

Journal of Organometallic Chemistry, 188 (1980) 91–95
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON 1,2-PHENYLEN- DIETHINYLBIS(TRIMETHYLZINN), $o\text{-C}_6\text{H}_4[\text{C}\equiv\text{CSn}(\text{CH}_3)_3]_2$

GUNADI ADIWIDJAJA *

*Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, Grindelallee 48, 2000
 Hamburg 13 (B.R.D.)*

und GISELA GROUHI-WITTE

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-
 King-Platz 6, 2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. September 1979)

Summary

A single-crystal X-ray diffraction study of 1,2-phenylenediethynylbis(trimethyltin) yields bond lengths of 122(2) and 117(1) pm for the two ethynyl groups. The distances of the Sn—C \equiv bonds are 210(1) and 209(1) pm, thus corresponding to single bond distances. Coordination around the tin atoms is approximately tetrahedral. The compound crystallizes in space group $P2_12_12_1$ with the cell parameters a 1041.4(1) pm, b 1640.4(2) pm and c 1101.0(1) pm, $Z = 4$. The structure has been refined to an R -value of 0.059.

Zusammenfassung

Die Einkristall-Strukturuntersuchung der Titelverbindung liefert als Bindungslängen der beiden Ethinylgruppen Werte von 122(2) und 117(1) pm. Die Sn—C \equiv Abstände entsprechen mit 210(1) und 209(1) pm denen einer Einfachbindung. Die Zinnatome sind annähernd tetraedrisch koordiniert. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit den Zellparametern a 1041.4(1) pm, b 1640.4(2) pm, c 1101.0(1) pm, $Z = 4$. Die Struktur wurde bis zu einem R -Wert von 0.059 verfeinert.

1,2-Phenylenediethynylbis(trimethylzinn) wurde von Nast und Grouhi im Rahmen einer allgemeinen Untersuchung über zinnorganische Verbindungen des o -Diethynylbenzols dargestellt [1].

Experimentelles

Einkristalle der Titelverbindung wurden aus einer benzolischen Lösung durch Einengen und Versetzen mit n-Hexan in der Kälte erhalten*. Durch die in den Röntgenfilmaufnahmen gefundene Symmetrie und Auslöschungen der Reflexe wurde die Raumgruppe $P2_12_12_1$ bestimmt. Die kristallographischen Daten sind folgende: Molmasse: 451 g mol^{-1} (Summenformel $C_{16}H_{22}Sn_2$). Gitterkonstanten: a 1041.4(1) pm, b 1640.4(2) pm, c 1101.0(1) pm Zellvolumen: V $1881 \times 10^6 \text{ pm}^3$. Raumgruppe: $P2_12_12_1$, $Z = 4$. Berechnete Dichte: 1.61 g cm^{-3} .

Die Intensitätsmessung wurde an einem Kristall der Grösse $0.40 \times 0.35 \times 0.32 \text{ mm}$ mit einem Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer (Hilger & Watts) unter der Verwendung von Graphit-monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung im Bereich $\theta \leq 26^\circ$ ausgeführt. Die Auswertung geschah mit Hilfe des Rechenprogramms von Eck [2]. Die Anzahl der für die Strukturverfeinerung verwendeten Strukturamplituden betrug 2159 ($F_0 \geq 3\sigma$).

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Lagen der Zinnatome liessen sich sowohl mit Hilfe der Direktmethode unter Verwendung des Rechenprogramms Multan [3], als auch aus der Patterson-Synthese bestimmen. Die Kohlenstoffatome wurden mit Hilfe der Fourier-Synthese lokalisiert [4]. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und die Methylgruppen nur als starre Gruppe bei der Verfeinerung freigegeben. Die Verfeinerung mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate [4] unter oben genannter Einschränkung konvergierte auf einen R -Wert von 0.059 bzw. R_w -Wert von 0.036. Die Atomparameter und einige Bindungswinkel sind in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben.

Diskussion der Molekülstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass die Verbindung auch im Kristall monomer vorliegt. Die räumliche Atomanordnung des Moleküls zeigt Fig. 1, gezeichnet durch das Programm ORTEP [5]. Die Ellipsoide begrenzen den Bereich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 30%. Die eingetragenen Bindungslängen sind in pm angegeben.

Die beiden CC-Dreifachbindungen weisen unterschiedliche Längen von 122(2) bzw. 117(1) pm auf. Da die Bindungslänge des Acetylens normalerweise 120 pm beträgt, scheint einerseits eine leichte Verlängerung, andererseits eine Verkürzung der Dreifachbindung vorzuliegen. Ferner ist eine kleine Differenz der Valenzwinkel zwischen den Ethinylgruppen und den Zinnatomen zu beobachten. Während die Atome C(3)—C(2)—Sn(1) mit 178° praktisch linear verbunden sind, stehen die Atome C(5)—C(4)—Sn(2) im Winkel von 170° zueinander. Auch die Abstände C(3)—C(11) (142(2) pm) und C(5)—C(16) (146(1) pm) weisen unterschiedliche Längen auf. Dagegen werden für die Zinn—Ethinyl-Abstände Sn—C \equiv fast gleiche Werte von 210(1) und 209(1) pm beobachtet. Sie entsprechen recht genau der Einfachbindungslänge Sn—C \equiv von 209.5 pm, die

* Die Einkristalle wurden von Herrn Dr. H. Grouhi (Universität Hamburg) gezüchtet.

TABELLE 1

ATOMPARAMETER ($\times 10^4$)

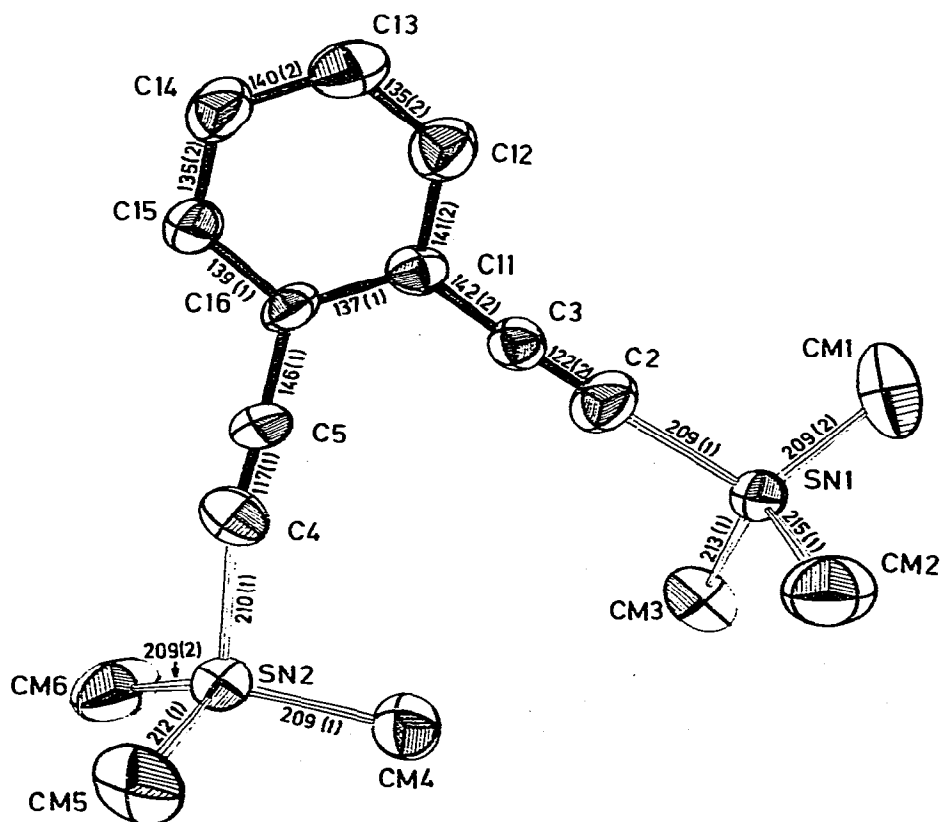
Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle des zugehörigen Parameterwertes. Die U -Werte sind auf folgenden Ausdruck bezogen: $T = \exp[-2\pi^2(U_1 h^2 a^* + U_2 h^2 b^* + U_3 h^2 c^* + U_3^2 a^* b^* + 2U_3 h^2 a^* c^* + 2U_1 h^2 a^* b^*)]$

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn(1)	7514(1)	-1525(1)	-946(1)	555(4)	602(4)	708(4)	-121(4)	15(5)	27(5)
Sn(2)	2053(1)	-41(1)	-184(1)	597(4)	635(5)	625(5)	-14(5)	-63(3)	-53(5)
C(11)	3997(10)	-2449(7)	-3133(9)	540(62)	467(68)	425(55)	-23(54)	12(50)	14(53)
C(12)	4128(12)	-3077(8)	-3979(12)	595(75)	518(92)	597(72)	206(76)	-59(77)	-44(70)
C(13)	3185(13)	-3390(8)	-4681(11)	983(91)	793(93)	524(87)	2(73)	-116(74)	-104(87)
C(14)	1958(14)	-3041(9)	-4604(13)	654(82)	816(98)	860(100)	159(87)	-282(78)	-43(82)
C(15)	1718(9)	-2442(7)	-3800(11)	448(62)	592(72)	737(77)	-24(67)	36(58)	-93(56)
C(16)	2683(10)	-2137(6)	-3056(8)	5150(55)	545(64)	477(51)	81(47)	-20(52)	-152(59)
C(2)	5865(13)	-1912(9)	-1852(12)	720(83)	903(108)	697(77)	119(78)	-156(72)	45(80)
C(3)	4929(12)	-2146(7)	-2423(9)	543(59)	659(83)	563(62)	62(69)	46(49)	83(69)
C(4)	2156(11)	-983(7)	-1480(9)	806(89)	602(72)	675(69)	-142(54)	51(62)	183(72)
C(5)	2408(11)	-1493(6)	-2174(8)	567(55)	555(59)	638(57)	101(57)	-27(60)	-14(82)
C(M1)	8883(13)	-2454(11)	-1055(14)	857(95)	1703(159)	1320(125)	-419(130)	449(102)	353(106)
C(M2)	8155(14)	-454(9)	-1893(13)	1407(125)	1129(115)	1140(96)	346(89)	80(100)	-454(113)
C(M3)	7034(11)	-1254(7)	894(10)	955(87)	842(86)	704(68)	-77(66)	-28(75)	110(71)
C(M4)	3947(10)	64(10)	436(12)	697(66)	947(101)	1444(114)	-8(113)	-217(68)	-4(92)
C(M5)	1509(14)	1025(8)	-1140(12)	1237(108)	834(90)	969(90)	-214(80)	-325(90)	429(90)
C(M6)	744(24)	-358(15)	1169(23)	1362(140)	1302(195)	1352(164)	-482(162)	297(129)	-705(141)

TABELLE 2

EINIGE BINDUNGSWINKEL IM MOLEKÜL
Die Standardabweichung beträgt 1°

Winkel	(°)	Winkel	(°)
C(11)—C(3)—C(2)	176	C(16)—C(5)—C(4)	178
C(3)—C(2)—Sn(1)	178	C(5)—C(4)—Sn(2)	170
C(2)—Sn(1)—C(M1)	108	C(4)—Sn(2)—C(M4)	104
C(2)—Sn(1)—C(M2)	106	C(4)—Sn(2)—C(M5)	106
C(2)—Sn(1)—C(M3)	109	C(4)—Sn(2)—C(M6)	110
C(M1)—Sn(1)—C(M2)	111	C(M4)—Sn(2)—C(M5)	110
C(M1)—Sn(1)—C(M3)	112	C(M4)—Sn(2)—C(M6)	114
C(M2)—Sn(1)—C(M3)	111	C(M5)—Sn(2)—C(M6)	113
C(16)—C(11)—C(12)	118	C(5)—C(16)—C(11)	120
C(11)—C(12)—C(13)	122	C(15)—C(16)—C(5)	121
C(12)—C(13)—C(14)	118	C(3)—C(11)—C(12)	119
C(13)—C(14)—C(15)	121	C(16)—C(11)—C(3)	122
C(14)—C(15)—C(16)	121	C(15)—C(16)—C(11)	120

Fig. 1. Räumliche Atomanordnung der Schwingungsellipsoide des Moleküls $[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CSn}(\text{CH}_3)_3)_2]$.

sich aus der Summe der Einfachbindungsradien von sp^3 -hybridisiertem Zinn (140.5 pm) und sp -hybridisiertem Kohlenstoff (69.0 pm) [6] ergibt.

Dank

Herrn Prof. Dr. R. Nast danken wir für die Diskussion über die Molekülstruktur, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung eines Einkristalldiffraktometers.

Literatur

- 1 R. Nast und H. Grouhi, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 J. Eck, unveröffentlichte Programme, Hamburg, 1970.
- 3 G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Crystallogr.*, A, 27 (1971) 368.
- 4 G. Sheldrick, *Programs for crystal structure determination*, Cambridge, 1976.
- 5 C.K. Johnson, ORTEP: ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A., 1966.
- 6 *Handbook of Chemistry and Physics*, 51. Aufl., F-155, Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, U.S.A., 1970/71.