

Journal of Organometallic Chemistry, 379 (1989) 223–234
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 20280

Trimesitylzinn-hydroxid und -fluorid als Modellsubstanzen zur Bestimmung der “Normal”-Kovalenzabstände Zinn–Sauerstoff und Zinn–Fluor

Hans Reuter und Heinrich Puff *

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 26. Juli 1989)

Abstract

Trimesitylzin hydroxide and fluoride have been prepared and have been studied by single crystal X-ray diffraction and IR spectroscopy. In both compounds the tin atoms are tetrahedrally coordinated, and the oxygen and fluorine atoms twofold and singly coordinated, respectively. The observed bond lengths are 199.9 pm for Sn–O and 195.7/196.5 pm (av. 196.1 pm) for Sn–F.

Zusammenfassung

Trimesitylzinn-hydroxid und -fluorid wurden dargestellt und durch Einkristall-Röntgenbeugung sowie IR-spektroskopisch untersucht. In beiden Verbindungen sind die Zinnatome tetraedrisch, die Sauerstoff- und Fluoratome zweifach bzw. einfach koordiniert. Die beobachteten Bindungslängen sind 199.9 pm für Sn–O und 195.7/196.5 pm (Mittelwert 196.1 pm) für Sn–F.

Einleitung

Das Element Zinn neigt wesentlich stärker als seine leichteren Homologen Germanium und Silicium dazu, in Verbindungen eine höhere als die für die Elemente der vierten Hauptgruppe typische Koordinationszahl vier anzunehmen. Eine solche Erhöhung auf fünf oder sechs kann sowohl intra- als auch intermolekular erfolgen, wenn es die sterischen und geometrischen Bedingungen erlauben und wenn Donoratome mit freien Elektronenpaaren als Partner zur Verfügung stehen. Da hierbei nicht nur am Zinn-, sondern auch am Donoratom die Koordinationszahl erhöht wird, kann die Bindung wegen der verminderten Elektronendichte zwischen den beteiligten Atomen relativ lang werden. Von daher weisen besonders die Zinn–Sauerstoff- und die Zinn–Halogen-Abstände eine beträchtliche Bandbreite

auf. Es ist deshalb ausserordentlich schwierig, einen "Normal"-Kovalenzabstand als Bezugsgrösse anzugeben, von dem aus die Einwirkung elektronischer oder sterischer Effekte auf eine vorgegebene Bindung untersucht werden könnte. Ein solcher Normalabstand sollte dann gefunden werden, wenn das beteiligte Zinnatom eindeutig vierfach, also tetraedrisch koordiniert ist und das Donoratom entsprechend seiner Stellung im Periodensystem nur eine (Halogene) oder zwei (Sauerstoff) Bindungen betätigt. Die Kristallstruktur sollte darüberhinaus keinerlei Hinweise auf zusätzliche zwischenmolekulare Kräfte wie Wasserstoffbrücken-Bindungen o.ä. liefern.

Die Neigung zur Ausbildung einer höheren Koordination kann dadurch unterdrückt werden, dass das Zinnatom durch grossvolumige Organylreste sterisch abgeschirmt wird. Wir haben daher die Trimesitylzinnverbindungen Mes_3SnX mit $\text{X} = \text{OH}$ bzw. F dargestellt und röntgenographisch untersucht, um so zu Aussagen über möglichst unbeeinflusste Sn-O- und Sn-F-Bindungslängen zu kommen.

Darstellung und Strukturbestimmung

Trimesitylzinn-hydroxid wurde durch Umsetzung der entsprechenden Bromverbindung mit Natronlauge erhalten, Trimesitylzinn-fluorid durch eine analoge Reaktion mit Kaliumfluoridlösung.

Die kristallographischen Daten beider Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die Lösung der Strukturen erfolgte in beiden Fällen mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [1]), die Verfeinerung mit full-matrix (Mes_3SnOH) bzw. block-matrix (Mes_3SnF) least-squares Verfahren (SHELX-76 [2]), wobei die Zinn-

Tabelle 1

Kristallographische Daten

	Mes_3SnOH	Mes_3SnF
Kristallabmessungen (mm)	$0.28 \times 0.33 \times 0.25$	$0.24 \times 0.35 \times 0.31$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)	$P2_1/n$ (14)
Gitterkonstanten		
<i>a</i> (pm)	1087.1(4)	1631.8(2)
<i>b</i> (pm)	1251.6(5)	1224.1(2)
<i>c</i> (pm)	1805.4(5)	2461.3(3)
β (°)	104.50(3)	91.89(3)
<i>V</i> (nm ³)	2.378	4.914
Formeleinheiten	4	8
Molmasse (g mol ⁻¹)	493.26	495.25
Dichte _{ro.} (g cm ⁻³)	1.378	1.339
Absorption μ (cm ⁻¹)	9.89	9.60
Bereich $\theta <$	22°	24°
Reflexe		
gemessen	2952	6962
davon verwendet	2570	5384
(mit $\sigma(I)/I < 0.5$)		
verfeinerte Parameter	263	523
<i>R</i> -Wert ^a	0.059	0.047
Gewichtungsfaktor <i>g</i>	0.00428	0.00138

^a Gewichtet mit $1/[\sigma^2(F) + g \cdot F^2]$.

Tabelle 2

Koordinaten und Koeffizienten U_{eq}^a (10^{-2} nm^2) der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome in der asymmetrischen Einheit von Mes_3SnOH mit den Standardabweichungen der letzten Stelle(n) in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sn(1)	0.31527(4)	0.16509(3)	0.25824(2)	0.032(1)
O(1)	0.5014(5)	0.1737(3)	0.2651(3)	0.044(3)
C(110)	0.2440(6)	0.0805(5)	0.1512(4)	0.032(3)
C(111)	0.1604(7)	-0.0104(5)	0.1459(4)	0.038(4)
C(112)	0.1311(7)	-0.0694(5)	0.0811(4)	0.038(4)
C(113)	0.1808(7)	-0.0445(6)	0.0197(4)	0.044(4)
C(114)	0.2552(6)	0.0422(6)	0.0236(4)	0.039(4)
C(115)	0.2867(6)	0.1064(5)	0.0878(4)	0.035(4)
C(116)	0.0994(7)	-0.0382(6)	0.2106(4)	0.050(4)
C(117)	0.1457(9)	-0.1108(7)	-0.0532(4)	0.061(5)
C(118)	0.3676(7)	0.2055(6)	0.0864(4)	0.047(4)
C(210)	0.2742(9)	0.3331(4)	0.2591(4)	0.035(4)
C(211)	0.1705(6)	0.3792(6)	0.2060(4)	0.034(4)
C(212)	0.1513(7)	0.4908(5)	0.2050(4)	0.038(4)
C(213)	0.2318(7)	0.5567(5)	0.2588(4)	0.035(4)
C(214)	0.3345(6)	0.5079(5)	0.3126(4)	0.037(4)
C(215)	0.3552(6)	0.3975(5)	0.3123(4)	0.035(4)
C(216)	0.0747(8)	0.3117(7)	0.1479(5)	0.058(5)
C(217)	0.2109(10)	0.6750(6)	0.2581(6)	0.058(5)
C(218)	0.4643(8)	0.3554(6)	0.3761(4)	0.044(4)
C(310)	0.2974(6)	0.0744(5)	0.3582(3)	0.031(3)
C(311)	0.2224(6)	0.1057(5)	0.4039(4)	0.036(4)
C(312)	0.2144(8)	0.0422(7)	0.4657(4)	0.050(4)
C(313)	0.2803(7)	-0.0510(6)	0.4831(4)	0.046(4)
C(314)	0.3572(8)	-0.0821(6)	0.4351(4)	0.050(4)
C(315)	0.3658(7)	-0.0205(6)	0.3722(4)	0.044(4)
C(316)	0.1401(7)	0.2078(6)	0.3888(5)	0.051(4)
C(317)	0.2724(11)	-0.1190(8)	0.5517(5)	0.073(6)
C(318)	0.4427(8)	-0.0661(6)	0.3212(5)	0.058(5)

$$^a U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_{ij} U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j.$$

Kohlenstoff- und Sauerstoff- bzw. Fluoratome jeweils anisotrop verfeinert wurden. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten zwar sowohl bei der Hydroxid- als auch bei der Fluor-Verbindung in Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt werden; sie wurden jedoch nur bei Mes_3SnOH mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren in stereochemisch sinnvolle Positionen konstruiert. Die abschliessend gefundenen Koordinaten der Nichtwasserstoffatome sind in Tab. 2 und 3, die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel in Tab. 4 zusammengefasst.

Diskussion

Trimesitylzinn-hydroxid

Im Kristallgitter (Fig. 1) des Trimesitylzinn-hydroxids treten nur isolierte Moleküle auf, in denen das Zinn nahezu tetraedrisch von den drei Mesitylresten und der Hydroxylgruppe umgeben ist (Fig. 2). Letztere ist weder an $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ - noch an $\text{Sn}-\text{O} \cdots \text{Sn}$ -Brückenbindungen beteiligt. Die kürzesten intermolekularen Sauer-

Tabelle 3

Koordinaten und Koeffizienten U_{eq}^a (10^{-2} nm^2) der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit von Me_3SnF mit den Standardabweichungen der letzten Stelle(n) in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
<i>Molekül 1</i>				
Sn(1)	0.03849(3)	0.05736(4)	0.16735(2)	0.047(1)
F(1)	0.5132(2)	0.3690(4)	0.7354(1)	0.070(3)
C(110)	0.4254(4)	0.4266(5)	0.6221(2)	0.047(4)
C(111)	0.4211(4)	0.3917(6)	0.5683(3)	0.055(4)
C(112)	0.3452(5)	0.3839(6)	0.5404(3)	0.061(4)
C(113)	0.2733(4)	0.4115(5)	0.5651(3)	0.055(4)
C(114)	0.2771(4)	0.4452(5)	0.6194(3)	0.054(4)
C(115)	0.3526(4)	0.4541(5)	0.6479(3)	0.051(4)
C(116)	0.4987(5)	0.3616(9)	0.5378(3)	0.089(6)
C(117)	0.1905(5)	0.4075(8)	0.5343(3)	0.081(5)
C(118)	0.3518(5)	0.4955(7)	0.7062(3)	0.065(5)
C(120)	0.6372(4)	0.3459(5)	0.6383(3)	0.048(4)
C(121)	0.6332(4)	0.2328(5)	0.6399(3)	0.052(4)
C(122)	0.6959(5)	0.1696(6)	0.6186(3)	0.060(4)
C(123)	0.7627(5)	0.2181(6)	0.5947(3)	0.065(5)
C(124)	0.7660(4)	0.3335(6)	0.5921(3)	0.062(5)
C(125)	0.7050(4)	0.3960(5)	0.6137(3)	0.054(4)
C(126)	0.5591(5)	0.1710(6)	0.6615(3)	0.069(5)
C(127)	0.8328(6)	0.1520(8)	0.5719(4)	0.097(7)
C(128)	0.7120(5)	0.5194(6)	0.6093(4)	0.077(5)
C(130)	0.5685(4)	0.6038(6)	0.6965(3)	0.050(4)
C(131)	0.6202(4)	0.6148(6)	0.7426(3)	0.058(4)
C(132)	0.6384(5)	0.7199(7)	0.7629(3)	0.070(5)
C(133)	0.6063(5)	0.8122(6)	0.7381(3)	0.064(5)
C(134)	0.5571(5)	0.8004(6)	0.6919(3)	0.062(5)
C(135)	0.5371(4)	0.6979(6)	0.6710(3)	0.058(4)
C(136)	0.6586(5)	0.5168(7)	0.7716(3)	0.075(5)
C(137)	0.6270(6)	0.9251(7)	0.7604(4)	0.086(6)
C(138)	0.4819(5)	0.6914(7)	0.6205(3)	0.081(6)
<i>Molekül 2</i>				
Sn(2)	0.54199(3)	0.76778(4)	0.10186(2)	0.048(1)
F(2)	0.9333(3)	0.3294(3)	0.4695(2)	0.071(3)
C(210)	1.0824(4)	0.2168(5)	0.4117(2)	0.045(4)
C(211)	1.1427(4)	0.2352(5)	0.3736(3)	0.053(4)
C(212)	1.2237(4)	0.2029(5)	0.3850(3)	0.058(4)
C(213)	1.2454(4)	0.1519(5)	0.4339(3)	0.055(4)
C(214)	1.1870(5)	0.1341(6)	0.4709(3)	0.063(5)
C(215)	1.1041(5)	0.1653(5)	0.4614(3)	0.060(4)
C(216)	1.0434(5)	0.1426(7)	0.5056(3)	0.077(5)
C(217)	1.3357(5)	0.1203(7)	0.4453(4)	0.083(6)
C(218)	1.1234(5)	0.2898(6)	0.3189(3)	0.068(5)
C(220)	0.9366(4)	0.4085(5)	0.3481(3)	0.050(4)
C(221)	0.9655(4)	0.5125(6)	0.3657(3)	0.053(4)
C(222)	0.9465(4)	0.6046(6)	0.3382(3)	0.060(4)
C(223)	0.8987(4)	0.5988(6)	0.2893(3)	0.061(5)
C(224)	0.8741(4)	0.4986(6)	0.2700(3)	0.057(4)
C(225)	0.8912(4)	0.4032(6)	0.2983(3)	0.054(4)
C(226)	0.8620(5)	0.2948(6)	0.2757(3)	0.072(5)
C(227)	0.8722(6)	0.7041(7)	0.2598(4)	0.092(6)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{eq}
<i>Molekül 2</i>				
C(228)	1.0219(5)	0.5220(6)	0.4162(3)	0.075(5)
C(230)	0.8666(4)	0.1419(5)	0.3917(3)	0.051(4)
C(231)	0.8845(4)	0.0372(5)	0.3726(2)	0.050(4)
C(232)	0.8225(5)	-0.0423(6)	0.3711(3)	0.064(5)
C(233)	0.7437(5)	-0.0188(7)	0.3871(3)	0.070(5)
C(234)	0.7260(4)	0.0849(6)	0.4048(3)	0.066(5)
C(235)	0.7852(5)	0.1653(6)	0.4069(3)	0.065(5)
C(236)	0.9685(5)	0.0087(6)	0.3551(3)	0.068(5)
C(237)	0.6786(6)	-0.1104(8)	0.3861(4)	0.092(6)
C(238)	0.7588(5)	0.2788(7)	0.4254(4)	0.092(6)

^a S. Anmerkung zu Tabelle 2.

stoff ··· Sauerstoff- bzw. Sauerstoff ··· Zinn-Abstände sind hierfür mit 628.1 und 651.1 pm deutlich zu lang. Der im Molekül gefundene Zinn-Sauerstoff-Abstand von 199.9 pm (Tab. 4) erfüllt demnach die oben angegebenen Bedingungen und kann als experimentell bestimmter "Normal"-Abstand angesehen werden.

Es liegt nahe, zum Vergleich die aus tabellierten Kovalenzradien r berechneten Werte heranzuziehen:

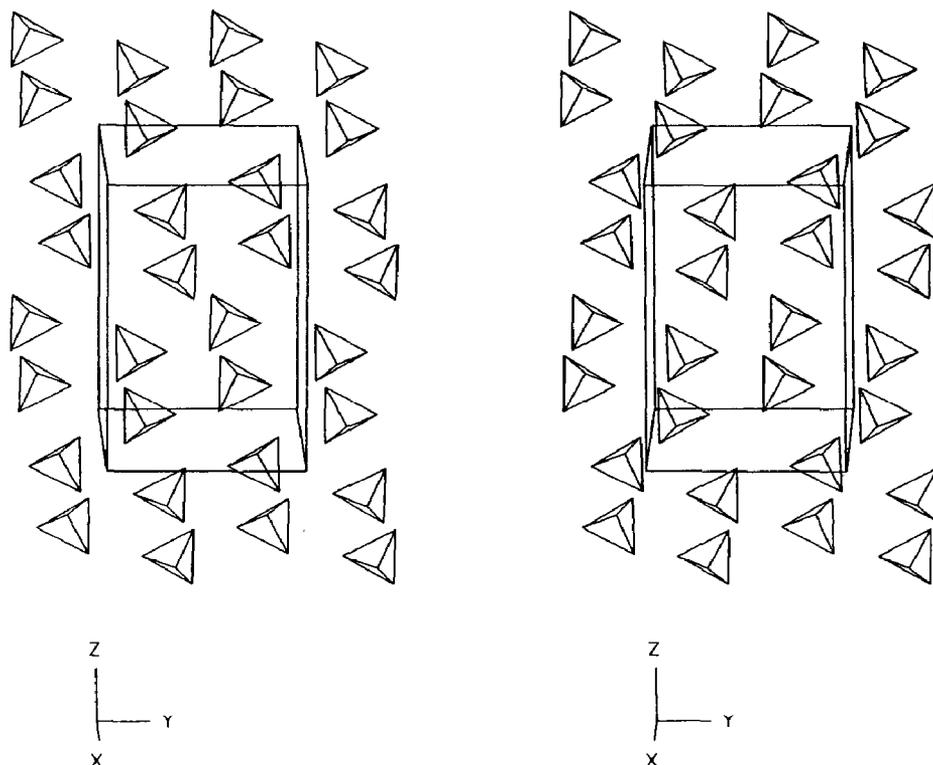


Fig. 1. Kristallgitter (Stereobild) der Verbindung Trimesitylzinn-hydroxid. Die Moleküle sind schematisch als Tetraeder dargestellt.

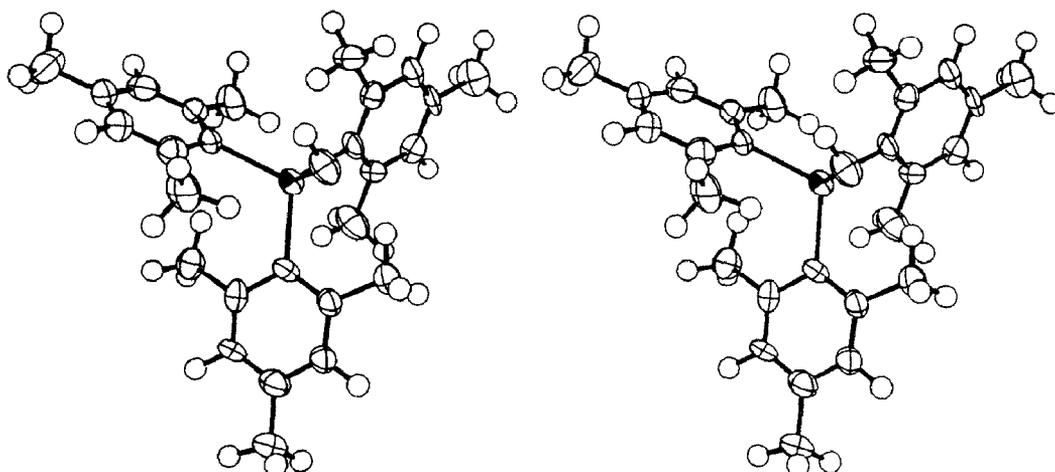


Fig. 2. Molekülstruktur von Trimesitylzinn-hydroxid (Stereobild). 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Sn, O und C.

(a) Unter Berücksichtigung der Elektronegativitäten x erhält man nach

$$d_{\text{Sn-O}} = r_{\text{Sn}} + r_{\text{O}} - 8(x_{\text{O}} - x_{\text{Sn}}) \quad [3, 4]$$

mit $r_{\text{Sn}} = 140$, $r_{\text{O}} = 74$ pm, $x_{\text{Sn}} = 1.7$ und $x_{\text{O}} = 3.5$ [5] den Wert 200 pm, der mit dem von uns gefundenen Normalabstand gut übereinstimmt.

(b) Die einfachere Formel

$$d'_{\text{Sn-O}} = r_{\text{Sn}} + r'_{\text{O}} \quad [6]$$

mit $r_{\text{Sn}} = 140$ und $r'_{\text{O}} = 66$ pm [7] ergibt einen Abstand 206 pm, der etwas grösser ist als der experimentell bestimmte Wert.

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^{\circ}$) innerhalb der Moleküle Mes_3SnOH und Mes_3SnF

Molekül X =	Mes_3SnOH O	Mes_3SnF	
		1 F	2 F
Sn-X	199.9(6)	195.7(4)	196.5(4)
Sn-C(110)	217.0(6)	213.4(6)	213.9(6)
Sn-C(120)	215.0(6)	214.1(6)	214.0(7)
Sn-C(130)	218.2(7)	215.0(7)	214.7(7)
Mittelwert Sn-C	216.7	214.2	214.2
X-Sn-C(110)	102.2(2)	101.6(2)	101.1(2)
X-Sn-C(120)	99.0(3)	102.3(2)	99.9(2)
X-Sn-C(130)	106.0(2)	100.9(2)	100.3(2)
Mittelwert X-Sn-C	102.4	101.6	100.4
C(110)-Sn-C(120)	117.1(3)	114.9(2)	117.4(2)
C(110)-Sn-C(130)	113.4(2)	116.3(2)	117.1(2)
C(120)-Sn-C(130)	116.2(3)	116.9(2)	115.8(2)
Mittelwert C-Sn-C	115.6	116.0	116.8

Tabelle 5

Zinn-Sauerstoff-Abstände bei einigen ausgewählten Verbindungsklassen mit den in Fig. 3 angegebenen Strukturen 1-6

R	$d_1(\text{Sn-O})$ (pm)	$d_2(\text{Sn-O})$ (pm)	$\angle \text{Sn-O-Sn}$ ($^\circ$)	Lit.
1 Hexaorganyl-cyclo-tristannoxane (R_2SnO)₃				
2,6-Diethylphenyl	192.9-196.1		135.6-137.1	8
t-Amyl	195.2-197.8		133.7-134.5	9
2,4,6-Tri-isopropyl-phenyl	195.7-196.9		135.5-136.8	10
t-Butyl	196.5		133.1	9
Mesityl	195.8-198.7		119.9-122.0	11
Mittelwert	196.0			
2 Hexaorganyl-distannoxane (R_3Sn)₂O linear				
2-Methylbenzyl	189.3		180.0	12
Benzyl	191.9		180.0	13
o-Tolyl	192.2		180.0	12
t-Butyl	193.6		180.0	14
Mittelwert	191.8			
3 Hexaorganyl-distannoxan (R_3Sn)₂O gewinkelt				
Phenyl	195.2-195.8		137.3	15
4 Triorganylzinn-hydroxide und alkoholat $\text{R}_3\text{Sn}(\text{OR}')$				
Benzyl ($\text{R}' = \text{H}$)	219.6	226.7		16
Phenyl ($\text{R}' = \text{H}$)	219.7	225.5		17
Methyl ($\text{R}' = \text{Methyl}$)	220.2	225.6		18
5 Diorganylzinn-hydroxid-halogenide $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{X}$				
t-Butyl ($\text{X} = \text{F}$)	219.4/219.4	201.2/201.2		19
t-Butyl ($\text{X} = \text{Cl}$)	223.7/222.7	203.6/203.6		19
t-Butyl ($\text{X} = \text{Br}$)	225.7/223.4	204.8/204.1		19
6 1-Halogeno-3-hydroxo-tetraorganyl-distannoxane $\text{R}_2\text{XSn-O-Sn}(\text{OH})\text{R}_2$				
Phenyl ($\text{X} = \text{Cl}$)	216.0	212.2		20
Phenyl ($\text{X} = \text{Br}$)	219.5	218.5		16
Benzyl ($\text{X} = \text{Cl}$)	226.6	220.9		16
i-Propyl ($\text{X} = \text{Cl}$)	227.1	214.1		21

Ein Vergleich mit anderen röntgenographisch ermittelten Zinn-Sauerstoff-Abständen (Tab. 5, Fig. 3) soll zunächst mit solchen Verbindungen durchgeführt werden, in denen wie im Trimesitylzinn-hydroxid Zinn vierfach koordiniert und Sauerstoff zweibindig ist.

Eine derartige Gruppe stellen die Hexaorganyl-cyclotristannoxane (R_2SnO)₃ 1 dar. Die Abstände sind in diesem Fall nur wenig (1.2 bis 7.0 pm, im Mittel 3.9 pm) kürzer als der "Normal"-Wert, obwohl durch den Ringschluss die geometrischen Verhältnisse wesentlich verändert werden.

Bei einer weiteren hierher gehörenden Gruppe, den Hexaorganyl-distannoxanen $\text{R}_3\text{Sn-O-SnR}_3$, weichen die gefundenen Werte stärker von dem Normalabstand ab, zumindest bei den linearen Molekülen 2 (6.3 bis 10.6 pm, Mittelwert 8.1 pm). Dagegen ist die Abstandsverkürzung bei der gewinkelten Verbindung $\text{Ph}_3\text{Sn-O-SnPh}_3$ (3) mit 4.1 bzw. 4.7 pm deutlich geringer und ähnlich wie bei der Gruppe 1.

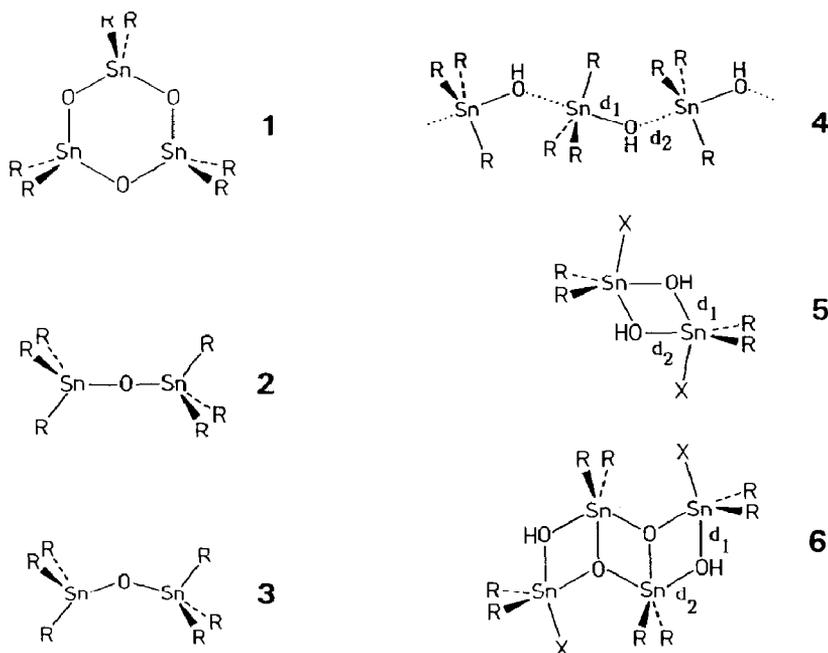


Fig. 3. Strukturformeln der in Tab. 5 zusammengestellten Verbindungsklassen.

Zinn-Sauerstoff-Abstände wurden zwar auch in anderen Verbindungen bestimmt, die gemäss ihrer Summenformel den eingangs erwähnten Bedingungen genügen könnten, wie z.B. in Triorganylzinn-hydroxiden R_3SnOH oder -alkoholaten R_3SnOR **4** sowie in Diorganylzinn-hydroxid-halogeniden $R_2Sn(OH)X$ **5** und in 1-Halogeno-3-hydroxo-tetraorganyl-distannoxanen $R_2XSn-O-Sn(OH)R_2$ **6**. Hier wurden jedoch bisher nur Strukturen gefunden, in denen zusätzliche koordinative Zinn-Sauerstoff-Bindungen bestehen. Es ist verständlich, dass durch die höhere Koordination am Zinn und auch am Sauerstoff die Bindungen geschwächt und die Abstände teilweise um mehr als 27 pm verlängert werden, verglichen mit dem "Normal"-Abstand.

Trimesitylzinn-fluorid

Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle in der Verbindung Mes_3SnF zeigen eine dem Trimesitylzinnhydroxid ähnliche Struktur. Die Winkel zwischen den Mesitylresten sind hier gegenüber der Hydroxidverbindung geringfügig aufgeweitet.

Der kürzeste intermolekulare Zinn \cdots Fluor-Abstand in der Elementarzelle findet sich zwischen den beiden unabhängigen Molekülen und beträgt 446.1 pm; er ist damit deutlich länger als die Summe (363 pm) der Van der Waals-Radien [22] von Zinn (216 pm) und Fluor (147 pm). Zusätzliche zwischenmolekulare Kräfte sind also auch hier auszuschliessen.

Der Zinn-Fluor-Abstand beträgt in den beiden Molekülen 195.7 bzw. 196.5 pm, im Mittel also 196.1 pm. Aus den tabellierten Kovalenzradien errechnet man unter Berücksichtigung der Elektronegativitäten ($x_F = 4.0$) mit $r_F = 72$ pm [5] den etwas kleineren Wert 194 pm, nach der einfacheren Formel (s. o.) mit $r'_F = 64$ pm [7] den grösseren Abstand von 204 pm.

In einer kürzlich veröffentlichten Röntgenstrukturuntersuchung [23] wurde in den Verbindungen Tris(phenyl-dimethylsilyl)methylen-dimethyl-zinnfluorid ($\text{Ph-Me}_2\text{Si}$)₃C₃SnMe₂F und Tris(trimethylsilyl)methylen-diphenyl-zinnfluorid (Me_3Si)₃C-SnPh₂F mit tetraedrisch koordiniertem Zinn und einbindigem Fluor übereinstimmend ein Zinn-Fluor-Abstand von 196.5 pm gefunden, der mit unserem Wert recht gut übereinstimmt.

Sind dagegen die Koordinationszahlen höher, so wird auch hier die Bindung schwächer, der Abstand grösser. Er beträgt z. B. in Di-*t*-butylzinn-hydroxid-fluorid [19] mit fünffach koordiniertem Zinn und starken intermolekularen O-H...F-Brücken 204.9 pm.

Infrarotspektren

Die Kenntnis der molekularen Festkörperstruktur des Trimesitylzinn-hydroxids ermöglicht eine detailliertere Interpretation der IR-Spektren dieser und anderer Verbindungen vom Typ R_3SnOH . Im IR-Spektrum des festen Me_3SnOH (Fig. 4b) findet sich die OH-Valenzschwingung als scharfe Bande bei 3629 cm^{-1} . Die bei Weber et al. [11] für Trimesitylzinnhydroxid zusätzlich angegebene breite, auf Wasserstoffbrücken-Bindungen hindeutende Bande im Bereich $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ ist bei den von uns hergestellten Präparaten nicht nachweisbar. Auch bei polymeren Triorganylzinnhydroxiden beobachtet man nur eine scharfe Bande zwischen 3570 und 3620 cm^{-1} [16], allerdings von geringer Intensität, ein Hinweis darauf, dass die Vernetzung nicht durch Wasserstoff-, sondern durch Zinn-Sauerstoff-Brücken bewirkt wird.

Als innere Schwingungen des Sn-O-Grundgerüsts sind in dem von uns untersuchten Bereich nur Sn-O-Valenzschwingungen zu erwarten. Nach Gordy [24] sollte die entsprechende Bande bei 590 , nach Siebert [25] bei 575 cm^{-1} liegen. Dagegen ist sie bei polymeren Verbindungen R_3SnOH um etwa 200 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben [16]. Da im letztgenannten Bereich bei Trimesitylzinnhydroxid keine entsprechende Bande zu finden ist, wird auch hierdurch der Aufbau aus isolierten Molekülen bestätigt. Die Sn-O-Schwingung ist dann in dem von Gordy und von Siebert angegebenen Bereich zu suchen; es könnte sich um die starke Bande bei 578 cm^{-1} handeln, jedoch wird eine Zuordnung dadurch erschwert, dass in diesem Gebiet, wie das Spektrum von Me_3SnBr (Fig. 4a) zeigt, weitere, für Trimesitylzinn-Verbindungen charakteristische Banden liegen (583 , 555 , 542 cm^{-1}). Diese finden sich, in ihrer Lage weitgehend unverändert, auch in den Spektren des Hydroxids (583 cm^{-1} als Schulter) und des Fluorids (Fig. 4c, 541 cm^{-1} Schulter, 536 cm^{-1} wahrscheinlich Sn-F).

Diese Beobachtungen erlauben auch eine Reinterpretation des IR-Spektrums von Trimethylzinn-hydroxid in Lösung. Okawara und Yasuda [26] schlossen daraus und aus ebullioskopischen Molmassenbestimmungen, dass die Verbindung in Lösung

dimer $(\text{Me}_3\text{Sn} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{SnMe}_3)$ vorliegen sollte. In diesem Fall müsste aber

die Sn-O-Schwingung, die der Bande bei 576 cm^{-1} zuzuordnen ist [27], ähnlich wie bei den polymeren Triorganylzinn-hydroxiden (und auch bei der Methylverbindung in festem Zustand) nach kleineren Wellenzahlen verschoben sein. Der gefundene Wert weist wohl eindeutig darauf hin, dass in Lösung isolierte Moleküle vorliegen.

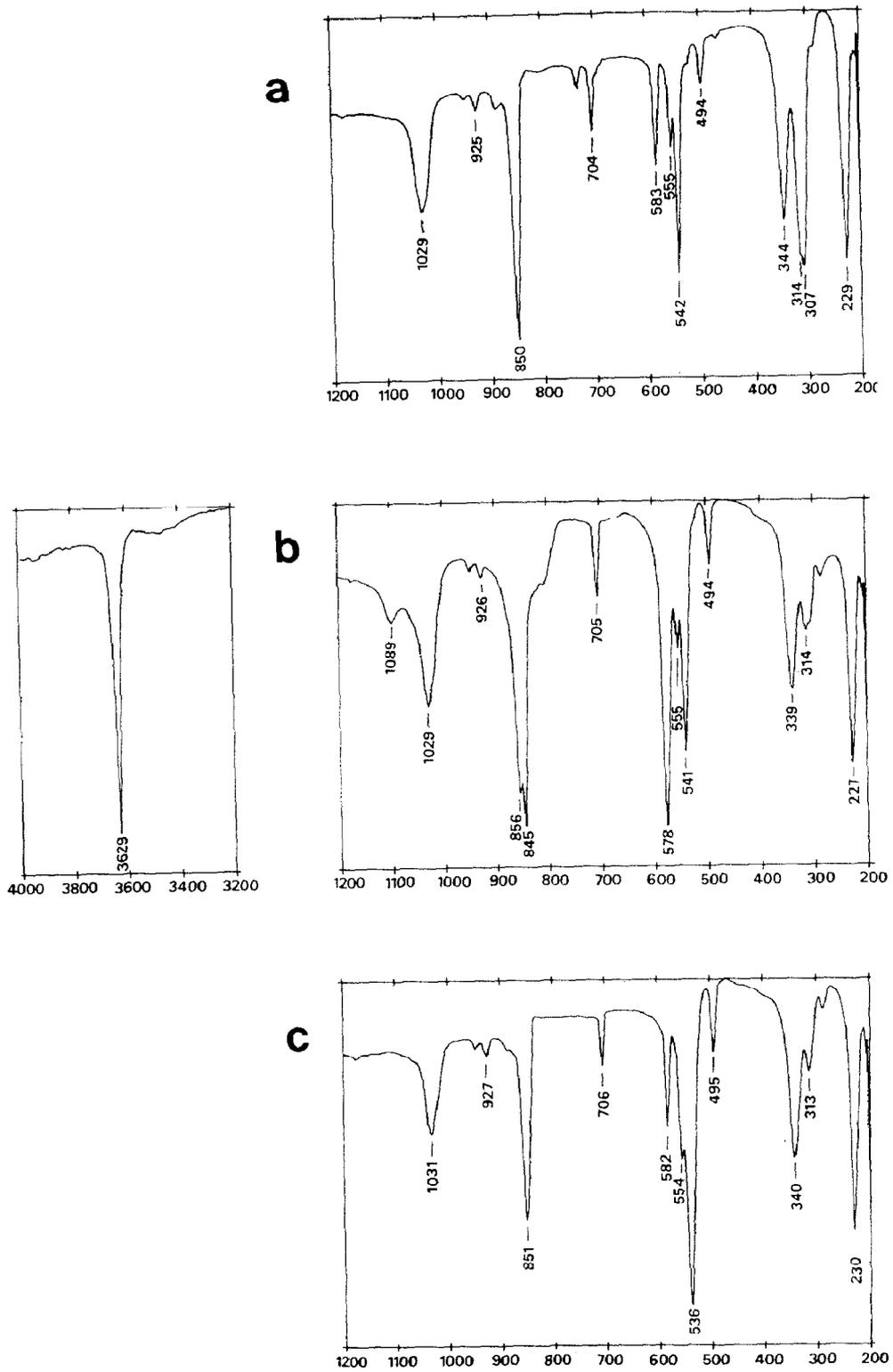


Fig. 4. Infrarotspektren (Ausschnitte) von Mes_3SnBr (a), Mes_3SnOH (b) und Mes_3SnF (c).

Die ebullioskopisch gefundene grössere Molmasse ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass nach unseren Erfahrungen und denen anderer Autoren [28] die Hydroxidverbindungen bei höherer Temperatur sehr leicht Wasser abspalten und in Hexaorganyl-distannoxane $R_3Sn-O-SnR_3$ übergehen.

Experimentelles

Mes₃SnBr

Zu einer Grignard-Lösung aus 6.0 g (0.25 mol) Magnesium und 50.0 g (0.25 mol) Mesitylbromid in 100 ml abs. Tetrahydrofuran wird eine Lösung von 27.4 g (62,5 mmol, Überschuss) $SnBr_4$ in 100 ml Toluol zugetropft und anschliessend 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wird der Reaktionsansatz mit verd. Bromwasserstoffsäure hydrolysiert und die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und am Rotationsverdampfer eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Aceton umkristallisiert.

Ausb.: 14.2 g (30.6% d.Th.); Smp.: 177–178°C.

Mes₃SnOH

Zu einer Lösung von 5.56 g (10 mmol) Mes_3SnBr in 100 ml Diethylether wird eine Lösung von 1.60 g (40 mmol, Überschuss) NaOH in 5.7 ml dest. Wasser zugesetzt und der Ansatz 6 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschliessend wird das ausgefallene Rohprodukt abgesaugt und aus wässrigem Ethanol umkristallisiert. Ausb.: 4.13 g (88.3% d. Th.).

Mes₃SnF

Zu einer siedenden Lösung von 13.8 g (25 mmol) Mes_3SnBr in 300 ml Aceton wird eine Lösung von 2.16 g (37 mmol, Überschuss) KF in 20 ml dest. Wasser zugetropft. Der Reaktionsansatz wird danach noch 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und anschliessend auf ca. 50 ml eingengt. Das ausgefallene Rohprodukt wird abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert.

Ausb.: 11.8 g (85.1% d.Th.).

IR-Aufnahmen

Die Spektren wurden an KBr-Presslingen mit dem Gerät FTIR IFF 113v der Fa. Bruker aufgenommen.

Röntgenstrukturanalyse

Die Gitterkonstanten und die Reflexintensitäten wurden auf einem CAD4-Diffraktometer der Fa. Enraf-Nonius mit $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung und Graphitmonochromator bei Raumtemperatur bestimmt. Die Rechnungen wurden auf der Anlage IBM-3081K des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn durchgeführt. Für die Zeichnungen wurden die Programme KPLOTT [29] und ORTEP [30] verwendet.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54086, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 G.M. Sheldrick, SHELXS-86: Program for Crystal Structure Determination, Göttingen 1986.
- 2 G.M. Sheldrick, SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 3 V. Schomaker und D.P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 37.
- 4 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 5 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. ed., Clarendon Press, Oxford 1984.
- 6 L. Pauling und M.L. Huggins, *Z. Kristallogr.*, 87 (1934) 205.
- 7 Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., de Gruyter, Berlin-New York 1985.
- 8 S. Masamune, L.R. Sita und D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 630.
- 9 H. Puff, W. Schuh, R. Sievers, W. Wald und R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 271.
- 10 W. Wald, Dissertation, Bonn 1987.
- 11 U. Weber, N. Pauls, W. Winter und H.B. Stegmann, *Z. Naturforsch. B, Anorg. Chem. Org. Chem.*, 37B (1982) 1316.
- 12 T.P. Lockhart, H. Puff, W. Schuh, H. Reuter und T.N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.*, 366 (1989) 61.
- 13 C. Glidewell und D.C. Liles, *Acta Crystallogr., Sect. B*, B35 (1979) 1689.
- 14 S. Kersch, B. Wrackmeyer, D. Männig, H. Nöth und R. Staudigl, *Z. Naturforsch. B, Anorg. Chem., Org. Chem.*, 42B (1987) 387.
- 15 C. Glidewell, und D.C. Liles, *Acta Crystallogr. Sect B*, B34 (1978) 1693.
- 16 H. Reuter, Dissertation, Bonn 1987.
- 17 C. Glidewell und D.C. Liles, *Acta Crystallogr., Sect. B*, B34 (1978) 129.
- 18 A.M. Domingos und G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B*, B30 (1974) 519.
- 19 H. Puff, H. Hevendale, K. Höfer, H. Reuter und W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 163.
- 20 J.F. Vollano, R.O. Day und R.R. Holmes, *Organometallics*, 3 (1984) 745.
- 21 H. Puff, E. Friedrichs und F. Visel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 477 (1981) 50.
- 22 A. Bondi, *J. Chem. Phys.*, 68 (1964) 441.
- 23 S.S. Al-Juaid, S.M. Dhaher, C. Eaborn, P.B. Hitchcock und J.D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 117.
- 24 J. Gordy, *J. Chem. Phys.*, 14 (1946) 305.
- 25 H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 273 (1953) 172.
- 26 R. Okawara und K. Yasuda, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 356.
- 27 H. Kriegsmann, H. Hoffmann und S. Prischtschan, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 315 (1962) 283.
- 28 J.M. Brown, A.C. Chapman, R. Harper, D.J. Mowthorpe, A.G. Davies und P.J. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 338.
- 29 R. Hundt, KPLLOT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen, Bonn 1979.
- 30 C.K. Johnson, ORTEP: A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.