

## Preliminary communication

---

### Metall-Pseudohalogenide XXIII\*. Organozinnnitrosodicyanmethanide

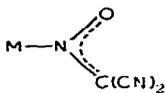
H. KÖHLER, U. LANGE und B. EICHLER

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale) (D.D.R.)*

(Eingegangen den 6. Dezember 1971)

Im Anschluss an frühere Untersuchungen über Organometallderivate der nicht-linearen Pseudohalogenide Tricyanmethanid  $C(CN)_3^-$  und Dicyanamid  $N(CN)_2^-$ <sup>2-4</sup> haben wir jetzt eine Reihe von Organozinnderivaten des Nitrosodicyanmethanid  $NOC(CN)_2^-$  untersucht.

Nitrosodicyanmethanid leitet sich formal vom symmetrischen Tricyanmethanid-Ion durch Ersatz einer CN- durch die NO-Gruppe ab. Es zählt wie Tricyanmethanid zur Klasse der Methanid-Pseudohalogenide  $CX_3^-$  (X = mesomeriefähiger, elektronegativer Substituent), zeigt aber infolge des ausgeprägten Pseudochalkogenid-Charakters der  $C(CN)_2$ -Gruppe<sup>5</sup> weitgehende chemische Analogien zum Nitrit-Ion. Solche Analogien äussern sich beispielsweise im Bindungstyp von Übergangmetall-Nitrosodicyanmethanid-Komplexen, in denen Metall-Ligand-Bindungen über den Nitrosostickstoff beobachtet werden, entsprechend den Bindungsverhältnissen der Nitrokomplexe<sup>6,7</sup>.



Untersuchungen an Organozinnnitrosodicyanmethaniden erschienen von besonderem Interesse gerade im Hinblick auf die hier auftretenden Metall-Ligand-Bindungen, nachdem erste Untersuchungen an Triphenylbleinitrosodicyanmethanid<sup>5</sup> für Organometallderivate eine Bevorzugung von Metall-Nitrosodicyanmethanid-Bindungen über Sauerstoff andeuteten.

\*XXII, Mitteilung s. Ref. 1.

Die Darstellung der Organozinnnitrosodicyanmethanide erfolgt in einfacher Weise durch Reaktion der Organozinnchloride  $R_3SnCl$  und  $R_2SnCl_2$  ( $R = C_6H_5, n-C_4H_9$ ) mit Silbernitrosodicyanmethanid in Acetonitril. In diesem Solvens ist  $AgNOC(CN)_2$  gut löslich. Das nach Gl. (1) entstehende Silberchlorid scheidet sich quantitativ ab, und man erhält die Organozinn-derivate nach Entfernen des Solvens als blassgelbe kristalline Verbindungen (Phenyl-derivate) bzw. blassgelbe Öle (Butyl-derivate) in guter Ausbeute.



Die Verbindungen sind in polaren organischen Solventien gut löslich. Zur Klärung der Bindungsverhältnisse haben wir IR-Spektren der Organozinnnitrosodicyanmethanide aufgenommen (Tab. 1). Im Valenzschwingungsbereich ist das freie Nitrosodicyanmethanid-Ion durch vier intensive Banden bei 1236, 1275, 1325 und 2220/2231  $cm^{-1}$  gekennzeichnet, die  $\nu(C-C)$ ,  $\nu_s(CNO)$ ,  $\nu_{as}(CNO)$ - und  $\nu(C\equiv N)$ -Valenzschwingungen zuzuordnen<sup>7</sup> sind.

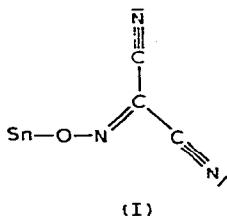
TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE LIGANDENBANDEN VON ORGANOZINN-NITROSODICYANMETHANIDEN ( $cm^{-1}$ ) ( $X = NOC(CN)_2$ )

	$(C_6H_5)_3SnX^a$	$(C_6H_5)_2SnX_2^a$	$(C_4H_9)_3SnX^b$	$(C_4H_9)_2SnX_2^b$
$\nu(C-C)$	1248	1242 m	1245 <sup>a</sup>	1245 <sup>a</sup>
$\nu_s(CNO)$	1120	1123 st	1150	1140
$\nu_{as}(CNO)$	1382	1440 st	1450	1435
$\nu(C\equiv N)$	2245	2245 m	2245	2238

<sup>a</sup> Aufnahmen in KBr. <sup>b</sup> Aufnahmen kapillar.

In den hier beschriebenen Organozinnnitrosodicyanmethaniden erscheinen besonders signifikante Bandenverschiebungen im Bereich der symmetrischen und asymmetrischen CNO-Frequenzen. Während bei einem Vorliegen von Metall-Ligand-Bindungen über Nitrosostickstoff beide Banden gleichsinnig nach höheren Wellenzahlen verschoben werden, lässt sich die hier beobachtete starke gegensinnige Verschiebung beider Banden unter Annahme von Zinn-Ligand-Bindungen über Sauerstoff interpretieren (I).



Geringere Veränderungen in der Lage auch der  $C\equiv N$ -Valenzschwingungsbanden lassen darüber hinaus gewisse Assoziationseffekte über Nitrilgruppen als möglich erscheinen.

## EXPERIMENTELLES

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte nach folgender allgemeiner Vorschrift.

0.01 Mol Organochlorstannan werden in 60 ml Acetonitril gelöst. Unter kräftigem Rühren fügt man eine Lösung von 0.01 bzw. 0.02 Mol  $\text{AgNOC}(\text{CN})_2$  in 30 bzw. 60 ml Acetonitril hinzu, filtriert vom ausgeschiedenen  $\text{AgCl}$  und fällt das Reaktionsprodukt durch Zugabe von n-Hexan. Man erhält die Phenylzinnnitrosodicyanmethanide als graugelbe kristalline Verbindungen, während die Butylderivate als gelbe Öle anfallen. Die Analysenwerte sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

TABELLE 2

## ANALYSENWERTE

Compound	Brutto Formel	Analyse: Gef. (ber.) (%)		
		C	N	Sn
Triphenylzinnnitrosodicyanmethanid	$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OSn}$	56.51 (56.55)	9.34 (9.42)	26.40 (26.61)
Diphenylzinnbis(nitrosodicyanmethanid)	$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_2\text{Sn}$	46.32 (46.89)	18.44 (18.23)	26.30 (25.75)
Tributylzinnnitrosodicyanmethanid	$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{OSn}$	46.70 (46.90)	11.70 (10.94)	29.70 (30.90)
Dibutylzinnbis(nitrosodicyanmethanid)	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_2\text{Sn}$	39.72 (39.93)	20.50 (19.97)	27.90 (28.19)

## DANK

Herrn Dr. Kolbe danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren, Herrn Prof. Dr. Issleib sei für freundlich gewährte Unterstützung der Arbeit gedankt.

## LITERATUR

- 1 H. Köhler und H.V. Döhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 W. Beck, H.S. Smedal und H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 354 (1967) 69.
- 3 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, B. Eichler und R. Salewski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 379 (1970) 183.
- 6 H. Köhler und B. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 360 (1968) 137.
- 7 A. Kolbe und H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 373 (1970) 230.