

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

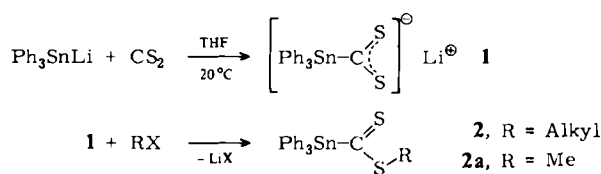
Eingegangen am 21. Oktober 1981 [Z 72]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 846–852

- [1] G. O. Schenck, K. Gollnick, O. A. Neumüller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 603 (1957) 46.  
[5] M. Wilk, K. Schmitt, *Z. Naturforsch. B36* (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 Carbondisulfid nachweisen und das primär entstehende Lithiumsalz **1** durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden abfangen<sup>[1]</sup>.

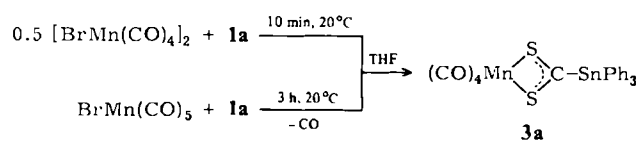


Die Stannandithiocarbonsäure-alkylester **2** sind nach chromatographischer Reinigung als luftstabile, rotviolette Kristalle isolierbar. Die Zinn-Kohlenstoff-Bindung wurde durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert.

Es gelang jedoch bisher nicht, aus **1** und Metallhalogeniden zinnfunktionelle Dithiocarboxylato-Komplexe herzustellen. Wir versuchten deshalb, das Lithiumsalz **1** als Solvens-Addukt zu stabilisieren<sup>[2]</sup>. Führt man die CS<sub>2</sub>-Addition in Gegenwart von Dioxan durch, so erhält man nach Abziehen von Tetrahydrofuran (THF) das Bis(dioxan)-Addukt **1a** (Tabelle 1)<sup>[3]</sup>. 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)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> oder BrMn(CO)<sub>5</sub> um, so erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung den Stannandithiocarboxylato(S,S')-tetracarbonylmangan-Komplex **3a**<sup>[3]</sup> als gelbe, luftstabile Kristalle (>119°C Zers., Fp=129–131°C).

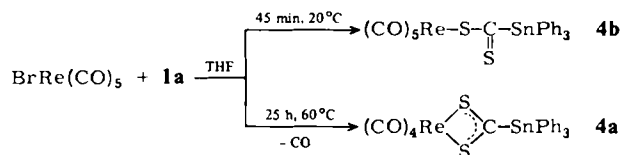
Li[Ph<sub>3</sub>SnCS<sub>2</sub>]<sub>2</sub>•2 Dioxan **1a**



[\*] 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)<sub>5</sub> entsteht bei Raumtemperatur zunächst der Pentacarbonylkomplex **4b**<sup>[3]</sup> mit einzähnig gebundenem Liganden, der sich als hellrosa Feststoff (Fp=100°C (Zers.)) isolieren läßt. Bei 60°C erhält man den zu **3a** analogen, orangegelben Chelatkomplex **4a**<sup>[3]</sup> (>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.<sup>[5]</sup> beschriebenen, instabilen Metallodithiocarboxylate, z. B. (CO)<sub>5</sub>ReCS<sub>2</sub>SnPh<sub>3</sub>, aufzufassen.

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

<b>1a</b> [a]	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>	<b>4b</b>
<i>IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>], ν(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<sup>-1</sup>], ν(CS<sub>2</sub>):</i>				
962 vs	1048 s	956 m	956 m	1024 s
	808 w-m			814 w
<i><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR, δ-Werte, CS<sub>2</sub>:</i>				
218.95 [b]	266.4 [c]	224.5 [c]		
<i>MS (m/z), 70 eV, Direktionlaß, ber. mit <sup>55</sup>Mn, <sup>120</sup>Sn, <sup>185</sup>Re:</i>				
442 [M] <sup>+</sup>	594 [M] <sup>+</sup>	724 [M] <sup>+</sup>	724 [M] <sup>+</sup>	724 [M—CO] <sup>+</sup>

[a] <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]THF, TMS int.): δ=3.53 (s, 16H, Dioxan), 7.9–7.1 (mc, 15H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). [b] In [D<sub>6</sub>]THF, TMS int.; Dioxan-C: δ=67.83. [c] In CDCl<sub>3</sub>.

Die IR-Spektren von **3a** und **4a** (Tabelle 1) zeigen die für cis-(CO)<sub>4</sub>-Anordnung (C<sub>2v</sub>-Symmetrie) erwarteten vier Absorptionen; die antisymmetrische CS-Valenzschwingungsbande ist infolge der verringerten Bindungsordnung gegenüber derjenigen in den Alkylestern **2** langwellig verschoben. Ähnlich findet man für das CS<sub>2</sub>-<sup>13</sup>C-NMR-Signal eine Hochfeldverschiebung. Im Massenspektrum läßt sich die komplette Fragmentierungsreihe beobachten. Das IR-Spektrum von **4b** weist in CCl<sub>4</sub> drei CO-Absorptionen (2134 w, 2035 vs, 1999 m cm<sup>-1</sup>; C<sub>4v</sub>: 2A<sub>1</sub>+ [B<sub>1</sub>] + 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 Ph<sub>3</sub>SnLi [4], in 50 mL THF gelöst, während 30 min zu 10 mmol CS<sub>2</sub> 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)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>, BrMn(CO)<sub>5</sub> oder BrRe(CO)<sub>5</sub> umgesetzt und die Produkte säulenchromatographisch (Silicagel, CCl<sub>4</sub>) 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.