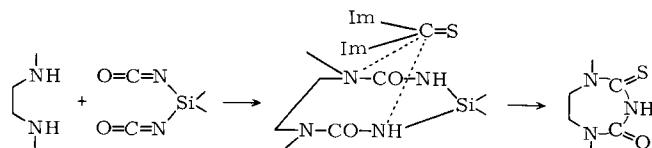


drolyse von (4) zu (11) gestützt. Der zweite Schritt – die unsymmetrische Überbrückung (siehe Schema 1) – könnte durchaus durch Rückbildung der Isocyanat- oder Isothiocyanatgruppe und Freisetzung von Imidazol beschleunigt werden.

Die hier beschriebene sukzessive Anwendung zweier Reagentien ermöglicht es, das unsymmetrische Produkt (9) auf zwei Wegen zu synthetisieren: aus (1) mit (2) und (7) über (4) oder mit (3) und (6) über (5). Außerdem werden bei dieser Synthese statt komplizierter Reagentien (Carbonylisocyanate^[4], -isothiocyanate^[6]) nur einfache Reagentien [(2), (3), (6), (7)] benötigt.



Schema 1.

Arbeitsvorschrift

Eine 0.5 M Lösung von (1a) in Benzol wird bei Raumtemperatur nach und nach mit einer 0.5 M Lösung von (3) vermischt (mit einer Sage-Infusionspumpe; Orion Research Inc.). Der kristalline Niederschlag wird in Dimethylformamid gelöst. Man setzt 1.5 Äquivalente (6) zu, erhitzt 30 min unter Rückfluß, läßt auf Raumtemperatur abkühlen und hydrolysiert durch 15 min Rückflußkochen mit 10 ml 5% Isopropanol. Aus dem durch Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen sirupähnlichen Öl wird (9a) durch Chromatographie in 70% Ausbeute isoliert. – (8) und (10) wurden unter analogen Bedingungen mit ähnlichen Ausbeuten erhalten.

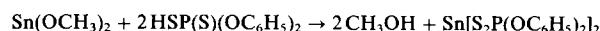
Eingegangen am 2. November 1979 [Z 441 b]

- [1] J. A. Joule, G. F. Smith: *Heterocyclic Chemistry*. Van Nostrand-Reinhold, New York 1972.
- [2] J. A. Moore, E. Mitchell in R. C. Elderfield: *Heterocyclic Compounds*. Vol. 9. Wiley, New York 1967, S. 224.
- [3] A. Shanzer, N. Shochet, D. Rabinovich, F. Frolow, *Angew. Chem.* 92, 324 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, Nr. 4 (1980).
- [4] H. Hagemann, *Angew. Chem.* 89, 789 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 743 (1977).
- [5] M. Dobler, W. Petter, *Cryst. Struct. Commun.* 7, 321 (1978).
- [6] J. Goerdeler, J. Neuffer, *Chem. Ber.* 104, 1606 (1971).

Röntgen-Strukturanalyse von Bis(*O,O'*-diphenyldithiophosphato)zinn(II), einem durch $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-Sn}^{\text{II}}$ -Wechselwirkungen zusammengehaltenen Dimer^[**]

Von J. L. Lefferts, M. B. Hossain, K. C. Molloy, D. van der Helm und J. J. Zuckerman^[*]

Der Zinn(II)-dithiophosphatester $\text{Sn}[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_2$, $F_p=125.5\text{--}126.5^\circ\text{C}$, wurde durch Umsetzung von Zinn(II)-methanolat mit *O,O'*-Diphenyldithiophosphorsäure (Molverhältnis 1:2) in Benzol synthetisiert:



und durch ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie [Isomerieverziehung $= 3.78 \pm 0.02$ mm/s; Quadrupolaufspaltung $= 1.06 \pm 0.04$ mm/s] sowie Massenspektrometrie [$m/e=682$ (M^+ , 2.9%)] und Elementaranalysen charakterisiert. Ein trikliner Einkristall, Raumgruppe $\bar{P}1$ [$a=10.499(5)$,

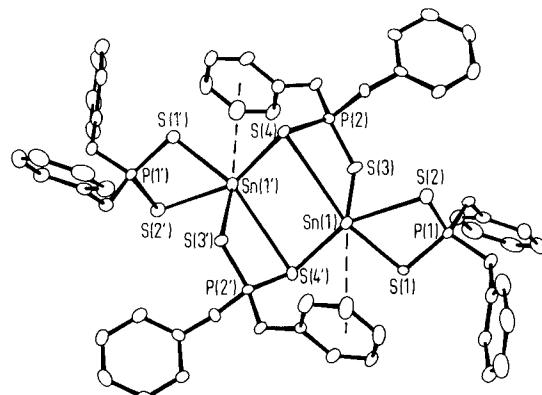


Abb. 1. Molekülstruktur von dimerem Bis(*O,O'*-diphenyldithiophosphato)zinn(II), $[\text{Sn}^{\text{II}}[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_2]_2$, zusammengehalten durch dreifach koordinierte S-Atome und $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$ -Wechselwirkungen mit den einsamen Elektronenpaaren an Sn^{II} .

[*] Prof. Dr. J. J. Zuckerman, Dr. J. L. Lefferts, Dr. M. B. Hossain, Dr. K. C. Molloy, Prof. Dr. D. van der Helm
Department of Chemistry, University of Oklahoma
Norman, OK 73019 (USA)

[**] Phosphorsäure-Zinn-Derivate, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom U.S. Office of Naval Research und der National Science Foundation (Grant No. CHE-78-26584) (J. J. Z.) und vom National Cancer Institute, U.S. D.H.E.W. (Grant No. CA-17562) unterstützt (D. v. d. H.). – 2. Mitteilung: K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, Inorg. Chem. 18, 3507 (1979).

$b = 13.948(7)$, $c = 9.291(4)$ Å, $\alpha = 99.18(6)$, $\beta = 95.71(5)$, $\gamma = 91.80(5)^\circ$] wurde mit Mo $K\alpha$ -Strahlung untersucht und die Strukturbestimmung bis $R = 2.9\%$ (5517 Reflexe) verfeinert.

Das zentrosymmetrische Dimer (Abb. 1) enthält zwei Liganden, die die beiden Zinnatome überbrücken und zugleich je ein Zinnatom über das dreifach koordinierte S(4) bzw. S(4') extrem anisobidentat binden. Die beiden anderen Liganden fungieren als normale Chelatbildner wie im Zinn(II)-dithiocarbamat $\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ ^[1] und -dithiocarbonat $\text{Sn}[\text{S}_2\text{COCH}_3]_2$ ^[2]. Ein planarer Sn_2S_2 -Ring, wie er in Sn_2S_3 ^[3] und $(\text{CH}_3\text{Sn})_4\text{S}_6$ ^[4] vorliegt, ist im Dimer Teil eines achtgliedrigen $[\text{SnSPS}]_2$ -Ringes, dessen Anordnung an die achtgliedrigen zentrosymmetrischen Ringe erinnert, die Sn^{IV} mit Dichlorophosphatgruppen im dimeren $[\text{Cl}_2\text{SnPO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3]_2$ bildet^[5]. Im monomeren Blei(II)-diethyldithiophosphat sind die Metallatome chelatartig gebunden^[6a], während sie im analogen Diisopropyllderivat von sechs Schwefelatomen umgeben sind; zwei davon stammen von benachbarten Einheiten, d. h. die Verbindung ist polymer^[6b].

Anders als diese Verbindungen wird die dimere Titelverbindung durch zwei 3.0248(7) Å lange Koordinationsbindungen zusammengehalten, die von S(4) und S(4') ausgehen, sowie durch zwei π -Wechselwirkungen über 3.655 Å zwischen Sn(1) bzw. Sn(1') [entlang des S(3)—Sn(1)- bzw. S(3')—Sn(1')-Vektors] und der Mitte je einer Phenylgruppe der brückenbildenden Liganden (Abb. 2). Diese Phenyl-

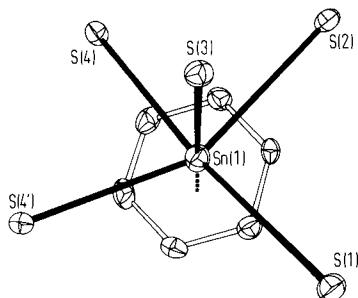


Abb. 2. Der $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-Sn}^{II}$ -Vektor. Der Abstand zur Mitte des Ringes beträgt 3.655 Å.

gruppe ist senkrecht zum Vektor des einsamen Elektronenpaares am Zinn angeordnet, so daß das Metall verzerrt-octaedrisch ($\psi\text{-}6$) koordiniert ist. π -Wechselwirkungen mit einsamen Elektronenpaaren von Zinn(II) sind schon in $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\text{AlCl}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ^[7a] und $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SnCl}(\text{AlCl}_4)$ ^[7b] gefunden worden; der Abstand zur Mitte des Ringes beträgt dort 2.74–2.90 Å – das ist lang verglichen mit dem Abstand zwischen Übergangsmetallen und Arenliganden. Unser Dimer ist aber aus zwei Gründen ungewöhnlich: Erstens ist es unseres Wissens^[8] das einzige Beispiel für eine

$\eta^6\text{-}\pi$ -Bindung zwischen Phenylgruppe und Hauptgruppen-Element, zweitens ist es das einzige Beispiel, bei dem eine solche Wechselwirkung zur Bildung eines Dimers aus den Monomeren beiträgt.

Die Existenz des Sn_2S_2 -Ringes wird durch genaue Prüfung der P—S-Abstände bestätigt. Je kürzer in Dithiophosphaten die Metall-Schwefel-Bindung ist, desto länger ist die Schwefel-Phosphor-Bindung^[9]. Beispielsweise bildet S(1) im ausschließlich chelierenden Liganden des Dimers eine relativ kurze Bindung zum Zinn [S(1)—Sn(1)=2.6230(6) Å] und eine relativ lange Bindung zum Phosphor [S(1)—P(1)=2.0016(8) Å]; bei S(2) ist es umgekehrt [S(2)—Sn(1)=2.8300(6), S(2)—P(1)=1.9670(8) Å]. Daraus schließen wir auf eine Doppelbindung zwischen S(2) und P(1). Der Vergleich der zweierlei Liganden, die an jedes Zinnatom gebunden sind, zeigt jedoch, daß zwar die Schwefel-Zinn-„Brücke“ signifikant länger [S(4)—Sn(1')=3.0248(7) Å] als die entsprechende Chelatbindung ist [S(2)—Sn(1)=2.8300(6) Å], beide vermeintlichen P=S-Abstände aber recht ähnlich sind [P(2)—S(4)=1.9636(8), P(1)=S(2)=1.9670(8) Å]. Dieser unerwartet große P(2)-S(4)-Abstand muß vom Elektronenentzug entlang des S(4)—Sn(1)-Vektors herrühren [S(4)—Sn(1)=3.3914(6) Å] und bestätigt somit die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Atomen.

Zum Vergleich sei erwähnt, daß in $\{\text{Cu}^{\text{I}}\text{S}_2\text{P}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2\}_4$ die dreifach koordinierten Schwefelatome, die zwei Metallatome überbrücken, gleich starke oder stärkere Schwefel-Metall-Bindungen als die Schwefelatome bilden, die nur an ein Metallatom gebunden sind. In diesem Fall verlängert der Elektronenentzug von der brückenbildenden P=S-Bindung diese Bindung so sehr, daß sie länger als die benachbarte P=S-Einfachbindung wird^[10].

Eingegangen am 17. September 1979 [Z 431]

- [1] J. Potenze, D. Mastropaolo, Acta Crystallogr. B 29, 1830 (1973).
- [2] P. R. R. Ewings, P. G. Harrison, T. J. King, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 1399.
- [3] D. Mootz, R. Kunzmann, Acta Crystallogr. 15, 913 (1962); 23, 471 (1967).
- [4] C. Dorfert, A. Janeck, D. Kobelt, E. F. Paulus, H. Scherer, J. Organomet. Chem. 14, P22 (1968).
- [5] D. Moras, A. Mitschler, R. Weiss, Acta Crystallogr. B 25, 1720, 1726 (1969).
- [6] a) T. Ito, Acta Crystallogr. B 28, 1034 (1972); b) S. L. Lawton, G. T. Kokotailo, Nature 221, 550 (1969).
- [7] a) T. Auel, E. L. Amma, J. Am. Chem. Soc. 90, 5941 (1968); H. Lüth, E. L. Amma, ibid. 91, 7515 (1969); P. F. Rodesiler, T. Auel, E. L. Amma, ibid. 97, 7405 (1975); b) M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, A. G. Gash, E. L. Amma, ibid. 94, 2135 (1972); M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, Inorg. Chem. 18, 751 (1978).
- [8] J. A. Zubietta, J. J. Zuckerman, Prog. Inorg. Chem. 24, 251 (1978).
- [9] J. R. Wasson, G. M. Woltermann, H. J. Stoklosa, Fortschr. Chem. Forsch. 35, 65 (1973).
- [10] S. L. Lawton, W. J. Rohrbaugh, G. T. Kokotailo, Inorg. Chem. 11, 612 (1972).