

JOM 23116

Zur Struktur sterisch gehinderter Zinn-Elementverbindungen: Kristallstruktur der Zinn-Schwefel-Stickstoff-Ringe $[(^t\text{Bu}_2\text{Sn})_2\text{N}_2\text{S}_2]$ und $[(^t\text{Bu}_2\text{Sn})\text{N}_2\text{S}_2]_2$

Dieter Hänssgen, Martin Jansen, Wilfried Assenmacher und Heinz Salz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagkstraße 1, W-5300 Bonn (Deutschland)

(Eingegangen den 28. Juli 1992)

Abstract

The structures of two new tin heterocycles, ${}^t\text{Bu}_2\text{SnNSNSn}({}^t\text{Bu}_2)\text{S}$ (**2a**) and $[(^t\text{Bu}_2\text{SnNSNSN})_2]$ (**3a**), were determined by single-crystal X-ray analysis. Both compounds contain almost planar ring systems. Compound **2a** contains a six-membered ring (space group $P2_1/n$ (No. 14); $Z = 4$); **3a** consists of two identical five-membered ring systems, which are associated via $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ pentacoordination to give a four-membered tin–nitrogen ring (space group $P\bar{1}$ (No. 2); $Z = 2$).

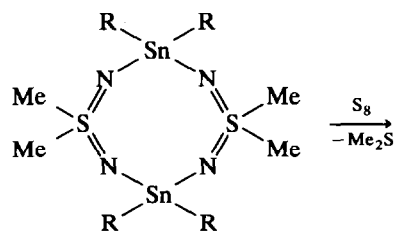
Zusammenfassung

Die Strukturen zweier neuer Stannaheterocyclen, ${}^t\text{Bu}_2\text{SnNSNSn}({}^t\text{Bu}_2)\text{S}$ (**2a**) und $[(^t\text{Bu}_2\text{SnNSNSN})_2]$ (**3a**), wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Beide Verbindungen enthalten nahezu planare Ringsysteme. **2a** bildet einen sechsgliedrigen Ring (Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); $Z = 4$); **3a** besteht aus zwei identischen Fünfringen, die über $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ -Pentakoordination unter Ausbildung eines Zinn–Stickstoff-Vierrings assoziiert sind (Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $Z = 2$).

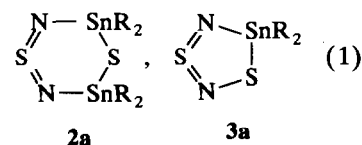
1. Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit haben wir über Imintransfer- und S-Insertions-Reaktionen zwischen N,N' -bis-stannylierten S,S -Dialkylsulfodiimidien und elementarem Schwefel berichtet [1]. Das cyclische Sulfodiimid-Derivat **1a** reagiert bei diesen Umsetzungen unter Deiminierung zu Dimethylsulfid und zwei kristallinen Feststoffen, denen aufgrund spektroskopischer Untersuchungen, insbesondere der EI-Massenspektroskopie, die Ringstrukturen **2a** bzw. **3a** zugeschrieben wurden (Gl. (1)). Nachfolgend berichten wir

über die Molekül- und Kristallstrukturanalyse dieser Verbindungen.



1a, $\text{R} = {}^t\text{Bu}$; **1b**, $\text{R} = \text{Me}$



Correspondence to: Prof. Dr. D. Hänssgen.

2. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Ringverbindungen [$(^1\text{Bu}_2\text{Sn})_2\text{N}_2\text{S}_2$] (2a) und [$(^1\text{Bu}_2\text{Sn})\text{N}_2\text{S}_2$] (3a)

Zur Röntgenstrukturanalyse von **2a** und **3a** wurden Einkristalle aus Dichlormethan (**2a**) bzw. Dichlormethan/*n*-Hexan (**3a**) gezüchtet und bei Raumtemperatur auf einem Enraf-Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.069$ pm) vermessen. **2a** kristallisiert in orange-gelben, luft- und lichtempfindlichen transparenten Plättchen. Der vermessene Kristall, unter Schutzgas in einer Lindemannkapillare verkeilt, verlor während der Messung 70% der Startintensität. Die Reflexintensitäten wurden deshalb mit Hilfe von stündlich angefahrenen Kontrollreflexen skaliert. **3a** bildet blaßgelbe, luftbeständige Kristalle, die aufgrund schlechter Kristallisationseigenschaften in nicht voll befriedigender Größe und Qualität erhältlich waren.

Die Gitterparameter wurden im Bereich von $22 < 2\theta < 26^\circ$ (**2a**) und $18 < 2\theta < 28^\circ$ (**3a**) mit Hilfe von 25

Reflexen, deren Lage an vier äquivalenten Positionen gemessen wurde, verfeinert. Bei der Strukturbestimmung ließen sich nach Lokalisierung der Zinnatome (Patterson-Synthese [2]) durch Differenzfouriersynthese die Positionen aller weiteren Nicht-H-Atome bestimmen. In die letzten Zyklen der Verfeinerung [3] wurden die H-Atome in idealisierten Positionen [riding-model ($d_{\text{CH}} = 108$ pm)] mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor einbezogen. Weitere kristallographische Daten sind in Tabelle 1, die Atomparameter in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt.

3. Diskussion

Verbindung **2a** bildet einen nahezu planaren Sechsering, in dem die Zinnatome zweier $^1\text{Bu}_2\text{Sn}$ -Gruppen über ein S-Atom und ein Schwefeldiimid-Strukturelement miteinander verknüpft sind (Abb. 1). Die Abstände der Ringatome zur besten Ringebene betra-

TABELLE 1. Kristallographische Daten ^a

	[$(^1\text{Bu}_2\text{Sn})_2\text{S}_2\text{N}_2$] (2a)	[$(^1\text{Bu}_2\text{Sn})\text{N}_2\text{S}_2$] (3a)
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}_2\text{Sn}_2$	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{Sn}$
Kristalldimension (mm)	$2 \times 0.8 \times 0.6$	$0.3 \times 0.2 \times 0.3$
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/n$ (14)	$P\bar{1}$ (2)
Elementarzelle		
<i>a</i> (pm)	1190.7(1)	839.4(3)
<i>b</i> (pm)	1267.5(1)	854.0(3)
<i>c</i> (pm)	1716.5(2)	1041.5(3)
α (°)		71.64(3)
β (°)	106.86(2)	81.60(3)
γ (°)		66.50(3)
<i>V</i> (pm ³)	2479.1(4) 10 ⁶	649(1) 10 ⁶
<i>F</i> (000)	1112	324
Transmissionskoeffizient μ (cm ⁻¹)	21.85	22.48
Meßparameter		
Modus	$\omega-2\theta$	$\omega-2\theta$
Scan-Breite	$0.9^\circ + 0.35 \tan \theta$	$0.6^\circ + 0.3 \tan \theta$
Formeleinheiten je Zelle	4	2
Molmasse (g mol ⁻¹)	557.97	325.05
Dichte _{re} (g cm ⁻³)	1.49	1.66
Bereich	$0 < h < 12$ $0 < k < 17$ $-24 < l < 24$	$-11 < h < 11$ $-11 < k < 12$ $-1 < l < 14$
Reflexe		
gemessen	7093	4079
symmetrieunabhängig	5395	3379
verwendet (OMIT 4)	4019	2762
Anzahl verfeinerter Parameter	200	119
<i>R</i> -Wert	0.049	0.079
<i>wR</i> -Wert	0.034 ($w = 2.26/\sigma^2(F)$)	0.064 ($w = 2.90/\sigma^2(F)$)
max./min. Restelektronendichte ($e \cdot 10^6 \text{ pm}^{-3}$)	1.11/−1.11	3.9/−3.2
2θ max (°)	60	50

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können im Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungs-Nr. CSD-56623, der Autoren und des Zeitschriften-Zitats angefordert werden.

TABELLE 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope (U_{eq})^a Temperaturfaktoren (10^{-1} pm²) mit Standardabweichungen von [(^tBu₂Sn)₂S₂N₂] (**2a**)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sn(5)	0.60838(4)	0.34296(3)	0.74370(3)	54.0(2)
Sn(3)	0.30246(4)	0.40843(3)	0.75271(3)	52.4(2)
S(4)	0.4248(2)	0.2613(1)	0.7409(1)	71.7(9)
S(1)	0.5010(2)	0.5795(1)	0.7596(1)	80(1)
N(2)	0.3875(5)	0.5500(4)	0.7604(4)	85(3)
N(6)	0.6026(5)	0.5033(4)	0.7488(3)	74(3)
C(1)	0.2590(8)	0.3942(5)	0.8668(4)	72(3)
C(2)	0.3680(8)	0.4010(8)	0.9360(5)	172(7)
C(3)	0.1815(8)	0.4849(7)	0.8753(5)	133(6)
C(4)	0.200(1)	0.2910(7)	0.8685(5)	182(7)
C(5)	0.1635(7)	0.4170(6)	0.6388(4)	68(3)
C(6)	0.2190(7)	0.4544(7)	0.5739(5)	125(5)
C(7)	0.1097(8)	0.3113(7)	0.6159(5)	131(5)
C(8)	0.0746(7)	0.4978(7)	0.6459(4)	125(5)
C(9)	0.6394(7)	0.3080(6)	0.6285(4)	72(3)
C(10)	0.7627(7)	0.3423(7)	0.6303(5)	123(5)
C(11)	0.6272(8)	0.1905(6)	0.6136(4)	122(5)
C(12)	0.5540(7)	0.3692(7)	0.5619(4)	125(5)
C(13)	0.7366(7)	0.3001(6)	0.8560(4)	67(3)
C(14)	0.7011(7)	0.3420(7)	0.9268(4)	127(5)
C(15)	0.7437(7)	0.1793(6)	0.8626(4)	111(5)
C(16)	0.8549(7)	0.3412(8)	0.8566(5)	150(6)

$$^a U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

gen: Sn(5) –0.11, Sn(3) –0.66, S(4) 1.41, S(1) 0.17, N(2) –0.88, N(6) 7.45 pm [13]. Die tertiären C-Atome der ^tButylgruppen liegen in einer Ebene, welche mit der Ringebene einen Winkel von 91.2(1)° bildet; die Methylkohlenstoffatome der ^tButylgruppen stehen dabei auf Lücke. Die Bindungslängen der Zinn–Stickstoff- und Zinn–Schwefelbindungen (Tabelle 4) stimmen mit entsprechenden Bindungslängen in anderen Stannaheterocyclen, z.B. in Cyclostannazanen [4] bzw. cyclischen Zinnsulfiden [5] weitgehend überein.

TABELLE 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope (U_{eq})^a Temperaturfaktoren (10^{-1} pm²) mit Standardabweichungen von [(^tBu₂Sn)N₂S₂]₂ (**3a**)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sn(5)	0.0129(1)	0.1328(1)	0.32857(9)	35.0(3)
S(3)	0.1524(5)	0.2134(5)	0.5638(4)	57(2)
S(1)	0.1355(5)	0.3836(5)	0.2856(4)	61(2)
N(2)	0.185(1)	0.361(1)	0.441(1)	59(6)
N(4)	0.068(1)	0.099(1)	0.533(1)	42(4)
C(1)	0.219(2)	–0.028(2)	0.211(1)	47(5)
C(2)	0.215(2)	0.099(2)	0.065(2)	82(9)
C(3)	0.193(2)	–0.194(2)	0.213(2)	63(7)
C(4)	0.393(2)	–0.081(2)	0.271(2)	82(9)
C(5)	–0.247(2)	0.311(2)	0.251(1)	57(6)
C(6)	–0.347(2)	0.402(3)	0.359(2)	126(11)
C(7)	–0.334(2)	0.210(3)	0.213(3)	130(14)
C(8)	–0.226(2)	0.469(2)	0.136(2)	113(11)

$$^a U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

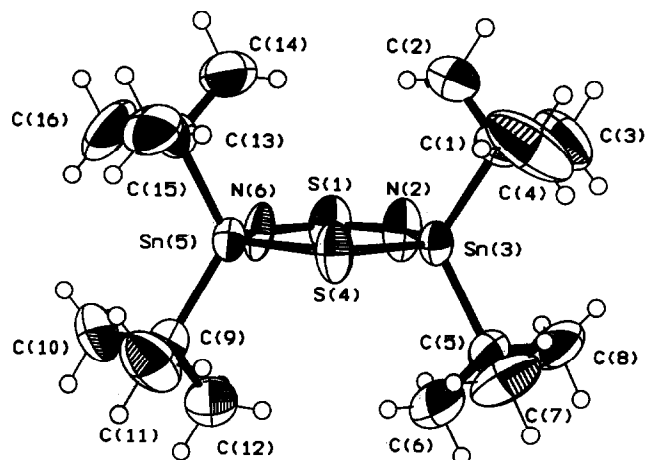


Abb. 1. Molekülbild [12] von **2a** mit Atombezeichnung; Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Der mittlere S–N-Bindungsabstand von $d_{SN} = 151,3(7)$ pm des NSN-Strukturelements ist geringfügig kürzer als ein Doppelbindungsabstand (154 pm). Ähnliche kurze SN-Bindungsabstände finden sich auch in cyclischen Schwefeldiimiden mit anderen Heteroatomen, z.B. im Disilocin-Derivat [Me₂Si–NSN]₂ ($d_{SN} = 150.6(8)$ pm) [6].

Verbindung **3a** besteht aus zwei identischen Fünfringen mit SnSNSN-Heteroatomsequenz, die über N → Sn-Pentakoordination am Zinn unter Ausbildung eines Zinn–Stickstoff-Vierrings assoziiert sind (Abb. 2). Alle Ringatome des tricyclischen Systems liegen nahezu in einer Ebene. Struktur- und Bindungsverhältnisse von **3a** (Tabelle 5) entsprechen weitgehend dem

TABELLE 4. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **2a** mit Standardabweichungen

Sn(3)–S(4)	241.0(2)	Sn(5)–N(6)	203.6(5)
Sn(3)–N(2)	204.5(5)	Sn(5)–C(13)	215.3(6)
Sn(3)–C(1)	217.3(8)	Sn(5)–C(9)	216.0(8)
Sn(3)–C(5)	216.7(6)	S(1)–N(2)	151.0(7)
Sn(5)–S(4)	240.6(2)	S(1)–N(6)	151.6(6)
C(9)–Sn(5)–C(13)	120.2(3)	Sn(3)–N(2)–S(1)	132.6(3)
N(6)–Sn(5)–C(13)	103.7(2)	Sn(5)–N(6)–S(1)	132.5(3)
N(6)–Sn(5)–C(9)	105.1(2)	Sn(3)–C(1)–C(4)	109.1(5)
S(4)–Sn(5)–C(13)	108.3(2)	Sn(3)–C(1)–C(3)	109.7(4)
S(4)–Sn(5)–C(9)	106.8(2)	Sn(3)–C(1)–C(2)	109.5(5)
S(4)–Sn(5)–N(6)	112.9(2)	Sn(3)–C(5)–C(8)	109.4(4)
C(1)–Sn(3)–C(5)	119.9(3)	Sn(3)–C(5)–C(7)	110.5(5)
N(2)–Sn(3)–C(5)	104.4(2)	Sn(3)–C(5)–C(6)	107.2(5)
N(2)–Sn(3)–C(1)	104.9(2)	Sn(5)–C(9)–C(12)	109.4(5)
S(4)–Sn(3)–C(5)	106.5(2)	Sn(5)–C(9)–C(11)	108.8(4)
S(4)–Sn(3)–C(1)	108.6(2)	Sn(5)–C(9)–C(10)	110.0(4)
S(4)–Sn(3)–N(2)	112.6(2)	Sn(5)–C(13)–C(16)	109.8(5)
Sn(5)–S(4)–Sn(3)	103.49(7)	Sn(5)–C(13)–C(15)	109.0(4)
N(2)–S(1)–N(6)	125.6(3)	Sn(5)–C(13)–C(14)	110.1(5)

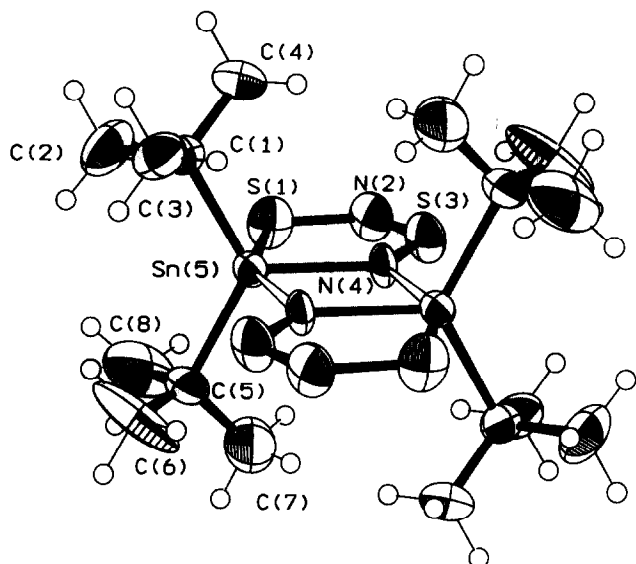


Abb. 2. Molekülbild [12] von **3a** mit Atombezeichnung; Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

homologen, erstmals von Roesky *et al.* charakterisierten Methylderivat **3b** [7], so daß an dieser Stelle auf eine weitere Strukturdiskussion verzichtet werden kann.

Auffallend an **2a** und **3a,b** ist, daß die Zinnatome jeweils an verschiedenartige Heteroatome gebunden

TABELLE 5. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **3a** mit Standardabweichungen

N(5)–S(1)	262(7)	S(3)–N(2)	156(1)
Sn(5)–N(4)	215(1)	S(3)–N(4)	154(1)
Sn(5)–C(1)	222(1)	S(1)–N(2)	166(1)
Sn(5)–C(5)	220(1)	Sn(5)–N(4)'	233(1)
C(1)–Sn(5)–C(5)	123.4(5)	Sn(5)–N(4)–S(3)	120.8(6)
N(4)–Sn(5)–C(5)	118.7(5)	Sn(5)–C(1)–C(4)	108.8(9)
N(4)–Sn(5)–C(1)	117.7(5)	Sn(5)–C(1)–C(3)	112(1)
S(1)–Sn(5)–C(5)	96.1(4)	Sn(5)–C(1)–C(2)	106(1)
S(1)–Sn(5)–C(1)	96.2(4)	Sn(5)–C(5)–C(8)	107(1)
S(1)–Sn(5)–N(4)	80.2(3)	Sn(5)–C(5)–C(7)	110(1)
N(2)–S(3)–N(4)	116.9(7)	Sn(5)–C(5)–C(6)	107(1)
Sn(5)–S(1)–N(2)	101.8(5)	N(4)–Sn(5)–N(4)	72.7(5)
S(3)–N(2)–S(1)	120.2(9)	Sn(5)–N(4)–Sn(5)'	107.2(4)

sind. Verbindungen dieses Typs neigen üblicherweise zur Umlagerung unter Bindungssymmetrisierung [8,9]. Das Ausbleiben solcher Reaktionen dürfte im Falle von **2a** auf einer kinetischen Stabilisierung der Moleküle durch vier sperrige 'Butylgruppen beruhen. Übereinstimmend mit dieser Interpretation wird bei der Deiminierung des sterisch anspruchsloseren Methylderivats **1b** nach Gl. (1) nicht die zu **2a** homologe Methylverbindung **2b**, sondern lediglich **3b** gebildet [10]. Die trotz fehlender sperriger Substituenten erfolgende Bildung von **3b** wie auch die bemerkenswerte thermische und hydrolytische Beständigkeit dürften hier auf den stabilisierenden Effekt der Sn-Penta-koordination zurückzuführen sein [11].

Dank

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

Literatur

- 1 D. Hänssgen, H. Salz, S. Rheindorf und C. Schrage, *J. Organomet. Chem.*, **443** (1993) 6.
- 2 G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, 1986.
- 3 G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, 1976.
- 4 H. Puff, D. Hänssgen, N. Beckermann, A. Roloff und W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, **260** (1989) 37.
- 5 H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt und R. Zimmer, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16** (1977) 547.
- 6 G. Ertl und J. Weiss, *Z. Naturforsch.*, **29B** (1974) 803.
- 7 H. W. Roesky und H. Wiezer, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 722; H. W. Roesky, *Z. Naturforsch.*, **31B** (1976) 680.
- 8 D. Hänssgen, E. Stahlhut, H. Aldenhoven und A. Dört, *J. Organomet. Chem.*, **425** (1992) 19.
- 9 D. Hänssgen und I. Pohl, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 2798.
- 10 H. Salz, *Dissertation*, Bonn, 1992.
- 11 M. J. Janssen, J. G. A. Luijten und G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, **1**, (1964) 286.
- 12 C. K. Johnson, ORTEP Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1965.
- 13 R. Nardelli, PARST, Program for the Calculation of Molecule Parameters, *Computers / Chemistry*, **7** (1983) 95.