

Pseudoelementverbindungen

VI *. Organometallierung von Aryl-pseudochalkogenosulfonaten $[\text{RSO}_2\text{Y}]^-$ ($\text{Y} = \text{NCN}, \text{C}(\text{CN})_2$) — Kristall- und Molekülstruktur von $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{-NCN-SnMe}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

L. Jäger und B. Freude

Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, PSF 8, 06099 Halle / Saale (Deutschland)

A. Krug und H. Hartung

Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Mühlpforte 1, 06108 Halle / Saale (Deutschland)

(Eingegangen den 20. Oktober 1993)

Abstract

In agreement with the charge distribution in the ionic ligands, reactions of aryl-cyanamido and -dicyanomethanido-sulfonates with triorganoelementhalides R_3ECl ($\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Pb}$) lead to N-arylsulfonyl-N'-triorganoelement-carbodiimides or C-arylsulfonyl-cyan-N-triorganoelement-keteneimines. The new compounds were characterized on the basis of their ^{13}C NMR and IR spectra. In the case of $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{-NCN-SnMe}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ the crystal structure was determined.

Zusammenfassung

Reaktionen von Aryl-cyanamido- bzw. -dicyanmethanido-sulfonaten mit Triorganoelementhalogeniden R_3ECl ($\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Pb}$) führen in Übereinstimmung mit der Ladungsdichteverteilung in den anionischen Spezies zu N-Arylsulfonyl-N'-triorganometallyl-carbodiimiden bzw. C-Arylsulfonyl-C-cyan-N-triorganometallyl-ketenimininen. Die neuen Verbindungen wurden ^{13}C -NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert. Im Fall von $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{-NCN-SnMe}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde eine Einkristallstrukturuntersuchung durchgeführt.

Key words: Silicon; Tin; Lead; Carbodiimide; Crystal structure

1. Einleitung

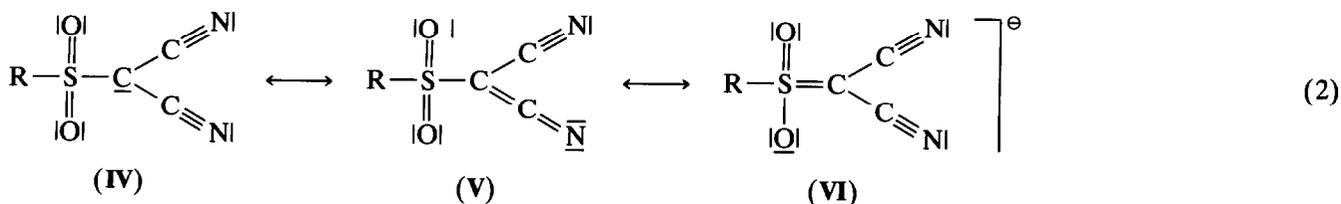
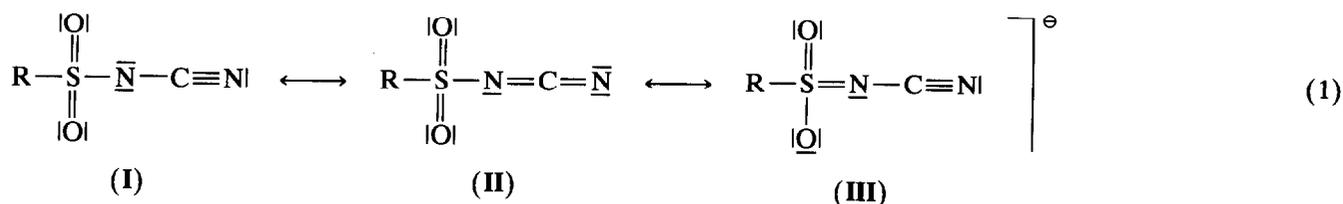
Kürzlich konnten wir eine Reihe pseudochalkogen-modifizierter Arylsulfonate $[\text{RSO}_2\text{Y}]^-$ ($\text{Y} = \text{NCN}, \text{C}(\text{CN})_2$) vorstellen [2]. Zur weiteren Charakterisierung dieser Spezies möchten wir diese allgemein als Amid- und Methanidderivate der Typen $[\text{NXX}']^-$ bzw. $[\text{CX}_2\text{X}']^-$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{X}' = \text{RSO}_2^-$ oder generell elektronegative, zur Mesomeriebetätigung befähigte Sub-

stituenten) behandeln und ihre Reaktivität im Vergleich zu den Pseudohalogeniden Dicyanamid $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ und Tricyanmethanid $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ ($\text{X} = \text{X}' = \text{CN}$) untersuchen.

Ein Charakteristikum dieser Ionen, generell aller Pseudohalogenid-Anionen, ist, daß die Ionenladung an den terminalen Atomen, hier den Cyano-Stickstoffatomen, konzentriert ist. Daher verlaufen Reaktionen mit ausgewählten Nucleophilen, z.B. Organometallhalogeniden R_nECl ($\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Tl}$) bzw. Koordination an Übergangsmetallionen bevorzugt jeweils über ein ganz bestimmtes, terminales Donoratom. Im Fall von

Correspondence to: Dr. L. Jäger.

* V. Mitteilung siehe Lit. [1].



Dicyanamid und Tricyanmethanid kommt es bei Einzähnigkeit des Liganden zur Ausbildung von Cyanocarbodiimid- bzw. Dicyanoketenimin-Strukturen [3–5].

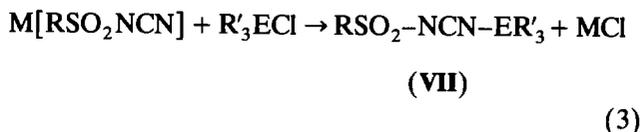
Folgt man den Anregungen von Madelung [6], Golub et al. [3] oder Haas [7], sollten die Amid- oder Methanidderivate $[\text{NXX}']^-$ bzw. $[\text{CX}_2\text{X}']^-$ auch dann mit Pseudohalogeniden vergleichbare Eigenschaften besitzen, wenn X' ein von CN verschiedener, elektronegativer und zur Mesomeriebeitteilung befähigter Substituent, z.B. eine Sulfonylgruppe RSO_2^- , ist. In charakteristischer Weise sollten sich Pseudohalogenidverbindungen der Typen R_3EX ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$), M^IX , M^IXL_n ($\text{M}^I = \text{Cu}^I, \text{Ag}^I, \text{Au}^I$), M^{II}X_2 , $\text{M}^{II}\text{X}_2\text{L}_n$ und $[\text{M}^{II}\text{X}_4]^{2-}$ synthetisieren lassen, wobei der anionische Ligand bevorzugt über ein ganz bestimmtes Donoratom am Metallzentrum koordiniert wird. Für Organometallderivate, sowie für Metallkomplexe mit dem anionischen Liganden in einzähniger Funktion, scheint das Strukturelement $\text{L}_n\text{E}-\text{N}=\text{C}=\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{NCN}, \text{C}(\text{CN})_2, \text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{N}, \text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{N}, \text{RC}(\text{O})\text{N}, \text{Cr}(\text{CO})_5$) charakteristisch zu sein [5].

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Bindungsverhältnisse in Pseudochalkogenosulfonaten lassen sich durch mesomere Grenzstrukturen entsprechend Gln. (1) und (2) beschreiben. Dabei legen ESCA-Daten [8] und auch Elektronegativitäts-Ausgleichsrechnungen [5] nahe, daß insbesondere den Strukturen (II) und (V) ein besonderes Gewicht beizumessen ist.

Zur Charakterisierung der Reaktivität von Arylcyanamid-sulfonaten $\text{M}[\text{RSO}_2\text{NCN}]$ haben wir diese zunächst mit Organometallhalogeniden R_3ECl umgesetzt. Entsprechend der Ladungsverteilung sollte der nucleophile Angriff der Ionen $[\text{RSO}_2\text{NCN}]^-$, parallel

zu Umsetzungen mit $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ [9], über den Cyano-Stickstoff unter Ausbildung von N-Arylsulfonyl-N'-organometal-lyl-carbodiimiden verlaufen.



$\text{R} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2\text{-ClC}_6\text{H}_4$;
 $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$
 $\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Pb}$
 $\text{M} = \text{Na}, \text{Ag}$

Die Umsetzungen mit Trimethylchlorstannan haben wir in Wasser durchgeführt, wobei das Reaktionsprodukt als farbloser Feststoff bzw. als Öl aus der Lösung ausfällt. Alle anderen Reaktionen finden in absolutem Acetonitril oder Benzol statt. Hier wird zunächst das entstehende Metallchlorid abfiltriert und das Produkt durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bzw. durch Fällen mit Diethylether gewonnen.

Bei den Umsetzungen von Cyanamid-sulfonaten mit Organometallhalogeniden kann zunächst mit der Bildung von drei unterschiedlichen Isomeren gerechnet werden. Generell sind Bindungen der Gruppe $\text{R}'_3\text{E}$ über Cyano- oder Amid-Stickstoff bzw. über ein Chalkogenatom denkbar. In Übereinstimmung mit der Ladungsverteilung in den ambidenten Sulfonat-Anionen sollte die Struktur (VII) am wahrscheinlichsten sein.

Die charakteristischen ^{13}C -NMR- und IR-Daten der neuen Verbindungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Sowohl die ^{13}C -NMR-Daten für das NCN-Kohlenstoffatom als auch die $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ -Banden sind durchweg im für Carbodiimide charakteristischen Bereich [10–12].

In den ^{13}C -NMR-Spektren fällt beim Übergang von

TABELLE 1. ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von substituierten Cyanamiden und Carbodiimiden der Typen $\text{Na}[\text{RNCN}]$ bzw. $\text{R}-\text{NCN}-\text{SnR}'_3$

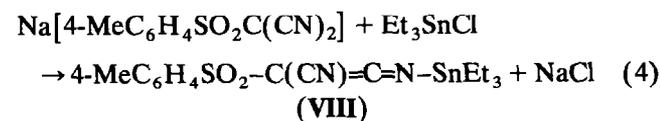
R	R'	$\text{R}-\text{NCN}-\text{SnR}'_3$	$\text{Na}[\text{RNCN}]$	Lit.
4-MeC ₆ H ₄ SO ₂	Me	122,1	120,2	
2-ClC ₆ H ₄ SO ₂	Et	122,3	119,1	
Ph ₂ P(O)	Me	127,0	121,7	[10]
Ph ₂ P(S)	Me	129,8	130,5	[10]
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ OCH ₂ C(O)	Me	126,5	122,6	[12]

Natrium-aryl-cyanamid-sulfonat zum N-Sulfonyl-N'-stannyl-carbodiimid eine nur leichte Verschiebung des Peaks für das NCN-Kohlenstoffatom nach tiefem Feld auf. Eine ganz ähnlich geringe Verschiebung ist bei analogen Übergängen von Diphenyl-cyanamido-oxo-phosphinat [10] oder Aryloxy-cyanamidocarboxylat [12] zu den korrespondierenden monostannylierten Carbodiimiden zu bemerken.

Durch Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch aus Ethyl-methyl-eton und *n*-Heptan konnten von 4-MeC₆H₄SO₂-NCN-SnMe₃·H₂O Einkristalle erhalten werden. Die aus spektroskopischen Daten abgeleitete Struktur wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Parallele Organometallierungsreaktionen wurden mit 4-Methylphenyl-dicyanmethanidosulfonat, [4-MeC₆H₄SO₂C(CN)₂]⁻, versucht. Eine Umsetzung wurde jedoch nur für Triethylstannylchlorid erreicht. Im Fall von Me₃SiCl oder Ph₃SnCl waren auch nach Variation des Lösungsmittels (THF, Aceton, Benzol) oder der Temperatur (Siedehitze) keine Reaktionen zu beobachten.

Die Umsetzung von Na[4-MeC₆H₄SO₂C(CN)₂] mit Et₃SnCl erfolgte in Wasser als Lösungsmittel. Das zunächst ölig ausfallende Produkt kristallisierte nach einigem Stehen bei Raumtemperatur analysenrein.



Entsprechend den ESCA-Untersuchungen [8] sollte gemäß Grenzstruktur (V) ein nucleophiler Angriff des Anions am Zinn über das Cyano-Stickstoffatom verlaufen.

Die spektroskopischen Daten sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt. Im IR-Spektrum der Verbindung sind im Vergleich zu dem ionischen Liganden gleichsinnig geringfügige Verschiebungen der Banden $\nu(\text{CN})$, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ nach höheren Wellenzahlen zu erkennen. Die schwachen Verschiebungen der ν_{as} -bzw. $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ -Absorptionen lassen eine Koordination über Sauerstoff unwahrscheinlich erscheinen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt im Vergleich zu dem korrespondierenden Natriumsalz eine geringe Verschiebung der Peaks sowohl für das Methanid- als auch das Cyano-Kohlenstoffatom nach tiefem Feld. Das Ausbleiben von $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{Methanid}})$ -Kopplungen wird so gedeutet, daß über den zentralen Kohlenstoff keine Koordination erfolgt. Bei Koordination über das Cyano-Stickstoffatom sollten im ^{13}C -NMR-Spektrum, starke Wechselwirkungen vorausgesetzt, drei unterschiedliche C-Atome zu beobachten sein. Kristallstrukturuntersuchungen zeigen, daß bei stärkeren Metall-Stickstoff-Wechselwirkungen, wie z.B. im [Au(PPh₃)NCC(CN)SO₂C₆H₄Me-2] [13] deutlich zwischen koordinierenden (114,6(7) pm) und nichtkoordinierenden Cyano-Gruppen (110,6(9) pm) unterschieden werden kann. Dort registriert man im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Peaks für die zwei unterschiedlichen CN-Kohlenstoffatome. Hingegen sind im [Cuen₂(NCC(CN)SO₂-C₆H₄Me-4)] [14] die Wechselwirkungen relativ schwach und daher die CN-Bindungslängen nahezu identisch (114,2(7) und 114,5(6) pm). In einem solchen Fall kann eine Unterscheidung zwischen koordinierender und nichtkoordinierender CN-Gruppe im ^{13}C -NMR-Spektrum ebenfalls erschwert sein.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt für die Stannylgruppe eine chemische Verschiebung von 62,5 ppm (CH₂Cl₂), was als Hinweis auf vierfach koordiniertes Zinn gewertet wird.

TABELLE 2. Charakteristische IR-Daten [cm⁻¹/KBr oder kapillar*] von substituierten Cyanamiden und Carbodiimiden der Typen $\text{Na}[\text{RNCN}]$ bzw. $\text{R}-\text{NCN}-\text{ER}'_3$

R/R' ₃ E		$\text{R}-\text{NCN}-\text{ER}'_3$			$\text{Na}[\text{RNCN}]$		
		$\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
2-MeC ₆ H ₄ SO ₂ i	Me ₃ Sn	2185 sst	1290 sst	1135 st	2190 st	1285 st	1130 st
2-ClC ₆ H ₄ SO ₂	Me ₃ Si*	2180 st	1290 st	1150 st	2190 sst	1290 sst	1140 st
	Et ₃ Sn	2175 sst	1300 st	1150 st			
	Ph ₃ Pb	2190 sst	1280 st	1150 st			

TABELLE 3. Charakteristische IR-Daten [$\text{cm}^{-1}/\text{KBr}$] von Dicyanomethaniden und Keteniminen der Typen $\text{Na}[\text{RC}(\text{CN})_2]$ und $\text{R}(\text{CN})=\text{C}=\text{N}-\text{SnEt}_3$

R	$\text{R}-\text{C}(\text{CN})\text{CN}-\text{SnEt}_3$			$\text{Na}[\text{RC}(\text{CN})_2]$		
	$\nu(\text{CN})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{CN})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
4-MeC ₆ H ₄ SO ₂	2213 m	1315 st	1150 st	2200 m	1310 sst	1146 m
	2195 st			2190 st	1295 m	
	2165 sst			2170 sst		
				2160 sst		

3. Molekül- und Kristallstruktur von 4-MeC₆H₄SO₂-NCN-SnMe₃ · H₂O

Tabelle 5 enthält die Atomparameter für die Nicht-H-Atome des N-4-Methylphenylsulfonyl-N'-trimethylstannyl-carbodiimid-monohydrats. Die Molekülstruktur ist mit den verwendeten Atombezeichnungen in Abb. 1 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel können Tabelle 6 entnommen werden.

Das Molekül besitzt eine angenähert rechtwinklig gebogene Struktur mit den beiden weitgehend linearen

Strukturfragmenten O1...N2 und S...C11. Die Carbodiimidgruppe ist mit einem Bindungswinkel N1-C4-N2 von 174,2(3)° nur leicht geknickt und bezüglich der beiden Atomabstände unsymmetrisch. Wie ein Vergleich mit den Standardwerten der Literatur [15,16] von C=N = 129 pm und C≡N = 115,6 pm zeigt, liegen C4-N2 mit 129,4(5) und C4-N1 mit 114,8(6) pm dicht bei den Erfahrungswerten für eine typische CN-Doppel- bzw. Dreifachbindung. Die stärkste Abweichung von der Tetraederkoordination am Schwefel zeigt der Winkel O2-S-O3 mit 115,8(2)°. Während beide S-O-Abstände genau dem Standardwert einer Doppelbindung (143 pm [15]) entsprechen, sind die beobachteten Bindungslängen N2-S = 159,5(4) und C5-S = 175,6(4) pm signifikant kürzer als für Einfachbindungen zu erwarten wäre (169 bzw. 183 pm [15]).

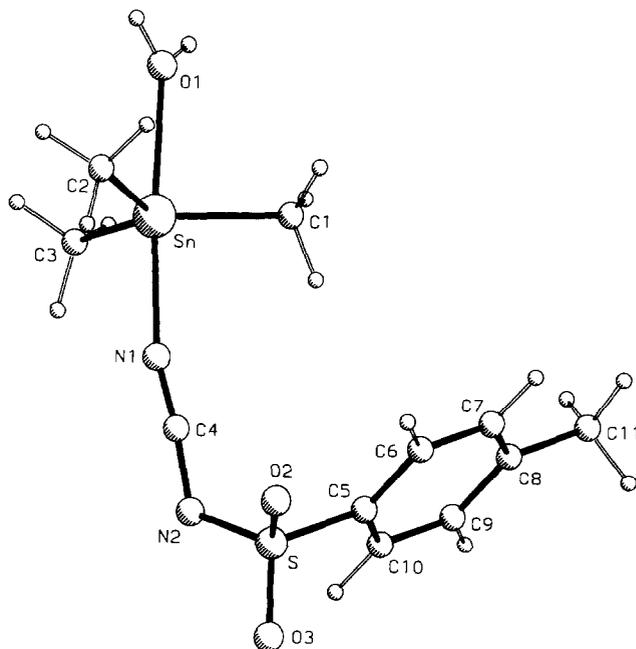
TABELLE 4. Charakteristische ¹³C-NMR-Daten [ppm] von Dicyanomethaniden und Keteniminen der Typen $\text{Na}[\text{RC}(\text{CN})_2]$ und $\text{R}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}=\text{N}-\text{SnEt}_3$

R	$\text{R}-\text{C}(\text{CN})\text{CN}-\text{SnEt}_3$		$\text{Na}[\text{RC}(\text{CN})_2]$	
	C Methanid	CN	C Methanid	CN
4-MeC ₆ H ₄ SO ₂	45,9	122,6	43,4	120,7

TABELLE 5. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$] von 4-MeC₆H₄SO₂-NCN-SnMe₃ · H₂O

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Sn	-0,05568(4)	0,64657(3)	0,65875(2)	0,045(2)
S	0,27728(14)	0,07976(11)	0,71982(8)	0,049(4)
O1	-0,1986(5)	0,8606(3)	0,7014(3)	0,074(8)
O2	0,0624(4)	0,0275(3)	0,7657(3)	0,071(8)
O3	0,4144(5)	-0,0273(3)	0,6863(3)	0,066(8)
N1	0,0749(7)	0,4323(4)	0,6300(3)	0,069(9)
N2	0,2992(5)	0,2229(4)	0,6208(3)	0,058(9)
C1	0,0358(7)	0,5994(5)	0,8046(3)	0,064(10)
C2	-0,3655(6)	0,5898(5)	0,6528(4)	0,063(9)
C3	0,1468(7)	0,7847(5)	0,5250(3)	0,066(10)
C4	0,1781(6)	0,3315(5)	0,6305(3)	0,051(10)
C5	0,3721(5)	0,1370(4)	0,8153(3)	0,044(8)
C6	0,2406(6)	0,1367(5)	0,9091(3)	0,061(9)
C7	0,3189(7)	0,1837(5)	0,9817(3)	0,07(1)
C8	0,5265(7)	0,2327(4)	0,9638(3)	0,056(9)
C9	0,6564(6)	0,2323(5)	0,8688(3)	0,059(9)
C10	0,5817(6)	0,1849(4)	0,7947(3)	0,052(9)
C11	0,6105(9)	0,2859(6)	1,0435(4)	0,08(1)

$$^a U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Abb. 1. PLUTO-Zeichnung [24] der Molekülstruktur von 4-MeC₆H₄SO₂-NCN-SnMe₃ · H₂O.

Das Zinnatom ist fast ideal trigonal-bipyramidal koordiniert (maximale Abweichung von den Idealwerten für die Winkel $5,0(2)^\circ$ für O1–Sn–C1). Dabei wird eine axiale Koordinationsstelle von einem Wassermolekül mit einem Sn–O-Abstand von 235,5(3) pm eingenommen. Ähnliche Werte wurden auch für $\text{PhSO}_2\text{-O-SnMe}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (230(1) pm [17]) und $\text{C}_5\text{H}_4\text{N-C(O)-O-SnMe}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (243(3) pm [18]) gefunden. Die Bindung Sn–N1 liegt mit einer Länge von 226,1(4) pm im mittleren Bereich der Erfahrungswerte für Trimethylstannylderivate des Typs $\text{Me}_3\text{Sn-N=C=Y}$. So wurden beispielsweise für $\text{Me}_3\text{Sn-N=C=N-P(S)Ph}_2$ oder $\text{Me}_3\text{Sn-N=C=C(CN)}_2$ Abstände von 215,8(5) [11] bzw. 236(3) pm [19] gemessen.

Im Kristall sind die einzelnen Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft. Dabei bildet das am Zinnatom koordinierte Wassermolekül zwei H-Brücken zu jeweils einem O-Atom von Sulfonylgruppen zweier benachbarter Moleküle aus. Auf diese Weise entstehen Molekülschichten parallel (001) (Abb. 2): Die geometrischen Parameter der beiden H-Brücken sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Nach dem ΔHA -Kriterium von Jaskólski [20] sind beide H-Brücken als mittelstark einzuschätzen. Die Molekülschichten ihrerseits sind kammartig ineinander verzahnt (Abb. 3), jedoch gibt es zwischen ihnen keine anderen Wechselwirkungen als solche vom van der Waals-Typ.

4. Experimenteller Teil

Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel waren Handelsprodukte; sie wurden nach Standardmethoden

TABELLE 6. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{-NCN-SnMe}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Sn–O1	235,5(3)	O1–Sn–N1	175,9(1)
Sn–N1	226,1(4)	O1–Sn–C1	85,0(2)
Sn–Cl	212,1(5)	O1–Sn–C2	85,6(1)
Sn–C2	211,5(4)	O1–Sn–C3	89,8(2)
Sn–C3	210,6(5)	N1–Sn–C1	91,7(2)
		N1–Sn–C2	94,0(2)
S–O2	143,6(3)	N1–Sn–C3	93,9(2)
S–O3	143,5(3)	C1–Sn–C2	120,3(2)
S–N2	159,5(4)	C1–Sn–C3	118,6(2)
S–C5	175,6(4)	C2–Sn–C3	120,2(2)
N1–C4	114,8(6)	O2–S–O3	115,8(2)
N2–C4	129,4(5)	O2–S–N2	112,6(2)
		O2–S–C5	106,3(2)
		O3–S–N2	106,3(2)
		O3–S–C5	108,8(2)
		N2–S–C5	106,6(2)
		Sn–N1–C4	161,6(3)
		S–N2–C4	117,4(3)
		N1–C4–N2	174,2(3)

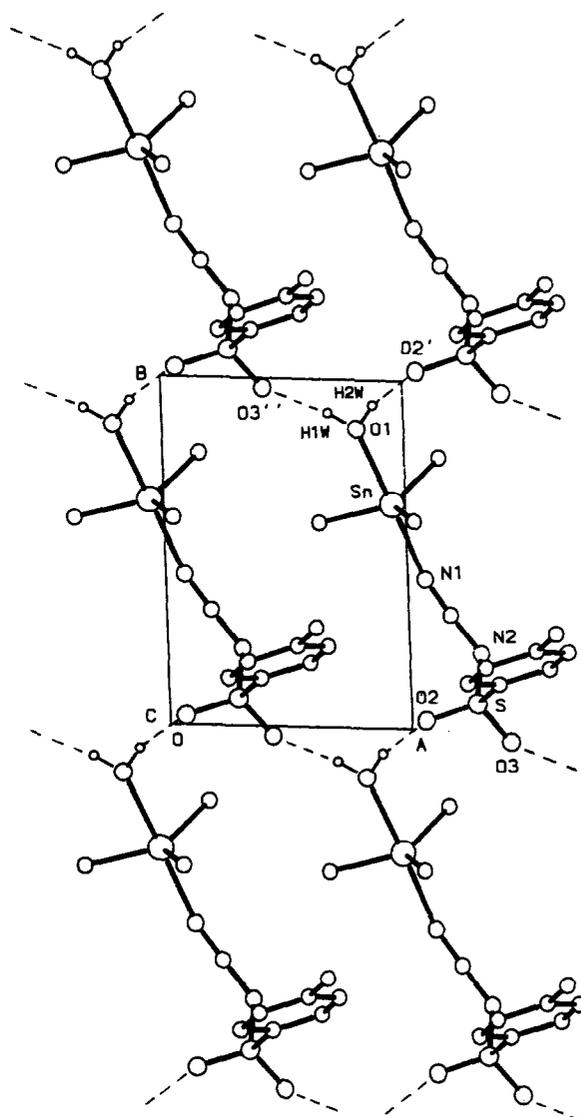


Abb. 2. Darstellung einer Molekülschicht in einer Projektion entlang (001). Der Übersichtlichkeit halber ist nur der Bereich der Elementarzelle mit $0,5 \leq z \leq 1$ gezeigt. Die Wasserstoffbrücken sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

gereinigt bzw. getrocknet. Die Aryl-cyanamido- und -dicyanmethanidosulfonate wurden wie beschrieben dargestellt [2]. Die NMR-Spektren sind auf einem WP

TABELLE 7. Geometrische Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{-NCN-SnMe}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Abstände in pm, Winkel in °)

O–H···O*	O···O	O···H	O–H	O–H···O
O1–H2W···O2 ^a	274,0(5)	183	93	165
O1–H1W···O3 ^b	274,5(4)	188	88	172

* Die mit, ^a bzw. ^b indizierten O-Atome werden über die Symmetriebeziehungen $x, 1+y, z$ bzw. $x-1, 1+y, z$ generiert.

200 bzw. AC 80 (Bruker) und die IR-Spektren mittels der Geräte Specord IR 71 und 75 (Carl Zeiss Jena) aufgenommen worden.

4.1. *N*-Arylsulfonyl-*N'*-trimethylstannyl-carbodiimide

Zu einer Lösung von 10 mmol Aryl-cyanamid-sulfonat in 25 ml Wasser wird bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren eine Lösung von 1,98 g (10 mmol) Trimethylchlorstannan in 10 ml des gleichen Solvens getropft. Aus der anfangs trüben Lösung fällt $\text{RSO}_2\text{-NCN-SnMe}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als farbloser Niederschlag bzw. als Öl aus. Nach beendeter Zugabe des Chlorstannans wird eine halbe Stunde nachgerührt, der Feststoff abfiltriert und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Von anfallenden Ölen wird das Lösungsmittel abdekantiert. Das Produkt wird in wenig Aceton aufgenommen und mit *n*-Heptan gefällt.

4-MeC₆H₄SO₂-NCN-SnMe₃ · H₂O: Ausbeute: 2,6 g (69% d.Th.); Fp 81°C. IR (KBr): $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ 2180 (sst), $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1280 (st), $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1130 (st) cm⁻¹.

¹H-NMR (Aceton-D₆): CH₃-Sn 0,55 (s); ²*J*(¹H-¹¹⁹Sn) = 70,0 Hz; ²*J*(¹H-¹¹⁷Sn) = 66,9 Hz; CH₃ 2,41 (s); Aromaten 7,35 (d); ³*J*(¹H-¹H) = 8,3 Hz; 7,74 (d) ppm; ³*J*(¹H-¹H) = 8,3 Hz.

¹³C-NMR (Aceton-D₆): S-C₁ 143,4; S-C_{2,6} 126,9; S-C_{3,5} 130,2; S-C₄ 141,9; CH₃ 21,6; NCN 122,1; C-Sn 0,2 ppm; ¹*J*(¹³C-¹¹⁹Sn) = 515,9 Hz; ¹*J*(¹³C-¹¹⁷Sn) = 493,2 Hz.

C₁₁H₁₈N₂O₃SSn: M ber. 377,03; C, 35,04 (gef. 35,97); H, 4,81; (4,91); N, 7,43; (7,45); S, 8,50; (8,49)%.

Zur Darstellung von Einkristallen wurden 0,25 g Substanz in 7,5 ml Ethyl-methyl-ke-ton gelöst und 15 ml *n*-Heptan zugesetzt. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels kam es zur Kristallisation. Die Kristalle

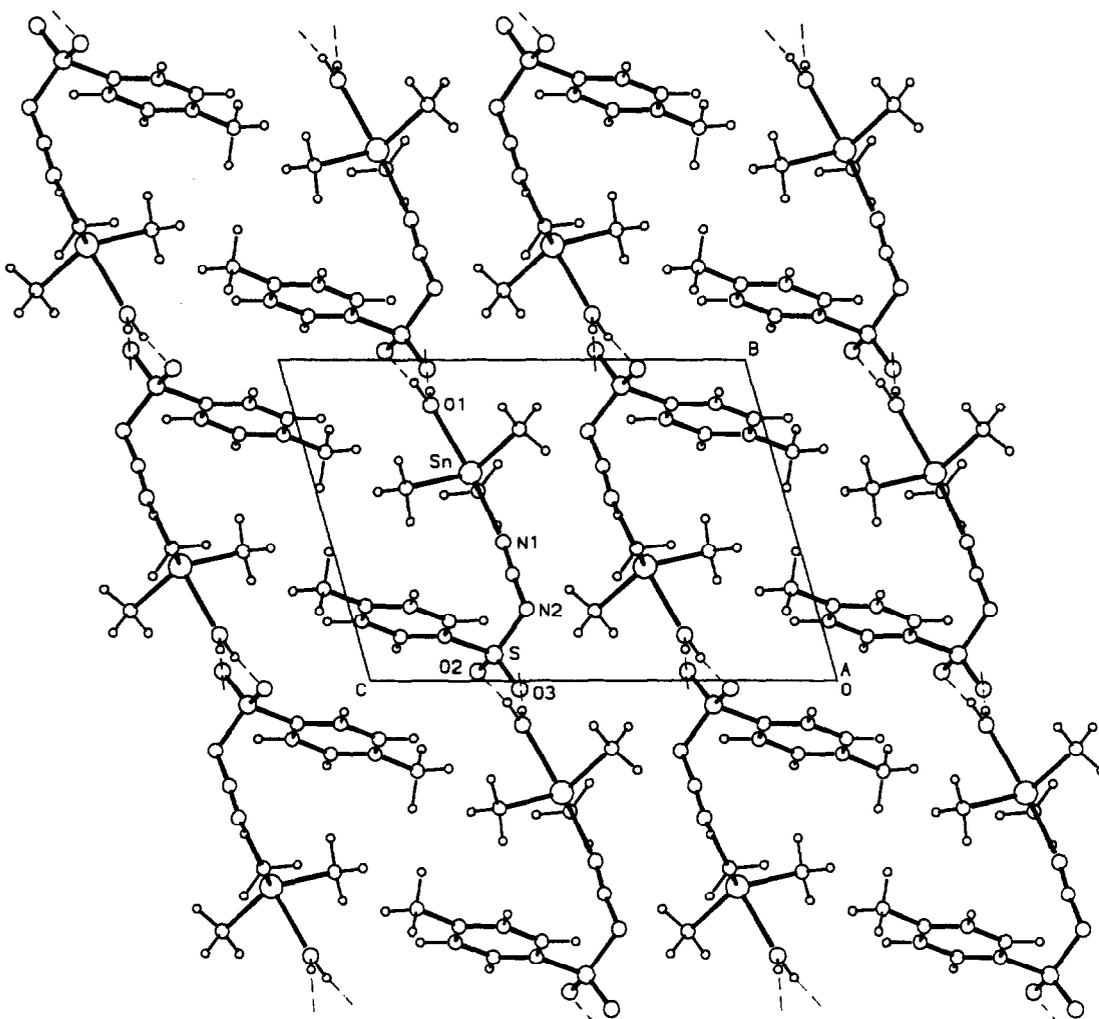


Abb. 3. Packung der Moleküle im Kristallverband in einer Projektion in [100]-Richtung.

wurden abfiltriert, mit dem reinen, gekühlten Lösungsmittelgemisch kurz gewaschen und an der Luft getrocknet.

2-MeC₆H₄SO₂-NCN-SnMe₃ · H₂O: Ausbeute: 3,2 g (85% d.Th.); farbloses Öl.

IR (KBr): $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ 2185 (sst); $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1290 (st); $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1135 (st) cm⁻¹.

C₁₁H₁₈N₂O₃SSn: M ber. 377,03; C, 35,04; (gef. 34,95); H, 4,81; (4,92); N, 7,43; (7,37); S, 8,50; (8,42)%.

4-ClC₆H₄SO₂-NCN-SnMe₃ · H₂O: Ausbeute: 2,8 g (70% d.Th.); farbloses Öl.

IR (KBr): $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ 2165 (sst), $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1290 (st); $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1140 (st) cm⁻¹.

C₁₀ClH₁₅N₂O₃SSn: M ber. 397,44; C, 30,22; (gef. 30,11); H, 3,80; (3,87); N, 7,05; (6,97); S, 8,07; (7,97)%.

4.2. N-2-Chlorphenylsulfonyl-N'-trimethylsilyl-carbodiimid

Zu einer Suspension von 3,24 g (10 mmol) Silber-2-chlorphenyl-cyanamid-sulfonat in 25 ml Acetonitril werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur 1,09 g (10 mmol) Trimethylchlorsilan,

TABELLE 8. Kristalldaten und experimentell Details zur Röntgenkristallstrukturanalyse von 4-MeC₆H₄SO₂-NCN-SnMe₃ · H₂O

Summenformel	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₃ SSn
M (g mol ⁻¹)	377,0
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1
Gitterparameter:	
a (pm)	651,3(1)
b (pm)	931,3(2)
c (pm)	1360,5(3)
α (°)	74,00(1)
β (°)	77,78(1)
γ (°)	89,41(1)
V (pm ³)	774,3(3) · 10 ⁶
Z	2
F(000)	376
d _{rönt.} (g cm ⁻³)	1,617
μ (MoKα) (cm ⁻¹)	17,9
Kristallabmessungen (mm)	0,46 × 0,30 × 0,32
Meßgerät	STAD14-Vierkreisdiffraktometer der Fa. Stoe & Cie, MoKα-Strahlung λ = 71,073 pm); Graphitmonochromator
Meßtemperatur (K)	293
Meßbereich (°)	3 ≤ 2θ ≤ 45
gemessener Bereich des reziproken Raumes	-6 ≤ h ≤ 7 -9 ≤ k ≤ 10 0 ≤ l ≤ 14
Scan-Methode	ω/θ-Scan
symmetrieunabhängige Reflexe	1988
Beobachtete Reflexe (F _o > 4,0σ(F _o))	1908
Strukturlösung	Patterson-Methode
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Vollmatrix, auf F) -anisotrope Verfeinerung der Nicht-H-Atome -Lokalisierung der H-Atome des am Zinn koordinativ gebundenen Wassermoleküls in Dif.map, Wasser-H-Atomlagen während der Verfeinerung festgehalten -geometrische Festlegung aller übrigen H-Atomlagen, Anwendung des Reitermodells
Reflexanzahl/Parameter	11,6
Absorptionskorrektur (min./max. Durchlässigkeitsfaktoren)	Ψ-Scan-Methode (0,560/0,625)
empirische Extinktionskorr.	χ = 0,0044(4)
F _{c,korr} = F _c (1 - 10 ⁻⁴ χF _c ² /sin θ)	
R/wR/S	0,021/0,031/4,82
min./max. Δρ (e pm ⁻³ · 10 ⁻⁶) in absch. Differenz-Fouriersynthese	-0,32/0,30
verwendete Computerprogramme	SHELXS-86 [21], SHELX-76 [22], EDIT [23], PLUTO [24]

gelöst in 5 ml des gleichen Solvens, getropft. Nach beendeter Zugabe wird eine Stunde nachgerührt und das entstandene Silberchlorid abfiltriert. Das Lösungsmittel entfernt man im Vakuum bei Raumtemperatur. 2-ClC₆H₄SO₂-NCN-SiMe₃ verbleibt als leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit.

2-ClC₆H₄SO₂-NCN-SiMe₃: Ausbeute: 2,5 g (97% d.Th.), gelbliche, ölige Flüssigkeit.

IR (KBr): $\nu_{as}(\text{NCN})$ 2180 (st), $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ 1290 (st), $\nu_s(\text{SO}_2)$ 1150 (st) cm⁻¹.

¹H-NMR (Aceton-D₆): CH₃ 0,35 (s), Aromat 7,84 (m) ppm.

C₁₀ClH₁₃N₂O₂SSi: M ber. 288,82; C, 41,58; (gef. 41,36); H, 4,54; (4,49); N, 9,70; (10,04)%.

4.3. N-2-Chlorphenylsulfonyl-N'-triethylstannyl-carbodiimid

Zu einer Lösung von 2,39 g (10 mmol) Natrium-2-chlorphenyl-cyanamidulosulfonat in 25 ml Acetonitril wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 2,41 g (10 mmol) Triethylchlorstannan in 5 ml des gleichen Solvens getropft. Nach beendeter Zugabe wird kurz nachgerührt und dann das entstandene Natriumchlorid abfiltriert. Die Lösung wird im Vakuum bei Raumtemperatur auf ein Volumen von ca. 10 ml eingeeengt. Bis zur ausbleibenden Fällung fügt man Diethylether zu. Das ausfallende, nahezu farblose Öl kristallisiert nach längerem Stehen bei Raumtemperatur. 2-ClC₆H₄SO₂-NCN-SnEt₃ kann dann als farblosere Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden.

2-ClC₆H₄SO₂-NCN-SnEt₃: Ausbeute: 3,5 g (83% d.Th.); Fp 121°C. IR (KBr): $\nu_{as}(\text{NCN})$ 2175 (sst), $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ 1300 (st), $\nu_s(\text{SO}_2)$ 1150 (st) cm⁻¹.

¹³C-NMR (Aceton-D₆): S-C₁, 142,1; C₂-Cl 132,5; S-C₃ 130,7; S-C₄ 133,8; S-C₅ 127,8; S-C₆ 127,4; Sn-C₁ 10,5; ¹J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 446,5 Hz; ¹J(¹³C-¹¹⁷Sn) = 426,4 Hz; Sn-C₂ 10,5; NCN 122,3 ppm.

¹¹⁹Sn-NMR (CH₂Cl₂/D₂O kap.): 62,5 ppm.

C₁₃ClH₁₉N₂O₂SSn: M ber. 421,51; C, 37,04; (gef. 37,27); H, 4,54; (4,54); Cl, 8,41; (8,50); N, 6,65; (6,73); S, 7,61; (7,63)%.

4.4. N-2-Chlorphenylsulfonyl-N'-triphenylplumbyl-carbodiimid

3,24 g (10 mmol) Silber-2-chlorphenyl-cyanamidulosulfonat und 4,74 g (10 mmol) Triphenylchlorplumban werden in 100 ml Toluol suspendiert und zwei Tage unter Lichtausschluß am Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Lösung filtriert.

2-ClC₆H₄SO₂-NCN-PbPh₃ bleibt nach Entfernen des Solvens im Vakuum bei leicht erhöhter Temperatur als farblosere, kristalliner Feststoff zurück.

2-ClC₆H₄SO₂-NCN-PbPh₃: Ausbeute: 1,7 g (26%

d.Th.), Fp 212°C. IR (KBr): $\nu_{as}(\text{NCN})$ 2190 (sst), $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ 1280 (st), $\nu_s(\text{SO}_2)$ 1150 (st) cm⁻¹.

C₂₅ClH₁₉N₂O₂PbS: M ber. 654,15; C, 45,90; (gef. 45,78), H, 2,93; (2,73); N, 4,28; (4,39)%.

4.5. C-Cyano-C-(4-methylphenylsulfonyl)-N-triethylstannyl-ketenimin

Zu einer Lösung von 2,42 g (10 mmol) Natrium-4-methylphenyl-dicyanmethanidosulfonat in ca. 15 ml Wasser werden 2,41 g (10 mmol) Triethylchlorstannan getropft. Aus der zunächst trüben Lösung fällt bald ein gelbes Öl aus, daß nach einigem Stehen zur Kristallisation kommt. 4-MeC₆H₄SO₂-C(CN)CN-SnEt₃ ist als farblosere Feststoff abzufiltrieren und bei Raumtemperatur im Vakuum zu trocknen.

4-MeC₆H₄SO₂-C(CN)CN-SnEt₃: Ausbeute: 3,9 g (92% d.Th.), Fp 120°C.

IR (KBr): $\nu(\text{CN})$ 2213 (m), 2195 (st), 2165 (sst), $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ 1315 (st), $\nu_s(\text{SO}_2)$ 1150 (st) cm⁻¹.

¹³C-NMR (Aceton-D₆): S-C₁ 144,1; S-C_{2,6} 125,3; S-C_{3,5} 130,1; S-C₄ 140,5; CH₃ 21,1; Sn-C₁ 11,6; ¹J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 463,5 Hz; ¹J(¹³C-¹¹⁷Sn) = 445,6 Hz; Sn-C₂ 10,4; C_{Methanid} 45,9; CN 122,6 ppm.

¹¹⁹Sn-NMR (CH₂Cl₂/D₂O kap.): 15,0 ppm.

C₁₆H₂₂N₂O₂SSn: M ber. 425,11; C, 45,21; (gef. 44,70); H, 5,22; (5,24); N, 6,59; (6,39); S, 7,54; (7,57)%.

4.6. Röntgenkristallstrukturanalyse von 4-MeC₆H₄SO₂-NCN-SnMe₃ · H₂O

Die Kristalldaten von 4-MeC₆H₄SO₂-NCN-SnMe₃ · H₂O und wichtige Parameter der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zur Röntgenkristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57698, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für die großzügige Förderung.

Literatur

- 1 H.-D. Schädler, L. Jäger und I. Senf, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 1115.
- 2 L. Jäger, B. Freude, R. Skirl, K. Schubert und H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 711.
- 3 A.M. Golub, H. Köhler und V.V. Skopenko, *Chemistry of Pseudohalides*, Elsevier, Amsterdam, 1986.

- 4 H.-D. Schädler und H. Köhler, *Z. Chem.*, 30 (1990) 67.
- 5 L. Jäger und H. Köhler, *Sulfur Reports*, 12 (1992) 159.
- 6 W. Madelung, *Liebigs Ann. Chem.*, 427 (1922) 35.
- 7 A. Haas, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 28 (1984) 167.
- 8 L. Jäger, V.I. Nefedov, K.-H. Richter, B. Freude und H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 605 (1991) 125.
- 9 Y.M. Chow, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1938.
- 10 L. Jäger, H. Köhler, A.I. Brusilovec und V.V. Skopenko, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 564 (1988) 85.
- 11 L. Jäger, K. Polborn und W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 618 (1992) 158.
- 12 L. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 600 (1991) 181.
- 13 E. Fritsch, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, H. Köhler und L. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 617 (1992) 110.
- 14 L. Jäger und K. Sünkel, Publikation in Vorbereitung.
- 15 P. Rademacher, *Strukturen Organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, 1987.
- 16 L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1976.
- 17 P.G. Harrison, R.C. Phillips und J.A. Richards, *J. Organomet. Chem.*, 114 (1976) 47.
- 18 P.G. Harrison und R.C. Phillips, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 37.
- 19 Y.M. Chow, *Dissertation*, Univ. Minnesota, 1970, zit. in J.A. Zubieta und J.J. Zuckermann, *Progr. Inorg. Chem.*, 24 (1978) 251.
- 20 M. Jaskólski, *Proceed. 4th Symp. Org. Cryst. Chem.*, Poznań-Kiekrz, 1982.
- 21 G.M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for the solution of crystal structures*, Universität Göttingen, BRD, 1986.
- 22 G.M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for crystal structure determination*, Universität Cambridge, England, 1976.
- 23 M. Jaskólski, EDIT, *Procedure to edit atomic information from atom data files*, Universität Poznań, Polen, 1982.
- 24 W.D.S. Motherwell und W. Clegg, PLUTO, *Program for plotting molecular and crystal structures*, Universität Cambridge, 1978.