

ORGANOZINNVERBINDUNGEN

XXV*. MASSENSPEKTREN UND MASSENCHROMATOGRAMME VON ALKYLIERTEN UND PHENYLIERTEN CYCLOSTANNANEN

HANS-PETER RITTER** und WILHELM P. NEUMANN

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland)

(Eingegangen den 29. November 1972)

SUMMARY

By means of fractional evaporation in the mass spectrometer and by producing mass chromatograms, the components of crude mixtures $(R_2Sn)_n$ from the reaction $R_2SnH_2 + t-Bu_2Hg$ are identified. With $R = \text{cyclo-Hex}$, only the cyclopentastannane is found. With $R = \text{Et, Bu, i-Bu}$, the cyclohexastannanes predominate; small amounts of the corresponding five-membered and (in the case $R = \text{Et}$) seven-membered rings are also formed. Higher reaction temperatures favour $n > 6$. With $R = \text{Ph}$, the molecular ion of the hexamer, $(Ph_2Sn)_6$, was found at $m/e 1642 \pm 5$.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch fraktionierende Verdampfung im Massenspektrometer und Erstellen von Massenchromatogrammen werden die Bestandteile von Rohprodukten $(R_2Sn)_n$ aus der Reaktion von R_2SnH_2 mit $t-Bu_2Hg$ identifiziert. Mit $R = \text{cyclo-Hex}$ wird ausschliesslich das Cyclopentastannan gefunden. Mit $R = \text{Et, Bu, i-Bu}$ entstehen vorwiegend Cyclohexastannane, daneben geringe Mengen der bisher unbekannt 5-Ringe und (bei $R = \text{Et}$) auch des 7-Ringes. Bei höheren Umsetzungstemperaturen wird $n > 6$. Mit $R = \text{Ph}$ wurde das Molekülion des Hexameren, $(Ph_2Sn)_6$, bei $m/e 1642 \pm 5$ gefunden.

EINLEITUNG

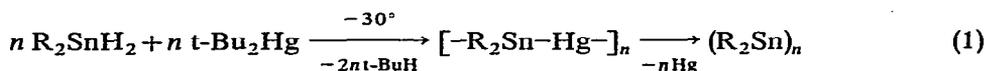
Aliphatisch und aromatisch substituierte Cyclostannane wurden in diesem Laboratorium erstmals dargestellt und intensiv untersucht³⁻⁵. Sie waren in kristallisierter Form bisher durch katalytische H_2 -Abspaltung aus Dialkyl- und Diarylzinn-dihydriden sowie Cyclokondensation von Dialkylzinn-dihydriden mit Dialkylzinn-diaminen⁶ zugänglich. Eine massenspektrometrische Untersuchung erschien bisher wegen der geringen Flüchtigkeit der Cyclostannane sowie ihrer leichten thermischen

* Für XXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Teil der Dissertation H.-P. Ritter, Ref. 2.

Zersetzung wenig sinnvoll. So schmelzen zwar verschiedene kristalline Alkylcyclostannane unter Argon im zugeschmolzenen Rohr bei etwa 200°⁶, jedoch tritt dabei teilweise Zersetzung ein; längeres Erhitzen liefert schon bei 150° Zersetzungsprodukte.

Kürzlich wurde nun in diesem Laboratorium eine neuartige Darstellungsweise für Cyclostannane (R₂Sn)_n gefunden⁷, siehe Gl. (1):



R = Et, Bu, i-Bu, cyclo-Hex, Ph

In den bisherigen, mehr orientierenden Versuchen wurden Rohgemische erhalten, die nicht weiter aufgetrennt wurden. Durch genaueres Studium der Reaktionsbedingungen sollte es möglich sein, zumindest einheitlichere Produkte zu erhalten. Unser Ziel ist es auch, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen unterschiedliche Ringgrößen zu erzielen.

Gerade die erwähnten Rohprodukte liessen es uns reizvoll erscheinen, trotz der genannten ungünstigen Vorbedingungen die Aussagekraft der Massenspektrometrie im Gebiet der Cyclostannane zu untersuchen. Zudem bestand Hoffnung, dass bei dem neuen Syntheseweg, Gl. (1), gerade in den Rohprodukten bisher unbekannt Ringgrößen entdeckt werden.

ERGEBNISSE

1. Identifizierung von Ionen mit mehreren polyisotopischen Elementen

Bei der Massenspektrometrie von Cyclostannanen (R₂Sn)_n waren auch Ionen mit ≥ 6 Atomen des isotoopenreichen Elements Zinn zu erwarten. Solche Ionen sind

TABELLE 1

MASSENSPEKTRUM DES DODECAÄTHYL-CYCLOHEXASTANNANS Et₁₂Sn₆

Ion	Rel. Int.	m/e	
		Gef.	Ber.
Et ₁₂ Sn ₆ ⁺	3	1060	1059.8
Et ₁₁ Sn ₆ ⁺	12	1031	1030.9
Et ₉ Sn ₆ ⁺	13	855	854.9
Et ₇ Sn ₅ ⁺	8	797	796.8
Et ₅ Sn ₅ ⁺	8	739	738.7
Et ₃ Sn ₄ ⁺	15	621	620.8
Et ₄ Sn ₄ H ⁺	14	593	592.8
Et ₃ Sn ₄ ⁺	15	563	562.8
EtSn ₄ ⁺	16	505	504.7
Sn ₄ ⁺	9	476	475.6
Et ₄ Sn ₃ H ⁺	16	473	472.9
Et ₃ Sn ₃ ⁺	20	443	442.8
Et ₃ Sn ⁺ (Basispeak)	100	207	207

ISOTOPENVERTEILUNG: $C_{24}H_{60}Sn_6$

m/e	BASISPEAK 100!	TOLERANZ = 0.035
1045.9	1.6	
1046.9	2.3	***
1047.9	4.2	***
1048.9	6.0	***
1049.9	10.0	***
1050.9	13.7	***
1051.9	21.3	***
1052.9	27.5	***
1053.9	39.5	***
1054.9	47.4	***
1055.9	63.0	***
1056.9	70.0	***
1057.9	85.9	***
1058.9	87.7	***
1059.9	100.0	***
1060.9	93.5	***
1061.9	99.9	***
1062.9	85.7	***
1063.9	86.7	***
1064.9	68.3	***
1065.9	66.1	***
1066.9	47.8	***
1067.9	44.8	***
1068.9	29.7	***
1069.9	27.0	***
1070.9	16.4	***
1071.9	14.7	***
1072.9	8.1	***
1073.9	7.2	***
1074.9	3.6	***
1075.9	3.2	***
1076.9	1.4	***
1077.9	1.2	***

Fig. 1. Molekülion des $(Et_2Sn)_6$: ***, berechnetes Isotopengatter; — gemessenes Isotopengatter.

nur dann zu identifizieren, wenn die theoretisch zu erwartende Lage und Intensitätsverteilung des Isotopengatters bekannt sind. Die vollständige Berechnung der Isotopengatter ist nur mit einem Rechner durchzuführen. Hierzu wurde das Programm ISOTOP entwickelt. Es kann zu Bruttoformeln $A_{n_1}B_{n_2} \dots U_{n_{20}}$ ($n_i \leq 99$), wobei A bis U beliebige Elemente des Periodensystems sein können, das Isotopengatter berechnen und graphisch darstellen. Es ist allgemein anwendbar und bot bei der vorliegenden Aufgabe Vorteile gegenüber früher beschriebenen Programmen^{8,9}.

Figur 1 zeigt die Leistungsfähigkeit des Programmes am Beispiel des $(Et_2Sn)_6^+$. Messung und Berechnung des Isotopengatters stimmen befriedigend überein⁹. Jeweils der grösste Peak eines Gatters wird zur Kennzeichnung des Ions verwendet, siehe z.B. Tabelle 1. Weitere Einzelheiten siehe unter Beschreibung der Versuche.

2. Äthyl-cyclostannane $(Et_2Sn)_n$

Nach einer Anregung von Henneberg¹⁰ kann man aus einem Festkörpermisch "Massenchromatogramme" erhalten, also eine Unterscheidung der einzelnen Komponenten, wenn eine wenigstens teilweise Trennung bei der Verdampfung im

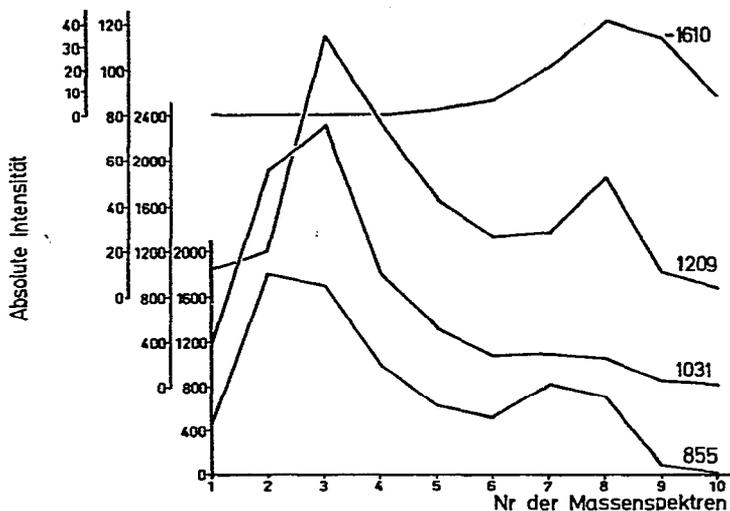


Fig. 2. Massenchromatogramm von $(Et_2Sn)_n$.

Spektrometer gelingt. Wir verdampften eine kleine Menge des Rohgemisches $(Et_2Sn)_n$ im Gerät innerhalb von ~ 15 Min mit linear ansteigendem Temperaturgradienten und registrierten dabei in gleichmässigen Abständen Massenspektren.

Tatsächlich erhielten wir reproduzierbare Massenchromatogramme, siehe z.B. Fig. 2. Die thermische Zersetzung der Cyclostannane ist also im Massenspektrometer nicht so schnell wie erwartet. So konnte auch entschieden werden, ob ein Ion $(Et_2Sn)_x^+$ selbst Molekülon oder lediglich Fragmentation eines Produktes $(Et_2Sn)_n$ ($x < n$) ist.

In Fig. 2 wurde aus 10 Massenspektren ein Massenchromatogramm (M 1) erstellt, in dem der Verlauf der Massen 1209 ($Et_{13}Sn_7^+$), 1031 ($Et_{11}Sn_6^+$) und 855 ($Et_9Sn_5^+$) dargestellt ist. Diese werden als Repräsentanten für den 7-, 6- und 5-Ring verwendet, weil sie etwa 4–5 fach intensiver als das Molekülon sind (aus Fig. 4 geht die Berechtigung für dieses Verfahren hervor). Bei M1 traten Ionen mit $m/e > 1238$ (M^+ des 7-Ringes) erst ab Spektrum Nr. 5 auf. Sie waren stets intensitätsschwach. Bei $m/e \sim 1610$ wurde das wesentlichste dieser Ionen höheren Gewichts beobachtet. Sein Intensitätsmaximum lag im Spektrum Nr. 8 bei ca. 40 Einheiten.

Mit diesen zusätzlichen Ergebnissen kann aus M 1 (Fig. 2) folgendes geschlossen werden. Das Rohprodukt $(Et_2Sn)_n$ aus Umsetzung (1) enthält mindestens 2 Substanzen: (1) In geringem Masse ein Cyclostannan (oder mehrere) mit $n > 9$ (Mol. Gew. des $(Et_2Sn)_9 = 1590$). Dies folgt aus dem Intensitätenverlauf der Masse ~ 1610 und den 2. Maxima aller Kurvenzüge in Fig. 2 in den Spektren 7 und 8. (2) Ein Cyclostannan mit $n=7$, oder mehrere mit $n=7$ und $n < 7$, bilden das Hauptprodukt. Aussage (2) kann durch angepasste Fraktionierungsbedingungen verbessert werden. An dem Massenchromatogramm M 2 (Fig. 3) erkennt man, dass ein unbekanntes Cyclostannan mit $n=7$ (1209 hat Maximum im Spektrum Nr. 5) in geringem Masse neben einem Produkt mit $n=6$, oder Produkten mit $n=6$ und $n < 6$ vorliegt.

Die Unterscheidung von Cyclostannanen $(Et_2Sn)_n$ mit $n=5$ und $n=6$ gelang durch Anreicherung des bisher unbekanntes 5-Ringes und durch Registrieren der Massenspektren des Massenchromatogrammes M 3 (Fig. 4) bei 12 eV. Fig. 4 zeigt

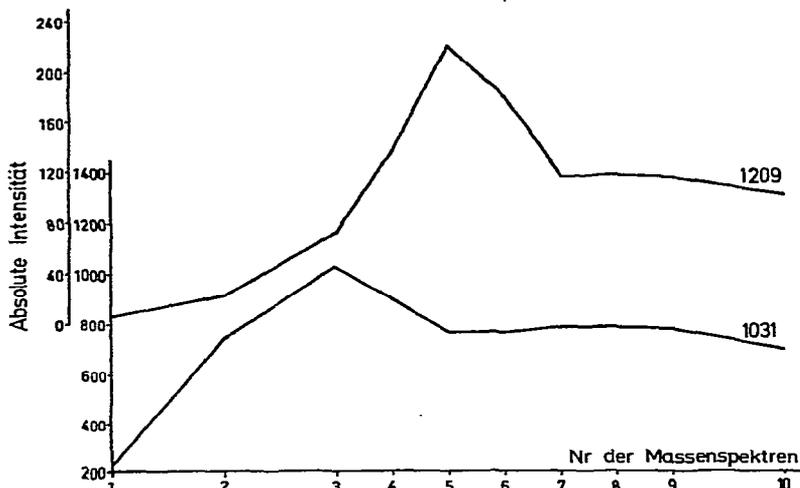


Fig. 3. Massenchromatogramm von $(Et_2Sn)_n$: Unterscheidung von $n=7$ und ≤ 6 .

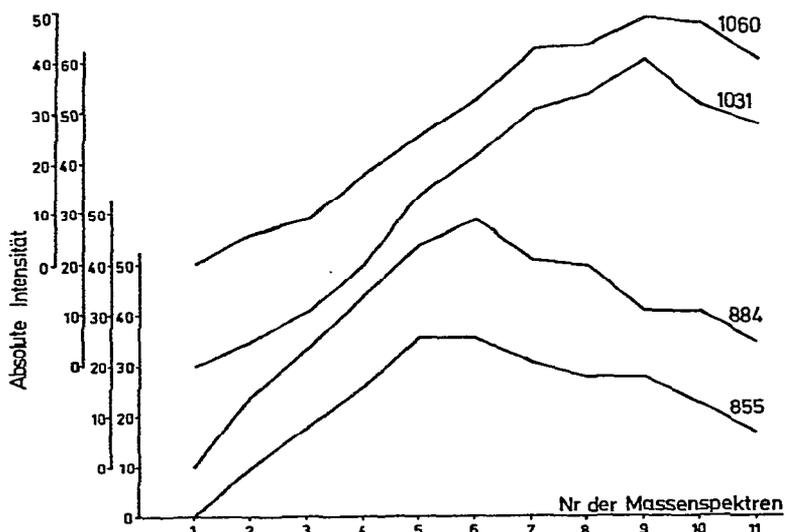


Fig. 4. Massenchromatogramm von $(Et_2Sn)_n$: Nachweis von $(Et_2Sn)_5$ (884) neben $(Et_2Sn)_6$ (1060); Registrierung der Spektren bei 12 eV.

ausserdem den parallelen Verlauf von Molekülion M^+ und Fragmention $[M - Et]^+$ für $(Et_2Sn)_5$ (884) und $(Et_2Sn)_6$ (1060).

Das Tetramere $(Et_2Sn)_4$ ist nicht entstanden; ein Molekülion ($m/e=707.9$) konnte selbst in höher aufgelösten Spektren nicht identifiziert werden (Auflösung ca. 3000).

Nach diesen Ergebnissen ist es nun auch möglich, nähere Angaben über das Massenspektrum des Dodecaäthyl-cyclohexastannans $(Et_2Sn)_6$ zu machen. Sein Molekülion $(Et_2Sn)_6^+$ ist bei m/e 1060 (berechnet 1059.9) mit 3% relativer Intensität des maximalen Peaks des Isotopengatters gut zu erkennen, siehe Fig. 1. Es konnte bei

Temperaturen von 150 bis 200° im Einlasssystem und 250° Ionenquellen-Temperatur mehr als 1 Stde. lang reproduzierbar beobachtet werden. Daher war es möglich, das gesamte Spektrum bei einer Auflösung von ~ 3000 (10% Tal) zu registrieren und so sich überlagernde Ionen zu unterscheiden ($^{116}\text{Sn} = 115.902$ und 4 Äthylgruppen = 116.016). Ein Beispiel zeigt Fig. 5: Die Ionen Sn_6Et^+ (740.5), Sn_5Et_2^+ (738.7) und Sn_4Et_3^+ (737.0) können nebeneinander identifiziert werden*.

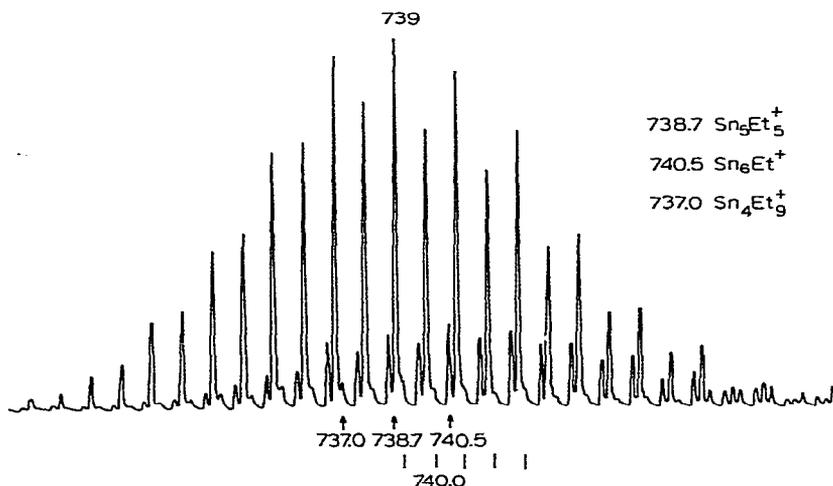


Fig. 5. Peakgruppen aus dem Massenspektrum des $(\text{Et}_2\text{Sn})_6$: 738.7 Sn_5Et_2^+ ; 740.5 Sn_6Et^+ ; 737.0 Sn_4Et_3^+ .

Für die überraschend langsame thermische Zersetzung im Hochvakuum spricht auch, dass wir aus einem Gemisch $(\text{Et}_2\text{Sn})_n$ durch Kurzweg-Sublimation unzersetzte Substanzen $(\text{Et}_2\text{Sn})_6$ und $(\text{Et}_2\text{Sn})_7$ erhalten konnten.

Tabelle 1 enthält alle Ionen aus dem Spektrum des $(\text{Et}_2\text{Sn})_6$ mit mindestens 3 Sn-Atomen, wenn die relative Intensität des grössten Peaks des Isotopengatters $> 5\%$ ist, dazu den Molekül- und den Basispeak. Berücksichtigt man auch die intensitätsschwächeren Ionen, die nicht in Tabelle 1 angegeben sind, so findet man im Spektrum des $(\text{Et}_2\text{Sn})_6$ alle nur denkbaren Ionen Sn_xEt_y^+ für ungerade y , und bevorzugt Ionen $\text{Sn}_x\text{Et}_z\text{H}^+$, wenn z gerade ist ($y, z < 2x$). Es werden auch hier vorwiegend Ionen mit gerader Elektronenzahl gebildet¹¹.

Auffällig sind auch die alkylarmen Ionen mit relativ hoher Anzahl von Sn-Atomen bis hin zum Sn_4^+ oder Sn_6Et^+ .

3. Butyl- und Isobutyl-cyclostannane $(\text{Bu}_2\text{Sn})_n$ und $(i\text{-Bu}_2\text{Sn})_n$

In einer Probe von $(\text{Bu}_2\text{Sn})_n$ aus Umsetzung (1) konnten alle Massen im Spektrum bis zum Molekülion des $(\text{Bu}_2\text{Sn})_6$ (1396) ganzzahlig exakt bestimmt werden. Dieses und alle weiteren auftretenden Ionen mit $m/e > 600$ mit mehr als 5% relativer Intensität des grössten Peaks im Isotopengatter sind in Tabelle 2 zusammengefasst (ausserdem der Basispeak). Die erforderliche höhere Verdampfungstemperatur von

* Das sehr schwache Ion Sn_4Et_3^+ dürfte durch elektronenstoss-induzierte Umlagerung oder thermische Reaktionen beim Verdampfen entstanden sein.

TABELLE 2

MASSENSPEKTRUM VON $(\text{Bu}_2\text{Sn})_n$

Ion	Rel. Int.	m/e	
		Gef.	Ber.
$\text{Bu}_{12}\text{Sn}_6^+$	2	1396	1396.3
$\text{Bu}_{11}\text{Sn}_5^+$	10	1339	1339.2
$\text{Bu}_{10}\text{Sn}_5^+$	7	1164	1164.2
Bu_9Sn_5^+	11	1107	1107.2
$\text{Bu}_8\text{Sn}_5\text{H}^+$	11	1051	1051.2
Bu_7Sn_5^+	9	993	993.0
Bu_5Sn_4^+	10	761	761.0
$\text{Bu}_4\text{Sn}_4\text{H}^+$	41	705	704.9
Bu_3Sn_4^+	36	647	646.8
Bu_3Sn^+ (Basispeak)	100	291	291.1

TABELLE 3

DIE SCHWERSTEN IONEN MIT 6 Sn-ATOMEN AUS DEM SPEKTRUM DES $(\text{Ph}_2\text{Sn})_n$

m/e gef.	Zugeordnetes Ion	m/e ber.
1642 ± 5	$\text{Ph}_{12}\text{Sn}_6^+$	1638
1564 ± 5	$\text{Ph}_{11}\text{Sn}_6^+$	1561
1489 ± 5	$\text{Ph}_{10}\text{Sn}_6^+$	1484

etwa 200° beschleunigt die Zersetzung, so dass langsames Registrieren der Spektren nicht möglich war.

Aus den Ionen der Tabelle 2 erkennt man, dass neben einem grossen Anteil an $(\text{Bu}_2\text{Sn})_6$ auch beträchtliche Mengen des bisher unbekanntes⁵ Pentameren $(\text{Bu}_2\text{Sn})_5$ vorliegen, kenntlich am Ion $\text{Bu}_{10}\text{Sn}_5^+$. Dieses dürfte, in Analogie zum Zerfall des $(\text{Et}_2\text{Sn})_6$, bei seiner ungeraden Anzahl der Elektronen kein Fragmention sein. Weiterhin wurde ein Ion bei m/e 932 gefunden (nicht in Tabelle 3: rel. Int. 4%, ber. wurde Sn_4Bu_8^+ bei 932.2), was deutlich auf die Bildung eines bisher unbekanntes 4-Ringes hinweist.

Das Massenspektrum von $(i\text{-Bu}_2\text{Sn})_n$ unterscheidet sich nur geringfügig von dem des $(\text{Bu}_2\text{Sn})_n$. Es kommt lediglich eine Reihe intensitätsschwacher Ionen hinzu, entstanden durch Spaltung von C-C-Bindungen des *i*-Bu-Restes (es spaltet sich, offenbar nach einer Umlagerung, C_2H_6 ab; die Intensität dieser Ionen ist ca. 1/5 der nächst schwereren mit intakten *i*-Bu-Resten).

4. Decacyclohexyl-cyclopentastannan (*c*-Hex₂Sn)₅

In einer nach Gl. (1) dargestellten Probe von $(c\text{-Hex}_2\text{Sn})_n$ konnte nur das Pentamere festgestellt werden. Es gab keine Ionen, aus denen auf ein Hexameres geschlossen werden könnte. Auch auf anderem Wege entstand bisher nur das Cyclopentastannan⁵.

5. Dodecaphenyl-cyclohexastannan (Ph_2Sn)₆

Eine Probe von $(\text{Ph}_2\text{Sn})_n$ nach Gl. (1) dargestellt, musste zur Messung bei 300° verdampft werden und zersetzt sich dabei so schnell, dass kein vollständiges Spektrum registriert werden konnte. Schliesslich gelang es durch Anpassung der Messbedingungen, bei schneller Verdampfung ("Flush-Verdampfung") eine Reihe von Ionen zu finden. Die Massen der drei schwersten wurden bestimmt und zeigen das Hexamere $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6$ an, siehe Tabelle 3. Dieses wurde auch früher bei anderen Darstellungsweisen gefunden^{4,5} und ist zudem durch Röntgen-Strukturanalyse¹² gesichert. Trotz der raschen thermischen Zersetzung gelangt also ein Teil der Moleküle unzersetzt ins Massenspektrometer. So darf das Auftreten des Ions $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6^+$ als Beweis der Leistungsfähigkeit der Massenspektrometrie gewertet werden, wenn es um Messung thermisch empfindlicher Substanzen geht.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Cyclostannane $(\text{R}_2\text{Sn})_n$ wurden nach Ref. 7 aus R_2SnH_2 und $t\text{-Bu}_2\text{Hg}$ nach Eindampfen aus Hexan-Lösung bei $\leq 40^\circ$ als Rohprodukte erhalten und ohne jede weitere Aufarbeitung unter Argon für die massenspektrometrische Untersuchung aufbewahrt. Lediglich bei $\text{R} = \text{Ph}$ wurde mit siedendem Benzol extrahiert, wobei farblose Quader anfielen. Diese wurden zur Messung verwendet.

Massenspektrometrische Messbedingungen

Alle Massenspektren wurden mit dem Spektrometer Varian-MAT CH 5 aufgenommen. Die Temperatur der Elektronenstoss-Ionenquelle betrug stets 250°. Soweit nichts anderes vermerkt, betrug die Energie der Stosselektronen 70 eV. Von den variablen Messbedingungen werden im folgenden unter "Bed." angegeben: Beschleunigungsspannung, Kathodenstrom, Temperatur des Direkteinlasssystems. Die Auflösung wird stets nach der 10%-Tal-Definition angegeben. Die Druckkonstanz der Messung wurde in der Regel an Hand des Totalionenstroms überprüft.

Der Probeniegel wurde im Schlenkrohr (unter Argonspülung) mit ca. 1 mg Substanz beschickt und kurz durch die Luft in den Probenraum des Direkteinlasses (ebenfalls unter Argonspülung) gebracht. Reaktion mit Sauerstoff in nennenswertem Masse wurde so verhindert.

Berechnung der Isotopenverteilung mit dem Programm ISOTOP

Das Fortran-IV-Programm ISOTOP wird vom Telefunken-Rechner TR 440 des Rechenzentrums der Universität Bochum bearbeitet. Ein- und Ausgabe wurden von einer Fernschreibmaschine im Rechenzentrum der Universität Dortmund durchgeführt. ISOTOP benötigt als Eingabe lediglich die Bruttoformel des gewünschten Ions, z.B. $\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{Sn}_6$.

Bestimmung von m/e -Werten

m/e -Werte > 800 wurden mit Perfluorjodalkanen (PFJA) als Eichsubstanzen bestimmt. Die höchste beobachtete Masse lag bei m/e 1627.

Massenchromatogramme

Zur fraktionierten Verdampfung wurden die Proben im Direkteinlass inner-

halb von ca. 15 Min mit linearem Temperaturanstieg zwischen zwei wählbaren Temperaturen verdampft. Je geringer die Temperaturdifferenz, d.h. der Temperaturanstieg pro Zeit, um so besser wird fraktioniert.

Massenspektren für die Massenchromatogramme wurden bei einer Auflösung von ~ 500 mit einem Galvanometer-Schreiber in Abständen von 1 Min (bei M 2 teilweise Abstände von 1/2 Min) registriert.

Massenchromatogramm M 1: $(Et_2Sn)_n$ (Fig. 2)

Bed.: 2 kV, 1 mA, 100–250°. Bei Produkten, die bei 0° dargestellt wurden, sind die Maxima der Kurven im Spektrum Nr. 8 grösser als die im Spektrum Nr. 3, d.h. es entstehen dann vor allem Cyclostannane $(R_2Sn)_n$ mit $n > 9$.

Massenchromatogramm M 2: $(Et_2Sn)_n$ (Fig. 3)

Bed.: 2 kV, 1 mA, 110–190°. Auf eine vollständige Probenverdampfung wurde hier und im Massenchromatogramm M 3 verzichtet.

Massenchromatogramm M 3: $(Et_2Sn)_n$ (Fig. 4)

Bed.: 3 kV, 300 μA , 80–150°. Die Massenspektren wurden bei ~ 12 eV registriert. Im Bereich von m/e 450–1100 reduziert sich dann das Spektrum des $(Et_2Sn)_n$ auf die Ionen 1060, 1031, 1003, 884, 855 und 827 (vergl. Tabelle 1). Durch Digerieren mit Hexan wurde aus $(Et_2Sn)_n$ eine leichter lösliche Probe erhalten, in der $(Et_2Sn)_5$ angereichert war⁷.

Massenspektrum des $(Et_2Sn)_6$

Mit grosser Probenmenge (ca. 10 mg) lässt sich über lange Zeit (~ 1 h) ein reproduzierbares Spektrum des $(Et_2Sn)_6$ aus einer Probe $(Et_2Sn)_n$ gewinnen, wenn man anhand der Massenchromatogramme die Einflüsse der im Gemisch vorhandenen 5- bzw. 7-Ringe berücksichtigt.

Bed.: 3 kV, 1 mA, 120–170°, Auflösung ~ 3000 , Registrierung mit Kompensograph innerhalb ~ 1 h. Durch Kurzwegsublimation von $(Et_2Sn)_n$ ($n=6,7$) aus einem Schlenkrohr an einen etwa 1 cm entfernten, mit Eis gekühlten Finger bei 10^{-2} mm Hg durch kurzzeitiges Eintauchen in ein (ca. 200°) heisses Ölbad konnte die unerwartet hohe thermische Stabilität von $(Et_2Sn)_6$ und $(Et_2Sn)_7$ gezeigt werden. Längeres Erhitzen von $(Et_2Sn)_n$ bei 200° ergibt Et_4Sn , Et_6Sn_2 und Et_8Sn_3 . Der Beitrag dieser thermischen Zerfallprodukte zum Basispeak des Spektrums von $(Et_2Sn)_6$ dürfte die relativen Intensitäten der wesentlichen Ionen (Tabelle 1) erniedrigen. Bei allen Ergebnissen dieser Arbeit wurde jedoch ausgeschlossen, dass die gezogenen Schlüsse durch thermische Reaktionen verfälscht sein könnten.

Massenspektrum von $(Bu_2Sn)_n$ und $(i-Bu_2Sn)_n$

Bed.: 2 kV, 1 mA, $\sim 200^\circ$. Trotz thermischer Zersetzung lassen sich Teile der Spektren mit dem Kompensographen registrieren.

Massenspektrum von $(cyclo-Hex_2Sn)_n$

Bed.: 2 kV, 1 mA, 250°. Stärkstes Ion im Bereich $m/e > 1000$ $cyclo-Hex_9Sn_5^+$ bei m/e 1341.

Massenspektrum von (Ph₂Sn)_n

Bed.: 2 kV, 1 mA, 250–350°. Während des schnellen Hochheizens (ca. 1 sec) der Probe entsteht ein kurzer Druckstoss (1–2 sec), der für die Messung ausgenutzt wird. Die Intensitäten der Ionen werden dabei wesentlich durch den vorhandenen Druck zum Messzeitpunkt bestimmt. Mit einem anderen Gerät (MS 9) erhielt man früher lediglich thermische Zersetzungsprodukte¹³.

DANK

Herrn Dr. D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr), danken wir für wertvolle Beratungen, Herrn Dr. U. Blaukat für Überlassung von Substanzproben, Frau C. Zweig für geschickte experimentelle Mitarbeit, Herrn V. Wahl, Rechenzentrum der Universität Dortmund, für die Programmierung von ISOTOP, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für wertvolle Chemikalien. Eine Probe von PFJA verdanken wir Herrn Dr. P. Schulze (Varian MAT).

LITERATUR

- 1 H.-J. Albert, W. P. Neumann und H.-P. Ritter, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 737 (1970) 152.
- 2 H.-P. Ritter, *Teil der Dissertation*, Universität Dortmund, 1972.
- 3 W. P. Neumann, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 122; W. P. Neumann und J. Pedain, *Liebigs Ann. Chem.*, 672 (1964) 34.
- 4 W. P. Neumann und K. König, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 215; *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 677 (1964) 11.
- 5 Übersicht: W. P. Neumann, *Die Organische Chemie des Zinns*, F. Enke, Stuttgart, 1967; *The Organic Chemistry of Tin*, J. Wiley, London, 1970.
- 6 W. P. Neumann, J. Pedain und R. Sommer, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 694 (1966) 9.
- 7 U. Blaukat, *Teil der Dissertation*, Universität Dortmund 1971; U. Blaukat und W. P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) 323.
- 8 A. Carrick und F. Glockling, *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 40.
- 9 K. Varmuza und P. Krenmayr, *Monatsh. Chem.*, 103 (1972) 1055.
- 10 D. Henneberg und G. Schomburg, *Z. Anal. Chem.*, 215 (1965) 424; sowie persönliche Mitteilungen; Übersicht: D. Henneberg, K. Caspar, E. Ziegler und B. Weimann, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 381.
- 11 Siehe zu diesem Problem: D. B. Chambers, F. Glockling und J. R. C. Light, *Quart. Rev.*, 22 (1968) 317.
- 12 D. H. Olson und R. E. Rundle, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1310.
- 13 K. Kühlein und W. P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 317.