

Struktur des Addukts von Trimethylzinnchlorid Me_3SnCl mit Trimethylzinnhydroxid Me_3SnOH

Structure of the Adduct of Trimethyltin Chloride Me_3SnCl with Trimethyltin Hydroxide Me_3SnOH

Hans-Wolfram Lerner, Alireza Haghiri Ilkhechi, Michael Bolte und Matthias Wagner

Institut für Anorganische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main,
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main, Germany

Sonderdruckerfordernungen an Dr. Hans-Wolfram Lerner. E-mail: lerner@chemie.uni-frankfurt.de

Z. Naturforsch. **60b**, 413–415 (2005); eingegangen am 16. November 2004

Benzene solutions of Me_3SnCl when exposed to moisture yield the adduct $\text{Me}_3\text{SnCl}\cdot\text{Me}_3\text{SnOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. This adduct represents an intermediate in Me_3SnCl hydrolysis. The structure of $\text{Me}_3\text{SnCl}\cdot\text{Me}_3\text{SnOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ features an array of Me_3Sn units connected alternately by bridging Cl and OH ligands.

Key words: Tin, Trimethyltin Chloride, Hydrolysis, X-Ray Structure Analysis

Einleitung

Trimethylzinnerivate sind wichtige Reagenzien sowohl in der organischen als auch in der anorganischen Synthese. Vielfach wird Me_3SnCl als Edukt verwendet, da hier der Chlorsubstituent leicht ausgetauscht werden kann [1]. Aufgrund des Lewis-sauren Sn-Zentrums verlaufen die Substitutionsreaktionen meist in einem assoziativen Prozess unter Erhöhung der Koordinationszahl. Mit Lewis-Basen bildet Me_3SnCl in der Regel 1 : 1 Addukte, die am Sn-Zentrum eine trigonal-bipyramidale Koordinations-sphäre aufweisen. So lässt sich bei der Umsetzung von Me_3SnCl mit NH_3 ein Komplex der Zusammensetzung $\text{Me}_3\text{SnCl}\cdot\text{NH}_3$ nachweisen [2]. Offensichtlich stellt das Addukt $\text{Me}_3\text{SnCl}\cdot\text{NH}_3$ eine stabile Zwischenstufe der Stannylierung von Ammoniak dar. Die Hydrolysereaktionen der Methylzinnchloride Me_3SnCl , Me_2SnCl_2 und MeSnCl_3 wurden von S. E. Johnson *et al.* unter Zuhilfenahme von Kryptanden (siehe Abb. 1) NMR-spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch eingehender untersucht [3].

Hierbei konnten die Wasser-Addukte als Kronenetherate $\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{Ocryp})$, $\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{Ocryp})$ bzw. $\text{MeSnCl}_3(\text{H}_2\text{Ocryp})$ isoliert und die beiden letzteren durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden [3]. Studien der Reaktionskinetik der Hydrolyse von Me_3SnCl zeigten einen Verlauf nach erster Ordnung für den letzten und geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt [4].

Nachfolgend berichten wir über das Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Addukts von Me_3SnCl mit Me_3SnOH und Wasser, welches offensichtlich eine stabile Zwischenstufe der Hydrolyse von Trimethylzinnchlorid darstellt.

Ergebnisse und Diskussion

Geeignete Einkristalle eines 1 : 1 : 1-Addukts von Me_3SnCl , Me_3SnOH und H_2O konnten durch langsame Hydrolyse von benzolischen Lösungen von Me_3SnCl an feuchter Luft bei Raumtemperatur erhalten werden. Abb. 2 gibt die ORTEP-Darstellung der Struktur wieder (monokline Raumgruppe $P2_1/n$).

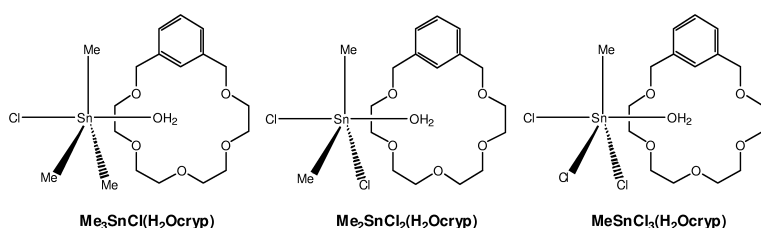


Abb. 1. Organylzinnchlorid-Wasser-Addukte als Kronenetherate.

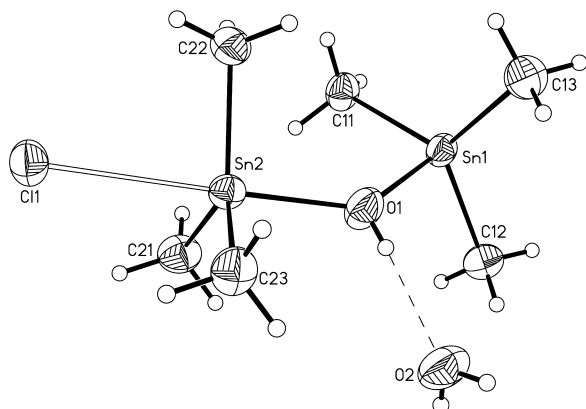


Abb. 2. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die thermischen Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

Das Addukt weist im Festkörper eine unendliche $[\text{Cl-Sn-O-Sn}]$ -Kette als zentrales Strukturelement auf. Dadurch sind die Trimethylstannyleinheiten in der Struktur chemisch äquivalent, d. h. die Me_3Sn -Gruppen sind im Kristall weder der Me_3SnCl - noch der Me_3SnOH -Komponente zuzuordnen. Die Sn-Atome besitzen eine trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre. In den axialen Positionen ist das Sn-Atom durch verbrückende Cl- und HO-Substituenten koordiniert. Die Cl-Sn-O-Einheit ist nahezu linear [$178.8(2)^\circ$ im Mittel]. Wie in Tab. 1 ersichtlich ist, wurden für die Sn-Cl-Sn- und Sn-O-Sn-Winkel Werte kleiner 180° bestimmt. Die Methylsubstituenten sind nahezu trigonal-planar um die Sn-Zentren angeordnet [Mittelwert für die Summe der C-Sn-C Winkel am Sn-Zentrum: $357.25(13)^\circ$]. In Tab. 1 sind die wichtigsten Bindungslängen und Winkel aufgeführt. Die Sn-C-Bindungslängen, gemittelt mit $2.124(3) \text{ \AA}$, liegen innerhalb des Normalbereichs [5]. Der Sn-Cl-Abstand ist mit $2.900(3) \text{ \AA}$ um 0.549 \AA länger als der in Me_3SnCl [6]. Die mittlere Sn-O Bindungslänge von $2.123(2) \text{ \AA}$ ist etwas länger als in Me_3SnOH mit tetrakoordiniertem Sn-Atom [$1.996(6) \text{ \AA}$] [7]. In anderen HO-substituierten pentakoordinierten Sn-Verbindungen wurden jedoch deutlich längere Sn-O-Bindungen (2.20 – 2.34 \AA) [3, 8–10] als in $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefunden.

Die $[\text{Cl-Sn-O-Sn}]$ -Ketten von $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden im Festkörper über ein Netz von Wasserstoffbrücken verknüpft. Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, werden benachbarte Ketten über die Wassermoleküle ausgehend von den Cl-Atomen verbunden, wodurch sich viergliedrige Cl_2O_2 -Ringe ergeben. Die O-Atome

Tab. 1. Bindungslängen und Bindungswinkel von $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Sn(1)-Cl(1)	2.907(3) Å	Sn(2)-Cl(1)	2.892(3) Å
Sn(1)-O(1)	2.125(2) Å	Sn(2)-O(1)	2.121(2) Å
Sn(1)-C(11)	2.126(3) Å	Sn(1)-C(12)	2.122(3) Å
Sn(1)-C(13)	2.119(3) Å		
Sn(1)-O(1)-Sn(2)	$135.36(12)^\circ$	Sn(1)-Cl(1)-Sn(2)	$133.2(2)^\circ$
O(1)-Sn(1)-Cl(1)	$179.2(2)^\circ$	O(1)-Sn(2)-Cl(1)	$178.4(2)^\circ$
O(1)⋯H(1)⋯O(2)	$2.710(3) \text{ \AA}$	O(1)⋯H(1)⋯Cl(1) ⁱⁱⁱ	$3.195(3) \text{ \AA}$
O(1)⋯H(1)⋯Cl(1)	$3.236(3) \text{ \AA}$		

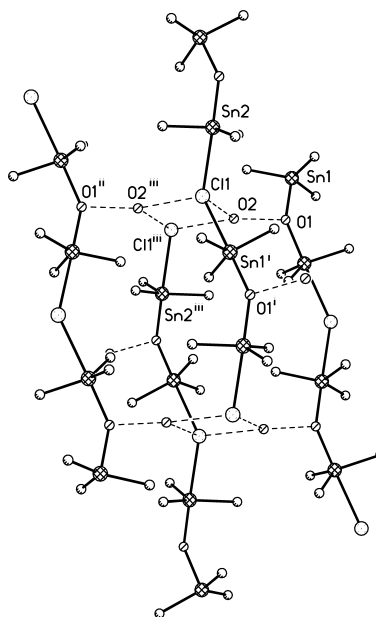


Abb. 3. Packung der Ketten von $[\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnOH}]_n$ und der Wassermoleküle im Kristall.

dieser viergliedrigen Ringe sind ihrerseits durch Wasserstoffbrücken mit den OH-Substituenten zweier weiterer benachbarter Ketten verbunden. Durch diese Wasserstoffbrücken einerseits und die Ausbildung von $[\text{Cl-Sn-O-Sn}]$ -Ketten über verbrückende Cl- bzw. OH-Substituenten andererseits erfolgt die räumliche Vernetzung der Me_3Sn -Einheiten.

Die Strukturen von Me_3SnOH [11] und Ph_3SnOH [8] weisen wie $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ trigonal-planare R_3Sn -Einheiten auf, welche dort jedoch ausschließlich über OH-Substituenten verbrückt sind. Anders als in den Addukten $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{Ocryp})$ und $\text{MeSnCl}_3(\text{H}_2\text{Ocryp})$ sowie den Organylzinnhydroxiden Me_3SnOH und Ph_3SnOH mit Fünffachkoordination am Sn-Atom ist das Sn-Zentrum in Me_3SnOH vierfach koordiniert (Mittelwert der C-Sn-C Winkel in Me_3SnOH : 115.6°) [7].

Tab. 2. Röntgenstrukturanalyse von $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{21}\text{ClO}_2\text{Sn}_2$
Molmasse [g mol^{-1}]	398.06
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a = 9.2510(10)$ Å $b = 13.099(2)$ Å $c = 11.6150(10)$ Å $\beta = 96.017(4)^\circ$
Volumen	$1399.7(3)$ Å ³
Z	4
Dichte (ber.)	1.889 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	3.728 mm ⁻¹
$F(000)$	760
Kristallgröße	$0.40 \times 0.16 \times 0.12$ mm ³
θ -Bereich für Datensammlung	$2.35 - 28.14^\circ$
Index-Bereich	$-11 = h = 11, -16 = k = 15,$ $-14 = l = 15$
Unabhängige Reflexe	2961 [$R(\text{int}) = 0.0328$]
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. / min. Transmission	0.6632 / 0.3171
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	2961 / 0 / 119
Goodness-of-fit für F^2	1.029
R Indices (alle Daten)	$R1 = 0.0349, wR2 = 0.0485$
Max. / min. Restelektronendichte	$0.545 / -0.381$ e·Å ⁻³

Die Struktur des hier beschriebenen Addukts (Abb. 2 und Abb. 3) kann als eine Momentaufnahme einer stabilen Zwischenstufe der Hydrolyse von Trimethylzinnchlorid betrachtet werden.

Experimenteller Teil

Kristallisation von $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Farblose, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Addukts wurden durch Stehenlassen einer Lösung von 0.382 g (2.07 mmol) Me_3SnCl in 5 ml Benzol an Luft bei Raumtemperatur nach 10 Tagen erhalten. Ausbeute 0.219 g (53%). – ¹H NMR (C_6D_6 , intern. TMS): $\delta = 0.316$ (s). – ¹³C NMR (C_6D_6 , intern. TMS): $\delta = -1.96$.

Röntgenstrukturanalyse. Für die Strukturbestimmung von $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Me}_3\text{SnOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde ein Stoe IPDS II Röntgendiffraktometer benutzt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; die CH-Atome wurden mit dem Reitermodell und fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert [12, 13]. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) wurden als supplementary publication no. CCDC 254 382 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: +1223/336 033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- | | |
|---|---|
| [1] H. Schumann, I. Schumann, Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1978), 8. Auflage, Sn organische Verbindungen Teil 5. | [7] H. Reuter, H. Puff, J. Organomet. Chem. 379 , 223 (1989). |
| [2] C. A. Kraus, W. N. Greer, J. Am. Chem. Soc. 45 , 3078 (1923). | [8] C. Gildewell, D. C. Liles, Acta Crystallogr. B34 , 129 (1978). |
| [3] S. E. Johnson, C. B. Knobler, Organometallics 13 , 4928 (1994). | [9] K. C. Molloy, K. Quill, D. Cunningham, P. McArdle, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 267 (1989). |
| [4] J. C. Baldwin, M. F. Lappert, J. B. Pedley, J. S. Poland, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1943 (1972). | [10] A. Blaschette, D. Schomburg, E. Wieland, Z. Anorg. Allg. Chem. 571 , 75 (1989). |
| [5] Cambridge Structural Database (CSD, Version 5.25 with three updates, July 2004; Allen, 2002). F. H. Allen, Acta Crystallogr. B58 , 380 (2002). | [11] N. Kasai, K. Yasuda, R. Okawara, J. Organomet. Chem. 3 , 172 (1965). |
| [6] H. A. Skinner, L. M. Sutton, Trans. Faraday Soc. 40 , 164 (1944). | [12] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. A 46 , 467 (1990). |
| | [13] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, A Program for the Refinement of Crystal Structures; University of Göttingen, Germany (1997). |