

MAX SCHMIDT und HERBERT SCHUMANN

Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit Chalkogenen, II¹⁾

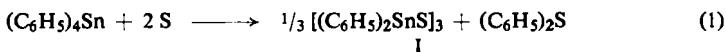
Bildung polymerer Phenylzinnsulfide aus Zinntetraphenyl und Schwefel

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 27. Juli 1962)

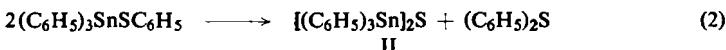
Zinntetraphenyl reagiert zwischen 190° und 210° mit mehr als zwei Äquivv. Schwefel unter Bildung von Diphenylsulfid und polymeren Phenylzinnsulfiden, die umso weniger Phenylgruppen am Zinn enthalten, je mehr Schwefel eingesetzt wird. Oberhalb von 220° entsteht quantitativ Zinnsulfid.

Vor kurzem haben wir über die Bildung von trimarem Diphenylzinnsulfid (I) aus (C₆H₅)₄Sn und elementarem Schwefel bei ca. 200° berichtet¹⁾. Werden dabei zwei Äquivv. Schwefel eingesetzt, so verläuft die von uns als nucleophiler Schwefelabbau formulierte Reaktion eindeutig zu den beschriebenen Produkten:



Phenylzinnsulfide mit drei Phenylgruppen oder nur einer Phenylgruppe am Zinn werden dabei nicht gebildet.

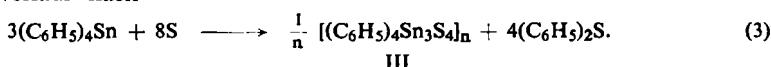
Setzt man einen Unterschluß an Schwefel ein, so entstehen die gleichen Produkte, während das überschüssige Zinntetraphenyl unverändert zurückgewonnen werden kann. Der Grund dafür ist darin zu sehen, daß das als Zwischenprodukt der Reaktion (1) gebildete Triphenylzinn-thiophenol unter den herrschenden Bedingungen (200°) bei Abwesenheit von Schwefel beständig ist und sich nicht nach



zersetzt. Mit Schwefel bildet es dagegen I und Diphenylsulfid.

UMSETZUNG VON ZINNTETRAHENYL MIT ÜBERSCHÜSSIGEM SCHWEFEL

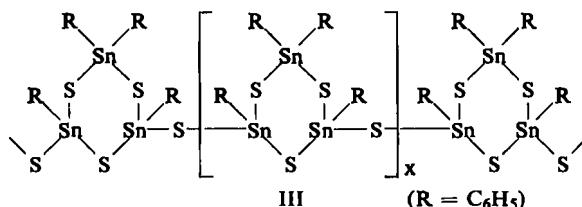
Wird Zinntetraphenyl mit ca. drei Äquivv. Schwefel im Einschlußrohr längere Zeit auf 200° erhitzt, so werden dabei mehr als nur zwei Phenylgruppen pro SnR₄ als Diphenylsulfid abgespalten. Es läßt sich in guten Ausbeuten ein in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlösliches, polymeres Phenylzinnsulfid (III) in farblosen Kristallen (nach Auflösen in Pyridin und Ausfällen mit Petroläther) isolieren, die sich beim Erhitzen oberhalb von 250° unter Braunfärbung zersetzen. Die Umsetzung verläuft nach



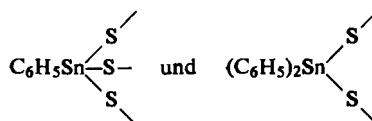
Bei III handelt es sich wahrscheinlich um verzweigte Ketten von über Schwefelatome verknüpften Zinn-Schwefel-Sechsringen, die sich vom trimeren I dadurch

¹⁾ I. Mitteil.: M. SCHMIDT, H. DERSIN und H. SCHUMANN, Chem. Ber. 95, 1428 [1962].

unterscheiden, daß pro Sechsring durchschnittlich zwei (von insgesamt 6) Phenylgruppen durch je eine Schwefelbrücke zu einem Zinnatom eines benachbarten Ringes ersetzt sind. Schematisch kann dies (ohne Verzweigung) wiedergegeben werden als



Beim Kochen mit halbkonzentrierter Salzsäure zerfällt III unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Danach kann Diphenyldichlorstannan neben Phenyltrichlorstannan isoliert werden, wodurch die Gruppierungen

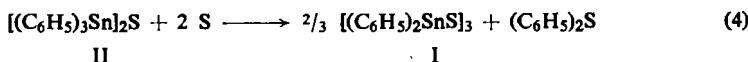


sicher nachweisbar sind.

Setzt man Zinttetraphenyl unter den gleichen Bedingungen mit einem großen Überschuß an Schwefel (ca. 9 Äquiv.) um, so werden noch mehr Phenylgruppen als Diphenylsulfid abgespalten. Es läßt sich ein hellbraunes, in allen organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver isolieren, das sich oberhalb von 250° unter Schwarzfärbung zersetzt. Die Analyse zeigt, daß im Mittel jedes Zinnatom nur noch eine Phenylgruppe trägt und über drei Schwefelbrücken mit drei weiteren Zinnatomen verbunden ist. Diese hochpolymere Verbindung (IV) kann wegen ihrer Unlöslichkeit nur durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff und Benzol einigermaßen gereinigt werden. Bei ihrer Zersetzung durch siedende halbkonzentrierte Salzsäure entsteht neben Schwefelwasserstoff Phenyltrichlorstannan.

Erhöht man die Reaktionstemperatur über 210°, so findet man in jedem Fall (bei Einsatz von genügend Schwefel) Zinnsulfid und Diphenylsulfid (neben höheren Di-phenylsulfanen) als Produkte. Hochpolymere Phenylzinnsulfide, die in ihrer Zusammensetzung in gewisser Beziehung formale Analoga von Phenylsilikonen darstellen (Ersatz von Si durch Sn und von O durch S), erhält man auch bei der Umsetzung von I mit Schwefel. Dabei lässt sich in guten Ausbeuten III isolieren (neben Diphenylsulfid).

Erhitzt man II mit zwei Äquivalenten Schwefel unter Luftabschluß, dann bildet sich I nach:



Wird dabei ein größerer Überschuß an Schwefel eingesetzt, so entsteht wieder eine hochmolekulare, hellbraune Verbindung, die noch weniger Phenylgruppen enthält als IV. Da sich dieses Produkt nicht reinigen läßt, erlaubt die Analyse keine genauen Aussagen über seine Zusammensetzung.

Genauso wie Zinntetraphenyl bilden auch I, II, III und IV beim Erhitzen mit Schwefel auf Temperaturen oberhalb von 220° Diphenylsulfane und Zinnsulfid, z. B.

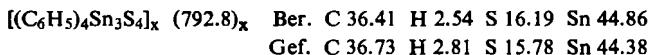


Phenylzinnsulfide sind nach diesen Untersuchungen genau so wie schwefelfreie Zinnorganyle¹⁾ in der Lage, unter dem Einfluß des bei höheren Temperaturen als polares Lösungsmittel wirkenden Schwefels Phenylanionen abzuspalten, die ihrerseits dann den Schwefel nucleophil angreifen.

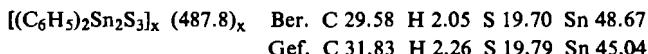
Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit ebenso wie der FARBWERKE HOECHST AG, WERK GENDORF, für die kostenlose Überlassung von Zinntetraphenyl.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

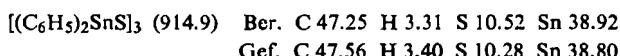
1. *Phenylzinnsulfid* $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}_3\text{S}_4]_x$ (III): Man vermischt 100 mMol (42.7 g) Zinntetraphenyl mit 300 mMol (9.6 g) Schwefel und schmilzt das Ganze unter Vak. in ein dickwandiges Glasrohr ein. Dieses wird 9 Stdn. auf 190–210° erhitzt. Nach dem Öffnen des Einschlußrohres wird der Inhalt in Benzol aufgenommen und von ungelösten geringen Mengen Zinnsulfid filtriert. Aus der Lösung wird das Benzol und gebildetes Diphenylsulfid durch Destillation entfernt. Aus dem Rückstand kristallisieren nach Zugabe von Äther 13.2 g leicht braun gefärbte Kristalle. Sie werden in wenig Pyridin gelöst und durch Zugabe von Petroläther als farblose Kristalle wieder ausgefällt. Bei der Schmp.-Probe beginnen sie sich bei 250° unter Braunfärbung zu zersetzen.



2. *Phenylzinnsulfid* $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}_2\text{S}_3]_x$ (IV): Man erhitzt eine Mischung von 450 mMol (13.4 g) Schwefel mit 50 mMol (21.4 g) Zinntetraphenyl im evakuierten Einschlußrohr 9 Stdn. auf 190–210°. Nach Öffnen des Einschlußrohres und Aufnehmen des Reaktionsproduktes in Benzol bleiben beim Filtrieren 1.7 g Zinnsulfid ungelöst zurück. Nach Abdestillieren von Benzol und Diphenylsulfid erhält man 12.5 g gelbbraune Kristalle, die sich nicht in organischen Lösungsmitteln lösen. Sie werden zur Reinigung erst mit Benzol und anschließend mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, um anhaftenden Schwefel zu entfernen. Die erhaltenen Kristalle zersetzen sich bei der Schmp.-Probe oberhalb von 250° unter Dunkelfärbung.



3. *Bildung von I aus II*: Durch 1 stdg. Erhitzen einer Mischung aus 10 mMol (7.3 g) II mit 20 mMol (0.6 g) Schwefel im Einschlußrohr auf 210° und anschließend 5 Stdn. auf 150° erhält man einen braunen Kristallbrei, aus dem nach Abdestillieren des gebildeten Diphenylsulfids 6.0 g I kristallisieren. Nach Umkristallisation aus Trichloräthylen/Petroläther schmilzt I analysenrein bei 183–184°. Ausb. 98.3%.



4. *Bildung von III aus I*: Bei der Umsetzung von 2 mMol (1.8 g) I mit 50 mMol (1.6 g) Schwefel, wie oben beschrieben (2 Stdn. bei 190–210°), erhält man als Rückstand 1.2 g farblose Kristalle, die sich nach der Umkristallisation aus Pyridin/Petroläther als III erweisen. Sie beginnen oberhalb von 250° Zersetzungsscheinungen zu zeigen.

