

DIE KRISTALLSTRUKTUR DES TRIMETHYLZINN-AZID-HYDROXIDS, $\text{Me}_3\text{SnN}_3 \cdot x\text{Me}_3\text{SnOH}$

RUDOLF ALLMANN, RÜDIGER HOHLFELD, STEPHAN OLEJNIK und JÖRG
 LORBERTH *

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

(Eingegangen den 23. Oktober 1980)

Summary

Cocrystallization of $\text{Me}_3\text{SnN}_3/\text{Me}_3\text{SnOH}$ in a 1/1 ratio yields colorless, crystalline trimethyltinazide-hydroxide (A) with m.p. 139–141°C. Compound A crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with a 1126.5(6); b 1376.4(7); c 872.4(4) pm; β 99.12(6)°; V 1335.57 Å³; $Z = 4$; d_c 1.92 g cm⁻³. At 298 K a total of 1276 independent reflections with $I > \sigma(I)$ have been obtained; refining the structure with anisotropic temperature factors, including the hydroxyl hydrogen atoms (isotropic), affords $R = 0.084$. Compound A is isostructural to $\text{Me}_3\text{SnNCO} \cdot x\text{Me}_3\text{SnOH}$: ordered in zigzag chains ...Sn(1)···N(1)···Sn(2)···O···Sn(1)··· the atoms Sn(1) and Sn(2) have distinguishable chemical coordination: Sn(1) trigonal-bipyramidal with Sn—C 213, Sn—O 224 and Sn—N 244 pm; Sn(2) shows some tetragonal-distortion with Sn—C 212, Sn—O 209 and Sn—N 261 pm, angle (OSnC) 96.4°. The chains are linked by hydrogen bonds O—H···N(3) with 290 pm, the needle axis (b -axis) of the single crystals is parallel to the hydrogen bonds.

Zusammenfassung

Durch Cokristallisation von $\text{Me}_3\text{SnN}_3/\text{Me}_3\text{SnOH}$ im Verhältnis 1/1 erhält man farbloses, kristallines Trimethylzinnazid-hydroxid (A) von Fp. 139–141°C. Die Verbindung A kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit a 1126.5(6); b 1376(7); c 872.4(4) pm; β 99.12(6)°; V 1335.57 Å³; $Z = 4$; d_c 1.92 g cm⁻³. Bei 298 K wurden 1276 unabhängige Reflexe mit $I > \sigma(I)$ gemessen; Verfeinerung der Struktur mit anisotropen Temperaturfaktoren und Einbeziehung der Hydroxylwasserstoffatome (isotrop) ergab $R = 0.084$. Die Verbindung A ist isostrukturell zu $\text{Me}_3\text{SnNCO} \cdot x\text{Me}_3\text{SnOH}$: In Zickzackketten ...Sn(1)·N(1)···Sn(2)···O···Sn(1)··· angeordnet haben Sn(1) und Sn(2) leicht unterschiedliche chemische Umgebungen: Sn(1) trigonal-bipyramidal mit Sn—C 213, Sn—O 224 und Sn—N 244 pm; für Sn(2) findet man leicht tetragonal verzerrte Umge-

bung mit Sn—C 212, Sn—O 209 und Sn—N 261 pm, Bindungswinkel OSnC 96.4°. Die Ketten werden durch Wasserstoffbrücken O—H···N(3) von 290 pm untereinander verknüpft, die Nadelrichtung der Einkristalle (*b*-Achse) ist parallel zu den Wasserstoffbrücken.

Einführung

Die Strukturchemie metallorganischer Zinnverbindungen R_3SnX [1] ($X =$ Halogen, Pseudohalogen) zeigt trotz bekannter und zu erwartender Strukturprinzipien wie z.B. Pentakoordination am Zinnatom, Ausbildung von Polymerketten mit Verknüpfungen untereinander etc. immer noch Überraschungen: Beispiele hierfür liefern die kürzlich mitgeteilten Strukturen von $Me_3SnNCO \cdot x Me_3SnOH$ [2], Me_3SnCl [3] oder das von uns gelöste Azid Me_3SnN_3 [4].

Stellt man Me_3SnN_3 nach einer Literaturvorschrift [5] in wässrig-etherischer Phase her, so erhält man ein Produktgemisch aus Trimethylzinnazid und $Me_3SnN_3 \cdot x Me_3SnOH$ (A); durch Cokristallisation stöchiometrischer Mengen Me_3SnN_3/Me_3SnOH in Benzol gewinnt man analysenreines A von Fp. 139–141°C. Nach Hall et al. [2] ist A isomorph zu $Me_3SnNCO \cdot x Me_3SnOH$, in dem benachbarte Zinnatome innerhalb der Polymerkette unterschiedliche chemische Umgebungen aufweisen. Diese Tatsache drückt sich u.a. in den Winkeln an den Zinnatomen aus: O—Sn(1)—C= 92°; O—Sn(2)—C= 98°; wir gingen daher der Problemstellung nach, ob im Trimethylzinnazid,-hydroxid ähnliche Bindungs- und Strukturverhältnisse vorliegen.

Experimentelles

Ein farbloser, nadelförmiger Kristall von $Me_3SnN_3 \cdot x Me_3SnOH$ (A) mit den ungefähren Dimensionen a 0.3; b 1; c 0.15 mm wurde in eine Kapillare eingeschlossen und auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 vermessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\omega/2\theta$ Messmethode, Messbreite in θ 1.2°, Messzeit pro Reflex 40"). Die schon bekannten Kristalldaten von A [2] (a 1125; b 1372; c 869 pm; β 99.1°) konnten weitgehend bestätigt werden: a 1126.5(6); b 1376.4(7); c 872.4(4) pm; β 99.12(6)°; V 1335.57 Å³; $Z = 4$; d_c 1.92 g cm⁻³; es ergab sich keine Abweichung von der monoklinen Symmetrie, so dass die Strukturverfeinerung in der Raumgruppe $P2_1/n$ durchgeführt werden konnte.

Strukturbestimmung

Während der Intensitätsmessung zersetzte sich der in einer Glaskapillare eingeschmolzene Kristall im Röntgenstrahl; nach ca. 20 Std. war die Intensität der Referenzreflexe auf 33% abgesunken, blieb dann für weitere 30 Std. nahezu konstant bei 30% und fiel in den letzten 10 Std. auf 21%. Nach Intensitätskorrektur konnten insgesamt 1631 unabhängige Reflexe erhalten werden (θ max. 22°), von diesen lagen 355 unter der Beobachtungsgrenze von $F_{\min} = \sigma(F_0)$; die angegebenen R -Werte beziehen sich auf die 1276 beobachteten Reflexe allein. Mit den gegebenen Atomlagen des $Me_3SnNCO \cdot x Me_3SnOH$ [2] als Startparam-

(Fortsetzung s. S. 55)

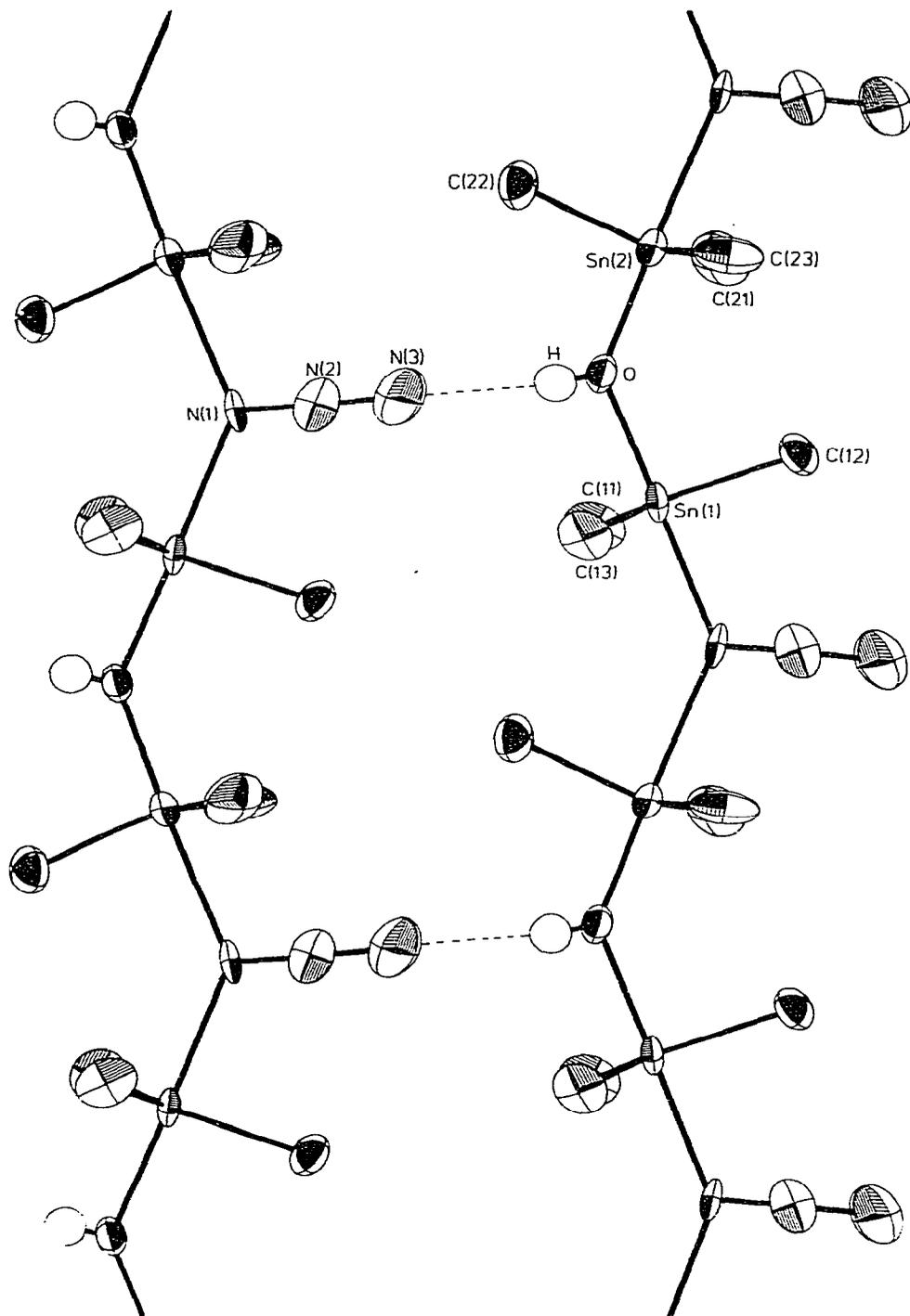


Fig. 1. Parallelketten von $\text{Me}_3\text{SnN}_3 \times \text{Me}_3\text{SnOH}$; die Wasserstoffbrücken sind gestrichelt gezeichnet.

TABELLE 1
 ATOMPARAMETER (mit Standardabweichungen) VON TRIMETHYLZINN-AZID-HYDROXID $\text{Me}_3\text{SnN}_3 \times \text{Me}_3\text{SnOH}$

	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃	$\sigma(B)$
Sn(1)	0.2617(1)	0.12346(7)	0.2996(1)	2.55	0.84	3.24	-0.02	0.67	-0.27	0.06
Sn(2)	0.7593(1)	0.38451(9)	0.2596(1)	3.22	1.51	2.67	-0.25	0.50	-0.38	0.06
C(11)	0.0921(21)	0.0585(20)	0.2211(28)	2.35	6.38	4.89	-0.10	0.53	-1.02	1.12
C(12)	0.2774(22)	0.2697(15)	0.3876(24)	4.84	2.60	3.10	-0.02	-0.74	-0.87	1.04
C(13)	0.4221(20)	0.0491(18)	0.2725(28)	1.95	4.98	5.68	0.28	2.19	-0.72	1.20
C(21)	0.5904(19)	0.3132(19)	0.2067(28)	1.30	5.88	6.06	-1.60	2.33	1.02	1.19
C(22)	0.7558(22)	0.5234(16)	0.3694(27)	4.97	2.57	4.25	1.08	-0.20	0.01	1.11
C(23)	0.9202(20)	0.3047(20)	0.2801(25)	2.44	8.19	2.85	0.01	1.44	0.70	1.19
N(1)	0.2502(17)	0.1858(11)	0.0359(20)	5.60	0.77	3.98	0.13	1.02	0.65	0.85
N(2)	0.2435(23)	0.2698(15)	0.0241(26)	8.48	3.59	6.23	0.32	1.57	-0.93	1.33
N(3)	0.2232(30)	0.3557(18)	0.0053(29)	12.70	4.69	7.50	2.75	2.42	-1.05	1.72
O	0.7741(13)	0.4352(9)	0.0376(15)	4.03	1.56	2.74	0.12	-0.47	-0.33	0.61
H	0.769(21)	0.483(17)	0.020(24)	2.5						5.4

TABELLE 2

ATOMABSTÄNDE (in pm) UND BINDUNGSWINKEL (in °) IN $\text{Me}_3\text{SnN}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SnOH}$

Sn(1)—C(11)	212(3)	Sn(2)—C(21)	212(2)
Sn(1)—C(12)	215(2)	Sn(2)—C(22)	214(2)
Sn(1)—C(13)	212(2)	Sn(2)—C(23)	211(2)
Sn(1)—N(1)	244(2)	Sn(2)—N(1)	261(2)
Sn(1)—O	221(1)	Sn(2)—O	209(1)
N(1)—N(2)	116(3)	O—H	67(2)
N(2)—N(3)	120(3)	O...N(3)	290(3)
C(11)—Sn(1)—C(12)	121.9(10)	C(21)—Sn(2)—C(22)	115.9(10)
C(11)—Sn(1)—C(13)	120.0(10)	C(21)—Sn(2)—C(23)	120.5(10)
C(12)—Sn(1)—C(13)	117.9(9)	C(22)—Sn(2)—C(23)	120.0(9)
O—Sn(1)—C(11)	93.9(8)	O—Sn(2)—C(21)	99.0(8)
O—Sn(1)—C(12)	91.0(6)	O—Sn(2)—C(22)	97.2(7)
O—Sn(1)—C(13)	90.0(7)	O—Sn(2)—C(23)	93.0(7)
N(1)—Sn(1)—C(11)	86.2(8)	N(1)—Sn(2)—C(21)	82.5(8)
N(1)—Sn(1)—C(12)	89.8(7)	N(1)—Sn(2)—C(22)	85.0(7)
N(1)—Sn(1)—C(13)	89.1(8)	N(1)—Sn(2)—C(23)	83.4(7)
O—Sn(1)—N(1)	179.0(9)	O—Sn(2)—N(1)	176.4(6)
Sn(1)—N(1)—Sn(2)	137.3(6)	Sn(1)—O—Sn(2)	138.2(6)
Sn(1)—N(1)—N(2)	115.3(16)	Sn(1)—O—H	98(18)
Sn(2)—N(1)—N(2)	107.3(15)	Sn(2)—O—H	122(19)
N(1)—N(2)—N(3)	175(3)	O—H—N(3)	171(22)

eter liess sich ein isostruktureller Vorschlag für $\text{Me}_3\text{SnN}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SnOH}$ (ohne Wasserstoffatome) bis auf $R = 19.5\%$ rechnen. Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren und unter Einbeziehung der Hydroxylwasserstoffatome (isotrop) ergab einen endgültigen R -Wert von 8.4% (von den 355 unbeobachteten Reflexen wurden in der letzten Verfeinerung 26 grösser als F_{\min} berechnet). Die Hinzunahme von 18 Methylwasserstoffatomen brachte keine weitere Erniedrigung des R -Wertes, auch in einer Differenzfouriersynthese waren diese Wasserstoffatome nicht eindeutig zu erkennen und wurden deshalb nicht bestimmt. Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 1, die daraus abgeleiteten Atomabstände und Bindungswinkel in Tab. 2 angegeben.

Diskussion der Struktur

Wie zu vermuten war, ist Trimethylzinnazid-hydroxyd (A) isomorph zur entsprechenden Isocyanat-Verbindung: bedingt durch die etwas kleinere c -Gitterkonstante ist der Unterschied in den Sn—N-Bindungen ($\Delta = |261 - 244| = 17$ pm) jedoch kleiner als in $\text{Me}_3\text{SnNCO} \cdot \text{Me}_3\text{SnOH}$ ($\Delta = 32$ pm). Diese unterschiedlichen Sn—N-Bindungsstärken werden durch ebenfalls unterschiedliche Sn—O-Bindungs-längen und -stärken kompensiert ($\Delta = 12$ pm). Die Zinn-Stickstoffbindungen sind beide länger als im Trimethylzinnazid mit 238.6 ppm [4] und deuten auf eine Schwächung in der Sn—N-Bindung hin; entsprechend fester sind daher die Sn—O-Bindungen, verglichen zu denen im Me_3SnOH [6].

Die starke Bindung der Hydroxylgruppe an das Zinnatom drückt sich durch eine relative kurze O—H...N(3) Wasserstoffbrücke von 290 pm aus, die umgerechnet einer Bindungsstärke von ca. 0.2-Valenzeinheiten entspricht. Dadurch wird wiederum die N(3)—N(2)-Bindung etwas geschwächt; bei der vorliegenden

Genauigkeit lässt sich jedoch kein Unterschied in beiden N—N-Bindungslängen erkennen.

Für das Zinnatom Sn(1) sind die Sn—O- und Sn—N-Bindungen etwa gleich lang; die Trimethylzinngruppe ist nahezu planar (sp^2 -Hybrid), während am Zinnatom Sn(2) eine starke Sn—O- und eine schwache Sn—N-Bindung vorliegen. Die Bindungswinkel O—Sn(2)—C sind im Mittel auf 96.4° aufgeweitet, für Sn(2) liegt ein Hybridisierungszustand zwischen sp^3 und sp^2 vor. Alle übrigen Abmessungen der Trimethylzinngruppen stimmen mit denen im wesentlich genauer bestimmten Trimethylzinnazid [4] überein.

Die Packung der Zickzackketten in *c*-Richtung ist die Ursache für die pseudo-hexagonale Form der Elementarzelle ($2a/b = 1.64 \approx \sqrt{3}$); die Trimethylzinngruppen liegen gestaffelt übereinander. Die starke Schwächung einer Sn—N-Bindung zeigt sich auch in der Morphologie der Einkristalle: während die Kristalle von Me_3SnN_3 in *c*-Richtung der Zickzackketten gestreckt sind, d.h. in dieser Richtung am schnellsten wachsen, sind die Kristalle des $\text{Me}_3\text{SnN}_3 \cdot x \text{Me}_3\text{SnOH}$ in *b*-Richtung gestreckt, d.h. in Richtung der O—H \cdots N(3)-Wasserstoffbrücken.

Dank

Die Autoren sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Förderung zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 J.A. Zubieta und J.J. Zuckerman, *Progr. Inorg. Chem.*, **24** (1978) 251.
- 2 J.B. Hall und D. Britton, *Acta Cryst. B*, **28** (1972) 2133.
- 3 M. Bilayet Hossain, J.L. Lefferts, K.C. Molloy, D. van der Helm und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chim. Acta*, **36** (1979) L409.
- 4 R. Allmann, R. Hohlfeld, A. Waskowska und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **192** (1980) 353.
- 5 J. Müller, *Z. Naturforsch. B*, **34** (1979) 536.
- 6 N. Kasai, K. Yasuda und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, **3** (1965) 172.