

*Journal of Organometallic Chemistry*, 91 (1975) 291–294  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## DIE KRISTALLSTRUKTUR VON HEXAMETHYLCYCLOTRISTANNATHIAN

BERNHARD MENZEBACH und PAUL BLECKMANN\*

*Lehrstuhl für Organische Chemie, Universität Dortmund, 46 Dortmund, August-Schmidt-Strasse 6 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 4. Dezember 1974)

### Summary

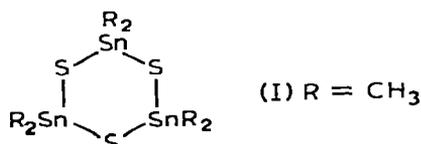
The crystal structure of hexamethylcyclotristannathiane  $[(CH_3)_2SnS]_3$  was determined by means of X-ray single crystal methods (number of reflections: 1660;  $a = 9.685(3)$ ,  $c = 17.302(4)$  Å;  $Z = 4$ ; space group  $P4_1$ ). The six-membered ring  $(SnS)_3$  has a twisted boat-conformation. The tin atoms are tetrahedrally surrounded by two carbon atoms ( $Sn-C = 2.16$  Å) and two sulfur atoms ( $Sn-S = 2.41$  Å). The existence of a second, unstable modification of  $[(CH_3)_2SnS]_3$  was established.

### Zusammenfassung

Die Kristallstruktur von Hexamethylcyclotristannathian,  $[(CH_3)_2SnS]_3$ , wurde mit Hilfe von Röntgen-Einkristallmethoden bestimmt (1660 Reflexe;  $a = 9.685(3)$ ,  $c = 17.302(4)$  Å;  $Z = 4$ ; Raumgruppe  $P4_1$ ). Der sechsgliedrige Ring  $(SnS)_3$  liegt in Twistform vor. Die Zinnatome sind tetraederförmig umgeben von zwei Kohlenstoffatomen (Bindungslänge  $Sn-C = 2.16$  Å) und zwei Schwefelatomen (Bindungslänge  $Sn-S = 2.41$  Å). Die Existenz einer zweiten, instabilen Modifikation von  $[(CH_3)_2SnS]_3$  konnte nachgewiesen werden.

### Einleitung

Dialkylzinnulfide  $(R_2SnS)_3$  sind im allgemeinen cyclisch trimer [1,2]. Genaue Untersuchungen über die Struktur dieser Verbindungen sind bisher



nicht bekannt geworden. Für Hexaphenylcyclotristannathian  $[(C_6H_5)_2SnS]_3$  im festen Zustand wurde aus angenäherten Strukturdaten eine verzerrte Wannenform für das Molekülgerüst angegeben [3]. Um die Kristallstruktur von  $[(CH_3)_2SnS]_3$  zu bestimmen und damit gesicherte Aussagen über die Konformation des Molekülgerüsts  $(SnS)_3$  zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung durchgeführt.

### Experimentelles

I entsteht bei der Umsetzung von Dimethylzinnchlorid mit Natriumsulfid [1,4]. Durch Umkristallisation aus Cyclohexan erhält man I in farblosen, durchsichtigen Oktaedern (Fp.: 148-150°C). Die Struktur von I wurde mit Hilfe von Röntgen-Einkristallmethoden bestimmt (Weissenberg- und Präzessionsverfahren, Intensitätsmessungen am automatischen Vierkreisdiffraktometer der Fa. Hilger und Watts; Fourier-Synthesen und Methode der "kleinsten Quadrate") [5]. Die Zahl der beobachteten symmetrisch unabhängigen Reflexe betrug 1660. Die Temperaturfaktoren aller Atome (ausser Wasserstoff) wurden im letzten Zyklus der Verfeinerung anisotrop berechnet.

### Ergebnisse und Diskussion

$[(CH_3)_2SnS]_3$  kristallisiert tetragonal ( $a = 9.685(3)$ ,  $c = 17.302(4)$  Å) mit vier Molekülen in der Einheitszelle; Raumgruppe  $C_4^2 (P4_1)$ ;  $d(\text{ber.}) = 2.22 \text{ g/cm}^3$ ,  $d(\text{gef.}) = 2.19 \text{ g/cm}^3$ ; Molmasse: 542.472;  $R = 0.051$ .

Für die vierzählige Lage  $4a$  in der Raumgruppe  $P4_1$  erhält man die in Tabelle 1 aufgeführten Besetzungen durch die Atome von Zinn, Schwefel und Kohlenstoff. Die vier Moleküle in der tetragonalen Einheitszelle sind in Richtung der  $c$ -Achse längs einer vierzähligen Schraubenachse orientiert (Fig. 1).

Die Werte sämtlicher intermolekularer Atom-Atom Abstände (ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome) liegen oberhalb 3.6 Å. Der kleinste intermolekulare Sn ··· S-Abstand beträgt 3.88 Å. D.h.: Die Koordination der Zinnatome eines Ringes ist im wesentlichen bestimmt durch die Anordnung

TABELLE 1  
LAGEKOORDINATEN VON  $[(CH_3)_2SnS]_3$

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Sn(1)	0.57753	-0.07768	0.09495
Sn(2)	0.26414	0.08653	0.00325
Sn(3)	0.41360	0.23577	0.18677
S(1)	0.33621	-0.11559	0.07578
S(2)	0.22852	0.27095	0.09428
S(3)	0.61603	0.16403	0.11311
C(1,1)	0.63331	-0.19043	0.19567
C(1,2)	0.69023	-0.13283	-0.00771
C(2,1)	0.05728	0.03754	-0.03725
C(2,2)	0.42347	0.13586	-0.08253
C(3,1)	0.36489	0.07349	0.26956
C(3,2)	0.46148	0.44149	0.22572

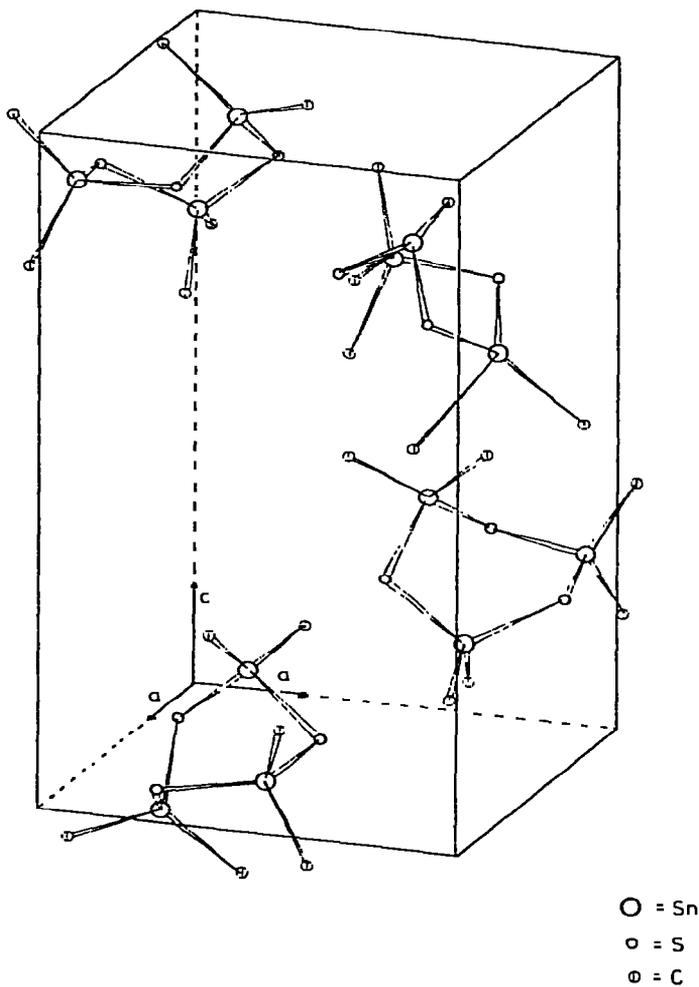


Fig. 1. Kristall- und Molekülstruktur von  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$ .

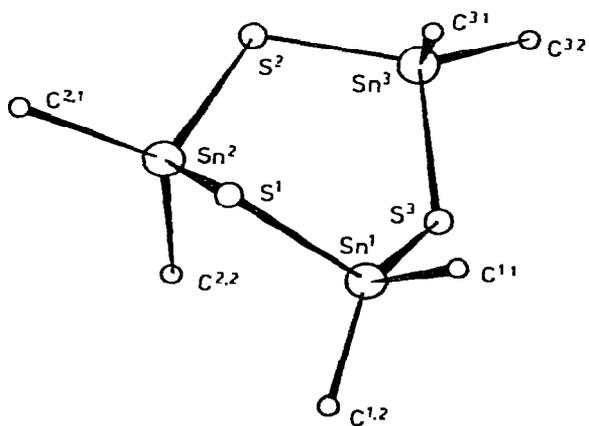


Fig. 2. Molekülstruktur von  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$ .

TABELLE 2

MITTLERE BINDUNGSLÄNGEN (Å) UND -WINKEL (°) VON  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$  (Standardabweichungen in Klammern)

Sn—S 2.41(2)	C—Sn—C 118.0(2.9)
Sn—C 2.16(3)	S—Sn—S 107.7(1.0)
	S—Sn—C 107.6(3.2)
	Sn—S—Sn 103.0(0.3)

der Nachbaratome innerhalb des Moleküls. Der sterische Aufbau am Zinnatom entspricht einem leicht verzerrten Tetraeder (Tab. 2, Fig. 2).

Die Längen der Bindungen Sn—S und Sn—C mit 2.41 und 2.16 Å entsprechen den Summen der kovalenten Radien der Atome ( $r_{\text{Sn}} = 1.40$ ,  $r_{\text{S}} = 1.01$ ,  $r_{\text{C}} = 0.77$  Å). Die Bindungen sind deshalb als kovalent zu betrachten.

Das Molekülgerüst  $(\text{SnS})_3$  hat im Kristallgitter eine verzerrte Wannenform (Twistform). Die Lagegruppe ist  $C_1$ . Eine Betrachtung an Molekülmodellen von I zeigt, dass in dieser Twistform die geringste Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen der Methylgruppen auftritt.

Die Existenz einer zweiten kristallisierten Modifikation von I konnte aufgrund von röntgenographischen Pulveraufnahmen nachgewiesen werden. Sie bildet sich beim raschen Abkühlen erhitzter konzentrierter Lösungen von I in Cyclohexan in Form von schuppenartig kristallisierten Spiessen. Diese Modifikation wandelt sich im Laufe von Tagen oder bei Anwendung von Druck sofort in die hier beschriebene stabile Modifikation um. Beide Modifikationen unterscheiden sich auch deutlich in ihren Infrarot- und Ramanspektren [6].

## Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. F. Huber und Herrn Dr. H. Preut für die Überlassung der Rechenprogramme zur Strukturklärung und für die Möglichkeit, die Einkristallmessungen durchzuführen. Herrn Prof. Dr. W.P. Neumann danken wir für wichtige Diskussionsbeiträge und für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 W.P. Neumann, Die organische Chemie des Zinns, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1967.
- 2 P.G. Harrison und S.R. Stobart, J. Organometal. Chem., 47 (1973) 89.
- 3 G. Dittmar, Diplomarbeit, Marburg 1965; zitiert bei H. Schumann, Z. Anorg. Allg. Chem., 354 (1967) 192.
- 4 T. Harada, Bull. Chem. Soc. Jap., 17 (1942) 281.
- 5 H. Preut und H.J. Haupt, Chem. Ber., 107 (1974) 2860.
- 6 B. Schrader und B. Menzebach, in Vorbereitung.