

Journal of Organometallic Chemistry, 161 (1978) 319–325
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

MOLEKÜL- UND KRISTALLSTRUKTUR VON HEXAMETHYLCYCLO- TRISTANNASELENAN $[(\text{CH}_3)_2\text{SnSe}]_3$

MARTIN DRÄGER ^{*}, AXEL BLECHER,

*Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz, Johann
 Joachim Becher-Weg 24, D-6500 Mainz (B.R.D.)*

HANS-JÜRGEN JACOBSEN und BERNT KREBS^{*}

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Gievenbecker-Weg 9, D-4400
 Münster (B.R.D.)*

(Eingegangen den 9. Juni 1978)

Summary

Hexamethylcyclotristannaselenane $[(\text{CH}_3)_2\text{SnSe}]_3$ forms tetragonal crystals, space groups $P4_12_12$, with $a = 986.5(2)$, $c = 1769.7(4)$ pm, $Z = 4$. The complete X-ray structural analysis (two independent determinations) shows the six-membered ring to have a twist-boat conformation similar to $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$. The SnSe_2C_2 tetrahedra are only slightly distorted, the mean bond distances being $\text{Sn—Se } 253.1$ ($251.7\cdots 254.0(4)$) pm, $\text{Sn—C } 2.13$ ($2.09\cdots 2.17(3)$) pm. Conformational details are discussed.

Zusammenfassung

Hexamethylcyclotristannaselenan $[(\text{CH}_3)_2\text{SnSe}]_3$ kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4_12_12$ mit $a = 986.5(2)$, $c = 1769.7(4)$ pm, $Z = 4$. Die vollständige Röntgenstrukturanalyse (zwei unabhängige Bestimmungen) zeigt wie im $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$ eine Twist-Wanne-Konformation des Sechsrings. Die SnSe_2C_2 -Tetraeder sind nur wenig verzerrt. Die mittleren Bindungslängen sind $\text{Sn—Se } 253.1$ ($251.7\cdots 254.0(4)$) pm, $\text{Sn—C } 2.13$ ($2.09\cdots 2.17(3)$) pm. Details der Konformation werden diskutiert.

Einleitung

Von Menzebach und Bleckmann [1] wurde die Kristallstruktur einer tetragonalen Modifikation des Hexamethylcyclotristannathians $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$ beschrieben, von Jacobsen und Krebs [2] die Kristallstruktur einer monoklinen Modifikation. Die tetragonale Modifikation entsteht durch Umkristallisation [1], die

monokline Modifikation durch Sublimation [2]. Die tetragonale Modifikation wandelt sich beim Erhitzen auf 100–110°C irreversibel in die monokline Modifikation um [2]. Ferner wurde beim raschen Abkühlen konzentrierter Lösungen eine dritte Modifikation gefunden, die sich allmählich in die tetragonale Modifikation umwandelt [1]. Ungeklärt ist noch, welche Modifikation bei Raumtemperatur thermodynamisch stabil ist [2]. Beide untersuchten Modifikationen — die tetragonale und die monokline — enthalten den Sechsring qualitativ in der gleichen Twist-Wanne-Konformation [1,2].

Wir untersuchten die analoge Selenverbindung Hexamethylcyclotristannaselenan $[(\text{CH}_3)_2\text{SnSe}]_3$ und fanden durch Debye—Scherrer-Aufnahmen, dass die beim Umkristallisieren entstehende Substanz isostrukturell mit der tetragonalen Modifikation des $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$ ist. Wir bestimmten durch zwei unabhängig durchgeführte Röntgenstrukturanalysen die Kristallstruktur der Selenverbindung, die in der vorliegenden Arbeit beschrieben ist.

Unsere Untersuchung soll durch eine quantitative Analyse der Konformation des Sn—Se-Sechsrings und eine anschließende stereochemische Diskussion klären, welche der oben beschriebenen Modifikationen des $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$ die thermodynamisch stabile ist. Ferner besteht eine Diskrepanz bezüglich der beschriebenen [1] und der von uns gefundenen Raumgruppe für die tetragonale Modifikation. Wir bestimmten durch röntgenographische Filmaufnahmen von $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$ und von $[(\text{CH}_3)_2\text{SnSe}]_3$ in beiden Fällen die Raumgruppe zu $P4_12_12$ (Laue-Symmetrie $4/mmm$), während Menzobach und Bleckmann [1] $P4_1$ (Laue-Symmetrie $4/m$) angeben. Durch quantitativen Vergleich der Intensitätsdaten ist zu klären, welches die richtige Laue-Symmetrie ist.

Eine massen- und schwingungsspektroskopische Untersuchung und Konformationsdiskussion von $[(\text{CH}_3)_2\text{SnSe}]_3$ wurde von uns bereits von einiger Zeit publiziert [3].

Experimentelles und Kristalldaten

$[(\text{CH}_3)_2\text{SnSe}]_3$ wurde durch Umsetzung von Dimethyldichlorstannan mit Selenwasserstoff in wässriger Lösung dargestellt [4], aus Methanol umkristallisiert und in Benzol über Al_2O_3 chromatographiert. Beim Eindunsten der benzolischen Lösung kristallisieren farblose tetragonale Bipyramiden aus, die bei Raumtemperatur stabil sind (Fp. 120°C), sich jedoch bei Lichteinwirkung und im Röntgenstrahl langsam rosa färben.

Die Verbindung hat die Raumgruppe $P4_12_12$ (Nr. 92) (vgl. unten). Die Zentrierung von 30 hochindizierten Reflexen im Vor- und Rückstrahlbereich auf einem Vierkreisdiffraktometer ergab die Gitterkonstanten a 986.5(2) pm, c 1769.7(4) pm und ferner V 1.722×10^9 pm³, Mol.-Masse 683.2 ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Se}_3\text{Sn}_3$), Z 4, $D_{\text{rönt.}}$ 2.63 g cm⁻³, $D_{\text{exp.}}$ 2.61(2) g cm⁻³, linearer Absorptionskoeffizient μ 110.7 cm⁻¹.

Zur Intensitätsbestimmung diente eine gut ausgebildete tetragonale Bipyramide mit Höhe 0.65 (0.30)* mm und Kantenlänge 0.37 (0.12) mm (Flächenausbildung {101}). Vermessen wurde 1/8 des reziproken Raumes bis $\sin \theta / \lambda$

* Die Daten der zweiten unabhängigen Bestimmung sind jeweils in Klammern angegeben.

= $70 (59) \times 10^{-4} \text{ pm}^{-1}$ auf einem Enraf-Nonius CAD4 (Syntex $P2_1$)-Diffraktometer ($\omega/2\theta$ -scan, Mo-Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$). Ein Intensitätsabfall um 12% während der Messung wurde beobachtet und linear korrigiert (2. Kristall: kein Intensitätsabfall). Nach Durchführung der Lorentz- und Polarisationsfaktor-Korrekturen, Absorptionskorrektur [5] und Mittelung resultierten 2862 (1835) unabhängige Reflexe ($1307 (489) < 2\sigma$, unmessbar schwach) für Raumgruppe $P4_1$, bzw. 1534 (960) unabhängige Reflexe ($831 (309) < 2\sigma$, unmessbar schwach) für Raumgruppe $P4_12_12$.

Strukturbestimmung

Die Lösung der Struktur erfolgte aus einer zugespitzten Patterson-Synthese (bzw. nach direkten Methoden mit dem MULTAN-Programmsystem). Verfeinert wurde unabhängig in den Raumgruppen $P4_1$ und $P4_12_12$. (Streufaktoren für Sn, Se, C nach [6] bzw. [7], Dispersionsfaktoren nach [8], Gewichtsetzung nach der Zählstatistik und einem zusätzlichen winkelabhängigen Faktor $A(\sin^2\theta/\lambda^2)^B$ mit Konstanten A und B zur Erhaltung gleicher Mittelwerte von $w\Delta F^2$ in allen Intensitäts- und Winkelbereichen, Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$ Gewicht 0). Der Test auf anomale Dispersion ergab für beide Raumgruppen mit einem Signifikanzniveau von über 99.5% [9] das Vorliegen des in der nachfolgenden Konformationsdiskussion mit $\Delta = 0$ bezeichneten Enantiomeren des chiralen Moleküls im untersuchten Kristall. Die Verfeinerung in der Raumgruppe $P4_1$ führte zu $R = 0.0693$ (0.0650) und $R_w = 0.0849$ (0.0665) ($R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$ und $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$) und in der Raumgruppe $P4_12_12$ zu $R = 0.0530$ (0.0490) und $R_w = 0.0620$ (0.0472). Ferner weisen alle Parameter in der Raumgruppe $P4_12_12$ kleinere Standardabweichungen als in der Raumgruppe $P4_1$ auf. Damit kann das tatsächliche Vorliegen der Raumgruppe $P4_12_12$ als erwiesen angenommen werden. Auch die von Menzebach und Bleckmann angegebenen unabhängigen Parameter für die Raumgruppe $P4_1$ passen konsistent auf die Raumgruppe $P4_12_12$.

TABELLE 1

[(CH₃)₂SnSe]₃: LAGEPARAMETER (RAUMGRUPPE $P4_12_12$)

	x	y	z
Sn(1)	0.4152(3) 0.4151(2)	0.4152 0.4151	0.0 0.0
Sn(2)	0.4245(2) 0.4247(2)	0.2631(2) 0.2632(2)	0.4094(1) 0.4094(1)
Se(1)	0.2283(3) 0.2286(2)	0.2283 0.2286	0.5 0.5
Se(2)	0.1294(2) 0.1290(2)	0.1652(3) 0.1650(2)	0.2634(2) 0.2638(1)
C(1)	0.3099(47) 0.3078(52)	0.3646(58) 0.3643(53)	0.0984(32) 0.0987(23)
C(2)	0.4739(38) 0.4726(53)	0.0584(26) 0.0722(28)	0.3738(24) 0.3734(28)
C(3)	0.3849(27) 0.3811(44)	0.4132(35) 0.4200(38)	0.3266(14) 0.3306(22)

TABELLE 2

KOEFFIZIENTEN DER ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN

Temperaturkorrektur gemäss: $\exp[-1/4(B_{11}a^{*2}h^2 + B_{22}b^{*2}k^2 + B_{33}c^{*2}l^2 + 2B_{12}a^*b^*hk + 2B_{13}a^*c^*hl + 2B_{23}b^*c^*kl)]$

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Sn(1)	4.28(8)	4.28	5.26(13)	-0.54(8)	-0.28(7)	0.28
	4.59(7)	4.59	4.96(10)	-0.45(10)	-0.38(7)	0.38
Sn(2)	4.63(4)	4.05(4)	4.51(13)	0.00(4)	0.00(7)	-0.14(7)
	4.88(9)	4.22(8)	4.54(7)	-0.10(7)	0.11(7)	-0.33(7)
Se(1)	4.83(16)	4.83	5.26(13)	-0.82(12)	0.21(14)	-0.21
	4.99(11)	4.99	5.04(16)	-0.99(15)	0.21(11)	-0.21
Se(2)	4.28(8)	4.90(8)	5.64(13)	-0.66(8)	0.42(7)	-0.28(7)
	4.47(15)	5.01(15)	5.38(14)	-0.67(11)	0.61(12)	-0.26(13)
C(1)	7.7(20)	12.0(32)	12.8(30)	0.3(21)	5.4(23)	4.0(27)
	6.5(20)	16.8(35)	8.0(21)	0.5(21)	5.7(18)	5.8(21)
C(2)	7.0(15)	3.4(11)	10.9(24)	-0.2(10)	1.0(16)	-0.6(13)
	9.0(33)	7.9(23)	8.4(24)	-1.5(29)	3.9(26)	-2.9(28)
C(3)	5.4(12)	7.9(16)	4.3(9)	-2.9(11)	-0.6(9)	1.7(11)
	5.0(17)	10.4(24)	4.0(14)	-1.9(16)	-2.0(12)	-0.9(16)

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die endgültigen Lage- und Temperaturparameter für Sn, Se und C. H-Atome konnten einer anschliessenden Differenz-Fourier-Synthese nicht eindeutig entnommen werden, auf ihre Festsetzung wurde deshalb verzichtet. Die Parameter der beiden unabhängigen Strukturbestimmungen in den Tabellen 1 und 2 stimmen sowohl hinsichtlich ihrer Grösse als auch ihrer Standardabweichungen gut miteinander überein. Lediglich die y-Koordinaten von C(2) zeigen eine Differenz von ca. 5σ . Der weiteren Diskussion sind die Werte der als erste angeführten Bestimmung zugrundegelegt. Die Listen der Strukturparameter können von den Autoren angefordert werden.

Beschreibung der Molekülstruktur

Bindungslängen und Bindungswinkel

Die Tabelle 3 enthält die Abstände und Bindungswinkel im $[(CH_3)_2SnSe]_3$ -Molekül, Fig. 1 zeigt ein ORTEP-Bild des Moleküls. Die Sn-Se-Bindungen im 6-Ring zeigen innerhalb ihrer Standardabweichungen keinen deutlichen Unterschied und stimmen mit den Abständen im viergliedrigen Ring $[(t-Bu)_2SnSe]_2$

TABELLE 3

ABSTÄNDE (in ppm) UND BINDUNGSWINKEL (in Grad) IM $[(CH_3)_2SnSe]_3$ -MOLEKÜL

Abstände	Bindungswinkel				
Sn(1)—Se(2)	251.7(5)	Se(2)—Sn(1)—Se(2)	110.6(2)	Se(2)—Sn(2)—Se(1)	107.8(2)
Sn(2)—Se(2)	254.0(4)	Se(2)—Sn(1)—C(1)	103.0(15)	Se(2)—Sn(2)—C(2)	103.7(10)
Sn(2)—Se(1)	253.7(4)	Se(2)—Sn(1)—C(1)	111.5(14)	Se(2)—Sn(2)—C(3)	108.9(8)
		C(1)—Sn(1)—C(1)	117.3(30)	Se(1)—Sn(2)—C(2)	103.2(10)
Sn(1)—C(1)	209(5)			Se(1)—Sn(2)—C(3)	113.0(8)
Sn(2)—C(2)	217(3)	Sn(1)—Se(2)—Sn(2)	100.6(1)	C(2)—Sn(2)—C(3)	119.4(14)
Sn(2)—C(3)	212(3)	Sn(2)—Se(1)—Sn(2)	101.1(2)		

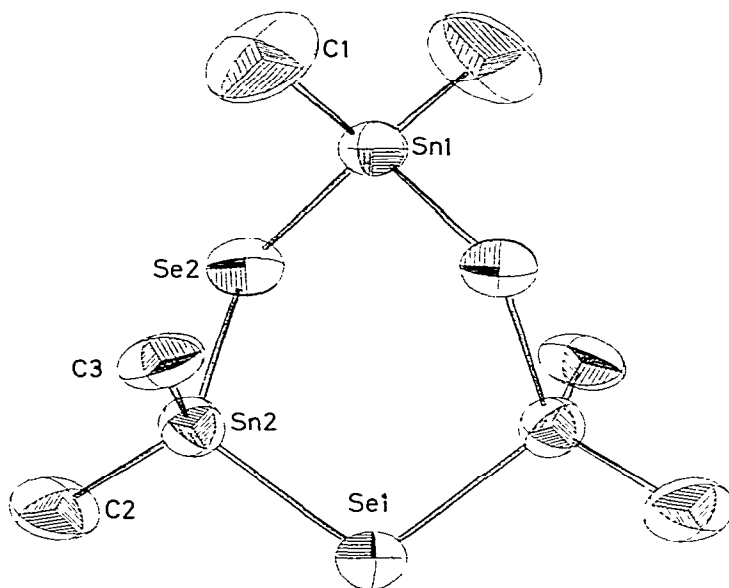


Fig. 1. Molekülstruktur des $[(\text{CH}_3)_2\text{SnSe}]_3$ mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit).

[10] überein. Die Sn—C-Abstände schwanken stark, besitzen jedoch gleichzeitig auch hohe Standardabweichungen, so dass eine Diskussion bezüglich der stereochemischen Inäquivalenz dieser Bindungen (vgl. unten) nicht sinnvoll ist.

Die beiden Tetraeder um Sn(1) und Sn(2) sind jeweils nur wenig verzerrt und voneinander nicht sehr verschieden. Die endocyclischen Winkel am Sn weichen nicht stark vom Tetraederwinkel ab, während die exocyclischen Winkel zwischen den Methylgruppen gegenüber dem Tetraederwinkel aufgeweitet sind. Die C—Sn—Se-Winkel fallen in beiden Tetraedern deutlich in zwei Gruppen um 103° und um 111° ; das gleiche Verhalten wurde im entsprechenden Sechsring $[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiS}]_3$ gefunden [11]. Die Winkel an den Se-Atomen sind mit 101° erheblich kleiner als der Tetraederwinkel.

Konformation

Das gefundene Molekül $[(\text{CH}_3)_2\text{SnSe}]_3$ bildet einen sechsgliedrigen Ring mit alternierenden Atomen Sn und Se und je zwei Methylsubstituenten an den Sn-Atomen. Die Konformation des Sechsrings ergibt sich quantitativ aus dem Torsionswinkeldiagramm der Fig. 2. Der Sechsring enthält eine zweizählige Achse durch Sn(1) und Se(1) und besitzt Twist-Wanne-Konformation [12]. Das Molekül ist chiral und kann in zwei Enantiomeren mit umgekehrter Vorzeichenfolge der Torsionswinkel vorkommen; der untersuchte Kristall enthält nach dem Test der anomalen Dispersion das in Fig. 2 mit $\Delta = 0^\circ$ (vgl. unten) bezeichnete Enantiomere.

Der Übergang zwischen Enantiomeren der Twist-Wanne-Konformation kann durch einen Pseudorotationskreislauf beschrieben werden [12,13], der quantitativ durch die Näherungsformel $\varphi_j = \varphi_{\max} \cos(\Delta + 120j)$ erfassbar ist [14]. In dieser Formel sind φ_j die einzelnen Torsionswinkel (durchnumeriert von $j = 0$

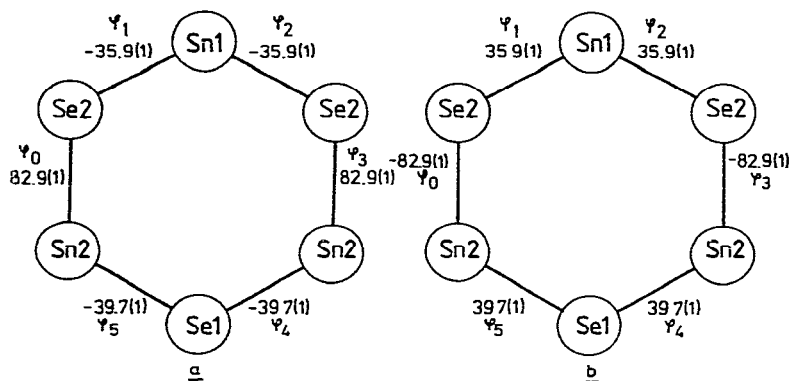


Fig. 2. Torsionswinkeldiagramm des $[(\text{CH}_3)_2\text{SnSe}]_3$ -Sechsrings mit gefundenen Torsionswinkeln φ_j (in Grad) an jeder Bindung. a: Enantiomer bei $\Delta = 0^\circ$, b = Enantiomer bei $\Delta = 180^\circ$. Die untersuchten Kristalle enthalten das Enantiomer beim Phasenwinkel $\Delta = 0^\circ$.

bis 5), φ_{\max} der maximale Torsionswinkel und Δ der Phasenwinkel der Pseudorotation. Bei $\Delta = 0^\circ, 60^\circ$ usw. liegt die Twist-Wanne-Konformation vor, bei $\Delta = 30^\circ, 90^\circ$ usw. die Wanne-Konformation; bei Zwischenwinkeln bestehen Übergangskonformationen.

Wir bestimmten durch Ausgleichsrechnung φ_{\max} zu 80.5° und Δ zu 0° , d.h. der gefundene Sechsring besitzt praktisch ideale Twist-Wanne-Konformation. Der mit diesen Werten berechnete Pseudorotationskreislauf wird durch Fig. 3 verdeutlicht; angegeben sind die Startpunkte für φ_j bei $\Delta = 0^\circ$. Nach einer Änderung des Phasenwinkels um 180° wird jeweils das direkte Enantiomere erreicht, nach 60° liegt ein pseudorotiertes Enantiomeres vor. In jedem Falle ist zu einer Racemisierung der Verbindung das Durchlaufen der energetisch ungünstigen Wannen-Konformation erforderlich.

Die tetragonale Modifikation des $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{SnSe}]_3$ enthält nur jeweils ein Enantiomeres, so dass beim Auskristallisieren eine Enantiomeren-trennung erfolgt sein muss. In der monoklinen Modifikation des $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$

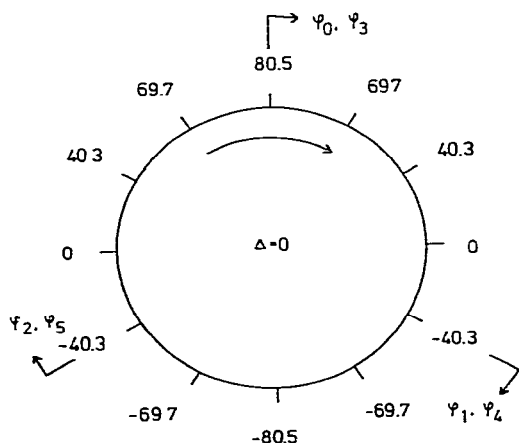


Fig. 3. Pseudorotationskreislauf der Torsionswinkel φ_j im idealisierten $[(\text{CH}_3)_2\text{SnSe}]_3$. Die Startpunkte bei $\Delta = 0^\circ$ sind jeweils markiert.

TABELLE 4

TORSIONSWINKEL (in Grad) DER METHYLSUBSTITUENTEN RELATIV ZU DEN BINDUNGEN DES SECHSRINGS

(sc synklinal, ap antiperiplanar)

C(1)—Sn(1)—Se(2)—Sn(2)	—78(1)	isoklin	sc
	155(1)	isoklin	ap
C(2)—Sn(2)—Se(2)—Sn(1)	168(1)	äquatorial	ap
C(2)—Sn(2)—Se(1)—Sn(2)	149(1)	äquatorial	ap
C(3)—Sn(2)—Se(2)—Sn(1)	40(1)	axial	sc
C(3)—Sn(2)—Se(1)—Sn(2)	81(1)	axial	sc

liegen dagegen auf Grund der Gleitspiegelebene der Raumgruppe $P2_1/c$ beide Enantiomeren nebeneinander vor. Da eine spontane Enantiomerentrennung im Feststoff nicht möglich ist, muss die monokline Modifikation die thermodynamisch stabilere sein.

Der Sechsring im $[(CH_3)_2SnSe]_3$ ist mit einem maximalen Torsionswinkel von $\varphi_{\max} = 80.5^\circ$ wesentlich steiler als im Cyclohexan mit $\varphi_{\max} = 65^\circ$ [13] und im analogen Si—S-Sechsring des $[(CH_3)(C_6H_5)SiS]_3$ mit $\varphi_{\max} = 70.6^\circ$ [11]; letzterer Sechsring ist ferner im Feststoff gegenüber einer idealen Twist-Wanne erheblich verzerrt.

Die Twist-Wanne-Konformation besitzt drei verschiedene Typen von Substituenten [12]. Die beiden Methylgruppen C(1) an Sn(1) stehen ideal isoklin ($\varphi_1 - \varphi_2 = 0^\circ$), C(2) an Sn(2) steht nahezu ideal äquatorial, C(3) nahezu ideal axial ($\varphi_3 - \varphi_4 = 122.6^\circ$; Idealwert 120°). Tab. 4 enthält die gefundenen Torsionswinkel der Methylsubstituenten relativ zu den Bindungen des Sechsrings und ihre Klassifizierung nach synklinal (sc) und antiperiplanar (ap). Gleichfalls müssen die beiden freien Elektronenpaare an Se(1) isoklin angeordnet sein und an Se(2) das eine äquatorial, das andere axial.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeit.

Ein Teil der Untersuchungen wurde an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld durchgeführt.

Literatur

- 1 B. Menzebach und P. Bleckmann, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) 291.
- 2 H.-J. Jacobsen und B. Krebs, *J. Organometal. Chem.*, 136 (1977) 333.
- 3 B. Mathiasch und A. Blecher, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 84 (1975) 1045.
- 4 H. Kriegsmann und H. Hoffmann, *Z. Chem.*, 3 (1963) 268.
- 5 P. Coppens, L. Leiserowitz und D. Rabinovich, *Acta Crystallogr.*, 18 (1965) 1035.
- 6 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr. A*, 24 (1968) 321.
- 7 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974, pp. 99 ff.
- 8 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 9 W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 18 (1965) 502.
- 10 H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt und R. Zimmer, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 556; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 16 (1977) 547.
- 11 L. Pazdernik, F. Brisse und R. Rivest, *Acta Crystallogr. B*, 33 (1977) 1780.
- 12 G.M. Kellie und F.G. Riddell, *Topics Stereochem.*, 8 (1974) 225.
- 13 R. Bucourt, *Topics Stereochem.*, 8 (1974) 159.
- 14 H.R. Buys und H.J. Geise, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 5619.