

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

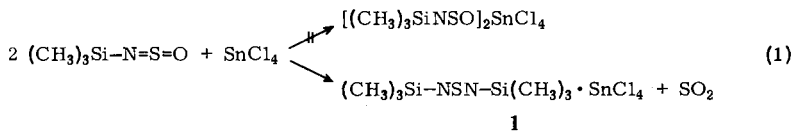
Sowohl $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$ als auch $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ reagieren mit SnCl_4 unter Bildung des 1:1-Adduktes $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{SnCl}_4$ (**1**). Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt, daß 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 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 gebildet¹⁾. 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. HNSO wird als instabiles Gas beschrieben und ist nur unterhalb von -94°C beständig²⁾.

Für die Darstellung von 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 SnCl_4 die Bildung von Schwefeldioxid und den Schwefeldiimid-Komplex **1**. Die SO_2 -Abspaltung aus Sulfoximiden kann durch verschiedene Katalysatoren erfolgen³⁾. Bisher bekannt sind stabile Komplexe von acyclischen Schwefeldiimiden mit Übergangsmetallen der 6. und 8. Nebengruppe des Periodensystems⁴⁾. 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 SbCl_5 zu $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ ⁵. 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 Ringebene des Moleküls ist in Abb. 1 gezeigt.

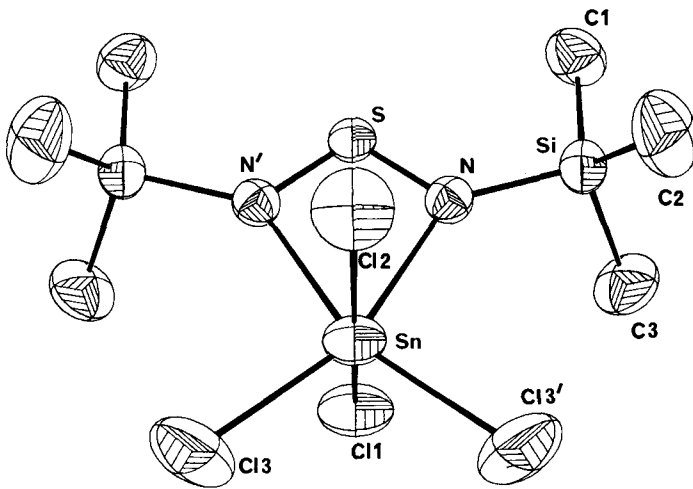


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeitsellipsoiden

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° zur Ringebene. Der kleine N–Sn–N'-Winkel (62.6°) 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 π -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.¹⁾ zitiert.

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

a) Zur Lösung von 3.36 g (13 mmol) SnCl_4 in 50 ml CH_2Cl_2 läßt man bei -40°C 7.0 g (52 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$ in 20 ml CH_2Cl_2 tropfen. Nach der Zugabe wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, weitere 24 h gerührt und **1** durch Filtrieren gewonnen. **1** läßt sich aus flüssigem SO_2 umkristallisieren. Ausb. 3.6 g (60%), Schmp. 240°C (Zers.), Sublimations-P. 10^{-2} mbar/ 100°C .

b) 1.3 g (5.0 mmol) SnCl_4 , 30 ml 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. SO_2 und die flüchtigen Produkte werden i. Vak. abgezogen. Ausb. 1.6 g (70%). – $^1\text{H-NMR}$ (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 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) SbCl_5 und 30 ml 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.⁵⁾ überein.

*Kristallstrukturanalyse*⁶⁾: Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm) und Graphitmonochromator. **1** kristallisiert aus flüssigem 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, $\beta = 94.18(2)^\circ$, $V = 0.922$ nm³, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.681$ Mg m⁻³, $\mu = 1.1$ mm⁻¹. Kristallgröße $0.60 \times 0.15 \times 0.10$ mm³. 3346 Reflexe wurden zwischen $2\Theta = 7$ und 55° gesammelt und durch ψ -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)⁷⁾ geschrieben.

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

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

³⁾ W. Wucherpfennig und G. Kresze, Tetrahedron Lett. **1966**, 1671.

⁴⁾ 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).

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

⁶⁾ 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.

⁷⁾ W. Clegg, Acta Crystallogr., Sect. A **37**, 22 (1981).