

Journal of Organometallic Chemistry, 122 (1976) 345–350
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ZINN-CHALKOGEN-HETEROCYCLEN

II *. DARSTELLUNG UND EINIGE SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN EINES DITHIATRISTANNOLANS $(\text{CH}_3)_6\text{Sn}_3\text{S}_2$

B. MATHIASCH

*Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie, Joh.-Gutenberg-Universität,
 D-6500 Mainz, Joh. Joachim Becher-Weg 24 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. Juni 1976)

Summary

The reaction of oligomeric dimethylstannane with tris(dimethyltinsulphide) leads to a five-membered heterocycle 2,2,4,4,5,5-hexamethyl-1,3-dithia-2,4,5-tristannolane. The structure is assigned by means of mass and PMR spectrometry. The vibrational analysis rules out a planar conformation.

Zusammenfassung

Aus der Reaktion von oligomeren Dimethylstannan mit Tris-(dimethylzinn-sulfid) wird ein fünfgliedriger Heterocyclus 2,2,4,4,5,5-Hexamethyl-1,3-dithia-2,4,5-tristannolan erhalten. Die Konstitutionsaufklärung erfolgt mit Hilfe von Massen- und PMR-Spektren. Die schwingungsspektroskopische Analyse schliesst eine ebene Konformation aus.

Einleitung

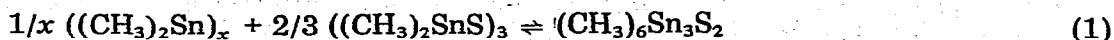
Die Bindung zwischen zwei Zinnatomen ist der Ansatzpunkt für Einschubreaktionen insbesondere der Oxidation. Durch teilweise, kontrollierte Oxidation von oligomerem Dimethylstannan sollten sich definierte Verbindungen ergeben, in denen formale Oxidationsstufen des Zinns von zwei bis vier auftreten können.

Ergebnisse

Durch Oxidation von Dimethylstannan $((\text{CH}_3)_2\text{Sn})_x$ mit Dimethylzinn-sulfid $((\text{CH}_3)_2\text{SnS})_3$ wird ein Fünfring mit der Stöchiometrie $(\text{CH}_3)_6\text{Sn}_3\text{S}_2$ nach (Gl. 1)

* I. Mitt. siehe Ref. 1.

erhalten, bei dem formal betrachtet, drei- und vierwertiges Zinn vorliegt. Das Produkt ist ebenfalls über partielle Oxidation von Dimethylstannan mit elementarem Schwefel nach (Gl. 2) zu erreichen.



Charakterisierung der Konstitution

Das Massenspektrum zeigt ein einfaches Fragmentierungsmuster, vgl. Tab. 1. Das Molekülion scheint relativ stabil zu sein und ist begleitet von einer Serie wenig häufiger Ionen, deren Zustandekommen durch schrittweisen Verlust von Methylgruppen gedacht werden kann. Ein zweiter hervorragender Peak entspricht dem Dimeren der Formeleinheit $(\text{CH}_3)_2\text{SnS}$ und ist wiederum der Vorläufer einer Ionenfamilie, die sich durch sukzessives Abspalten von Methylgruppen bildet. Basis ist ein Ion der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$, das eine Methylgruppenumlagerung voraussetzt [2]. Alle Bruttoformeln in Tab. 1 stehen in Einklang mit der berechneten Häufigkeitsverteilung [3].

Das Protonenresonanzspektrum des Produkts in CDCl_3 , vgl. Fig. 1, ist ein einfaches Muster von zwei Singulett, eines verursacht durch die Methylprotonen des Molekülteils $(\text{CH}_3)_2\text{SnS}_2$ bei 0.74 ppm (rel. TMS) der relativen Intensität 1. Dieses Signal wird begleitet von einem einzigen Satz von Zinnsatelliten ${}^2J(^{119}\text{SnCH}) = 63$ Hz. Das andere Singulett bei 0.71 ppm weist einen doppelten Satz von Zinnsatelliten auf, ${}^2J(^{119}\text{SnCH}) = 52$ Hz und ${}^3J(\text{SnSnCH}) = 14.9$ Hz. Die letzte Kopplung ist ein eindeutiges Kriterium für die Sn—Sn-Bindung. Die Fläche unter diesem Singulett beträgt unter Hinzunahme der inneren Satelliten 2 relative Intensitätseinheiten. Die beiden Ergebnisse (Bruttoformel des Moleküls und das PMR-Spektrum) schliessen eine andere Konstitution als in Fig. 1 gezeigt aus. Die Grösse der beiden geminalen Kopplungskonstanten zeigt keine Unregelmässigkeiten verglichen mit Modellverbindungen, vgl. Tab. 2.

Der Betrag für ${}^2J(^{119}\text{SnCH})$ in Dithiastannolan wird mit 60 Hz berichtet [4], also zahlenmässig ganz nahe dem hier gefundenen. Die zweite, die geminale Kopplung innerhalb der Gruppen $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ in Positionen 4 bzw. 5 des Heterocyclus,

TABELLE 1

MASSENSPEKTROMETRISCHER ZERFALL VON 2,2,4,4,5,5-HEXAMETHYL-1,3-DITHIA-2,4,5-TRISTANNOLAN BEI 70 eV UND RAUMTEMPERATUR

Angaben wie folgt: m/e -Wert des jeweils höchsten Peaks innerhalb des Isotopenmusters, (relative Intensität), Bruttoformel des Fragmentations

510, (45), $(\text{CH}_3)_6\text{Sn}_3\text{S}_2 = M$; 495, (90), $M - \text{CH}_3$; 480, (3), $M - 2\text{CH}_3$;
465, (4), $M - 3\text{CH}_3$; 435, (8), $M - 5\text{CH}_3$; 420, (7), $M - 6\text{CH}_3$;
362, (20), $((\text{CH}_3)_2\text{SnS})_2 = \text{Di}$; 347, (66), $\text{Di} - \text{CH}_3$; 332, (3), $\text{Di} - 2\text{CH}_3$;
317, (23), $\text{Di} - 3\text{CH}_3$; 302, (7), $\text{Di} - 4\text{CH}_3$; 197, (22), $(\text{CH}_3)_3\text{SnS}$;
165, (100), $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$; 150, (18), $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$; 135, (38), CH_3Sn ;
120, (18), Sn.

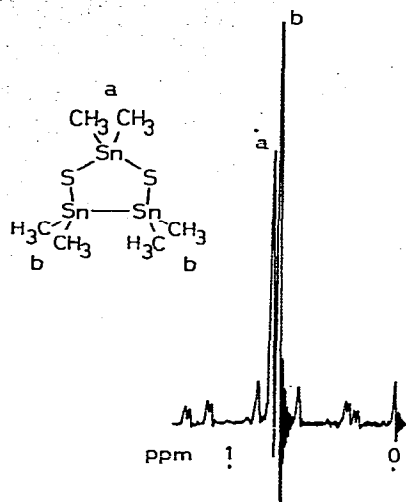


Fig. 1. Protonenresonanzspektrum von 2,2,4,4,5,5-Hexamethyl-1,3-dithia-2,4,5-tristannolan in CDCl_3 . TMS als interner Standard.

ist grösser als die entsprechende in Hexamethyldistannan [5,6] und ebenfalls grösser als in oligomerem Dimethylstannan [7]. Durch den elektronenabziehenden Einfluss der Schwefelatome, der zu einer Vergrößerung des *s*-Anteils in der Sn—C-Bindung führt ist der Unterschied gegenüber den Modellverbindungen leicht zu erklären. Interessanterweise gleichen die beiden Substituenten S und $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ an den Zinnatomen 4 und 5 ihre gegenläufigen Einflüsse so aus, dass die jeweils betrachteten Sn—C-Bindungen den gleichen *s*-Anteil aufweisen, wie er in Tetramethylzinn gefunden wird.

Die vicinale Kopplungskonstante $^3J(\text{SnSnCH})$ hingegen mit ihrem Wert von 14.3 Hz ist kleiner als in den Vergleichsverbindungen und zeigt damit einen kleineren *s*-Anteil in der Bindung zwischen den beiden sp^3 -hybridisierten Zinnatomen an verglichen mit Hexadimethylstannan und Dimethylstannan.

TABELLE 2

PMR-PARAMETER VON 2,2,4,4,5,5-HEXAMETHYL-1,3-DITHIA-2,4,5-TRISTANNOLAN UND VON VERGLEICHUNGSVERBINDUNGEN

	Lösungsmittel		Lit. [5] $(\text{CH}_3)_6\text{Sn}_2$	Lit. [7] $((\text{CH}_3)_2\text{Sn})_6$
	Benzol	CDCl_3		
(CH_3) 2	0.59	0.74		
(CH_3) 4/5	0.52	0.71	-0.02	0.55
$^2J(117)$ 2	59.2	60.3		
$^2J(119)$ 2	62.0	63.1		
$^2J(117)$ 4/5	51.6	49.7	47.0	41.2 ^a
$^2J(119)$ 4/5	53.9	51.9	49.6	
3J 4/5	14.3 ^a	14.9 ^a	16 ^a	20.6 ^a

^a Zwischen ^{117}Sn und ^{119}Sn gemittelte Werte.

Schwingungsspektroskopie und Konformation

Der höherfrequente Bereich des IR-Spektrums (3000 bis 600 cm^{-1}) von 2,2,4,4,5,5-Hexamethyl-1,3-dithia-2,4,5-tristannolan ähnelt stark dem Spektrum von Tris-(dimethylzinnulfid) [8,9], da nur CH-Schwingungen betroffen sind. Charakteristisch wird das Schwingungsspektrum ab 550 cm^{-1} mit dem Auftreten der Sn—C-Valenzschwingungen, vgl. Tab. 3. Zur Beschreibung der Konformation des Fünfrings kommen 4 Punktgruppen in Frage:

- (a) C_{2v} , ebener Ring,
- (b) C_s , envelope-Form, Zinnatom in Position 2 an der Spitze,
- (c) C_2 , Zinnatome 4 und 5 sind antisymmetrisch aus der Ebene gedreht, die durch Atome 1, 2 und 3 definiert ist,
- (d) C_1 , keine Symmetrieeoperation möglich.

Die letzten drei Punktgruppen führen zu keinerlei Auswahlregeln, alle Schwingungen sind sowohl IR- als auch Ramanaktiv. Lediglich die Punktgruppe C_{2v} fordert das Verbot der a_2 -Schwingungen im IR. Für die 11 schwersten Atome im Molekül sind 27 Normalschwingungen zu erwarten, 9 entfallen auf die Ringatome, so dass für die Gruppierungen SnC_2 noch 18 übrigbleiben. Die Aufstellung der Schwingungen unter Annahme C_{2v} nach Anzahl und Rasse sieht wie folgt aus:

für die 11 schwersten Atome	$9a_1 + 5a_2 + 7b_1 + 6b_2$
für die 5 Ringatome	$4a_1 + a_2 + 3b_1 + b_2$
Differenz für SnC_2	$5a_1 + 4a_2 + 4b_1 + 5b_2$

TABELLE 3

BEOBACHTETE SCHWINGUNGSBANDEN DER ATOME C, S UND Sn IN 2,2,4,4,5,5-HEXAMETHYL-1,3-DITHIA-2,4,5-TRISTANNOLAN. DIE VALENZSCHWINGUNGEN $\nu(\text{SnC}_2)$ WURDEN SOWOHL IM FESTKÖRPER ALS AUCH IN BENZOLISCHER LÖSUNG VERMESSEN.

IR (Nujol)	IR (Benz. Lös.)	Raman (rel. Int.)	Versuchsweise Zuordnung
540m (sh)	541m (sh)	541 (2)	$\nu_{as}(\text{SnC}_2)$ Sn 2
536s	537m (sh)	536 (2)	$\nu_{as}(\text{SnC}_2)$ Sn 4/5
532m (sh)	532s	531 (1)	$\nu_{as}(\text{SnC}_2)$ Sn 5/4
526m	522m (sh)	527 (4)	$\nu_s(\text{SnC}_2)$ Sn 2
518m (sh)	510s	518 (10)	$\nu_s(\text{SnC}_2)$ Sn 4/5
512s	504s	512 (3)	$\nu_s(\text{SnC}_2)$ Sn 5/4
360s		359 (3)	$\nu_{as}(\text{Sn}_2\text{S})$
357s		357 (1)	
354m (sh)		352 (2)	
344s		344 (1)	
334s		338 (2)	
327w		325 (6)	$\nu_s(\text{Sn}_2\text{S})$
322m		322 (5)	
309m		310 (5)	
		190 (4)	$\nu(\text{SnSn})$
		170 (1)	$\delta(\text{SnC}_2)$
		156 (4)	
		129 (5)	
		127 (6)	
		118 (6)	
		102 (6)	

TABELLE 4

SCHWINGUNGEN DER SnC_2 -GRUPPEN IN DER MOLEKEL DES 2,2,4,4,5,5-HEXAMETHYL-1,3-DITHIA-2,4,5-TRISTANNOLANS UNTER DER ANNAHME VON C_{2v} -SYMMETRIE

ν : Valenz, δ : Deformation, ω : wagging, τ : twisting, ρ : rocking

	SnC_2 Pos. 2	SnC_2 Pos. 4/5	
		in Phase	aus Phase
ν_s	a_1	a_1	b_1
ν_{as}	b_2	b_2	a_2
δ_s	a_1	a_1	b_1
ω	b_1	b_1	a_1
τ	a_2	a_2	b_2
ρ	b_2	b_2	a_2

Die 18 SnC_2 -Schwingungen werden nun unterteilt in 3 Sätze von Gruppenfrequenzen, einem Satz von Schwingungen der Gruppe SnC_2 in Position 2 des Heterocyclus und zwei Sätzen der Gruppen SnC_2 in Positionen 4 und 5 je nach Phasenbeziehung. Die einzelnen Schwingungen sind in Tab. 4 aufgeführt.

Eine weitere Reduktion der Betrachtungen auf die Valenzschwingungen $\nu(\text{SnC}_2)$, die wegen der schwachen Kopplung mit Ringschwingungen gute Gruppenfrequenzen sind, macht die Entscheidung auf Grund von 5 oder 6 im IR gefundenen Frequenzen leicht. Sowohl im Festkörper als auch in Lösung treten 6 SnC_2 -Schwingungen im IR Spektrum auf, vgl. Tab. 3. Die Punktgruppe C_{2v} scheidet damit zur Beschreibung der Konformation der Molekel von 2,2,4,4,5,5-Hexamethyl-1,3-dithia-2,3,5-tristannolan aus. In Frage kommen C_2 oder rangniedere Symmetrien.

Experimentelles

Präparation

Im ersten Schritt wurde aus 6 g Dimethyldichlorstannan (27.3 mmol) eine ätherische Lösung von 3 g Dimethylzinndihydrid (19.9 mmol) nach üblichen Methoden hergestellt [10]. Die Menge an Dihydrid wurde durch Wiegen und quantitative NMR bestimmt. Zwei Molteile Dimethylzinn-sulfid in Bezug auf Zinn (7.2 g oder 40 mmol) wurden hinzugefügt. Unter Stickstoffatmosphäre und unter leichtem Rühren wurde soviel Dimethylformamid zugetropft, bis die Aufschlammung klar wurde (1 ml). Nach einem Tag schied sich ein kleiner Anteil von braunem SnS ab, das einen halbdurchlässigen Spiegel an der Glaswand bildete. Die auf -20°C abgekühlte Lösung wurde rasch filtriert und auf Abwesenheit von Dimethylzinndihydrid geprüft. Der Diäthyläther wurde bei 20°C unter vermindertem Druck entfernt. Zurück blieb eine viskose, leicht gelbliche Lösung, die in der Kälte nach zwei Tagen hellgelbe Kristalle ausschied. Die Kristalle wurden abgesaugt und aus entgastem Petroläther ($50/70^\circ\text{C}$) umkristallisiert. Es ergaben sich farblose Nadeln, Fp. 102°C , die sich sehr leicht in Benzol lösen. Die Ausbeute an sauberem Produkt betrug 3.5 g oder 6.9 mmol entsprechend 34% d.Th. bezogen auf Dimethylzinndihydrid. Lösungen des Produkts sind oxidabel, beim Stehen an der Luft scheiden sich Organozinnoxide ab.

Analyse: Gef.: C, 14.32; H, 3.46; Sn, 68.59. $C_6H_{18}Sn_3S_2$ ber.: C, 14.13; H, 3.56; Sn, 69.79%, nach der Methode von Kohama [11].

Apparatives

Massenspektrum: Atlas-MAT CH_4 , Elektronenstoss 70 eV, Temperatur des Verdampfungsraums ca. 18°C.

PMR-Spektren: Varian A-60, Probentemperatur 38°C, Tetramethylsilan als interner Standard.

IR-Spektren: Bereich 4000 bis 550 cm^{-1} Leitz III G, Nujol- und Hostaflonverreibung, Bereich 600 bis 300 cm^{-1} Leitz III mit CsBr-Optik, Nujolverreibung zwischen CsBr-Platten und benzolische Lösung in KBr-Küvetten, Benzol kompensiert.

Raman-Spektrum: Coderg T800, rotierende Probe, Anregung 80 mW Ar 488.0 nm.

Dank

Ich danke Herrn Dipl. Chem. W. Hagedorn im Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz für die Aufnahme des Ramanspektrums.

Literatur

- 1 M. Mathiasch und A. Blecher, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 84 (1975) 1045.
- 2 P.G. Harrison und S.R. Stobart, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) 89.
- 3 B. Mattson und E. Carberry, *J. Chem. Educ.*, 50 (1973) 511.
- 4 M. Wieber und M. Schmidt, *Z. Naturforsch. B*, 18 (1963) 846.
- 5 H.C. Clark, J.T. Kwon, L.W. Reeves und E.J. Wells, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 941.
- 6 H.D. Kaesz, *Nuclear Magnetic Resonance Spectral Data*, A.P.I. Project 44, Ser. No. 53.
- 7 T.L. Brown und C.C. Morgan, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 736.
- 8 H. Kriegsmann, H. Hoffmann und H. Geissler, *Z. Anorg. Allgem. Chemie.*, 359 (1968) 58.
- 9 H. Schumann, *Z. Anorg. Allgem. Chemie.*, 354 (1967) 192.
- 10 A.E. Finholt, A.C. Bond, jr., K.E. Wilzbach und H.I. Schlesinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2692.
- 11 S. Kohama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36 (1963) 830.