JOM 23104

Polysulfonylamine

XXXVIII *. Darstellung und Festkörperstruktur von Bis(trimethylzinn)-dimesylamid-hydroxid $[Me_3Sn{\mu-(MeSO_2)_2N}Me_3Sn(\mu-OH)]_n$

Armand Blaschette, Elke Wieland, Peter G. Jones und Ilona Hippel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Hagenring 30, W-3300 Braunschweig (Deutschland) (Eingegangen den 15. Juli 1992)

Abstract

The title compound 1 is obtained from equimolar amounts of $Me_3SnN(SO_2Me)_2$ (2) and Me_3SnOH in ethanol or by partial hydrolysis of 2 in CH_2Cl_2 solution and in presence of a nitrogen base, *e.g.* pyridine. 1 crystallizes in the triclinic space group $P\overline{1}$ with (at -95°C) a = 825.4(3), b = 856.2(3), c = 1341.6(5) pm, $\alpha = 81.97(3)$, $\beta = 74.72(3)$, $\gamma = 79.75(3)^\circ$, U = 0.8958 nm³, Z = 2. The structure consists of infinite chains, in which Me_3Sn groups are bridged by alternating O(H) and (α -O, ω -O)-bonded dimesylamide groups. Antiparallel chains are interconnected by O-H \cdots N hydrogen bonds to form a "ladder" structure. There are two independent tin atoms. The Sn-O(H) distances are 211.8(2) and 212.6(2) pm, the Sn-O(S) distances 268.2(2) and 253.3(2) pm, the O(H)-Sn-O(S) angles 174.5(1) and 173.8(1)°, and the Sn-O(H)-Sn angle is 136.9(1)°. In the trigonal-bipyramidal (C_3O_2) environment of the tin atoms, the C-Sn-C angles are slightly smaller than 120°, the O(H)-Sn-C angles significantly greater than 90°, and the O(S)-Sn-C angles correspondingly smaller than 90°. Thus, the chain structure might reasonably be viewed as consisting of [(Me_3Sn)_2OH]⁺ ions alternating with [(MeSO_2)_2N]⁻ ions.

Zusammenfassung

Die Titelverbindung 1 erhält man aus äquimolaren Mengen Me₃SnN(SO₂Me)₂ (2) und Me₃SnOH in Ethanol und durch partielle Hydrolyse von 2 in CH₂Cl₂-Lösung und in Gegenwart einer Stickstoffbase wie z.B. Pyridin. 1 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$ mit (bei -95°C) a = 825.4(3), b = 856.2(3), c = 1341.6(5) pm, $\alpha = 81.97(3)$, $\beta = 74.72(3)$, $\gamma = 79.75(3)^\circ$, U = 0.8958nm³, Z = 2. Die Struktur besteht aus polymeren Ketten, in welchen Me₃Sn-Gruppen alternierend durch O(H)- und (α -O, ω -O)-bindende Dimesylamid-Gruppen verbrückt sind. Antiparallele Ketten sind über Wasserstoffbrücken des Typs O-H ··· N unter Ausbildung einer "Leiterstruktur" verknüpft. An den beiden unabhängigen Zinnatomen sind die Sn-O(H)-Abstände 211.8(2) und 212.6(2) pm, die Sn-O(S)-Abstände 268.2(2) und 253.3(2) pm, die O(H)-Sn-O(S)-Winkel 174.5(1) und 173.8(1)°; der Sn-O(H)-Sn-Winkel beträgt 136.9(1)°. In der trigonal-bipyramidalen (C₃O₂)-Umgebung der Zinnatome sind die C-Sn-C-Winkel etwas kleiner als 120°, die O(H)-Sn-C-Winkel signifikant größer als 90° und die O(S)-Sn-C-Winkel entsprechend kleiner als 90°. Demnach kann die Kettenstruktur als eine Sequenz aus alternierenden [(Me₃Sn)₂OH]⁺- und [(MeSO₂)₂N]⁻-Ionen angesehen werden.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Organozinn-N,N-dimesylamide (Ref. [2] und dort angegebene Hinweise) haben wir die Titelverbindung 1 erhalten und ihre Kristall- und Molekülstruktur röntgendiffraktometrisch ermittelt. Über die Charakterisierung von 1 durch ¹¹⁹Sn- und ¹³C-CP/MAS-NMR-Festkörperspektren und dabei zu beobachtende temperaturabhängige dynamische Effekte wird von anderer Seite berichtet [3].

Correspondence to: Prof. Dr. A. Blaschette or Prof. Dr. P. G. Jones. * XXXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

1. Darstellung und allgemeine Eigenschaften

1 entsteht mit quantitativer Ausbeute aus äquimolaren Mengen Trimethylzinndimesylamid (2) und Trimethylzinnhydroxid in siedendem Ethanol:

$$Me_{3}SnN(SO_{2}Me)_{2} + Me_{3}SnOH \rightarrow Me_{3}SnN(SO_{2}Me)_{2} \cdot Me_{3}SnOH \quad (1)$$
(1)

Das gleiche Produkt bildet sich, wenn 2 in Dichlormethan mit Wasser im Stoffmengenverhältnis 2:1 und in Gegenwart einer Stickstoffbase B umgesetzt wird:

$$2 \operatorname{Me}_{3}\operatorname{SnN}(\operatorname{SO}_{2}\operatorname{Me})_{2} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} + \operatorname{B} \rightarrow \mathbf{1} + \operatorname{BH}^{+-}\operatorname{N}(\operatorname{SO}_{2}\operatorname{Me})_{2} \quad (2)$$

Im Experimentellen Teil ist als Beispiel die Reaktion (2) mit B = Pyridin beschrieben; weitere Varianten siehe Ref. [4].

1 ist ein farbloser, bei 154–155°C schmelzender, gegen Luftfeuchtigkeit unempfindlicher Festkörper. Es löst sich gut in Wasser, Methanol und Ethanol, mäßig in Aceton und Acetonitril, spärlich in Dichlormethan, Diethylether und Petrolether. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wuchsen beim langsamen Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung in Aceton/Methanol (50/1).

In wäßriger Lösung verhält sich 1 wie eine einprotonige Säure (Titration mit 0.1 M Natronlauge):

$$1 + 2H_2O \rightarrow 2Me_3SnOH + H_3O^+ + (MeSO_2)_2N^-$$
(3)

2. Festkörperstruktur

2.1. Kristalldaten

 $C_8H_{25}NO_5S_2Sn_2$, M = 516.8, triklin, Raumgruppe $P\overline{1}$, a = 825.4(3), b = 856.2(3), c = 1341.6(5) pm, $\alpha = 81.97(3)$, $\beta = 74.72(3)$, $\gamma = 79.75(3)^\circ$, U = 0.8958 nm³, Z = 2, $D_x = 1.916$ Mg m⁻³, $\lambda(Mo-K_\alpha) = 71.069$ pm, $\mu = 3.0$ mm⁻¹, F(000) = 504, T = 178 K.

2.2. Beschreibung der Struktur

Die Atomkoordinaten finden sich in Tabelle 1, die Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2. Die Kristallpackung besteht aus polymeren Ketten in [110]-Richtung, deren Repetiereinheit in Abb. 1 dargestellt ist. In den Ketten sind Trimethylzinn-Gruppen alternierend über Hydroxo- und (α -O, ω -O)-koordinierende Dimesylamido-Liganden verbrückt, wodurch die unabhängigen Zinnatome Sn(1) und Sn(2) jeweils eine (C₃O₂)-Pentakoordination erreichen. Antiparallele Ketten sind über Wasserstoffbrücken des Typs O(5)-H…N (-x, 1-y, -z) mit O…N 294 pm, H…N 211 pm und

TABELLE 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter (pm²) von 1

	x	у	z	U _{eq} ^a
Sn(1)	5454.3(2)	8677.3(2)	2295.5(1)	230(1)
Sn(2)	2141.7(2)	5689.9(2)	2740.3(1)	200(1)
S(1)	453(1)	1766(1)	3383.5(5)	219(2)
S(2)	- 999(1)	964(1)	1919.9(5)	246(2)
O(1)	840(3)	3229(2)	2728(2)	276(7)
O(2)	1720(3)	1004(3)	3921(2)	356(8)
O(3)	- 2410(3)	2176(3)	2240(2)	361(8)
O(4)	- 1416(3)	- 510(3)	1703(2)	324(7)
O(5)	3058(3)	7887(3)	2649(2)	310(7)
N	159(3)	469(3)	2730(2)	253(8)
C(1)	- 1450(4)	2245(4)	4311(2)	329(11)
C(2)	299(5)	1723(5)	752(2)	377(12)
C(3)	6820(4)	6635(4)	1541(3)	360(12)
C(4)	4842(4)	10762(4)	1330(2)	346(11)
C(5)	5563(4)	8899(4)	3828(2)	322(11)
C(6)	- 359(4)	6478(4)	3586(3)	307(10)
C(7)	3826(4)	4308(4)	3578(3)	293(10)
C(8)	2647(5)	5613(5)	1113(2)	428(13)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen $U_{i,r}$ -Tensors.

TABELLE 2. Bindungsparameter von 1 (Abstände in pm, Winkel in °) a

Sn(1)-C(3)	213.2(3)	S(1)-N	159.3(3)
Sn(1)-C(4)	212.1(3)	S(1)-O(1)	146.0(2)
Sn(1)-C(5)	211.7(3)	S(1)-O(2)	143.7(3)
Sn(1)-O(5)	211.8(2)	S(1)-C(1)	175.1(3)
Sn(1)-O(4 ⁱ)	268.2(2)	S(2)-N	159.7(3)
Sn(2)-C(6)	211.8(3)	S(2)-O(4)	145.2(3)
Sn(2)-C(7)	211.2(3)	S(2)-O(3)	143.1(2)
Sn(2)-C(8)	212.0(3)	S(2) - C(2)	176.1(3)
Sn(2)-O(5)	212.6(2)		
Sn(2)-O(1)	253.3(2)		
C(3)-Sn(1)-C(4)	117.0(1)	Sn(1)O(5)-Sn(2)	136.9(1)
C(3)-Sn(1)-C(5)	119.8(1)	Sn(2)-O(1)-S(1)	139.8(1)
C(4)-Sn(1)-C(5)	119.1(1)	$Sn(1^{ii}) - O(4) - S(2)$	123.9(1)
$O(5)-Sn(1)-O(4^{i})$	174.5(1)	S(1) - N - S(2)	120.5(2)
O(5)-Sn(1)-C(3)	95.1(1)	O(1-S(1)-O(2)	115.3(1)
O(5)-Sn(1)-C(4)	96.9(1)	O(1) - S(1) - C(1)	107.6(1)
O(5) - Sn(1) - C(5)	98.3(1)	O(2)-S(1)-C(1)	108.1(1)
$O(4^{i})-Sn(1)-C(3)$	79.9(1)	C(1)-S(1)-N	107.4(2)
$O(4^{i})-Sn(1)-C(4)$	83.7(1)	O(1)-S(1)-N	111.4(1)
$O(4^{i})-Sn(1)-C(5)$	86.1(1)	O(2)-S(1)-N	106.8(1)
C(6)-Sn(2)-C(7)	117.5(1)	O(3) - S(2) - O(4)	115.8(1)
C(6)-Sn(2)-C(8)	119.5(2)	O(3)-S(2)-C(2)	107.8(2)
C(7)-Sn(2)-C(8)	119.8(1)	O(4) - S(2) - C(2)	106.0(2)
O(5) - Sn(2) - O(1)	173.8(1)	C(2)-S(2)-N	107.0(2)
O(5) - Sn(2) - C(6)	95.8(1)	O(3) - S(2) - N	113.6(1)
O(5) - Sn(2) - C(7)	96.5(1)	O(4) - S(2) - N	106.2(1)
O(5)-Sn(2)-C(8)	95.5(1)		
O(1)-Sn(2)-C(6)	81.7(1)		
O(1)-Sn(2)-C(7)	89.6(1)		
O(1)-Sn(2)-C(8)	81.0(1)		

^a Symmetrieoperatoren: (i) 1 + x, 1 + y, z; (ii) -1 + x, -1 + y, z.



Abb. 1. Asymmetrische Einheit von Verbindung 1 (mit Atomnumerierung). Radien sind willkürlich. Gebrochene Bindungen verbinden die asymmetrische Einheit mit symmetrieäquivalenten Einheiten [links: $O(4^i)$; rechts: $Sn(1^{ii})$], wobei eine polymere Kette entsteht (s. Text).

 $O-H \cdots N$ 162° unter Ausbildung einer "Leiterstruktur" verknüpft (Abb. 2).

In den symmetrischen $\text{Sn}_2O(\text{H})$ -Brücken sind die Sn-O(H)-Wechselwirkungen mit Abständen von 211.8(2) und 212.6(2) pm als kovalente Bindungen anzusehen (Summe der akzeptierten kovalenten Radien von Zinn und Sauerstoff: 214 pm [5]). Der Sn- O(H)-Sn-Winkel von 136.9° entspricht ziemlich genau dem Sn-O-Sn-Winkel von 137.3° im diskreten Molekül von (Ph₃Sn)₂O (Sn-O 195.3/195.7 pm) [6] und dem Sn-O(H)-Sn-Winkel von 137.8° in der kettenpolymeren Struktur von Ph₃SnOH (Sn-O 219.7/255.5 pm) [7]. Der Sn(1) ··· Sn(2)-Abstand in 1 liegt mit 395 pm zwischen den entsprechenden Abständen in (Ph₃Sn)₂O (364 pm) und Ph₃SnOH (415 pm).

Die Sn-O(S)-Bindungen sind wesentlich schwächer als die Sn-O(H)-Bindungen. Ihre signifikant unterschiedlichen Längen, Sn(2)-O(1) 253.3(2) pm und Sn(1)-O(4) 268.2(2) pm, sind um 18 bzw. 25% größer als die Summe der kovalenten Radien, unterschreiten aber die Summe der van der Waals-Radien (369 pm [5]) um 31 bzw. 27%. In den ebenfalls linearpolymeren Strukturen von Me₃SnN(SO₂Me)₂ [8] und Ph₃SnN(SO₂Me)₂ [9], in welchen die Dimesylamid-Gruppen wie in 1 als (α -O, ω -O)-Brückenliganden zwischen R₃Sn-Gruppen wirken, betragen die unterschiedlich langen Sn-O(S)-Abstände nur 227.5/230.1 pm bzw. 225.8/233.9 pm. Die im Vergleich dazu sehr schwachen Sn-O(S)-Wechselwirkungen in 1 sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Zinnatome durch die sehr festen Sn-O(H)-Bindungen bereits eine kovalente Tetrakoordinaten erreichen.

Insgesamt sind die Zinnatome Sn(1) und Sn(2) verzerrt trigonal-bipyramidal mit den Sauerstoffatomen in axialer Position koordiniert. Die O-Sn-O-Achsen sind nicht streng linear (174.5 bzw. 173.8°). An beiden Zinnatomen sind die C-Sn-C-Winkel etwas kleiner (117.0-119.8°) als der ideale 120°-Wert, die C-Sn-O(H)-Winkel deutlich größer (95.1-98.3°) und die meisten C-Sn-O(S)-Winkel signifikant kleiner (79.9-89.6°) als der ideale Wert von 90°. Die Auslenkung aus der zugehörigen C₃-Ebene beträgt 25 pm für Sn(1) und 22 pm für Sn(2). Demnach ist die SnC₃O(H)-Teilstruktur an beiden Zinnatomen merklich in Richtung auf eine tetraedrische Anordnung deformiert. Berücksichtigt man außerdem die relativ großen Sn-O(S)-Abstände, so können die kettenpolymeren "Moleküle" von 1 auch als lockere Aggregate aus alternierenden [(Me₃Sn)₂ OH]⁺-Kationen und [(MeSO₂)₂N]⁻-Anionen angesehen werden.

Die inneren Bindungsparameter der Dimesylamid-Gruppen entsprechen weitgehend denen des diskreten Anions, beispielsweise in der Struktur von [ⁱPr₃PCl]⁺ [(MeSO₂)₂N]⁻· CH₂Cl₂ [10]. Allenfalls sind die S-O-



Abb. 2. Stereographisches Packungsdiagramm von Verbindung 1 (ohne H-Atome; Blickrichtung parallel zur z-Achse). Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt.

Bindungen der zum Zinn koordinierenden Sauerstoffatome etwas länger [145.2(3)/146.0(2) pm] als die der nicht koordinierenden Sauerstoffatome [143.1(2)/143.7(3) pm].

Mit 1 strukturverwandt sind die Verbindungen $Me_3SnNCO \cdot Me_3SnOH$ (3) [11] und $(Me_3Sn)_2CrO_4 \cdot Me_3SnOH$ (4) [12]. Die Struktur von 3 beinhaltet linearpolymere Ketten aus alternierend über μ -O(H)und μ -N(CO)-Atome verknüpften Me_3Sn -Gruppen mit Sn-O(H) 214(5)/215(5) pm, Sn-N 243(5)/275(5) pm und Sn-O(H)-Sn 138(3)°; die Ketten sind über Wasserstoffbrücken des Typs O-H ··· O(CN) verknüpft, wobei—anders als in 1—eine Schichtstruktur ausgebildet wird. Die Struktur von 4 ist ein dreidimensionales polymeres Netzwerk mit Sn-O(H) 214(3)/ 217(4) pm, Sn-O(Cr) 248(5)/251(4) pm, Sn-O(H)-Sn 136(2)° und Wasserstoffbrücken des Typs O-H ··· O(Cr).

3. Experimentelles

3.1. Bis(trimethylzinn)-dimesylamid-hydroxid (1)

(a) Es werden 2.00 g (5.95 mmol) 2 (Herstellung nach [8]) und 1.08 g (5.95 mmol) Me₃SnOH in 10 ml 95% igem Ethanol gelöst. Die Lösung wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, das Solvens abgezogen und der Rückstand aus Aceton/Methanol (50/1) umkristallisiert. Ausbeute 3.0 g (quantitativ).

δ(H) (400 MHz; CD₃CN/TMS ext.): 0.56 (18H, s, ²J(¹H-¹¹⁹Sn) 67 Hz, Me-Sn), 2.87 (6H, s, Me-SO₂), δ(OH) nicht beobachtet. δ(H) (400 MHz; DMSO d_6/CCl_4 , TMS ext.): 0.36 (18H, s, Me-Sn), 2.67 (6H, s, Me-SO₂), 4.00 (1 H, s, OH). Elementaranalyse: Gef.: C, 18.58; H, 4.91; N, 2.69; S, 12.68. C₈H₂₅NO₅S₂Sn₂ (516.85) ber.: C, 18.59; H, 4.88; N, 2.71; S, 12.41%. Basenäquivalent (Einwaagen *ca*. 600 mg): Gef. 9.90 ± 0.05 ml 0.1 M NaOH/mmol 1; ber. nach Gleichung (3): 10.00 ml 0.1 M NaOH/mmol 1.

(b) Eine Lösung von 2.50 g (7.44 mmol) 2, 0.29 g (3.72 mmol) wasserfreiem Pyridin (py) und 0.067 g (3.72 mmol) Wasser in 40 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 wird 24 h unter Rückfluß erwärmt. Beim Abkühlen auf 20 °C fällt 1 aus und wird abfiltriert (1.36 g; 2.63 mmol; 71%). Nach Abziehen des Lösemittels aus dem Filtrat bleibt ein farbloses Öl zurück, das durch Verreiben mit etwas Diethylether zur Kristallisation gebracht wird. Durch Umkristallisieren aus Acetonitril wird reines pyH⁺⁻N(SO₂Me)₂ erhalten (0.62 g; 2.46 mmol; 66%); Fp. 121°C (Lit. [13]: Fp. 120°C), Elementaranalyse befriedigend.

3.2. Kristallstrukturanalyse

3.2.1. Datensammlung und -reduktion

Ein farbloser Block $(0.60 \times 0.40 \times 0.35 \text{ mm}^3)$ wurde in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ P3 mit LT-2-Tieftemperaturaufsatz). Bis $2\theta_{\text{max}} =$ 50° wurden 6464 Intensitäten gemessen, von denen 3147 unabhängig (R_{int} 0.020) und 3040 signifikant [F > $4\sigma(F)$] waren. Die Gitterkonstanten wurden anhand von Diffraktometerwinkeln von 48 Reflexen im 2θ -Bereich 20–23° verfeinert. Eine Absorptionskorrektur wurde mittels ψ -Scans mit Durchlässigkeitsfaktoren 0.57–0.74 durchgeführt.

3.2.2. Strukturlösung und -verfeinerung

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf R 0.022 (wR 0.038) verfeinert (Programmsystem: Siemens shELXTL PLUS). Die Methylgruppen wurden mit idealisierter Geometrie berücksichtigt. Das Hydroxyl-H-Atom wurde mit festem Auslenkungsparameter und der Bindungslänge O-H 85 ± 2 pm verfeinert. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003F^2$. Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt, wobei $F_{korr} = F[1 + xF^2/\sin 2\theta]^{-0.25}$; der verfeinerte Wert von x betrug 6.6(2) × 10⁻⁶. 191 Parameter; S = 1.7; max. $\Delta/\sigma = 0.002$; max. $\Delta\rho = 0.8 \cdot 10^{-6}$ e pm⁻³.

Vollständige Einzelheiten zur Strukturanalyse (H-Atom-Koordinaten, anisotrope Auslenkungsparameter, Strukturfaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, Deutschland, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CSD-56537 angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemischen Industrie) für die Unterstützung unserer Arbeit mit Sachmitteln.

Literatur

- 1 A. Blaschette, P. G. Jones, A. Michalides und K. Linoh, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 2 A. Blaschette, I. Hippel, J. Krahl, E. Wieland, P. G. Jones und A. Sebald, J. Organomet. Chem., 437 (1992) 279.
- 3 J. Kümmerlen und A. Sebald, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- 4 E. Wieland, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 1986.

- 5 I. Omae, Organotin Chemistry. J. Organomet. Chem. Libr. 21 (1989) 238.
- 6 C. Glidewell und D.C. Liles, *Acta Crystallogr., Sect. B, 34* (1978) 1693.
- 7 C. Glidewell und D.C. Liles, Acta Crystallogr., Sect. B, 34 (1978) 129.
- 8 A. Blaschette, D. Schomburg und E. Wieland, Z. Anorg. Allg. Chem., 566 (1988) 103.
- 9 P. G. Jones, I. Hippel und A. Blaschette, unveröffentlicht; I. Hippel, *Diplomarbeit*, Technische Universität Braunschweig, 1991.
- 10 A. Blaschette, P. G. Jones, M. Näveke und E. Schulte-Körne, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 61 (1991) 211.
- 11 J. B. Hall und D. Britton, Acta Crystallogr., Sect. B, 28 (1972) 2133.
- 12 A. M. Domingos und G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1974) 477.
- 13 A. Blaschette, E. Wieland, G. Seurig, D. Koch und F. Safari, Z. Anorg. Allg. Chem., 506 (1983) 75.