

Die Kristallstrukturen von MesSn(Cl)Me₂ und Mes₂SnCl₂

The Crystal Structures of MesSn(Cl)Me₂ and Mes₂SnCl₂

Thomas Kräuter, Bernhard Neumüller*

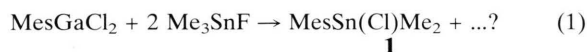
Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg,
Germany

Z. Naturforsch. **53b**, 503–505 (1998);
eingegangen am 11. Dezember 1997

Mesityltin Compounds, Chloro Compounds,
Crystal Structure

Single crystals of MesSn(Cl)Me₂ (**1**) and Mes₂SnCl₂ (**2**) were obtained by the reactions of MesGaCl₂ with Me₃SnF and Mes₃SnF, respectively. **1** and **2** are monomeric molecules in the solid state. **1**: space group P2₁/n, Z = 4, lattice dimensions at -70 °C: a = 1202,3(1), b = 739,1(1), c = 1441,3(1) pm, β = 102,71(1)°, R₁ = 0,0469; **2**: space group Pbcn, Z = 4, lattice dimensions at -50 °C: a = 1107,0(2), b = 949,9(1), c = 1729,8(2) pm, R₁ = 0,049.

Zur Darstellung von Organofluor-Verbindungen der Elemente der 13. Gruppe können typische Fluoridierungsreagenzien wie BF₃·OEt₂ oder Me₃SnF zum Austausch eines organischen Restes gegen F⁻ eingesetzt werden [1]. In letzter Zeit wurde Me₃SnF auch erfolgreich für den Cl-F-Austausch zur Bildung von Organübergangsmetall-Fluoriden angewendet [2]. Wir beabsichtigten Me₃SnF zur Synthese von MesGaF₂ aus MesGaCl₂ (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) einzusetzen. Eine Reaktion konnte auch beobachtet werden, wobei aber ein farbloser, in gängigen organischen Solventien schwerlöslicher Festkörper und das gut lösliche MesSn(Cl)Me₂ (**1**) anfielen, d.h. die Fluorid-Ionen wurden auf das Gallium-Zentrum unter gleichzeitiger Ligandenumverteilung übertragen (Gl. (1)).



Eine Verwendung von Mes₃SnF [3] als Fluorid-überträger führte ebenfalls zu einer Ligandenumverteilung, wobei nur Mes₂SnCl₂ (**2**) identifi-

ziert werden konnte [4]. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren für **1** und **2** zeigen die charakteristischen Signalsätze von Sn-gebundenen Mes- und Me-Gruppen. Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum von **1** wurde ein Signal bei -29,3 ppm beobachtet. In den IR-Spektren können die Sn-Cl-Valenzschwingungen bei 309 (**1**), 329 und 307 cm⁻¹ (**2**) identifiziert werden.

Abb. 1 zeigt für **1** ein verzerrt tetraedrisch koordiniertes Sn-Atom mit Sn-C-Bindungslängen, die sich im Rahmen der Standardabweichungen nur wenig unterscheiden (vgl. Tab. II). Der Durch-

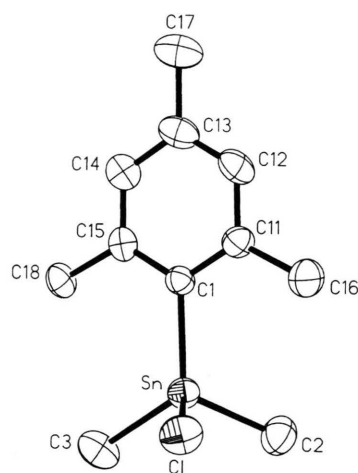


Abb. 1. Ansicht eines Moleküls von **1** (Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit; ohne H-Atome).

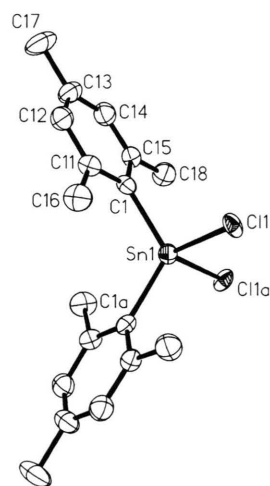


Abb. 2. Ansicht eines Moleküls von **2**.

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. B. Neumüller.

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen [14] von **1** und **2**.

Formel	C ₁₁ H ₁₇ ClSn	C ₁₈ H ₂₂ Cl ₂ Sn
Formelmasse (g/mol)	303,40	427,99
Meßgerät	CAD4 (Enraf-Nonius)	P4 (Siemens)
Kristallabmessungen	0,15x0,25x0,1	0,35x0,51x0,15
<i>a</i>	1202,3(1)	1107,0(2)
<i>b</i>	739,1(1)	949,9(1)
<i>c</i>	1441,3(1)	1729,8(2)
β	102,71(1)°	
Zellvolumen (pm ³ ·10 ⁶)	1249,4(2)	1819,0(4)
Raumgruppe	monoklin P2 ₁ /n (Nr. 14 [15])	orthorhombisch Pbcn (Nr. 60)
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> _{rönt} (g/cm ³)	1,613	1,562
Meßtemperatur (K)	203	223
Strahlung	CuK α	MoK α
Empirische Absorptionskorrektur; μ (cm ⁻¹)	178,8	16,9
Meßbereich (°)	6 < 2 θ < 110	4 < 2 θ < 50
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 0 0 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-1 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 3 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 1
Gemessene Reflexe	1795	2937
Unabhängige Reflexe	1591	1605
Meßwerte mit <i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)	1509	1082
Parameter	119	97
Scanmodus	ω -2 θ	ω
Scanbreite (°)	0,96+0,17tg θ	1,2
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-Plus)	
Verfeinerung	gegen <i>F</i> ² (SHELXL-93)	
	Alle Lagen der H-Atome wurden für eine ideale Geometrie berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.	
Verwendete Programme	SHELXTL-Plus [16], SHELXL-93 [17], PLATON-94 [18], ORTEP [19]	
<i>R</i> ₁	0,047	0,049
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,1101 ^a	0,1667 ^b
maximale Restelektronendichte (e/pm ³ ·10 ⁶)	0,52	1,57

^a $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0387 \cdot P)^2 + 7,46 \cdot P]$ und $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$; ^b $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1091 \cdot P)^2]$.

schnittswert von 213 pm kommt dem Wert von 211,7(7) pm in **2**, das C₂-Lagesymmetrie besitzt (Abb. 2), sehr nahe. Typische Werte in diesem Bereich wurden z.B. auch in den Monomeren Cy₃SnCl (Mittelwert 210 pm) [5] und Ph₂SnCl₂ (Mittelwert 211 pm) [6] gemessen. Für eine deutliche Änderung der Bindungslängen sorgt in Mes*Sn(Cl)Bu₂ (Mes* = 2,4,6-(^tBu)₃C₆H₂) der sterisch sehr anspruchsvolle Ligand Mes* (Mittelwert 220 pm) [7]. Die Sn-Cl-Abstandswerte von 240,8(3) (**1**) und 241,4(2) pm (**2**) sind für terminale Sn-Cl-Funktionen und Koordinationszahl vier der Zinnatome im Bereich der Erwartung. So werden in Cy₃SnCl 240,7(5) pm und selbst in Mes*Sn(Cl)Bu₂ 242,5(2) pm gefunden. Eine Ausnahme stellt das Ph₂SnCl₂ dar, bei dem nur 233,6(2) und 235,3(2) pm beobachtet werden. Eine gänzlich andere Situation und deutliche andere Sn-Cl-Bindungslängen werden in den Koordina-

tionspolymeren Me₂SnCl₂ [8], Et₂SnCl₂ [9] und Cy₂SnCl₂ (polymere Modifikation) angetroffen [10], die mit **1** und **2** nur schwer verglichen werden können.

Experimenteller Teil

Für die ¹H-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Messungen stand ein Gerät Bruker AC-300 (¹H: 300,134 MHz, ¹³C: 75,469 MHz, ¹¹⁹Sn: 149,213 MHz) zur Verfügung. Standard sind jeweils TMS (¹H, ¹³C) bzw. Me₄Sn (¹¹⁹Sn) mit $\delta = 0,0$ ppm. Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker IFS-88-Spektrometer (CsI- und Polyethylenscheiben) angefertigt, die EI-Massenspektren wurden mit einem Gerät Varian CH7a aufgenommen. Alle Arbeiten wurden unter Reinstargon durchgeführt. Die Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel erfolgte nach gängigen Methoden [11]. MesGaCl₂ [12], Me₃SnF

Tab. II. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [°] in **1** und **2**.

1			
Sn-Cl	240,8(3)	Cl-Sn-Cl	102,9(2)
Sn-C1	213,3(8)	Cl-Sn-C2	101,6(2)
Sn-C2	213,5(9)	Cl-Sn-C3	100,6(2)
Sn-C3	211,9(9)	C1-Sn-C2	115,5(3)
		C1-Sn-C3	121,1(3)
		C2-Sn-C3	111,3(3)
2			
Sn1-Cl1	241,4(2)	Cl1-Sn1-Cl1	102,4(2)
Sn1-Cl1	211,7(7)	Cl1-Sn1-Cl1a	100,29(7)
		Cl1-Sn1-Cl1a	115,4(2)
		C1-Sn1-Cl1a	119,7(3)
		Sn1-Cl1-Cl1	116,5(5)
		Sn1-Cl1-Cl15	126,0(5)

[13] und Mes_3SnF [3] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Darstellung von 1: Eine Mischung von 1,7 g (6,5 mmol) MesGaCl_2 mit 2,38 g (11,3 mmol) Me_3SnCl in 50 ml Toluol wird 24 h bei 20 °C gerührt und dann 2 h unter Rückfluß erhitzt. Im Verlauf der Reaktion fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Beim Einengen des Fil-

trats gewinnt man **1** als farblose Platten. Ausbeute 0,97 g (49% d. Th., bezogen auf MesGaCl_2). – Schmp. 157 °C (geschl. Rohr). – ^1H -NMR (CD_3CN): 0,92 ppm (s, 6 H, $^2J(\text{SnH}) = 63,2$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$); 2,26 ppm (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-C}^4$); 2,48 ppm (s, 6 H, $^4J(\text{SnH}) = 7,4$ Hz, $\text{CH}_3\text{-C}^{2/6}$); 6,91 ppm (s, 2 H, $^4J(\text{SnH}) = 23,2$ Hz, $\text{C}^3\text{-H}$). – ^{13}C -NMR (CD_3CN): 4,0 ppm (d, $^1J(\text{SnC}) = 294$ Hz, SnCH_3); 21,0 ppm (s, $\text{CH}_3\text{-C}^4$); 25,1 ppm (s, $\text{CH}_3\text{-C}^{2/6}$); 129,0 ppm (s, $\text{C}^{3/5}$); 139,5 ppm (s, C^1); 140,7 ppm (s, C^4); 145,1 ppm (s, $\text{C}^{2/6}$). – EI-MS (70 eV), m/z (%): 303 (26) (M^+), 288 (100) (M-Me^+), 273 (10) (M-2Me^+), 268 (12) (M-Cl^+), 238 (11) (M-2Me-Cl^+), 154 (16) ($^{119}\text{SnCl}^+$), 119 (38) ($^{119}\text{Sn}^+/\text{(Mes)}^+$), 77 (9) (C_6H_5^+). – IR (Nujol): 2728 w, 1594 m, 1548 m, 1404 m, 1291 m, 1263 w, 1242 w, 1193 w, 1169 w, 1036 s, 863 vs, 798 vs, 769 vs, 751 s, 707 m, 579 m, 559 w, 539 vs, 521 s, 496 w, 478 w, 385 w, 309 m (νSnCl), 204 m, 167 w, 112 vw.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ClSn}$ (303,40)

Ber. C 43,55 H 5,65 Cl 11,69 Sn 39,12%,
Gef. C 43,54 H 5,66 Cl 11,47 Sn 39,03%.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung.

- [1] B. Neumüller, *Coord. Chem. Rev.* **158**, 69 (1997) und dort zit. Lit.
- [2] H. W. Roesky, A. Herzog, F.-Q. Lin, *J. Fluor. Chem.* **71**, 161 (1995); H. W. Roesky, A. Herzog, F.-Q. Lin, *J. Fluor. Chem.* **72**, 183 (1995) und dort zit. Lit.
- [3] H. Reuter, H. Puff, *J. Organomet. Chem.* **379**, 223 (1989); H. Bai, R. K. Harris, H. Reuter, *J. Organomet. Chem.* **408**, 167 (1991).
- [4] H. Berwe, A. Haas, *Chem. Ber.* **120**, 1175 (1987).
- [5] S. Calogero, P. Ganis, V. Peruzzo, G. Tagliavini, *J. Organomet. Chem.* **179**, 145 (1979).
- [6] P. T. Greene, R. F. Bryan, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2549.
- [7] M. Weidenbruch, K. Schäfers, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **381**, 173 (1990).
- [8] A. G. Davies, H. J. Milledge, D. C. Puxley, P. J. Smith, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2862.
- [9] N. W. Alcock, J. F. Sawyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 1090.
- [10] K. C. Molloy, K. Quill, I. W. Nowell, *J. Organomet. Chem.* **289**, 271 (1985).
- [11] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford (1980).
- [12] O. T. Beachley (Jr.), M. R. Churchill, J. C. Pazik, J. W. Ziller, *Organometallics* **6**, 2088 (1987).
- [13] E. Krause, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **51**, 1447 (1918).
- [14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-408295 (**1**) und CSD-408296 (**2**) angefordert werden.
- [15] *International Tables for Crystallography*, Bd. A, 2. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1989).
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison (Wisconsin), (1990).
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Göttingen (1993).
- [18] A. L. Spek, *PLATON-94*, Utrecht (1994).
- [19] C. K. Johnson, *ORTEP*, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).

Nachdruck – auch auszugsweise – nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlages gestattet
Satz und Druck: AZ Druck und Datentechnik GmbH, Kempten