

## Nucleophile Addition von Triorganozinn-Anionen an Kohlenstoffdisulfid. Röntgenstrukturbestimmung von Methyl-triphenylstannandithiocarboxylat

Udo Kunze <sup>\*a</sup>, Paul-Reiner Bolz <sup>a</sup> und Werner Winter <sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen <sup>a</sup> und

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen <sup>b</sup>,

Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 30. Dezember 1980

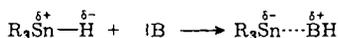
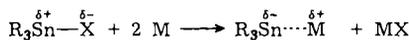
(Triphenylstannyl)lithium läßt sich nucleophil an Kohlenstoffdisulfid addieren. Durch Alkylierung des primären CS<sub>2</sub>-Addukts erhält man die rotvioioletten Alkyl-triphenylstannandithiocarboxylate **1a–d**. Nach der gleichen Methode lassen sich Methyl-[tri(*o*- und *p*-tolyl)stannan]dithiocarboxylat (**2a, b**) darstellen. Bei der Umsetzung des Methylesters **1a** mit photochemisch aktiviertem CpMn(CO)<sub>3</sub> und W(CO)<sub>6</sub> entstehen die η<sup>1</sup>-Komplexe CpMn(CO)<sub>2</sub>L (**3a**) und W(CO)<sub>5</sub>L (**3b**) (L = **1a**). **1a** kristallisiert in einer „ordentlich fehlgeordneten“ Tetraphenylzinn-Struktur (tetragonal, *P*4̄<sub>2</sub>*c*, *Z* = 2), in der die planaren (Methylthio)thiocarbonyl-Liganden mit dem Besetzungsfaktor 0.25 statistisch verteilt sind.

### Nucleophilic Addition of Triorganotin Anions to Carbon Disulfide.

#### X-Ray Structure Determination of Methyl Triphenylstannanedithiocarboxylate

(Triphenylstannyl)lithium is added as a nucleophile to carbon disulfide. Purple alkyl triphenylstannanedithiocarboxylates **1a–d** are obtained by alkylation of the primary CS<sub>2</sub> adduct. By the same method methyl [tri(*o*- and *p*-tolyl)stannane]dithiocarboxylate (**2a, b**) are synthesized. The reaction of the methyl ester **1a** with irradiated CpMn(CO)<sub>3</sub> and W(CO)<sub>6</sub> yields the η<sup>1</sup>-complexes CpMn(CO)<sub>2</sub>L (**3a**) and W(CO)<sub>5</sub>L (**3b**) (L = **1a**), respectively. **1a** crystallizes in a “orderly disordered” tetraphenyltin structure (tetragonal, *P*4̄<sub>2</sub>*c*, *Z* = 2) in which the planar (methylthio)thiocarbonyl ligands are distributed statistically with a population factor of 0.25.

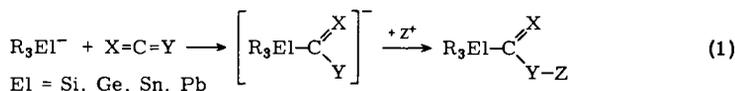
Zinn-Element-Bindungen werden von geeigneten Reagenzien elektrophil und nucleophil angegriffen. Infolge seiner positiven Polarisierung geht das Zinn dabei gewöhnlich eine Bindung mit dem elektronegativeren Atom des Substituenten ein. Der Zugang zu α-(Thio)carbonyl-, α-Sulfonyl- und ähnlichen zinnfunktionellen Verbindungen ist deshalb nur möglich, wenn die Polarität der Zinn-Element-Bindung umgekehrt wird. Eine solche Inversion kann durch Reduktion mit Alkalimetallen oder durch Einwirkung von Basen auf Organozinn-hydride<sup>1)</sup> realisiert werden.



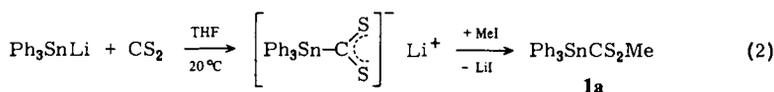
Diesem Reaktionsweg kommt besondere Bedeutung zu, da bisher nur wenige α-Carbonyl- und α-Carbamoylverbindungen des Zinns<sup>2,3)</sup> und Bleis<sup>4)</sup> bekannt sind, die nach anderen Methoden dargestellt wurden.

## 1. Versuche zur nucleophilen Addition von (Triphenylstannyl)lithium an Heteroallene

Triorganometall-Anionen von IVB-Elementen sind starke Nucleophile und sollten leicht mit elektrophilen Heteroallenen wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{R}'\text{NCO}$  und  $\text{R}'\text{NCS}$  nach (1) zu elementfunktionellen Ligandensystemen reagieren, die sich mit organischen und metallorganischen Lewis-Säuren ( $\text{Z}^+$ ) stabilisieren lassen. Als einziges gesichertes Beispiel für diesen Reaktionstyp ist bisher die Addition von Triphenylsilyl- und Triphenylgermyl-Anionen an Kohlenstoffdioxid bekannt<sup>5,6)</sup>. Beim Zinn sind dagegen alle Versuche fehlgeschlagen, da die Bildung des thermodynamisch stabileren Distans unter Reduktion des Heteroallens bevorzugt ist<sup>7-9)</sup>.



Uns gelang nun erstmals der Nachweis einer nucleophilen Addition bei der Einwirkung von (Triphenylstannyl)lithium auf Kohlenstoffdisulfid<sup>10)</sup>. Das Addukt läßt sich durch Alkylierung mit Methyljodid zum stabilen Methyl-triphenylstannandithiocarboxylat (**1a**) abfangen (2).



Es gelingt auch, das Lithiumsalz durch Verdrängen des Lösungsmittels mit Dioxan und Ausfällen mit Diethylether als Bis(dioxan)-Komplex in Substanz zu isolieren<sup>11,11a)</sup>. Das orangebraune Addukt (Schmp. 80–85 °C u. Zers.) ist unter Schutzgasatmosphäre 2–3 Tage haltbar.

Mit Arylhalogeniden wie Iodbenzol, *p*-Bromtoluol oder *p*-Iodanisol entsteht kein Substitutionsprodukt, sondern nur Bis(triphenylzinn)-sulfid in geringen Mengen. Ebenso mißlang die nucleophile Addition von (Trimethylstannyl)lithium; offenbar ist die Stabilisierung des elektronenreichen Primärprodukts durch mesomeriefähige Gruppen am Zinn erforderlich.

## 2. Molekülspektren und Kristallstrukturbestimmung des Methyl-triphenylstannandithiocarboxylats (**1a**)

Der Methylester **1a** [Gl. (2)] wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel/THF) und zweimaliges Umkristallisieren aus Petrolether in Form luftstabiler, rotvioletter Nadeln (Schmp. 128–129 °C, 60% Ausb.) rein erhalten. Die spektroskopischen Daten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Durch Vergleich mit dem IR-Spektrum des Triphenylzinn-chlorids<sup>12)</sup> ordnen wir die zusätzlichen Absorptionen bei 1048 und 808  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{CS}_2)$  und  $\nu_s(\text{CS}_2)$  zu<sup>13-15)</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1a** erscheint das Methyl-Singulett im Vergleich zum Rhenium-Komplex  $\text{CH}_3\text{CS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$  ( $\delta = 2.46$ )<sup>13)</sup> erwartungsgemäß bei tieferem Feld. Die Signale der aromatischen C-Atome im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Spektrum wurden nach Literaturangaben<sup>16,17)</sup> zugeordnet. Da die Kopplungskonstanten  $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  nicht immer eindeutig lokalisierbar sind, wird auf die Wiedergabe verzichtet. Das konzentrationsunabhängige <sup>119</sup>Sn-

Resonanzsignal ist relativ stark abgeschirmt und mit vierfach koordiniertem Zinn vereinbar<sup>18-20</sup>. Die chemische Verschiebung von  $R_3SnX$ -Derivaten hängt wesentlich vom Substituenten X ab, so daß ein eindeutiger Bezug zur Koordinationszahl nicht besteht. In Triphenylzinn-carboxylaten wurden Werte zwischen  $\delta = -80$  und  $-121$  gefunden<sup>19</sup>. Die vermutlich fünffach koordinierten Organozinn-dithiocarbamate weisen gewöhnlich höhere Verschiebungen ( $\delta = -200$  bis  $-300$ ) auf<sup>20</sup>.  $^{13}C$ - und  $^{119}Sn$ -NMR-Daten der zu **1a** strukturisomeren Organozinn-dithiocarboxylate<sup>14</sup> sind nicht bekannt.

Das Massenspektrum von **1a** zeigt, daß ausgehend vom Molekülpeak zwei Fragmentierungswege parallel verlaufen, nämlich die Abspaltung der Methylgruppe ( $m/e = 427$ ) und die CS-Eliminierung ( $m/e = 398$ ). Das Elektronenspektrum weist neben den Aromatenbanden zwei Absorptionsmaxima unterschiedlicher Intensität auf, die ähnlich wie in den Triarylstannyl-dithiocarboxylat-Komplexen<sup>14</sup> dem  $\pi-\pi^*$ - und  $n-\pi^*$ -Übergang der Thiocarbonylgruppe zuzuordnen sind. Der schwache  $n-\pi^*$ -Übergang liegt im sichtbaren Bereich und ist für die rotviolette Farbe des Komplexes verantwortlich.

Um eine endgültige Entscheidung zu treffen, ob **1a** tatsächlich als Methylstannandithiocarboxylat oder als isomeres Stannyl-dithioacetat<sup>10</sup> vorliegt, haben wir die Molekülstruktur röntgenographisch ermittelt. Die Strukturbestimmung von **1a** wurde durch einen Zufall erheblich erleichtert. Der eine von uns (W. W.) untersuchte in anderem Zusammenhang ein vermeintliches Triphenylzinn-Brenzcatechin-Addukt, das sich nach vorläufigen Filmaufnahmen als Tetraphenylzinn erwies<sup>21</sup>. Buerger-Präzessionsaufnahmen von **1a** ergaben fast gleiche Beugungsbilder wie Tetraphenylzinn: identische Raumgruppe  $P\bar{4}2_1c$  (tetragonal), nahezu gleiche Zellkonstanten und Reflexintensitäten, die nur geringfügig von jenen des Tetraphenylzinns abweichen. Die einzig mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist eine „ordentlich fehlgeordnete“ Tetraphenylzinn-Struktur für **1a**, in der die Phenylgruppen statistisch durch (Methylthio)thiocarbonyl-Liganden ersetzt sind (mit einem Besetzungsfaktor von 0.25 pro Molekül). Die anschließende Strukturlösung bestätigte diese Annahme.

Genaue Zellkonstanten wurden nach einem Ausgleichsverfahren mit 25 exakt zentrierten Reflexen auf einem Nonius CAD 4-Diffraktometer bestimmt (Mo- $K_\alpha$ , Graphitmonochromator). Die wichtigsten Kristall- und Datensammelungs-Parameter sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Kristall- und Datensammelungs-Parameter für **1a**

$a = 11.843 (4) \text{ \AA}$	Scan-Typ: $\omega/\Theta$
$c = 6.77 (1) \text{ \AA}$	Scan-Breite ( $\Delta\omega$ in Grad): $1.5 + 0.35 \tan \Theta$
$V = 949 \text{ \AA}^3$	Max. Scan-Zeit pro Reflex: 60 s
Raumgruppe: $P\bar{4}2_1c$	$2\Theta$ -Bereich ( $^\circ$ ): 6–50
$Z = 2$	Strahlung: Mo- $K_\alpha$
$\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 1.43 \text{ mm}^{-1}$	Zahl der bei Raumtemperatur gemessenen
Kristallabmessungen:	Reflexe: 1914
$0.2 \times 0.2 \times 0.4 \text{ mm}^3$	Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit
	$F_o \geq 3\sigma(F_o)$ : 582

Als erstes Strukturmodell verwendeten wir die Lage des Zinnatoms und des Phenylrings (Besetzungsfaktor 0.75) von Chieh und Trotter<sup>21</sup>. Drei least-squares-Cyclen führten zu einem Überein-

stimmungsfaktor von  $R = 0.078$ , und eine nachfolgende Differenz-Fourier-Synthese erlaubte die Lokalisierung des (Methylthio)thiocarbonyl-Liganden. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden nach der idealen Geometrie berechnet und zusammen mit den C-Atom-Lagen mit einer rigid-group-Technik (SHELX) verfeinert. Mit isotropen Temperaturfaktoren für alle Nicht-H-Atome und fixiertem  $U$  für alle H-Atome ( $0.07 \text{ \AA}^2$ ) konvergierte die Verfeinerung bei  $R = 0.0454$  und  $R_G = 0.0477$ , wobei in den letzten Cyclen die Reflexe  $0\ 1\ 1$ ,  $-1\ 2\ 1$  und  $-1\ 4\ 1$  nicht mehr berücksichtigt wurden, da sie offensichtlich stark von Extinktionseffekten beeinflusst waren ( $F_o \ll F_c$ ). Zur Überprüfung der Enantiomorph-Wahl haben wir das Strukturmodell mit inversen Atomkoordinaten nochmals unter sonst identischen Bedingungen verfeinert. Die Verschlechterung des  $R_G$ -Faktors ( $R_{G2}/R_{G1} = 1.0010$ ) bedeutet nach dem Test von *Hamilton*<sup>22</sup>, daß das ursprünglich angenommene Modell die korrekte Absolutkonfiguration mit einer Wahrscheinlichkeit  $>99.5\%$  beschreibt.

Daß die Molekülstruktur tatsächlich einer „ordentlich fehlgeordneten“ Tetraphenylzinn-Struktur entspricht, in der die (Methylthio)thiocarbonyl-Gruppen jeweils einen Phenylring pro Molekül statistisch ersetzen, haben wir durch Verfeinerung der Besetzungsfaktoren beider Gruppen nachgewiesen. Unter der Beschränkung, daß die Summe der beiden Besetzungsfaktoren 1.00 betragen muß, verfeinerten diese Parameter zu 0.7426 und 0.2574 für die Phenylringe bzw. den (Methylthio)thiocarbonyl-Liganden.

Wie aus der Tabelle der endgültigen Atomparameter hervorgeht (Tab. 2), hat das Kohlenstoffatom C1 als einziges Atom einen Besetzungsfaktor von 1.00. Das bedeutet, daß dieses Atom von den beiden Liganden Phenyl und (Methylthio)thiocarbonyl „gemeinsam benützt“ wird. Wir schließen dies vor allem aus der Tatsache, daß bei einer Verfeinerung dieses C1-Atoms mit einem Besetzungsfaktor von 0.75 der isotrope Temperaturfaktor auf  $U = 0.021 \text{ \AA}^2$  zurückgeht. Dieser Wert steht im Gegensatz zu den Temperaturfaktoren der übrigen Atome (s. Tab. 2). In einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese konnten wir nur Peaks mit  $0.5 - 1.0 \text{ e\AA}^{-3}$  in der unmittelbaren Nähe des Zinnatoms erkennen; für ein symmetrieunabhängiges C1'-Atom fanden wir keine Hinweise. Eine Ausnahme bildet allerdings ein Peak mit  $0.42 \text{ e\AA}^{-3}$ , dessen Position mit einem zusätzlich fehlgeordneten Methyl-C7-Atom interpretiert werden konnte. Diese zusätzliche Fehlordnung käme dadurch zustande, daß die (Methylthio)thiocarbonyl-Gruppe zwei um  $180^\circ$  um die Sn - C1'-Achse gedrehte Lagen einnimmt und so die Gestalt des vierten Phenylliganden simuliert. Die Resultate einer weiteren Verfeinerung mit zusätzlich aufgesplitteten Besetzungsfaktoren für zwei um  $180^\circ$  verdrehte (Methylthio)thiocarbonyl-Liganden erbrachten aber keine statistisch signifikante Bestätigung für ein solches Strukturmodell.

Die Gültigkeit des Gewichtsschemas bei der least-squares-Verfeinerung ergab sich aus der flachen Varianz von  $\Sigma w(F_o - F_c)^2$  gegen die Reflexparitäten, Miller'schen Indizes,  $|F_o|$  und

Tab. 2. Atomparameter von **1a** (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Besetzungsfaktor	$U (\text{\AA}^2)$
Sn	0	0	0	0.25	0.0433 (3)
S1	-0.0670 (14)	0.2580 (20)	0.1477 (27)	0.25	0.077 (9)
S2	0.1179 (13)	0.1508 (9)	0.3453 (22)	0.25	0.059 (6)
C1	0.1478 (8)	-0.0177 (8)	-0.1790 (15)	1.00	0.045 (2)
C2	0.1523 (8)	-0.1037 (8)	-0.3195 (15)	0.75	0.067 (11)
C3	0.2473 (8)	-0.1151 (8)	-0.4398 (15)	0.75	0.062 (5)
C4	0.3378 (8)	-0.0405 (8)	-0.4196 (15)	0.75	0.066 (4)
C5	0.3332 (8)	0.0456 (8)	-0.2791 (15)	0.75	0.063 (4)
C6	0.2382 (8)	0.0570 (8)	-0.1588 (15)	0.75	0.075 (12)
C7	0.109 (5)	0.289 (5)	0.452 (9)	0.25	0.055 (17)

( $\sin \theta / \lambda$ ). Die für anomale Dispersion korrigierten Streufaktorkurven haben wir Arbeiten von *Cromer* und *Mann*<sup>23)</sup> sowie *Cromer* und *Lieberman*<sup>24)</sup> entnommen.

Sämtliche Rechnungen wurden auf der Großrechenanlage Telefunken TR 440 am Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt. Als wichtigste Rechenprogramme haben wir SHELX von *Sheldrick* und ORTEP von *Johnson* verwendet. Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 2 zusammengefaßt und die daraus berechneten Bindungsabstände und Bindungswinkel in Tab. 3 aufgelistet, gemäß der Bezifferung in der Abbildung.

Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturparameter ist auf Anfrage bei einem der Autoren (W. W.) erhältlich.

Tab. 3. Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) im (Methylthio)thiocarbonyl-Strukturelement von **1a** (Standardabweichungen in Klammern)

Sn – C1'	2.139 (9)	Sn – C1' – S1	120.8 (8)
S1 – C1'	1.66 (2)	Sn – C1' – S2	118.6 (6)
S2 – C1'	1.64 (2)	S1 – C1' – S2	121 (1)
S2 – C7	1.79 (5)	C1' – S2 – C7	105 (2)

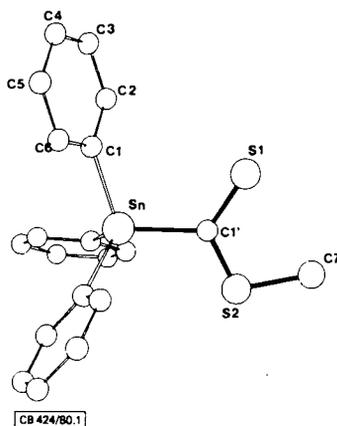


Abb. Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von **1a**

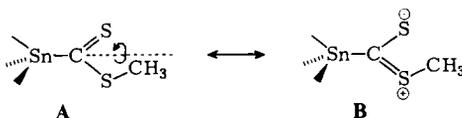
## Diskussion der Struktur

Erstaunlicherweise kristallisiert **1a** im Strukturtyp der Tetraarylverbindungen  $\text{ElAr}_4$  ( $\text{El} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ )<sup>25)</sup>. Offensichtlich kann der (Methylthio)thiocarbonyl-Ligand die Gestalt eines Phenylringes insofern „nachahmen“, als dadurch das Packungsprinzip der  $\text{ElAr}_4$ -Verbindungen in der Raumgruppe  $P\bar{4}2_1c$  nicht gestört wird. Das Strukturelement  $\text{Sn} - \text{C}(\text{S})\text{S} - \text{CH}_3$  ist innerhalb der Fehlergrenzen planar (größte Abweichungen von der least-squares Ebene  $\pm 0.03$  Å), und der Winkel  $\psi$  für diesen Liganden und die Phenylringe beträgt  $52 \pm 2^\circ$ . Nach einem Vorschlag von *Kitaigorodski*<sup>25)</sup> beschreibt der Winkel  $\psi$  die Neigung der Phenylringe gegen (1 0 0) bzw. (0 1 0). Der entsprechende Winkel im Tetraphenylzinn beträgt  $54.5^\circ$ <sup>26)</sup> und nicht  $42^\circ$ , wie *Kitaigorodski* aus älteren Arbeiten ableitet<sup>25)</sup>. Die praktisch identischen Verdrehungswinkel  $\psi$

im Tetraphenylzinn und im vorliegenden Molekül **1a** zeigen ebenfalls die leichte Ersetzbarkeit eines Phenylrings durch den (Methylthio)thiocarbonyl-Liganden.

Auffällig sind die C–S-Bindungslängen: Während der S2–C7-Abstand im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit einer C–S-Einfachbindung entspricht, sind die C1'–S1- und C1'–S2-Bindungen erheblich kürzer, innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang ( $1.65 \pm 0.03 \text{ \AA}$ ) und besitzen nach der von *Abrahams*<sup>27)</sup> angegebenen Skala ca. 80% Doppelbindungsanteil.

Aufgrund des geringen Streubeitrags der fehlgeordneten (Methylthio)thiocarbonyl-Gruppe sind keine genaueren Angaben zur Geometrie des Liganden möglich, insbesondere auch wegen der Möglichkeit der bereits erwähnten zusätzlichen Fehlordnung um die Sn–C1'-Achse. Gemäß der Valenzstrichformel **A** sollte sich eine solche Fehlordnung aber in anomal großen Temperaturfaktoren äußern.



Wir neigen deshalb eher zur Auffassung, daß eine Beteiligung der zwitterionischen Grenzstruktur **B** die beobachtete Geometrie plausibel zu erklären vermag. Vergleiche mit analogen Strukturen sind leider nicht möglich, da unseres Wissens bis jetzt keine Röntgenstrukturdaten von Organozinn-thio- bzw. -dithiocarboxylaten vorliegen<sup>28)</sup>.

### 3. Darstellung homologer Alkyl-stannandithiocarboxylate

Versucht man, das primäre Additionsprodukt aus (Triphenylstannyl)lithium und CS<sub>2</sub> mit höheren Alkylhalogeniden abzufangen, so nimmt die Ausbeute sehr schnell ab, und man erhält bereits für R = Ethyl nur etwa 5% kristallines Produkt. Die Isolierung der homologen Alkylester scheiterte zunächst daran, daß sie nach der chromatographischen Trennung als nicht kristallisierbare Öle anfallen. Behandelt man aber das Rohprodukt mit Ethanol, lassen sich die Ester **1b–d** leicht niederschlagen und ohne Zersetzungsgefahr aus Petrolether umkristallisieren. Nach der gleichen Methode gelang uns die Darstellung von Methyl-[tri(*o*- und *p*-tolyl)stannan]dithiocarboxylat (**2a, b**). Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **1a–d** und **2a, b** sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

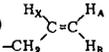
### 4. Koordinationsverhalten des Methylesters **1a**

Bei der Umsetzung des photochemisch erzeugten Dicarbonyl(cyclopentadienyl)man-gan-Addukts mit Methyl-triphenylstannandithiocarboxylat (**1a**) entsteht eine tief-farbige Lösung, aus der sich mit Petrolether ein violetter Komplex ausfällen läßt. Nach dem Waschen mit Ethanol erhält man ein einheitliches Produkt, das nur zwei Singulets im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufweist. Die ν(C–O)-Absorptionen sind gegenüber dem Ausgangskomplex CpMn(CO)<sub>3</sub> stark langwellig verschoben und weisen somit auf eine geringe π-Akzeptorwirkung des Liganden **1a** hin. Die CS<sub>2</sub>-Valenzabsorptionen sind wegen ihrer schwachen Intensität nicht eindeutig zu charakterisieren. Da die chemische Verschiebung der Methylprotonen des Liganden **1a** bei der Komplexbildung nahezu

Tab. 4. Spektroskopische Daten und Schmelzpunkte der Triarylstanandithiocarbonsäureester **1a-d** und **2a, b**

Ar <sub>3</sub> SnCS <sub>2</sub> R	IR (fest, KBr) [cm <sup>-1</sup> ] ν <sub>a</sub> (CS <sub>2</sub> ) ν <sub>s</sub> (CS <sub>2</sub> )	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ-Werte	UV (CDCl <sub>3</sub> ) λ <sub>max</sub> [nm] (ε) π-π* n-π*	Schmp. [°C]
Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R = CH <sub>3</sub> ( <b>1a</b> ) <sup>a</sup>	1048 808	2.74 s (CH <sub>3</sub> ) 7.38 mc (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>m,p</sub> 7.63 mc (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>o</sub>	313 (10140) 532 (66)	128 – 129
Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ( <b>1b</b> )	1059 803	1.28 (CH <sub>3</sub> ) 3.42 (CH <sub>2</sub> ) 7.24 – 7.72 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	314 (5000) <sup>b</sup>	47 – 48
Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R = i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ( <b>1c</b> )	1060 806	1.34 (CH <sub>3</sub> ) 4.64 (CH) 7.25 – 7.72 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	318 (9850) <sup>b</sup>	87 – 88
Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R = C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>c</sup> ( <b>1d</b> )	1040 808	<sup>c</sup> 7.33 – 7.68 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	318 (8400) <sup>b</sup>	57 – 58
Ar = o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R = CH <sub>3</sub> ( <b>2a</b> )	1060 810?	2.35 (o-CH <sub>3</sub> ) 2.74 (CH <sub>3</sub> S) 7.24 – 7.74 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	312 (10050) 530 (77)	85 – 86
Ar = p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R = CH <sub>3</sub> ( <b>2b</b> )	1040 815 sh ?	2.35 (p-CH <sub>3</sub> ) 2.70 (CH <sub>3</sub> S) 7.16 – 7.59 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	311 (10422) 530 (79)	64 – 65

<sup>a</sup>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, int. TMS): δ = 18.5, CH<sub>3</sub>; 128.7, C-3,5 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129.6, C-4 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 136.9, C-2,6 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 137.3, C-1 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 266.4, CS. – <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, int. Me<sub>4</sub>Sn): δ = –192.4. – MS (<sup>120</sup>Sn; in Klammern rel. Intensität, bez. auf Ph<sub>3</sub>Sn<sup>+</sup> = 100%): m/e = 442 (1), Ph<sub>3</sub>SnCS<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>+</sup>; 427 (7), Ph<sub>3</sub>SnCS<sub>2</sub><sup>+</sup>; 398 (9), Ph<sub>3</sub>SnSCH<sub>3</sub><sup>+</sup>; 351 (100), Ph<sub>3</sub>Sn<sup>+</sup>; 321 (2), Ph<sub>2</sub>SnSCH<sub>3</sub><sup>+</sup>; 274 (5), Ph<sub>2</sub>Sn<sup>+</sup>; 244 (2), PhSnSCH<sub>3</sub><sup>+</sup>; 229 (5), PhSnS<sup>+</sup>; 197 (43), PhSn<sup>+</sup>; 152 (16), SnS<sup>+</sup>; 120 (24), Sn<sup>+</sup>. – <sup>b</sup>) n-π\*-Übergang sehr intensitätsschwach, nicht eindeutig lokalisierbar. – <sup>c</sup>)

 4.10 (CH<sub>2</sub>), 5.14 (H<sub>A</sub>), 5.24 (H<sub>B</sub>), 5.85 (H<sub>X</sub>).

Tab. 5. Spektroskopische Daten der Übergangsmetall-Komplexe **3a, b**

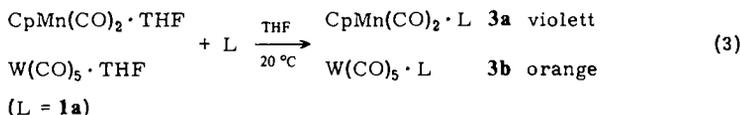
Verb.	IR [cm <sup>-1</sup> ] ν(CO)      ν(CS) (fest, KBr)		<sup>1</sup> H-NMR (δ-Werte) (CDCl <sub>3</sub> , int. TMS)	<sup>119</sup> Sn-NMR (δ-Werte) (CDCl <sub>3</sub> , int. Me <sub>4</sub> Sn)
<b>3a</b>	1941	–	2.63 (CH <sub>3</sub> )	– 118
	1897	–	4.67 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	(Δδ = +74) <sup>a</sup>
			7.26 – 7.74 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	
<b>3b</b>	2065 <sup>b</sup>	950 ?	2.78 (CH <sub>3</sub> )	– 148
	1950 <sup>b</sup>	850	7.25 – 7.66 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	(Δδ = +44) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>) Differenz δ(Komplex **3a, b**) – δ(Ligand **1a**). – <sup>b</sup>) Lösung in CCl<sub>4</sub>.

gleich bleibt, ist eine einzählige Koordination über die Thiocarbonylgruppe wahrscheinlich.

Bei der analogen Umsetzung der photochemisch aktivierten Hexacarbonyl M(CO)<sub>6</sub> (M = Cr, Mo, W) mit **1a** wurde nur für M = W ein definiertes Produkt erhalten. Das

IR-Spektrum weist im Carbonylbereich drei (fest, KBr) bzw. zwei (Lösung in  $\text{CCl}_4$ ) Banden auf, die mit einer Pentacarbonylstufe in Einklang stehen.



Die neuen Komplexe **3a, b** stellen unseres Wissens die ersten Beispiele für derartige Koordinationsverbindungen mit zinnfunktionellen Neutralliganden dar. Sie sind mit den von *Werner et al.*<sup>29</sup> beschriebenen Zweikern-Komplexen mit  $\text{CpM}(\text{Me}_3\text{P})(\eta^2\text{-CS}_2)$  (M = Co, Rh) als Donorligand vergleichbar. Die  $^{119}\text{Sn}$ -chemischen Verschiebungen von **3a, b** belegen, daß das Zinn erwartungsgemäß bei der Koordination von **1a** entschirmt wird. Der Effekt ist beim Schwermetall-Komplex **3b** (5d-Element) geringer ausgeprägt, wie zahlreiche Beispiele von Organozinn-Übergangsmetall-Komplexen zeigen<sup>30</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Für die Aufnahme und Diskussion der  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gilt unser besonderer Dank den Herren Dr. *B. Mathiasch*, Univ. Mainz, und Dr. *M. Moll*, Univ. Erlangen.

## Experimenteller Teil

Triphenylzinn-chlorid erhielten wir als Geschenk der Firma Schering AG; Tri-*o*-tolyl- und Tri-*p*-tolylzinn-chlorid wurden nach Literaturmethoden<sup>31-33</sup> dargestellt. Die (Triarylstannyl)lithium-Verbindungen entstehen durch Reduktion der entsprechenden Chloride mit Lithiumdraht in THF unter  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre<sup>34</sup>. Die aktivierten Metallcarbonylderivate  $\text{CpMn(CO)}_2 \cdot \text{THF}$  und  $\text{W(CO)}_5 \cdot \text{THF}$  erhält man durch Bestrahlen (Hg-Hochdrucklampe TQ 150 Hanau) der Metallcarbonyle bei Raumtemperatur<sup>35</sup>.

*Spektrometer*: IR: IR 12 Beckman-Spektralphotometer und Bruker IFS 114 C Fourier-Spektrometer. – NMR: Bruker WP 80 Multikern-Spektrometer ( $^1\text{H}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) bzw. JEOL JNM-PS 100-PFT-Spektrometer mit Nicolet-1080-Rechner ( $^{13}\text{C}$ ). – MS: MAT 711 A Massenspektrometer von Varian, Bremen (70 eV, 200 °C Quellentemperatur, Direkteinlaß). – UV: Acta M VII Spektralphotometer von Beckman.

### 1) Darstellung der Triarylstannandithiocarbonsäureester **1a–d, 2a, b**

Zu einer Lösung von 10–20 mmol  $\text{Ar}_3\text{SnLi}$  (Ar = Ph, *o*-Tol, *p*-Tol) in 50 ml THF tropft man unter Rühren die entsprechende Menge  $\text{CS}_2$  in geringem Überschuß, wobei sich die Lösung unter Erwärmen rotbraun färbt. Nach dem Abkühlen gibt man das betreffende Alkyljodid (Allylbromid) im Überschuß zu. Aus der violetten Lösung erhält man durch Säulenchromatographie (Kieselgel/THF) eine violette und eine dunkelbraune Fraktion. Die violette Fraktion ergibt nach dem Abziehen des Lösungsmittels nur für R = Me einen Feststoff, während die übrigen Alkylester als Öle anfallen. Diese lassen sich durch Digerieren mit Ethanol niederschlagen und werden aus Petrolether umkristallisiert. Ausbeuten und analytische Daten sind in Tab. 6 aufgeführt.

### 2) Darstellung der Metallkomplexe **3a, b**

Die photochemisch erzeugten Addukte  $\text{CpMn(CO)}_2 \cdot \text{THF}$  und  $\text{W(CO)}_5 \cdot \text{THF}$  werden bei Raumtemp. in THF-Lösung mit der äquivalenten Menge  $\text{Ph}_3\text{SnCS}_2\text{Me}$  (**1a**) 12 h ohne Bestrahlung umgesetzt. Die violette (**3a**) bzw. orangefarbene (**3b**) Lösung wird eingeengt und säulenchro-

Tab. 6. Analytische Daten der Triarylstannandithiocarbonsäureester **1a–d** und **2a,b**

	-dithiocarboxylat	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analysen		
				C	H	S
<b>1a</b>	Methyl-triphenylstannan-	60	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> S <sub>2</sub> Sn (441.2) (442) <sup>a)</sup>	Ber. 54.45 Gef. 54.77	4.11 4.36	14.54 14.24
<b>1b</b>	Ethyl-triphenylstannan-	60	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> S <sub>2</sub> Sn (455.2) (456) <sup>a)</sup>	Ber. 55.41 Gef. 55.37	4.43 4.48	14.08 13.89
<b>1c</b>	Isopropyl-triphenylstannan-	40	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> S <sub>2</sub> Sn (469.2) (470) <sup>a)</sup>	Ber. 56.31 Gef. 56.63	4.72 4.75	13.66 13.97
<b>1d</b>	Allyl-triphenylstannan-	40	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> S <sub>2</sub> Sn (467.2) (468) <sup>a)</sup>	Ber. 56.56 Gef. 56.50	4.31 4.58	13.73 13.43
<b>2a</b>	Methyl-[tri(o-tolyl)-stannan]-	60	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> S <sub>2</sub> Sn (483.3) (484) <sup>a)</sup>	Ber. 57.16 Gef. 57.45	5.01 5.48	13.27 13.52
<b>2b</b>	Methyl-[tri(p-tolyl)-stannan]-	20	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> S <sub>2</sub> Sn (483.3) (484) <sup>a)</sup>	Ber. 57.16 Gef. 56.77	5.01 5.71	13.27 12.33

<sup>a)</sup> Massenspektroskopisch (<sup>120</sup>Sn) bestimmt.

matographisch gereinigt. Die THF-Eluate werden zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit kaltem Ethanol gewaschen.

*Dicarbonyl*(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)(methyl-triphenylstannandithiocarboxylat)mangan (**3a**): Ansatz 2.0 g CpMn(CO)<sub>3</sub>, 4.4 g **1a** (10 mmol); Ausb. 4.1 g (65%); Zers.-P. ≈ 150°C.

C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>MnO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Sn (617.2) Ber. C 52.53 H 3.76 S 10.39 Gef. C 52.87 H 3.61 S 10.77  
Molmasse 618 (MS, FD-Methode; <sup>120</sup>Sn, <sup>55</sup>Mn)

*Pentacarbonyl*(methyl-triphenylstannandithiocarboxylat)wolfram (**3b**): Ansatz 3.5 g W(CO)<sub>6</sub>, 4.4 g **1a** (10 mmol); Ausb. 1.5 g (20%); Schmp. 120°C (Zers.).

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>SnW (765.1) Ber. C 39.24 H 2.37 S 8.38 Gef. C 39.07 H 2.55 S 8.16  
Molmasse 766 (MS, FD-Methode; <sup>120</sup>Sn, <sup>184</sup>W)

- <sup>1)</sup> H. M. J. C. Creemers, F. Verbeek und J. G. Noltes, J. Organomet. Chem. **8**, 469 (1967).
- <sup>2)</sup> G. J. D. Peddle, J. Organomet. Chem. **14**, 139 (1968).
- <sup>3)</sup> Gen-Etsu Matsubayashi, M. Hiroshima und T. Tanaka, J. Organomet. Chem. **59**, 207 (1973).
- <sup>4)</sup> L. C. Willemsens, J. Organomet. Chem. **27**, 45 (1971).
- <sup>5)</sup> A. G. Brook und H. Gilman, J. Am. Chem. Soc. **76**, 77 (1954); **77**, 2322 (1955).
- <sup>6)</sup> G. Neumann und W. P. Neumann, J. Organomet. Chem. **42**, 293 (1972).
- <sup>7)</sup> D. Blake, G. E. Coates und J. M. Tate, J. Chem. Soc. **1961**, 618.
- <sup>8)</sup> H. Gilman, O. L. Marrs und See-Yuen Sim, J. Org. Chem. **27**, 4232 (1962).
- <sup>9)</sup> C. Tamborski, F. E. Ford und E. J. Soloski, J. Org. Chem. **28**, 181, 237 (1963).
- <sup>10)</sup> P. R. Bolz, U. Kunze und W. Winter, Angew. Chem. **92**, 227 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 220 (1980).
- <sup>11)</sup> R. Kramolowsky, Angew. Chem. **81**, 182 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 202 (1969).  
– <sup>11a)</sup> U. Kunze und Th. Hättich, Angew. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht.
- <sup>12)</sup> H. Kriegsmann und H. Geissler, Z. Anorg. Allg. Chem. **323**, 170 (1963).
- <sup>13)</sup> E. Lindner, R. Grimmer und H. Weber, J. Organomet. Chem. **23**, 209 (1970); **25**, 493 (1970).

- 14) S. Kato, M. Mizuta und Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* **55**, 121 (1973); S. Kato, T. Kato, T. Yamauchi, Y. Shibahashi, E. Kakuda, M. Mizuta und Y. Ishii, ebenda **76**, 215 (1974).
- 15) A. W. Gal, J. W. Gosselink und F. A. Vollenbroek, *J. Organomet. Chem.* **142**, 357 (1977).
- 16) C. D. Schaeffer jr. und J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **55**, 97 (1973).
- 17) Gen-Etsu Matsubayashi und T. Tanaka, *Spectrochim. Acta, Part A* **30**, 869 (1974).
- 18) A. G. Davies, P. G. Harrison, J. D. Kennedy, T. N. Mitchell, R. J. Puddephatt und W. McFarlane, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 1136.
- 19) R. K. Harris und B. E. Mann (Herausg.), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London 1978.
- 20) J. D. Kennedy und W. McFarlane, *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compd.* **1**, 235 (1974).
- 21) P. C. Chieh und J. Trotter, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 911.
- 22) W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **18**, 502 (1965).
- 23) D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 321 (1968).
- 24) D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- 25) A. I. Kitaigorodski, *Molekülkristalle*, S. 62 ff., Akademie-Verlag, Berlin 1979.
- 26) Berechnet aus den Koordinaten in Lit.<sup>21)</sup>
- 27) S. C. Abrahams, *Q. Rev.* **10**, 407 (1956).
- 28) Literaturrecherche mit dem „Cambridge Crystallographic Data File“, Stand Herbst 1980.
- 29) H. Werner, K. Leonhard, O. Kolb, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113**, 1654 (1980); H. Werner, O. Kolb, R. Feser und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **191**, 283 (1980).
- 30) D. H. Harris, M. F. Lappert, J. S. Poland und W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 311.
- 31) K. A. Kozeschkow, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62**, 996 (1929); **66**, 1661 (1933).
- 32) H. Morris, W. Byerly und P. W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1727 (1942).
- 33) A. Stern und E. I. Becker, *J. Org. Chem.* **29**, 3221 (1964).
- 34) H. Schumann, K. F. Thom und M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1**, 167 (1963).
- 35) G. L. Geoffroy und M. S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, London 1979.

[424/80]