

DIE MOLEKÜL- UND KRISTALLSTRUKTUR VON TRIMETHYLZINNAZID Me_3SnN_3

RUDOLF ALLMANN, RÜDIGER HOHLFELD, ALICJA WASKOWSKA * und JÖRG
 LORBERTH *

*Fachbereiche Geowissenschaften und Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Allee,
 Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn (B.R.D.)*

(Eingegangen den 26. November 1979)

Summary

The electrophilic cleavage reaction of $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ with Me_3SiN_3 in diluted ethereal solution affords well-formed crystals of Me_3SnN_3 in excellent yield; the azide was investigated by single crystal X-ray methods. Me_3SnN_3 crystallizes in the pseudo-hexagonal space group $P2/b2/n2_1/n$ with $Z = 4$, $d_c = 1.960 \text{ g cm}^{-3}$; $a = 1172.5(6)$; $b = 679.5(4)$; $c = 875.5(5) \text{ pm}$; $V = 697.52 \text{ \AA}^3$.

A total of 480 unique non-zero reflections was obtained at room temperature; refining the structure with anisotropic temperature factors for all non-hydrogen atoms and with isotropic temperature factors for the hydrogen atoms resulted in a conventional R -value of 0.024. Exactly planar Me_3Sn -groups are linked in zig-zag-chains by linear N_3 -groups while the tin atoms adopt almost ideal symmetric trigonal bipyramidal coordination; the methyl groups of the Me_3Sn moieties are arranged in a staggered conformation along the c -axes.

Zusammenfassung

Elektrophile Spaltung von $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ mit Me_3SiN_3 in etherischer Lösung führt zu gutausgebildeten Kristallen von Me_3SnN_3 in ausgezeichneten Ausbeuten; das Azid wurde mit Einkristall-Röntgenbeugungsmethoden untersucht.

Me_3SnN_3 kristallisiert in der pseudo-hexagonalen Raumgruppe $P2/b2/n2_1/n$ mit $Z = 4$; $d_c = 1.960 \text{ g cm}^{-3}$; $a = 1172.5(6)$; $b = 679.5(4)$; $c = 875.5(5) \text{ pm}$; $V = 697.52 \text{ \AA}^3$.

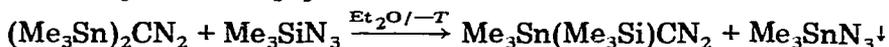
Insgesamt wurden 480 unabhängige Reflexe mit $I > \sigma(I)$ bei Raumtemperatur gemessen; eine Verfeinerung der Struktur mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle schwereren Atome und mit isotropen Temperaturfaktoren für die

* Ständige Adresse: Institute for Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50-950 Wrocław, PO Box 937, Poland.

Wasserstoffatome führt zu einem konventionellen *R*-Wert von 0.024. Planare Me_3Sn -Gruppen werden in einer Zick-Zack-Kette durch lineare N_3 -Gruppen verknüpft, wobei die Zinnatome fast ideal trigonal-bipyramidale Koordination aufweisen; entlang der *c*-Achse sind die Methylgruppen der Me_3Sn -Einheiten in einer gestaffelten Konformation angeordnet.

Einführung

Aus einer elektrophilen Spaltungsreaktion von Bis(trimethylstannyl)diazomethan mit Trimethylsilylazid erhielten wir kürzlich neben dem gewünschten Heterometalldiazoalkan $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ als Reaktionsprodukt kristallines Trimethylzinnazid [1]:



Me_3SnN_3 liegt sowohl nach Aussagen der Schwingungsspektroskopie [2] als auch der ^{119}Sn -Mössbauerspektroskopie [3] als Koordinationspolymers mit fünffach koordinierten Zinnatomen vor; ^{15}N -NMR-Messungen bestätigen einen raschen Austausch von Azidgruppen in Lösungen des Azids [4], wodurch nur zwei Resonanzsignale sichtbar werden.

Von den bislang diskutierten und vielzitierten Strukturen fünffachkoordinierter Zinnverbindungen [5] liegen für Me_3SnF [6,7] und Me_3SnOH [8] keine genauen Beschreibungen sondern lediglich Strukturvorschläge vor; in Me_3SnCN [9] und $\text{Me}_3\text{SnOCH}_3$ [10] sind ideal trigonal-bipyramidal konfigurierte Zinnatome innerhalb der Kettenpolymeren nachgewiesen. Nachfolgend wird die Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung an Me_3SnN_3 beschrieben, die sich im Prinzip eng an die Ergebnisse für Me_3SnCN und $\text{Me}_3\text{SnOCH}_3$ anschliesst.

Experimentelles

Ein farbloser, in Richtung der *c*-Achse gestreifter Kristall von ungefähr 0.3 mm ϕ und 0.5 mm Länge wurde in eine Quarzglaskapillare eingeschlossen und auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 vermessen (Mo-K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\omega/2\theta$ Messmethode, Messzeit pro Reflex = 40'' bei 1.2° Messbreite in ω).

Dabei ergab sich eine pseudohexagonale Unterzelle von $a' = b' = 677.6$; $c' = 437.8$ pm; $\alpha' = \beta' = 90^\circ$, $\gamma' = 119.81^\circ$, $V' = 174.4 \text{ \AA}^3$ mit $Z = 1$ Formeleinheit $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_3$ pro Zelle. Zunächst wurden die Reflexe dieser Unterzelle bis $\theta = 30^\circ$ gemessen (insgesamt 327 unabhängige Reflexe, gemittelt aus meist 4 Einzelmessungen). Alle Reflexe dieser Unterzelle sind stark und spiegeln die Anordnung der Sn-Atome wieder. Dann wurde festgestellt, dass zwischen diesen starken Reflexen sowohl in *c*- als auch in *a*-Richtung (bei orthorhombischer Aufstellung) noch schwache Reflexe lagen, so dass das Volumen der echten Zelle viermal so gross ist wie das der Unterzelle: $a = 1172.5(6)$; $b = 679.5(4)$; $c = 875.5(5)$ pm, $V = 697.52 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_c = 1.960 \text{ g cm}^{-3}$. Diese schwachen Reflexe wurden bis $\theta = 22^\circ$ gemessen und ergaben eindeutig die Raumgruppe *Pbnn* (weitere 284 unabhängige Reflexe, insgesamt 614 unabhängige Reflexe, davon 131 unbeobachtete mit $I \leq 1\sigma(I)$). Da nur 4 Formeleinheiten in der Zelle

vorkommen, müssen sowohl die $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ als auch die N_3 -Gruppierung spezielle Lagen einnehmen. Da die erste Gruppierung nicht und die zweite wahrscheinlich nicht zentrosymmetrisch ist, kommen nur die windschief zueinander liegenden 2-zähligen Achsen in a - und b -Richtung in Frage. Wegen der deutlich ausgeprägten Unterzelle muss Sn dabei die Lage $\frac{1}{4}y \frac{1}{4}$ mit $y \approx \frac{1}{4}$ einnehmen, für die N_3 -Gruppe ergibt sich damit die Lage $x\frac{1}{4}0$. In Analogie zu ähnlichen Verbindungen, z.B. $(\text{CH}_3)_3\text{SnOCH}_3$, mit $a = 661$; $b = 810$; $c = 1261$ pm; $V = 675 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$, aber Raumgruppe $P2_12_12_1$; [10], wurde ein Startparametersatz (ohne H-Atome) konstruiert, der sich mit isotropen Temperaturfaktoren auf $R = 0.051$ verfeinern liess; dabei wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome aus den "International Tables, Vol. IV", sowie Einheitsgewichte für die einzelnen Reflexe benutzt.

Mit anisotropen Temperaturfaktoren liess sich dieser Vorschlag weiter auf $R = 0.031$ verfeinern; eine anschliessende Differenzen-Fouriersynthese ergab die Lagen der H-Atome, wobei die zu C(1) gehörenden Atome H(11), H(12), H(13) einen weitgehend verschmierten Ring in $y = -0.115$ um die 2-zählige Achse in $\frac{1}{4}y \frac{1}{4}$ ergaben. Dies entspricht der Tatsache, dass eine CH_3 -Gruppe nur mit einer statistischen Verteilung der H-Atome auf einer 2-zähligen Achse angeordnet werden kann (d.h. 6 H-Atome mit 50% Besetzungswahrscheinlichkeit bzw. freie Rotation der CH_3 -Gruppe um die Sn—C-Achse). Unter Einschluss aller H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren sank der Zuverlässigkeits-

TABELLE 1

ATOMPARAMETER Me_3SnN_3

Atom	x	y	z	B
Sn	$\frac{1}{4}$	0.25602(9)	$\frac{1}{4}$	(2.57)
C(1)	$\frac{1}{4}$	-0.0577(11)	$\frac{1}{4}$	(5.22)
C(2)	0.1072(6)	0.4201(10)	0.1659(7)	(3.65)
N(1)	0.3310(5)	$\frac{1}{4}$	0	(3.04)
N(2)	0.4349(6)	$\frac{1}{4}$	0	(3.19)
N(3)	0.5325(6)	$\frac{1}{4}$	0	(5.10)
$\frac{1}{2}$ H(11)	0.180(9)	-0.115(17)	0.190(13)	9(5)
$\frac{1}{2}$ H(12)	0.315(8)	-0.115(14)	0.195(12)	9(5)
$\frac{1}{2}$ H(13)	0.255(10)	-0.115(19)	0.365(15)	9(5)
H(21)	0.050(8)	0.334(14)	0.119(11)	8(3)
H(22)	0.061(8)	0.509(15)	0.247(12)	8(3)
H(23)	0.138(7)	0.498(14)	0.091(10)	8(3)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}	$\bar{\sigma}(B)$
Sn	2.51	2.88	2.32	0	-0.20	0	0.015 Å^2
C(1)	5.06	2.24	8.36	0	2.42	0	0.47
C(2)	3.59	4.59	2.77	1.37	-0.40	0.25	0.28
N(1)	2.80	4.26	2.06	0	0	0.01	0.25
N(2)	3.41	3.90	2.25	0	0	-0.55	0.27
N(3)	2.94	7.16	5.20	0	0	0.24	0.39

TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) IN Me_3SnN_3

Abstände		Winkel	
Sn—C(1)	213.2(8)	C(1)—Sn—C(2)	121.4(2) (2x)
Sn—C(2)	214.2(7) (2x)	C(2)—Sn—C(2')	117.3(3)
Sn—N(1)	238.6(3) (2x)	C(1)—Sn—N(1)	89.0(0) (2x)
N(1)—N(2)	121.8(9)	C(2)—Sn—N(1)	90.3(2) (2x)
N(2)—N(3)	114.5(10)	C(2)—Sn—N(1')	90.7(2) (2x)
C—H	92—108(11)	N(1)—Sn—N(1')	178.0(3)
C(1)···C(2)	373(1) (2x)	Sn—N(1)—N(2)	113.5(1) (2x)
C(2)···C(2')	366(1)	Sn—N(1)—Sn'	133.1(3)
N(1)···C(1)	317(1)	N(1)—N(2)—N(3)	180(0)
N(1)···C(2)	321(1)	H—C—H und Sn—C—H	102, 117(2)
N(1)···C(2')	323(1)		
N(2)···N(3; $1 - x_1, 1 - y, \bar{z}$)	341.9(2)		
C(2)···C(2; $x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$)	371(1)		

index schliesslich auf $R = 0.024$ für die 480 beobachteten Reflexe. Von den 131 unbeobachteten Reflexen wurden nur 6 grösser als $\sigma(F) = F_{\min}$ berechnet, aber alle $\leq 1.2\sigma(F)$. Im letzten Verfeinerungs-Zyklus wurden die H-Atome auf sinnvollen Lagen festgehalten (ohne dass sich dabei der R -Wert erhöhte). Die endgültigen Strukturparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt*.

Strukturbeschreibung

In c -Richtung erstrecken sich längs der 2_1 -Achsen Ketten $\cdots(\text{CH}_3)_3\text{Sn}\cdots\text{N}_3\cdots(\text{CH}_3)_3\text{Sn}\cdots\text{N}_3\cdots$ in denen das Sn-Koordinationspolyeder fast eine ideale trigonale Bipyramide ergibt (mit $\text{Sn—C} = 213.9$ pm (3X) und $\text{Sn—N}(1) = 238.6$ pm (2X)). Aus Symmetriegründen ist die $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe exakt eben, die Winkel (C—Sn—C) weichen nur wenig von 120° ab (siehe Tab. 2). Da $y(\text{Sn})$ nicht genau $\frac{1}{4}$ beträgt, ist die Gruppe (N—Sn—N) leicht gewinkelt (178.0°), die Winkel (N—Sn—C) liegen zwischen 89.0 und 90.7° .

Die Azidgruppen liegen auf zweizähligen Achsen und sind daher exakt linear mit $\text{N}(1)—\text{N}(2) = 121.6$ pm und $\text{N}(2)—\text{N}(3) = 114.7$ pm; diese Abstände sind stärker ausgeglichen als die in anderen Aziden mit 125 und 112 pm [11] und deuten ebenso wie die langen Sn—N(1)-Abstände auf relativ schwache Sn—N-Bindungen hin. Der Winkel (Sn—N(1)—Sn) beträgt 133.1° ; entsprechend $\text{Sn—N}(1)—\text{N}(2) = 113.5^\circ$. Der N—N-Abstand zu den nächsten Azid-Gruppen beträgt 342 ppm. (Fig. 1 und 2).

Die in c -Richtung um 438 pm = $c/2$ voneinander entfernten $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppen liegen in Staffelform zueinander und sind um 23.8° um die b -Achse aus der ab -Ebene herausgedreht: die kürzesten C···C-Abstände in einer Zick-Zack-Kette betragen 372 pm. Damit stimmen die gefundenen Atom-abstände und -winkel weitgehend mit denen in anderen Trimethylzinnverbindungen Me_3SnX überein (vergleiche Tabelle 3).

* Die F_0/F_c -Listen können bei den Autoren angefordert werden.

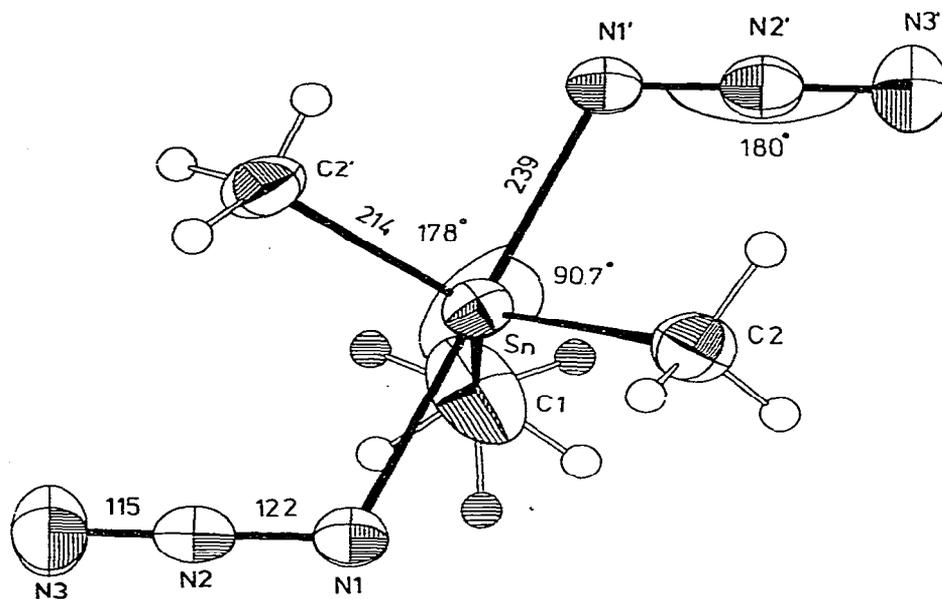


Fig. 1. Koordinationspolyeder um ein Zinnatom in Me_3SnN_3 (Abstände in pm, Winkel in Grad).

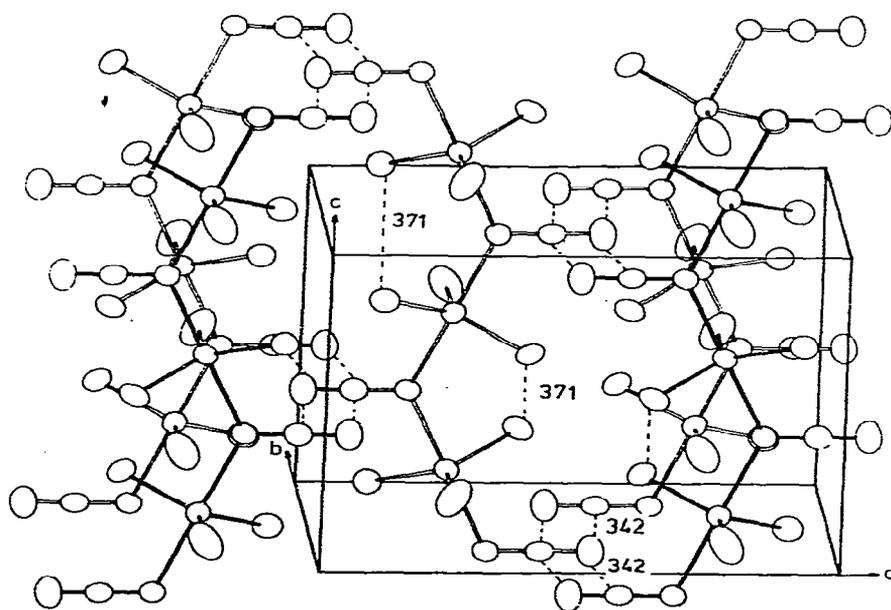


Fig. 2. Darstellung der Packung von Zick-Zack-Ketten in Me_3SnN_3 (ohne H-Atome, mit einigen zwischenmolekularen Abständen in pm).

TABELLE 3

VERGLEICH VON ATOMABSTÄNDEN (in pm) UND BINDUNGSWINKELN (in °) IN POLYMEREN (CH₃)₃SnX-KRISTALLEN (AN Sn GEBUNDENE ATOME KURSIVIERT)

X	Sn-C	∠C-Sn-C	Sn-X	∠X-Sn-X	∠Sn-X-Sn	∠C-Sn-X	Lit.
NNN	213.9	120	238.6(2x)	178.0	133.1	89.0–90.7	diese Arbeit
$\frac{1}{2}$ NCO	213	119	243 275 } N	177	135 N	81–88	12
$\frac{1}{2}$ OH			214 215 } OH	177	138 OH	92–99	
OCH ₃	214	120	220 226 222(2x) 250(2x) } O	172.4	131.2	88.1–94.7 87.4–92.9	10
$\frac{1}{3}$ CrO ₄	214	119	215(2x) OH	176	136 (OH)	81–98	13
$\frac{1}{3}$ OH			243.4	176		99.5	
Cl	214	117.2	325.9	176.8	150.9	80.5	14
CN	216	120	249(2x)	180	—	90	9
NCS	213	119	215 N 313 S	178	—	92–96 N 84–88 S	15
N(CN) ₂	213.0	120	233.5(2x)	177.8	—	88.7–91.2	16

Dank

Die Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 127) und den VCI, Fonds der Chemischen Industrie e.V., gefördert; wir danken beiden Institutionen für grosszügige Forschungsbeihilfen.

Literatur

- 1 E. Gloz bach und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 191 (1980) 371.
- 2 J.S. Thayer und R. West, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 889.
- 3 G.M. Bancroft, V.G. Kumar Das, T.K. Sham und M.G. Clark, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 643.
- 4 J. Müller, *Z. Naturforsch. B.*, 34 (1979) 536.
- 5 J.A. Zubieta und J.J. Zuckerman, *Prog. Inorg. Chem.*, 24 (1978) 251.
- 6 H.C. Clark, R.J. O'Brien und J. Trotter, *Proc. Chem. Soc.*, (1964) 85; *J. Chem. Soc.*, (1964) 2332.
- 7 K. Yasuda, Y. Kawasaki, N. Kasai und T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 38 (1965) 1216.
- 8 N. Kasai, K. Yasuda und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 172.
- 9 E.O. Schlemper und D. Britton, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 507.
- 10 A.M. Domingos und G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, B, 30 (1974) 519.
- 11 U. Müller, *Struct. Bonding*, 14 (1973) 141.
- 12 J.B. Hall und D. Britton, *Acta Cryst.*, B, 28 (1972) 2133.
- 13 A.M. Domingos und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 477.
- 14 M. Bilayet Hossain, J.L. Lefferts, K.C. Molloy, D. van der Helm und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chim. Acta*, 36 (1979) L409.
- 15 R.A. Forder und G.M. Sheldrick, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 115.
- 16 Y.M. Chow, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1938.