

## Die Kristallstruktur von Tris(trimethylstannyl)acetonitril

Crystal Structure of Tris(trimethylstannyl)acetonitrile

Ralf Hillwig, Klaus Harms, Kurt Dehnicke\*

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

Z. Naturforsch. **52b**, 145–148 (1997);  
eingegangen am 7. Oktober 1996

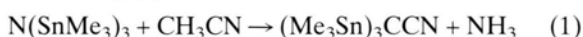
Tin Compound, Synthesis, IR Spectra,  
Crystal Structure

Single crystals of  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{CCN}$  were obtained by the reaction of tris(trimethylstannyl)amine with boiling acetonitrile in the presence of potassium fluoride and trimethylarsane. The compound has been characterized by IR spectroscopy and by a crystal structure determination. Space group  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ; lattice dimensions at  $-50^\circ\text{C}$ :  $a = 975.4(1)$ ,  $b = 1316.3(2)$ ,  $c = 1485.3(1)$ ,  $\beta = 98.55(1)^\circ$ ,  $R = 0.029$ .  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{CCN}$  forms monomeric molecules with a linear  $\text{CCN}$  axis (bond angle  $178.7(6)^\circ$ ) and bond lengths of  $\text{CC} = 142.1(8)$  pm and  $\text{CN} = 114.5(8)$  pm.

Acetonitril und seine Derivate lassen sich aufgrund der bekannten C-H-Acidität durch Einwirkung stark basischer Reagentien wie n-Butyllithium oder Alkalimetallamide substituieren, was für C-C-Verknüpfungsreaktionen Anwendung findet [1, 2]. Neben der Beschreibung einzelner Substitutionsprodukte des Acetonitrils mit Übergangsmetallen [3] wurde auch über die Synthese verschiedener Mercurio-Derivate, wie  $\text{ClHgCH}_2\text{CN}$  [4],  $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Hg})_3\text{CCN}$  [4] und  $(\text{CH}_3\text{Hg})_3\text{CCN}$  [5] berichtet. Strukturuntersuchungen an diesen Verbindungen liegen unseres Wissens bisher nicht vor. Wir erhielten nun Einkristalle des bisher nicht bekannten Tris(trimethylstannyl)derivates  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{CCN}$ , so daß eine Kristallstrukturanalyse möglich war. Es ist zugleich eine der wenigen Strukturbestimmungen einer durch drei Metallatome an einem C-Atom substituierten Kohlenstoffverbindung. Dagegen sind zwei Strukturanalysen von vierfach durch Metallatome substituiertem Methan bekannt, nämlich  $\text{C}(\text{PbBrPh}_2)_4$  [6] und  $\text{C}(\text{SnMe}_3)_4$  [7].

## Ergebnisse

Tris(trimethylstannyl)acetonitril entsteht als farblose Kristalle in langsamer Reaktion aus Tris(trimethylstannyl)amin in siedendem Acetonitril in Gegenwart von Kaliumfluorid. Wir haben diese Umsetzung in Anwesenheit von Trimethylarsan ausgeführt, in der Erwartung der Bildung von  $\text{Me}_2\text{-As}[\text{N}(\text{SnMe}_3)_2]$  und Abspaltung von Tetramethylzinn. Das eingesetzte  $\text{AsMe}_3$  bleibt hierbei jedoch völlig unverändert, so daß die Reaktion gemäß Gleichung (1) formuliert werden kann:



Als Funktion des Kaliumfluorids bei dieser Reaktion vermuten wir einen katalytischen Effekt, der über den Weg der Bildung des stark basischen Reagenzes  $\text{KN}(\text{SnMe}_3)_2$  führt. Tatsächlich läßt sich Acetonitril auch mit Alkalimetallamiden leicht metallieren [2]. Eine zu (1) ähnliche Reaktion findet auch bei der Umsetzung von Acetonitril mit  $\text{O}(\text{HgCH}_3)_2$  statt, die unter Wasserabspaltung zu dem Mercuroderivat  $(\text{Me}_3\text{Hg})_3\text{CCN}$  führt [5].

Im IR-Spektrum von  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{CCN}$  (Tab. I) tritt die charakteristische  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung wie im Spektrum von Acetonitril als durch Fermi-Resonanz bedingtes Dublett auf, mit Frequenz-

Tab. I. IR-Spektrum von  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{CCN}$ .

$\text{cm}^{-1}$	Int.*	Zuordnung
2190	vw	} $\nu\text{CN}$
2138	w	
1306	vw	} $\delta\text{CH}_3$
1189	w	
1025	m	$\nu\text{CC}$
770	s	} $\rho\text{CH}_3$
724	s	
666	m	$\delta\text{CCN}$
534	s	$\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3$
500	w	$\nu_{\text{s}}\text{SnC}_3$
456	s	$\nu_{\text{s}}\text{CSn}_3$
402	vs	$\nu_{\text{as}}\text{CSn}_3$
307	s	} $\rho, \delta\text{CSnMe}_3$
293	s	
235	m	
217	s	
143	vs	

\* vw = very weak, w = weak, m = middle, s = strong, vs = very strong.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

0932-0776/97/0100-0145 \$06.00 © 1997 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.

D



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

werten von 2190 und 2138  $\text{cm}^{-1}$  deutlich längerwellig als in Acetonitril (2293 und 2253  $\text{cm}^{-1}$  [8]). Noch längerwellig wird dieses Dublett im Spektrum der Mercurioverbindung  $(\text{CH}_3\text{Hg})_3\text{CCN}$  bei 2112 und 2055  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet [5]. Während sich die langwellige Verschiebung von  $\nu_{\text{CN}}$  in  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{CCN}$  gegenüber Acetonitril nicht in einer erkennbaren Dehnung des CN-Abstandes äußert (s.u.), wird die C-C-Valenzschwingung deutlich von 917  $\text{cm}^{-1}$  in Acetonitril [8] nach 1025  $\text{cm}^{-1}$  im Stannylderivat verschoben, was mit der deutlich verkürzten C-C-Bindungslänge (s.u.) korreliert. Allerdings müssen bei der Beurteilung dieser Frequenzverschiebungen auch die verschieden starken Kopplungseinflüsse berücksichtigt werden. Weitere Zuordnungen, die auf spektroskopischen Vergleichen mit verschiedenen Trimethylstannyl-Derivaten [7, 9–11] beruhen, findet man in Tab. I.

Tab. II. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{CCN}$ .

Gitterkonstanten	$a = 975,4(1)$ ; $b = 1316,3(2)$ ; $c = 1485,3(1)$ pm $\beta = 98,55(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1885,8(4) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$\rho = 1,865 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung	MoK $\alpha$ , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	$-50^\circ\text{C}$
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$\theta = 2,4\text{--}26,3^\circ$ , $\omega$ -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	3981
Zahl der unabhängigen Reflexe	3834 [ $R_{\text{int}} = 0,0242$ ]
Zahl der beobachteten Reflexe	3252 mit $I > 2\sigma(I)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 39,23 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix-Verfeinerung an F <sup>2</sup>
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	146
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-86 [15], SHELXL-93 [15]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \sum  F_o  -  F_c  / \sum  F_o $	0,029
$wR_2$ (alle Daten)	0,0952

## Kristallstrukturanalyse

Tab. II enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturklärung, Tab. III die Bindungslängen und -winkel.\*

Tris(trimethylstannyl)acetonitril hat die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur, die ohne kristallographische Lagesymmetrie ist, jedoch wird wegen der nahezu gestreckten Achse CCN mit einem Bindungswinkel von  $178,7(6)^\circ$  nahezu  $C_{3v}$ -Symmetrie erreicht. Die CN-Bindungslänge von 114,5(8) pm entspricht dem auch in anderen Nitrilen mit großer Konstanz beobachteten Wert

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $[\circ]$  in  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{CCN}$ .

C(1)-Sn(1)	218,1(5)	C(2)-N(1)	114,5(8)
C(1)-Sn(2)	221,5(5)	Sn-CH <sub>3</sub>	211,8(7)-215,0(7)
C(1)-Sn(3)	219,0(5)	im Mittel	214,0
C(1)-C(2)	142,1(8)		
Sn(1)-C(1)-Sn(2)	112,4(2)	C(1)-C(2)-N(1)	178,7(6)
Sn(1)-C(1)-Sn(3)	111,1(2)	C(1)-Sn-C	103,8(2)-110,2(2)
Sn(2)-C(1)-Sn(3)	112,9(2)	im Mittel	106,7
Sn(1)-C(1)-C(2)	105,7(4)	CH <sub>3</sub> -Sn-CH <sub>3</sub>	108,7(3)-116,8(3)
Sn(2)-C(1)-C(2)	107,7(4)	im Mittel	111,6
Sn(3)-C(1)-C(2)	106,6(4)		

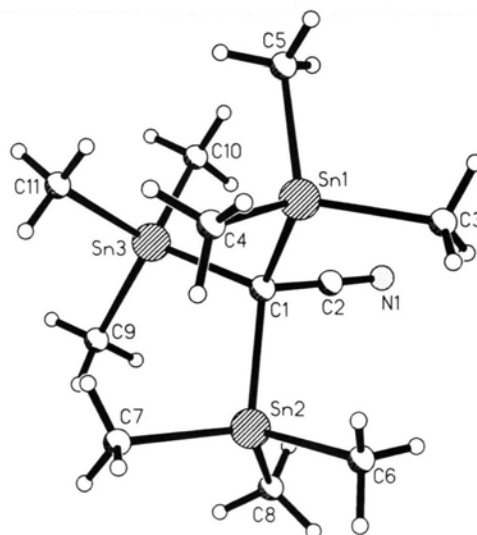


Abb. 1. Ansicht der Molekülstruktur von  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{CCN}$ .

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405965 angefordert werden.

[12]. Dagegen ist der C-C-Abstand mit 142,1(8) pm deutlich kürzer als in Acetonitril (146,0 pm [12]). Wir nehmen an, daß dies auf einer polaren Bindungsverstärkung der C-C- $\sigma$ -Bindung beruht, der durch die ihrerseits polaren Bindungen der an C(1) gebundenen SnMe<sub>3</sub>-Gruppen ausgelöst wird. Für polare Sn-C(1)-Bindungen sprechen auch die entsprechenden Sn-C-Abstände, die mit einem Mittelwert von 219,5 pm signifikant länger sind als die mittleren Abstände Sn-CH<sub>3</sub> mit 214,0 pm. Ursache hierfür ist allerdings nicht nur die räumliche Behinderung der SnMe<sub>3</sub>-Gruppen, da die C-SnMe<sub>3</sub>-Abstände sowohl in der Festkörperstruktur von C(SnMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [7] (etwa 216 pm) als auch in der Gasphase [13] (217,3 pm) trotz noch stärkerer sterischer Belastung noch etwas kürzer sind als in (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>CCN. Für sterische Wechselwirkungen der SnMe<sub>3</sub>-Gruppen in (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>CCN sprechen jedoch auch die Bindungswinkel Sn-C(1)-Sn, die mit Werten von 111,1(2)° bis 112,9(2)° größer sind als der Tetraederwinkel. Auffällige intermolekulare Wechselwirkungen lassen sich nicht erkennen. In Abb. 2 sind die Packungsverhältnisse wiedergegeben.

### Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Acetonitril wurde über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet, Kaliumfluorid durch Ausheizen i.Vak. und käufliches AsMe<sub>3</sub> (sgs mochem products) durch Destillation gereinigt. Tris(trimethylstannyl)amin erhielt

ten wir nach [14] durch Umsetzung von ClSnMe<sub>3</sub> mit flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Natriumamid. Für die IR-Spektren stand das Bruker-Gerät IFS-88 zur Verfügung CsBr- und Polyethylenscheiben, Nujolverreibungen. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit Hilfe des Bruker-Geräts AC300, das <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum mit dem Gerät AM400 registriert.

### (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>CCN

Man erhitzt 2,53 g N(SnMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (5,0 mmol) in 15 ml Acetonitril zusammen mit 0,60 g AsMe<sub>3</sub> (5,0 mmol) in 0,29 g KF (5,0 mmol) 8 h am Rückfluß. Nach dem Abkühlen filtriert man und stellt das Filtrat bei 7 °C ruhig. Man erhält 0,3 g weiße Einkristalle (11%, bez. auf N(SnMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Das eingesetzte AsMe<sub>3</sub> wird unverändert zurückgewonnen (vgl. hierzu Text). <sup>119</sup>Sn-NMR: 48,56 ppm (CD<sub>3</sub>CN, 24 °C, Standard SnMe<sub>4</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 0,23 ppm, s, *J*(<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H) 27,6 Hz, *J*(<sup>117</sup>Sn, <sup>1</sup>H) 26,4 Hz (CD<sub>3</sub>CN, 24 °C). <sup>13</sup>C-NMR: -6,47 ppm, s, [H<sub>3</sub>C-Sn], *J*(<sup>119</sup>Sn, <sup>13</sup>C), 664,8 Hz, -8,04 ppm [C-Sn<sub>3</sub>], 129,04 ppm [N-C] (CD<sub>3</sub>CN, 24 °C).

C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>NSn<sub>3</sub> (529,47)

Ber. C 24,95 H 5,14 N 2,65%,

Gef. C 24,34 H 5,18 N 1,89%.

### Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

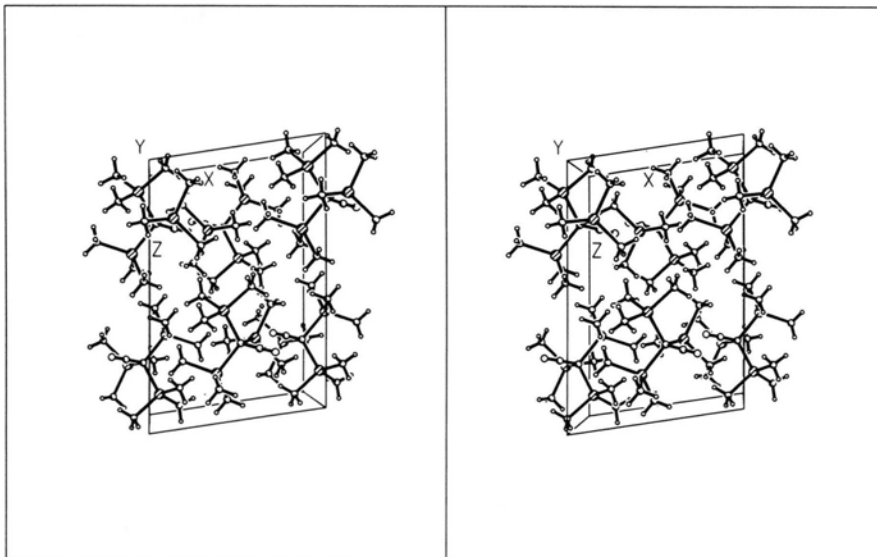


Abb. 2. Stereoskopische Wiedergabe der Elementarzelle von (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>CCN.

- [1] E. M. Kaiser, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2348 (1966).
- [2] E. M. Kaiser, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **33**, 3402 (1968).
- [3] G. N. Schrauzer, R. J. Windgassen, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1999 (1967); J. K. P. Ariyaratne, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2976; K. Matsumoto, Y. Odaira, S. Tsutsumi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 832; F. Faraone, C. Ferrera, E. Rotondo, *J. Organomet. Chem.* **33**, 22 (1971); K. Suzuki, H. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **54**, 385 (1973); E. J. Corey, I. Kuwajena, *Tetrahedron Letters* **1972**, 487; K. C. Röber, Dissertation, Universität Rostock (1971).
- [4] J. W. Grimm, K. C. Röber, G. Oehme, J. Alm, H. Mennenga, J. Pracejus, *J. Prakt. Chem.* **316**, 557 (1974).
- [5] F. Weller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **415**, 233 (1975).
- [6] J. Kroon, J. B. Hulscher, A. F. Peerdeman, *J. Organomet. Chem.* **23**, 477 (1970).
- [7] K. W. Klinkhammer, S. Kühner, B. Regelman, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **496**, 241 (1995); J. Weidlein, Privatmitteilung (1996).
- [8] B. Schrader, W. Meier, *Raman/IR-Atlas organischer Verbindungen*, Vol. 1, Verlag Chemie, Weinheim (1974).
- [9] R. E. Hesters, K. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 317.
- [10] R. Hillwig, K. Harms, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **501**, 327 (1995).
- [11] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart – New York (1981).
- [12] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [13] A. Haaland, V. I. Sokolov, H. V. Volden, S. Kühner, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [14] K. Sisido, S. Kozima, *J. Org. Chem.* **29**, 907 (1964).
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXS-86; SHELXL-93, Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen (1986; 1993).