

## DIE KRISTALLSTRUKTUR DES MONOKLINEN HEXAMETHYLCYCLOTRISTANNATHIANS

HANS-JÜRGEN JACOBSEN und BERNT KREBS \*

*Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld (B.R.D.)*

(Eingegangen den 12. April 1977)

### Summary

A new monoclinic modification of hexamethyl cyclotristannathiane  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$  was obtained by sublimation at  $80^\circ\text{C}/14$  Torr of the crude product which is formed from the reaction of  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$  with  $\text{Na}_2\text{S}$  in benzene. The phase (space group  $P2_1/c$ ,  $a = 7.409(3)$ ,  $b = 12.987(5)$ ,  $c = 19.346(7)$  Å,  $\beta = 116.97(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ) is stable at room temperature. The complete X-ray structure analysis shows the six-membered  $\text{Sn}_3\text{S}_3$  ring having a twist conformation (distorted boat form) similar to the conformation in tetragonal  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$ . The  $\text{SnS}_2\text{C}_2$  tetrahedra are only slightly distorted. Mean bond distances are:  $\text{Sn}-\text{S}$  2.411 (2.395 ... 2.428(3)) Å,  $\text{Sn}-\text{C}$  2.127 (2.105 ... 2.145(15)) Å.

### Zusammenfassung

Eine neue monokline Modifikation des Hexamethylcyclotristannathians  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$  entsteht durch Sublimation des aus  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  in Benzol dargestellten Rohprodukts bei  $80^\circ\text{C}/14$  Torr. Die vollständige Röntgenstrukturanalyse der bei Raumtemperatur stabilen Phase (Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 7.409(3)$ ,  $b = 12.987(5)$ ,  $c = 19.346(7)$  Å,  $\beta = 116.97(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ) zeigt wie im tetragonalen  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$  eine twist-Konformation (verzerrte Wannenform) des  $\text{Sn}_3\text{S}_3$ -Sechsrings. Die  $\text{SnS}_2\text{C}_2$ -Tetraeder sind nur wenig verzerrt. Die mittleren Bindungslängen sind:  $\text{Sn}-\text{S}$  2.411 (2.395 ... 2.428(3)) Å,  $\text{Sn}-\text{C}$  2.127 (2.105 ... 2.145(15)) Å.

### Einleitung

Zur Strukturbestimmung von sechsgliedrigen Ringsystemen der allgemeinen Formel  $(\text{X}_2\text{YZ})_3$  mit  $\text{X} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{Y} = \text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ;  $\text{Z} = \text{S}$ ,  $\text{Se}$  sind mehrere

\* Neue Anschrift: Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster (B.R.D.)

schwingungsspektroskopische Untersuchungen durchgeführt worden [1–5]. Auf dem Gebiet der vollständigen röntgenographischen Strukturanalysen dieser Verbindungen ist bislang nur eine Veröffentlichung von Menzschbach und Bleckmann [6] bekannt. Hierin wird eine tetragonale Kristallstruktur des  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$  beschrieben. Von Dittmar [7] (vgl. auch bei [3]) liegen daneben vorläufige Strukturdaten für  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnS}]$  vor. In beiden Fällen wurde für das Molekül eine twist-Konformation (verzerrte Wannenform) des Sechsrings beobachtet.

In der vorliegenden Arbeit wird als Anfang einer Reihe weiterer Strukturbestimmungen an sechsgliedrigen Ringsystemen dieser Verbindungsklasse eine monoklin kristallisierende stabile Modifikation des  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$  röntgenographisch untersucht. Hierbei sollte in Verbindung mit zusätzlichen schwingungsspektroskopischen Untersuchungen besonders zur Klärung der Frage beigetragen werden, ob im vorliegenden System neben der twist-Form noch andere Konformationen (z.B. unverzerrte Wannenform mit  $C_s$ -Symmetrie [3,4]) realisierbar sind.

### Experimentelles, Elementarzelle, Strukturbestimmung

$[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$  wurde durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{S}$  und Dimethylzinndichlorid in Benzol dargestellt [8]. Die in gut ausgebildeten, transparenten, farblosen, stäbchenförmigen Kristallen anfallende monokline Modifikation (Fp.  $148^\circ\text{C}$ ) entsteht bei der anschließenden Sublimation unter Vakuum (14 Torr) bei  $80^\circ\text{C}/15^\circ\text{C}$ . Für die experimentelle Dichte ergab sich nach der Schwebemethode  $d_4^{25} = 2.150(2) \text{ g cm}^{-3}$ .

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c-C_{2h}^5$  mit den bei  $20^\circ\text{C}$  verfeinerten Gitterkonstanten  $a = 7.409(3)$ ,  $b = 12.987(5)$ ,  $c = 19.346(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.97(3)^\circ$ ,  $V = 1659 \text{ \AA}^3$ ,  $d_{\text{rönt.}} = 2.172 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ .

Zur Strukturbestimmung wurden auf einem Syntex  $P2_1$ -Diffraktometer an einem Einkristall mit den Dimensionen  $0.12 \times 0.12 \times 0.27 \text{ mm}$  3059 unabhängige Intensitätsdaten im Bereich  $\sin \theta/\lambda \leq 0.64 \text{ \AA}^{-1}$  gemessen ( $\omega/2\theta$ -Messung, Graphitmonochromator, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ). Die Struktur wurde

TABELLE 1

LAGEPARAMETER DER ATOME IN MONOKLINEM  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3^a$

	x	y	z
Sn(1)	0.24381(11)	0.24392(5)	0.13197(3)
Sn(2)	0.28477(10)	0.53769(4)	0.13913(4)
Sn(3)	0.28269(9)	0.38628(4)	0.30596(3)
S(1)	0.2699(4)	0.2139(2)	0.2588(1)
S(2)	0.0447(5)	0.3980(2)	0.0819(2)
S(3)	0.5015(3)	0.4871(2)	0.2721(1)
C(1)	0.0587(32)	0.1258(10)	0.0583(8)
C(2)	0.5357(25)	0.2552(12)	0.1357(8)
C(3)	0.1125(21)	0.6709(9)	0.1382(8)
C(4)	0.4677(27)	0.5442(9)	0.0819(9)
C(5)	-0.0111(23)	0.4484(10)	0.2661(11)
C(6)	0.4356(27)	0.3682(12)	0.4296(7)

<sup>a</sup> In Klammern in dieser und den folgenden Tabellen: Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle.

TABELLE 2

## KOEFFIZIENTEN DER ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN

Die anisotropen Temperaturfaktoren sind hier definiert als:

$$\exp[-1/4(B_{11}a^{*2}h^2 + B_{22}b^{*2}k^2 + B_{33}c^{*2}l^2 + 2B_{12}a^*b^*hk + 2B_{13}a^*c^*hl + 2B_{23}b^*c^*kl)]$$

	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Sn(1)	6.06(4)	3.06(3)	3.77(3)	-0.58(2)	1.34(3)	-0.74(2)
Sn(2)	5.64(4)	2.96(3)	4.31(3)	0.32(2)	2.46(3)	0.14(2)
Sn(3)	4.28(3)	2.84(3)	4.66(3)	-0.06(2)	2.60(3)	-0.35(2)
S(1)	6.91(15)	2.12(8)	5.00(11)	0.10(9)	2.94(11)	0.11(8)
S(2)	5.69(14)	3.71(11)	5.14(13)	-0.16(10)	-0.31(11)	0.49(9)
S(3)	3.66(10)	3.63(10)	4.22(10)	-0.86(8)	1.51(9)	0.17(8)
C(1)	12.5(13)	4.3(6)	4.7(6)	-1.5(7)	0.4(8)	-0.1(5)
C(2)	9.4(9)	6.9(7)	5.4(6)	1.5(7)	4.1(7)	2.0(6)
C(3)	5.9(6)	4.2(5)	5.9(7)	1.6(5)	1.2(6)	-0.1(4)
C(4)	8.8(8)	5.4(6)	5.3(6)	-1.2(7)	5.0(6)	-1.0(5)
C(5)	6.0(7)	5.1(6)	12.5(12)	1.3(6)	5.7(7)	0.6(8)
C(6)	11.3(11)	7.2(7)	5.1(6)	-2.3(8)	3.7(7)	-1.5(5)

aus der Patterson-Synthese gelöst und nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren (volle Matrix) verfeinert. Das Gewichtsschema basierte auf den statistischen Fehlern der reduzierten Zählraten  $I$ :  $w = 4 F_0^2 / (\sigma(F_0^2))^2$  mit  $\sigma(F_0^2) = [(\sigma(I))^2 + (0.02 I)^2]^{1/2} \cdot Lp^{-1}$ . Insgesamt 524 Reflexe mit  $I < 2 \sigma(I)$  wurden als nicht beobachtet klassifiziert; für sie wurde  $w = 0$  gesetzt. Die Atom-Formfaktoren für Sn, S, C und H [9] wurden den International Tables [10] entnommen. Die abschliessende Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für Sn, S und C sowie fixierten isotropen  $B$ -Werten für die H-Atome ( $B = 7.0$ ) konvergierte zu  $R_1 = \sum(|F_0| - |F_c|) / \sum|F_0| = 0.045$  (einschliesslich der Daten mit  $I < 2 \sigma(I)$ )  $0.050$  und  $R_2 = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w F_0^2]^{1/2} = 0.052$  \*.

In Tab. 1 und Tab. 2 sind die endgültigen Koordinaten und Temperaturparameter der monoklinen  $[(CH_3)_2SnS]_3$ -Struktur zusammengefasst. Die Strukturfaktortabelle und die Tabelle der H-Koordinaten kann bei den Autoren (B.K.) angefordert werden.

## Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die Elementarzelle enthält vier  $[(CH_3)_2SnS]_3$ -Moleküle. Der aus alternierenden Sn- und S-Atomen aufgebaute Sechsring liegt in twist-Konformation (verzerrte Wannenform) mit angenäherter  $C_2$ -Symmetrie vor. Die Packung der Moleküle geht aus Fig. 1 hervor; Fig. 2 zeigt das Molekülgerüst mit Schwingungsellipsoiden. In Tab. 3 sind die intramolekularen Bindungslängen und -winkel zusammengefasst. Die auf den Librationseffekt des Molekülgerüsts korrigierten Abstände wurden aus dem nach der Shoemaker-Trueblood-Methode ermittelten L-Tensor berechnet. Das Modell eines starren Gerüsts ist im vorliegenden Fall eine hinreichend gute Näherung.

Obwohl die Packung der Moleküle in der monoklinen und der tetragonalen

\* Für die Rechnungen (IBM 360/158 und Data General Nova 1200) wurden neben dem Syntax XTL-System u.a. modifizierte Versionen des Busing-Martin-Levy Programms ORFLS, des FORDAP-Programms von A. Zalkin sowie der Programme RIGID von K.N. Trueblood und P. Gantzel und ORTEP von C. Johnson verwendet.

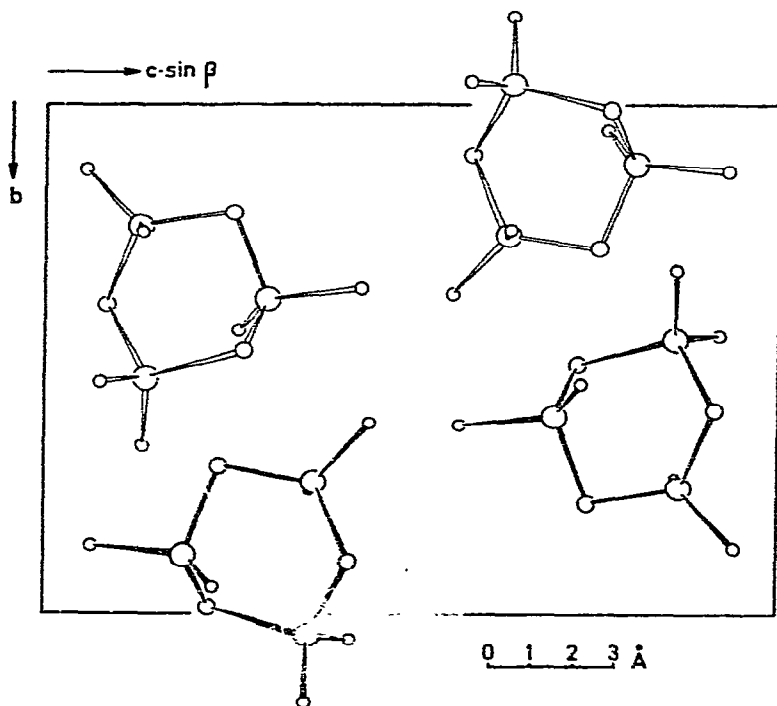


Fig. 1. Elementarzelle des monoklines  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$ ; Projektion parallel  $a$ .

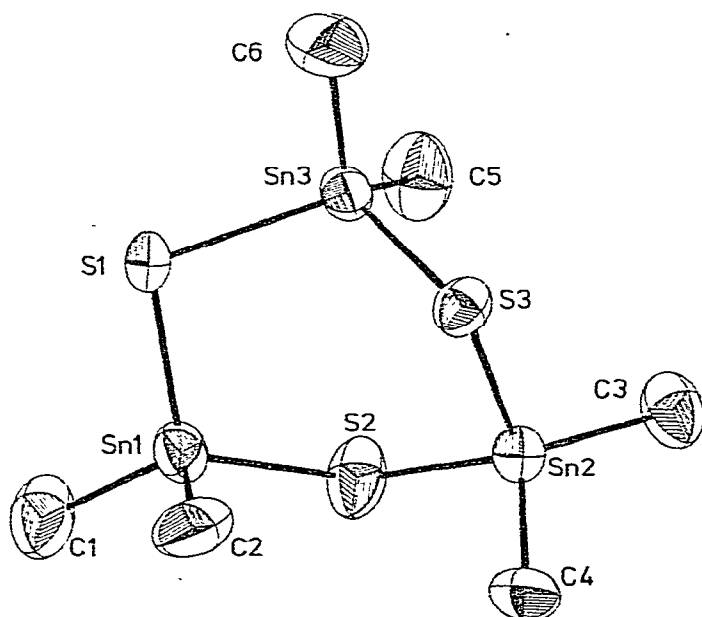


Fig. 2. Molekülstruktur des  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$  mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit).

TABELLE 3

BINDUNGSLÄNGEN UND VALENZWINKEL IM  $\{(\text{CH}_3)_2\text{SnS}\}_3$ -MOLEKÜL

		korrigiert		korrigiert	
Sn(1)—S(1)	2.404(3) Å	2.414 Å	Sn(1)—C(1)	2.120(15) Å	
Sn(1)—S(2)	2.413(3)	2.423	Sn(1)—C(2)	2.136(19)	
Sn(2)—S(2)	2.428(3)	2.439	Sn(2)—C(3)	2.145(14)	
Sn(2)—S(3)	2.425(2)	2.436	Sn(2)—C(4)	2.105(10)	
Sn(3)—S(1)	2.403(2)	2.420	Sn(3)—C(5)	2.112(19)	
Sn(3)—S(3)	2.395(3)	2.406	Sn(3)—C(6)	2.145(13)	
Mittelwert	2.411 Å		Mittelwert	2.127 Å	
S(1)—Sn(1)—S(2)	107.2(1)°	C(1)—Sn(1)—C(2)	114.1(6)°	Sn(1)—S(1)—Sn(3)	102.0(1)°
S(2)—Sn(2)—S(3)	106.1(1)°	C(3)—Sn(2)—C(4)	119.1(6)°	Sn(1)—S(2)—Sn(2)	104.4(1)°
S(1)—Sn(3)—S(3)	108.7(1)°	C(5)—Sn(3)—C(6)	112.6(6)°	Sn(2)—S(3)—Sn(3)	103.5(1)°

Modifikation sehr verschieden ist, ähneln sich die Details der Konformation und Bindung innerhalb der Moleküle stark. Offenbar ist die twist-Form durch Minimierung der sterischen Behinderung der benachbarten axialen Methylgruppen deutlich energieärmer als andere Konformationen. Die Mittelwerte der Bindungsparameter für beide Modifikationen (in Klammern für die tetragonale Form [6]) sind im Vergleich: Sn—S 2.411 (2.41) Å, Sn—C 2.127 (2.16) Å,  $\angle$ S—Sn—S 107.3 (107.7)°,  $\angle$ S—Sn—C 108.4 (107.6)°,  $\angle$ C—Sn—C 115.3 (118.0)°,  $\angle$ Sn—S—Sn 103.3 (103.0)°. Die tetraedrische Koordination der Sn-Atome ist relativ unverzerrt; auffällig ist lediglich die signifikante Abweichung der C—Sn—C-Winkel durch sterische Abstossung der Methylgruppen. Im analogen, auch in der twist-Form vorliegenden  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnS}]_3$  wurden für die Sn—S- und Sn—C-Bindungslängen mit 2.40 bzw. 2.13 Å [7] ähnliche Werte wie in der Methylverbindung gefunden.

Alle intermolekularen Kontaktabstände im monoklinen  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$  sind normal: Die kürzesten H ... H-Abstände sind ca. 2.1(3) Å. Weitere kurze intermolekulare Abstände: S ... S 3.580(4), 3.948(4) Å; S ... C 3.57(1), 3.70(2), 3.76(2) Å; C ... C 3.60(2), 3.84(2) Å.

Die im  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$  gefundene mittlere Sn—S-Bindungslänge (2.411 Å) ist ein weiteres Beispiel für die Konstanz der Bindungsverhältnisse in  $sp^3$ -tetraedrisch koordinierten Si(IV)-, Ge(IV)- und Sn(IV)-Schwefelverbindungen. Sie ist vergleichbar z.B. mit den Werten von 2.434 und 2.440 Å im Triphenylzinn-2,4,6-trimethylthiophenolat und -2,6-dibromo-4-fluorophenolat [11], mit den mittleren Sn—S-Bindungslängen zwischen 2.38 und 2.41 Å (Einzelwerte zwischen 2.34 und 2.45 Å) in Thiostannaten mit tetraedrischen  $\text{SnS}_4$ -Baugruppen (z.B.  $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  [12],  $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$  und  $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$  [13],  $\text{Na}_4\text{SnS}_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  [14],  $\text{K}_2\text{SnS}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  [15],  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$  [16],  $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$  [17],  $\text{Cs}_8\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$  [18]), oder einem Wert von 2.392 Å im  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}_4\text{S}_6$  [19]. Alle Werte liegen in der Nähe der Summe der Pauling'schen Tetraederradien (2.44 Å [20]). Mit schwachen  $d_\pi$ - $p_\pi$ -Bindungsanteilen ist bei allen Sn—S-Abständen zu rechnen, die signifikant unterhalb dieses Wertes liegen (vgl. hierzu z.B. [12] [14]).

Die vollkommene Stabilität des monoklinen  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$  bei Zimmertemperatur steht im Gegensatz zu den Angaben von Menzobach und Bleckmann [6], die eine instabile Modifikation erwähnen, die sich im Schwingungsspek-

trum von der tetragonalen unterscheiden soll. Zur Klärung haben wir Guinier-Simon-Pulverdiagramme ( $20 \cdots 150^\circ\text{C}$ ) sowie IR- und Raman Spektren der tetragonalen und der von uns dargestellten monoklinen Phase aufgenommen. Wie die Röntgenaufnahmen zeigen, wandelt sich das tetragonale  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$  beim Aufheizen bei etwa  $100\text{--}110^\circ\text{C}$  irreversibel in die monokline Form um, die beim Abkühlen erhalten bleibt. Noch nicht klar ist damit, welche Form bei Zimmertemperatur thermodynamisch stabil ist. Möglicherweise existiert noch eine dritte Modifikation.

Die von uns gemessenen IR- und Raman-Spektren [21] an monoklinem  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$  sind in guter Übereinstimmung mit publizierten Daten [1–5]. Der Vergleich gibt keine Hinweise auf die Existenz anderer Konformationen neben der twist-Form.

## Dank

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

## Literatur

- 1 M.P. Brown, R. Okawara und E.G. Rochow, *Spectrochim. Acta*, **16** (1960) 595.
- 2 H. Kriegsmann und H. Hoffmann, *Z. Chem.*, **3** (1963) 268.
- 3 H. Schumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **354** (1967) 192.
- 4 H. Kriegsmann, H. Hoffmann und H. Geissler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **359** (1968) 58.
- 5 P.G. Harrison und S.R. Stobart, *J. Organometal. Chem.*, **47** (1973) 89.
- 6 B. Menzobach und P. Bleckmann, *J. Organometal. Chem.*, **91** (1975) 291.
- 7 Dissertation G. Dittmar, Darmstadt 1976; Verfeinerung noch nicht abgeschlossen; persönliche Mitteilung.
- 8 T. Harada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **17** (1942) 281; R.K. Ingham, S.D. Rosenberg und H. Gilman, *Chem. Rev.*, **60** (1960) 459; W.P. Neumann, *Die organische Chemie des Zinns*, Enke-Verlag, Stuttgart, 1967.
- 9 R.F. Stewart, E.R. Davison und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, **42** (1965) 3175.
- 10 *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974, pp. 99 ff.
- 11 N. Bokii, Y. Struchkov und D. Kravtsov, *Zh. Strukt. Khim.*, **14** (1973) 291; **15** (1974) 497.
- 12 B. Krebs, S. Pohl und W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **393** (1972) 241.
- 13 B. Krebs und W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **398** (1973) 63; J.-C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, F. Vermot Gaud-Daniel, M. Ribes, E. Philippot und M. Maurin, *Rev. Chim. Minér.*, **11** (1974) 13.
- 14 W. Schiwy, S. Pohl und B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **402** (1973) 77.
- 15 W. Schiwy, Ch. Blatau, D. Gaethje und B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **412** (1975) 1.
- 16 J.-C. Jumas, E. Philippot und M. Maurin, *J. Solid State Chem.*, **14** (1975) 152.
- 17 C.L. Teske, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **419** (1976) 67.
- 18 W. Schiwy und B. Krebs, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 451.
- 19 D. Kobelt, E.F. Paulus und H. Scherer, *Acta Crystallogr. B*, **28** (1972) 2323.
- 20 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960.
- 21 Dissertation H.-J. Jacobsen, Bielefeld, 1977; B. Krebs und H.-J. Jacobsen, in Vorbereitung.