

## PSEUDOCHALKOGENVERBINDUNGEN

### VII\*. SYNTHESE UND STRUKTUR VON PSEUDOCHALKOGENOOXO- ACYL-ORGANOZINNVERBINDUNGEN

H. KOHLER, L. NEEF, L. KORECZ und K. BURGER

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg (D.D.R.) und Institut für  
 Atomphysik und Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Lorand-Eötvös  
 Universität Budapest (Ungarn)*

(Eingegangen den 12. November 1974)

#### Summary

The synthesis and reactivity of new alkyl-pseudo-chalcogenooxoacyltin compounds of the types  $R_3SnOCYR'$  and  $R_2Sn(OCYR')_2$  ( $Y = NCN, C(CN)_2$ ,  $R' = CH_3, C_6H_5$ ) are reported. The structures of the compounds are discussed on the basis of their Mössbauer and IR spectra. In general the anionic ligands form bridges with O and N or N and N acting as donor atoms. The central tin atoms attain coordination number of five or six respectively.

#### Zusammenfassung

Synthese und Reaktivität neuer Pseudochalkogenooxoacyl-organozinnverbindungen der allgemeinen Formel  $R_3SnOCYR'$  and  $R_2Sn(OCYR')_2$  ( $Y = NCN, C(CN)_2$ ,  $R' = CH_3, C_6H_5$ ) werden beschrieben. Die Strukturen der Verbindungen werden auf Basis ihrer Mössbauer- und IR-Spektren diskutiert. Im allgemeinen bilden die anionischen Liganden Brücken aus, wobei O und N oder N und N als Donoratome fungieren können. Die zentralen Zinnatome erlangen Koordinationszahlen von fünf bzw. sechs.

#### 1. Einleitung

In einer früheren Arbeit konnten wir zeigen, dass Cyanamido- und Dicyanmethanido-oxoanionen sich infolge des Pseudochalkogencharakters der  $NCN$ -

---

\* VI. Mitteilung siehe Ref. 1.

und der  $C(CN)_2$ -Gruppen eng an die Chemie der entsprechenden Oxoanionen anlehnen, dass sie andererseits aber auch Beziehungen zu den cyanhaltigen Pseudohalogeniden wie den Cyanaten, Dicyanamid und Tricyanmethanid erkennen lassen [2]. Im anschluss an weitere Untersuchungen zur Synthese und Struktur neuer Organozinnpseudohalogenide [3-6] haben wir nun einige neue Organozinn-derivative  $R_3SnOCYR'$  und  $R_2Sn(OCYR')_2$  ( $Y = NCN, C(CN)_2$ ) der Pseudochalkogenooxoanionen  $R'CO(CN)_2^-$  und  $R'CONCN^-$  ( $R' = CH_3, C_6H_5$ ) näher untersucht, wobei uns Beziehungen in der Struktur dieser Organozinnacyle gegenüber homologen Organozinn-acetaten und -benzoaten sowie Organozinn-derivaten der nicht-linearen Pseudohalogenide Dicyanamid und Tricyanmethanid [7] besonders interessierten.

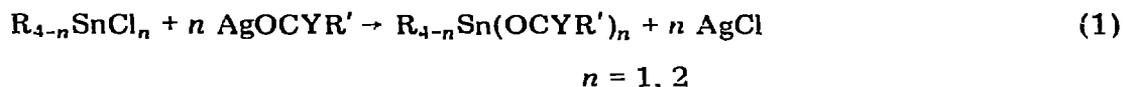
Dabei erwarteten wir analog zu den Verhältnissen in Organozinn-carboxylaten und Organozinnpseudohalogeniden die Bildung von Koordinationspolymeren ebenso, wie infolge des ambivalenten Charakters der anionischen Liganden die Bildung von Bindungsisomeren.

Für Organozinn-carboxylate,  $R_3SnOOCR'$ , sind vielfach Polymerstrukturen nachgewiesen worden, in denen in Brückenfunktion zweizählig wirkende Carboxylatgruppen zu trigonal-bipyramidalen Ligandenumgebungen am Zinn führen, wie sowohl durch IR-Untersuchungen anhand der charakteristischen Lage der  $\nu_{as}$  und  $\nu_s$  (OCO)-Banden [8] als auch, für Tribenzylzinnacetat, durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte [9]. Die Polymerstruktur der Trialkylzinnformiate bleibt auch in Lösung erhalten, wobei der Assoziationsgrad eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit aufweist [10]. Für Trimethylzinnacetat werden zwei verschiedene Formen beschrieben, denen eine polymere Kettenstruktur [8, 11] bzw. eine trimere cyclische Struktur [12] zugeordnet wird. Polymere Strukturen sind schliesslich auch für zahlreiche Triorganozinnhaloacetate nachgewiesen worden [11]. Dagegen besitzt Triphenylzinnacetat Tetraederstruktur. Generell kann die Ausbildung von Koordinationspolymeren durch sterische Substituenteneinflüsse am Carboxylatliganden wie an den an das Zinn gebundenen Alkyl- oder Aryl-gruppen verhindert werden [13, 14]. Polymere, trigonal-bipyramidale Strukturen sind auch für  $(CH_3)_3SnN(CN)_2$  [15] und  $R_3SnNCS$  [16, 17] nachgewiesen. Dialkylzinn-di-acetate und -benzoate weisen nach IR-Daten einen monomer-oktaedrischen Bau auf mit chelatartiger Bindung der Carboxylatgruppen [18, 19]. Für Dibutylzinn-diacetat sind hingegen in Lösung diskrete pentakoordinierte, zweikernige Spezies  $[(C_4H_9)_2Sn(OOCCH_3)_2]_2$  nachgewiesen worden, in denen jeweils zwei Carboxylat-Liganden als Brücken fungieren, zwei weitere Carboxylatgruppen endständig gebunden vorliegen [20]. Für Dimethylzinn-bis(dicyanamid) schliesslich ist durch Röntgenstrukturanalyse ein polymer-oktaedrischer Bau mit Brückenfunktion beider Dicyanamidgruppen mit Cyanostickstoff als Donoratomen nachgewiesen [15].

Das Ziel unserer Arbeit bestand zunächst in der Untersuchung der Synthese und Eigenschaften der neuen Acylorganozinnverbindungen, sodann in ihrer Strukturaufklärung, wobei wir uns einer Kombination von IR- und Mössbauer-Spektroskopie bedienten. Hierdurch erhielten wir sowohl Informationen über die am Zinn vorliegenden Koordinationsverhältnisse als auch über Bindungstyp, Art der Haftatome und Zähligkeit der anionischen Liganden.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Pseudochalkogenooxoacyl-organozinnverbindungen

Zur Synthese der neuen Acylorganozinnverbindungen werden allgemein die entsprechenden Organozinnhalogenide mit den Silbersalzen  $\text{AgOCYR}'$  ( $\text{Y} = \text{C}(\text{CN})_2\text{NCN}$ ;  $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) in wasserfreien, polaren organischen Solventien wie Aceton, THF oder Acetonitril in heterogener Reaktion und Reaktionszeiten von 5-30 h umgesetzt (Gl. 1).



Nach Filtration und Entfernung des Solvens werden die Verbindungen meist als farblose, mikrokristalline Substanzen erhalten. Lediglich  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}[\text{OCC}(\text{CN})_2\text{CH}_3]_2$  ist auch in polaren organischen Solventien so schwer löslich, dass sich eine Trennung vom Silberchlorid als unmöglich erwies.

In einem zweiten Syntheseweg wurden Diorganozinnoxide mit 1,1-Dicyanoacetone in Benzol in Gegenwart von Aktivkohle umgesetzt. Das hierbei gemäss Gl. 2 freiwerdende Reaktionswasser wird dabei gleichzeitig durch azeotrope Destillation entfernt.

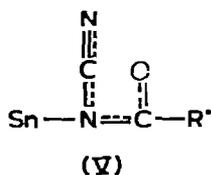
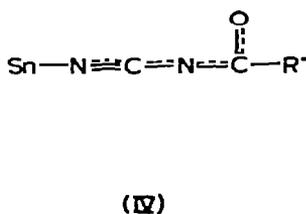
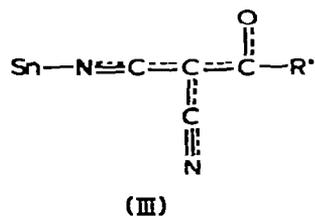
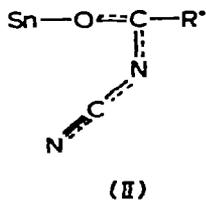
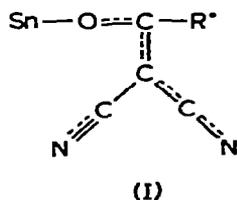


Nach 1 und 2 erhaltene Verbindungen sind im allgemeinen identisch, lediglich im Falle des  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{OCC}(\text{CN})_2\text{CH}_3)_2$  wurden unterschiedliche isomere  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen erhalten, für die ihre IR-Spektren differierende Bindungstypen nachweisen. Die nach Gl. 1 und 2 zugänglichen Acylorganozinnverbindungen sind mit Wasser durchweg leicht hydrolysisierbar. Die sich einstellenden Hydrolysegleichgewichte lassen sich durch Wasserentzug in benzolischer Lösung, etwa durch Behandlung mit aktiviertem Molekularsieb Zeosorb 4A, nach der Seite der Acylorganozinnbildung verschieben. Die relativ hohen Schmelzpunkte der Pseudochalkogenooxoacyl-organozinnverbindungen, (sie liegen im Falle der Triorganozinn-derivate im gleichen Bereich wie diejenigen der homologen (polymeren) Carboxylate, im Falle der Diorganozinn-derivate deutlich über jenen der (monomeren) Carboxylate) deuten durchweg auf eine polymere Natur der Verbindungen hin. Auch die meist nur mässige Löslichkeit der Verbindungen in polaren organischen Solventien (in unpolaren Solventien liegt allgemein Unlöslichkeit vor) weisen in diese Richtung.

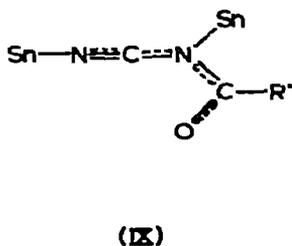
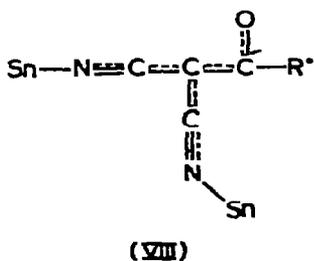
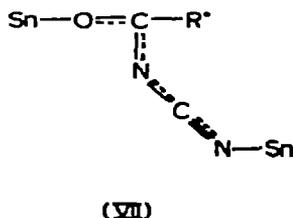
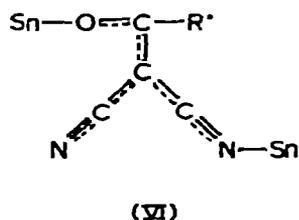
Der Lösungsvorgang ist meistens stark verzögert und mit partiellen Depolymerisationserscheinungen verbunden. So beobachtet man in frisch bereiteten Lösungen der Organozinnbenzoldicyanmethanide stark erhöhte Molekulargewichte, während sich nach etwa 12 Stunden Molekulargewichte der monomeren Spezies ermitteln lassen. Di-n-butylzinnbis(dicyanmethanid) erweist sich in DMSO als schwacher 1/1-Elektrolyt. Die kryoskopisch bestimmte Mol-Masse (ermittelt in Dioxan) sinkt im Zeitraum von 1-12 Stunden nach Bereitung der Lösungen von  $M = 393$  (ber.: 447.11) auf 225, eine Beobachtung, die hier auf eine Überlagerung von Depolymerisations- und Dissoziationsprozessen zurückzuführen sein dürfte.

### 3. Bindungsverhältnisse der Pseudochalkogenooxoacyl-organozinnverbindungen. Mössbauer- und IR-Spektren

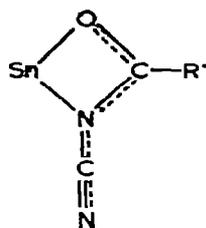
Die für die verschiedenen Pseudochalkogenooxoacyl-organozinnverbindungen in Betracht zu ziehenden unterschiedlichen Bindungstypen werden durch die Formelreihen I-X wiedergegeben. Die ambivalenten Liganden können zunächst einmal einzählig unter Ausbildung von Sn—L-Bindungen (L = anionischer Ligand) über Carbonylsauerstoff (I, II), Cyanostickstoff (III, IV) oder Amidstickstoff (V) in Erscheinung treten.



Im Falle der Ausbildung polymerer Strukturen unter Erhöhung der Koordinationszahl am Zinn können sich Sn—L—Sn-Brücken unter Einbeziehung von Carbonylsauerstoff und Cyanostickstoff (VI, VII) allein von Cyanostickstoff (VIII), Cyanostickstoff und Amidstickstoff (IX) bilden.



Schliesslich sollten die räumlichen Gegebenheiten im Fall der Cyanoamido-oxoacylcyclen auch Chelatstrukturen wie X zulassen.



(X)

Zur Klärung der tatsächlich vorliegenden Bindungstypen haben wir die IR- und Mössbauerspektren der Verbindungen herangezogen. Während die Koordinationsverhältnisse am Zinn überwiegend durch mössbauerspektroskopische Untersuchungen zu klären waren, sollten Informationen über die vorliegenden Bindungstypen aus den IR-Spektren gewonnen werden, wobei insbesondere die Lage der  $\nu(\text{CO})$ - und der  $\nu(\text{CN})$ -Banden Auskunft über die Donoratome der Liganden liefern sollte. Tabelle 1 gibt die Lage dieser signifikanten Valenzschwingungsbanden für die freien Liganden (gemessen an den Natriumsalzen) wieder.

Tabelle 2 bietet eine Übersicht über die erwarteten Veränderungen in der Lage der  $\nu(\text{CO})$ - und  $\nu(\text{CN})$ -Banden in Abhängigkeit von Bindungstyp, wobei davon ausgegangen wurde, dass Bindungen über Carbonylsauerstoff zu einer signifikanten Verringerung der CO-Bindungsstärke führen, während Bindungen über Cyanostickstoff eine geringere Verschiebung der  $\nu(\text{CN})$ -Banden nach höheren Wellenzahlen ergeben sollten.

Eine Brückenfunktion (VI-IX) wie auch eine Chelatfunktion (X) der anionischen Liganden sollte zu einer Bildung höher koordinierter Zinnverbindungen führen. Als wichtige Methode zur Ermittlung der Koordinationsverhältnisse, besonders der Symmetrie der Koordinationssphäre des Zinns hat sich in den letzten Jahren in zunehmendem Masse die Mössbauerspektroskopie eingeführt. Dabei werden sowohl die Isomerieverschiebung  $\delta$  als auch die Quadrupolaufspaltung  $\Delta E$  als relevante Grössen herangezogen. In höher koordinierten Zinnverbindungen führt eine partielle Besetzung der  $d$ -Orbitale infolge Abschirmung der  $s$ -Elektronen zu relativ niedrigen Werten der Isomerieverschiebung. Pentakoordinierte Zinnverbindungen sind gleichzeitig durch relativ hohe Werte der

TABELLE 1

CO- UND CN-VALENZSCHWINGUNGSBANDEN DER ACYLDICYANMETHANIDE UND ACYLCYANAMIDE RCOY [2]

| Verbindung                                      | $\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu(\text{CN})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|---|---------------------------------------|---------------------------------------|
| $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CN})_2^-$          | 1595                                  | 2190, 2210                            |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{CN})_2^-$ | 1660                                  | 2160, 2198, 2205                      |
| $\text{CH}_3\text{CONCN}^-$                     | 1620                                  | 2180                                  |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONCN}^-$            | 1600                                  | 2175                                  |

TABELLE 2

VERÄNDERUNGEN IN DER LAGE DER  $\nu(\text{CO})$ - UND DER  $\nu(\text{CN})$ -BANDEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM BINDUNGSTYP DER PSEUDOCHALKOGENOOXOACYL-ORGANOZINNVERBINDUNGEN ( $k$  = relativ konstant, (-)-bzw. (+)-Verschiebung nach tieferen bzw. höheren Wellenzahlen)

| Bindungs-<br>typ | $\nu(\text{CO})$ | $\nu(\text{CN})$ | Bindungs-<br>typ | $\nu(\text{CO})$ | $\nu(\text{CN})$ |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| I                | -                | k                | VI               | -                | k oder (+)       |
| II               | -                | k                | VII              | -                | k oder (+)       |
| III              | k                | k oder (+)       | VIII             | k oder (+)       | (+)              |
| IV               | k                | k oder (+)       | IX               | k oder (+)       | (+)              |
| V                | +                | +                | X                | -                | k oder (+)       |

Quadrupolaufspaltung ( $2.5\text{-}3.8 \text{ mm s}^{-1}$ ) gekennzeichnet, entgegen den viel kleineren Quadrupolaufspaltungen von tetra- und *cis*-hexakoordinierten Zinnverbindungen. Zieht man den Quotienten  $\rho$  ( $= \Delta E/\delta$ ) zur Aufklärung der Koordinationsverhältnisse heran, so liegen dann im allgemeinen Koordinationszahlen 4 am Zentralatom vor, wenn  $\rho \leq 2.1$  ist [21-24]. Neuerdings aufgefundene interessante Ausnahmen von dieser Regel weisen hier allerdings recht deutlich darauf hin, dass die Anwendung der genannten Beziehung mit gewisser Vorsicht vorgenommen werden sollte [25].

Jedoch kann man in den Fällen, in denen die Zunahme der Quadrupolaufspaltung mit einer klaren Abnahme der Isomerieverschiebung verbunden ist, eine Erhöhung der Koordinationszahl von 4 auf 5 mit recht grosser Wahrscheinlichkeit annehmen. Wenn eine weitere Steigerung der Koordinationszahl von 5 auf 6 stattfindet, wird eine Abnahme der Isomerieverschiebung mit einer Abnahme der Quadrupolaufspaltung verbunden sein [6]. *Cis*- bzw. *trans*-oktaedrische Zinnkomplexe sind generell durch Quadrupolaufspaltungen um  $1.6\text{-}2.3$  bzw.  $3.4\text{-}4.3 \text{ mm s}^{-1}$  gekennzeichnet.

#### Organozinnacyldicyanmethanide

Die untersuchten Organozinnacyldicyanmethanide lassen sich auf Basis ihrer Mössbauer- und IR-Spektren drei Strukturtypen zuordnen: (a) Penta-koordinierte Verbindungen, (b) Hexakoordinierte Verbindungen und (c) Verbindungen gemischten Typs.

Die pentakoordinierten Organozinnacyldicyanmethanide, deren spektroskopische Daten Tab. 3 wiedergibt, sind durch relativ hohe Quadrupolaufspaltungen von  $3.26\text{-}4.4 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\rho$ -Werte von  $2.33\text{-}2.5$  charakterisiert. Zu ihnen zählen verschiedene Triorganozinnacyldicyanmethanide, deren in Brückenfunktion zweizählig wirkende anionische Liganden den IR-Spektren zufolge durchweg einheitlich über Carbonylsauerstoff und Cyanostickstoff (Depression der  $\nu(\text{CO})$  um etwa  $100 \text{ cm}^{-1}$ , Verschiebung der  $\nu(\text{CN})$  um etwa  $20\text{-}30 \text{ cm}^{-1}$  nach höheren Wellenzahlen) gemäss Bindungstyp VI gebunden sind. Dabei zeigt die Übereinstimmung in der Lage der  $\nu(\text{CO})$ - und  $\nu(\text{CN})$ -Frequenzen von Feststoff- und Lösungsspektren der Triäthylzinnacyldicyanmethanide  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCC}(\text{CN})_2\text{R}'$  ( $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) an, dass hier offenbar auch in Lösung pentakoordinierte Spezies vorliegen. Ein Vergleich der Mössbauer-Daten homologer Triorganozinnacyldicyanmethanide und -acetate zeigt, dass Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen der Acetate kleiner sind

TABELLE 3

## IR- UND MÖSSBAUERDATEN PENTAKOORDINierter ORGANOZINNACYLDICYANMETHANIDE

| Verbindung                               | $\nu(\text{CO})$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu(\text{CN})$<br>( $\text{cm}^{-1}$ )                             | $\delta$<br>( $\text{mm s}^{-1}$ ) | $\Delta E_{\text{Q}}$<br>( $\text{mm s}^{-1}$ ) | $\rho$ | Bindungs-<br>typ |
|--|--|--|------------------------------------|---|--------|------------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{SnL}_2$            | 1508 sst<br>1518 sst                     | 2222 sst<br>2205 sst<br>2165 m                                       | 1.46                               | 3.26  | 2.23   | I und VI         |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SnL}'_2$           | 1482 sst                                 | 2235 sst<br>2218 sst<br>2208 (Sch)<br>2170 (Sch)                     | 1.78                               | 4.12  | 2.32   | I und VI         |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnL}$     | 1520 sst<br>1525 sst <sup>a</sup>        | 2228 sst<br>2215 sst<br>2230 sst <sup>a</sup><br>2208 st             | 1.56                               | 4.01  | 2.56   | VI               |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnL}'$    | 1490 sst<br>1490 sst <sup>a</sup>        | 2230 sst<br>2218 sst<br>2225 st <sup>a</sup><br>2218 (Sch)<br>2170 w | 1.85                               | 4.15  | 2.24   | VI               |
| $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnL}'_2$  | 1495 sst                                 | 2235 sst (Sch)<br>2225 sst<br>2210 sst<br>2178 m                     | 1.87<br>(siehe auch Fig. 1)        | 4.40  | 2.35   | I und VI         |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnL}$ [6] | 1500 sst                                 | 2225 sst<br>2206 sst   | 1.57                               | 3.67  | 2.34   | VI               |

<sup>a</sup> Gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : L =  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CN})_2$ , L' =  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}(\text{CN})_2$ . Intensitäten: st, stark; sst, sehr stark; m, mittel; w, wenig; (br), breit; (Sch), Schulter.

als die der Acetyldicyanmethanide. ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{OCOCH}_3$ :  $\delta$  1.57,  $\Delta E$  3.67  $\text{mm s}^{-1}$  [26]); ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCOCH}_3$ :  $\delta$  1.40,  $\Delta E$  3.20  $\text{mm s}^{-1}$  [27]).

Während die höheren Werte der Quadrupolaufspaltung der Acetyldicyanmethanide eine Konsequenz der grösseren Asymmetrie der Ligandenumgebung sein dürften (O—N- im Vergleich zu O—O-Koordination) könnten die höheren Werte der Isomerieverschiebung der Acetyldicyanmethanide durch die im Vergleich zu Acetat geringere Basizität des anionischen Liganden und durch die

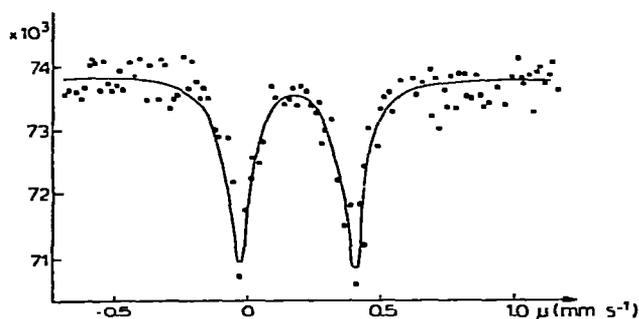


Fig. 1. Mössbauerspektrum des pentakoordinierten Di-n-butyl-bis(benzoyldicyanmethanid).

hierdurch bedingte kleinere Abschirmwirkung bedingt sein. Darüber hinaus könnten die höheren  $\delta$ -Werte der Organozinnacetyldicyanmethanide auch mit der Ausbildung von Sn—N- $\pi$ -Rückbindungen und einer hierdurch verursachten Verringerung der  $d$ -Elektronendichte in Zusammenhang stehen.

Neben Triorganozinnacetyldicyanmethaniden finden sich unter den pentakoordinierten Verbindungen überraschenderweise auch eine Reihe von Diorganozinnderivaten. Koordinationszahl 5 des Zentralatoms bedeutet bei diesen Verbindungen, dass jeweils ein anionischer Ligand in Brückenfunktion zweizählig, ein weiterer nur einzählig gebunden vorliegt. In Übereinstimmung hiermit finden sich in den IR-Spektren dieser Verbindungen neben eindeutig nach tieferen Wellenzahlen verschobenen  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen, die in allen Fällen das Vorliegen von Sn—O-Ligand-Bindungen anzeigen, jeweils zwei  $\nu(\text{CN})$ -Frequenz-Paare ( $\nu_s(\text{CN})$  und  $\nu_{as}(\text{CN})$ ), die für einzählige Liganden (Bindungstyp I) und zweizählige Liganden (Bindungstyp VI) charakteristisch sind. Bei den hier anzutreffenden Diorganozinnacetyldicyanmethaniden handelt es sich durchweg um Alkylderivate. Der elektronenschiebende Effekt der Alkylgruppen scheint hier die Lewis-Acidität der Zentralatome so weit zu verringern, dass der an sich zu erwartende Aufbau hexakoordinierter Verbindungen ausbleibt. Im Gegensatz zu den Dialkylzinnacetyldicyanmethaniden sind in Übereinstimmung mit dieser Interpretation homologe Diphenylzinnacetyldicyanmethanide (Erhöhung der Lewis-Acidität des Zentralatoms durch starken  $-I$ -Effekt der Phenylgruppen) eindeutig hexakoordiniert und bilden Dibenzylzinnacetyldicyanmethanide (Tab. 4) Verbindungen gemischten Typs.

Schliesslich sei darauf verwiesen, dass ein Vergleich der Isomerieverschiebungen homologer Organozinnacetyldicyanmethanide und -benzoyldicyanmethanide (Tab. 3) eindeutig höhere  $\delta$ -Werte für die Benzoyldicyanmethanide anzeigt. Hierfür dürfte der ausgeprägte elektronenziehende Effekt der Benzoylgruppen verantwortlich sein, der zu einer geringeren  $d$ -Elektronendichte, am Zentralatom, damit zu einer Verkleinerung der Abschirmwirkung und einer Erhöhung der effektiven  $s$ -Elektronendichte am Kernort führt.

Eine *cis*-oktaedrische Struktur folgt aus Mössbauer- und IR-Daten für das aus Diphenylzinnoxid und 1,1-Dicyanoaceton erhaltene  $\alpha$ -Diphenylzinn-bis(acetyldicyanmethanid) ( $\delta = 0.77 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $\Delta E = 1.83 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $\rho = 2.38$ ). Zahl und Lage der  $\nu(\text{CO})$ - ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu(\text{CN})$ -Banden ( $2210, 2212 \text{ cm}^{-1}$ ) zeigen an, dass hier ausschliesslich über Cyanostickstoff gebundene, in Brückenfunktion zweizählig wirkende Liganden gemäss Bindungstyp VIII vorliegen. Eine zweite, durch Umsetzung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$  und  $\text{AgOCC}(\text{CN})_2\text{CH}_3$  erhaltene isomere Verbindung ( $\beta$ -Form) ist dem IR-Spektrum zufolge ebenfalls oktaedrisch konfiguriert, enthält aber, wie die charakteristischen Frequenzen ausweisen ( $\nu(\text{CO})$ :  $1500 \text{ sst}$ ,  $\nu(\text{CN})$   $2222$  und  $2245 \text{ cm}^{-1}$ ), Anionenbrücken mit ON-Koordination (Bindungstyp VI).

Tab. 4 schliesslich gibt die Mössbauer- und IR-Daten einiger Diorganozinnacetyldicyanmethanide wieder, die nicht-äquivalent koordinierte Zinn-Atome enthalten. Man beobachtet in den Mössbauerspektren dieser Verbindungen 2 Dubletts, von denen dasjenige mit der grösseren Isomerieverschiebung und der höheren Quadrupolaufspaltung pentakoordinierten Sn-Atomen, dasjenige mit kleinerer Quadrupolaufspaltung und niedriger Isomerieverschiebung, wie bereits in der Einleitung angedeutet wurde, hexakoordinierten Sn-Atomen zugeordnet

TABELLE 4

## IR- UND MÖSSBAUERDATEN VON GEMISCHT KOORDINIERTEN ORGANOZINNACYLDICYAN-METHANIDEN

| Verbindung  | $\nu(\text{CO})$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu(\text{CN})$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\delta$<br>( $\text{mm s}^{-1}$ ) | $\Delta E_Q$<br>( $\text{mm s}^{-1}$ ) | $\rho$ | Konzentra-<br>tions ver-<br>hältnis |
|---|--|--|------------------------------------|--|--------|-------------------------------------|
| $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SnL}_2^a$ | 1615 sst                                 | 2225 st (Sch)                            | 0.69                               | 1.95                                   | 2.87   | 2/1                                 |
|   | 1580 sst                                 | 2215 sst                                 | 1.53                               | 3.63                                   | 2.37   |                                     |
|   | 1530 sst                                 | 2185 m                                   |                                    |  |        |                                     |
| $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SnL}'_2$  | 1630 st                                  | 2220 st (Sch)                            | 0.89                               | 1.70                                   | 1.91   | 1/4                                 |
|   | 1560 st                                  | 2210 st                                  | 1.75                               | 3.41                                   | 1.95   |                                     |
|   | 1475 sst                                 | 2170 m                                   | (siehe auch Fig. 2)                |  |        |                                     |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnL}'_2$             | 1640 st                                  | 2220 st (Sch)                            | 0.65                               | 1.86                                   | 2.86   | 1/2                                 |
|   | 1550 st                                  | 2215 st                                  | 1.67                               | 3.11                                   | 1.86   |                                     |
|   | 1485 sst                                 | 2175 m                                   |                                    |  |        |                                     |

<sup>a</sup> L =  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CN})_2$ ; L' =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{CN})_2$ .

werden kann. Die Intensitätsverhältnisse der beiden Spektrenteile erlauben gleichzeitig eine Aussage über die relativen Konzentrationen der unterschiedlich koordinierten Spezies. Die hier vorliegenden komplizierten Bindungsverhältnisse lassen eindeutige Aussagen über die vorhandenen Bindungstypen nicht zu. In den IR-Spektren aller Verbindungen dieses gemischten Typs beobachtet man CO-Banden deutlich nach tieferen und etwas nach höheren Wellenzahlen verschoben, während die CN-Frequenzen sowohl im Bereich der freien Ionen als auch etwas nach höheren Wellenzahlen verschoben auftreten. Demnach sind in diesen Verbindungen sowohl Brückengruppierungen mit O–N- und N–N-Koordination als auch einzählige, über Cyanostickstoff oder Carbonylsauerstoff haftende Liganden denkbar.

Die im Vergleich zu den (O–N-)pentakoordinierten Organozinn-dicyanmethaniden relativ niedrigen Isomeriewerschiebungen und geringen Quadrupol-aufspaltungen der pentakoordinierten Verbindungsanteile der gemischten Verbindungen (siehe auch Fig. 3) deuten jedoch auf eine N–N-Koordination der zweizähligen (Bindungstyp VIII) sowie eine N-Koordination der einzähligen anionischen Liganden (Typ III) in diesen Verbindungsanteilen hin (höhere Symmetrie und höhere *d*-Elektronendichte bei ausschliesslicher N-Koordination). In den hexakoordinierten Verbindungsanteilen sollte dann O–N-Koordination der hier ausschliesslich zweizähligen Liganden (Bindungstyp VI) vorliegen.

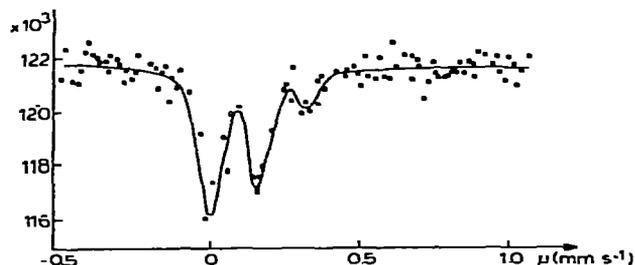


Fig. 2. Mössbauerspektrum des gemischt koordinierten Dibenzylzinn-bis(benzoyldicyanmethanid).

### Organozinnacylcyanamide

Als erste Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden soeben von anderer Seite neben Triphenylzinnacetylcyanamid ( $\nu(\text{CO})$ : 1513 s,  $\nu(\text{CN})$ : 2193 st  $\text{cm}^{-1}$ ) eine Reihe weiterer Triphenylzinnacylcyanamide in Form ihrer Chlorokomplexe  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH}]^+ [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}(\text{Cl})(\text{NCNOR})]^-$  beschrieben [28]). Nach dem Syntheseverlauf (Umsetzung von Hexaphenyldistannan mit Acetylchlorid bzw. von Triphenylzinnacylcyanamid mit Acylchloriden in Gegenwart von Triäthylamin) stellen die Verbindungen eindeutig Amidderivate (Bindungstyp V) dar [28]. Die Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Bande von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnN}(\text{CN})\text{COCH}_3$  könnte ein Hinweis dafür sein, dass auch in dieser Verbindung Pentakoordination des Zentralatoms bei Einbeziehung des Carbonylsauerstoffs (O—N-Koordination des Liganden) vorliegt. Der von uns gewählte Syntheseweg aus Organozinnhalogeniden und Silberacylcyanamiden führt hingegen offenbar nicht zu einheitlich strukturierten Verbindungen. Die an sämtlichen dargestellten Organozinnacylcyanamiden beobachtete Zahl von CN- (2) und CO- Frequenzen (3),  $\nu(\text{CN})$  um 2170-2200 und 2220-2270  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$  um 1550, 1670 und 1700  $\text{cm}^{-1}$ , deuten darauf hin, dass es sich bei allen Substanzen um Gemische von Bindungsisomeren handelt (Tabelle 5). Dabei könnten Bindungstypen gemäss VII, IX, vielleicht auch X gleichermassen eine Rolle spielen. Gleichzeitig dürften alle Verbindungen nach Löslichkeit, Schmelzpunkt und, soweit vorliegend, auch Mössbauer-Daten Koordinationspolymere bilden. Die Mössbauer-Parameter weisen für Diphenylzinn-bis(benzoylcyanamid) eindeutig Hexa-

TABELLE 5  
IR- UND MÖSSBAUERDATEN DER ORGANOZINNACYLCYANAMIDE

| Verbindung   | $\nu(\text{CO})$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu(\text{CN})$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\delta$<br>( $\text{mm s}^{-1}$ ) | $\Delta E_Q$<br>( $\text{mm s}^{-1}$ ) | $\rho$ |
|--|--|--|------------------------------------|--|--------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{SnL}_2^a$                    | 1550 sst<br>1663 st<br>1700 m (Sch)      | 2205 sst<br>2250 m (Sch)                 |                                    |  |        |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnL}$               | 1550 sst<br>1670 st<br>1700 m            | 2220 sst (br)<br>2190 sst                |                                    |  |        |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnL}_2$             | 1532 sst<br>1670 st<br>1710 st           | 2270 m<br>2185 sst                       |                                    |  |        |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SnL}'_2$                     | 1525 sst<br>1675 st (br)<br>1712 m       | 2250 m (Sch)<br>2170 sst                 | 1.45                               | 2.96                                   | 2.04   |
| $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SnL}'_2$ | 1620 st<br>1665 st<br>1712 m             | 2208 st<br>2179 m                        | 1.53                               | 2.56                                   | 1.67   |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnL}'_2$            | 1540 m<br>1665 sst<br>1712 w             | 2218 st (br)<br>2167 m                   | 1.08<br>(siehe auch Fig. 3)        | 1.96                                   | 1.82   |

<sup>a</sup> L =  $\text{CH}_3\text{CONCN}$ , L' =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONCN}$ .

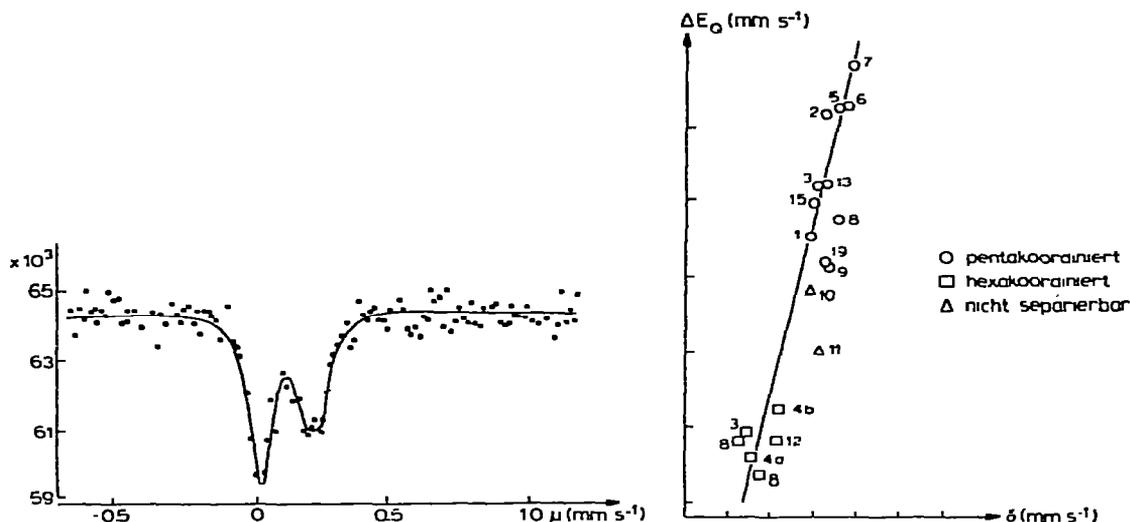


Fig. 3. Mössbauerspektrum des hexakoordinierten Diphenylzinn-bis(benzoylcyanamid).

Fig. 4. Abhängigkeit der Parameter  $\Delta E_Q$  und  $\delta$  der untersuchten Pseudochalkogenooxoacyl-organozinnverbindungen. 1,  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]_2$ ; 2,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnC}(\text{CN})_2\text{COCH}_3$ ; 3,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]_2$ ; 4a,  $\alpha\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]_2$ ; 4b,  $\beta\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]_2$ ; 5,  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_6\text{H}_5]_2$ ; 6,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnC}(\text{CN})_2\text{COC}_6\text{H}_5$ ; 7,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_6\text{H}_5]_2$ ; 8,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_6\text{H}_5]_2$ ; 9,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_6\text{H}_5]_2$ ; 10,  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{NCNCOC}_6\text{H}_5]_2$ ; 11,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Sn}[\text{NCNCOC}_6\text{H}_5]_2$ ; 12,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}[\text{NCNCOC}_6\text{H}_5]_2$ ; 13,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnC}(\text{CN})_2\text{COCH}_3$ ; 14,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnONC}(\text{CN})_2$ ; 15,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnNCC}(\text{CN})_2$ .

Koordination aus, während die Verbindungen  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OCNCNC}_6\text{H}_5)_2$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{OCNCNC}_6\text{H}_5)_2$  eine nur ungenügende Separation der Spektrenteile penta- und hexakoordinierter Spezies aufweisen (Tab. 5).

#### Abschlussbemerkung

Zusammenfassend sei darauf verwiesen, dass die Mössbauerdaten aller hier untersuchten Pseudochalkogenooxoacyl-organozinnverbindungen eine weitgehend lineare Abhängigkeit der Isomerieverschiebungen und der Quadrupolaufspaltungen zeigen (Fig. 4).

Diese Beziehung rechtfertigt einmal die gemeinsame Behandlung der hier beschriebenen Verbindungstypen. Darüber hinaus scheint die klare Korrelation zwischen den  $\delta$ - und  $\Delta E$ -Parametern zu beweisen, dass die am Zinn auftretenden Koordinationszahlen von der Elektronendichte am Zentralatom bestimmt werden, welche ihrerseits durch inductive Effekte der Organogruppen, Basizität und Akzeptorwirkung der Liganden beeinflusst wird. Eine optimale Elektronendichte wird hierbei offenbar in einigen Fällen durch Hexakoordination, in anderen Fällen durch Pentakoordination erreicht, wobei gleichzeitig in bestimmten Verbindungstypen beiden Koordinationszahlen nebeneinander auftreten können.

## 4. Experimentelles

Die Pseudochalkogenooxoacyl-organozinnverbindungen wurden nach folgenden allgemeinen Arbeitsvorschriften synthetisiert:

(a) 0.01 Mol (0.02 Mol) Silberpseudochalkogenooxoacylat werden 150 ml absoluten Aceton unter Sieden am Rückfluss aufgeschlämmt. 0.01 Mol Triorganozinnchlorid (Diorganozinndichlorid) gelöst in 30 ml desgleichen Solvens werden langsam zugetropft. Es wird 5-30 Stunden unter Rückfluss gerührt und anschliessend von entstandenem Silberchlorid filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und das Reaktionsproduct durch Zugabe von 150 ml absolutem n-Hexan ausgefällt.

(b) 0.01 Mol Diorganozinnoxid, 0.02 Mol 1,1-Dicyanaceton sowie 1 g Aktivkohle werden in 150 ml absolutem Benzol 30 min am Wasserabscheider

TABELLE 6

ANALYTISCHE DATEN, AUSBEUTEN, SCHMELZPUNKTE UND SYNTHESE METHODEN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

| Verbindung <sup>a</sup>   | Synthesemethode | Ausbeute (%) | Schmelzpunkt (°C) | Molmasse Analyse gef. (ber.) (%) |              |
|---|-----------------|--------------|-------------------|----------------------------------|--------------|
|   |                 |              |                   | gef. (ber.)                      | Sn           |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnL <sub>2</sub>                                  | a               | 31.6         | 197-199           | 32.19, 32.35                     | 15.36, 15.28 |
|   |                 | 15.8         | 215-216           | (362.96) (32.70)                 | (15.44)      |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnL' <sub>2</sub>                                 | a               | 41.6         | 117-119           | 24.38                            | 11.58        |
|   |                 |              |                   | (487.09) (24.37)                 | (11.51)      |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnL                                 | a               | 78           | 137-139           | 315                              | 9.12         |
|   |                 |              |                   | (313.07) (37.92)                 | (8.95)       |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnL'                                | a               | 93.5         | 100-106           | 377                              | 7.12         |
|   |                 |              |                   | (375.03) (31.55)                 | (7.47)       |
| (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> SnL <sub>2</sub>                    | b               | 47           | 171-173           | 225                              | 12.51        |
|   |                 |              |                   | (447.11) (26.54)                 | (12.53)      |
| (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> SnL' <sub>2</sub>                   | a               | 61.3         | 125-131           | 575                              | 9.23         |
|   |                 |              |                   | (571.03) (20.78)                 | (9.80)       |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SnL <sub>2</sub>    | a               | 57.8         | 119-121           | 514                              | 11.13        |
|   |                 |              |                   | (515.14) (23.04)                 | (10.85)      |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SnL' <sub>2</sub>   | a               | 58           | 89-93             | 641                              | 8.78         |
|   |                 |              |                   | (639.26) (18.55)                 | (8.78)       |
| α-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SnL <sub>2</sub>                  | b               | 35           | 196-198           | 485                              | 11.51        |
|   |                 |              |                   | (487.09) (24.37)                 | (11.51)      |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SnL' <sub>2</sub>                   |                 | 62.3         | 102-105           | 612                              | 9.31         |
|   |                 |              |                   | (611.21) (19.38)                 | (9.17)       |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnL'' <sub>2</sub>                                | a               | 29.8         | Zers. oberh. 300  | 37.91                            | 17.15        |
|   |                 |              |                   | (314.90) (37.69)                 | (17.79)      |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnL''' <sub>2</sub>                               | a               | 37.9         | 152-157           | 26.95                            | 12.24        |
|   |                 |              |                   | (493.03) (27.03)                 | (12.76)      |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnL''                               | a               | 49.7         |                   | 291                              | 40.29        |
|   |                 |              |                   | (288.94) (40.08)                 | (9.66)       |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SnL''' <sub>2</sub> | a               | 32.4         | 171-173           | 201                              | 9.07         |
|   |                 |              |                   | (591.21) (20.08)                 | (9.48)       |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SnL'' <sub>2</sub>                  | a               | 48.3         | 60-64             | 26.89                            | 12.44        |
|   |                 |              |                   | (439.03) (27.03)                 | (12.76)      |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SnL''' <sub>2</sub>                 | a               | 43           | 254-255           | 564                              | 9.05         |
|   |                 |              |                   | (563.16) (21.08)                 | (9.94)       |

<sup>a</sup> L = CH<sub>3</sub>COC(CN)<sub>2</sub>, L' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COC(CN)<sub>2</sub>, L'' = CH<sub>3</sub>CONCN, L''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONCN.

zum Sieden erhitzt. Es wird heiss filtriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Durch Zugabe von 150 ml absolutem n-Hexan wird das Reaktionsprodukt ausgefällt. Die analytischen Daten, Ausbeuten, Schmelzpunkte und Synthesemethoden sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte, soweit nicht anders vermerkt, mittels der KBr-Technik mit Hilfe eines UR 20 des VEB CARL-ZEISS Jena. Die Aufnahmen der Mössbauerspektren erfolgten mit Hilfe der bereits früher Versuchstechnik [6].

## Literatur

- 1 H. Köhler, U. Lange und R. Uebel, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 2 H. Köhler, B. Eichler und R. Salewski, Z. Anorg. Allg. Chem., 379 (1970) 183.
- 3 W. Beck, S. Smedal und H. Köhler, Z. Anorg. Allg. Chem., 354 (1967) 69; H. Köhler und W. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem., 359 (1968) 241.
- 4 H. Köhler und B. Seifert, J. Organometal. Chem., 12 (1968) 253.
- 5 H. Köhler, U. Lange und B. Eichler, J. Organometal. Chem., 35 (1972) C17.
- 6 H. Köhler, L. Neef, L. Korecz und K. Burger, J. Organometal. Chem., 69 (1974) 105.
- 7 H. Köhler, Z. Chem., 13 (1973) 401.
- 8 M. Jansen, J.G. Luitjen und G.M. van der Kerk, Rec. Trav. Chim. Pays Bas., 82 (1963) 90.
- 9 N.W. Alcock und R.E. Timms, J. Chem. Soc. A, (1968) 1873, 1876.
- 10 R. Okawara und M. Ohara, J. Organometal. Chem., 1 (1964) 360.
- 11 C. Poder und J.R. Sams, J. Organometal. Chem., 19 (1969) 67.
- 12 P.B. Simmons und W.A.G. Graham, J. Organometal. Chem., 8 (1967) 479; 10 (1967) 457.
- 13 A.C. Maddock und R.H. Platt, J. Chem. Soc. A, (1971) 1191.
- 14 B.F.E. Ford und J.R. Sams, J. Organometal. Chem., 21 (1970) 345.
- 15 Yeh Mei Chow, Inorg. Chem., 10 (1971) 1938.
- 16 B. Gassenheimer und R.H. Herber, Inorg. Chem., 8 (1969) 1120; E.V. Schlemperer und D. Britton, Inorg. Chem., 5 (1966) 507.
- 17 R.A. Forder und G.M. Sheldrick, J. Organometal. Chem., 21 (1970) 115.
- 18 Y. Maeda und R. Okawara, J. Organometal. Chem., 10 (1967) 247.
- 19 A.D. Cohen und C.R. Dillard, J. Organometal. Chem., 25 (1970) 421.
- 20 T.N. Mitchell, J. Organometal. Chem., 59 (1973) 183.
- 21 J.J. Zuckermann, Advan. Organometal. Chem., 9 (1970) 21.
- 22 R.H. Herber, U.A. Stoi und T.W. Reiche, J. Chem. Phys., 41 (1965) 2447.
- 23 K. Burger, Coordin. Chemistry: Experimental Methods, Butterworths, London, 1973.
- 24 R.C. Poller und I.N.R. Ruddick, J. Chem. Soc. A, (1969) 2273.
- 25 A. Tzschach, K. Pönicke, L. Korecz und K. Burger, J. Organometal. Chem., 59 (1973) 199.
- 26 B.E. Ford, B.V. Liennie und J.R. Sams, Chem. Commun., (1968) 1323.
- 27 V.A. Bryokhanow, V.I. Goldanski, N.N. Delyagn, E.F. Makarow und V.S. Panel, Sov. Phys. JETP, 15 (1963) 579.
- 28 I.A. Feiccabrino und E.I. Kupchik, J. Organometal. Chem., 73 (1974) 319.