

werden können. Somit kann die hier beschriebene Reaktion als Modellreaktion für die Initiierung lichtinduzierter Krebskrankungen betrachtet werden.

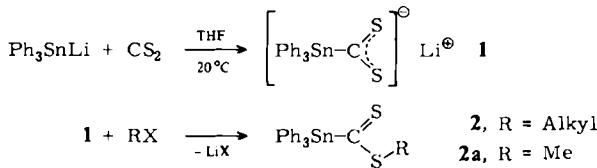
Eingegangen am 21. Oktober 1981 [Z 72]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 846-852

[1] G. O. Schenck, K. Gollnick, O. A. Neumüller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 603 (1957) 46.
[5] M. Wilk, K. Schmitt, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 248.
[6] L. L. Smith, F. D. Hill, *J. Chromatogr.* 66 (1972) 101.
[7] M. Wilk, K. Schmitt, *Org. Magn. Reson.* 15 (1981) 329.
[13] H. S. Black, W. B. Lo, *Nature* 234 (1971) 306.

Triphenylstannandithiocarboxylat, ein neuartiger Chelatligand**

Von Thomas Hättich und Udo Kunze*

Kürzlich konnten wir erstmals die nucleophile Addition von Triphenylstannyl-lithium an Carbonyldisulfid nachweisen und das primär entstehende Lithiumsalz **1** durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden abfangen^[1].

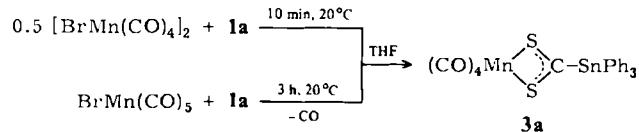


Die Stannandithiocarbonsäure-alkylester **2** sind nach chromatographischer Reinigung als luftstabile, rotviolette Kristalle isolierbar. Die Zinn-Kohlenstoff-Bindung wurde durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert.

Es gelang jedoch bisher nicht, aus **1** und Metallhalogeniden zinnfunktionelle Dithiocarboxylato-Komplexe herzustellen. Wir versuchten deshalb, das Lithiumsalz **1** als Solvens-Addukt zu stabilisieren^[2]. Führt man die CS₂-Addition in Gegenwart von Dioxan durch, so erhält man nach Abziehen von Tetrahydrofuran (THF) das Bis(dioxan)-Addukt **1a** (Tabelle 1)^[3]. Es kristallisiert in luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, goldgelben Säulen (Fp=81-85°C (Zers.)), die unter Schutzgas einige Tage haltbar sind. Nach der gleichen Methode konnten wir auch das thermisch stabilere Natrium- **1b** und Kaliumsalz **1c** herstellen.

Setzt man eine Lösung von **1a** in THF bei Raumtemperatur mit [BrMn(CO)₄]₂ oder BrMn(CO)₅ um, so erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung den Stannandithiocarboxylato(S,S')-tetracarbonylmangan-Komplex **3a**^[3] als gelbe, luftstabile Kristalle (>119°C Zers., Fp=129-131°C).

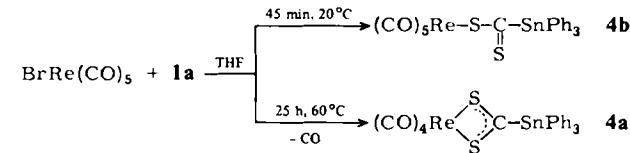
Li[Ph₃SnCS₂]² Dioxan **1a**



[*] Prof. Dr. U. Kunze, T. Hättich
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Mit BrRe(CO)₅ entsteht bei Raumtemperatur zunächst der Pentacarbonylkomplex **4b**^[3] mit einzähnig gebundem Liganden, der sich als hellrosa Feststoff (Fp=100°C (Zers.)) isolieren lässt. Bei 60°C erhält man den zu **3a** analogen, orangegelben Chelatkomplex **4a**^[3] (>141°C Zers., Fp=152°C).



3a und **4a,b** – unseres Wissens die ersten Hauptgruppenmetall-substituierten Dithiocarboxylato-Komplexe – sind als Bindungsisomere der von Ellis et al.^[5] beschriebenen, instabilen Metallodithiocarboxylate, z. B. (CO)₅ReCS₂SnPh₃, aufzufassen.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten des Lithium-Salzes **1a**, des Methylesters **2a** und der Komplexe **3a** und **4a,b**.

1a [a]	2a	3a	4a	4b
<i>IR (KBr) [cm⁻¹] v(C=O):</i>				
2090 m		2105 m		2133 s
2023 s		2011 s		2072 s
2006 vs		2002 vs		2040 vs
1969 vs		1949 vs		2024 vs
				1981 vs
<i>IR (KBr) [cm⁻¹] v(CS₂):</i>				
962 vs	1048 s	956 m	956 m	1024 s
	808 w-m			814 w
<i>¹³C/¹H-NMR, δ-Werte, CS₂:</i>				
218.95 [b]	266.4 [c]	224.5 [c]		
<i>MS (m/z): 70 eV, Direkteinlaß, ber. mit ⁵⁵Mn, ¹²⁰Sn, ¹⁸⁵Re:</i>				
442 [M] ⁺	594 [M] ⁺	724 [M] ⁺	724 [M-CO] ⁺	

[a] ¹H-NMR ([D₈]THF, TMS int.): δ=3.53 (s, 16 H, Dioxan), 7.9-7.1 (mc, 15 H, C₆H₅). [b] In [D₈]THF, TMS int.; Dioxan-C: δ=67.83. [c] In CDCl₃.

Die IR-Spektren von **3a** und **4a** (Tabelle 1) zeigen die für *cis*-(CO)₄-Anordnung (C_{2v}-Symmetrie) erwarteten vier Absorptionen; die antisymmetrische CS-Valenzschwingsungsbande ist infolge der verringerten Bindungsordnung gegenüber derjenigen in den Alkylestern **2** langwellig verschoben. Ähnlich findet man für das CS₂-¹³C-NMR-Signal eine Hochfeldverschiebung. Im Massenspektrum lässt sich die komplette Fragmentierungsreihe beobachten. Das IR-Spektrum von **4b** weist in CCl₄ drei CO-Absorptionen (2134 w, 2035 vs, 1999 m cm⁻¹; C_{4v}: 2A₁+[B₁]+E) auf.

Eingegangen am 24. März 1981,
in veränderter Fassung am 26. Februar 1982 [Z 80]

[1] P. R. Bolz, U. Kunze, W. Winter, *Angew. Chem.* 92 (1980) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 220; U. Kunze, P. R. Bolz, W. Winter, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2744.
[2] R. Kramolowsky, *Angew. Chem.* 81 (1969) 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 202.
[3] **1a**: Man läßt 10 mmol Ph₃SnLi [4], in 50 mL THF gelöst, während 30 min zu 10 mmol CS₂ in 10 mL Dioxan tropfen. THF wird abgezogen und die verbleibende Dioxan-Lösung von ausgefallenem LiCl abgetrennt. Das Filtrat wird mit 30 mL Diethylether versetzt und, falls keine Kristallisation eintritt, mit *n*-Hexan überschichtet (Ausb. 59%). – **3a**, **4a**, **4b**: 1.5 mmol **1a** werden mit der stöchiometrischen Menge [BrMn(CO)₄]₂, BrMn(CO)₅ oder BrRe(CO)₅ umgesetzt und die Produkte säulenchromatographisch (Silicagel, CCl₄) gereinigt (Ausb. **3a**: 75%, **4a**: 80%, **4b**: 40%).
[4] H. Schumann, K. F. Thom, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* 1 (1963) 167.
[5] J. E. Ellis, R. W. Fennell, E. A. Flom, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2031.