

JOM 23242

Polysulfonylamine

XXXIX *. Charakterisierung des Kations $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ im kristallinen Zustand: Bildung und Röntgenstrukturanalyse von Tetraaquadimethylzinn(IV)-bis(1,1,3,3-tetraoxo-1,3,2-benzodithiazolid)

Ilona Hippel, Peter G. Jones und Armand Blaschette

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Hagenring 30, W-3300 Braunschweig (Deutschland)

(Eingegangen den 11. September 1992)

Abstract

Crystals of the title compound $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}(\text{Z}^-)_2$, where Z^- is the anion of benzene-1,2-disulfonic imide, were fortuitously obtained by reacting Me_2SnCl_2 with AgZ (1/2) in acetonitrile and crystallizing the primary product from an acetonitrile solution that was not kept completely dry. The crystallographic data at -95°C are: monoclinic, space group $P2/c$, a 764.4(2), b 1382.0(3), c 2282.8(4) pm, β 96.96(2)°, U 2.3937 nm³, Z = 4. Two independent cations lie with their tin atoms on a twofold crystallographic axis and display *trans*-octahedral geometry (Sn–C 208.7–208.9, Sn–O 220.7–226.0 pm, C–Sn–C 178.9/180.0, (O–Sn–O)_{trans} 178.8–179.7, (O–Sn–O)_{cis} 88.9–92.1, C–Sn–O 89.5–90.9°). The bicyclic frameworks of the two independent anions are essentially planar. The ionic crystal packing is further stabilized by a three-dimensional hydrogen bond network ($\text{O} \cdots \text{O}$ 263.9–273.6 pm), in which all H atoms of the water ligands act as donors and all O atoms of the anions as acceptors.

Zusammenfassung

Kristalle der Titelverbindung $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}(\text{Z}^-)_2$ mit Z^- = Anion des Benzol-1,2-disulfonsäureimids entstanden unbeabsichtigt, als Me_2SnCl_2 mit AgZ (1/2) in Acetonitril umgesetzt und das Primärprodukt aus nicht völlig wasserfreiem Acetonitril kristallisiert wurde. Kristallographische Daten bei -95°C : monoklin, Raumgruppe $P2/c$, a 764.4(2), b 1382.0(3), c 2282.8(4) pm, β 96.96(2)°, U 2.3937 nm³, Z = 4. Zwei unabhängige Kationen liegen mit ihren Zinnatomen auf einer zweizähligen kristallographischen Achse und besitzen eine *trans*-oktaedrische Geometrie (Sn–C 208.7–208.9, Sn–O 220.7–226.0 pm, C–Sn–C 178.9/180.0, (O–Sn–O)_{trans} 178.8–179.7, (O–Sn–O)_{cis} 88.9–92.1, C–Sn–O 89.5–90.9°). Die bicyclischen Gerüste der beiden unabhängigen Anionen sind praktisch planar. Die ionische Kristallpackung wird zusätzlich durch ein dreidimensionales Netz von Wasserstoffbrücken stabilisiert ($\text{O} \cdots \text{O}$ 263.9–273.6 pm), wobei alle H-Atome der Wasser-Liganden als Donoren und alle O-Atome der Anionen als Akzeptoren wirken.

1. Einleitung

Komplexe des Typs $[\text{Me}_2\text{SnL}_4]^{2+}(\text{X}^-)_2$, in welchen L ein ungeladener einzähliger Ligand und X^- ein nichtkoordinierendes Anion ist, sind schon lange bekannt, so zum Beispiel mit $\text{X}^- = \text{Ph}_4\text{B}^-$ und L = Me_2SO , Et_2SO , Ph_3PO , Ph_3AsO , $\text{HC}(\text{O})\text{NMe}_2$ oder

$\text{MeC}(\text{O})\text{NMe}_2$ [2,3]. Allerdings konnte die zu erwartende *trans*-oktaedrische Konfiguration des hexakoordinierten Zinnatoms in $[\text{Me}_2\text{SnL}_4]^{2+}$ -Kationen erst in jüngster Zeit durch die Röntgenstrukturanalysen von $[\text{Me}_2\text{SnL}_4]^{2+}(\text{NO}_3^-)_2$ mit L = 1-Methyl-2(3H)-imidazolinthion [4] und von $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OSMe}_2)_4]^{2+}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$ [5] gesichert werden. Aus den Schwingungsspektren wässriger Lösungen von Dimethylzinnperchlorat und -nitrat wurde auf das Vorliegen eines linearen C–Sn–C-Skeletts mit vermutlich vier in äquatorialen Positionen koordinierten Wasser-

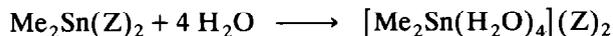
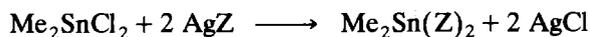
Correspondence to: Prof. Dr. A. Blaschette or Prof. Dr. P.G. Jones.

* XXXVIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

Molekülen geschlossen [6,7]. Versuche, den entsprechenden Komplex $[Me_2Sn(H_2O)_4](Ph_4B)_2$ in Substanz zu isolieren, schlugen fehl [2]. Wir erhielten jetzt durch Zufall Kristalle der Titelverbindung $[Me_2Sn(H_2O)_4](Z)_2$ und berichten über die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse (Z^- = Anion des Benzol-1,2-disulfonsäureimids; CA-Index-Name siehe Titel).

2. Ergebnisse und Diskussion

Bei einem Versuch, Dimethylzinn(IV)-bis(1,1,3,3-tetraoxo-1,3,2-benzodithiazolid) $Me_2Sn(Z)_2$ durch Metathese von Me_2SnCl_2 mit zwei Äquivalenten AgZ in Acetonitril darzustellen, wurde ein Rohprodukt erhalten, das noch $AgCl$ enthielt. Um diese Verunreinigung abzutrennen, wurde die Substanz erneut in Acetonitril aufgenommen, das suspendierte $AgCl$ abfiltriert, das Filtrat eingengt und aus zufälligen Gründen mehrere Monate im verschlossenen Kolben bei $-20^\circ C$ stehengelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle erwiesen sich bei der Röntgenstrukturanalyse als $[Me_2Sn(H_2O)_4](Z)_2$, dessen Bildung vermutlich auf einen unbeabsichtigten Restwassergehalt des Lösemittels zurückzuführen ist:



Kristalldaten: $C_{14}H_{22}N_2O_{12}S_4Sn$, M 657.3 g mol $^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2/c$, a 764.4(2), b 1382.0(3), c 2282.8(4) pm, β 96.96(2)°, U 2.3937 nm 3 , $Z = 4$, D_x 1.824 Mg m $^{-3}$, $F(000) = 1320$, $\lambda(Mo K\alpha) = 71.069$ pm, $\mu = 1.5$ mm $^{-1}$, $T = 178$ K.

Die Atomkoordinaten finden sich in der Tabelle 1, die Bindungsabstände und -winkel in den Tabellen 2 und 3. Die Struktur besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen Anionen, die allgemeine Lagen besetzen, sowie zwei kristallographisch unabhängigen Kationen, die kristallographische zweizählige Symmetrie aufweisen (Abb. 1). Beide Zinnatome liegen auf zweizähligen Achsen 0.5, y , 0.25; im Kation $[Me_2Sn(2)(H_2O)_4]^{2+}$ liegen die Kohlenstoffatome der Methylgruppen ebenfalls auf dieser Achse.

Die Kationen (Tabelle 2) besitzen eine nahezu ideale *trans*-oktaedrische Konfiguration mit einem linearen C–Sn–C-Skelett. Die *trans*-Winkel liegen im Bereich 178.8 bis 180.0°, die *cis*-Winkel im Bereich 88.9 bis 92.1°. Damit ist die schwingungsspektroskopisch begründete Strukturprognose [6] voll bestätigt. Die Sn–OH $_2$ -Bindungsabstände von 220.7 bis 226.0 pm sind relativ kurz und ähneln denen im analogen Kation $[Me_2Sn(OSMe_2)_4]^{2+}$ (219.9/221.4 pm [5]). Ihr Mittelwert 223.0 pm liegt nur 4% über der Summe der Kovalenzradien von Zinn und Sauerstoff

TABELLE 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm 2)

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Sn(1)	5000	6225.5(3)	2500	169(1)
O(1)	3978(3)	5106(2)	1844(1)	379(9)
O(2)	3973(3)	7354(2)	1865(1)	444(10)
C(1)	2595(4)	6211(2)	2848(2)	305(9)
Sn(2)	5000	1292.6(3)	2500	183(1)
O(3)	2028(3)	1299(2)	2317(1)	324(7)
O(4)	5201(4)	1288(2)	1537(1)	415(8)
C(2)	5000	-218(3)	2500	290(15)
C(3)	5000	2804(3)	2500	304(15)
S(1)	-3481(1)	3676.8(7)	908.0(3)	207(2)
S(2)	-143(1)	3671.9(7)	1408.8(3)	238(2)
O(11)	-4580(4)	2827(2)	820(1)	337(9)
O(12)	-4487(4)	4568(2)	882(1)	353(10)
O(13)	597(4)	4574(2)	1647(1)	373(10)
O(14)	834(5)	2829(2)	1619(1)	488(11)
N(1)	-2156(4)	3591(3)	1490(1)	372(10)
C(11)	-2003(4)	3713(3)	371(1)	196(8)
C(12)	-277(4)	3708(3)	630(1)	211(8)
C(13)	1109(4)	3726(3)	295(2)	288(9)
C(14)	695(4)	3750(3)	-320(2)	319(10)
C(15)	-1038(4)	3752(3)	-581(1)	309(9)
C(16)	-2430(4)	3734(3)	-237(1)	257(9)
S(3)	3424(1)	8832(1)	4024(1)	212(2)
S(4)	104(1)	8856(1)	3518(1)	270(2)
O(15)	4437(4)	7945(2)	4054(1)	396(11)
O(16)	4522(4)	9684(2)	4116(1)	320(9)
O(17)	-809(5)	9715(2)	3314(1)	597(13)
O(18)	-685(4)	7975(2)	3269(1)	478(11)
N(2)	2111(4)	8912(3)	3439(1)	393(11)
C(21)	1939(4)	8789(3)	4556(1)	197(8)
C(22)	219(4)	8805(3)	4292(1)	214(8)
C(23)	-1171(4)	8784(3)	4633(2)	316(10)
C(24)	-738(5)	8750(3)	5245(2)	376(11)
C(25)	991(5)	8738(3)	5506(2)	355(11)
C(26)	2375(4)	8754(3)	5161(1)	274(9)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

TABELLE 2. Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) der Kationen ^a

$[Me_2Sn(1)(H_2O)_4]^{2+}$		$[Me_2Sn(2)(H_2O)_4]^{2+}$	
Sn(1)–C(1)	208.9(3)	Sn(2)–C(2)	208.7(4)
Sn(1)–O(1)	222.8(3)	Sn(2)–C(3)	208.9(4)
Sn(1)–O(2)	220.7(3)	Sn(2)–O(3)	226.0(2)
		Sn(2)–O(4)	222.3(2)
C(1)–Sn(1)–C(1 <i>i</i>)	178.9(2)	C(2)–Sn(2)–C(3)	180.0
O(2)–Sn(1)–O(1 <i>i</i>)	178.8(1)	O(3)–Sn(2)–O(3 <i>i</i>)	179.6(1)
C(1)–Sn(1)–O(1)	89.8(1)	O(4)–Sn(2)–O(4 <i>i</i>)	179.7(1)
C(1)–Sn(1)–O(2)	89.8(1)	C(2)–Sn(2)–O(3)	90.2(1)
C(1)–Sn(1)–O(1 <i>i</i>)	89.5(1)	C(2)–Sn(2)–O(4)	89.8(1)
C(1)–Sn(1)–O(2 <i>i</i>)	90.9(1)	C(3)–Sn(2)–O(3)	89.8(1)
O(1)–Sn(1)–O(2)	88.9(1)	C(3)–Sn(2)–O(4)	90.2(1)
O(2)–Sn(1)–O(2 <i>i</i>)	90.1(1)	O(3)–Sn(2)–O(4)	90.3(1)
O(1)–Sn(1)–O(1 <i>i</i>)	92.1(1)	O(4)–Sn(2)–O(3 <i>i</i>)	89.7(1)

^a Symmetrieoperator: (*i*) 1 – x , y , 0.5 – z .

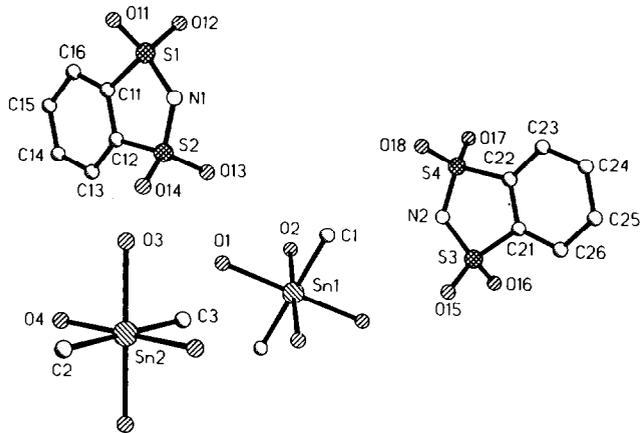


Abb. 1. Die kristallographisch unabhängigen Ionen der Titelverbindung (ohne H-Atome). Radien sind willkürlich. Beide Kationen sind durch passende Symmetrieeoperatoren vervollständigt (die tatsächliche Stöchiometrie ist 1 Kation/2 Anionen).

(214 pm [8]). Demnach sind diese Bindungen eher als starke koordinative Bindungen denn als Ion-Dipol-Wechselwirkungen anzusehen. Ihre Festigkeit ist vermutlich auf den Elektronenmangel (zweifache Ladung) des Zinnzentrums in der Me_2Sn^{2+} -Einheit zurückzuführen. In univalenten Kationen des Typs $[R_3Sn(H_2O)_2]^+$, wo die Wasser-Moleküle die apikalen Positionen einer trigonalen Bipyramide besetzen, wurden trotz der niedrigeren Koordinationszahl deutlich längere Sn-OH₂-Bindungen im Bereich 225 bis 233 pm gefunden [9,10].

Die Bindungslängen und -winkel der Anionen weisen außer den recht kurzen N-S-Bindungen (Mittelwert 157.3 pm, Bindungsordnung nach Pauling 1.9) keine Besonderheiten auf. In Tabelle 3 sind die Parameter für eines der unabhängigen Anionen zusammengestellt; die des anderen weichen nur geringfügig

TABELLE 3. Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) des Anions $C_6H_4(SO_2)_2N(1)^-$

N(1)-S(1)	157.4(3)	S(2)-C(12)	176.9(3)
N(1)-S(2)	157.5(3)	C(11)-C(12)	137.9(4)
S(1)-O(11)	144.4(3)	C(12)-C(13)	138.1(5)
S(1)-O(12)	144.9(3)	C(13)-C(14)	140.1(5)
S(2)-O(13)	144.8(3)	C(14)-C(15)	138.5(5)
S(2)-O(14)	143.5(3)	C(15)-C(16)	139.6(5)
S(1)-C(11)	176.6(3)	C(16)-C(11)	138.8(4)
S(1)-N(1)-S(2)	115.7(2)	O(14)-S(2)-C(12)	108.9(2)
N(1)-S(1)-O(11)	111.1(2)	S(1)-C(11)-C(12)	111.2(2)
N(1)-S(1)-O(12)	112.5(2)	S(1)-C(11)-C(16)	127.1(2)
N(1)-S(1)-C(11)	100.8(1)	S(2)-C(12)-C(11)	111.5(2)
O(11)-S(1)-O(12)	112.9(2)	S(2)-C(12)-C(13)	127.1(2)
O(11)-S(1)-C(11)	109.6(2)	C(11)-C(12)-C(13)	121.4(3)
O(12)-S(1)-C(11)	109.2(2)	C(12)-C(13)-C(14)	117.4(3)
N(1)-S(2)-O(13)	111.1(2)	C(13)-C(14)-C(15)	121.3(3)
N(1)-S(2)-O(14)	112.3(2)	C(14)-C(15)-C(16)	120.9(3)
N(1)-S(2)-C(12)	100.4(1)	C(15)-C(16)-C(11)	117.3(3)
O(13)-S(2)-O(14)	114.2(2)	C(16)-C(11)-C(12)	121.7(3)
O(13)-S(2)-C(12)	109.0(2)		

von diesen Werten ab. Das wichtigste Strukturmerkmal der Anionen im Zusammenhang mit der hier beschriebenen Kristallstruktur ist die Koplanarität der kondensierten Ringsysteme. Die mittlere Auslenkung der jeweils neun Ringatome aus ihrer besten Ebene beträgt 1.9 pm für das Anion $C_6H_4(SO_2)_2N(1)^-$ bzw. 1.5 pm für $C_6H_4(SO_2)_2N(2)^-$. Die Schwefelatome sind verzerrt tetraedrisch konfiguriert, so daß die Sulfonylsauerstoffatome zu beiden Seiten aus der Ebene des Bicyclus herausragen. Offensichtlich ist diese Anordnung von ausschlaggebender Bedeutung für die Stabilisierung der Kristallpackung.

In der Packung (Abb. 2) sind die Kationen und Anionen über ein dreidimensionales Netz von Wasserstoffbrücken des Typs O-H...O miteinander

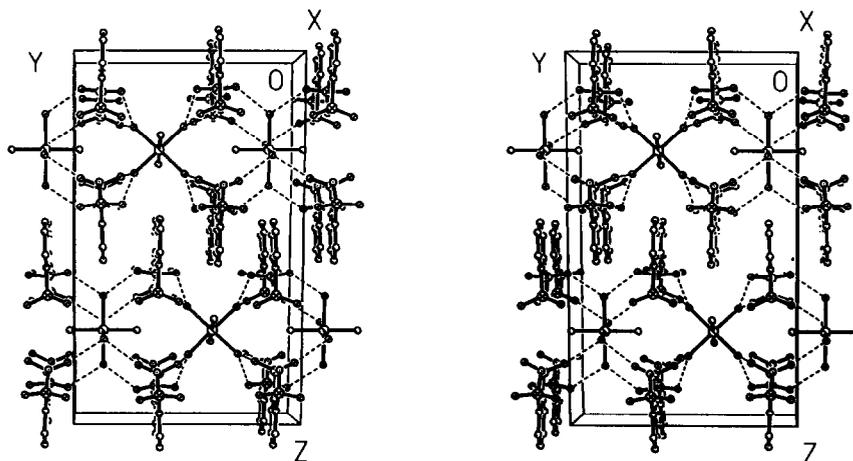


Abb. 2. Packungsdiagramm der Titelverbindung (ohne H-Atome). Die Wasserstoffbrücken sind als gebrochene Linien dargestellt.

TABELLE 4. Wasserstoffbrücken (Abstände d in pm, Winkel in °)

O-H...O'	$d(O \cdots O')$	$d(O-H)$	$d(H \cdots O')$	Winkel O-H...O'	Symmetrieeoperator für Atom O'
O(1)-H(11)...O(12)	271.5	87	186	169	$1+x, y, z$
O(1)-H(12)...O(13)	267.2	87	180	176	x, y, z
O(2)-H(21)...O(15)	267.7	86	182	171	$1-x, y, 0.5-z$
O(2)-H(22)...O(18)	263.9	86	179	168	$-x, y, 0.5-z$
O(3)-H(31)...O(14)	273.6	85	189	171	x, y, z
O(3)-H(32)...O(17)	272.2	84	188	176	$-x, -1+y, 0.5-z$
O(4)-H(41)...O(11)	270.2	86	185	170	$1+x, y, z$
O(4)-H(42)...O(16)	269.3	88	182	172	$1-x, -1+y, 0.5-z$

verknüpft. Jedes Wasserstoffatom der Wasser-Liganden bildet eine H-Brücke zu einem Sulfonylsauerstoffatom aus. Auf der anderen Seite fungiert jedes Sulfonylsauerstoffatom, entsprechend der Stöchiometrie der Verbindung, als Akzeptor in einer H-Brücken-Wechselwirkung. Hingegen beteiligen sich die Stickstoffatome nicht an H-Brücken, obwohl sie formal die Ladungszentren der Anionen sind. Die Anionen sind mit ihren Ringebenen ungefähr senkrecht zur Richtung der kristallographischen zweizähligen Achse der Kationen angeordnet und mit ihren hydrophilen $(SO_2)_2N$ -Gruppen zu den Kationen hin orientiert. Auf diese Weise resultieren optimale geometrische Bedingungen für die Maximierung des H-Brücken-Beitrags zur Gitterenergie und damit für die Stabilisierung des $[Me_2Sn(H_2O)_4]^{2+}$ -Kations durch dieses spezielle Anion. Die Bindungsparameter der kristallographisch unabhängigen H-Brücken sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die O...O-Abstände variieren im Bereich 263.9 bis 273.6 pm. Ihr Mittelwert 269.5 pm ist um 34.5 pm (11.3%) kleiner als der doppelte van der Waals-Radius des Sauerstoffs (304 pm [11]). Demnach handelt es sich um Grenzfälle zwischen "starken" und "schwachen" Wasserstoffbrücken [12].

3. Experimentelles

1,1,3,3-Tetraoxo-1,3,2-benzodithiazol und sein Silbersalz wurden nach modifizierten Verfahren [13] in Anlehnung an Literaturangaben [14] hergestellt.

3.1. Kristallstrukturanalyse

3.1.1. Datensammlung und -reduktion

Eine farblose Tafel ca. $0.6 \times 0.6 \times 0.2$ mm³ wurde mit Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens R3 mit LT-2-Tiefemperaturzusatz) gebracht. Bis $2\theta_{\max}$ 55° wurden 9574 Intensitäten gemessen, von denen 5517 unabhängig (R_{int} 0.033) und 3430 signifikant [$F > 4\sigma(F)$] waren. Eine Absorptionskorrektur wurde mit-

tels ψ -Scans mit Durchlässigkeitsfaktoren 0.61–0.99 durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 48 Reflexen im 2θ -Bereich 20–23° verfeinert.

3.1.2. Strukturlösung und -verfeinerung

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert (Programmsystem: Siemens SHELXTL PLUS). H-Atome wurden wie folgt berücksichtigt: CH₃ als idealisierte starre Gruppen, aromatisches H mit Riding-Modell, Wasser-H frei mit Abstandsrestraints (O-H = 86 ± 2 pm). Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt, wobei $F_{\text{korrt}} = F[1 + 0.002x F^2 / \sin 2\theta]^{-0.25}$; der verfeinerte Wert von x betrug 0.00024(2). Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003F^2$. Der endgültige R -Wert war 0.028 mit wR 0.035; 338 Parameter; $S = 1.3$; max. $\Delta/\sigma = 0.13$; max. $\Delta\rho = 0.6 \cdot 10^{-6}$ e pm⁻³.

Weitere Einzelheiten (H-Atom-Koordinaten, vollständige Bindungslängen und -winkel, anisotrope Auslenkungsparameter, Strukturfaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Hinterlegungsnummer CSD-56710 angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemischen Industrie) für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 A. Blaschette, E. Wieland, P. G. Jones und I. Hippel, *J. Organomet. Chem.*, 445 (1993) 55.
- 2 V. G. Kumar Das und W. Kitching, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 59.
- 3 W. Kitching, V. G. Kumar Das und C. J. Moore, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) 399.

- 4 E. García Martínez, A. Sánchez González, J. S. Casas, J. Sordo, U. Casellato und R. Graziani, *Inorg. Chim. Acta*, *191* (1992) 75.
- 5 A. Blaschette, I. Hippel, J. Krahl, E. Wieland, P. G. Jones und A. Sebald, *J. Organomet. Chem.*, *437* (1992) 279.
- 6 M. M. McGrady und R. S. Tobias, *Inorg. Chem.*, *3* (1964) 1157.
- 7 M. M. McGrady und R. S. Tobias, *J. Am. Chem. Soc.*, *87* (1965) 1909.
- 8 I. Omae, *Organotin Chemistry*, *J. Organomet. Chem. Libr.*, *21* (1989) 238.
- 9 A. G. Davies, J. P. Goddard, M. B. Hursthouse und N. P. C. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1873.
- 10 A. Blaschette, D. Schomburg und E. Wieland, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, *571* (1989) 75.
- 11 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, *68* (1964) 441.
- 12 J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.*, *9* (1980) 91.
- 13 T. Hamann, *Dissertation*, TU Braunschweig, 1992.
- 14 J. B. Hendrickson, S. Okano und R. K. Bloom, *J. Org. Chem.*, *34* (1969) 3434.