

MAX SCHMIDT, HANS-JÜRGEN DERSIN und HERBERT SCHUMANN

Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit Chalkogenen, I
Über die Reaktion von Zinntetraphenyl mit Schwefel

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 22. November 1961)

Durch Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Schwefel konnte bei 190° trimeres Diphenylzinn-sulfid (I) erhalten werden. Die Reaktion wird als nucleophiler Schwefelabbau formuliert. Die angenommenen Zwischenstufen Triphenylzinn-thiophenol (III) und Diphenylzinn-bis-thiophenol (IV) werden auf anderen Wegen synthetisiert und charakterisiert. Sie bilden bei der Umsetzung mit Schwefel bzw. bei der Zersetzung ebenfalls I. Analog reagiert Zinntetrabutyl.

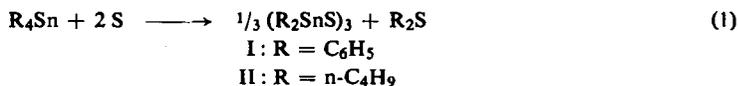
Über zinnorganische Verbindungen ist in den letzten Jahren viel gearbeitet worden. Auch Alkylzinn-sulfide werden mehrmals beschrieben¹⁾. Sie wurden durch Umsetzen von Alkylzinnhalogeniden mit Schwefelwasserstoff erhalten. Über die Einwirkung von elementarem Schwefel auf Zinntetraphenyl liegt ebenfalls bereits eine Arbeit vor²⁾, in der jedoch merkwürdigerweise überhaupt nicht darauf eingegangen wird, was mit dem Zinn bei solchen Umsetzungen geschieht.

Wir haben diese Reaktion nun eingehend untersucht und dabei einen einfachen, in die Reihe der nucleophilen Substitutionsreaktionen am Schwefel-Achtring einzuordnenden Reaktionsverlauf gefunden.

UMSETZUNG VON ZINNTETRAPHENYL MIT SCHWEFEL

Zinntetraphenyl reagiert mit 2 Äquiv. Schwefel im Einschlußrohr bei 190–210° unter Bildung einer braunen, zähflüssigen Masse. Nach Abdestillieren des dabei gebildeten Diphenylsulfids verbleibt ein dunkelbrauner Rückstand, der harzartig erstarrt. Durch Lösen in Trichloräthylen und Ausfällen mit Petroläther erhält man trimeres Diphenylzinn-sulfid (I). Daneben entstehen geringe Mengen Diphenyl-disulfid und höhere Diphenylsulfane, die bei der Destillation unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt werden.

I kristallisiert in farblosen Prismen, die bei 183–184° unzerstört schmelzen. Es ist in Benzol, Trichloräthylen, Pyridin und Dimethylformamid leicht löslich. Beim Kochen mit halbkonzentrierter Salzsäure entsteht quantitativ Diphenylzinn-dichlorid, was als Konstitutionsbeweis dient.



¹⁾ T. HARADA, Bull. chem. Soc. Japan 17, 283–286 [1942]; G. S. SASIN, J. org. Chemistry 18, 1142 [1953]; M. CRAULAND, D.A.S. 1046053.

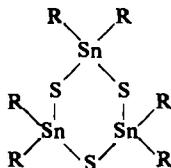
²⁾ R. W. BOST und P. BORGSTROM, J. Amer. chem. Soc. 57, 1922 [1929].

Durch Umsetzen von Zinntetrabutyl mit Schwefel bei 150–190° erhält man in einer analogen Reaktion trimeres Dibutylzinnsulfid (II). Zinntetraalkyle vermögen demnach bei niedrigeren Temperaturen mit Schwefel zu reagieren, als Zinntetraaryle.

II entsteht ebenfalls durch Umsetzen von Hexabutylzinnsulfid mit Schwefel im Einschlußrohr bei 150–190°:



Die trimeren Diorganylzinnsulfide bilden einen aus Schwefel und Zinnatomen bestehenden Sechsring, der an den drei Zinnatomen je zwei organische Reste trägt:



Solche Dialkyl- bzw. Diaryl-zinnsulfide stellen bemerkenswert stabile Verbindungen dar, die an Luft völlig beständig sind, selbst von kochendem Wasser nur sehr langsam zersetzt werden und sich ohne Zersetzungserscheinungen bis oberhalb von 200° erhitzen lassen.

REAKTIONSVORLAUF

Da die nach Gl. (1) verlaufende Reaktion mit $R = C_6H_5$ erst in Gang kommt, wenn das Zinntetraphenyl als mengenmäßig stärkste Komponente im Reaktionsgemisch geschmolzen ist, war zu vermuten, daß die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels bereits unterhalb von 190° eintreten würde. Doch selbst nach 36stdg. Kochen in Xylol bei 138° erhält man die eingesetzte Menge Zinntetraphenyl und Schwefel unverändert zurück.

Um nun zu untersuchen, welcher Partner die Umsetzung in Gang bringt, sollten sowohl das Zinntetraphenyl, wie auch der Schwefel in einen aktiven, reaktionsbereiteren Zustand versetzt werden. Als geeignete Methoden boten sich auf der Seite des Schwefels der besonders aktive „Aten'sche Schwefel“ $S_6^3)$ und im Falle des Zinntetraphenyls eine Bestrahlung mit ultraviolettem Licht an. Waren die Viskositätsverhältnisse und die Gleichgewichte zwischen ringförmigem und kettenförmigem Schwefel in der Schwefelschmelze dafür verantwortlich, daß der Schwefel erst ab 190° das Zinntetraphenyl attackierte, so sollte die Verwendung von Schwefel S_6 bereits unter milderen Bedingungen zur Umsetzung führen. War hingegen ein bei 190° beginnender radikalischer Zerfall des Zinntetraphenyls der reaktionseinleitende Schritt, so sollte eine längere Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ebenfalls unter milderen Bedingungen zur Bildung von I führen.

Bei der Verwendung von Aten'schem Schwefel findet man, daß dessen Reaktionsfähigkeit nicht ausreicht, bis 138° Zinntetraphenyl anzugreifen. Beim Kochen in benzolischer, toluolischer und xylolischer Lösung wie auch beim Erhitzen mit Zinntetra-

³⁾ A. H. W. ATEN, Z. physik. Chem. **88**, 321 [1914].

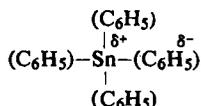
phenyl im Einschlußrohr auf 100° findet man immer nur unverändertes Zinntetra-phenyl und aus Aten'schem Schwefel gebildeten gelben Schwefel S₈.

Zweistündiges Kochen in Xylol unter Rückfluß in einem Quarzkolben bei ständiger Bestrahlung durch eine UV-Lampe ließ erkennen, daß auch ein radikalisch induzierter Mechanismus nicht das Wesen dieser Reaktion kennzeichnet. Zinntetraphenyl konnte unverändert wiedergewonnen werden.

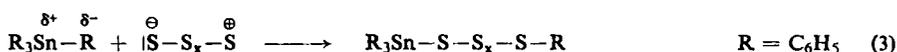
Diese Ergebnisse berechtigen zu dem Schluß, daß in der Reaktion mit R = C₆H₅ nach Gl. (1) das Verhältnis beider Partner zueinander für den Beginn der Umsetzung verantwortlich ist, wie etwa in einem nucleophilen Abbau einer Schwefelkette durch ein polarisiertes Zinntetraphenyl.

Bekanntlich beginnt sich in einer Schwefelschmelze, die kurz nach dem Schmelzpunkt des Schwefels aus Achtringen besteht, ab 150° ein Gleichgewicht zwischen Achtringen und achtgliedrigen Schwefelketten einzustellen⁴⁾. Diese Ketten, die bei weiterer Temperaturerhöhung zu größeren Einheiten zusammenwachsen, besitzen an einem Ende ein freies Elektronenpaar und am anderen eine Elektronenlücke. Man kann geschmolzenen Schwefel ab 150° in gewisser Beziehung also als polares Lösungsmittel auffassen.

Wenn sich nun durch die Gegenwart des polaren Schwefels im Zinntetraphenyl eine Polarisierung im folgenden Sinne ausbildet:

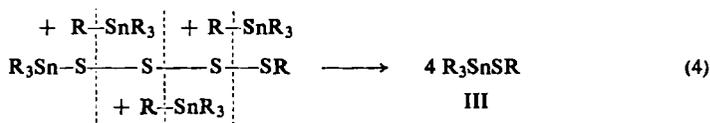


die im Temperaturbereich zwischen 190 und 210° zu einer Ablösung eines Phenylanions führt, so ist die Voraussetzung zu einem stufenweisen Abbau der Schwefelkette nach folgendem Schema gegeben:



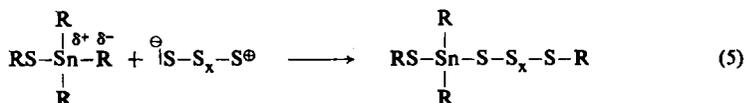
In erster Stufe lagert sich das Phenylanion als nucleophiles Agens an das Ende mit Elektronenlücke der Schwefelkette an. Der Triphenylzinnrest besetzt das Ende mit dem freien Elektronenpaar. So entsteht ein Triphenylzinn-phenylpolysulfan.

Die in diesem Molekül enthaltene Schwefelkette wird bei einer Schwefelkette mit x = 4 im weiteren Verlauf der Reaktion von überschüssigem Zinntetraphenyl stufenweise zu Triphenylzinn-thiophenol abgebaut (III):

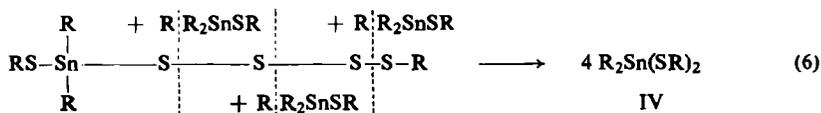


⁴⁾ P. W. SCHENK und U. THÜMLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 1002 [1959].

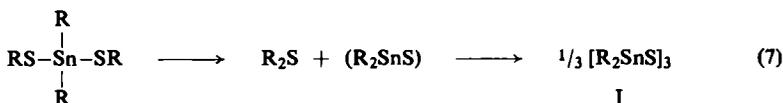
III sollte nun noch leichter als Zinntetraphenyl zur Abgabe eines Phenylanions neigen. Das so gebildete, stark polarisierte III addiert sich an eine neue Schwefelkette unter Bildung eines Diphenyl-thiophenol-zinnphenyl-polysulfans:



Durch überschüssiges III wird dieses Molekül wieder schrittweise abgebaut zu Diphenylzinnbisthiophenol (IV):

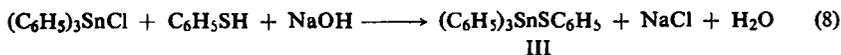


IV ist bei der herrschenden Reaktionstemperatur von 190–210° unbeständig und zerfällt unter Abgabe von Diphenylsulfid und Bildung von Diphenylzinn-sulfid. Dieses trimerisiert sich zu I.

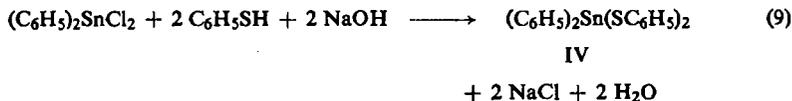


Um diese Hypothese eines stufenweisen Abbaus der Schwefelketten durch Zinntetraphenyl zu prüfen, sollten die beiden angenommenen Zwischenstufen III und IV auf anderem Wege synthetisiert und mit Schwefel zur Reaktion gebracht werden.

III erhält man durch Umsetzung äquimolarer Mengen von Triphenylzinnchlorid, Thiophenol und Natriumhydroxid nach folgender Gleichung in 88,4-proz. Ausbeute:



IV entsteht analog aus Diphenylzinn-dichlorid, Thiophenol und Natriumhydroxid in 62,8-proz. Ausbeute:



IV schmilzt scharf bei 65–65,5°. Es zersetzt sich bei 110° unter Bildung von Diphenylsulfid und I nach Gl. (7).

III bildet bei der Umsetzung mit 1 Äquiv. Schwefel bei 190–210° im Einschlußrohr Diphenylsulfid und I nach den Gln. (5), (6) und (7).



Damit scheint die Reaktion von Zinntetraphenyl mit elementarem Schwefel als nucleophiler Abbau von Schwefelketten durch aus Zinntetraphenyl entstehende Phenylanionen abzulaufen*) (Gl. (10), (11) und (12)).

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. EGON WIBERG sind wir für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln zu großem Dank verpflichtet. Den FARBWERKEN HOECHST AG, Werk Gendorf, danken wir für kostenlose Überlassung von Zinntetraphenyl, Zinntetrabutyl und Triphenylzinnchlorid.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Trimeres Diphenylzinnulfid (I)*: 21.4 g (50 mMol) aus Benzol umkristallisiertes *Zinntetraphenyl* und 3.2 g (100 mMol) gelber *Schwefel* werden innig verrieben und in ein dickwandiges Glasrohr unter Luftausschluß eingeschmolzen. Das Einschlußrohr wird 8 Stdn. auf 190–210° erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Rohres wird der Inhalt in Benzol gelöst; ungelöste geringe Mengen Zinnsulfid werden abfiltriert. Nach Abdestillieren von Benzol und Diphenylsulfid löst man den Rückstand in Trichloräthylen und fällt mit Petroläther 11.2 g *I* aus, das nach zweimaliger Wiederholung dieser Umfällung analysenrein war. Schmp. 183–184°.

$C_{36}H_{30}Sn_3S_3$ (914.9) Ber. C 47.25 H 3.31 Sn 38.92 S 10.52
Gef. C 47.87 H 3.41 Sn 38.56 S 10.08
Mol.-Gew. 886.1 (kryoskop. in Benzol)

2. *Trimeres Dibutylzinnulfid (II)*

a) 17.0 g (50 mMol) frisch destilliertes *Zinntetrabutyl* und 3.2 g (100 mMol) *Schwefel* werden wie in Vers. 1 4 Stdn. auf 150–190° erhitzt. Bei der Destillation i. Vak. erhält man neben Dibutylsulfid und unumgesetztem Tetrabutylzinn ca. 45% *II*, Sdp.₁ 210–214°.

$C_{24}H_{54}Sn_3S_3$ (795.0) Ber. C 35.90 H 6.85 Sn 44.6 S 12.2
Gef. C 35.97 H 6.64 Sn 44.6 S 12.5 Mol.-Gew. 709

b) 10 g *Hexabutyldizinnulfid* und 1 g *Schwefel* werden wie in Vers. 1 6 Stdn. auf 150–190° erhitzt. Bei der Destillation i. Vak. findet man neben gebildetem Dibutylsulfid und nicht umgesetztem Hexabutyldizinnulfid beträchtliche Mengen *II*; Sdp.₁ 210–214°. Beim Stehenlassen kristallisiert aus der rötlichen Lösung rot gefärbter Schwefel.

3. *Triphenylzinn-thiophenol (III)*: 38.5 g (100 mMol) *Triphenylzinnchlorid*, 11 g (100 mMol) *Thiophenol* und 4 g (100 mMol) Natriumhydroxid werden in 200 ccm Äther unter magnetischem Rühren 1 Stde. rückflußgekocht. Das Reaktionsprodukt wird vom Ungelösten abgesaugt und nach Zugabe von 200 ccm Wasser und 200 ccm Äther werden die Schichten im Scheidetrichter getrennt. Aus der äther. Schicht kristallisiert *III* in farblosen Kristallen. Ausb. 34.0 g (88.4% d. Th.), Schmp. 102–103°.

$C_{24}H_{20}SnS$ (459.2) Ber. C 62.67 H 4.35 Sn 25.88 S 7.01
Gef. C 62.69 H 4.26 Sn 25.54 S 6.95

4. *Diphenylzinn-bis-thiophenol (IV)*: 20.6 g (60 mMol) *Diphenylzinnchlorid*, 13.2 g (120 mMol) *Thiophenol* und 4.8 g (120 mMol) Natriumhydroxid werden wie in Vers. 4 6 Stdn.

*) Bei der Umsetzung von Zinntetraphenyl mit Selen läßt sich das Selenanaloge von *III* als stabile Verbindung isolieren (M. SCHMIDT und H. SCHUMANN, noch unveröffentlicht).

rückflußgekocht. Nach der gleichen Aufarbeitung werden 17.2 g (62.8% d. Th.) *IV* erhalten. Schmp. 65–65.5°.

$C_{24}H_{20}SnS_2$ (491.3) Ber. C 58.85 H 4.11 Sn 24.2 S 13.1
Gef. C 58.76 H 4.18 Sn 24.3 S 13.2

5. *Zersetzung von IV*: 4.8 g (10 mMol) *IV* werden bei 10^{-3} Torr langsam erhitzt. Bei 110° beginnt eine stürmische Diphenylsulfidentwicklung. Nach etwa 1 Stde. ist die Reaktion beendet. Im Kolben verbleiben 3.1 g (100% d. Th.) *I* vom Schmp. 183–184°.

Ber. Sn 38.92 S 10.52 Gef. Sn 38.86 S 10.19

6. *Reaktion von III mit Schwefel*: 4.6 g (10 mMol) *III* werden mit 0.3 g (10 mMol) gelbem Schwefel wie in Vers. 1 5 Stdn. im Einschlußrohr auf 190–210° erhitzt. Nach der geschil-
derten Aufarbeitung erhält man 3.0 g *I*, Schmp. 181–182°.

Ber. Sn 38.92 S 10.52 Gef. Sn 40.18 S 11.20
