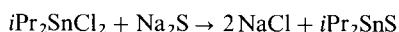


- [6] P. Karrer, H. Reschofsky, W. Kaase, Helv. Chim. Acta 30, 271 (1947); M. Renard, Bull. Soc. Chim. Biol. 28, 497 (1946).  
 [7] A. Neuberger, Adv. Protein Chem. 4, 497 (1948).  
 [8] H. Rubinstein, B. Feibush, E. Gil-Av, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1973, 2094.  
 [9] 2S,3S-Epoxybutan (2S, 3S-(2)) wurde aus 2R,3R-Weinsäure über 2R,3R-Threitolosylat dargestellt; B. Koppenhöfer, V. Schurig, noch unveröffentlicht; vgl. auch K. Mori, S. Tamada, M. Matsui, Tetrahedron Lett. 1978, 901.

## Struktur des ersten offenkettigen Diorganozinn-chalkogenids<sup>[\*\*]</sup>

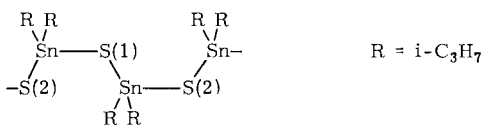
Von Heinrich Puff, Anne Bongartz, Rolf Sievers und René Zimmer<sup>[\*]</sup>

Bei den bisher röntgenographisch untersuchten Diorganozinn-chalkogeniden wurden entweder sechsgliedrige gewellte<sup>[1]</sup> oder viergliedrige ebene<sup>[2]</sup> Ringe gefunden. Daneben konnten wir bei einigen Verbindungen auch schlechter kristallisierende Modifikationen isolieren, deren Eigenschaften wie Schwerlöslichkeit, hoher und unscharfer Schmelzpunkt sowie Besonderheiten des Schwingungsspektrums<sup>[3]</sup> auf eine polymere Struktur hinwiesen. Farblose Einkristalle von polymerem Diisopropylzinn-sulfid bilden sich aber, wenn man das nach



zunächst in niedermolekularer Form erhaltene<sup>[4]</sup> Produkt unter Dimethylformamid stehen läßt. Die neue Modifikation kristallisiert orthorhombisch (Raumgruppe  $Pna2_1-C_{2v}^9$ ;  $a = 16.319$ ,  $b = 9.455$ ,  $c = 5.988$  Å) mit vier Formeleinheiten  $(C_3H_7)_2SnS$  in der Elementarzelle.

Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> ( $R = 0.042$ ) ergab, daß Zinn- und Schwefelatome alternierend in Richtung der  $c$ -Achse zu ebenen Ketten verknüpft sind<sup>[6]</sup>:



Abstände	[Å]	Winkel	[°]
Sn—S(1)	2.45	S—Sn—S	100.7
Sn—S(2)	2.40	Sn—S—Sn	105.6
Sn—C	2.17, 2.19	C—Sn—C	119.9

Der SSnS-Winkel der Kette (100.7°) liegt zwischen den beim Sechsring<sup>[1]</sup> (106.1–108.7°) und den beim Vierring<sup>[2]</sup> (94.0–94.3°) gefundenen Werten. Ein Vergleich der jetzt bekannten  $(R_2SnX)_n$ -Strukturen zeigt, daß die Ringgröße bei den *cyclo*-Formen und die relative Stabilität der *cyclo*- und *catena*-Modifikationen weniger durch den Raumbedarf als durch elektronische Effekte der organischen Gruppen R bestimmt werden.

Eingegangen am 7. September 1978 [Z 93]

[\*] Prof. Dr. H. Puff, Dr. R. Sievers, Dr. R. Zimmer, A. Bongartz  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [1] H. J. Jacobsen, B. Krebs, J. Organomet. Chem. 136, 333 (1977); B. Menzies, P. Bleckmann, ibid. 91, 291 (1975); R. Hundt, Dissertation, Universität Bonn 1973.  
 [2] H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt, R. Zimmer, Angew. Chem. 89, 556 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 547 (1977).

- [3] Die den SnS-Schwingungen zuzuordnenden Banden (IR, Raman) sind bei den polymeren Diorganozinn-sulfiden im Vergleich zu den ringförmigen Molekülen deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben und zeigen andere Aufspaltungen.  
 [4] J. Gelmar, Staatsexamensarbeit, Bonn 1974.  
 [5] Vierkreisdiffraktometer CAD 4; Programmsystem X-RAY, Rechenanlage IBM/370-168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn.  
 [6] Eine ähnliche Kettenform wurde bei  $K_2SnS_3 \cdot 2 H_2O$  gefunden: W. Schiwy, C. Blum, D. Gähje, B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 412, 1 (1975).

## Nachweis diastereomerer Elektronen-Donor-Acceptor-Assoziat durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie<sup>[\*\*]</sup>

Von Albrecht Mannschreck, Peter Roza, Hans Brockmann jr. und Thorsten Kemmer<sup>[\*]</sup>

Elektronen-Donor-Acceptor(EDA)-Komplexe lassen sich in Lösung häufig durch eine langwellige Bande im Elektronenspektrum nachweisen. Dies ist erschwert, wenn die Bande in der Nähe der Absorption einer Komponente liegt. Auch die Änderung von NMR-Verschiebungen kann zum Nachweis von EDA-Assoziaten dienen<sup>[1]</sup>, doch sind neben echten Charge-Transfer-Effekten weitere Einflüsse auf die  $\delta$ -Werte (z. B. diamagnetische Anisotropien) zu berücksichtigen. Im Falle *chiraler* Komponenten kommen zur Untersuchung außerdem chiroptische Eigenschaften<sup>[2]</sup> sowie <sup>1</sup>H-NMR-Signalaufspaltungen<sup>[3]</sup> durch diastereomere Komplexe in Betracht. Dieses Phänomen kann grundsätzlich auf alle Assoziations-Typen anprechen, doch wurde es bisher nur von Pirkle et al.<sup>[3a]</sup> mit einer EDA-Wechselwirkung in Verbindung gebracht. Pirkle et al. vermuteten bei der Komplexbildung von Dinitrophenyl-Verbindungen mit 1-(1-Naphthyl)ethylamin oder 1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol neben Wasserstoffbrücken-Bindungen einen EDA-Beitrag. Es gelang uns nun, diastereomere EDA-Assoziat NMR-spektroskopisch eindeutig nachzuweisen.

Hierzu wählten wir Komplex-Komponenten, die in optisch aktiver und in racemischer Form zugänglich sind und die außerdem eine möglichst große Assoziations-Tendenz erwarten ließen<sup>[4]</sup>. Als  $\pi$ -Acceptor kam das Fluoren-Derivat (R)-(2) in Frage, das zur präparativen und analytischen Enantiomeren-Trennung verwendet wird<sup>[5]</sup>. Als  $\pi$ -Donoren dienten die Carbazol-Abkömmlinge (RS)-(1), (RS)-(3), (RS)-(4) und (RS)-(5)<sup>[6]</sup>. Die CT-Bande derartiger EDA-Assoziat um 500 nm wird von der langstwelligen Absorption von (2) ( $\lambda_{max} = 355$  nm,  $lg \epsilon = 4.2$ ,  $CHCl_3$ ) überlappt<sup>[2a]</sup>. Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale von H-1, H-6 und H-8 in (R)-(2) sowie von H-4/H-5 in (RS)-(1) werden beim Abkühlen der Mischung in  $[D_6]$ -Aceton von +25°C auf –68°C (Abb. 1, Tabelle 1) um 0.1 bis 0.3 ppm nach *höherer* Feldstärke verschoben. Gleichzeitig wandert das H—C—CH<sub>3</sub>-Quartett von (RS)-(1) um 0.13 ppm nach *niedrigerer* Feldstärke, während alle weiteren C—H-Resonanzen (außer der nicht-analysierten Absorp-

[\*] Prof. Dr. A. Mannschreck [†], Dipl.-Ing. P. Roza  
 Institut für Chemie der Universität  
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Prof. Dr. H. Brockmann jr.  
 Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

Dr. T. Kemmer  
 Gesellschaft für Biotechnologische Forschung GmbH, Braunschweig-Stöckheim

[†] Korrespondenzautor.

[\*\*] Anwendung der NMR-Spektroskopie chiraler Assoziat, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Ein Teil der Messungen wurde von Dipl.-Chem. T. Burgemeister und Herrn H.-H. Henschel ausgeführt. Für Diskussionsbeiträge danken wir Dr. G. Becher und Dr. M. Holik. – 6. Mitteilung: M. Holik, A. Mannschreck, Org. Magn. Reson., im Druck.