

## Addukt von Zinntetrachlorid an Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid

Herbert W. Roesky, Hans-Georg Schmidt, Mathias Noltemeyer und  
George M. Sheldrick\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 26. Juli 1982

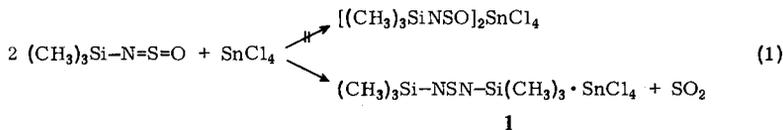
Sowohl  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$  als auch  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$  reagieren mit  $\text{SnCl}_4$  unter Bildung des 1:1-Adduktes  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{SnCl}_4$  (**1**). Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt, daß das Schwefeldiimid als zweizähliger Ligand fungiert. **1** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/m$  mit den Zellkonstanten  $a = 663.7(1)$ ,  $b = 1998.9(3)$ ,  $c = 696.7(1)$  pm und  $\beta = 94.18(2)^\circ$ .

### Adduct of Tin Tetrachloride and Bis(trimethylsilyl)sulfur Diimide

Both  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$  react with  $\text{SnCl}_4$  to yield the 1:1 adduct  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{SnCl}_4$  (**1**). An X-ray analysis shows that the sulfur diimide functions as a bidentate ligand. **1** crystallizes in the space group  $P2_1/m$  with unit-cell constants  $a = 663.7(1)$ ,  $b = 1998.9(3)$ ,  $c = 696.7(1)$  pm, and  $\beta = 94.18(2)^\circ$ .

Bei der Umsetzung des fünfgliedrigen  $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}$ -Ringes mit Lewis-Säuren werden kristalline 1:1- und 2:1-Addukte gebildet<sup>1)</sup>. Dabei ist der Elektronenakzeptor am Sauerstoffatom koordiniert. Auf diese Weise konnte die Struktur des fünfgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Ringes eindeutig aufgeklärt werden. Wir waren daran interessiert herauszufinden, ob diese Reaktion auch auf acyclische Sulfoxide übertragbar ist. Reizvoll erschien uns die Darstellung von Komplexen, die  $\text{H}-\text{N}=\text{S}=\text{O}$  als Liganden enthalten.  $\text{HNSO}$  wird als instabiles Gas beschrieben und ist nur unterhalb von  $-94^\circ\text{C}$  beständig<sup>2)</sup>.

Für die Darstellung von  $\text{HNSO}$ -haltigen Komplexen haben wir Reaktion (1) durchgeführt.



Die anschließende Spaltung der Silicium-Stickstoff-Bindung mit wasserfreiem Chlorwasserstoff sollte unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung zu dem Sulfoximid-Komplex führen. Wir beobachteten jedoch bei der Reaktion mit  $\text{SnCl}_4$  die Bildung von Schwefeldioxid und den Schwefeldiimid-Komplex **1**. Die  $\text{SO}_2$ -Abspaltung aus Sulfoximiden kann durch verschiedene Katalysatoren erfolgen<sup>3)</sup>. Bisher bekannt sind stabile Komplexe von acyclischen Schwefeldiimiden mit Übergangsmetallen der 6. und 8. Nebengruppe des Periodensystems<sup>4)</sup>. Die Arbeiten über Koordinationsverbindungen mit den

Metallen Platin, Palladium, Rhodium und Iridium zeigen, daß die Schwefeldiimide in der *cis-trans*-Form als einzählige, in der *trans-trans*-Anordnung sowohl als einzählige als auch zweizählige Liganden fungieren können. Den strukturellen Aufbau von **1** haben wir durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

**1** entsteht auch durch direkte Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid mit Zinntetrachlorid. Im Gegensatz dazu führen Reaktionen von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$  mit  $\text{SbCl}_5$  zu  $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ <sup>5</sup>. Addukt **1** ist ein kristalliner hellgelber Festkörper, der feuchtigkeitsempfindlich ist. Umsetzungen von **1** mit Halogenwasserstoffen und Halogeniden sind im Gange.

## Molekülstruktur

Atomparameter, Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 1 und 2 aufgeführt.

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) sowie anisotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **1**. Der Temperaturfaktorexponent hat die Form  $2\pi^2(h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$

|       | $\bar{x}$ | $\bar{y}$ | $\bar{z}$ | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|-------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sn    | 663(1)    | 2500      | 107(1)    | 41(1)    | 61(1)    | 38(1)    | 0        | -5(1)    | 0        |
| S     | -2306(2)  | 2500      | -3231(2)  | 34(1)    | 40(1)    | 34(1)    | 0        | 2(1)     | 0        |
| Cl(1) | -2259(3)  | 2500      | 1895(2)   | 77(1)    | 85(1)    | 45(1)    | 0        | 24(1)    | 0        |
| Cl(2) | 3037(2)   | 2500      | -2316(3)  | 37(1)    | 107(2)   | 82(1)    | 0        | 16(1)    | 0        |
| Cl(3) | 2093(3)   | 3434(1)   | 1713(2)   | 91(1)    | 101(1)   | 79(1)    | -21(1)   | -24(1)   | -26(1)   |
| Si    | -1821(2)  | 1027(1)   | -2736(2)  | 49(1)    | 39(1)    | 49(1)    | 2(1)     | 5(1)     | -0(1)    |
| N     | -1341(4)  | 1895(2)   | -2155(4)  | 36(2)    | 40(2)    | 37(2)    | 0(1)     | 6(1)     | 1(1)     |
| C(1)  | -3597(8)  | 989(3)    | -4891(7)  | 67(3)    | 62(3)    | 69(3)    | -8(3)    | -4(3)    | -9(2)    |
| C(2)  | 686(8)    | 686(3)    | -3146(9)  | 68(3)    | 66(3)    | 91(4)    | -14(3)   | 2(3)     | 23(3)    |
| C(3)  | -2883(11) | 672(3)    | -604(9)   | 104(5)   | 71(4)    | 80(4)    | 22(3)    | 13(3)    | -17(3)   |

Tab. 2. Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) von **1**

|                |          |                 |          |
|----------------|----------|-----------------|----------|
| Sn-S           | 293.7(3) | Sn-N'           | 232.6(4) |
| S-N            | 153.7(4) | Si-N            | 180.5(4) |
| Sn-Cl(1)       | 238.0(3) | Si-C(1)         | 184.2(6) |
| Sn-Cl(2)       | 239.2(3) | Si-C(2)         | 184.0(6) |
| Sn-Cl(3)       | 234.1(3) | Si-C(3)         | 183.4(7) |
| Cl(1)-Sn-Cl(2) | 166.7(1) | Cl(1)-Sn-Cl(3)  | 93.8(1)  |
| Cl(2)-Sn-Cl(3) | 94.2(1)  | Cl(3)-Sn-Cl(3') | 105.7(1) |
| N-Sn-N'        | 62.6(2)  | N-S-N'          | 103.7(2) |
| S-N-Si         | 125.9(2) | S-N-Sn          | 96.8(2)  |
| Si-N-Sn        | 137.3(2) | N-Si-C(1)       | 108.4(2) |
| N-Si-C(2)      | 104.2(2) | N-Si-C(3)       | 105.2(2) |
| Cl(1)-Sn-N     | 84.7(1)  | Cl(2)-Sn-N      | 84.0(1)  |
| Cl(3)-Sn-N'    | 95.8(1)  | Cl(3)-Sn-N      | 158.5(1) |
| C(1)-Si-C(2)   | 113.0(3) | C(2)-Si-C(3)    | 112.8(3) |
| C(1)-Si-C(3)   | 112.6(3) |                 |          |

Das Molekül hat kristallographische *m*-Symmetrie mit Sn, S, Cl(1) und Cl(2) auf der Spiegelebene. Eine Thermalellipsoidzeichnung mit der Blickrichtung in dieser Ebene und 40° zur Ringelebene des Moleküls ist in Abb. 1 gezeigt.

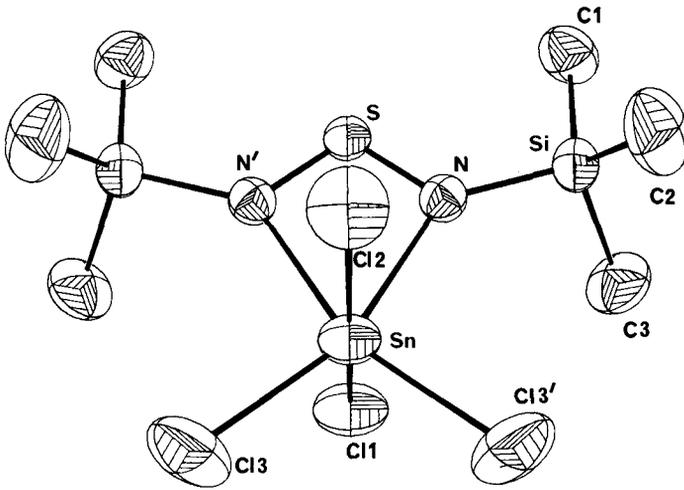


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeitsellipsoiden

Außer Cl(1), Cl(2) und den Methylgruppen ist das Molekül innerhalb von 3 pm planar. Die Bindungen Sn–Cl(1) und Sn–Cl(2) neigen leicht zum Vierring hin, mit einem mittleren Winkel von  $83.4^\circ$  zur Ringebene. Der kleine N–Sn–N'-Winkel ( $62.6^\circ$ ) bewirkt eine relativ große, aber symmetrische Verzerrung des Koordinationsoktaeders um das Zinnatom. Die relativ lange Si–N-Bindungslänge deutet darauf hin, daß die Adduktbildung die  $\pi$ -Rückbindung von N auf Si schwächt.

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

## Experimenteller Teil

Für alle Versuche wurden absolut wasserfreie Lösungsmittel verwendet. Verwendete Meßgeräte sind in Lit.<sup>1)</sup> zitiert.

### *Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid-Zinntetrachlorid (1/1) (1)*

a) Zur Lösung von 3.36 g (13 mmol)  $\text{SnCl}_4$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  läßt man bei  $-40^\circ\text{C}$  7.0 g (52 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropfen. Nach der Zugabe wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, weitere 24 h gerührt und **1** durch Filtrieren gewonnen. **1** läßt sich aus flüssigem  $\text{SO}_2$  umkristallisieren. Ausb. 3.6 g (60%), Schmp.  $240^\circ\text{C}$  (Zers.), Sublimations-P.  $10^{-2}$  mbar/ $100^\circ\text{C}$ .

b) 1.3 g (5.0 mmol)  $\text{SnCl}_4$ , 30 ml  $\text{SO}_2$  und 1.1 g (5.3 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSNSi}(\text{CH}_3)_3$  werden in eine Schlenkapparatur kondensiert. Anschließend wird auf Raumtemp. erwärmt und 24 h gerührt.  $\text{SO}_2$  und die flüchtigen Produkte werden i. Vak. abgezogen. Ausb. 1.6 g (70%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{SO}_2$  fl.):  $\delta = 0.22$  (TMS ext.). – MS (FI):  $m/e = 206$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSNSi}(\text{CH}_3)_3$ . – IR (Nujol): 1258, 1155, 852  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{SSi}_2\text{Sn}$  (466.7) Ber. Cl 30.5 N 6.0 S 6.8 Sn 25.5  
Gef. Cl 29.3 N 6.1 S 6.4 Sn 27.3

*Antimonpentachlorid-Tetraschwefeltetranitrid (1/1)*: 1.4 g (10.3 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$ , 3.0 g (10.1 mmol)  $\text{SbCl}_5$  und 30 ml  $\text{SO}_2$  werden in eine Schlenkapparatur kondensiert. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, rührt 24 h und zieht anschließend die flüchtigen Produkte mit dem Lösungsmittel ab. Ausb. 1.5 g (30%). Die physikalischen und chemischen Eigenschaften stimmen mit denen in Lit.<sup>5)</sup> überein.

*Kristallstrukturanalyse*<sup>6)</sup>: Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer mit  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm) und Graphitmonochromator. **1** kristallisiert aus flüssigem  $\text{SO}_2$  in gelblichen Platten der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  mit Zellkonstanten  $a = 663.7(1)$ ,  $b = 1998.9(3)$ ,  $c = 696.7(1)$  pm,  $\beta = 94.18(2)^\circ$ ,  $V = 0.922$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{ber}} = 1.681$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.1$  mm<sup>-1</sup>. Kristallgröße  $0.60 \times 0.15 \times 0.10$  mm<sup>3</sup>. 3346 Reflexe wurden zwischen  $2\Theta = 7$  und  $55^\circ$  gesammelt und durch  $\psi$ -Scans absorptionskorrigiert. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst. Von den 2170 unabhängigen Reflexen ergaben 1800 mit  $F > 3\sigma(F)$  in der Verfeinerung einen  $R$ -Wert von 0.042 ( $R_w = 0.039$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003 F^2$ ). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; für starre Methylgruppen galt  $\text{C-H} = 96$  pm,  $\text{H-C-H} = 109.5^\circ$ ,  $U(\text{H}) = 1.2 U(\text{C})$ , wobei  $U(\text{C}) = 1/3$  (Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors).

Alle Rechenprogramme wurden von G.M.S. (SHELXTL-System) und *Clegg* (Diffraktometerprogramm)<sup>7)</sup> geschrieben.

<sup>1)</sup> H. W. Roesky, M. Kuhn und J. W. Bats, Chem. Ber. **115**, 3025 (1982).

<sup>2)</sup> P. W. Schenk, E. Krone und H. Kartono-Soeratman, Monatsh. Chem. **97**, 710 (1964).

<sup>3)</sup> W. Wucherpfennig und G. Kresze, Tetrahedron Lett. **1966**, 1671.

<sup>4)</sup> J. Kuyper und K. Vrieze, J. Organomet. Chem. **74**, 289 (1974); **86**, 127 (1975); J. Kuyper, P. J. van Vliet und K. Vrieze, ebenda **108**, 257 (1976); J. Kuyper, L. G. Hubert-Pfalzgraf, P. C. Keyzer und K. Vrieze, ebenda **108**, 271 (1976).

<sup>5)</sup> D. Neubauer und J. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. **303**, 28 (1960).

<sup>6)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50267, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

<sup>7)</sup> W. Clegg, Acta Crystallogr., Sect. A **37**, 22 (1981).