

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 1. Mitteilung: Helv. 38, 520 (1955); 2. Mitteilung: Helv. 45, 1576 (1962).
 [2] P. v. TAVEL & R. SIGNER, Adv. Protein Chemistry, 11, 236 (1956); L. C. CRAIG in P. ALEXANDER & R. J. BLOCK, «Analytical Methods in Protein Chemistry», Bd. 1, 121, Pergamon Press, Oxford 1960.
 [3] T. P. KING, L. C. CRAIG, J. Amer. chem. Soc. 80, 8366 (1958); W. HAUSMANN & L. C. CRAIG, *ibid.* 80, 2703 (1958); R. J. HILL & L. C. CRAIG, *ibid.* 81, 2272 (1959).
 [4] P. A. ALBERTSON, Nature 182, 709 (1958); «Partition of Cell Particles and Macromolecules Almquist und Wiksells», Uppsala 1960.
 [5] J. B. BRÖNSTED, C. r. Travaux Lab. Carlsberg, Série chimique 22, 99 (1938).
 [6] K. E. ALMIN, Acta chem. scand. 11, 936, 1541 (1957); 13, 1263–1298 (1959).
 [7] E. HECKER, «Verteilungsverfahren im Laboratorium», Verlag Chemie, Weinheim 1955.
 [8] L. C. CRAIG in P. ALEXANDER & R. J. BLOCK «Analytical Methods in Protein Chemistry», Bd 1, 134, Pergamon Press, Oxford 1960.
 [9] B. J. DAVIS, Ann. N. Y. Acad. Sci. 121, 404 (1964).

35. Etudes sur les composés organométalliques IV [1] Stabilité et nature des liaisons de quelques complexes organostanniques

par Jean Affolter, André Jacot-Guillarmod et Klaus Bernauer

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel

(1 XII 67)

Summary. The complexes between different diorganotin cations and substituted 1,10-phenanthrolines in aqueous solution containing acetate ion have been investigated. Diorganotin cations can co-ordinate two acetate ions. One of these may be replaced by a 1,10-phenanthroline derivative. A comparison of the different equilibrium constants shows that the acid hardness of diorganotin cations is markedly modified if the organic groups bound to the tin are α,β -unsaturated.

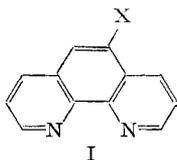
Les composés organostanniques forment avec des bases de LEWIS un grand nombre de complexes dans lesquels le nombre de restes organiques fixés à l'étain ne dépasse jamais trois. A l'état solide, l'étain des complexes triorganostanniques possède en général la coordinance maximale cinq, et celui des complexes mono- et diorganostanniques, la coordinance maximale six [2].

Comme le font apparaître de récentes compilations [2] [3], les réactions d'équilibre de ces composés en solution ont été relativement peu étudiées. Ceci est valable en particulier pour les réactions en solution aqueuse où de nombreuses réactions d'hydrolyse apparaissent [4], qui compliquent sérieusement l'interprétation des résultats.

Une des questions en discussion concernant ces complexes est de savoir si les orbitales d libres peuvent participer à la liaison coordinative. Ainsi BEATTIE et McQUILLAN [5] ont établi que la constante de force de la liaison Sn-Cl est considérablement modifiée lorsque $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ est complexé avec une molécule de pyridine, alors que la longueur de la liaison reste pratiquement la même; aussi, ces auteurs concluent-ils à une contribution appréciable $d_\pi - p_\pi$ à la liaison Sn-Cl. En revanche, en comparant entre elles les constantes de stabilité de complexes de $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ avec l'acide picolinique,

la phénanthroline et l'acétyl-acétone, YASUDA et TOBIAS [6] concluent qu'un effet de liaison π ne peut être que faible.

Dans le présent travail, nous communiquons les résultats d'une étude comparative sur la formation de complexes entre divers cations organostanniques et quelques phénanthrolines: la phénanthroline-1,10 ainsi que des phénanthrolines-1,10 substituées en position 5(6) (I). Les substituants se trouvant ainsi suffisamment éloignés du centre de coordination n'auront qu'un effet stérique très faible.



L'association de ces ligands avec les cations $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Sn}^{2+}$, $(\text{ClCH}_2)_2\text{Sn}^{2+}$ et $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}^{2+}$ a pu être mesurée par la variation des spectres d'absorption des solutions des ligands, observées pour des solutions contenant différentes quantités du dialcyl-étain. Comme ce dernier était pour toutes les mesures présent en grand excès par rapport au ligand complexé (cf. fig. 1 b), les constantes d'équilibre ont pu être déterminées selon la méthode de BENESI-HILDEBRAND [7]. Un exemple de mesure est donné dans les figures 1 a et 1 b.

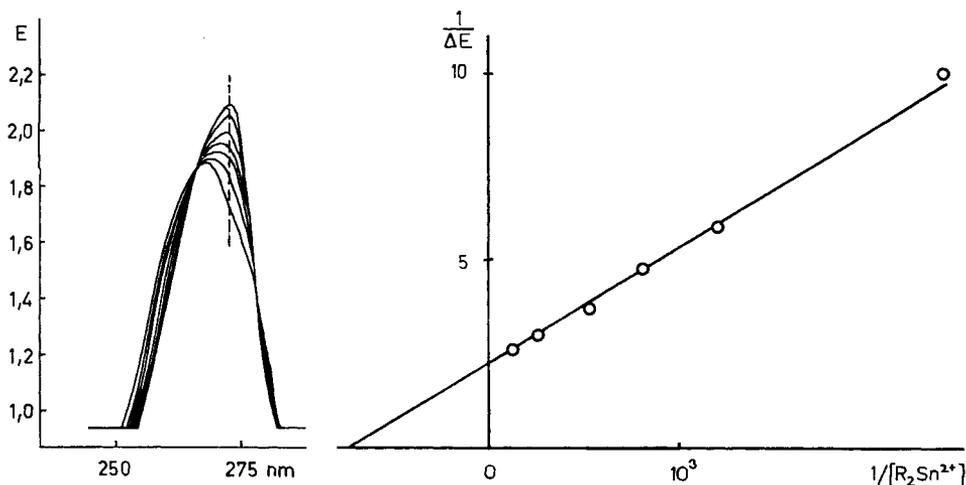


Fig. 1.

a) Variation du spectre d'absorption de la phénanthroline-1,10 en fonction de la concentration de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}^{2+}$

b) Détermination de K'_{ML} du complexe de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}^{2+}$ et de phénanthroline-1,10 par la méthode de BENESI-HILDEBRAND [7]

[phen] = $8 \cdot 10^{-5}$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}^{2+}]$ allant de $2 \cdot 10^{-4}$ jusqu'à $2,4 \cdot 10^{-3}$, tampon acide acétique-acétate de sodium 0,4M, pH = 5,5

Comme ces mesures ne donnent aucune information précise sur la nature des particules réagissantes et des complexes formés, les constantes ainsi obtenues ne sont com-

parables qu'entre elles et encore seulement si elles ont été déterminées dans des conditions identiques. Nous les considérons donc comme des constantes apparentes K'_{ML} .

$\log K'_{ML}$ pour la réaction de quelques cations organostanniques avec différentes phénanthrolines

	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Sn}^{2+}$	$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}^{2+}$	$(\text{ClCH}_2)_2\text{Sn}^{2+}$
Nitro-5(6)-phénanthroline-1, 10	2,00	1,56	—
Chloro-5(6)-phénanthroline-1, 10	2,44	2,23	2,56
Phénanthroline-1, 10	2,87	3,28	3,00
Méthyl-5(6)-phénanthroline-1, 10	3,05	3,63	3,18

Le tableau réunit les valeurs de $\log K'_{ML}$ obtenues pour des solutions 0,4M en acétate de sodium, dont le pH avait été fixé à 5,50 par de l'acide acétique¹⁾. Pour les ligands dont le $\text{p}K_{HL}$ a une valeur voisine du pH choisi, les résultats ont été corrigés.

Si l'on porte les valeurs de $\log K'_{ML}$ du tableau en fonction du logarithme négatif de la constante de dissociation acide du ligand, soit $\text{p}K_{HL}$, les points obtenus respectivement pour $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Sn}^{2+}$ et $(\text{ClCH}_2)_2\text{Sn}^{2+}$ sont alignés sur deux droites parallèles (Fig. 2). Une variation de l'effet inductif du reste organique fixé sur l'étain mo-

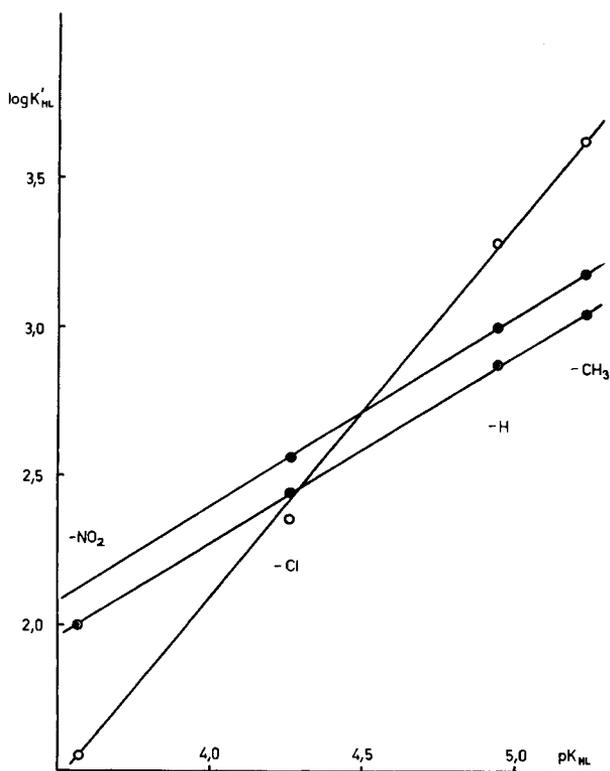


Fig. 2. Variation de $\log K'_{ML}$ en fonction de $\text{p}K_{HL}$

● $(\text{ClCH}_2)_2\text{Sn}^{2+}$; ○ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}^{2+}$; ○ $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}^{2+}$

¹⁾ A ce pH, la contribution de la petite quantité d'acide acétique ajoutée, à la concentration de l'ion acétate est négligeable.

difie donc l'affinité du cation qui en résulte, pour un ligand déterminé; en revanche, la différence entre les constantes d'équilibre reste la même pour tous les ligands étudiés lorsqu'ils réagissent avec ces deux cations.

Les points correspondant à $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}^{2+}$ sont également plus ou moins disposés sur une droite, mais celle-ci n'est plus parallèle aux deux précédentes. Dans ce cas, les constantes d'équilibre ne varient donc plus linéairement en fonction de l'effet inductif seulement. Il y a peut-être intervention d'un effet mésomère.

Par la suite, un certain nombre d'expériences ont été effectuées pour évaluer la composition des différentes particules réagissantes. Ainsi, nous avons trouvé que pour le tampon utilisé, les valeurs de K'_{ML} étaient indépendantes du pH de la solution, pour autant que le ligand soit principalement dans la forme non protonisée et que la concentration en acétate reste inchangée. Pour ces mesures, le pH des solutions était varié par une variation de la quantité de l'acide acétique seulement¹⁾. La formation du complexe est par contre fortement influencée lorsque l'on travaille à pH constant mais avec différentes concentrations de la solution tampon employée. Nous avons par conséquent mesuré la constante de stabilité K'_{ML} du complexe formé par $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Sn}^{2+}$ et la phénanthroline-1,10 en fonction de la concentration en acétate de la solution tampon à pH et à force ionique constante. Cette dernière a été ajustée par NaClO_4 . Si l'on reporte $\log K'_{\text{ML}}$ en fonction de $-\log [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, on obtient une droite de pente $\log K'_{\text{ML}} / -\log [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,08$ (fig. 3). On peut donc conclure que, dans un domaine de concentration en acétate allant de 0,1M à 0,8M lors de la formation du complexe entre $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Sn}^{2+}$ et la phénanthroline-1,10, un ion acétate est libéré. Ainsi les ions dialcyl-étain paraissent former dans ces conditions des complexes avec l'acétate, ce qui éliminerait les effets perturbateurs dus à l'hydrolyse.

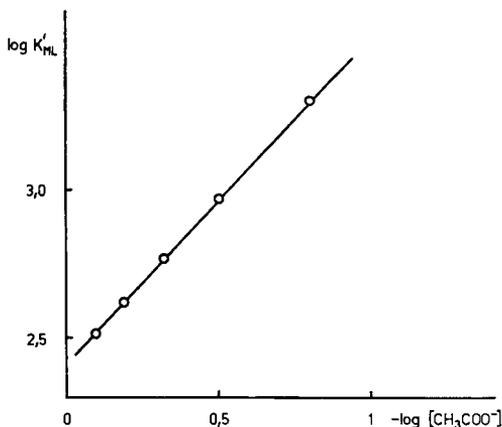
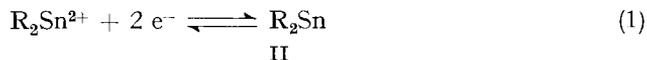


Fig. 3. Variation de K'_{ML} en fonction de la concentration en CH_3COO^-
 pH = 5,5; $[\text{NaCH}_3\text{COO}] + [\text{NaClO}_4] = 0,8\text{M}$, $[\text{phen}] = 8 \cdot 10^{-5}$

De tels complexes d'acétate sont connus sous forme solide [8] [9]; en revanche, on connaît mal leur formation en solution. Nous avons donc examiné cette réaction d'une manière plus détaillée. Nous ne communiquerons ici que les résultats possédant un lien direct avec le présent travail.

Ainsi, lors de la réduction polarographique de $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2$ en solution aqueuse contenant le mélange tampon acétique – acétate de sodium comme électrolyte support – ainsi que du nitrate de sodium pour maintenir une force ionique constante, nous avons trouvé que le potentiel de demi-vague se déplace vers des valeurs plus négatives lorsque la concentration du tampon augmente. Le potentiel de demi-vague de $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2$ avec H_2SO_4 2N comme électrolyte support est de -680 mV, la mesure étant faite par rapport à une électrode d'Ag/AgCl saturé.

Il s'agit d'une réduction du cation bivalent, qui consomme deux électrons pour donner le diorganoétain neutre correspondant II selon (1). II se polymérise ensuite en



des produits de nature encore inconnue. Cette réaction a été étudiée récemment par MORRIS [10] qui l'a trouvée réversible pour des solutions d'une concentration inférieure à 10^{-4} M. Ce résultat a pu être confirmé pour les solutions contenant l'ion acétate. Dans ce milieu, la polymérisation est suffisamment lente pour qu'on puisse observer, même après une électrolyse de plusieurs heures à potentiel constant, une onde dans le domaine anodique sans déplacement de $E_{1/2}$. La forme initiale du polarogramme réapparaît après oxydation électrolytique effectuée à des potentiels plus positifs que $E_{1/2}$, ainsi qu'après oxydation à l'air.

D'après l'équation (2), le déplacement du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ permet de

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{1}{K} - p \cdot \frac{0,059}{n} \log [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (2)$$

calculer un facteur p , valant 1,85 pour une concentration d'acétate comprise entre environ 0,1M et 1M (fig. 4); ce facteur p très proche de 2 permet de conclure à la formation prépondérante du diacétate dans les conditions décrites.

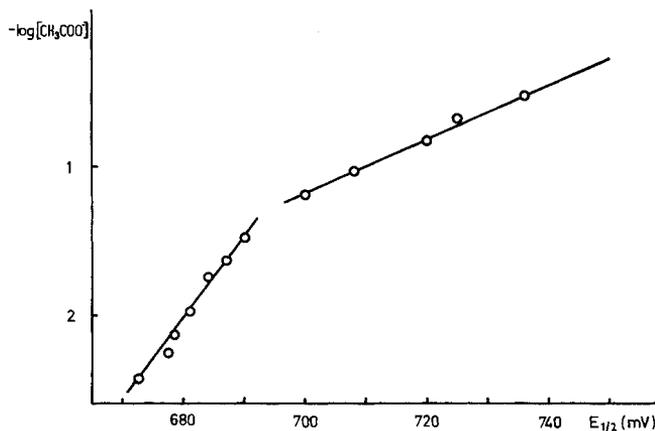


Fig. 4. Déplacement de $E_{1/2}$ en fonction de $\log [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ à $\text{pH} = 5,0$ et à force ionique constante $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-4}$

Comme les mesures conduisant aux constantes de formation des complexes de cations organostanniques avec la phénanthroline-1,10 ou des phénanthrolines-1,10

substituées ont été effectuées dans ce domaine de concentration, on peut admettre que les cations organostanniques sont essentiellement présents sous forme de diacétates.

Ce résultat a pu être confirmé d'ailleurs par la mesure du coefficient de partage entre une solution aqueuse et un échangeur d'ions. La figure 5 montre la variation du coefficient de partage de $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Sn}^{2+}$ entre une solution tamponnée d'acide acétique et d'acétate de sodium d'une part et une résine faiblement acide d'autre part, en fonction de la concentration en acétate. On remarque que le coefficient de partage diminue proportionnellement à $[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2$.

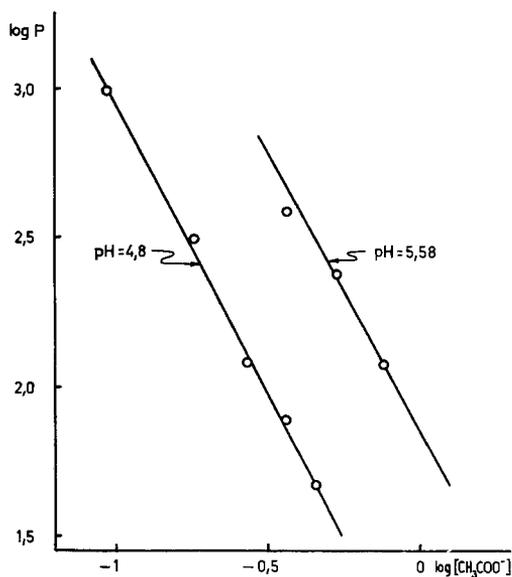
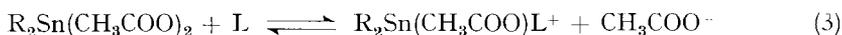


Fig. 5. Variation du coefficient de partage P de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}^{2+}$ en fonction de la concentration en CH_3COO^-

Etant donné que les trois cations organostanniques étudiés se comportent d'une manière analogue, on peut généraliser les résultats obtenus avec le phénanthroline-1,10 et proposer le schéma de réaction (3):



où $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}_2-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, ClCH_2- .

La constante

$$K = \frac{[\text{R}_2\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})\text{L}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{R}_2\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2][\text{L}]}$$

de cette réaction est liée à la constante K'_{ML} indiquée dans le tableau, par la relation

$$K'_{\text{ML}} = \frac{K}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \simeq \frac{K}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

où $C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ est la concentration totale en acétate.

On peut remplacer $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ par $C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$, car on a dans toutes les mesures $C_{\text{R}_2\text{Sn}^{2+}} \ll C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$.

Reste à traiter le mode de liaison de la phénanthroline et du cation organostannique.

Comme les cations dialcoyl-étain présentent en solution aqueuse l'indice de coordination 6, on peut admettre qu'il se forme dans les conditions de mesure choisies un complexe avec une molécule de phénanthroline créant un chélate par occupation de deux places de coordination tandis que la dernière place est occupée par une molécule d'eau. Cette structure est également suggérée par la constatation suivante: si l'on remplace la phénanthroline par la pyridine en laissant inchangées toutes les autres conditions, les spectres d'absorption n'indiquent aucune fixation de la pyridine à un cation dialcoyl-étain, même si ce dernier est présent en grand excès.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'aide financière qu'il a bien voulu nous accorder pour ce travail.

Partie expérimentale. – 1. Produits de départ:

1.1. $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SnCl}_2$ a été obtenu selon la méthode de ROSENBERG *et al.* [11] par réaction de $(\text{CH}_2=\text{CH})_4\text{Sn}$ sur SnCl_4 . SnCl_4 (STIEGFRIED) a été purifié par distillation avant l'emploi.

1.2. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2$ a été préparé selon [12]. Après recristallisation dans l'éther de pétrole, le produit a été sublimé sous pression réduite.

1.3. $(\text{ClCH}_2)_2\text{SnBr}_2$ a été synthétisé selon la méthode de YAKOUBOVICH [13] modifiée comme suit: le mélange obtenu par réaction de SnCl_4 avec CH_3N_2 en proportion 1:6 est traité à l'eau qui dissout les chlorures de mono-, di- et triorganoétain. $(\text{ClCH}_2)_4\text{Sn}$, insoluble dans l'eau, est essoré puis sublimé: F. 48–49°. On dissout 0,2975 g (0,94 mmole) de $(\text{ClCH}_2)_4\text{Sn}$ pur dans 50 ml de CCl_4 , chauffe à reflux et ajoute par petites portions 23 ml d'une solution 0,0812M de brome dans CCl_4 (1,87 mmole de Br_2) en attendant chaque fois la décoloration complète. Ensuite, le solvant est évaporé, et le résidu brunâtre, sublimé à 100° sous pression réduite: aiguilles blanches; F. 95–96°. Dosages: Sn par gravimétrie, comme SnO_2 [14]; Br^- par titrage potentiométrique avec AgNO_3 .

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ Calc. Br 42,35 Sn 31,44% Tr. Br 40,79 Sn 31,34%

1.4. Phénanthroline-1,10: produit pour analyse (MERCK). Les nitro-5(6), chloro-5(6) et méthyl-5(6)-phénanthrolines-1,10 ont été préparées selon [15].

2. Mesures:

2.1. Les mesures spectrophotométriques ont été effectuées sur un spectrophotomètre UNICAM SP 800 à $25^\circ \pm 0,2^\circ$.

2.2. Les mesures polarographiques ont été effectuées à l'aide d'un Polarecord E 261 de METROHM à $21^\circ \pm 0,1^\circ$.

2.3. Détermination des coefficients de partage: La résine amberlite CG-50 (–COOH) fut lavée abondamment avec HCl dil. puis traitée avec NaOH dil. pour être transformée complètement en la forme Na^+ , lavée à l'eau et séchée à poids constant. Des prises de 100 mg de cette résine ont été traitées à $21^\circ \pm 0,2^\circ$ au moins 24 h avec une solution de R_2SnCl_2 $9,1 \cdot 10^{-5}\text{M}$, contenant des quantités variables d'acétate à un pH donné et à force ionique ajustée à 0,910 par addition de NaNO_3 ; volume total de la solution: 55 ml. Des mesures de contrôle ont montré que ce temps est suffisant pour atteindre l'équilibre.

Dans la solution finale, la concentration de R_2Sn^{2+} fut déterminée par polarographie. Quant à la résine, elle fut essorée, lavée puis traitée avec 5 ml de H_2SO_4 4M et de nouveau rincée à l'eau. Dans l'éluat porté à 50 ml, la teneur en R_2Sn^{2+} fut déterminée par polarographie également. Des courbes d'étalonnage pour les milieux correspondants ont été établies.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Partie III: Helv. 50, 1305 (1967).
- [2] R. C. POLLER, J. Organometal Chemistry 3, 321 (1965).
- [3] R. K. INGHAM, S. D. ROSENBERG & H. GILMAN, Chem. Rev. 60, 459 (1960).
- [4] R. S. TOBIAS, J. OGRINS & B. A. NEVETT, Inorg. Chemistry 7, 638 (1962); R. S. TOBIAS, H. N. FARRER, M. B. HUGHES & B. A. NEVETT, *ibid.* 5, 2052 (1966).

- [5] J. R. BEATTIE & G. P. MCQUILLAN, J. chem. Soc. 1963, 1519.
[6] M. YASUDA & R. S. TOBIAS, J. chem. Soc. 1963, 1519.
[7] H. A. BENESI & J. H. HILDEBRAND, J. Amer. chem. Soc. 71, 2703 (1949); R. SCOTT, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 75, 787 (1956).
[8] G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN & M. J. JANSSEN, Chimia 16, 10 (1962).
[9] K. SHISHIDO & J. KINUKAWA (to YOSHITOMI DRUG MANUFACT. Co) brevet japon. 6428 (1954), Chem. Abstr. 50, 7856 (1956).
[10] M. D. MORRIS, Analyt. Chemistry 39, 476 (1967).
[11] S. D. ROSENBERG, A. J. GIBBONS, JR., & H. E. RAMSDEN, J. Amer. chem. Soc. 79, 2137, 2138 (1957).
[12] W. J. JONES, D. P. EVANS, T. GULWELL & D. C. GRIFFITH, J. chem. Soc. 1935, 39; O. H. JOHNSON, H. E. FRITZ, D. O. HALVORSON & R. L. EVANS, J. Amer. chem. Soc. 77, 5857 (1955).
[13] A. YA. YAKUBOVICH, S. P. MAKAROV, V. A. GINSBURG, G. J. GAVRILOV & E. N. MERKULOVA, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 72, 69 (1950), Chem. Abstr. 45, 2856 (1951).
[14] H. GILMAN & W. B. KING, J. Amer. chem. Soc. 51, 1213 (1929).
[15] G. F. SMITH & F. P. RICHTER, «Phenanthroline and substituted phenanthroline indicators, their preparation, properties and applications to analysis», The G. F. Smith Chemical Co., 867 McKinley Ave, Columbus, Ohio (1944).

36. Photochemische Reaktionen

44. Mitteilung [1]

Zur Photochemie von gesättigten β -Ketosulfiden

von C. Ganter und J.-F. Moser

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

(13. I. 68)

Summary. Ultraviolet irradiation of the saturated β -ketosulfides **6** and **7** (direct $n \rightarrow \pi^*$ excitation) in benzene and methanol solutions resulted mainly in the selective α -cleavage of the bond between C=O and C $_{\alpha}$ -S, producing ketenes by the well known hydrogen transfers as secondary reactions. Depending upon the availability of internal and/or external nucleophiles, the compounds **8**, **9**, **10** and **11** were formed as major products. The high yields in some of these light-induced transformations open an attractive synthetic approach to new heterocompounds.

Die UV.-Absorptionsspektren organischer Schwefelverbindungen, u. a. von Sulfiden und Ketosulfiden, sind erstmals von FEHNEL & CARMACK systematisch untersucht worden [2]. Die Wechselwirkungen zwischen einem Schwefelatom und einer Carbonylgruppe sind sehr komplex. Ketosulfide, bei denen das Schwefelatom und die Carbonylgruppe durch zwei gesättigte Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, weisen UV.-Absorptionsspektren auf, die lediglich der Summe der Spektren der beiden isolierten Chromophoren – Alkylsulfid und Ketogruppe – entsprechen. β -Ketosulfide zeigen hingegen zwei charakteristische Absorptionsmaxima bei ca. 245 und ca. 300 nm. BERGSON und Mitarbeiter [3] [4] haben eingehend die 300-nm-Absorptionsbande ($\epsilon \sim 200\text{--}250$) von β -Ketosulfiden¹⁾ untersucht und führen sie auf eine durch die An-

¹⁾ β -Ketoselenide zeigen im UV.-Spektrum ebenfalls eine Absorptionsbande bei ca. 300 nm. Der Einfluss eines Selenatoms ist jedoch noch bedeutend grösser als derjenige eines Schwefelatoms, was sich in den grösseren ϵ -Werten (ca. 400–450) bemerkbar macht [5].