

SYNTHESE UND EINIGE REAKTIONEN VON LITHIUM-TRIPHENYLZINN-SULFID*

HERBERT SCHUMANN, KARL-FRIEDRICH THOM UND MAX SCHMIDT

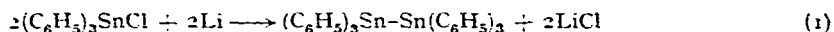
Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg (Deutschland)

(Eingegangen den 11. März 1963)

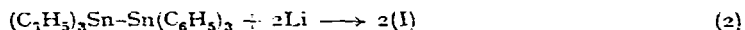
In den letzten Jahren haben wir die Reaktionen einer ganzen Reihe anorganischer und organischer Verbindungen mit Schwefel und seinen höheren Homologen als einen stufenweise verlaufenden nucleophilen Abbau aufklären können, vgl. z.B.^{2,3}. Im Rahmen dieser Untersuchungen wollten wir auch das Verhalten von Triphenylstannyl-lithium gegenüber elementarem Schwefel studieren.

DARSTELLUNG VON TRIPHENYLSTANNYL-LITHIUM

Triphenylstannyl-lithium $(C_6H_5)_3SnLi$ (I) wurde bereits früher von Kraus und Session⁴, Chambers und Scherrer⁵ und zuletzt von Wittig und Meyer⁶ dargestellt. Diese Autoren erhielten (I) durch Umsetzung von Zinn (II) chlorid mit Phenyllithium. Dabei entsteht (I) aber immer verunreinigt mit polymerem Diphenylzinn, Hexaphenyldistannan und unumgesetztem Phenyllithium, von denen es nur durch mühsame Trennverfahren isoliert werden kann. Wir fanden, daß sich Lösungen von (I) in Tetrahydrofuran viel bequemer aus Triphenylzinn-chlorid und Lithium herstellen lassen^{**}. Dabei bildet sich unter Erwärmen nach



zunächst neben LiCl Hexaphenyldistannan, das teilweise als weißer, flockiger Niederschlag ausfällt. Im weiteren Reaktionsverlauf wird es dann von Lithium gespalten nach



Der sogenannte Colour-Test nach Gilman⁸, eine Grünfärbung von Michlers Keton in Gegenwart einer Bindung zwischen Silicium bzw. Germanium und einem Alkali-metall, eignet sich, wie wir fanden, auch zur Kontrolle dieser Reaktion, d.h. er gilt auch für den Nachweis von Zinn-Alkalimetall-Bindungen. Er fällt zunächst für kurze Zeit positiv aus. Daraus folgt, daß primär (I) gebildet wird, das dann aber mit Triphenylzinn-chlorid Distannan liefert. Der Test verläuft dann negativ und erst nach Ablauf der Reaktion (2), also am Ende der Umsetzung wieder positiv. Die so erhaltenen

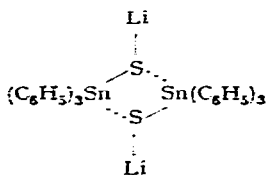
* Vorläufige Mitteilung; s. Ref. 1.

** Unabhängig von uns haben Tamborski und Mitarbb. eine ähnliche Umsetzung zur Synthese der entsprechenden Germaniumverbindung durchgeführt⁷.

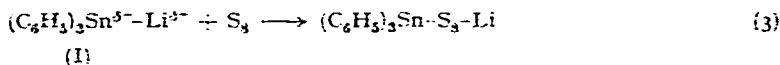
Lösungen, die neben reinem (I) nur noch etwas Lithiumchlorid enthalten, werden durch Filtrieren unter Stickstoff vom ausgefallenen LiCl und überschüssigen Metall abgetrennt und können dann direkt ohne Isolierung von (I) zu Umsetzungen herangezogen werden.

DARSTELLUNG VON LITHIUM-TRIPHENYLZINN-SULFID

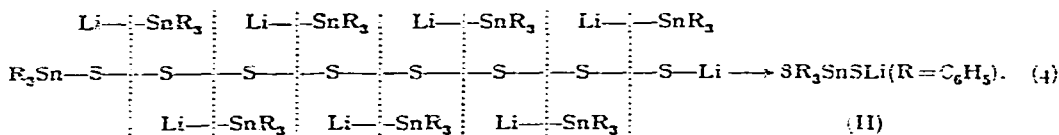
Versetzt man eine Lösung von (I) in Tetrahydrofuran unter Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre mit elementarem Schwefel im Verhältnis 1:1, dann löst sich der Schwefel sofort unter Erwärmung. Das Gemisch färbt sich rotbraun. Am Kolbenrand scheiden sich farblose Kristalle ab. Nach ca. 1 $\frac{1}{2}$ -stündigem Rühren fällt der Colour-Test negativ aus; es muß also das gesamte (I) reagiert haben. Durch Zugabe von Benzol werden die abgeschiedenen Kristalle wieder gelöst. Aus der durch Absaugen von wenig unlöslichen Produkten erhaltenen klaren Lösung werden die Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Waschen des bräunlichen Rückstandes mit absolutem Äthanol liefert farblose Kristalle von Lithium-triphenylzinn-sulfid (II). (II) wird von kaltem Wasser nicht benetzt. Erst beim Kochen zerfällt es unter Bildung von Lithiumsulfid und Bis(triphenylzinn) sulfid (III). In benzolischer Lösung liegt es eindeutig dimer vor. Offensichtlich führt die Koordination des Schwefels zum Zinn zur Ausbildung eines Vierrings:



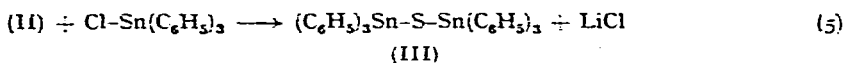
Nach diesen Befunden ist (I), ebenso wie etwa Metallalkyle, in der Lage, bereits unter milden Bedingungen Schwefel nucleophil abzubauen (mit Selen und Tellur verläuft die Reaktion prinzipiell gleich¹), wobei in erster Stufe nach



Lithium-triphenylzinn-oktasulfid entsteht, das von weiterem (I) dann stufenweise zu (II) abgebaut wird:



Die Struktur von (II) ergibt sich eindeutig aus seiner Umsetzung mit Triphenylzinnchlorid, die in benzolischer Lösung bereits bei Raumtemperatur in quantitativer Ausbeute nach

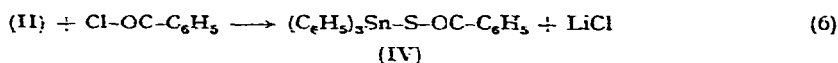


reines (III)⁹ liefert.

UMSETZUNGEN MIT LITHIUM-TRIPHENYLZINN-SULFID

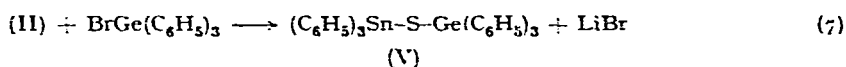
Als sehr reaktionsfähige Verbindung eignet sich (II) ausgezeichnet als Ausgangsmaterial für die Synthese neuer zinnorganischer Schwefelverbindungen. Im Folgenden werden einige Beispiele dafür beschrieben. Dabei kann (II) immer direkt in der nach den Gl. (3) und (4) erhaltenen Lösung in Tetrahydrofuran eingesetzt werden.

Nach



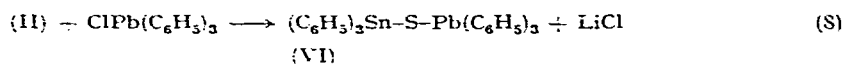
erhält man bei der Umsetzung von Benzoylchlorid mit (II) in exothermer Reaktion Triphenylzinn-thiobenzoessäureester (IV). (IV) fällt in Form hellgelber Kristalle vom Schmp. 108° (aus Isopropanol) an.

Mit Triphenylgermanium-bromid reagiert (II) nach



unter Bildung von Triphenylzinn-triphenylgermanium-sulfid (V). Das hellgelbe (V) schmilzt bei 136°. Die entsprechende Hexamethylverbindung wurde kürzlich auf dem umgekehrten Weg (aus Trimethylzinn-chlorid und Lithium-trimethylgermanium-sulfid) erhalten¹⁰.

In analoger Weise reagiert Triphenylblei-chlorid mit (II), wobei nach



Triphenylzinn-triphenylblei-sulfid (VI) in Form gelbbrauner Kristalle vom Schmp. 138° isoliert werden kann.

(V) und (VI) sind an Luft bemerkenswert beständig. Auch mit Wasser ist keine Reaktion zu bemerken. Erst beim Kochen mit Säuren tritt unter Schwefelwasserstoffentwicklung Zersetzung ein. In den meisten organischen Lösungsmitteln sind sie gut löslich.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1) Triphenylstannylithium

6.15 g = 0.016 Mol Triphenylzinn-chlorid werden in 17 ml über Lithiumalanat getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst und in einem Zeitraum von 5 Minuten in Stickstoffatmosphäre zu einer gut gerührten Mischung von 0.62 g = 0.08 g-Atom Lithium in 16 ml Tetrahydrofuran getropft. Die Reaktionsmischung erwärmt sich leicht, und es erscheint ein weißer Niederschlag. Eine Probenahme zeigt negativen Colourtest. Nach einer halben Stunde verschwindet der Niederschlag wieder und nach weiteren drei Stunden Rühren ist eine dunkelgrüne Lösung entstanden, die positiven Colourtest ergibt. Die Lösung wird anschließend in Stickstoffatmosphäre zur Entfernung von ausgeschiedenem Lithiumchlorid und überschüssigem Lithium durch Glaswolle filtriert. Triphenylstannylithium wird nicht isoliert. Die erhaltene Lösung wird direkt zum Schwefelabbau eingesetzt.

(2) *Lithium-triphenylzinn-sulfid*

In die nach Versuch 1 erhaltene Lösung von Triphenylstannylithium in Tetrahydrofuran werden in Stickstoffatmosphäre und unter magnetischem Rühren bei Raumtemperatur 0,5 g = 0,015 Mol fein gepulverter Schwefel eingetragen. Nach 1 $\frac{1}{2}$ -stündigem Rühren hat sich die Reaktionsmischung rotbraun verfärbt unter Ausscheidung weißer Kristalle. Eine Probenahme gibt negativen Colourtest. Daraufhin verdünnt man die Mischung unter Schütteln mit 150 ml absolutem Benzol. Die in Tetrahydrofuran abgeschiedenen Kristalle lösen sich größtenteils. Nach einer Reinigung durch Absaugen durch eine Umkehrfritte erhält man eine klare gelbbraune Lösung. Benzol und Tetrahydrofuran werden bei Raumtemperatur im Vacuum abgezogen. Im Kolben verbleibt ein gelbbraunes Pulver, welches mit Äthanol gewaschen wird. Man erhält 5,5 g (= 95% d. Th. bez. auf eingesetzten Schwefel) Lithium-triphenylzinn-sulfid, das im Hochvacuum getrocknet wird. Es zeigt keinen Schmelzpunkt unterhalb 250°. (Gef.: C, 54,82; H, 3,88; S, 8,55; Sn, 32,00; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 755,0. (C₁₈H₁₅LiSSn)₂ ber.: C, 55,57; H, 3,89; S, 8,24; Sn, 30,51%; Mol.-Gew., 778,05.)

Das Infrarotspektrum* zeigt in Nujolsuspension im Bereich zwischen 15 und 35 μ folgende Banden:

15,2 μ (s.s.), 22,1 μ (st.), 22,6; 22,85 μ (Doppelbande st.), 26,7 μ (s.st.), 30,4 μ (st.).

(3) *Triphenylzinn-thiobenzoesäureester*

2,18 g = 0,015 Mol Benzoylchlorid, gelöst in 12 ml Tetrahydrofuran, werden langsam zu einer nach Versuch 2 erhaltenen Lösung von Lithium-triphenylzinn-sulfid in Tetrahydrofuran zugetropft. Die Reaktionsmischung hellt zusehend auf. Daraufhin wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 100 ml einer wässrigen Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Man extrahiert die wässrige Lösung zweimal mit Äther und trocknet die ätherische Phase über Calciumchlorid. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Produkt zurück, welches durch Umkristallisieren aus Isopropanol 3,5 g (= 46,5% d. Th. bez. auf eingesetzten Schwefel) schöner gelber Kristalle liefert; Schmp. 108°. (Gef.: C, 61,50; H, 4,15; S, 6,66; Sn, 23,90; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 483,00. C₂₅H₂₀OSSn ber.: C, 61,63; H, 4,14; S, 6,58; Sn, 24,36%; Mol.-Gew., 487,21.)

Das Infrarotspektrum zeigt in Nujolsuspension im Bereich zwischen 15 und 35 μ folgende Banden: 15,1 μ (s.), 18,45 μ (s.s.), 22,4 μ (m.), 21,15 μ (Schulter), 22,7 μ (Schulter), 27,2 μ (m.).

(4) *Triphenylzinn-triphenylgermanium-sulfid*

Man tropft 5,9 g = 0,015 Mol Triphenylgermanium-bromid, gelöst in 10 ml Tetrahydrofuran, langsam zu einer nach Versuch 2 erhaltenen Lösung von Lithium-triphenylzinn-sulfid in Tetrahydrofuran. Zur Beschleunigung der Umsetzung erwärmt man kurze Zeit mit einem Fön. Nach zweistündigem Rühren hydrolysiert man das Reaktionsgemisch mit wässriger Ammoniumchloridlösung und äthert aus. Die eingeeengte Ätherlösung liefert eine gelbe Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Isopropanol 5,2 g = 49% d. Th. gelblicher Kristalle ergibt. Schmp. 136°. (Gef.: C, 61,96; H, 4,26; S, 4,57; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 675,5. C₃₅H₃₀GeSSn ber.: C, 63,03; H, 4,41; S, 4,67%; Mol.-Gew., 686,01.)

* Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell 21, CsBr-Prisma, in Nujolsuspension, Schichtdicke 0,1 mm.

Das Infrarotspektrum zeigt in Nujolsuspension im Bereich zwischen 15 und 35 μ folgende Banden: 16.25 μ (s.s.), 21.15 μ (st.), 22.15 μ (s.st.), 21.8 μ (Schulter), 22.6 μ (Schulter), 22.85 μ (Schulter), 24.05 μ (m.), 24.65–25.2 μ (s.st.), 26.75 μ (s.st.), 28.4 μ (st.), 30.85 μ (s.st.), 31.6 μ (Schulter), 33.1 μ (s.), 34.4 μ (s.).

(5) *Triphenylzinn-triphenylblei-sulfid*

Man tropft 3.66 g = 0.008 Mol Triphenylblei-chlorid, gelöst in 6 ml Tetrahydrofuran langsam zu einer nach Versuch 2 erhaltenen Lösung von Lithium-triphenylzinn-sulfid in Tetrahydrofuran. Bei diesem Versuch wird nur ein halber Ansatz nach Versuch 2 verwendet. Nach einer Reaktionsdauer von 2 Stunden wird hydrolysiert und ausgeäthert. Die Ätherlösung liefert nach dem Einengen und Umkristallisieren aus Isopropanol 3.2 g = 50% d. Th. einer gelbbraunen kristallinen Substanz; Schmp. 137–138°. (Gef.: C, 53.49; H, 3.91; S, 3.75; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 796.0. $C_{26}H_{30}PbSSn$ ber.: C, 52.69; H, 3.69; S, 3.91%; Mol.-Gew., 820.62.)

Das Infrarotspektrum zeigt in Nujolsuspension im Bereich zwischen 15 und 35 μ folgende Banden: 16.35 μ (s.s.), 22.1 μ (m.), 22.9 μ (st.), 22.4 μ (Schulter), 23.9 μ (Schulter), 26.75 μ (m.), 27.6 μ (st.), 29.75–30.6 μ (m.), 30.9 μ (Schulter), 33.1 μ (m.), 34.6 μ (s.s.), 36.1 μ (s.).

DANK

Herrn Doz. Dr. H. P. FRITZ und Frl. BÜHLER (Universität München) haben wir für die Aufnahme der Infrarotspektren im CsBr-Bereich herzlich zu danken. Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem "Fonds der Chemischen Industrie" ebenso wie der Farbwerke Hoechst AG., Werk Gendorf, für die kostenlose Überlassung von Triphenylzinn-chlorid.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch die Umsetzung von Lithium mit Triphenylzinn-chlorid in Tetrahydrofuran entsteht Triphenylstannylithium. Dieses reagiert mit elementarem Schwefel in einem stufenweisen nucleophilen Abbau-Mechanismus unter Bildung von Lithium-triphenylzinn-sulfid. Diese Verbindung reagiert in doppelten Umsetzungen mit Benzoylchlorid, Triphenylzinn-chlorid, Triphenylgermanium-bromid und Triphenylblei-chlorid. Dabei entstehen Triphenylzinn-thiobenzoat, Bis(triphenylzinn)-sulfid, Triphenylzinn-triphenylgermanium-sulfid und Triphenylzinn-triphenylblei-sulfid.

SUMMARY

Triphenylstannylithium is synthesized by the reaction of lithium with triphenyltin chloride in tetrahydrofuran. It reacts with elemental sulphur in a stepwise nucleophilic degradation reaction, forming lithium triphenyltin sulphide. This compound undergoes metathetic reactions with benzoyl chloride, triphenyltin chloride, triphenylgermanium bromide and triphenyllead chloride, whereby triphenyltin thiobenzoate, bis(triphenyltin) sulphide, triphenyltin triphenylgermanium sulphide and triphenyltin triphenyllead sulphide are formed.

LITERATUR

- 1 H. SCHUMANN, K. F. THOM UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 138.
- 2 M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 394
- 3 M. SCHMIDT, in *Inorganic Polymers*, Academic Press, New York, 1962, 98ff.
- 4 C. A. KRAUS UND W. V. SESSION, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 2361.
- 5 R. F. CHAMBERS UND P. C. SCHERRER, *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926) 1054.
- 6 G. WITTIG UND J. F. MEYER, *Ann. Chem.*, 571 (1951) 167.
- 7 C. TAMBORSKI, F. E. FORD, W. L. LEHN, G. J. MOORE UND E. J. SOLOSKI, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 619.
- 8 H. GILMAN UND F. SCHULZE, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 2002.
- 9 J. G. NOLTES UND G. J. M. VAN DER KERK, *Chem. Ind. (London)*, (1959) 294.
- 10 I. RUIDISCH UND M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, im Druck.

J. Organometal. Chem., 1 (1963) 167-172