

Nucleophile Addition von Triorganozinn-Anionen an Kohlenstoffdisulfid, IX¹⁾

Synthese und Komplexierung neuer Triphenylstannandithioester

Udo Kunze* und Reinhard Tischer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Eingegangen am 4. Februar 1987

Durch Umsetzen des Dioxan-Addukts $\text{Ph}_3\text{SnCS}_2\text{Li} \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ mit geeigneten Organo(element)-halogeniden entstehen die bekannten Alkylester $\text{Ph}_3\text{SnC(S)SR}$ (1: R = Me, 2: R = CH_2Ph) sowie die neuartigen Stannyl(methyl)ester (3: R = SnPh_3 , 4: R = CH_2SnPh_3). Als erstes Derivat einer homologen Stannylalkandithiocarbonsäure stellten wir den 3-(Triphenylstannyl)propan-dithioester $\text{Ph}_3\text{Sn}[\text{CH}_2]_3\text{C(S)SMe}$ (5) durch Grignard-Reaktion von (3-Chlorpropyl)triphenylstannan mit aktiviertem Magnesium (Anthracen-Zusatz, Ultraschall) dar. Durch Modifikation früher beschriebener Methoden erhielten wir die neuen, η^1 -koordinierten Pentacarbonylchrom- und -wolfram-Komplexe $\text{LM}(\text{CO})_5$ (1a: L = 1, M = Cr; 2a: L = 2, M = Cr; 2b: L = 2, M = W; 3b: L = 3, M = W; 5b: L = 5, M = W).

Nucleophilic Addition of Triorganotin Anions to Carbon Disulfide, IX¹⁾. – Synthesis and Complexation of Novel Triphenylstannane Dithioesters

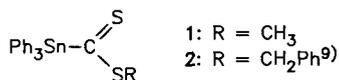
The known alkyl esters $\text{Ph}_3\text{SnC(S)SR}$ (1: R = Me, 2: R = CH_2Ph) and the novel stannyl(methyl) esters (3: R = SnPh_3 , 4: R = CH_2SnPh_3) were obtained by the reaction of the dioxane adduct $\text{Ph}_3\text{SnCS}_2\text{Li} \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ with appropriate organo(element) halides. As the first derivative of a homologous stannylalkandithiocarboxylic acid, the 3-(triphenylstannyl)propane dithioester $\text{Ph}_3\text{Sn}[\text{CH}_2]_3\text{C(S)SMe}$ (5) was synthesized by Grignard reaction of (3-chloropropyl)triphenylstannane with activated magnesium (addition of anthracene, ultrasound). The new η^1 -coordinated pentacarbonylchromium and -tungsten complexes $\text{LM}(\text{CO})_5$ (1a: L = 1, M = Cr; 2a: L = 2, M = Cr; 2b: L = 2, M = W; 3b: L = 3, M = W; 5b: L = 5, M = W) were prepared by modification of previously reported methods.

Wie wir früher gezeigt haben²⁾, lassen sich Triorganozinn-Anionen nucleophil an Kohlenstoffdisulfid unter Knüpfung einer Sn–C-Bindung addieren. Die entstehenden Alkali-stannandithiocarboxylate können zu Stannandithioestern alkyliert³⁾ oder in Form der Dioxan-Addukte als vielseitige Komplexliganden eingesetzt werden^{4,5)}. Stannandithiocarboxylate sind nach wie vor die einzigen gesicherten Vertreter von Metallodithiocarboxylaten eines schweren Hauptgruppenelements^{6,7)}.

In dieser Arbeit berichten wir über die Darstellung der ersten Dizinn-Verbindungen vom Typ $\text{Ph}_3\text{SnC(S)S}[\text{CH}_2]_n\text{SnPh}_3$ ($n = 0, 1$) sowie eines 3-stannylsubstituierten Propandithiocarboxylats. Von den neuen Dithioestern wurden einige Pentacarbonylmetall-Komplexe dargestellt und molekülspektroskopisch charakterisiert.

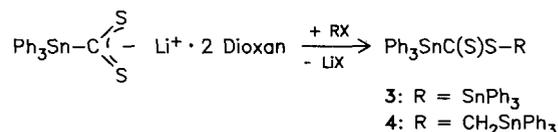
1. Stannyl- und Stannylmethyl-stannandithiocarboxylate

Stannandithiocarboxylat-Anionen lassen sich mit verschiedenen Alkylhalogeniden leicht zu den Dithioestern umsetzen, wobei die Ausbeute durch Einsatz der dioxan-stabilisierten Anionen erheblich verbessert werden kann⁸⁾. Die Konstitution der Triphenylstannandithiocarbonsäureester wurde durch Röntgenstrukturanalyse der Methyl-³⁾ (1) und Benzylverbindung¹⁾ (2) abgesichert.



Im Kristallgitter des Benzylesters 2 treten keine Fehlorderungen auf, so daß die exakte Molekülgeometrie bestimmt werden konnte. Die planare Zinn-Dithiocarboxylat-Einheit liegt in der *s-cis*-Konformation vor.

Stannandithioester mit elementsubstituierten Organorensten am Schwefel waren bisher, im Gegensatz zu Estern organischer Dithiocarbonsäuren¹⁰⁾, nicht bekannt. Wir konnten zeigen, daß bei der Umsetzung des dioxan-stabilisierten Lithium-triphenylstannandithiocarboxylats mit einem Überschuß an Triphenylzinnchlorid der schwerlösliche Stannyl-dithioester $\text{Ph}_3\text{SnC(S)SSnPh}_3$ (3) entsteht. Der entsprechende Trimethylstannyl-dithioester ist dagegen nicht zugänglich. Die Verbindung 3 stellt formal das Insertionsprodukt von CS_2 in Hexaphenyldistannan dar. Den zu 3 homologen Triphenylstannylmethyl-dithioester 4 erhält man durch Alkylierung des Lithiumsalzes mit (Iodmethyl)-triphenylstannan¹¹⁾. Die Ausbeuten sind gering, da als Hauptprodukt Bis(triphenylzinn)sulfid entsteht. Versuche zur Darstellung höherer Stannylalkyldithioester ($n > 1$) schlugen fehl.



Bei der Diskussion der Molekülspektren (Tab. 1) wird der zwar schon an anderer Stelle erwähnte⁹⁾, aber noch wenig charakterisierte Benzylester mit eingeschlossen. Die Dithio-

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Triphenylstannandithiocarbonsäureester $\text{Ph}_3\text{Sn}^1\text{C}(\text{S})\text{SR}$ (2–5)

	R = CH_2Ph <u>2</u>	R = Sn^2Ph_3 <u>3</u>	R = $\text{CH}_2\text{Sn}^2\text{Ph}_3$ <u>4</u>	$\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{S})\text{SCH}_3$ <u>5</u>
IR (fest, KBr; cm^{-1}): $\nu_1(\text{CS})$	1048 vs	1044 vs	1061 m	a)
$\nu_2(\text{CS})$	820 w	809 w	850 w	
$\nu_3(\text{CS})$	393 w	392 w	392 w	
UV-VIS: (CHCl_3)				
λ_{max} (log ϵ) (nm)	318 (4.23)	368 ^{b)}	336 (4.34)	308 (3.51)
	542 (1.11)	530/575	518 (1.54)	455 (0.97)
^1H -NMR: (CDCl_3 , int. TMS)				
$\delta\text{S-CH}_2$	4.71 s		3.37 s	2.59 s (CH_3) ^{c)}
$n_{\text{J}}(^{119,117}\text{Sn-}^1\text{H})$ (Hz)	$^4\text{J} = 4.3$		$^2\text{J} = 39.1, 37.4$	
δPh	7.2 – 7.8	7.1 – 7.7	7.2 – 7.6	7.3 – 7.6
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , int. TMS)				
$\delta\text{S-CH}_2$ - ($^3\text{J}(\text{Sn-C})$)	38.7 (13.6)	d)	19.3 ^{e)}	19.9 ^{e)} (CH_3) ^{f)}
$\delta\text{Ph}_3\text{Sn}^{1,2}$	128.6 – 138.0		128.5 – 137.4	128.5 – 138.1
$\delta\text{C}(\text{S})\text{S-}$	264.6		g)	238.6
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (C_6D_6 , ext. Me_4Sn)				
δSn^1	-191.0	-177.3	-187.8	-101.8
δSn^2		-105.0	-126.1	

^{a)} IR (fest, KBr; cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1183, $\nu_s(\text{CCS})$ 900, $\nu_a(\text{CCS})$ 580. — ^{b)} Festkörper-Reflexions-Spektrum, 5proz. BaSO_4 -Verreibung. — ^{c)} $\text{Sn-C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-C}_\gamma\text{-C}(\text{S})\text{SR}$: $\delta(\text{ppm})$; $\text{C}_\alpha\text{H}_2$ 1.42–1.63 mc, C_βH_2 2.07–2.29 mc, $\text{C}_\gamma\text{H}_2$ 3.11 t (7.3 Hz). — ^{d)} Auf Grund der geringen Löslichkeit kein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum möglich. — ^{e)} Keine Zinn-Kohlenstoff-Kopplung beobachtet. — ^{f)} $\text{Sn-C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-C}_\gamma\text{-C}(\text{S})\text{SR}$: $\delta(\text{ppm})$; $^n\text{J}(^{119,117}\text{Sn-}^{13}\text{C})$ (Hz); C_α 10.0 ($^1\text{J} = 384, 360$), C_β 28.5 ($^2\text{J} = 18.1$), C_γ 55.8 ($^3\text{J} = 70.1$). — ^{g)} Kein Signal beobachtet.

ester 2–4 zeigen eine intensive Absorptionsbande bei 1040–1060 cm^{-1} mit überwiegendem $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Anteil. Schwächere Absorptionen zwischen 810 und 850 cm^{-1} sind im wesentlichen auf $\nu(\text{Sn-C-S})$ -Schwingungen zurückzuführen, können aber nicht immer eindeutig zugeordnet werden^{2,3}. Eine Bande bei 392 cm^{-1} dürfte der CS_2 -Deformationsschwingung entsprechen¹².

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt das Methylen-Signal von 2 die erwartete Tieffeldverschiebung¹³ und wird von zwei Seitenbanden flankiert, die möglicherweise auf Zinnkopplung [$^4\text{J}(^{119,117}\text{Sn-H}) = 4.3$ Hz] zurückzuführen sind. Im Spektrum von 4 erscheint das Methylen-Signal wie im *S*-Ethylester³ bei $\delta = 3.37$ mit $^2\text{J}(^{119}\text{Sn-}^1\text{H}) = 39.1$ Hz^{3,14}.

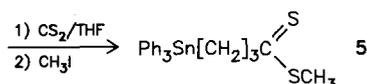
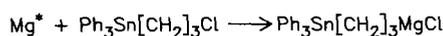
Die Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erfolgte nach Literaturdaten¹⁵. Wegen der geringen Löslichkeit konnte von 3 kein ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden. Das Signal der CS_2 -Gruppe ist nur in 2 zu beobachten; die $^{119,117}\text{Sn}$ -Satelliten sind wegen der geringen Intensität nicht nachweisbar. Die Peaks der aromatischen Kohlenstoffatome lassen sich in der Regel leicht zuordnen. Ferner konnte erstmals eine $^3\text{J}(^{119,117}\text{Sn-C})$ -Kopplung des *S*-Alkyl-Signals von 1 und 2 nachgewiesen werden.

Die $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Stannandithiocarbonyl-oxylaten zeichnen sich durch eine unerwartet hohe diamagnetische Verschiebung der Zinnresonanz aus^{2,16}. Die Alkyldithioester weisen lagekonstante Resonanzen um –190 ppm (Me_4Sn -Standard) auf. Die Hochfeldgrenze wird vom Triphenylstannandithiocarboxylat-Anion markiert ($\delta = -261$). Diese Regeln werden auch im vorliegenden Fall eingehalten und erleichtern die Zuordnung in den Dizinn-Verbindungen. Während der Ersatz des Benzylrestes von 2 durch die Ph_3SnCH_2 -Gruppe in 4 nur zu einer geringen Entschirmung des SnCS_2 -Signals führt, beobachtet man in 3 eine wesentlich stärkere paramagnetische Verschiebung. Die Stannyl-Zinn-Signale liegen mit –105 (3) bzw. –126 ppm (4) im erwarteten Bereich für funktionelle Ph_3Sn -Gruppen¹⁷. Ein Vergleich mit *S*-Stannylestern organischer Dithiocarbonsäuren¹⁰ ist wegen fehlender ^{119}Sn -NMR-Daten nicht möglich.

Die Elektronenspektren von 2–4 zeigen eine intensive Absorption bei 320–370 nm ($\pi\text{-}\pi^*$) und eine schwächere bei 520–550 nm ($n\text{-}\pi^*$). Der letzte Übergang ist für die charakteristische rotviolette Farbe der Stannandithioester verantwortlich³.

2. Versuche zur Darstellung homologer Stannandithioester

Da Derivate von (Triarylstannyl)alkancarbonsäuren schon länger bekannt sind¹⁸, lag es nahe, nach Wegen zur Darstellung entsprechender Stannylalkandithioester $R_3Sn-[CH_2]_nC(S)SR'$ zu suchen. Nach Kauffmann¹⁹ ist (Triphenylstannyl)methylithium durch Umsetzung von (Iodmethyl)triphenylstannan mit *n*-Butyllithium bei tiefen Temperaturen zugänglich. Wir konnten jedoch keinerlei kontrollierte Reaktion mit Kohlenstoffdisulfid oder anderen Heteroallen, außer Abbau zu Hexaphenyldistannan bzw. Bis(triphenylzinn)sulfid, nachweisen²⁰. Auch eine Grignard-Reaktion mit Ph_3SnCH_2MgI und CS_2 führte nur zur Bildung von Methyltriphenylstannan. Dagegen ist der Methylester der 3-(Triphenylstannyl)propandithiocarbonsäure auf diesem Wege prinzipiell zugänglich. Die Grignard-Reaktion, ausgehend von (3-Chlorpropyl)triphenylstannan²¹, erfordert jedoch eine spezifische Aktivierung des verwendeten Magnesiums²². Die besten Ergebnisse erzielten wir nach der Methode von Bogdanović²³, bei der Mg-Pulver mit katalytischen Mengen Anthracen in THF behandelt wird. Im Ultraschallbad entsteht in einer Gleichgewichtsreaktion hochreaktives, „organisch gelöstes“, Magnesium, das glatt mit (3-Chlorpropyl)triphenylstannan reagiert.



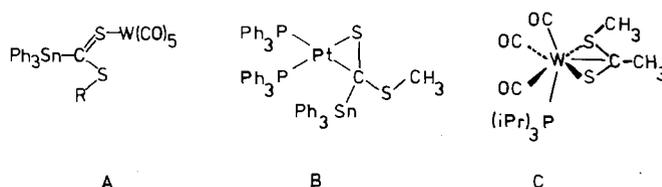
5 fällt als gelbes Öl an, das bei tiefen Temperaturen zu einer teilkristallinen Masse erstarrt. Das IR-Spektrum von **5** unterscheidet sich deutlich von den Stannandithioestern **2–4** (Tab. 1). Neben den Alkyl- und Phenylabsorptionen beobachtet man im mittleren Infrarot zwei Banden geringerer Intensität bei 1183 und 900 cm^{-1} , die nach Scheithauer und Mayer²⁴ $\nu(C=S)$ und $\nu_a(CCS)$ zuzuordnen sind. Die von den Autoren als $\nu_s(CCS)$ bezeichnete Absorption bei 580 cm^{-1} findet man nur mit geringer Intensität.

Im 1H -NMR-Spektrum von **5** ist das Signal der *S*-Methylgruppe gegenüber **1** um 0.2 ppm hochfeldverschoben. Von den übrigen Alkyl-Signalen liefert nur die γ -Methylengruppe ein einfaches Multipllett. Im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum erscheint das CS_2 -Signal bei 238.6 ppm , d. h. um etwa 25 ppm gegenüber **1, 2** abgeschirmt. Die Zuordnung der Alkyl- und Aryl-Signale erfolgte nach Lit.^{15,25}. Wie ein Vergleich mit Methyl-dithiopropionat²⁴ zeigt, stimmen die Absorptionsmaxima der Elektronenübergänge im UV-VIS-Spektrum nahezu überein. Der Stannyl-Substituent übt also nur noch einen geringen Einfluß auf das π -Elektronensystem der Dithioester-Gruppe aus.

3. Pentacarbonylmetall-Komplexe der Dithioester, $LM(CO)_5$ ($M = Cr, W$)

Wir hatten früher eine Reihe von Metallcarbonyl-Komplexen mit neutralen Dithioester-Liganden beschrieben^{3,26}. Für die Koordi-

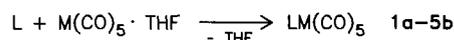
nation des Dithioester-Moleküls an ein Metallfragment sind mehrere Anordnungen denkbar (A–C).



Aufgrund spektroskopischer Daten haben wir für den Methylester-Komplex **1b** und analoge Verbindungen die Struktur **A** vorgeschlagen²⁶. Strukturtyp **B** mit η^2 -Koordination des Dithioester-Liganden wurde von Dakternieks et al.⁹ anhand des Platin-Komplexes nachgewiesen. Als einziges Beispiel einer η^3 -Heteroallyl-Koordination (**C**) wurde ein Methylthioacetat-Komplex beschrieben²⁷.

Der Strukturtyp **A** wurde durch Röntgenstrukturbestimmung des Benzylester-Komplexes **2b** bestätigt¹. Überraschend hierbei ist der Wechsel der Ligandkonformation von *s-cis* nach *s-trans*, der zu einer beträchtlichen sterischen Hinderung des Benzylrestes und einer Zinn-Phenylgruppe mit entsprechender Winkelaufweitung führt.

Wir haben einige weitere Pentacarbonylwolfram- sowie -chrom-Komplexe der neuen Liganden dargestellt; dabei wurde die Präparationsmethode etwas modifiziert. Entsprechende Pentacarbonylmolybdän-Komplexe sind auf diesem Weg nicht zugänglich.



	1a	2a	2b	3b	5b
L	1	2	2	3	5
M	Cr	Cr	W	W	W

Die dunkelroten bis rotbraunen Komplexe sind in kristalliner Form luftstabil, zerfallen aber in Lösung allmählich in Metallcarbonyl und Bis(triphenylzinn)sulfid. Eine photochemische CO-Eliminierung zur Bildung von *S,S'*-Chelatkomplexen gelang nicht²⁸.

Die IR-Spektren dieser $M(CO)_5$ -Komplexe (Tab. 2) liefern Aussagen über die Zahl der Carbonylgruppen und die Bindungsverhältnisse des Liganden. Bei den Komplexen **2a–5b** erscheinen in Lösung zwei oder drei Absorptionen, entsprechend einer Pentacarbonylstufe [C_{4v} , $A_1(e) + (B_1) + E + A_1(a)$], bei der die IR-verbotene B_1 -Normalschwingung durch Symmetrierniedrigung sichtbar wird. Die entartete und die axiale $\nu(CO)$ -Absorption fallen zu einer einzigen, sehr intensiven Bande zusammen. Im Festkörperspektrum können aufgrund der geringen Symmetrie alle fünf $\nu(CO)$ -Schwingungsbanden auftreten. Das theoretisch zu erwartende IR-Spektrum [$A_1(e) + E + A_1(a)$] beobachtet man nur beim Benzylthioester-Komplex **2b**. Während die freien Stannandithioester durch eine intensive $\nu(CS)$ -Absorption bei 1050 cm^{-1} und weitere Banden bei 810 und 390 cm^{-1} gekennzeichnet sind, fehlen solche charakteristischen Absorptionen der Dithiocarboxylat-Gruppe in den Komplexen **2a–5b**. Auf die grundsätzliche Bedeutung der starken

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Komplexe 1a–5b

$\text{Ph}_3\text{SnC(S)SR} \cdot \text{M(CO)}_5$	R = CH ₃ M = Cr (<u>1a</u>)	R = CH ₂ Ph M = Cr (<u>2a</u>)	R = CH ₂ Ph M = W (<u>2b</u>)	R = SnPh ₃ M = W (<u>3b</u>)	$\text{Ph}_3\text{Sn(CH}_2)_3\text{C(S)SMe}$ M = W (<u>5b</u>)
IR: $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	2060 s	2058 m-s	2063 s	2064 m	2070 s
(fest, KBr)	1955 w	1952 w			
	1930 s	1940 vs	1935 vs	1938 vs	1924 vs, b
	1905 vs	1910 vs	1901 vs		
$\nu(\text{CO})$ (CHCl_3)	2059 m	2057 m	2063 m-s	2064 m	2071 s
	1951 vs	1945 vs	1935 vs	1935 vs	2008 m
	1920 m	1916 w	1901 m		1938 vs, b
¹ H-NMR: (CDCl_3 , int. TMS)					
δ (ppm), ⁿ J (Hz)					
$\delta\text{C(S)S-CH}_2^{\text{a}}$	2.80 s (CH ₃)	4.54 s	4.52 s		2.64 s (CH ₃)
δ Phenyl	7.0 – 7.7	7.0 – 7.7	7.0 – 7.7	7.0 – 7.8	7.2 – 7.5
¹³ C(¹ H)-NMR: (CDCl_3 , int. TMS)					
δ (ppm), ⁿ J (Hz)					
$\delta\text{C(S)SCH}_2$	23.9 (CH ₃)	44.9	44.8		20.7 (CH ₃)
$\delta\text{C}_\alpha\text{H}_2$					10.2 ^b
$\delta\text{C}_\beta\text{H}_2$, ² J(Sn-C) ^c					28.3 (30.9)
$\delta\text{C}_\gamma\text{H}_2$, ³ J(Sn-C) ^c					54.3 (93.0)
δ Phenyl	128.5–136.7	128.4–136.8	129.5–136.8	128.5–136.8	128.7–137.0
$\delta\text{CO}_{\text{cis}}$	211.5	211.5	197.2	192.2	191.1
$\delta\text{CO}_{\text{trans}}$	215.1	215.0	203.5	195.8	194.8
$\delta\text{C(S)S-}$	263.7	266.8	265.5	264.6	nicht beob.
¹¹⁹ Sn(¹ H)-NMR: (C_6D_6 , ext. Me ₄ Sn) δ (ppm)	-145.4	-145.9	-146.2	nicht gem.	nicht gem.
UV-VIS: (CHCl_3)					
λ_{max} (logE) (nm)					
n – π*	507 (3.2)	488 (4.3)	498 (2.2) ^d	nicht gem.	nicht gem.
(d-d)-Übergänge	372 (2.8)	370 (4.0)	350 (1.5) ^d		
π – π*	317 (3.5)	312 (3.8)	315 (2.2) ^d		
M – π* CO (CT)	280 (3.3)	285 (4.0)	288 (3.0) ^d		

^a) Keine Zinn-Kopplungen beobachtet. – ^b) Keine Zuordnung der Zinn-Kohlenstoff-Kopplungen möglich. – ^c) Mittelwerte der (^{119,117}Sn-¹³C)-Kopplungen. – ^d) n-Hexan-Lösung.

Schwingungskopplung in Dithiocarboxylaten, die zu scheinbaren Anomalien führt, haben Mattes et al.²⁹⁾ hingewiesen. Man findet jedoch in allen Spektren eine Bande mittlerer Intensität bei 850–870 cm^{-1} , die sicherlich einen $\nu(\text{CS})$ -Anteil enthält.

Die ¹H-NMR-Spektren der Chrom- und Wolframkomplexe unterscheiden sich von denen der entsprechenden Stannandithiocarbonsäureester nur unwesentlich. So sind geringe Änderungen in der Lage des S-Alkyl-Signals zu beobachten (max. 0.2 ppm), wobei die Methylester-Komplexe eine Tieffeldverschiebung und die Benzylester-Komplexe eine Hochfeldverschiebung ergeben.

In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren treten signifikantere Veränderungen im Vergleich zu den freien Estern auf. Dies trifft überraschenderweise weniger auf das CS_2 -Signal als vielmehr auf das S -Alkyl-Signal zu. Hier erhält man bei den Komplexen **2a**–**5b** eine paramagnetische Verschiebung bis zu 5 ppm.

In den $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beobachtet man die für Pentacarbonylmetall-Komplexe von neutralen Stannandithioestern zu erwartenden Signale im Bereich -140 bis -150 ppm¹⁶. Die Komplexierung der Dithioester führt zu einer Zunahme der Asymmetrie der Ladungsverteilung am Zinn-Kern, die sich in einer Tieffeldverschiebung des ^{119}Sn -Signals bemerkbar macht. Der Wechsel des Metalls beeinflusst hier die zinnchemische Verschiebung im Gegensatz zu Cyclopentadienylmetall-Komplexen kaum¹⁶.

Die massenspektroskopische Molmassebestimmung muß, wie bei den Triphenylstannandithioestern, mit der Felddesorptionsmethode durchgeführt werden. Im Gegensatz zu den Dithioestern, die selbst unter diesen Bedingungen starke Fragmentierungen aufweisen, wird bei den Komplexen in der Regel nur der Molekülpeak erhalten.

Herrn Dr. B. Mathiasch, Universität Mainz, danken wir für die Aufnahme der ^{119}Sn -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Triphenylzinnchlorid erhielten wir als Geschenk der Fa. Schering AG, Bergkamen. Alle Umsetzungen werden in einer Argonatmosphäre unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Bestrahlung der Metallhexacarbonyle zur photochemischen Substitution erfolgte mit einer Hg-Hochdrucklampe TQ 150 Hanau unter leichtem Argonstrom³⁰. Zur Aktivierung des Magnesiums verwendeten wir das Ultraschallbad Sonorex TK 52 der Fa. Banderlin.

Spektrometer: IR: Perkin-Elmer Spektralphotometer 598 mit Datenstation 3600. – NMR: Bruker AC 80. – MS: MAT 711 A von Varian, Bremen (FD-Methode, 8 kV, 50°C; ber. für ^{52}Cr , ^{120}Sn , ^{184}W). – UV-VIS: Acta M VII Spektralphotometer von Beckman.

1) Darstellung der Triphenylstannandithiocarbonsäureester 2–4

3.86 g (10 mmol) Ph_3SnCl werden mit einem Überschuß an oberflächenaktiviertem Lithiumdraht in frisch destilliertem THF reduziert. Nach Abtrennen des überschüssigen Alkalimetalls mit Glaswolle gibt man zu dieser Lösung im Verlauf von 30 min die Lösung von 0.76 g (10 mmol) CS_2 in Dioxan zu. Das Reaktionsgemisch wird anschließend über eine kurze Chromatographiesäule (Kieselgel, THF/Ether) gereinigt. Das Alkylhalogenid wird in geringem Überschuß (bei **3** deutlicher Überschuß von Ph_3SnCl) zugegeben und anschließend 30 min (bei **3** 5 h) gerührt. Nach Einengen des Lösungsmittels trennt man die Dithioester-Phase säulenchromatographisch ab (Kieselgel, Ether) und kristallisiert anschließend aus Aceton/*n*-Hexan um. **3** fällt als schwerlöslicher Niederschlag aus der Reaktionslösung an und wird aus Toluol umkristallisiert.

Benzyl-triphenylstannandithiocarboxylat (2): Ausb. 3.3 g (64%), violette Prismen, Schmp. 96°C (Lit.⁹ 65°C).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{Sn}$ (517.3) Ber. C 60.37 H 4.29 S 12.40
Gef. C 60.48 H 4.16 S 12.62
Molmasse 518 (FD)

Triphenylstannyl-triphenylstannandithiocarboxylat (3): Ausb. 2.9 g (37%), violette Rhomben, Schmp. 204°C.

$\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{Sn}_2$ (776.15) Ber. C 57.26 H 3.90 S 8.26
Gef. C 57.53 H 4.07 S 8.33

Triphenylstannylmethyl-triphenylstannandithiocarboxylat (4): Ausb. 2.1 g (27%), hellviolette Kristalle, Schmp. 122°C.

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{S}_2\text{Sn}_2$ (790.2) Ber. C 57.76 H 4.08 S 8.11
Gef. C 57.91 H 4.19 S 7.96
Molmasse 792 (FD)

Methyl-3-(triphenylstannyl)propandithiocarboxylat (5): Zu 1.46 g (50 mmol) Magnesiumpulver werden unter Argon 0.2 g (1 mmol) Anthracen und 50 mmol THF gegeben. Unter Rühren bei Raumtemp. entsteht eine gelbgrüne Lösung, aus der sich langsam orangefarbenes Anthracen-Magnesium abscheidet. Nach zweistündiger Aktivierung im Ultraschallbad²³ gibt man 2.1 g (5.0 mmol) $\text{Ph}_3\text{Sn}[\text{CH}_2]_3\text{Cl}$ ²¹) zu und rührt 24 h bei Raumtemp., unterbrochen durch wiederholtes Aktivieren. Anschließend wird auf -10°C abgekühlt und mit 0.76 g (10 mmol) CS_2 versetzt. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen, gibt nach 3 h 0.7 g (5 mmol) CH_3I hinzu und rührt eine weitere Stunde. Nach der Hydrolyse wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Toluol/THF) und **5** durch Einengen der THF-Phase als gelbes Öl erhalten. Ausb. 0.97 g (40%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{Sn}$ (483.2) Ber. C 57.16 H 5.01 S 13.27
Gef. C 57.51 H 5.20 S 9.71
Molmasse 484 (FD)

2) Komplexbildung der Triphenylstannandithioester mit Metallhexacarbonylen

2.5 mmol Triphenylstannandithiocarbonsäureester werden bei Raumtemp. mit den aktivierten Metallcarbonylen (3 mmol) umgesetzt³⁰. Dabei sollte das Metallcarbonyl in geringem Überschuß vorliegen, weil nicht umgesetzter Dithioester sich nur sehr schwer vom Reaktionsprodukt abtrennen läßt. Die Lösung wird eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, THF/Petroläther 1:1). Das rotbraune Produkt wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Mitgeschlepptes Metallhexacarbonyl kann durch Sublimation entfernt werden.

Pentacarbonyl(methyl-triphenylstannandithiocarboxylat)chrom (1a): Ansatz 1.10 g (2.5 mmol) **1**, 0.66 g (3.0 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$; Ausb. 0.62 g (39%), rotbraune Nadeln, Schmp. 85°C (Zers.).

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{CrO}_5\text{S}_2\text{Sn}$ (633.2) Ber. C 39.92 H 2.87 S 10.13
Gef. C 40.01 H 2.92 S 10.02
Molmasse 634 (FD)

(Benzyl-triphenylstannandithiocarboxylat)pentacarbonylchrom (2a): Ansatz 1.29 g (2.5 mmol) **2**, 0.66 g (3.0 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$; Ausb. 0.57 g (32%), rotbraune Nadeln, Schmp. 108°C (Zers.).

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{CrO}_5\text{S}_2\text{Sn}$ (709.3) Ber. C 52.49 H 3.13 S 9.04
Gef. C 52.79 H 3.24 S 8.82
Molmasse 710 (FD)

(Benzyl-triphenylstannandithiocarboxylat)pentacarbonylwolfram (2b): Ansatz 1.29 g (2.5 mmol) **2**, 1.05 g (3.0 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$; Ausb. 1.01 g (48%), rote Säulen, Schmp. 124°C (Zers.).

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{S}_2\text{SnW}$ (841.2) Ber. C 44.26 H 2.64 S 7.62
Gef. C 43.13 H 2.45 S 7.74
Molmasse 842 (FD)

Pentacarbonyl(triphenylstannyl-triphenylstannandithiocarboxylat)wolfram (3b): Ansatz 1.38 g (1.25 mmol) **3**, 0.60 g (1.5 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$; Ausb. 0.84 g (61%), brauner Feststoff, Schmp. 134°C (Zers.).

$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}_2\text{Sn}_2\text{W}$ (1100.05) Ber. C 45.86 H 2.75 S 5.83
Gef. C 46.94 H 3.21 S 5.01

Pentacarbonyl[methyl-3-(triphenylstannyl)propandithiocarboxylat]wolfram (**5b**): Ansatz: 0.60 g (1.25 mmol) **5**, 0.60 g (1.5 mmol) W(CO)₆; Ausb. 0.22 g (22%), brauner Feststoff, Schmp. 49°C (Zers.).

C₂₈H₂₄O₅S₂SnW (807.1) Ber. C 41.66 H 3.00 S 7.94
Gef. C 42.78 H 3.46 S 5.49

CAS-Registry-Nummern

1: 73137-42-5 / **1a**: 107557-51-7 / **2**: 87451-07-8 / **2a**: 107557-52-8 / **2b**: 107557-53-9 / **3**: 107557-47-1 / **3b**: 107557-54-0 / **4**: 107557-48-2 / **5**: 107557-49-3 / **5b**: 107557-55-1 / Ph₃SnCl: 639-58-7 / PhCH₂Cl: 100-44-7 / Ph₃SnCH₂Cl: 107557-50-6 / Ph₃Sn(CH₂)₃Cl: 35843-43-7 / Cr(CO)₆: 13007-92-6 / W(CO)₆: 14040-11-0

- ¹⁾ VIII. Mitteilung: W. Hiller, U. Kunze, R. Tischer, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
²⁾ U. Kunze, *J. Organomet. Chem.* **281** (1985) 79, und dort zitierte Literatur.
³⁾ P.-R. Bolz, U. Kunze, W. Winter, *Angew. Chem.* **92** (1980) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 220; U. Kunze, P.-R. Bolz, W. Winter, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2744.
⁴⁾ T. Hättich, U. Kunze, *Angew. Chem.* **94** (1982) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 364; U. Kunze, T. Hättich, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3663.
⁵⁾ U. Kunze, T. Hättich, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3071.
⁶⁾ L. C. Willemsens, *J. Organomet. Chem.* **27** (1971) 45.
⁷⁾ G. Neumann, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **42** (1972) 293.
⁸⁾ R. Tischer, *Dissertation*, Universität Tübingen 1986.
⁹⁾ S. W. Carr, R. Colton, D. Dakternieks, B. F. Hoskins, R. J. Steen, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 3700.
¹⁰⁾ S. Kato, M. Mizuta, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* **55** (1973) 121; S. Kato, T. Kato, T. Yamauchi, Y. Shibahashi, E. Kakuda, M. Mizuta, Y. Ishii, *ibid.* **76** (1974) 215.

- ¹¹⁾ D. Seyferth, S. B. Andrews, *J. Organomet. Chem.* **30** (1971) 151; R. D. Taylor, J. L. Wardell, *ibid.* **77** (1974) 311.
¹²⁾ E. Jansons, *Russ. Chem. Rev.* **45** (1976) 1035; *Uspekhi Khim.* **45** (1976) 2020.
¹³⁾ L. Verdonck, G. P. van der Kelen, *J. Organomet. Chem.* **5** (1966) 532.
¹⁴⁾ L. Verdonck, G. P. van der Kelen, Z. Eeckhaut, *J. Organomet. Chem.* **11** (1968) 487.
¹⁵⁾ C. D. Schaeffer jr., J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **55** (1973) 97.
¹⁶⁾ B. Mathiasch, U. Kunze, *Inorg. Chim. Acta* **75** (1983) 209.
¹⁷⁾ R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London 1978.
¹⁸⁾ F. Meganem, Y. Besace, M. Lequan, *Synthesis* **1977**, 310.
¹⁹⁾ T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 310; T. Kauffmann, R. Kriegesmann, A. Woltermann, *Angew. Chem.* **89** (1977) 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 862.
²⁰⁾ R. Tischer, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen 1983.
²¹⁾ M. Gielen, J. Topart, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **80** (1971) 655.
²²⁾ R. D. Rieke, S. E. Bales, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1775.
²³⁾ H. Bönnehan, B. Bogdanović, R. Brinkmann, D.-W. He, B. Spliethoff, *Angew. Chem.* **95** (1983) 749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 728; B. Bogdanović, S.-T. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1378.
²⁴⁾ S. Scheithauer, R. Mayer, *Thio- and Dithiocarboxylic Acids and Their Derivatives*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
²⁵⁾ T. N. Mitchell, *Org. Magn. Reson.* **8**, 34 (1976).
²⁶⁾ U. Kunze, P.-R. Bolz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **498** (1983) 41; U. Kunze, P.-R. Bolz, *ibid.* **498** (1983) 50.
²⁷⁾ W. A. Schenk, D. Rüb, C. Burschka, *Angew. Chem.* **97** (1985) 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 971.
²⁸⁾ H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, M. Monari, V. Zanotti, L. Busetto, *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) 73.
²⁹⁾ R. Mattes, W. Stork, I. Pernoll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **404** (1974) 97.
³⁰⁾ G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, London 1979.

[30/87]