

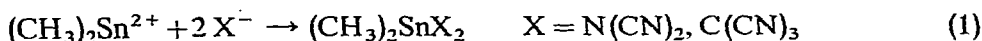
NOTE

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES DICYANAMID- UND DES TRICYAN- METHANID-IONS XI*. DIORGANOZINN-PSEUDOHALOGENIDE

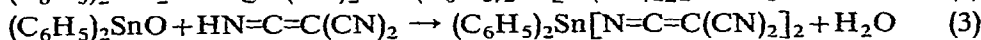
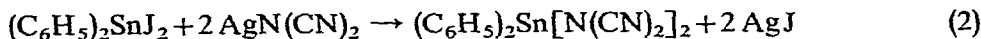
H. KÖHLER UND B. SEIFERT

Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, Halle/Saale (DDR)
(Eingegangen den 13. November 1967)

Dieschonfrühzeitig erkannten engen Beziehungen des Dicyanamid- $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ und des Tricyanmethanid-Ions $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ zu Cyanat und Thiocyanat² erstrecken sich auch auf das komplexchemische Verhalten dieser Pseudohalogenid-Ionen^{3,4,5} sowie auf die Bildung von Organometall-Derivaten. Nachdem kürzlich über Darstellung und Eigenschaften von Triphenylmetall-pseudohalogeniden $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MC}(\text{CN})_3$ ⁶ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MN}(\text{CN})_2$ ¹ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) berichtet worden ist, sollen im folgenden einige Diorganozinnpseudohalogenide beschrieben werden. Setzt man Alkali-dicyanamid bzw. -tricyanmethanid mit Dimethylzinn-dichlorid in wässriger Lösung um, so reagiert das in diesem Medium anzunehmende Dimethylzinn-Kation $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}_{\text{aq}}^{2+}$ ⁷ gemäß Gl. (1) unter Bildung der entsprechenden Dimethylzinn-pseudohalogenide. Dimethylzinn-bis(dicyanamid) fällt als in Wasser schwer lösliche Verbindung sofort aus, während das homologe Tricyanmethanid durch Extraktion mit Äther isoliert werden kann.



Die entsprechenden Diphenylzinn-pseudohalogenide sind analog den Triphenylzinn-pseudohalogeniden durch Metall-Halogen-Austausch-Reaktion in Benzol (Gl. 2) bzw. durch Umsetzung von Diphenylzinn-oxid mit Dicyanketenimin⁸ gemäß Gl. (3) zugänglich.



Die beschriebenen Diorganozinn-pseudohalogenide sind im allgemeinen in polaren organischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran oder Aceton gut löslich, lediglich Dimethylzinn-bis(dicyanamid) zeigt eine geringe Löslichkeit, hier liegt möglicherweise eine polymere Struktur vor.

Zur Klärung der Strukturverhältnisse haben wir die IR-Spektren der Verbindungen aufgenommen. Einen Überblick über die den Pseudohalogen-Gruppen zuzuordnenden Valenzschwingungsbanden gibt Tabelle 1 wieder. Die Verbindungen

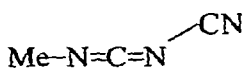
* Für X. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE I

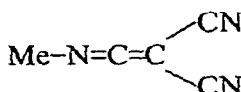
C-C-, C-N- UND C≡N-VALENZSCHWINGUNGSBANDEN DER DIORGANOZINN-PSEUDOHALOGENIDE R₂SnX₂ (cm⁻¹)

X	R = CH ₃	C ₆ H ₅	Zuordnung ^{9,10}
N(CN) ₂	940	939	v _{sym} (C-N)
	1410	1410	v _{asym} (C-N)
	2210-25	2175 (Sch)	v _{sym} (C≡N)
	2265	2210	v _{asym} (C≡N)
C(CN) ₃	1255	1242 }	ν(C-C)
	1270	1260 }	
	2185	2175-90	ν(C≡N)
	2215 (Sch)	2219	ν(C≡N)
	2233		

zeigen wie die früher beschriebenen Triphenylmetall-Derivate eine weitgehende Übereinstimmung in der Lage der den Pseudohalogen-Gruppen zuzuordnenden Valenzschwingungsbanden mit jener der freien Ionen^{9,10}. Wie an anderer Stelle ausführlich diskutiert^{1,6} kann hieraus auf eine Bindung der Pseudohalogen-Gruppen an das Metall über Cyano-Stickstoff gemäß (I) bzw. (II) geschlossen werden.



(I)



(II)

Die an Dimethylzinn-bis(dicyanamid) beobachtete stärkere Verschiebung der CN-Valenzschwingungsbanden nach höheren Wellenzahlen könnte durch eine Brückenfunktion des Pseudohalogenid-Liganden¹¹ verursacht sein, hierauf deutet auch die geringe Löslichkeit der Verbindung hin.

EXPERIMENTELLES

Dimethylzinn-bis(dicyanamid)

Dimethylzinn-dichlorid (2.2 g) wird in 30 ml Wasser mit 2.11 g Kaliumdicyanamid umgesetzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in Form farbloser Kristalle mit einer Ausbeute von 0.95 g aus. Zers. oberhalb 220°. (Gef.: Sn, 42.18; N, 30.10. C₆H₆N₆Sn, ber.: Sn, 42.26; N, 29.93 %.)

Dimethylzinn-bis(tricyanmethanid)

Dimethylzinn-dichlorid (3.3 g) wird mit 4.5 g Kaliumtricyanmethanid in 30 ml Wasser zur Reaktion gebracht. Die erhaltene klare Lösung wird dreimal mit je 40 ml Äther extrahiert, der nach Abdampfen des Äthers erhaltene Rückstand mehrfach zur Entfernung von nicht umgesetztem Dimethylzinn-dichlorid mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1.9 g. Schmp. 179°. (Gef.: Sn, 36.12; N, 26.06. C₁₀H₆N₆Sn ber.: Sn, 36.09; N, 25.56 %.)

Diphenylzinn-bis(dicyanamid)

Diphenylzinn-dijodid (5.3 g) wird in 50 ml Benzol gelöst, nach Zusatz von 2.6 g

Silberdicyanamid wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wird filtriert, der Rückstand mit Benzol gewaschen und schließlich in Tetrahydrofuran gelöst. Der erhaltene Extrakt wird im Vakuum eingeengt, worauf man nach Zusatz von Petroläther 1.1 g der farblosen Verbindung erhält. Zers. oberhalb 180°. (Gef.: Sn, 29.22; N, 20.81. $C_{16}H_{10}N_6Sn$ ber.: Sn, 29.31; N, 20.75%.)

Diphenylzinn-bis(tricyanmethanid)

Kaliumtricyanmethanid (3.8 g) wird in 30 ml Wasser gelöst, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure wird die Lösung mit 20 ml Äther durchgeschüttelt. Es entstehen drei Schichten, deren mittlere die Hauptmenge Dicyanketenimin enthält. Sie wird abgetrennt und mit 3 g Diphenylzinn-oxid versetzt. Diphenylzinn-oxid geht bis auf einen geringen Rückstand in Lösung, es wird filtriert und das Filtrat mit 100 ml Benzol versetzt. Das farblose Reaktionsprodukt scheidet sich kristallin aus, es wird abfiltriert, mehrfach mit Benzol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 3.25 g. Zers. 160°. Die Verbindung färbt sich beim Liegen an der Luft gelb. (Gef.: Sn, 26.39; N, 18.60. $C_{20}H_{10}N_6Sn$ ber.: Sn, 26.20; N, 18.55%.)

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit Hilfe eines Ultrarot-Spektrographen der Firma Carl Zeiss Jena unter Anwendung der Nujol-Technik.

DANK

Herrn Prof. Dr. K. ISSLEIB sei für freundlich gewährte Unterstützung der Arbeit herzlich gedankt.

LITERATUR

- 1 H. KÖHLER UND W. BECK, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 W. MADELUNG UND F. KERN, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 427 (1922) 1.
- 3 H. KÖHLER UND B. SEIFERT, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 352 (1967) 265, und frühere Mitteilungen.
- 4 H. KÖHLER, *Proc. 9th Int. Conf. Coord. Chem.*, (1966) 231.
- 5 W. BECK, W. HIEBER UND G. NEUMAIR, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 346 (1966) 285.
- 6 W. BECK, S. SMEDAL UND H. KÖHLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 354 (1967) 69.
- 7 M. M. MCGRADY UND R. S. TOBIAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1909.
- 8 S. TROFIMENKO, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 217.
- 9 M. KUHN UND R. MECKE, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 3010.
- 10 F. A. MILLER UND W. K. BAER, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 73.
- 11 H. KÖHLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 331 (1964) 237.