

*Journal of Organometallic Chemistry*, 410 (1991) 43–52  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21656

## Dimeres und Trimeres { 1-Methyl-1-aza-5-stannabicyclo[3.3.0<sup>1,5</sup>]-octan } sulfid $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnS}]_n$ , Röntgenstrukturanalyse des Dimeren und Gleichgewicht Dimer–Trimer gemäß <sup>119</sup>Sn-NMR und FD-Massenspektrometrie

Barbara M. Schmidt, Martin Dräger \*

*Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität,  
 W-6500 Mainz (Deutschland)*

und Klaus Jurkschat \*.<sup>1</sup>

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Wissenschaftsbereich Allgemeine  
 und Anorganische Chemie, Weinbergweg 16, O-4020 Halle/Saale (Deutschland)*

(Eingegangen den 13. Dezember 1990)

### Abstract

The crystal structure of the dimeric title compound has been determined and refined to  $R = 0.0266$ . The core of the nearly centrosymmetric dimer is formed by an almost perfect  $[\text{SnS}]_2$  rectangle (Sn–S 2.39 and 2.51 Å). The two sulfur atoms of this rectangle establish the connecting edge of two distorted trigonal bipyramids around the two tin atoms (Sn ··· N 2.55 Å). Solutions of the title compound contain in addition to the dimer ( $\delta(^{119}\text{Sn}) = -4.6$  ppm) about 20% of the trimer (+10.3 ppm). By quick crystallization a mixture of both oligomers can be transferred into the solid state.

### Zusammenfassung

Die Struktur der dimeren Titelverbindung wurde bestimmt und bis  $R = 0.0266$  verfeinert. Den Kern des nahezu centrosymmetrischen Dimeren bildet ein fast ideales  $[\text{SnS}]_2$ -Rechteck (Sn–S 2.39 und 2.51 Å). Die S-Atome dieses Rechtecks sind die verknüpfende Kante von zwei verzerrten trigonalen Bipyramiden um die beiden Sn-Atome (Sn ··· N 2.55 Å). Lösungen der Titelverbindung enthalten neben dem Dimeren ( $\delta(^{119}\text{Sn}) = -4.6$  ppm) auch ca. 20% des Trimeren (+10.3 ppm). Schnelles Auskristallisieren überführt eine Mischung beider Oligomeren in die Festphase.

### Einleitung

Kürzlich haben wir über die Darstellung der intramolekular penta- und hexakoordinierten Organozinnverbindungen  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2$  [1] und

<sup>1</sup> Derzeitige Anschrift: Deakin University, Department of Chemical and Analytical Sciences, Geelong, Victoria, Australia 3217.

$(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2$  [2] berichtet, von denen wir schwefelhaltige Derivate  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnS}]_n$  und  $[(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnS}]_n$  in guter Ausbeute synthetisieren konnten [3]. Auf Grund der intramolekularen  $\text{Sn} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkungen und der daraus resultierenden  $\text{S}-\text{Sn}-\text{S}$ -Winkel nahe  $90^\circ$  sollten diese Verbindungen eine dimere Vierringstruktur besitzen. Tatsächlich bildet das zweite synthetisierte Schwefelderivat nur das vermutete Dimere ( $n = 2$ ) mit verzerrt oktaedrischer Umgebung um  $\text{Sn}$  [3].

Über das andere Schwefelderivat  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnS}]_n$  berichten wir hier. Bisher isolierte Einkristalle enthalten stets das Dimere ( $n = 2$ ). Dagegen enthält polykristallines Material auch das Trimere ( $n = 3$ ), und in Lösung besteht gemäß  $^{119}\text{Sn}$ -NMR und Felddesorptions-Massenspektrometrie (FD) ein Gleichgewicht zwischen Dimerem ( $n = 2$ ) und Trimerem ( $n = 3$ ). Mit den gleichen Techniken konnten wir kürzlich Gleichgewichte und einen Segmentaustausch zwischen den Sechsringen  $[\text{Ph}_2\text{SnS}]_3$  und  $[\text{Ph}_2\text{PbS}]_3$  beschreiben [4].

### Röntgenstrukturanalyse von $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnS}]_2 - Pca2_1$

Im Molekül lagern sich zwei Stannocane unter Ausbildung eines  $\text{Sn}_2\text{S}_2$ -Vierrings zusammen (Fig. 1). Atomlagen und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1 aufgelistet, Tabelle 2 enthält die relevanten geometrischen Daten. Trotz der acentrischen Raumgruppe  $Pca2_1$  (vgl. Experimenteller Teil) besitzt das Molekül nahezu Zentrosymmetrie (maximale Abweichung entsprechender Atomkoordinaten vom mittleren Symmetriezentrum  $\pm 0.01$  Elementarzelleinheiten); entsprechend kann zwischen den beiden möglichen Enantiomeren des vorliegenden acentrischen Datensatzes keine Entscheidung getroffen werden.

Der  $[\text{SnS}]_2$ -Vierring ist fast planar mit einer einheitlichen Faltung von  $176.65^\circ$ . Im gegenüber Tabelle 1 invertierten Datensatz beträgt die Faltung  $177.55^\circ$ ; dieses ist der relevanteste Unterschied einer möglichen Enantiomeren-Umkehr. Die Bin-

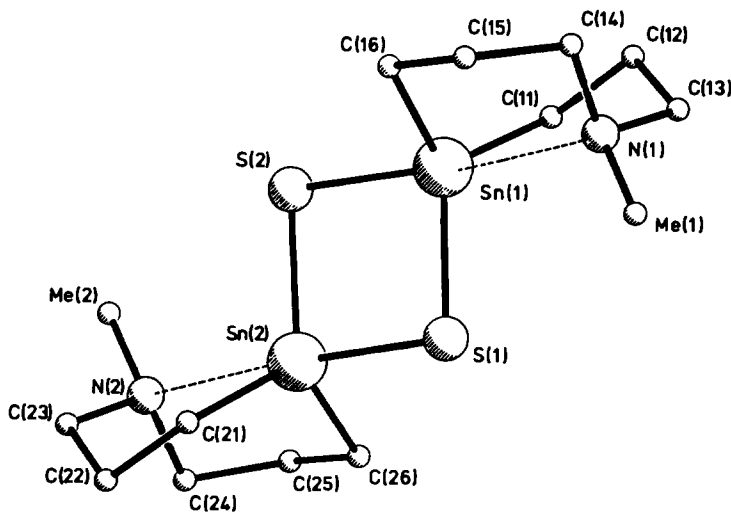


Fig. 1. Gefundenes dimeres Molekül  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnS}]_2$ .

Tabelle 1

Atomlagen und Temperaturfaktoren von  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnS}]_2 - Pca2_1$ 

Gruppe	Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
4-Ring	Sn(1)	0.15141(2)	0.40546(3)	0.27650	0.0307(1)
	Sn(2)	0.09056(2)	0.06681(3)	0.18053(3)	0.0326(1)
	S(1)	0.2071(1)	0.1477(1)	0.2933(1)	0.0463(6)
	S(2)	0.03116(9)	0.3227(1)	0.1694(1)	0.0433(6)
8-Ring(1)	N(1)	0.2720(2)	0.5096(4)	0.3805(2)	0.033(1)
	C(11)	0.2255(4)	0.5644(7)	0.1926(4)	0.048(2)
	C(12)	0.2746(3)	0.6818(6)	0.2478(4)	0.043(2)
	C(13)	0.3287(4)	0.6055(7)	0.3227(5)	0.047(2)
	C(14)	0.2194(3)	0.6063(5)	0.4425(3)	0.038(2)
	C(15)	0.1348(4)	0.5210(7)	0.4696(3)	0.044(2)
	C(16)	0.0750(3)	0.4913(6)	0.3893(3)	0.038(2)
	C(17)	0.3259(5)	0.3958(6)	0.4308(5)	0.051(3)
8-Ring(2)	N(2)	-0.0252(2)	-0.0320(5)	0.0684(3)	0.039(2)
	C(21)	0.0182(6)	-0.1062(8)	0.2566(4)	0.061(4)
	C(22)	-0.0315(4)	-0.2196(7)	0.1964(5)	0.058(3)
	C(23)	-0.0815(4)	-0.1348(8)	0.1236(5)	0.054(3)
	C(24)	0.0340(4)	-0.1177(6)	0.0046(4)	0.047(2)
	C(25)	0.1157(4)	-0.0264(8)	-0.0153(4)	0.049(2)
	C(26)	0.1716(3)	-0.0078(7)	0.0701(4)	0.045(2)
Me(2)	C(27)	-0.0819(4)	0.0837(8)	0.0223(5)	0.050(3)

<sup>a</sup>  $U_{\text{eq}} = 1/3$  der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

dungswinkel im  $[\text{SnS}]_2$ -Vierring weichen um maximal  $3^\circ$  vom idealen rechten Winkel ab.

Die beiden Achtringe liegen im Kristall in Wanne-Sessel-Konformation vor mit transannularer Sn  $\cdots$  N-Annäherung auf 2.55 Å. Damit sind diese Atomabstände

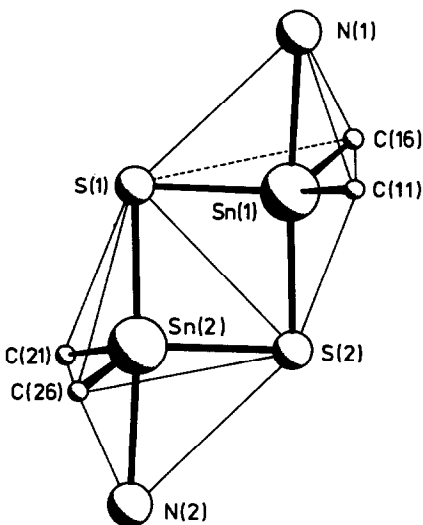
Fig. 2. Kantenverknüpfte trigonale Bipyramiden im Dimeren  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnS}]_2$ .

Tabelle 2

Geometrische Größen von  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnS}]_2$ 

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Sn(1)–S(1)	2.395(1)	S(1)–Sn(1)–S(2)	93.0(1)
Sn(1)–S(2)	2.514(2)	Sn(1)–S(2)–Sn(2)	87.3(1)
Sn(2)–S(1)	2.526(2)	S(2)–Sn(2)–S(1)	92.7(1)
Sn(2)–S(2)	2.393(1)	Sn(2)–S(1)–Sn(1)	86.9(1)
Sn(1)–N(1)	2.548(4)	Sn(1)–C(11)–C(12)	111.5(4)
Sn(2)–N(2)	2.560(5)	C(11)–C(12)–C(13)	111.6(5)
		C(12)–C(13)–N(1)	111.3(5)
Sn(1)–C(11)	2.167(6)	C(13)–N(1)–C(14)	110.9(4)
Sn(1)–C(16)	2.166(5)	N(1)–C(14)–C(15)	109.7(4)
Sn(2)–C(21)	2.171(8)	C(14)–C(15)–C(16)	111.5(5)
Sn(2)–C(26)	2.145(6)	C(15)–C(16)–Sn(1)	110.9(3)
		C(16)–Sn(1)–C(11)	120.1(2)
N(1)–C(13)	1.468(8)		
N(1)–C(14)	1.475(7)	Sn(2)–C(21)–C(22)	112.5(5)
N(1)–C(17)	1.478(8)	C(21)–C(22)–C(23)	110.7(6)
N(2)–C(23)	1.475(9)	C(22)–C(23)–N(2)	114.1(5)
N(2)–C(24)	1.499(8)	C(23)–N(2)–C(24)	113.3(5)
N(2)–C(27)	1.485(8)	N(2)–C(24)–C(25)	110.7(5)
		C(24)–C(25)–C(26)	109.9(5)
C(11)–C(12)	1.501(9)	C(25)–C(26)–Sn(2)	110.9(4)
C(12)–C(13)	1.529(9)	C(26)–Sn(2)–C(21)	118.5(5)
C(14)–C(15)	1.525(8)		
C(1)–C(2)	1.518(8)		
C(21)–C(22)	1.526(10)		
C(22)–C(23)	1.510(10)		
C(24)–C(25)	1.488(9)		
C(25)–C(26)	1.534(9)		
<b>Torsionswinkel (°)</b>			
<i>Sn2S2-Vierring</i>			
Sn(1)–S(1)–Sn(2)–S(2)	–2.5(1)		
S(1)–Sn(2)–S(2)–Sn(1)	2.3(1)		
Sn(2)–S(1)–Sn(1)–S(2)	–1.5(1)		
S(2)–Sn(1)–S(1)–Sn(2)	2.3(1)		
<i>Sn2S2-Faltung (Normalenwinkel)</i>			
S(1)–Sn(2)–S(2)	176.6(1)		
S(2)–Sn(1)–S(1)			
Sn(2)–S(2)–Sn(1)	178.7(1)		
Sn(1)–S(1)–Sn(2)			
<i>8-Ring (1)</i>			
C(16)–Sn(1)–C(11)–C(12)	43.7(5)	Wanne	
Sn(1)–C(11)–C(12)–C(13)	50.0(6)		
C(11)–C(12)–C(13)–N(1)	–56.3(7)		
C(12)–C(13)–N(1)–C(14)	–76.7(6)		
C(13)–N(1)–C(14)–C(15)	154.4(5)	Sessel	
N(1)–C(14)–C(15)–C(16)	–63.1(6)		
C(14)–C(15)–C(16)–Sn(1)	45.2(5)		
C(15)–C(16)–Sn(1)–C(11)	–80.3(4)		

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Torsionswinkel (°)		
<i>8-Ring (2)</i>		
C(26)–Sn(2)–C(21)–C(22)	– 47.8(6)	Wanne
Sn(2)–C(21)–C(22)–C(23)	– 46.0(7)	
C(21)–C(22)–C(23)–N(2)	55.4(8)	
C(22)–C(23)–N(2)–C(24)	73.9(7)	
C(23)–N(2)–C(24)–C(25)	– 152.6(5)	Sessel
N(2)–C(24)–C(25)–C(26)	65.0(7)	
C(24)–C(25)–C(26)–Sn(2)	– 48.6(6)	
C(25)–C(26)–Sn(2)–C(21)	84.3(5)	

nur um 0.40 Å länger als die aus Kovalenzradien [5] berechnete Einfachbindung Sn–N von 2.15 Å und mit dem für Me<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe gefundenen Wert von 2.57 Å [6,7] vergleichbar. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über intramolekulare Sn ··· N-Wechselwirkungen in cyclischen Organozinnverbindungen.

Tabelle 3

Zusammenstellung von Sn ··· N-Bindungsabständen in Organozinnverbindungen verschiedener Koordinationszahl

Verbindung	Koordinationszahl	Polyeder <sup>a</sup> (Sn ··· N-Kontakt)	Sn ··· N-Abstand (pm)	Literatur
[Sn(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>t</sup> Bu] <sub>2</sub>	4	ψ-tBp(axial)	263.6; 274.5; 297.2	8
(CO) <sub>5</sub> CrSn(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>t</sup> Bu	4	Tetraeder	240.0	9
Me <sub>2</sub> Sn(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe	5	tBp(axial)	256.6; 258	6,7
[SSn(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe] <sub>2</sub>	5	tBp(axial)	254.9; 255.9	diese Arbeit
CH <sub>2</sub> [PhSn(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe] <sub>2</sub>	5	tBp(axial)	265.1; 265.4	10
<sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> Sn(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe	5	tBp(äquatorial)	230–234	7
Me <sub>2</sub> ClSnCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	5	tBp(axial)	248.7	11
Cl <sub>2</sub> Sn(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe	5	tBp(axial)	244.1	1
[ClSn(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe] <sub>2</sub>	5	tBp(axial)	244.6; 244.9	12
MeSn(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	5	tBp(axial)	243	13
<sup>t</sup> BuSn(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	5	tBp(axial)	232.4	13
ClSn(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	5	tBp(axial)	237.2	14
MeSn(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	5	tBp(axial)	262.4	15
Cl <sub>2</sub> Sn(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	6	Oktaeder	240.3	16
Cl <sub>2</sub> Sn(CMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	6	Oktaeder	244.8	16
[SSn(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(Et)CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	6	Oktaeder	276.6; 285.9	3
Sn[(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH] <sub>2</sub>	6	Oktaeder	233.2; 238.3	17
Bu <sub>2</sub> Sn(OCOCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	6	Oktaeder	233	18
Ph <sub>2</sub> Sn[3-(2-py)-2-C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S] <sub>2</sub>	6	Oktaeder	256	19
MeSn(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N · 6 H <sub>2</sub> O	6	Oktaeder	228	20
	7	pBp	233	
ClSn[C(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N-2]	3	ψ-Tetraeder	227	21
Sn[C(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N-2] <sub>2</sub>	4	ψ-tBp	244.9; 238.4	21
ClSn[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -2,6]	4	ψ-tBp	252.5; 260.2	22
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> -o) <sub>2</sub>	4	ψ-tBp	251.6; 266.0	23
Cp(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )CoSn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> -o) <sub>2</sub>	5	tBp	259.3; 260.8	23
Sn(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> NMe <sub>2</sub> -8) <sub>2</sub>	4	ψ-tBp	255.5; 257.8	24
(CO) <sub>3</sub> WSn(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> NMe <sub>2</sub> -8) <sub>2</sub>	5	tBp	258.8; 258.6	24
(CO) <sub>3</sub> WSn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> -o) <sub>2</sub>	5	tBp	256.4	25

<sup>a</sup> tBp = trigonale Bipyramide, pBp = pentagonale Bipyramide.

Tabelle 4

Bindungsparameter der kantenverknüpften Koordinationspolyeder an den Sn-Atomen der Verbindung  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnS}]_2$

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
<i>an Sn(1)</i>			
Sn(1)–S(1)	2.395(1)	S(1)–Sn(1)–S(2)	93.0(1)
Sn(1)–S(2)	2.514(2)	S(1)–Sn(1)–N(1)	91.0(1)
Sn(1)–N(1)	2.548(4)	S(1)–Sn(1)–C(11)	118.2(2)
Sn(1)–C(11)	2.167(6)	S(1)–Sn(1)–C(16)	115.0(2)
Sn(1)–C(16)	2.166(5)	S(2)–Sn(1)–N(1)	175.8(1)
		S(2)–Sn(1)–C(11)	100.6(2)
		S(2)–Sn(1)–C(16)	102.1(1)
		N(1)–Sn(1)–C(11)	76.2(2)
		N(1)–Sn(1)–C(16)	77.5(2)
		C(11)–Sn(1)–C(16)	120.1(2)
<i>an Sn(2)</i>			
Sn(2)–S(1)	2.526(2)	S(1)–Sn(2)–S(2)	92.7(1)
Sn(2)–S(2)	2.393(1)	S(1)–Sn(2)–N(2)	176.6(1)
Sn(2)–N(2)	2.560(5)	S(1)–Sn(2)–C(21)	101.0(2)
Sn(2)–C(21)	2.171(8)	S(1)–Sn(2)–C(26)	101.6(2)
Sn(2)–C(26)	2.145(6)	S(2)–Sn(2)–N(2)	90.6(1)
		S(2)–Sn(2)–C(21)	119.2(2)
		S(2)–Sn(2)–C(26)	115.9(2)
		N(2)–Sn(2)–C(21)	76.7(2)
		N(2)–Sn(2)–C(26)	77.6(2)
		C(21)–Sn(2)–C(26)	118.5(3)

Beide Zinnatome sind fünffach koordiniert mit trigonal-bipyramidaler Anordnung der Liganden. Die Schwefelatome gehören den Koordinationssphären beider Zinnatome an, so daß die Koordinationspolyeder (Fig. 2) über eine gemeinsame Kante S(1)–S(2) miteinander verknüpft sind. Eine analoge Atomanordnung wird im  $[\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu}]_2$  [8] beobachtet, wo endocyclische Achtring-Schwefelatome an der Ausbildung eines  $[\text{Sn}^{\text{II}} \cdots \text{S}]_2$ -Vierrings beteiligt sind.

Die Bindungsparameter der beiden Koordinationspolyeder sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. An jedem Zinnatom werden zwei verschiedene Sn–S-Bindungslängen beobachtet, äquatorial 2.40 und axial 2.51 Å, so daß der Vierring rechteckig wird. Andere Stannocane [6,9,10,26] zeigen äquatoriale Sn–S-Abstände von 2.41–2.43 Å; im Fünfring  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2)_2$  [27] beträgt Sn–S äquatorial 2.41 und axial 2.47 Å.

### $^{119}\text{Sn}$ -NMR und Massenspektrometrie von $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnS}]_n$

Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum in Toluol- $d_8$ , auch von mehrfach umkristallisiertem  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnS}]_n$ , zeigt neben dem Hauptsignal bei  $-4.6$  ppm immer wieder ein zweites Signal geringerer Intensität (ca. 17% des Hauptsignals) bei  $+10.3$  ppm. Die massenspektrometrischen Ergebnisse an Festkörperproben (polykristallin nach Eindampfen einer NMR-Probe und Einkristalle des Dimeren) mittels Feldionisation (FI) und aus  $\text{CDCl}_3$ -Lösung mittels Felddesorption (FD) sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die Bruchstück-Identifikation ist infolge der auftretenden

Tabelle 5

Feldionisations- (FI) und Felddesorptions- (FD) -Massenspektrometrie von  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnS}]_n$ :  
 Mon = Monomeres ( $n = 1$ ), Dim = Dimeres ( $n = 2$ ), Trim = Trimeres ( $n = 3$ )

Bruchstück <sup>a</sup>	$m/e$ <sup>b</sup>	FI-Intensit. <sup>c</sup> der Festkörperproben		FD-Intensit. <sup>c</sup> der gelösten Proben <sup>e</sup>	
		polykristallin <sup>d</sup>	Einkristalle	polykristallin	Einkristalle
$[\text{Mon} - \text{Me}]^+$	250	$\approx 3$	11	7	5
$\text{Mon}^+$	265	$\approx 3$	f	$\approx 3$	$\approx 2$
$[\text{Dim} - \text{Me}]^+$	513	7	17	43	32
$\text{Dim}^+$	528	100	100	100	100
$[\text{Dim} + 2 \text{ Me}]^+$	558	6	f	19	8
$[\text{Trim} - \text{Me}]^+$	776	$\approx 1$	f	32	26
$\text{Trim}^+$	791	$< 1$	f	$\approx 2$	$\approx 1$
$[\text{Trim} + \text{Me}]^+$	806	$< 1$	f	4	$\approx 1$
$[\text{Trim} + 3 \text{ Me}]^+$	836	$< 1$	f	$\approx 1$	$\approx 1$

<sup>a</sup> Die ferner möglichen Bruchstücke  $[\text{Mon} + \text{Me}]^+$  280,  $[\text{Dim} - 2 \text{ Me}]^+$  498,  $[\text{Dim} + 1 \text{ Me}]^+$  543,  $[\text{Trim} - 2$  und  $3 \text{ Me}]^+$  761 und 746,  $[\text{Trim} + 2 \text{ Me}]^+$  821 liegen stets unterhalb der Nachweisgrenze. <sup>b</sup>  $m/e$  des höchsten Einzelpeaks im Isotopenmuster. <sup>c</sup> Relative Intensität in % des höchsten Peaks im Spektrum mit maximalem Ionenstrom. <sup>d</sup> Nach NMR-Spektrum eingedampft. <sup>e</sup> Gesättigt in  $\text{CHCl}_3$ , 16 Std. äquilibriert. <sup>f</sup> Signal tritt nicht auf.

den Isotopenmuster problemlos; außer bei den schwachen Bruchstücken ( $< 5\%$ ) ist die Übereinstimmung mit den simulierten Isotopenmustern (Programm PEEKS [28]) stets gut.

Das FI-Spektrum der Vierring-Einkristalle zeigt erwartungsgemäß als höchstes und intensivstes Signal den Molpeak des Dimeren, daneben als Bruchstücke [Dimeres – Methyl] und [Monomeres – Methyl]; ansonsten ist das Spektrum "leer". Die Methylgruppe am N-Atom ist offensichtlich eine begünstigte Abgangsgruppe. Das FI-Spektrum der polykristallinen Festkörperprobe zeigt zusätzlich Spuren des Trimeren und deutlich [Trimer – Methyl]. Daneben treten die am N-Atom "quarternierten" Signale [Dimer + 2 Methyl] und [Trimer + 1 und 3 Methyl] auf; es ist dies wohl als teilweise "Disproportionierung" bei der Abspaltung einer Methylgruppe zu verstehen. Ein merklich anderes Bild bieten die beiden untereinander in etwa identischen FD-Spektren aus  $\text{CDCl}_3$ -Lösung. Beidesmal sind die Trimerensignale deutlich erkennbar und [Trimer – Methyl] tritt zu etwa 30% auf. Ferner sind neben den [N – Methyl]-Signalen wieder an N quarternierte Signale zuordenbar.

Offensichtlich stellt sich in Lösung stets nach einiger Zeit wieder das gleiche Dimer-Trimer-Gleichgewicht ein. Das zu tiefem Feld verschobene  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal des Trimeren spricht für eine Lockerung der  $\text{N} \cdots \text{Sn}$ -Wechselwirkung und gleichzeitige Aufweitung des S-Sn-S-Winkels und macht das Vorliegen einer Sechsring-Struktur wahrscheinlich. Schnelles Auskristallisieren führt zum zusätzlichen Auftreten dieses "Sechsrings" in der polykristallinen Phase. Hierfür sprechen neben dem FI-Spektrum auch Debye-Scherrer-Aufnahmen des polykristallinen  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnS}]_n$ : diese zeigen neben den Linien des Dimeren das Vorhandensein einer zweiten Phase. Auf einen Trimerenanteil in Lösung deutet auch die kryoskopische Molmassebestimmung in Benzol [3] hin: sie liegt mit 545 etwas über dem Wert für das Dimere (527).

## Experimenteller Teil

Die Synthese von  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnS}]_n$  wurde bereits beschrieben [3]. Einkristalle des Dimeren wurden aus einer Benzol/Ether-Lösung bei 5–7 °C erhalten, die Dichte wurde durch Schwebemethode in Thoulet'scher Lösung bestimmt.

### Strukturanalyse

Kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die Sammlung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem Diffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius. Rechnungen wurden im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Mainz (HB-DPS-8/70) mit MULTAN-78 [29], SHELX-76 [30] und lokalen Programmen durchgeführt, die Figuren mit Hilfe von PLUTO-78 [31] angefertigt. Listen der berechneten und gemessenen Strukturparameter sowie Tabellen der vollständigen Lage- und Temperaturparameter können angefordert werden.

Da das Molekül in guter Näherung centrosymmetrisch ist, wurde speziell geprüft, ob der Parametersatz der Tabelle 1 von  $Pca2_1$  in die centrosymmetrische Obergruppe  $Pcam$  (Nr. 57) überführbar ist oder ob der vermessene Datensatz in der Patterson-Synthese eines der zusätzlichen Symmetrieelemente dieser Raumgruppe ( $m$  senkrecht zu  $c$  und 2 parallel  $b$ ) zeigt. Beides kann verneint werden. Ferner wurde der Datensatz der Tabelle 1 invertiert und Verfeinerungszyklen gerechnet; die Ergebnisse der Verfeinerung und ferner ein Vergleich der geometrischen Daten zeigten keine Bevorzugung eines der beiden ("nahezu centrosymmetrischen") Enantiomeren.

### NMR-Spektren

Spektrometer Bruker WP-200,  $^{119}\text{Sn}$  bei 74.64 MHz, externer Standard  $\text{Me}_4\text{Sn}$ .

Tabelle 6

Kristallographische Daten von  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnS}]_2$  und Details der Strukturbestimmung

<i>Kristalldaten</i> ( $Mo-K_{\alpha 1}$ , $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$ , 22 °C)	
Summenformel, Molmasse	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_2\text{Sn}_2$ , 527.91
Kristallform, Flächenindizes (Abstand vom Ursprung), Farbe	rautenförmiges Plättchen, {110} (0.137), {1-10} (0.120), {001} (0.110 mm), farblos
Symmetrie, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pca2_1$ (Nr. 29)
Gitterkonstanten, EZ-Volumen	$a = 15.019(2)$ , $b = 8.656(1)$ , $c = 14.901(2) \text{ \AA}$ , $V = 1937(1) \text{ \AA}^3$
EZ-Inhalt Z, Dichten	$Z = 4$ , $d_{\text{rönt}} = 1.81$ , $d_{\text{exp}} = 1.78 \text{ g/cm}^3$
<i>Datensammlung</i> ( $Mo-K_{\alpha 1}$ , $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator, 22 °C, $\omega/2\theta$ -scan)	
Messbereich, Int.-Abfall	$\theta = 1.5\text{--}30^\circ$ , $\sin \theta_{\text{max}}/\lambda = 0.704 \text{ \AA}^{-1}$ , Abfall 6%, lineare Korr.
Anzahl Reflexe	unabhängig: 2908, verwendet: 2739 mit $I > 2\sigma(I)$
Abs.-Korr. mit Flächenindizes	$\mu = 25.80 \text{ cm}^{-1}$ , Transmissionsbereich 0.565–0.636
<i>Strukturlösung und -verfeinerung</i>	
Strukturlösung	Sn durch dir. Meth., S durch Four.-S., C,N durch Diff.-F.-S. berechnet in festem Abstand zu C: "reitend"
H-Atome	Nicht-H-Atome anisotrop, H-Atome festes isotropes $U = 0.08$
Wahl der therm. Parameter	182 (15), End-Parameteränderungen $< 0.01\sigma$
Param.-Zahl (Ref./Param.)	$R = 0.0266$ , $R_g = 0.0425$ , $w^{-1} = (\sigma^2(F) + 0.00648 \cdot F^2)$
End-R-Werte, Gewichts-Schema	$0.78\text{--}0.72 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ nahe den Sn-Atomen
höchste Diff.-Four.-Maxima	



### Massenspektren

Spektrometer Finnigan-MAT 8230. Felddesorption: Eintauchen des Emitterfadens in eine gesättigte Lösung der Proben in  $\text{CHCl}_3$  nach 16-std. Äquilibrierung bei Raumtemperatur, Desorptionsspannung 6–8 kV. Feldionisation: Verdampfen der Festsubstanz aus dem Tiegel bei ca.  $100^\circ\text{C}$ , Beschleunigungsspannung 3 kV, Ionisierungsspannung 6 kV.

### Dank

B.M.S. und M.D. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen. K.J. dankt dem Arbeitsbereich Öffentlichkeitsarbeit-Außenbeziehungen der Johannes Gutenberg-Universität für die Förderung eines Forschungsaufenthalts.

### Literatur

- 1 K. Jurkschat und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) C13; K. Jurkschat, J. Schilling, C. Mügge, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, M. Gielen und R. Willem, *Organometallics*, 7 (1988) 38.
- 2 K. Jurkschat, J. Kalbitz, M. Dargatz, E. Kleinpeter und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 41.
- 3 D. Schollmeyer, J. Kalbitz, H. Hartung, A. Tzschach und K. Jurkschat, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 97 (1988) 1075.
- 4 B.M. Schmidt und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 63.
- 5 J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, Harper & Row Publ. Inc., New York, 1972, S. 184.
- 6 M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 209.
- 7 R.G. Swisher und R.R. Holmes, *Organometallics*, 3 (1984) 365.
- 8 K. Jurkschat, M. Scheer, A. Tzschach, J. Meunier-Piret und M. van Meerssche, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 173.
- 9 A. Tzschach, K. Jurkschat, M. Scheer, J. Meunier-Piret und M. van Meerssche, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 165.
- 10 R. Willem, M. Gielen, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, K. Jurkschat und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 335.
- 11 D. Schollmeyer, H. Hartung und K. Jurkschat, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 12 K. Jurkschat, A. Tzschach, C. Mügge, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, G. van Binst, C. Wynants, M. Gielen und R. Willem, *Organometallics*, 7 (1988) 593.
- 13 M. Dräger, A. Tzschach und K. Jurkschat, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 14 K. Jurkschat, A. Tzschach, J. Meunier-Piret und M. van Meerssche, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 285.
- 15 K. Jurkschat, A. Tzschach und J. Meunier-Piret, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 45.
- 16 D. Schollmeyer, H. Hartung, C. Klaus und K. Jurkschat, *Main Group Met. Chem.*, im Druck.
- 17 R. Fiedler und H. Follner, *Monatsh. Chem.*, 108 (1977) 319.
- 18 A. Meriem, R. Willem, J. Meunier-Piret und M. Gielen, *Main Group Met. Chem.*, 12 (1989) 187.
- 19 V.G. Kumar Das, L. Kong Mun und C. Wei, *Organometallics*, 6 (1987) 10.
- 20 R.G. Swisher, R.O. Day und R.R. Holmes, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3692.
- 21 L.M. Engelhardt, B.S. Jolly, M.F. Lappert, C.L. Raston und A.H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 336.
- 22 J.T.B.H. Jastrzebski, P.A. van der Schaaf, J. Boersma und G. van Koten, *Organometallics*, 8 (1989) 1373.
- 23 K. Angermund, K. Jonas, C. Krüger, J.L. Latten und Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, 353 (1988) 17.
- 24 J.T.B.H. Jastrzebski, P.A. van der Schaaf, J. Boersma und G. van Koten, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 55.

- 25 H.-P. Abicht, K. Jurkschat, A. Tzschach, K. Peters, E.-M. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 326 (1987) 357.
- 26 M. Dräger und H.J. Guttmann, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) 171.
- 27 M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 477 (1981) 154; A.S. Secco und J. Trotter, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 39 (1983) 451.
- 28 B. Mattson und E. Carberry, *J. Chem. Educ.*, 50 (1973) 511.
- 29 P. Main, *MULTAN-78*, York, 1978.
- 30 G. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1976.
- 31 S. Motherwell, *PLUTO-78*, Plotting Program for Cambridge Crystallographic Data, Cambridge, 1978.