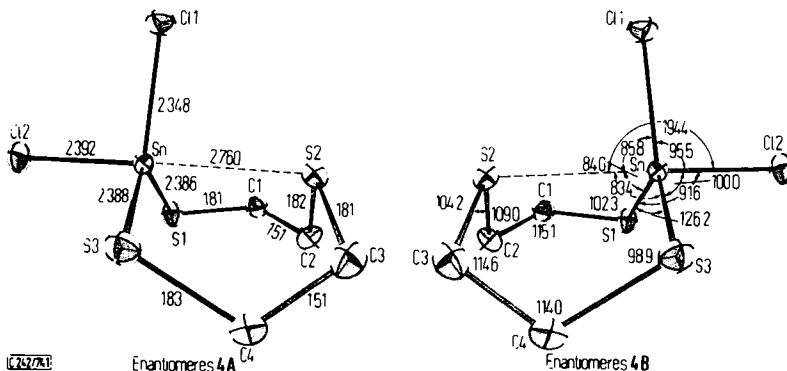


Abb. 1. Enantiomere A und B der Verbindung 4 mit Atomabständen in Å (Standardabweichungen der Sn-CI- und Sn-S-Abstände 0.003 Å, der C-S- und C-C-Abstände 0.01 Å) und Bindungswinkeln in Grad¹⁵⁾ (Standardabweichungen der Winkel an Sn 0.1°, an S 0.2° und an C 0.3°), Schwingungsellipsoide mit 30% der Wahrscheinlichkeitsverteilung

¹³⁾ M. Dräger und G. Gattow, Acta Chem. Scand. **25**, 761 (1971).

¹⁴⁾ Die Ziffern in Klammern bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle.

¹⁵⁾ Nicht eingezeichnet sind die Winkel C11-Sn-S1 117.6° und C11-Sn-S3 113.4°.

Hauptachsen der Schwingungsellipsoide. **4A** und **4B** sind kristallographisch äquivalent und besitzen gleiche Abstände und Winkel, die in Abb. 1 eingezeichnet sind. Der Wannenteil des 8-Ringes wird durch die Atome S3—C4—C3 gebildet und der Sesselteil durch die Atome S1—C1—C2. Die Chiralität des Moleküls **4** fällt in die Domäne der planaren Chiralität¹⁶⁾ mit einer durch die Atome Sn—Cl1—Cl2—S2 gebildeten Chiralitätsebene. Das Enantiomere **4A** kann durch simultanes Umlappen des Wannenteils des Moleküls in eine Sesselkonformation und des Sesselteils in eine Wannenkonformation in **4B** übergeführt werden. Die Dynamik dieses Übergangs wurde bereits bei der Beschreibung von **1** diskutiert¹⁾.

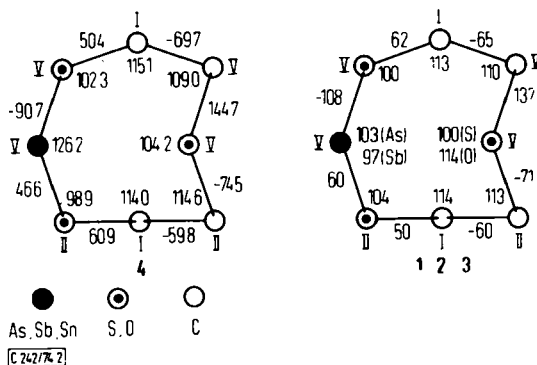


Abb. 2. Diagramme der Torsionswinkel (in Grad außerhalb der Diagramme) und Bindungswinkel (in Grad innerhalb der Diagramme) für **4** und Mittelwerte aus **1**, **2** und **3**²⁾ mit Typ-Kennzeichnung der partiellen Atomkonformationen¹⁸⁾

Ein quantitativer Vergleich der Konformation von **4** mit den Konformationen von **1**, **2** und **3** ist möglich mit Hilfe der Torsionswinkel¹⁷⁾ innerhalb des 8-Ringes. Diese Torsionswinkel sind zusammen mit den Bindungswinkeln innerhalb des 8-Ringes in den Diagrammen der Abb. 2 wiedergegeben. Die Diagramme zeigen das Enantiomere **4A** und Mittelwerte aus **1A**, **2A** und **3A** mit jeweils oberliegendem Sesselteil und untenbefindlichem Wannenteil. Die Einzelwerte von **1A**, **2A** und den beiden unabhängigen Molekülen **3A₁** und **3A₂**³⁾ wurden bei der Diskussion des Moleküls **2**²⁾ den Mittelwerten aus Cyclooctan-Derivaten⁴⁾ und ferner dem Ion S₈²⁺¹⁹⁾ gegenübergestellt. Die 8-Ringe **1—3** besitzen innerhalb eines Schwankungsbereiches bis zu $\pm 15^\circ$ in den Torsionswinkeln und bis zu $\pm 3^\circ$ in den Bindungswinkeln die gleiche Konformation und weichen deutlich ab vom Cyclooctan mit seiner transannularen 1,5-H···H-Abstoßung und vom S₈²⁺ mit einer noch gegenüber **1—3** verstärkten transannularen 1,5-Anziehung. Alle diese 8-Ringe enthalten jedoch sechs synklinale und zwei antiklinale Torsionswinkel gleicher Vorzeichenfolge, und die partiellen

¹⁶⁾ R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 385 (1966).

¹⁷⁾ W. Klyne und V. Prelog, *Experientia* **16**, 521 (1960); R. Bucourt, *Top. Stereochem.* **8**, 159 (1974).

¹⁸⁾ Klassifizierung von partiellen Konformationen nach J. D. Dunitz und V. Prelog, *Angew. Chem.* **72**, 896 (1960): Typ I skI—sk oder —skIsk, Typ II skIIsk oder —skII—sk, Typ III skIIIap oder —skIIIap, Typ IV apIVap. In l. c.²⁾ wurde ein Typ V hinzugefügt: —skVak oder skV—ak.

Konformationen der Einzelatome¹⁸⁾ sind V–V für die transannular interaktiven Atome, V–I–V für den Sesselteil und II–I–II für den Wannenteil. Dieselben partiellen Konformationen sind auch in **4** enthalten, und mit Ausnahme der direkten Umgebung des Sn-Atoms mit einer starken Bindungswinkelaufweitung gegenüber As und Sb liegen alle Torsions- und Bindungswinkel innerhalb des Schwankungsbereiches von **1**, **2** und **3**.

Tab. 3. Interplanarwinkel in Grad in den 8-Ringen **1–4**^{1–3)} und im S₈²⁺-Ion¹⁹⁾

	Ebenen Wannen- und Sesselteil	transannular interaktive Ebenen
1	109	3
2	54	24
3	75	2
4	65	3
S ₈ ²⁺	109	6

Eine weitere Möglichkeit zur quantitativen Beschreibung der Konformationen **1–4** bilden die Interplanarwinkel zwischen Wannen- und Sesselteil der 8-Ringe und ferner die Interplanarwinkel zwischen den Ebenen, die aus jeweils einem der transannular interaktiven Atome und seinen direkten Bindungsnachbarn gebildet werden. Diese Werte sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Stets stehen die transannular interaktiven Ebenen fast parallel, und Wannen- und Sesselteil bilden annähernd einen rechten Winkel. Am stärksten weicht hiervon die Verbindung **2** ab.

Wie schon bei der Konformationsdiskussion implizit benutzt, besteht zwischen den Atomen S2 und Sn unzweifelhaft eine starke transannulare Anziehung. Diese läßt sich bindungsmäßig beschreiben als koordinative Fixierung eines freien Donator-Elektronenpaares des S-Atoms an ein unbesetztes Akzeptor-d-Orbital des sp³d-hybridisierten Sn-Atoms. Die Koordination am Sn wird hierdurch trigonal-bipyramidal mit zwei äquatorialen und einem axialen S-Atom und einem äquatorialen und einem axialen Cl-Atom. Dies ist die gleiche Koordination, wie sie in **1–3** für As und Sb gefunden wurde, nur daß dort ein Ligand weniger zur Verfügung stand und infolgedessen eine äquatoriale Position durch ein freies Elektronenpaar eingenommen wurde. Der Ersatz dieses abstoßenden freien Elektronenpaares durch ein Cl-Atom ermöglicht gleichzeitig die beobachtete Winkelaufweitung am Sn-Atom (vgl. Abb. 2).

Ähnliche trigonal-bipyramidale Koordinationen wurden bisher in Sn–S-Verbindungen nur bei zwei Dithiocarbamat-Sn-Verbindungen gefunden. Tab. 4 gibt einen Überblick über bekannte Sn–S-Abstände und Koordinationen. Tetraedrisch durch S koordiniertes Sn findet sich außer in den eingangs erwähnten Heterocyclen^{5–7)} im (C₆H₅)₃Sn–S–Pb(C₆H₅)₃²⁰⁾, im Sn₂S₇⁶⁻-Anion²¹⁾ und im SnS₄⁴⁻-Anion²²⁾. Hin-

¹⁹⁾ C. G. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park und J. Passmore, *Inorg. Chem.* **10**, 2781 (1971).

²⁰⁾ H. Schumann, I. Schumann-Ruidisch und M. Schmidt in *Organotin Compounds*, Herausgeber A. K. Sawyer, Bd. 2, S. 318, Marcel Dekker Inc., New York 1971.

²¹⁾ J.-C. Jumas, M. Ribes und É. Philpott, *C. R. Acad. Sci. C* **273**, 1356 (1971); B. Krebs und W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **398**, 63 (1973).

²²⁾ W. Schiwy, S. Pohl und B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **402**, 77 (1973); J.-C. Jumas, F. Vermot-Gaud-Daniel und É. Philpott, *Cryst. Struct. Commun.* **2**, 157 (1973).

Tab. 4. Sn—S-Abstände (in Å) und Koordinationen um Sn

1) <i>tetraedrisch</i>		
Sn—S-Brückenbindung ^{5, 6, 20, 21)}		2.42—2.45
Sn—S-Endbindung ^{5, 21)}		2.33—2.38
SnS ₄ ⁴⁻ ²²⁾		2.37—2.39
2) <i>trigonal-bipyramidal</i>		
	äquatorial	axial
Cl(CH ₃) ₂ Sn[S ₂ CN(CH ₃) ₂] ²³⁾	2.48	2.79
(CH ₃) ₃ Sn[S ₂ CN(CH ₃) ₂] ²⁴⁾	2.47	3.16, 3.33
(CH ₃) ₃ SnNCS ²⁵⁾		3.13
4	2.39	2.76
3) <i>oktaedrisch</i>		
direkte Sn—S-Bindung ^{28, 29, 31)}		2.5—2.6
koordinative Sn—S-Bindung ^{32, 33)}		3.2—3.3

sichtlich des Abstandes muß zwischen Sn—S-Brückenbindungen und Sn—S-Endbindungen unterschieden werden. Die Sn—S-Brückenbindung kann als normale Sn—S-Einfachbindung bezeichnet werden und liegt zwischen 2.42 und 2.45 Å^{5, 6, 20, 21)}. Die Sn—S-Endbindung ist gegenüber dieser normalen Sn—S-Einfachbindung bis zu 0.1 Å verkürzt und enthält demnach einigen p_π-d_π-Doppelbindungscharakter^{5, 21)}. Zwischen beiden Bindungen liegt das SnS₄⁴⁻-Anion²²⁾, dessen π-Bindungsanteil ebenso wie bei den analogen Ionen AsS₄³⁻ und SbS₄³⁻ gering ist^{22, 1)}.

Trigonal-bipyramidale Sn—S-Koordination besteht in den Verbindungen Cl(CH₃)₂Sn[S₂CN(CH₃)₂]²³⁾ und (CH₃)₃Sn[S₂CN(CH₃)₂]²⁴⁾ und ferner mit nur einer intermolekularen Sn···S-Koordination auch im (CH₃)₃SnNCS²⁵⁾. Diese Verbindungen enthalten ebenso wie **4** das direkt gebundene S-Atom äquatorial und das koordinativ gebundene S-Atom axial. In beiden Dithiocarbamaten stimmt der direkte Sn—S-Abstand praktisch überein und ist um 0.03 Å länger als der Einfachbindungsabstandsbereich bei tetraedrischer Koordination, der andererseits in **4** um 0.03 Å unterboten wird. Bei trigonal-bipyramidaler Koordination muß demnach der Einfachbindungsabstandsbereich um ±0.03 Å breiter gewählt werden als bei tetraedrischer Koordination. Im Cl(CH₃)₂Sn[S₂CN(CH₃)₂] ist ebenso wie in **4** der zweite axiale Ligand ein elektronegatives Cl-Atom, und der koordinative Sn···S-Abstand ist in beiden Verbindungen fast gleich und nur um 15% länger als die normale Ein-

23) K. Furue, T. Kimura, N. Yasuoka, N. Kasai und M. Kakudo, Bull. Chem. Soc. Japan **43**, 1661 (1970).

24) G. M. Sheldrick und W. S. Sheldrick, J. Chem. Soc. A **1970**, 490; G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, R. F. Dalton und K. Jones, ebenda **A 1970**, 493.

25) R. A. Forder und G. M. Sheldrick, J. Organomet. Chem. **21**, 115 (1970).

26) W. Hofmann, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphys., Kristallchem. **92**, 161 (1935).

27) I. Oftedal, Z. Physik. Chem. **134**, 301 (1928).

28) D. Mootz und H. Puhl, Acta Crystallogr. **23**, 471 (1967).

29) J.-C. Jumas, M. Ribes, É. Philippot und M. Maurin, C. R. Acad. Sci. C **275**, 269 (1972).

30) A. Le Blanc und J. Rouxel, C. R. Acad. Sci. C **274**, 786 (1972).

31) C. S. Harrel und E. O. Schlemper, Acta Crystallogr. **B 27**, 1964 (1971).

32) Y. M. Chow, Inorg. Chem. **9**, 794 (1970); R. A. Forder und G. M. Sheldrick, J. Organomet. Chem. **22**, 611 (1970).

33) Y. M. Chow, Inorg. Chem. **10**, 673 (1971).

fachbindung. Demgegenüber ist im $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]$ der zweite axiale Ligand eine CH_3 -Gruppe, und die gefundenen koordinativen $\text{Sn}\cdots\text{S}$ -Abstände in den beiden untersuchten Modifikationen der Verbindung²⁴⁾ sind ebenso wie im $(\text{CH}_3)_3\text{SnNCS}$ um 30% länger als die direkte Bindung und entsprechen hiermit den koordinativen $\text{Sn}\cdots\text{S}$ -Abständen bei der nachfolgend beschriebenen oktaedrischen Koordination.

Oktaedrisch durch S koordiniertes Sn enthalten die einfachen Sulfide $\text{SnS}^{26)}$, $\text{SnS}_2^{27)}$, $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_3^{28)}$ und $\text{Pb}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_3^{29)}$, die Alkalimetallsulfide LiSnS_2 , NaSnS_2 , KSnS_2 und $\text{RbSnS}_2^{30)}$, das Tetrakis(dithiocarbamat) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2]_4\text{Sn}^{31)}$ und stark verzerrt die Isothiocyanate $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{NCS})_2^{32)}$ und $\{[(\text{CH}_3)_2\text{SnNCS}_2]_2\text{O}\}_2^{33)}$. Die Einfachbindung ist mit 2.5–2.6 Å in diesen Verbindungen deutlich länger als bei tetraedrischer oder trigonal-bipyramidaler Koordination, und die koordinative Bindung $\text{Sn}\cdots\text{S}$ ist um 30% gegenüber der direkten Bindung aufgeweitet.

4 enthält ein äquatoriales Cl-Atom und ein axiales Cl-Atom. Der äquatoriale $\text{Sn}-\text{Cl}$ -Abstand fällt mit 2.35 Å in den Längenbereich von 2.33–2.36 Å, der für das tetraedrische Molekül $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ bestimmt wurde³⁴⁾, und entspricht dem äquatorialen $\text{Sn}-\text{Cl}$ -Abstand von 2.32 Å im trigonal-bipyridalen $[(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_3]^-$ -Anion³⁵⁾. Der axiale $\text{Sn}-\text{Cl}$ -Abstand ist mit 2.39 Å nicht wesentlich länger als der äquatoriale $\text{Sn}-\text{Cl}$ -Abstand. In allen anderen bekannten trigonal-bipyridalen Sn-Verbindungen mit axialem Cl ist der Bindungsabstand größer³⁶⁾: $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}^{37)}$ 2.42 Å, $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]$ 2.46 Å²³⁾, $[(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_3]^-$ 2.53 und 2.55 Å³⁵⁾ und $[(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}_2]^-$ 2.57 und 2.70 Å³⁸⁾.

Die C–S- und C–C-Bindungslängen von 1.82 Å und 1.51 Å in **4** stimmen mit den entsprechenden Längen in den Verbindungen **1–3** überein und liegen in der normalen Größenordnung für C–S-Einfachbindungen und C–C-Einfachbindungen mit S-Substituenten^{1–3)}.

Die intermolekulare Packung der **4**-Moleküle läßt sich durch Molekülschichten parallel zur yz -Ebene beschreiben, die sich von $x = -0.03$ bis 0.53 und von $x = 0.47$ bis 1.03 erstrecken. Abb. 3 zeigt die untere Schicht mit Projektion der Molekülgerüste auf die yz -Ebene. Die Konturen der Einzelmoleküle sind radial um Cl, S und CH_2 unter Benutzung der van der Waals-Radien nach *Pauling*³⁹⁾ gezeichnet. In der gezeichneten Schicht weisen alle $\text{Sn}-\text{Cl}$ -Bindungen von rechts nach links und in den angrenzenden Schichten von links nach rechts. In jeder Schicht ist jedes Molekül von vier anderen Molekülen umgeben, und ferner bestehen um jedes Molekül vier Lücken, über und unter denen sich jeweils der SnCl_2 -Teil der Moleküle in den angrenzenden Schichten befindet. Die Gesamtkoordinationszahl ergibt sich dadurch zu 12. Diese Packung der **4**-Moleküle ist völlig analog der für die **2**-Moleküle gefundenen intermolekularen Anordnung²⁾.

34) P. T. Greene und R. F. Bryan, J. Chem. Soc. A **1971**, 2549.

35) F. W. B. Einstein und B. R. Penfold, J. Chem. Soc. A **1968**, 3019.

36) Vergleichbare Abstände von 2.37 und 2.39 Å enthält möglicherweise das Ion SnCl_5^- ; diese Abstände können jedoch auf Grund einer nur schlechten Verfeinerung der Verbindung nicht als zuverlässig angesehen werden: R. F. Bryan, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 733 (1964).

37) R. Hulme, J. Chem. Soc. **1963**, 1524.

38) P. J. Vergamini, H. Vahrenkamp und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6327 (1971).

39) Van der Waals-Radien für Cl 1.80 Å, S 1.85 Å und CH_2 2.0 Å: L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1968.

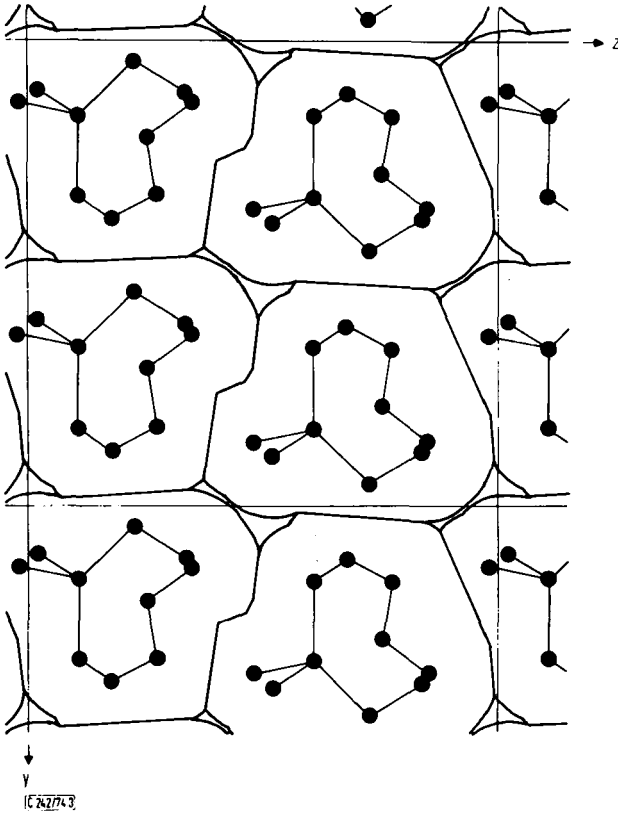


Abb. 3. 4-Molekülschicht von $x = -0.03$ bis 0.53 in Projektion auf die yz -Ebene mit radial gezeichneten van der Waals-Konturen nach Pauling³⁹⁾

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung des automatischen Einkristalldiffraktometers CAD4 und für weitere Unterstützung. Desgleichen gilt unser Dank dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung von Sachmitteln.

[242/74]