

Thiastannacyclohexane (R₂SnS)₃ und -adamantane (RSn)₄S₆

Synthesen, Eigenschaften und Strukturen

Hermann Berwe und Alois Haas*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 3. Februar 1987

Cyclotristannathiane (4) werden durch Umsetzung von R₂SnCl₂ (1) mit Na₂S · 9H₂O bzw. (CH₃)₃SiSi(CH₃)₃ erhalten. Analog werden Hexathiatetrastannaadamantane (5) aus RSnCl₃ (2) und obigen Sulfenylierungsagentien synthetisiert. Die Reaktion zwischen Dimesitylzinnchlorid (1a) und Na₂S · 9H₂O führt je nach Reaktionsbedingungen entweder zum entsprechenden Dithiadistannacyclobutan (3) oder zu Cyclotristannathian 4a. Die Konstitutionen der Cyclostannathiane 3, 4 und 5 wurden durch Intensitätsmessungen der geminalen ¹¹⁹Sn-¹¹⁷Sn-Kopplung ermittelt. Berechnete Werte ließen sich experimentell bestätigen. Die Beweisführung wird im Fall von 4c durch die im ¹¹⁷Sn-NMR-Spektrum aufgezeigte Intensitätsveränderung ergänzt. Die an (C₆F₅Sn)₄S₆ (5g) durchgeführte Röntgenstrukturanalyse belegt die in Lösung aufgezeigte Geometrie.

Die Oxide des Phosphors, Arsens und Antimons der Formel E₄O₆ weisen Adamantanstruktur auf. Ein entsprechendes N₄O₆ ist bisher unbekannt geblieben. Ersetzt man jedoch die Sauerstoffatome durch Pseudosauerstoff und anschließend den Stickstoff durch Pseudostickstoff, so gelangt man zu N₄(CH₂)₆ bzw. (CH)₄(CH₂)₆. Beide Moleküle haben Adamantanstruktur. Ganz allgemein kann festgestellt werden, daß Adamantane aus Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe im Verhältnis 4:6 gebildet werden. Die Struktur bleibt unverändert, wenn die Elemente durch Pseudo- oder Paraelemente ersetzt werden¹. Diese Feststellung führte zur Synthese von (HSi)₄X₆²) und (CF₃Ge)₄X₆³) (X = S, Se), für die mittels Röntgenstrukturanalyse Adamantanstruktur bestätigt werden konnte.

R ₂ SnCl ₂	RSnCl ₃	R	R
1	2	a Mesityl	e 4-FC ₆ H ₄
		b 1-Naphthyl	f 3-FC ₆ H ₄
		c 4-CH ₃ C ₆ H ₄	g C ₆ F ₅
		d 4-CH ₃ OC ₆ H ₄	h C ₆ H ₅

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Zinn-Schwefel-Verbindungen der Formel (RSn)₄S₆ zu synthetisieren und deren Struktur zu ermitteln. Dabei ist R so gewählt worden, daß es einen großen Massenanteil an der Molmasse einnahm, was zu einer verbesserten Löslichkeit führen sollte. Unter den bisher synthetisierten „Organozinnesquisulfiden“ ist lediglich für (CH₃Sn)₄S₆⁴) Adamantanstruktur nachgewiesen worden. Alle anderen Verbindungen mit passender Stöchiometrie^{5,6}) sind wegen ihrer physikalischen Eigenschaften

Thiastannacyclohexanes (R₂SnS)₃ and -adamantanes (RSn)₄S₆: Syntheses, Properties, and Structures

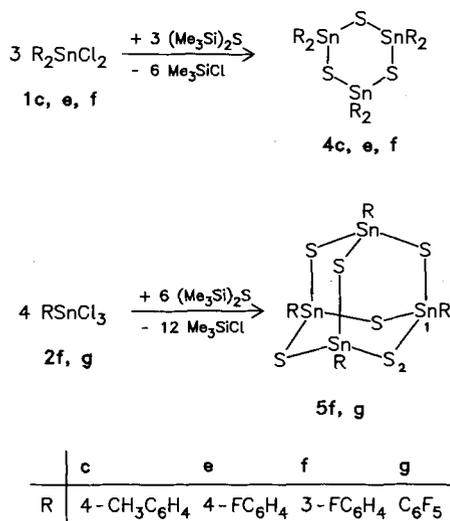
Cyclotristannathianes (4) are obtained from R₂SnCl₂ (1) and Na₂S · 9H₂O or (CH₃)₃SiSi(CH₃)₃. Analogously, hexathiatetrastannaadamantanes are prepared from RSnCl₃ (2) and the sulfenylating agents mentioned before. The reaction between dimesityltin dichloride (1a) and Na₂S · 9H₂O depending on the reaction conditions yields either the corresponding dithiadistannacyclobutane (3) or cyclotristannathiane 4a. The structure of the cyclostannathianes 3, 4, and 5 are elucidated by determining the intensity ratio of geminal ¹¹⁹Sn-¹¹⁷Sn couplings. Calculated data are confirmed by experimental values. Additional proof is provided by measuring the change of intensity ratio in the ¹¹⁷Sn-NMR spectrum of 4c. X-ray structure determination proved for (C₆F₅Sn)₄S₆ (5g) to have the same geometry as in solution.

schlecht untersucht und teilweise mit polymeren Strukturen⁶) in Verbindung gebracht worden. Als Ausgangsmaterialien dienten die Chlorstannane 1a–h und 2a–h.

Da für das Gelingen der Folgereaktionen sehr reine Edukte benötigt werden, war ein Überarbeiten der Literaturverfahren notwendig. Während Monoorganozinntrichloride^{7–11}) durch Redistributionsreaktionen aus Tetraarylzinnverbindungen bzw. aus Arylzinnchloriden¹²) zugänglich sind, führt das gleiche Verfahren bei Diarylzinnchloriden nur selten zu reinen Verbindungen. (R = Ph¹³), 4-FC₆H₄⁸), 3-FC₆H₄⁷). Hier konnte durch Modifizierung eines Literaturverfahrens der Zugang zu Verbindungen mit hoher Reinheit geschaffen werden. Die Synthese gelingt durch Ummetallierung von SnCl₂ mit Diarylquecksilber im komplexierenden Solvens Acetonitril^{9,14,15}). Die erwartete Solvatisierung läßt sich ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch nachweisen: In CDCl₃ gelöstes (4-CH₃C₆H₄)₂SnCl₂ (1c) bzw. (4-CH₃OC₆H₄)₂SnCl₂ (1d) weist δ (¹¹⁹Sn) bei –20.3 bzw. –13.0, in CH₃CN/C₆D₆ dagegen tieffeldverschoben bei –87.5 bzw. –78.5 auf. Das primär erzeugte Lösungsmitteladdukt ist instabil und gibt das Lösungsmittel leicht ab. Zur Umwandlung der so dargestellten Chlorstannane, wobei die Synthesen von [2,4,6]-(CH₃)₃C₆H₂]₂SnCl₂ (1a) und 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂SnCl₃ (2a) erstmals beschrieben werden, in Stannathiane bedurfte es wegen der Empfindlichkeit einiger Aryl-Zinn-Bindungen der Entwicklung neuer Darstellungsverfahren. So sind z. B. Derivate des Typs (C₆F₅)_nSnX_{4–n} (X = Hal) außerordentlich empfindlich gegenüber einer durch Halogenid-Ionen katalysierten Hydrolyse, die zum Teil¹⁶) in Sekunden unter Bildung von Pentafluorbenzol abläuft.

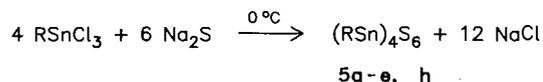
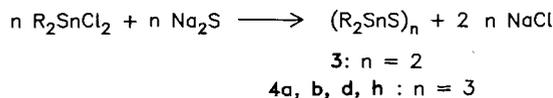
Der Einsatz von Silysulfiden für eine Reihe von Umsetzungen erwies sich als zweckmäßig, da so das Auftreten ionischer Species vermieden werden konnte. Die Verwendung von Hexamethyldisilathian stellt eine wichtige Erweiterung bisheriger Synthesekonzepte dar. Auf diesem präparativ einfachen und spektroskopisch leicht zu verfolgenden Weg konnten sowohl Vertreter der 1,3,5-Trithia-2,4,6-tristannacyclohexane (**4**) als auch Derivate der Thiastannaadamantane (**5**) synthetisiert werden, Schema 1.

Schema 1



Bei weniger reaktiven Chloriden arbeitet man dagegen besser in mit Argon gesättigten Aceton-Wasser-Mischungen¹⁷⁾ bei ca. 0°C und verwendet als Sulfenylsagens Na₂S·9H₂O gemäß Schema 2.

Schema 2



	R		R
3, 4a, 5a	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	4e, 5e	4-FC ₆ H ₄
4b, 5b	1-Naphthyl	4f, 5f	3-FC ₆ H ₄
4c, 5c	4-CH ₃ C ₆ H ₄	5g	C ₆ F ₅
4d, 5d	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4h, 5h	C ₆ H ₅

Die mit **1a** und Na₂S·9H₂O durchgeführten Untersuchungen liefern, abhängig von den Reaktionsbedingungen, unterschiedliche Produkte. Setzt man die Reaktionspartner in Ethanol zuerst bei 30°C um und erhitzt dann auf 70°C, so bildet sich, wie ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte, der Sn-S-Vierring (**3**). Wird sofort bei 70°C umgesetzt, so entsteht **4a**. Die Produkte **3** und **4** werden kristallin erhalten, wobei **4c** farblose Plättchen aus 2-Propanol und **4f** Nadeln aus Ethanol liefern. Als farblose Pulver

fallen **5b**, **e**, **f** und **h** an. Aus Toluol kristallisieren **5a**, **c** und **g** in Form wasserklarer Kristalle. Lediglich **5d** entsteht als gelbliches Pulver, das infolge Zersetzung bei ca. 40–50°C nicht umkristallisiert werden konnte.

Strukturen der Sn-S-Verbindungen

¹¹⁹Sn-NMR-Spektren

Die Strukturen der Verbindungen **3**, **4** und **5** wurden durch ein in der ¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopie neuartiges Verfahren ermittelt. Betrachtet man das symmetrische Hexamethyldistannathian, so erwartet man im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum primär ein Singulett, hervorgerufen durch die Resonanz der Moleküle, die über ein ¹¹⁹Sn-Atom verfügen. Eine geminale Sn-Sn-Kopplung zu einem Dublett erzeugen nur die Moleküle, die sowohl einen ¹¹⁹Sn- als auch einen ¹¹⁷Sn-Kern besitzen. Die Häufigkeit ist durch das natürliche Vorkommen der beteiligten Isotope festgelegt.

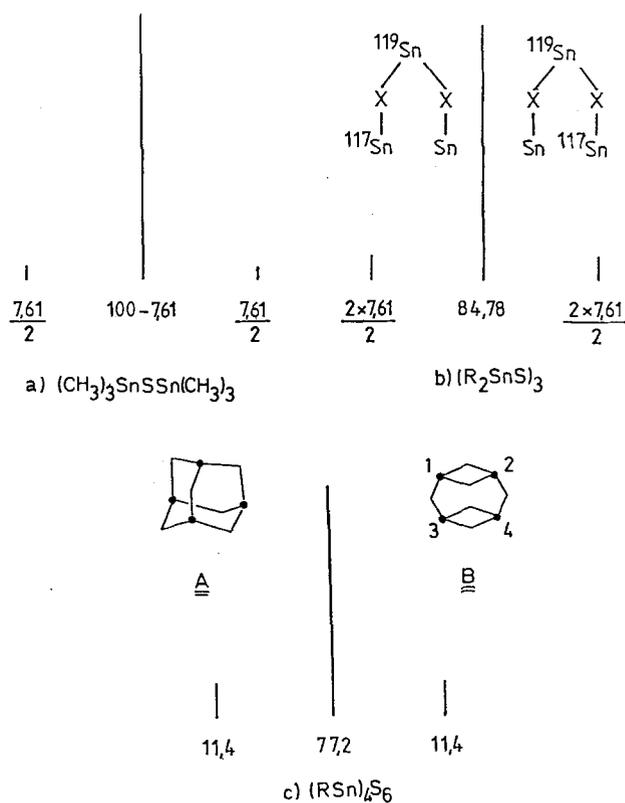


Abb. 1. Theoretische Aufspaltungsmuster und Intensitätsverteilungen der Kopplung für a) (CH₃)₃SnSSn(CH₃)₃, b) (R₂SnS)₃ (**4**) und c) (RSn)₄S₆ (**5**)

Für den idealen Fall gleicher Relaxationszeiten der beiden Isotope (was im Fall des Zinns relativ gut erfüllt ist), erhält man das in Abb. 1a angegebene Aufspaltungsmuster. Das für (CH₃)₃SnSSn(CH₃)₃ gemessene ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum weist δ(¹¹⁹Sn) bei 86,9 auf, und ²J(¹¹⁹Sn-¹¹⁷Sn) beträgt 196,7 Hz. Das gemessene Integralverhältnis der Signale ist 92,8:7,2. In Cyclotri(stannathianen) besitzt jedes Zinnatom jeweils zwei geminale Zinn-Nachbarn. Liegt eine symmetrische Struktur vor, kann ein Dublett durch zwei „Isomere“ gebildet werden: In erster Näherung¹⁸⁾ ergibt sich das in

Abb. 1b angegebene Signalbild. Analoge Überlegungen führen bei Hexathiatetrastannaadamantanen unter der Bedingung dreier magnetisch äquivalenter Kerne zu der in Abb. 1c aufgeführten theoretischen Aufspaltung. Es sollte daher möglich sein, zwischen den zwei in Abb. 1c abgebildeten Strukturen **A** und **B** zu unterscheiden, da in **B** $J(\text{Sn}_1 - \text{Sn}_2)$ ungleich $J(\text{Sn}_1 - \text{Sn}_4)$ ist. Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum von [(4-CH₃-C₆H₄)₂SnS]₃ (**4c**) (siehe Abb. 2a) zeigt das erwartete Muster mit einer experimentell bestimmten Intensitätsverteilung von 86.3:13.7.

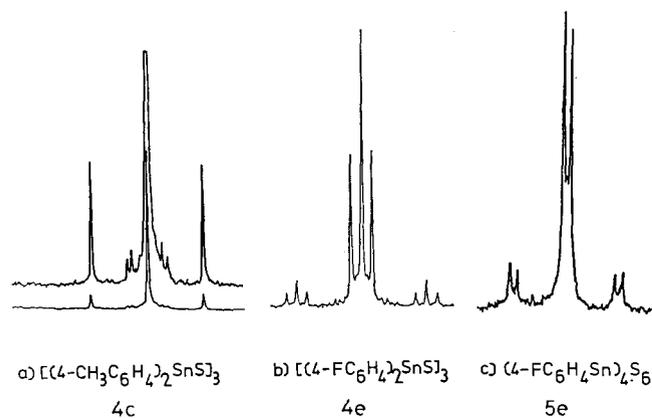


Abb. 2. Breitband-Protonenentkoppelte ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren von ^{a)} [(4-CH₃C₆H₄)₂SnS]₃, ^{b)} [(4-FC₆H₄)₂SnS]₃ und ^{c)} (4-FC₆H₄Sn)₄S₆

Zur Absicherung dieses Ergebnisses wurde auch das ¹¹⁷Sn-NMR-Spektrum aufgenommen. Wegen der größeren natürlichen Häufigkeit des ¹¹⁹Sn-Isotops sollte das Verhältnis leicht zu Gunsten der Dublett-Intensität verschoben werden.

Mit 84.3:15.7 wird dies experimentell bestätigt. Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen der beiden Spektren stimmen auf Grund des nahezu fehlenden Isotopeneffekts bei Zinn innerhalb der Fehlergrenzen überein. Führt man ein meßbar koppelndes Atom in den Liganden ein, so wird eine Aufspaltung der drei Signale erwartet. Dies kann am Beispiel von [(4-FC₆H₄)₂SnS]₃ (**4e**) demonstriert werden. Das in Abb. 2b angegebene ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum zeigt die Triplettaufspaltung der drei Signale und weist ein Intensitätsverhältnis von 84.8:15.2 auf. Diese Werte entsprechen den berechneten zufriedenstellend. Das nur einen 4-FC₆H₄-Rest pro Zinnatom enthaltende (RSn)₄S₆ (**5e**) zeigt, wie aus Abbildung 2c ersichtlich, erwartungsgemäß nur drei Dubletts. Mit einem gemessenen Intensitätsverhältnis von 79.5:20.5 ist der errechnete Wert relativ gut erreicht.

Die in Tab. 1 aufgeführten chemischen Verschiebungen, ²J(¹¹⁹Sn-¹¹⁷Sn)-Kopplungskonstanten und deren Intensitätsverteilung zeigen eindeutig, daß **3**, **4** und **5** unterschiedliche Strukturen aufweisen. Auffallend ist die bei **3** und **4a** beobachtete Hochfeldverschiebung und die abweichende Kopplungskonstante von **4a** bezogen auf **4b-h**. Aus der Intensitätsmessung der NMR-Signale von **3** geht aber eindeutig hervor, daß es sich um eine Verbindung mit nur einem magnetisch äquivalenten geminalen Zinn-Nachbarn handelt. Da eine unsymmetrische Struktur auf Grund des ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum ausgeschlossen werden kann, ist nur ein Vierring-System mit Synthese und analytischen Daten in Einklang zu bringen. Somit stellt **3** den ersten aromatisch substituierten Zinn-Schwefel-Vierring dar. Die starke sterische Wechselwirkung der beiden raumerfüllenden Mesitylgruppen bedingt offensichtlich eine Winkeldeformation, die den Vierring stabil werden läßt. Das Ergebnis stimmt mit

Tab. 1. ¹¹⁹Sn-NMR-Daten für **3**, **4** und **5**

Verbindung	$\delta(^{119}\text{Sn})$ [ppm]	$^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ [Hz]	Intensitätsverteilung der Kopplung			
			Integralverhältnis	Peakhöhenverhältnis	Mittelwert	Berechnet
3	-25.8	160.6	91.7 : 8.3	93.0 : 7.0	92.4 : 7.6	92.4 : 7.6
4a	-48.4	229.9	85.8 : 14.2	85.3 : 14.7	85.6 : 14.4	84.8 : 15.2
4b	+22.5	187.8	86.3 : 13.7	86.2 : 13.8	86.3 : 13.7	84.8 : 15.2
4c	+21.0	193.2	87.5 : 12.5	85.1 : 14.9	86.3 : 13.7	84.8 : 15.2
4c ^{a)}	+21.3	192.8	85.0 : 15.0	83.7 : 16.3	84.3 : 15.7	82.8 : 17.2
4d	+25.0	192.9	86.7 : 13.3	85.1 : 14.9	85.9 : 14.1	84.8 : 15.2
4e	+22.9	200.2	85.3 : 14.7	84.3 : 15.7	84.8 : 15.2	84.8 : 15.2
4f	+16.7	204.9	84.1 : 15.9	83.8 : 16.2	84.0 : 16.0	84.8 : 15.2
-	-	-	-	-	-	-
4h	+17.8	194.8	85.6 : 14.4	86.0 : 14.0	85.8 : 14.2	84.8 : 15.2
5a	+40.3	293.0	b)			
5b	+78.5	267.5	83.0 : 17.0	77.6 : 22.4	80.3 : 19.7	77.2 : 22.8
5c	+86.4	260.7	82.5 : 17.5	80.4 : 19.6	81.5 : 18.5	77.2 : 22.8
5d	+88.7	266.6	b)			
5e	+85.6	273.0	80.5 : 19.5	78.4 : 21.6	79.5 : 20.5	77.2 : 22.8
5f	+82.0	277.5	81.5 : 18.5	77.7 : 22.3	79.6 : 20.4	77.2 : 22.8
5g	+46.4	290.0	c)			
5h	+84.3	263.0	81.3 : 18.7	78.8 : 21.2	80.1 : 19.9	77.2 : 22.8

^{a)} ¹¹⁷Sn-NMR-Daten. — ^{b)} Wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindungen besaßen die Spektren eine geringe Auflösungsqualität. — ^{c)} Durch die Multiplett-Struktur kann keine zuverlässige Berechnung durchgeführt werden.

Befunden der Alkylreihe¹⁹⁾ überein. Der stabilisierende Einfluß der Mesitylgruppen zeigt sich auch im trimeren Dimethylzinnoxid²⁰⁾. Die gemessenen Intensitätsverhältnisse für $^2J[^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}]$ in **4a** entsprechen denen von **4b–h** und stimmen mit den für Cyclotristannathiane berechneten Werten gut überein. Dennoch erscheinen Zweifel an der Sechsringsstruktur angebracht, da die Hochfeldverschiebung von δ die Tetraederkoordination in Frage stellt und die vergrößerte Kopplungskonstante eine merkliche S–Sn–S-Winkelaufweitung aufzeigt.

Röntgenographische Untersuchungen²¹⁾ ergaben für **4h** eine Sechsringsstruktur mit S–Sn–S = 111.9°. Die in Tab. 1 aufgeführten Daten stimmen mit denen von **4h** gut überein, so daß auch **4a–f** Sechsringsstruktur aufweisen. Molmassebestimmungen für **4f** ergeben die für einen Sechsring zu erwartenden Werte. Vergleichbare δ - und J -Werte zeigen auch **5b–f** sowie **5h**. Die für **5a** und **5g** beobachtete Hochfeldverschiebung ist substituentenbedingt und steht nicht im Widerspruch zu den Werten der anderen Substanzen. Sie tritt, wie Tab. 2 zeigt, auch bei den Ausgangsverbindungen auf. Die in der gleichen Größenordnung liegenden Kopplungskonstanten beweisen die strukturelle Verwandtschaft von **5a–h**. Aus den Intensitätsverteilungen kann geschlossen werden, daß jedes Sn-Atom von drei äquivalenten geminalen Zinnatomen hochsymmetrisch umgeben wird. Eine solche tetraedrische Koordination der 4 Zinnatome ist für Adamantane typisch.

Tab. 2. ^{119}Sn -Werte in ppm für RSnCl_3 , R_2SnCl_2 und R_4Sn

R	RSnCl_3 (2)	R_2SnCl_2 (1)	R_4Sn
C_6H_5	–61.6	–26.5	–128.1 ³⁸⁾
$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	–57.2	–20.3	–120.1
$4\text{-FC}_6\text{H}_4$	–57.5	–20.6	–117.8
$3\text{-FC}_6\text{H}_4$	–63.3	–31.8	–130.0
$4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	–54.3	–13.9	–115.4
1-Naphthyl	–53.4	–8.0	–116.7
Mesityl	–83.6	–50.4	–
C_6F_5	–90.5	–	–218.0

Röntgenstrukturanalyse von **5g**²²⁾

Die Zelldimensionen betragen $a = 13.894(5)$, $b = 13.981(5)$, $c = 14.908$ Å; $\alpha = 88.55(3)$, $\beta = 88.71(3)$, $\gamma = 61.68(3)^\circ$, $V = 2548.3$ Å³, Raumgruppe $P1$ (triklin), $d_{\text{ber.}} = 2.01$ gcm^{–3}.

Wie Abb. 3 zeigt, besitzt der Sn_4S_6 -Kern von **5g** eindeutig Adamantanstruktur, und die in Tab. 3 angegebenen Strukturparameter weisen eine hohe Übereinstimmung mit denen von $(\text{CH}_3\text{Sn})_4\text{S}_6$ ²³⁾ auf.

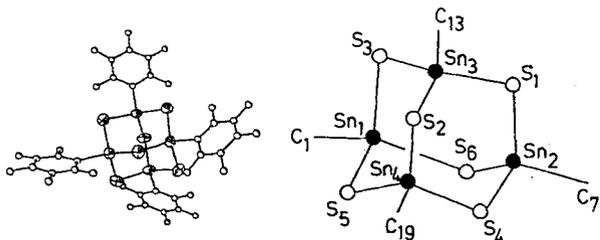


Abb. 3. Struktur von **5g** und Numerierung der Atome ($\text{C}_6\text{F}_5 \cong \text{C}$)

Atomkoordinaten von **5g** sind in Tab. 4 aufgeführt. Das aus Aceton umkristallisierte **5c** fällt in Form farbloser Blättchen an. Die Röntgenstrukturanalyse ergab für den Einkristall nachfolgende Zellparameter: $a = b = 13.53$, $c = 56.53$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $V = 10348.43$ Å³, Raumgruppe $P4_{22}$ (tetragonal), Strahlung: Co- K_α (1.7902 Å), Fe-Filter.

Tab. 3. Bindungsabstände und -winkel in **5g** mit Standardabweichungen

Bindungslängen in Å	
Sn 1 – C 1 = 2,15 (1)	Sn 3 – C 13 = 2,13 (2)
Sn 1 – S 3 = 2,40 (1)	Sn 3 – S 1 = 2,39 (1)
Sn 1 – S 5 = 2,41 (1)	Sn 3 – S 2 = 2,38 (1)
Sn 1 – S 6 = 2,40 (1)	Sn 3 – S 3 = 2,41 (1)
Sn 2 – C 7 = 2,12 (2)	Sn 4 – C 19 = 2,16 (1)
Sn 2 – S 1 = 2,40 (1)	Sn 4 – S 2 = 2,40 (1)
Sn 2 – S 4 = 2,40 (1)	Sn 4 – S 4 = 2,39 (1)
Sn 2 – S 6 = 2,39 (1)	Sn 4 – S 5 = 2,38 (1)
C 2 – F 2 = 1,33 (3)	C 5 – F 5 = 1,28 (3)
C 3 – F 3 = 1,29 (3)	C 6 – F 6 = 1,32 (3)
C 4 – F 4 = 1,35 (2)	C – C = 1,40 (0)
Bindungswinkel in °	
S 3 – Sn 1 – S 5 = 113,8 (3)	S 1 – Sn 2 – S 4 = 113,6 (2)
S 3 – Sn 1 – S 6 = 111,6 (3)	S 1 – Sn 2 – S 6 = 111,6 (3)
S 5 – Sn 1 – S 6 = 111,9 (3)	S 4 – Sn 2 – S 6 = 110,8 (2)
S 1 – Sn 3 – S 2 = 114,8 (2)	S 2 – Sn 4 – S 4 = 114,5 (2)
S 1 – Sn 3 – S 3 = 110,4 (3)	S 2 – Sn 4 – S 5 = 110,0 (3)
S 2 – Sn 3 – S 3 = 111,5 (2)	S 4 – Sn 4 – S 5 = 111,8 (3)
Sn 2 – S 4 – Sn 4 = 104,0 (3)	Sn 2 – S 1 – Sn 3 = 103,8 (2)
Sn 1 – S 5 – Sn 4 = 103,4 (2)	Sn 3 – S 2 – Sn 4 = 104,3 (3)
Sn 1 – S 6 – Sn 2 = 103,6 (3)	Sn 1 – S 3 – Sn 3 = 102,7 (3)
C 1 – Sn 1 – S 3 = 108,1 (7)	C 7 – Sn 2 – S 1 = 109,0 (5)
C 1 – Sn 1 – S 5 = 102,4 (4)	C 7 – Sn 2 – S 4 = 104,3 (5)
C 1 – Sn 1 – S 6 = 108,3 (6)	C 7 – Sn 2 – S 6 = 106,9 (5)
C 13 – Sn 3 – S 1 = 106,8 (6)	C 19 – Sn 4 – S 2 = 106,1 (5)
C 13 – Sn 3 – S 2 = 107,1 (5)	C 19 – Sn 4 – S 4 = 106,6 (5)
C 13 – Sn 3 – S 3 = 105,7 (5)	C 19 – Sn 4 – S 5 = 107,2 (3)

Aus heißem Toluol scheidet sich **5a** mit 0.5 mol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ in Form großer, wasserklarer Kristalle aus. Die vorläufigen Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zeigen eindeutig das Sn–S-Adamantangerüst, jedoch konnte eine exakte Bestimmung der Molekülgeometrie nicht erhalten werden. Die Elementarzelle hat die Gitterkonstanten $a = b = 16.926$ und $c = 31.813$ Å; wahrscheinliche Raumgruppe $I4_1$ (tetragonal).

Massenspektren

Die Massenspektren der Thiastannaadamantane **5e**, **f**, **g**, **h** entsprechen bezüglich ihrer Bruchstücke den Abbaumustern vergleichbarer Substanzen²⁴⁾ und stehen in Einklang mit der adamantanoiden Struktur. Mittels chemischer Ionisation gelang die Molmassenbestimmung von **5c** und **5g**. Während die Stabilität von **5c** unter Meßbedingungen nur die Ermittlung der Molekülmasse zuläßt, ließen sich für **5g** die Meßparameter so optimieren, daß der Molekülpeak gut aufgelöst erhalten und mit theoretischen, für ein Adamantan errechneten Isotopenmuster²⁵⁾ korreliert werden konnten. Infolge geringer Flüchtigkeit werden für **5a**, **b**, **d** keine Massenspektren erhalten.

Tab. 4. Atomkoordinaten von **5g** mit Standardabweichungen ($\times 10^4$). *Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Atom	X	Y	Z	U _{eq}
Sn(1)	1224(1)	-1274(1)	3427(1)	50(1)*
Sn(2)	1012(1)	597(1)	-1762(1)	45(1)*
Sn(3)	-615(1)	-930(1)	-1696(1)	44(1)*
Sn(4)	1942(1)	-2007(1)	1011(1)	42(1)*
S(1)	1190(5)	-1180(5)	-1478(4)	52(3)*
S(2)	1969(5)	-324(5)	709(4)	53(3)*
S(3)	1131(6)	477(5)	3242(4)	63(4)*
S(4)	228(5)	-1949(5)	749(4)	53(3)*
S(5)	2578(5)	-2646(5)	2484(4)	56(3)*
S(6)	-539(5)	-1171(5)	3285(4)	62(3)*
C(1)	1819(15)	-1881(15)	4752(9)	77(17)*
C(2)	1846(15)	-2846(15)	5052(9)	117(25)*
C(3)	2339(15)	-3320(15)	5866(9)	83(18)*
C(4)	2805(15)	-2829(15)	6379(9)	121(22)*
C(5)	2778(15)	-1864(15)	6078(9)	86(20)*
C(6)	2285(15)	-1390(15)	5265(9)	77(18)*
C(7)	2535(11)	544(15)	-1542(11)	55(13)*
C(13)	-547(16)	-2469(11)	-1451(11)	67(17)*
C(19)	3105(12)	-3166(11)	87(8)	40(10)*
F(2)	1466(15)	-3346(14)	4528(11)	115(1)
F(3)	2323(15)	-4221(14)	6057(11)	115(1)
F(4)	3255(15)	-3280(14)	7174(11)	115(1)
F(5)	3245(15)	-1454(14)	6545(11)	115(1)
F(6)	2357(15)	-509(14)	5026(11)	115(1)

Herrn Prof. Dr. J. Weiß, Anorganische Chemie, Institut der Universität Heidelberg, danken wir für die Durchführung der Röntgenstrukturuntersuchungen. Der Firma Schering AG, Bergkamen, sind wir für eine großzügige Spende von Ausgangschemikalien dankbar.

Experimenteller Teil

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden in einer Glove-Box, gefüllt mit Argon (99.994%, getrocknet über CaCl₂ und P₂O₅) gehandhabt. Glasgeräte wurden zu Beginn einer Umsetzung bei ca. 300°C in einem Argonstrom ausgeheizt. Die verwendeten Ausgangsverbindungen HgR₂ (R = 4-CH₃C₆H₄²⁶), 4-CH₃OC₆H₄²⁷), 1-Naphthyl²⁶), 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂²⁸), SnR'₄ (R' = 4-CH₃C₆H₄²⁹), 4-FC₆H₄²), 3-FC₆H₄⁷), C₆F₅³⁰), 4-CH₃C₆H₄³¹), [(CH₃)₃Si]₂S³²), C₆F₅HgCH₃³³), R₂SnCl₂ (**1**), RSnCl₃ (**2**) wurden nach bekannten Literaturverfahren hergestellt.

IR-Spektren: Feste Substanzen als KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten. Schwache Banden werden nicht aufgeführt. Bruker FT-Spektrometer IFS 85. — NMR-Spektren: Bruker WM 250 FT-Spektrometer. Interne Locksubstanz und Lösungsmittel C₆D₆ oder CDCl₃. Interne Standards: ¹H, ¹³C und ²⁹Si TMS, ¹⁹F CFCl₃. ^{117,119}Sn Sn(CH₃)₄. Negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung. Die Intensitätsverhältnisse in den ^{117,119}Sn-NMR Spektren werden stets als Integral- und Intensitätsverhältnis (Peakhöhen) bestimmt. Beide Zahlenwerte sind im experimentellen Fall selten gleich, da auf Grund der Computerauswertung Rauschpeaks gelegentlich bei der Integration berücksichtigt werden. Bei schlecht aufgelösten Spektren führt dies zu größer werdenden Abweichungen, wobei die Integralverhältnisse etwas mehr vom theoretischen Wert differieren als die Höhenverhältnisse. In der Diskussion wird generell der Mittelwert verwendet (siehe Tab. 1). — Massenspektren: Varian MAT CH5 oder 7, 70 eV. Emission 100 µA. Bei Fragmenten mit Isotopenverteilungsmuster wird

nur der intensivste Peak angeführt. — Molmassen: Chemische Ionisation, Finnigan-MAT 8230. Aufnahmebereich 800 bis 1500 Masseneinheiten, Reaktionsgas NH₃ (negative Ionen), Cycluszeit 0.975/s/1 s pro Dekade.

Röntgenstrukturanalyse von 5g: Aus Benzol kristallisiert **5g** in Form großer, wasserklarer Kristalle mit 2.5 mol C₆H₆. Ein Kristall von 0.2 × 0.3 × 0.7 mm Größe diente zur Sammlung von Reflexen. Die Molekülstruktur von **5g** konnte aus 6319 Reflexen (3° ≤ 2θ ≤ 60°), erhalten mit einem Syntex R3/AEDII, Zähltechnik: θ-2θ, Mo-K_α-Strahlung (0.71073 Å), mit Hilfe direkter Methoden (SHELXTL) abgeleitet werden. Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanz und die Temperaturschwingungen der Benzolringe im Kristall ließen eine genauere Aussage zur Molekülsymmetrie nicht zu (R = 0.098, R_w = 0.042).

Dimesitylzinnchlorid (1a): In einem ausgeheizten Cariusrohr mit Teflonventil wird die Lösung von 20.4 g (46.4 mmol) Dimesitylquecksilber²⁸) und 9.7 g (51 mmol) SnCl₂ in 250 ml CH₃CN 15 h unter Rückfluß erhitzt. Danach werden 150 ml Toluol hinzugefügt, und es wird weitere 12 h zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird bei ca. 40°C über eine Umkehrfritte, bedeckt mit etwa 0.5 cm Kieselgel, filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Toluol/CH₃CN (100:60) umkristallisiert. Ausb. 10.45 g (52.6%), Schmp. 185°C. — ¹³C-NMR: δ = 20.9 (4-CH₃), 24.7 (2-, 6-CH₃), 139.6 (C-1), 143.7 (C-2,6), 129.9 (C-3,5), 141.3 (C-4). — MS: m/z (%) = 428 (36, M⁺), 413 (5, M⁺ - CH₃), 393 (71, R₂SnCl⁺), 358 (5, R₂Sn⁺), 309 (72, RSnCl₂⁺), 274 (13, RSnCl⁺), 238 (75, R₂⁺), 223 (56, R₂⁺ - CH₃), 208 (30, R₂⁺ - 2 CH₃), 193 (10, R₂⁺ - 3 CH₃), 178 (3, R₂⁺ - 4 CH₃), 155 (77, SnCl⁺), 119 (100, R⁺ = C₉H₁₁⁺), 104 (84, C₈H₈⁺)

C₁₈H₂₂Cl₂Sn (428.0) Ber. C 50.52 H 5.18
Gef. C 50.4, 50.5 H 5.2, 5.1

Mesitylzinntrichlorid (2a): Ein Gemisch aus 10.45 g (24.4 mmol) **1a** und 8.06 g (30.9 mmol) SnCl₄ wird bei 130°C 24 h umgesetzt. Nach fraktionierender Destillation erhält man eine wasserklare Flüssigkeit, die rasch kristallisiert. Ausb. 10.45 g (62%), Sdp. 115–117°C/0.04 Torr, Schmp. 80–80.5°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ 2.57 [6 H, 2,6-CH₃, ⁴J(^{117/119}Sn, H) = 13.7 Hz], 2.26[3H, 4-CH₃, ⁶J(Sn, H) = 7.6 Hz], 6.94 [2H, Aromaten-H, ⁴J(Sn, H) = 61.0 Hz]. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.8 [q, J = 127.2 Hz, ³M(^{117/119}Sn, ¹³C) = 57.0 Hz, 2C, 2,6-CH₃], 21.2 (q, J = 127.2 Hz, 4-CH₃), 135.0 (C-1), 143.4 [²J(¹¹⁹Sn, ¹³C) = 80.1, ²J(¹¹⁷Sn, ¹³C) = 76.7 Hz, C-2], 130.1 [¹J(¹³C, H) = 158.9, ³J(^{117/119}Sn, ¹³C) = 124.8 Hz, C-3], 143.6 [⁴J(^{117/119}Sn, ¹³C) = 23.4 Hz, C-4].

C₉H₁₁Cl₃Sn (344.2) Ber. C 31.40 H 3.22
Gef. C 31.24 H 3.25

Tetra-1-naphthylzinn: Nach Quintin³⁴) werden 23.1 g (100 mmol) 1-Naphthylmagnesiumbromid, gelöst in Tetrahydrofuran, mit einer Lösung von 6.5 g (25 mmol) SnCl₄ in Benzol 15 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird auf Eis gegossen, dann wird mit 50 ml verd. Salzsäure versetzt und mit Toluol/Ether (1:1) extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein zäher Rückstand, der mit Toluol verrieben und zur weiteren Reinigung auf einem Tonteller abgepreßt wird. Ausb. 4.3 g (28%), Schmp. 160–165°C (Lit. 160.5³⁵), 310³⁶) °C). — MS: m/z (%) = 628 (15, M⁺), 501 (47, R₃Sn⁺), 374 (8, R₂Sn⁺), 254 (44, R₂⁺), 247 (9, RSn⁺), 127 (100, R⁺ = C₁₀H₇⁺), 120 (5, Sn⁺).

C₄₀H₂₈Sn (627.4) Ber. C 76.58 H 4.50
Gef. C 77.8, 77.8 H 4.7, 4.8

2,2,4,4-Tetramesityl-1,3-dithia-2,4-distannacyclobutan (3): In einem 500-ml-Zweihalskolben werden 1.28 g (3.0 mmol) Dimesitylzinnchlorid bei 40°C in 100 ml Ethanol und 50 ml Toluol vorgelegt.

Hierzu wird bei ca. 25–30°C eine Lösung von 0.72 g (3.0 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Ethanol getropft. Nach 1 h bei Raumtemp. und 12 h bei 70°C wird abgekühlt und von einem geringfügigen Niederschlag abfiltriert. Die klare Lösung wird eingeeengt, der Rückstand mit Wasser verrieben und erneut abgesaugt, wobei mit etwas 2-Propanol gewaschen wird. Rohausb. 0.89 g (76%). Das weiße Pulver wird aus 60 ml Petrolether (60–85°C) umkristallisiert. Ausb. 0.40 g (34%), wasserklare Kristalle, Schmp. 206°C. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 24.4$ (8C, 2,6- CH_3), 21.0 (4C, 4- CH_3), 141.2 (4C, C-1), 143.7 (8C, C-2,6) 128.8 (8C, C-3,5), 139.5 (4C, C-4). — IR: 3017 cm^{-1} , (s, br), 2971 (s, br), 2911 (s, br), 2858 (s, br), 1596 (m), 1554 (br), 1447 (vs, br), 1401 (m), 1289 (s), 1029 (m, br), 851 (vs), 702 (m), 578 (m), 542 (vs).

$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{S}_2\text{Sn}_2$ (777.9) Ber. C 55.56 H 5.70
Gef. C 55.3, 55.6 H 5.9, 5.7

2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1,3,5-trithia-2,4,6-tristannacyclohexan (4a): In einem 1-l-Dreihalskolben werden 5.14 g (12 mmol) Dimethylzinnchlorid in 400 ml Ethanol suspendiert. Hierzu wird bei 70°C langsam eine Lösung von 3.32 g (13.8 mmol, 15% Überschuß) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 240 ml Ethanol getropft. Aus der zunächst klaren Lösung scheidet sich langsam ein weißer Niederschlag ab. Anschließend wird bei 70°C (4 h) sowie bei 20°C (12 h) gerührt und filtriert. Rohausb. 4.31 g (92%). Das Produkt wird aus 450 ml Petrolether (60–85°C) umkristallisiert, wobei von etwas Ungelöstem abfiltriert werden muß. Ausb. 2.76 g (59%), Schmp. 244°C. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 25.0$ [12C, 2,6- CH_3 , $^3J(^{117/119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 40.1$, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 126.5$ Hz], 21.0 [6C, 4- CH_3 , $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 127.0$ Hz], 140.5 (6C, C-1), 143.9 [12C, C-2,6, $^2J(^{117/119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 49.6$ Hz], 128.6 [12C, C-3,5, $^3J(^{117/119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 61.0$, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 154.5$ Hz], 138.6 (6C, C-4). — IR: Im aufgenommenen Bereich 4000–400 cm^{-1} besteht kein signifikanter Unterschied zum IR-Spektrum von 3.

$\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{S}_3\text{Sn}_3$ (1166.9)
Ber. C 55.56 H 5.70 S 8.42
Gef. C 55.8, 56.2 H 5.5, 5.9 S 7.8, 8.0

2,2,4,4,6,6-Hexa-1-naphthyl-1,3,5-trithia-2,4,6-tristannacyclohexan (4b): In einem 250-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter, werden 2.10 g (4.7 mmol) Di-1-naphthylzinnchlorid¹⁵ bei 40°C in 150 ml Ethanol gelöst. Hierzu werden bei 40°C 1.14 g (4.7 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, gelöst in 70 ml Ethanol, getropft. Bereits während des Zutropfens bildet sich ein weißer Niederschlag. Es wird 2 h bei 30°C gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wird mit Ethanol gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet. Das Rohprodukt ($\approx 100\%$) wird aus Cyclohexan umkristallisiert, wobei ein kristallines Lösungsmitteladdukt gebildet wird. Ausb. 1.38 g (67%), Schmp. 152–153°C (Zers.).

$\text{C}_{66}\text{H}_{54}\text{S}_3\text{Sn}_3$ (1293.4) Ber. C 61.00 H 4.19 S 7.40
Gef. C 61.7, 61.5 H 3.8, 4.1 S 7.3, 7.5

Aus diesem Addukt läßt sich das solvatreie Produkt durch Erhitzen auf 130°C/10⁻³ Torr gewinnen. Ausb. 1.27 g (66%), Schmp. 218°C (Zers.). (Lit.¹¹) 215°C).

$\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{S}_3\text{Sn}_3$ (1215.2)
Ber. C 59.30 H 3.48 S 7.92 Sn 29.30
Gef. C 58.9, 58.9 H 3.5, 3.4 S 8.0 Sn 30.0, 29.7

2,2,4,4,6,6-Hexakis(4-methylphenyl)-1,3,5-trithia-2,4,6-tristannacyclohexan (4c): In einem 100-ml-Schlenkhalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr werden 3.01 g (8.1 mmol) Di-*p*-tolylzinnchlorid⁹ in 30 ml wasserfreiem Pentan gelöst und bei 0°C tropfenweise (Septum/Spritze) mit 1.52 g (8.5 mmol) Hexamethylidisilathian versetzt. Es wird 2 h bei 20°C und anschließend 15 h unter Rückfluß gerührt, wobei sich langsam ein weißer Niederschlag bildet. Das Gemisch wird bei 20°C an Luft filtriert und der

festen Rückstand aus 2-Propanol umkristallisiert. Farblose Plättchen, Ausb. 1.02 g (38%), Schmp. 194–195°C (Lit.³⁷) 188–189°C). — IR: 3031 cm^{-1} (m), 3007 (m), 1589 (m), 1492 (s), 1445 (m, br), 1391 (s), 1311 (m), 1210 (m), 1185 (s), 1069 (s), 1017 (s), 793 (vs), 581 (m), 475 (vs).

$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{S}_3\text{Sn}_3$ (999.1) Ber. C 50.49 H 4.24
Gef. C 50.1, 49.8 H 4.3, 4.1

2,2,4,4,6,6-Hexakis(4-methoxyphenyl)-1,3,5-trithia-2,4,6-tristannacyclohexan (4d): In einem 100-ml-Zweihalskolben werden 2.01 g (5.0 mmol) Bis(4-methoxyphenyl)zinnchlorid¹⁴ in 20 ml Ethanol bei 20°C zu einer Lösung von 1.2 g (5.0 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Wasser getropft. Es wird 15 min gerührt und anschließend abgesaugt. Der weiße Rückstand wird mit Wasser gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet. Das Rohprodukt (1.06 g) wird aus Chloroform/Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.83 g (46%), Schmp. 152–153°C (Lit.¹⁴) 95°C.

$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{S}_3\text{Sn}_3$ (1095.1) Ber. C 46.07 H 3.87
Gef. C 45.1 H 3.6

2,2,4,4,6,6-Hexakis(4-fluorphenyl)-1,3,5-trithia-2,4,6-tristannacyclohexan (4e): In einem 50-ml-Dreihalskolben mit Destillationsbrücke und Argonanschluß werden 3.8 g (10 mmol) Bis(4-fluorphenyl)zinnchlorid⁸ unter Argon tropfenweise (Spritze/Septum) unter Rühren mit 1.8 g (10 mmol) Hexamethylidisilathian versetzt. Nach vollständiger Zugabe bildet sich eine Lösung, die 30 min bei Raumtemp. gerührt und dann langsam auf ca. 90°C aufgeheizt wird. Die Vorlage der angeschlossenen Destillationsbrücke muß gekühlt werden, um überdestillierendes Chlortrimethylsilan auffangen zu können. Nach ca. 2 h ist der größte Teil (85%) der ber. Ausb. an Me_3SiCl überdestilliert, und man erhält im Destillationskolben einen farblosen, festen Rückstand. Nach Versetzen mit 15 ml wasserfreiem Benzol wird unter Rühren 20 min unter Rückfluß erhitzt, die leicht trübe Lösung über eine Umkehrfritte filtriert, das Benzol i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Pentan verrieben und an der Luft abgesaugt. Das Rohprodukt (2.8 g) wird aus 170 ml Ethanol umkristallisiert. Ausb. 2.22 g (65%), Schmp. 187.5–88.5°C. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 135.0$ [6C, C-1, $^1J(^{117/119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) \approx 646$, $^4J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 3.8$ Hz], 137.1 [12C, C-2,6, $^2J(^{117/119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) \approx 52$, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 7.6$, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 164$ Hz], 116.1 [12C, C-3,5, $^3J(^{117/119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) \approx 73$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 19.1$, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 164$ Hz], 164.2 [6C, C-4, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 249.9$ Hz]. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -109.1$ [6F, 4-F], $^5J(^{119}\text{Sn}(\text{Sn}, \text{F}) = 16.0$ Hz]. — IR: 1580 cm^{-1} (vs), 1491 (vs), 1388 (s), 1304 (m), 1230 (vs), 1163 (vs), 1064 (s), 1017 (m), 815 (vs), 504 (vs), 413 (s).

$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{S}_3\text{Sn}_3$ (1022.8)
Ber. C 42.27 H 2.37 S 9.40 Sn 34.81
Gef. C 42.6, 42.4 H 2.4, 2.6 S 9.7, 9.4 Sn 34.4, 34.4

2,2,4,4,6,6-Hexakis(3-fluorphenyl)-1,3,5-trithia-2,4,6-tristannacyclohexan (4f): Wie bei 4e angegeben, werden 3.8 g (10 mmol) Bis(3-fluorphenyl)zinnchlorid unter Argon mit 1.8 g (10 mmol) Hexamethylidisilathian umgesetzt. Die dabei entstehende Lösung wird 30 min bei Raumtemp. gerührt und dann langsam auf 90°C aufgeheizt. Das überdestillierte $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wird in der eisgekühlten Destillationsvorlage aufgefangen (ca. 85%, Dauer 2 h). Anschließend werden 15 ml wasserfreies Benzol hinzugefügt, 20 min wird unter Rückfluß gerührt und die leicht trübe Lösung filtriert. Benzol wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Pentan verrieben und an der Luft abgesaugt. Das Rohprodukt (2.94 g) wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält farblose, nadelförmige Kristalle. Ausb. 2.26 g (66%), Schmp. 139°C. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 141.6$ (6C, C-1), 121.8 [6C, C-2, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 21.0$, $^2J(^{117/119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 57$ Hz], 162.7 [6C, C-3, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 252.7$ Hz], 117.6 [6C, C-4, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 21.0$ Hz], 130.4 [6C, C-5, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 6.7$, $^3J(^{117/119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 87$ Hz], 130.8 [6C, C-6, $^4J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 3.8$, $^2J(^{117/119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 57$ Hz].

¹³C) ≈ 50 Hz]. — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -110.7 [6 F, 3-F], ⁴J(^{117/119}Sn, F) = 38.7 Hz]. — IR: 1590 cm⁻¹ (s), 1582 (s), 1572 (s), 1472 (s), 1416 (vs), 1262 (s), 1209 (vs), 1162 (m), 1091 (m), 998 (s), 901 (m), 870 (m), 851 (s), 782 (vs), 682 (vs), 657 (m), 522 (s), 432 (s).
C₃₆H₂₄F₆S₃Sn₃ (1022.8) Ber. C 42.27 H 2.37 S 9.40

Gef. C 42.0, 42.0 H 2.5, 2.4 S 9.4, 9.4

Molmasse 970 (kryoskop. in Benzol)

2,2,4,4,6,6-Hexaphenyl-1,3,5-trithia-2,4,6-tristannacyclohexan (4b): In einem 100-ml-Zweihalskolben wird zu einer Lösung von 2.4 g (10 mmol) Na₂S · 9H₂O in 25 ml Wasser bei Raumtemp. eine Lösung von 3.43 g (10 mmol) Diphenylzinndichlorid¹³ in 20 ml Ethanol getropft. Nach 15 min wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen, anschließend über P₄O₁₀ getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 2.24 g (73%), Schmp. 180°C (Lit.³⁹) 183°C).

1,3,5,7-Tetramesityl-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetrastanna-adamantan (5a): Die Lösung von 2.05 g (8.6 mmol) Na₂S · 9H₂O in 20 ml Aceton/Wasser (Argon gesättigt) (1:1) wird auf 0°C gekühlt und langsam mit 1.87 g (5.4 mmol) Mesitylzintrichlorid, gelöst in 5.5 ml Aceton, tropfenweise versetzt. Man rührt bei 20°C 12 h, setzt 10 ml Wasser hinzu und filtriert nach 10 min. Der Niederschlag wird gründlich mit Wasser gewaschen und über P₄O₁₀ i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.47 g (95%).

C₃₆H₄₄S₆Sn₄ (1144.0) Ber. C 37.80 H 3.88
Gef. C 37.8, 38.0 H 3.8, 3.7

Das Rohprodukt wird aus 100 ml Toluol umkristallisiert, wobei von wenig Ungelöstem abfiltriert werden muß. Die Lösung wird langsam abgekühlt, und man erhält große, wasserklare Kristalle, die 0.5 mol Toluol enthalten. Ausb. 0.97 (63%), Schmp. 246–247°C.

C₃₆H₄₄S₆Sn₄ · 0.5 C₇H₈ (1190.0)
Ber. C 39.87 H 4.07 S 16.17

Gef. C 39.9, 39.3 H 4.1, 4.2 S 15.7, 15.3

1,3,5,7-Tetra-1-naphthyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetrastanna-adamantan (5b): Die Lösung von 4.34 g (18.1 mmol) Na₂S · 9H₂O in 40 ml Aceton/Wasser (Argon-gesättigt) (1:1) wird bei 0°C tropfenweise mit 4.04 g (11.5 mmol) 1-Naphthylzintrichlorid¹¹, gelöst in 10 ml Aceton, versetzt. Es wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt, mit 50 ml Wasser versetzt und nach 10 min der Niederschlag abgesaugt. Das Rohprodukt wird gründlich mit Wasser gewaschen und i. Vak. über P₄O₁₀ getrocknet. Ausb. 2.66 g (79%), Schmp. 265–275°C (Zers.).

C₄₀H₂₈S₆Sn₄ (1175.4)
Ber. C 40.86 H 2.40 S 16.36

Gef. C 40.6, 40.3 H 2.4, 2.5 S 16.4, 16.0

1,3,5,7-Tetrakis(4-methylphenyl)-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetrastanna-adamantan (5c): Zu einer stark gerührten Lösung von 13.0 g (54.1 mmol) Na₂S · 9H₂O in 75 ml mit Argon gesättigtem Wasser und 45 ml Aceton wird sehr langsam bei -5 bis 0°C die Lösung von (36.1 mmol) *p*-Tolylzintrichlorid⁹ in einer Mischung von 30 ml mit Argon gesättigtem Wasser und 40 ml Aceton getropft. Das Gemisch wird 4 h bei 0°C gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, über P₄O₁₀ i. Vak. getrocknet, das Rohprodukt zur Kristallation in 200 ml Aceton suspendiert und die Suspension bei 20°C 12 h gerührt. Die nun kristalline Substanz wird abgesaugt und an Luft getrocknet. Ausb. 5.15 g (55%), farblose, blättchenförmige Kristalle, Schmp. 255–260°C (Zers.). — IR: 1491 cm⁻¹ (m), 1442 (m, br), 1389 (s, br), 1311 (m), 1210 (m), 1185 (s), 1069 (s), 1014 (s), 788 (vs), 579 (m), 475 (vs).

C₂₈H₂₈S₆Sn₄ (1031.7)
Ber. C 32.60 H 2.74 S 18.65 Sn 46.02

Gef. C 32.6, 32.5 H 2.7, 2.9 S 17.6 Sn 45.0, 44.8

Molmasse 1026 (dampfdruckosmometr. in Benzol bei 20°C)

Molmasse 1032 (MS, chemische Ionisation)

1,3,5,7-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetrastanna-adamantan (5d): Zu einer Lösung von 8.68 g (36.1 mmol) Na₂S · 9H₂O in 100 ml Aceton/Wasser (Argon-gesättigt) (1:1) wird sehr langsam bei 0°C die Lösung von 8.00 g (24.1 mmol) (4-Methoxyphenyl)zintrichlorid¹⁰ in 60 ml Aceton/Wasser (1:1) getropft. Es wird 2 h bei 0°C nachgerührt und abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und das Produkt über P₄O₁₀ i. Vak. getrocknet. Ausb. 5.73 g (86%). Das gelbe Pulver konnte nicht umkristallisiert werden, da bereits bei 40–50°C rasche Verfärbung infolge Zersetzung auftrat. Die Verunreinigungen konnten durch mehrmaliges Suspendieren in Aceton teilweise entfernt werden. Die instabile, etwa 90–95% reine Substanz wurde nur ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

1,3,5,7-Tetrakis(4-fluorphenyl)-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetrastanna-adamantan (5e): Zu einer stark gerührten Lösung von 8.0 g (33.3 mmol) Na₂S · 9H₂O in 12 ml mit Argon gesättigtem Wasser wird bei Raumtemp. die Lösung von 7.18 g (22.4 mmol) (4-Fluorphenyl)zintrichlorid⁸ in 40 ml Aceton getropft. Hierbei tritt eine schwache Wärmetönung auf, eine Niederschlagsbildung unterbleibt. Es wird 2 h bei 20°C nachgerührt, sodann werden 50 ml Aceton/Wasser (1:1) zugetropft, wodurch die Niederschlagsbildung angeregt wird. Nach weiteren 12 h Rühren wird der Niederschlag abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird über P₄O₁₀ i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.91 g (84%), Schmp. ≈ 260°C (Zers.). — ¹⁹F-NMR (Dioxan/CDCl₃): δ = -108.5 [(m, 4F, 4-F), ⁵J(¹¹⁹Sn, ¹⁹F) = 19.7 Hz]. — MS: *m/z* (%) 921 (<1, R₃Sn₄S₇⁺), 834 (<1, R₃Sn₃S₆⁺), 738 (2, R₃Sn₃S₃⁺), 651 (1, R₃Sn₂S₄⁺), 587 (2, R₃Sn₂S₂⁺), 555 (2, R₃Sn₂S⁺), 532 (7, R₄SnS⁺), 500 (10, R₄Sn⁺), 437 (5, R₃SnS⁺), 405 (100, R₃Sn⁺), 329 (3, R₂SnF⁺), 310 (53, R₂Sn⁺), 247 (10, RSnS⁺), 215 (73, RSn⁺), 190 (26, R₂⁺), 139 (10, SnF⁺), 120 (9, Sn⁺), 95 (20, R⁺ = 4-FC₆H₄⁺).

C₂₄H₁₆F₄S₆Sn₄ (1047.6) Ber. C 27.52 H 1.54 S 18.37 Sn 45.32
Gef. C 26.8 H 1.5 S 17.2 Sn 46.2

1,3,5,7-Tetrakis(3-fluorphenyl)-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetrastanna-adamantan (5f): In einem 100-ml-Schlenkkolben mit Destillationsbrücke werden unter Argon 9.96 g (31.1 mmol) (3-Fluorphenyl)zintrichlorid⁷ tropfenweise bei 10°C mit 8.30 g (46.5 mmol) Hexamethyldisilathian versetzt (Septum/Spritze). Unter deutlicher Erwärmung setzt Niederschlagsbildung nach Zugabe von ca. 75% des Disilathians ein. Nach Beendigung des Zutropfens wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann langsam erhitzt, wobei Chlortrimethylsilan in eine gekühlte Destillationsvorlage überdestilliert. Nachdem ca. 80% der ber. Menge aufgefangen sind, tauscht man Destillationsbrücke gegen Rückflußkühler und setzt dem Ansatz 40 ml wasserfreies Benzol zu. Es wird 10 min unter Rückfluß gerührt, von wenig Ungelöstem filtriert und mit 200 ml Petrolether versetzt. Der entstandene farblose Niederschlag wird abfiltriert und über P₄O₁₀ i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.61 g (57%), Schmp. ≈ 190°C (Zers.). — ¹⁹F-NMR (Nitrobenzol/CDCl₃): δ = -109.9 [4F, 3-F], ⁴J(¹¹⁹Sn, ¹⁹F) = 48.7 Hz]. — MS: *m/z* (%) = 921 (<1, R₃Sn₄S₇⁺), 834 (7, R₃Sn₃S₆⁺), 738 (32, R₃Sn₃S₃⁺), 651 (5, R₃Sn₂S₄⁺), 587 (1, R₃Sn₂S₂⁺), 555 (3, R₃Sn₂S⁺), 532 (8, R₄SnS⁺), 437 (4, R₃SnS⁺), 405 (100, R₃Sn⁺), 329 (5, R₂SnF⁺), 310 (5, R₂Sn⁺), 247 (24, RSnS⁺), 215 (80, RSn⁺), 190 (23, R₂⁺), 139 (50, SnF⁺), 120 (49, Sn⁺), 95 (23, R⁺ = 3-FC₆H₄⁺).

C₂₄H₁₆F₄S₆Sn₄ (1047.6) Ber. C 27.52 H 1.54 S 18.37 Sn 45.32
Gef. C 27.1 H 1.6 S 17.5 Sn 45.1

1,3,5,7-Tetrakis(pentafluorphenyl)-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetrastanna-adamantan (5g): Die Lösung von 1.99 g (5.07 mmol) (Pentafluorphenyl)zintrichlorid¹⁶ in 10 ml wasserfreiem Benzol wird bei 10°C tropfenweise mit 1.36 g (7.61 mmol) Hexamethyldisilathian versetzt (Septum/Spritze). Anschließend wird 15 min bei

10°C gerührt und die Suspension über eine Umkehrfritte filtriert, wobei der Rückstand zweimal mit je 5 ml wasserfreiem Benzol gewaschen wird. Das Rohprodukt wird in 35 ml wasserfreiem Toluol kurz erhitzt und von wenig gelblichem Rückstand filtriert. Aus der farblosen Lösung kristallisiert die Substanz in relativ großen Kristallen. Ausb. 0.77 g (46%), Schmp. 250–255°C. — ^{19}F -NMR (Toluol/ C_6D_6): $\delta = -122.3$ (8F, 2,6-F), -157.0 (8F, 3,5-F), -145.2 [4F, 4-F, $^3J(^{19}\text{F}_p, ^{19}\text{F}_m) = 20.3$ Hz]. — MS: m/z (%) = 1071 (16, $\text{R}_3\text{Sn}_4\text{S}_3^+$), 1049 (14, $\text{R}_3\text{Sn}_3\text{S}_3^+$), 953 (12, $\text{R}_3\text{Sn}_3\text{S}_3^+$), 938 (8, $\text{R}_4\text{Sn}_2\text{S}^+$), 803 (81, $\text{R}_3\text{Sn}_2\text{S}_2^+$), 771 (90, $\text{R}_3\text{Sn}_2\text{S}^+$), 621 (90, R_3Sn^+), 469 (36, RSn_2S_2^+), 319 (8, RSnS^+), 287 (17, RSn^+), 199 (15, RS^+), 167 (12, $\text{R}^+ = \text{C}_6\text{F}_5^+$), 139 (100, SnF^+), 120 (51, Sn^+).

$\text{C}_{24}\text{F}_{20}\text{S}_6\text{Sn}_4$ (1334.4) Ber. C 21.6 S 14.4
Gef. C 21.2, 21.1 S 14.3, 14.5
Molmasse 1336 (MS, chemische Ionisation)

*1,3,5,7-Tetraphenyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetrastanna-Adamantan*¹⁷⁾ (**5h**): Zu einer Lösung von 10 g (33 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$ ¹²⁾ in 60 ml Aceton werden bei 20°C tropfenweise 12 g (50 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, gelöst in 18 ml mit Argon gesättigtem Wasser, gegeben. Es setzt bereits beim Zutropfen Niederschlagsbildung ein. Nach 3.5 h Rühren bei Raumtemp. wird an Luft filtriert und das Filtrat mit Wasser gründlich gewaschen. Das Rohprodukt (ca. 80%) wird über P_4O_{10} i. Vak. getrocknet und in einer Soxhletapparatur mit Aceton ca. 96 h extrahiert. Ausb. 3.01 g (37%) farbloses Pulver mit hoher statischer Aufladung, Schmp. $\approx 250^\circ\text{C}$ (Zers.). — IR: 1477 cm^{-1} (m), 1428 (m), 1067 (m), 1019 (m), 995 (m), 801 (m, br), 723 (s), 689 (s), 445 (vs). — MS: m/z (%) = 715 (<1, $\text{Ph}_3\text{Sn}_3\text{S}_4^+$), 533 (2, $\text{Ph}_3\text{Sn}_2\text{S}_2^+$), 497 (3, $\text{PhSn}_3\text{S}_2^+$), 383 (4, Ph_3SnS^+), 351 (7, Ph_3Sn^+), 306 (14, Ph_2SnS^+), 274 (3, Ph_2Sn^+), 229 (4, PhSnS^+), 197 (18, PhSn^+), 186 (19, Ph_2S^+), 154 (38, Ph_2^+), 120 (9, Sn^+), 77 (100, $\text{Ph}^+ = \text{C}_6\text{H}_5^+$),

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{S}_6\text{Sn}_4$ (975.5) Ber. C 29.55 H 2.07 S 19.72
Gef. C 29.6, 29.8 H 2.2, 2.2 S 19.3, 19.4

CAS-Registry-Nummern

1a: 108343-63-1 / **1b**: 33756-22-8 / **1c**: 32538-29-7 / **1d**: 56541-97-0 / **1e**: 17236-61-2 / **1f**: 62942-32-9 / **1h**: 1135-99-5 / **2a**: 108343-64-2 / **2b**: 108343-70-0 / **2c**: 51353-34-5 / **2d**: 51729-79-4 / **2e**: 17236-60-1 / **2f**: 62942-31-8 / **2g**: 1206-47-9 / **2h**: 1124-19-2 / **3**: 108343-65-3 / **4a**: 100365-49-7 / **4b**: 108343-66-4 / **4c**: 106765-85-9 / **4d**: 108343-67-5 / **4e**: 108343-68-6 / **4f**: 108343-69-7 / **4h**: 16892-66-3 / **5a**: 108343-71-1 / **5b**: 108343-72-2 / **5c**: 108343-73-3 / **5d**: 108343-74-4 / **5e**: 108343-75-5 / **5f**: 108343-76-6 / **5g**: 108343-77-7 / **5h**: 38795-86-7 / (2,4,6-(CH_3)₃ C_6H_2)₂Hg: 26562-17-4 / (1-Naphthyl)MgBr: 703-55-9 / (1-Naphthyl)₄Sn: 5424-36-2 / (Me_3Si)₂S: 3385-94-2 / ^{117}Sn : 13981-59-4

¹⁾ A. Haas, *Chem.-Ztg.* **106** (1982) 239, und in *Advances in Inorganic and Radiochemistry* (Emeleus-Sharpe, Ed.), Vol. 28, S. 167, Academic Press, Inc., New York 1984.

²⁾ A. Haas, R. Hitzte, C. Krüger, K. Angermund, *Z. Naturforsch., Teil B* **39** (1984) 890.

³⁾ A. Haas, H.-J. Kutsch, C. Krüger, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1045.

- ⁴⁾ C. Dörfelt, A. Janeck, D. Kobelt, E. F. Paulus, H. Scherer, *J. Organomet. Chem.* **14** (1968) P22.
- ⁵⁾ J. G. A. Luijten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **85** (1966) 873; M. Komura, R. Okawara, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **39** (1972) 279; M. Schmidt, H. Schumann, *Chem. Ber.* **96** (1963) 462.
- ⁶⁾ A. G. Davies, L. Smith, P. J. Smith, *J. Organomet. Chem.* **39** (1974) 279.
- ⁷⁾ J. M. Angelelli, M. A. Delmas, J. C. Maire, J. P. Zahra, *J. Organomet. Chem.* **128** (1977) 313.
- ⁸⁾ J. C. Maire, *J. Organomet. Chem.* **9** (1967) 271.
- ⁹⁾ K. A. Kocheschkov, M. M. Nad, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **67B** (1934) 717.
- ¹⁰⁾ G. Matsubayashi, H. Koezuka, T. Tanaka, *Org. Magn. Reson.* **5** (1973) 529.
- ¹¹⁾ E. I. Pikina, T. V. Talalaeva, K. A. Kocheschkov, *J. Gen. Chem. (USSR) (Engl. Transl.)* **8** (1938) 1844.
- ¹²⁾ H. Zimmer, H. W. Sparmann, *Chem. Ber.* **87** (1954) 645.
- ¹³⁾ A. N. Nesmejanov, K. A. Kocheschkov, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **63** (1930) 2496.
- ¹⁴⁾ T. V. Talalaeva, N. A. Zaitseva, K. A. Kocheschkov, *J. Gen. Chem. (USSR) (Engl. Transl.)* **16** (1946) 901.
- ¹⁵⁾ K. A. Kocheschkov, A. N. Nesmejanov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **62** (1930) 1795; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **63** (1930) 2496.
- ¹⁶⁾ R. D. Chambers, T. Chivers, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4782.
- ¹⁷⁾ J. A. Forstner, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 552.
- ¹⁸⁾ Vernachlässigt wird der Fall, daß beide Nachbarn ^{117}Sn -Isotope sind. Dies führt aber wegen der geringen Wahrscheinlichkeit ($\approx 0.6\%$) zu keiner nennenswerten substantiellen Änderung und wird nicht berücksichtigt.
- ¹⁹⁾ H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt, R. Zimmer, *Angew. Chem.* **89** (1977) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1977) 547.
- ²⁰⁾ H. J. Jacobsen, B. Krebs, *J. Organomet. Chem.* **136** (1977) 333.
- ²¹⁾ G. Dittmar, *Diplomarbeit*, Univ. Marburg 1965.
- ²²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52313, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²³⁾ D. Kobelt, E. F. Paulus, H. Scherer, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28** (1972) 2323.
- ²⁴⁾ A. Blecher, B. Mathiasch, M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **488** (1982) 177.
- ²⁵⁾ H. Berwe, *Dissertation*, Univ. Bochum 1986.
- ²⁶⁾ A. N. Nesmejanov, E. J. Kahn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62B** (1929) 1018.
- ²⁷⁾ F. F. Blicke, F. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **51** (1929) 3479.
- ²⁸⁾ R. C. Wade, D. Seyfert, *J. Organomet. Chem.* **22** (1970) 265.
- ²⁹⁾ T. V. Talalaeva, K. A. Kocheschkov, *Zh. Obshch. Khim.* **12** (1942) 403. O. Fuchs, H. W. Post, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **78** (1959) 566.
- ³⁰⁾ J. L. W. Pohlmann, F. E. Brinckmann, G. Tesi, R. E. Donadio, *Z. Naturforsch. Teil B*, **20** (1965) 1.
- ³¹⁾ M. Lesbre, J. Rouet, *Chem. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 490.
- ³²⁾ D. N. Harpp, K. Steliou, *Synthesis* **1976**, 721.
- ³³⁾ R. D. Chambers, G. E. Coats, J. G. Livingstone, W. K. R. Musgrave, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4367.
- ³⁴⁾ C. Quintin, *Ing. Chim.* **14** (1930) 205.
- ³⁵⁾ M. Lesbre, G. Roques, *Congr. Soc. Savantes Paris et Dépts. Sect. Sci.* **1953**, 423; *Chem. Abstr.* **49** (1955) 15768 f].
- ³⁶⁾ G. Bähr, R. Gelius, *Chem. Ber.* **91** (1958) 812 und 818.
- ³⁷⁾ W. T. Schwartz jr., H. W. Post, *J. Organomet. Chem.* **2** (1964) 425.
- ³⁸⁾ B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR-Spectrosc.* **16** (1985) 138.
- ³⁹⁾ H. G. Kuivila, E. R. Jakusik, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 1430.

[28/87]