

PRELIMINARY COMMUNICATION

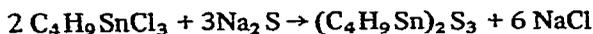
RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON ALKYLTHIOSTANNONSÄUREN (MONO-ALKYLZINNSESQUISULFIDEN)

C. DORFELT, ANITA JANECK, D. KOBELT, E.F. PAULUS und H. SCHERER

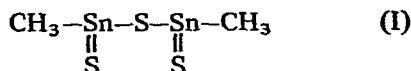
Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brünig, Frankfurt/Main - Höchst (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Juli 1968)

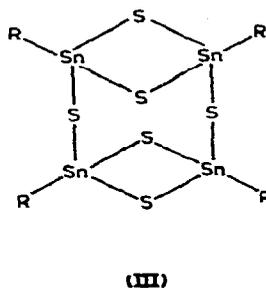
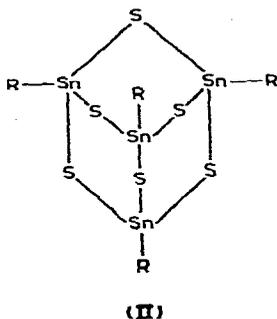
Butylthiostannonsäure ist ein ungiftiger Stabilisator für Polyvinylchlorid. Sie entsteht durch Reaktion von Natriumsulfid in wässriger Lösung mit Butylzinntrichlorid:



In der älteren Literatur¹ war für die Methylverbindung die Struktur (I) vorgeschlagen worden.



Aus massenspektroskopischen Messungen ergab sich, dass die Verbindung das doppelte Molekulargewicht besitzen sollte^{*}. Als Arbeitshypothese schlug einer von uns eine Adamantanstruktur (II) vor. Dieser Vorschlag wurde später auch von anderer Seite vorgetragen². Es war allerdings nicht auszuschliessen, dass in der Verbindung doppelte Schwefelbrücken vorliegen, wie z.B. in Strukturvorschlag (III).



^{*}Herrn Dr. Rehling danken wir für die Aufnahme und Auswertung des Massenspektrums.

Um dieses Problem zu lösen, führten wir eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse durch. Da die entsprechende Methylverbindung bessere Kristalle liefert und die Strukturanalyse vereinfacht, wurde daran die Struktur bestimmt.

Von der Butylthiostannonsäure wurden nur die Raumgruppe und die Zellkonstanten ermittelt. Sie gehört zum triklinen Kristallsystem mit folgender Elementarzelle:

$$\begin{array}{lll} a = 12.26 \text{ \AA}; & b = 9.76 \text{ \AA}; & c = 12.74 \text{ \AA}; \\ \alpha = 70^\circ 40'; & \beta = 110^\circ 20'; & \gamma = 89^\circ. \end{array}$$

In einem Zellvolumen von 1332 \AA^3 befinden sich 2 Einheiten $(\text{SnC}_4\text{H}_9)_4\text{S}_6$. Die röntgenographische Dichte beträgt 2.236 g/cm^3 . Es ist die Raumgruppe $P1$ anzunehmen.

Die Methylthiostannonsäure kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe C_{2c} . Die Masse der Elementarzelle sind $a = 9.768 \text{ \AA}$; $b = 17.39 \text{ \AA}$; $c = 10.96 \text{ \AA}$; $\beta = 109.0^\circ$. In der Zelle mit dem Volumen 1760 \AA^3 sind 4 Moleküle $(\text{SnCH}_3)_4\text{S}_6$, was eine röntgenographische Dichte von 2.734 g/cm^3 ergibt.

Mit 1424 Reflexen wurde eine Pattersonsynthese gerechnet und die Koordinaten der Zinnatome bestimmt. An einem Modell konnte gezeigt werden, dass das Molekül als Ganzes auf einer zweizähligen kristallographischen Achse liegt. Eine Fouriersynthese der Elektronendichte mit den gemessenen Strukturamplituden und den Phasen, die aus den Koordinaten der Zinnatome resultieren, deutete die Lage der Schwefelatome an. Daraus ergab eine weitere Fouriersynthese die Lage der Kohlenstoffatome. Der R-Faktor

$$\left[\left(\sum |F_o| - |F_c| \right) / \sum |F_o| \right] \quad \text{liegt bei } 11.4\%.$$

In Fig. 1 ist eine Projektion der Struktur in Richtung der b-Achse, d.h. der zweizähligen Achse, dargestellt. Zwei Schwefelatome liegen auf dieser Achse. Die vier Zinnatome und die vier Kohlenstoffatome befinden sich auf den Ecken von Tetraedern und die sechs Schwefelatome an den Ecken eines Oktaeders. Die Verbindung besitzt also die vorgeschlagene Adamantanstruktur.

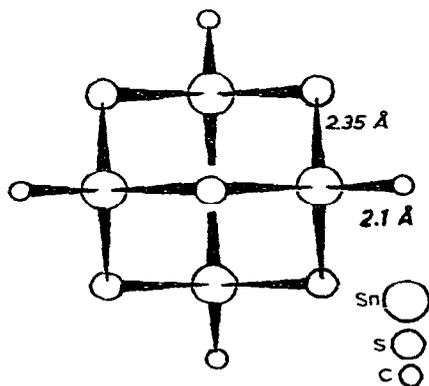


Fig. 1. Methylthiostannonsäure; Projektion längs der b-Achse.

Die Zinn-Zinnabstände betragen 3.8 Å, die Zinn-Schwefelabstände 2.35 Å und die Zinn-Kohlenstoffabstände 2.1 Å. In der Literatur³⁻⁵ werden Zinn-Kohlenstoffabstände von 2.15 bis 2.31 Å genannt.

Eine Strukturverfeinerung nach der Methode der Kleinsten Quadrate ist zur Zeit in Ausarbeitung.

Intensitätsmessungen wurden sowohl an einem elektronisch gesteuerten Stoe-Güttlinger-Weissenberggoniometer (Cu-K α -Strahlung) bei der Firma Stoe in Darmstadt als auch an einem Vierkreisgoniometer nach W. Hoppe (Mo-K α -Strahlung) bei der Firma Siemens in Karlsruhe durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle den beiden Firmen gedankt sei.

LITERATUR

- 1 P. Pfeiffer und R. Lehnardt, *Ber.*, 36 (1903) 3027
- 2 M. Komura und R. Okawara, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 2 (1966) Nr.4, 93-95.
- 3 R.M. Sweet, C.J. Fritchie und R.A. Schunn, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 749.
- 4 H.P. Weber und R.F. Bryan, *Chem. Commun.*, (1966) 443.
- 5 B.P. Birykov, Yu.T. Struchkov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und V.V. Skripkin, *Chem. Commun.*, (1968) 159.

J. Organometal. Chem., 14 (1968) P22-P24

ANNOUNCEMENT

FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ORGANOMETALLIC CHEMISTRY

A Conference on Organometallic Chemistry is to be held at Bristol, England, in the last week of July 1969. The Conference will be sponsored by The Chemical Society, and the International Union of Pure and Applied Chemistry, and is one of a biennial series, the last of which was held in Munich in 1967. In addition to the main theme of Organometallic Chemistry, Symposia will be organised within the framework of the Conference which will enable detailed discussion of specific topics.

It is intended that Preliminary Registrations be received by 1st October 1968. A first circular containing information about the submission of papers will be available in July 1968. Those interested should write to the Conference Secretary, Dr. E.W. Abel, Department of Chemistry, The University, Bristol 8, England.

J. Organometal. Chem., 14 (1968) P24