

ÜBER ORGANOMETALLKOMPLENE

IV.* ÜBER S-HYDROXYCHINOLIN-KOMPLEXE VON ORGANOZINNVERBINDUNGEN**

F. HUBER UND R. KAISER

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen (Deutschland)

(Eingegangen den 12. Dezember 1965)

Diorganozinndioxinat sind seit einiger Zeit bekannt²⁻⁴. Diese gelben wohlkristallisierten Chelate der allgemeinen Zusammensetzung R_2SnOx_2 ($Ox = Oxinat$) fallen auf Zusatz von Ammoniak zu alkoholischen Lösungen von HOx und R_2SnX_2 ($X =$ z.B. Halogenid, Nitrat, Acetat etc.) aus.

Neben diesen Dioxinaten gibt es noch eine weitere, variationsfähige Klasse von Diorganozinnoxinatverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung R_2SnXOx , deren Isolierung uns auf verschiedenen Wegen gelang. Westlake und Martin⁵ konnten unabhängig von uns ebenfalls einige Diorganozinnchloridoxinate herstellen. Über die Darstellung der entsprechenden Diorganoblei- und Diorganogermaniumchelateverbindungen berichteten wir kürzlich^{6,7}.

DIE DARSTELLUNGEN DER VERBINDUNGEN R_2SnXOx

Diorganozinnoxinatverbindungen des Typs R_2SnXOx können auf verschiedenen Wegen gewonnen werden. Sie entstehen immer dann, wenn man Lösungen von R_2SnX_2 und HOx zusammengibt.



und HX nicht mit einer Base abfängt; das molare Verhältnis der Ausgangssubstanzen muss dabei nicht 1:1 sein. Gibt man jedoch eine Base hinzu, z.B. NH_3 , dann wird ein weiteres X gegen Ox ausgetauscht:



Auf dem Wege (2) konnten wir z.B. $(CH_3)_2SnClOx$ und $(n-C_4H_9)_2SnClOx$ gewinnen. Die Verbindungen kristallisieren nach dem Vereinigen der warmen Ausgangslösungen (R_2SnCl_2 und HOx in Methylalkohol) beim Abkühlen aus; dabei war es oft notwendig, durch Kratzen mit einem Glasstab an der Wand des Reaktionsgefäßes die Kristallisation einzuleiten.

* 3. Mitt. siehe Ref. 1.

** Vorgetragen auf der Nordwestdeutschen Chemiedozententagung in Clausthal-Zellerfeld am 12. Juni 1965.

$(C_6H_5)_2SnClOx$, $(n-C_4H_9)_2Sn(O_2CCH_3)Ox$ und ein gelblich-weisses, wasserhaltiges $(n-C_4H_9)_2SnClOx$ haben wir ebenfalls nach Methode (I) hergestellt. Sie fielen aus den alkoholischen Lösungen der entsprechenden Ausgangsverbindungen aber erst auf Zusatz von Wasser aus.

Ausgehend von Diorganozinndioxinaten können Diorganozinmonooxinatverbindungen durch Komproportionierung mit Diorganozinverbindungen R_2SnX_2 gewonnen werden:



Dieser Methode bedienten sich Westlake und Martin⁵. $(C_6H_5)_2SnClOx$ erhielten wir auf diese Weise durch Umsetzung von $(C_6H_5)_2SnOx_2$ mit $(C_6H_5)_2SnCl_2$ in Benzol beim kurzfristigen Erhitzen unter Rückfluss. Das Produkt schied sich nach dem Einengen aus.

Ein weiterer, von den Dioxinaten ausgehender Weg führt durch Umsetzung mit Salzen, bevorzugt Silbersalzen, zu den Monooxinatverbindungen:



$(C_6H_5)_2Sn(NO_3)Ox$ entstand auf diesem Wege bei der Umsetzung von $(C_6H_5)_2SnOx_2$ mit $AgNO_3$ in methanolischer Lösung in der Siedehitze. Nach 20-minütigem Rühren, Abfiltration des gebildeten $AgOx$, Einengen des Filtrats und erneuter Filtration schied sich auf vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser gelbes $(C_6H_5)_2Sn(NO_3)Ox$ in 72 %iger Ausbeute ab.

Die Umsetzung von R_2SnXOx mit Silbersalzen ermöglicht Austauschreaktionen des Partners X:



$[(C_6H_5)_2SnOx]_2SO_4$ stellten wir nach (5) her, indem wir eine wässrige Lösung von Ag_2SO_4 unter heftigem Rühren langsam zu einer Lösung von $(C_6H_5)_2SnClOx$ in siedendem CH_3OH hinzugaben. Nach 1 $\frac{1}{2}$ -stündigem Rühren, Filtration und zweimaligem Auskochen des Rückstandes mit CH_3OH wurden die vereinigten Filtrate eingengt, worauf $[(C_6H_5)_2SnOx]_2SO_4$ ausfiel.

TABELLE I

DIE DARGESTELLTEN δ -HYDROXYCHINOLIN-KOMPLEXE VON ORGANOZINNVERBINDUNGEN

Komplex ^a	Zers. > (°C)	Molekulargewicht		Konz. d. Lösung (Gew. %)
		gemessen	berechnet	
$(CH_3)_2SnClOx$	140	507.7	328.2	1.215
$(n-C_4H_9)_2SnClOx$	48	439.0	412.5	0.875
$(n-C_4H_9)_2SnClOx \cdot (H_2O)^b$	130	3308.8	(430.5) ^b	0.941
$(n-C_4H_9)_2Sn(O_2CCH_3)Ox$	142	1540.0	459.2	0.875
$(C_6H_5)_2SnClOx$	156 ^c	473.8	452.2	0.941
$(C_6H_5)_2Sn(NO_3)Ox$	175	4131.8	469.7	0.705
$[(C_6H_5)_2SnOx]_2SO_4$	310	952.8	940.7	0.483

^a Ox = Oxinat = C_9H_6ON . ^b berechnet für die angegebene Formulierung; der Wassergehalt ist nicht genau bekannt. ^c Schmp.

Die von uns dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Ein Vergleich mit analogen Organobleichelaten⁶ des Typs $R_2PbClOx$ zeigt bei den Diorganozinnmonooxinatverbindungen eine geringere thermische Stabilität; dagegen scheinen die Diorganozinndioxinate thermisch etwas stabiler zu sein als die vergleichbaren Diorganobleidioxinate⁶.

ZUR FRAGE DER STRUKTUR DER DIORGANOZINNOXINATVERBINDUNGEN

Strukturuntersuchungen an Diorganozinndioxinaten sind bislang noch nicht durchgeführt worden, doch wird allgemein angenommen, dass es sich um oktaedrische Komplexe mit einem Zinnzentralatom der Koordinationszahl 6 handelt. Die Dioxinate liegen in Lösung in monomerer Form vor und zeigen keine Leitfähigkeit. Im UV-Spektrum zeigen sie die auch bei anderen Oxinatchelatverbindungen beobachtete Absorption bei 370–380 $m\mu$, die der Zweizähnigkeit des Oxinats zugeschrieben wurde³.

Für die verschiedenen Diorganozinnoxinatverbindungen des Typs R_2SnXOx ist die Frage nach der Koordinationszahl weniger leicht spekulativ zu lösen und daher von besonderem Interesse.

Zunächst war zu untersuchen, ob bei den Verbindungen eine salzartige Struktur $[R_2SnOx]^{2-}X^{2-}$ mit Zinn der Koordinationszahl 4 vorlag. Molekulargewichtsbestimmungen (Tabelle 1) und Leitfähigkeitsmessungen (Tabelle 2) sprachen jedoch gegen diese Strukturmöglichkeit.

TABELLE 2

LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN AN DEN 8-HYDROXYCHINOLIN-KOMPLEXEN

Lösungsmittel Isopropanol; $\chi = 0.616 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 20°.

	Spez. Leitfähigkeit χ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	Äquivalentleitf. λ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{val}^{-1}$]
$(CH_3)_2SnClOx$	1.2×10^{-6}	1.9×10^{-5}
$(n-C_4H_9)_2SnClOx$	1.1×10^{-6}	4.2×10^{-5}
$(n-C_4H_9)_2SnClOx \cdot H_2O$	0.8×10^{-6}	4.0×10^{-5}
$(C_6H_5)_2SnClOx$	0.9×10^{-6}	1.4×10^{-5}
$[(C_6H_5)_2SnOx]_2SO_4$	1.3×10^{-6}	1.9×10^{-5}

Im IR-Spektrum aller Substanzen trat die der C–O-Valenzschwingung in Metalloxinaten zugeschriebene scharfe Bande bei ca. 1110 cm^{-1} auf. Im UV-Spektrum war wie bei den Dioxinaten die Absorption zu beobachten, die auf die Zweizähnigkeit des Oxinatrestes zurückgeht³.

Sie lag bei allen in Äthanol gelösten Substanzen im Bereich von 380–390 $m\mu$. Der Oxinatrest ist folglich einerseits durch eine kovalente Bindung über den Sauerstoff und andererseits chelatartig über den Stickstoff an das Zinn gebunden. Alle diese Befunde sprachen für eine Koordinationszahl > 4 .

Ein Kriterium für die Entscheidung der Frage nach der Koordinationszahl sind die Molekulargewichte der Verbindungen; die gemessenen Werte (Tabelle 1) gelten selbstverständlich zunächst nur für den gelösten Zustand.

Alle Molekulargewichte, bis auf das des $[(C_6H_5)_2SnOx]_2SO_4$, das in Isopropanol osmometrisch ermittelt wurde, wurden in Benzol auf kryoskopischem Wege gemessen.

Die ermittelten Werte unterteilen die Verbindungen des Typs R_2SnXOx in zwei Gruppen: die eine Gruppe, Chloridoxinate und das Bis(diphenylzinnoxinat)sulfat liegen in Lösung monomer vor, während das Acetatoxinat, das Nitratoxinat und ein wasserhaltiges Chloridoxinat erhöhte Molekulargewichte aufweisen. Ein entsprechendes Verhalten wurde bei den Bleianaloga festgestellt⁸. $(n-C_4H_9)_2Sn(O_2CCH_3)Ox$ zeigte den *ca.* 3-fachen, $(n-C_4H_9)_2SnClOx(\cdot H_2O)$ den 8-fachen und $(C_6H_5)_2Sn(NO_3)Ox$ den etwa 9-fachen Wert des für die monomere Verbindung berechneten Molekulargewichts. Wir führen diese erhöhten Molekulargewichte auf die Ausbildung von Anionenbrücken zurück, durch die Koordinationspolymere entstehen und das Zentralatom Zinn die Koordinationszahl 6 erreicht.

Im IR-Spektrum des $(C_6H_5)_2Sn(NO_3)Ox$ tritt bei *ca.* 1640 cm^{-1} keine Bande auf, die für 2-zähniges oder über O-N-O-Brückenbindendes NO_3 charakteristisch sein soll⁹. Das Spektrum lässt vielmehr eine Symmetrie für NO_3 annehmen, die nicht höher ist als C_{2v} [$\nu_{as}(NO_2)$ 1482; $\nu_{sym}(NO_2)$ 1261; $\nu(NO)$ 1022; $\delta(NO_3)$ 680 cm^{-1}]. Wir vermuten eine Brückenbindung über nur ein O-Atom, wie sie schon von Yasuda und Okawara für $(CH_3)_3SnNO_3$ bzw. $(CH_3)_3Sn(NO_3)\cdot H_2O$ vorgeschlagen worden ist¹⁰.

Das wasserfreie $(n-C_4H_9)_2SnClOx$, das $(C_6H_5)_2SnClOx$ und das $[(C_6H_5)_2SnOx]_2\cdot SO_4$ wiesen bei vergleichbaren Konzentrationen ungefähr das für die monomere, undissoziierte Verbindung zu erwartende Molekulargewicht auf. Die in Lösung monomeren Verbindungen betrachten wir auf Grund der aufgeführten Beweisstücke als weitere Beispiele für die Möglichkeit der Ausbildung der Koordinationszahl 5 am Zentralatom Sn in Organozinnverbindungen. Die relativ geringe Löslichkeit dieser Verbindungen und die bei niedrigen molaren Konzentrationen geringe Genauigkeit der Molekulargewichtsbestimmungen vereitelten bisher alle Versuche die Abhängigkeit zwischen Konzentration und Molekulargewicht zu überprüfen. Wir vermuten, dass derartige Abhängigkeiten bestehen; $(CH_3)_2SnClOx$, das das 1,5-fache Molekulargewicht aufweist, dürfte teils als Monomeres, teils als Polymeres vorliegen. Die Frage, ob auch andere Ursachen eine Variabilität des Molekulargewichts herbeiführen können, z.B. langsame Polymerisations- bzw. Depolymerisationsvorgänge werden augenblicklich untersucht.

Die polymeren Chelate R_2SnXOx , die in Lösung die Koordinationszahl 6 am Zentralatom aufweisen, dürften auch im festen Zustand die gleiche Koordinationszahl haben. Wir vermuten, dass den in Lösung monomeren Halogenidoxinaten im kristallisierten Zustand ebenfalls die Koordinationszahl 6 am Zentralatom Sn zukommt und führen darauf die geringe Löslichkeit zurück.

Die Frage nach der Koordination beim $[(C_6H_5)_2SnOx]_2\cdot SO_4$ scheint besonders interessant zu sein. Besitzt die Sulfatgruppe maximal Zweizähnigkeit, so kann das Zentralatom Sn auch im kristallisierten Zustand die Koordinationszahl 6 nicht erreichen und sollte bei der Kristallisation die Koordinationszahl 5 beibehalten. Der relativ hohe Schmelzpunkt (Schmp./Zers. $> 310^\circ$) dieser Verbindung lässt aber auch daran denken, dass sie im festen Zustand salzartig (Koordinationszahl 4) aufgebaut ist. Beim Auflösen in Lösungsmitteln müsste Koordinationswechsel auftreten, denn in Lösung liegt die Verbindung monomer vor und zeigt praktisch keine Leitfähigkeit.

Nähere Aufklärung über die besonderen Strukturverhältnisse bei den beiden verschiedenen Dibutylzinnchloridoxinaten bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten. Das wasserhaltige Produkt, dessen H_2O -Gehalt nicht genau bekannt ist, zeigt in Lösung das höhere Molekulargewicht, ist thermisch stabiler und besitzt mit

4.24 Debye ein deutlich geringeres Dipolmoment als die wasserfreie Verbindung mit 5.52 Debye. Das wasserhaltige, leicht gelblich gefärbte Produkt löst sich in kaltem Alkohol mit schwach gelber Farbe; die Farbe der Lösung intensiviert sich beim Erwärmen zu tiefgelb. Offenbar erfolgen hierbei Depolymerisationsreaktionen. Andere wasserhaltige Analoga konnten bislang noch nicht isoliert werden.

EXPERIMENTELLES

Die Darstellung der Verbindungen R_2SnXOx und R_2SnOx_2

$(CH_3)_2SnOx_2$. Aus einer Lösung von 1.0 g Me_2SnCl_2 und 1.4 g HOx (Molverhältnis 1:2) in 100 ml CH_3OH fällt auf Zugabe weniger Tropfen einer konzentrierten, wässrigen NH_3 -Lösung ein gelber Niederschlag aus, der aus Methanol umkristallisiert werden kann; Ausbeute 1.9 g (95.5 % d. Th.). (Gef.: Sn, 27.55. $C_{20}H_{13}N_2O_2Sn$ ber.: Sn, 27.18 %.)

$(C_6H_5)_2SnOx_2$. In analoger Weise aus $(C_6H_5)_2SnCl_2$, HOx und NH_3 . Umkristallisation aus Benzol; Ausbeute 3.2 g (97.8 % d. Th.). (Gef.: Sn, 21.48. $C_{20}H_{22}N_2O_2Sn$ ber.: Sn, 21.16 %.)

$(n-C_4H_9)_2SnClOx \cdot (H_2O)$, $(C_6H_5)_2SnClOx$ und $(n-C_4H_9)Sn(O_2CCH_3)Ox$ wurden aus methanolischen Lösungen, die R_2SnX_2 ($X = Cl$ bzw. O_2CCH_3) und HOx im ungefähren Molverhältnis 1:1 enthielten, durch Zusatz von Wasser ausgefällt (Werte vgl. Tabelle 3).

TABELLE 3

ANGABE ZUR DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN R_2SnXOx AUS R_2SnX_2 UND HOx

Komplex	R_2SnX_2 (g)	HOx (g)	CH_3OH (ml)	Ausbeute [g (%)]	Umkrist. aus	Analysen (% gef. ber.)	
						Sn	Cl
$(CH_3)_2SnClOx$	2.0	1.4	5	0.9 (30.1)	CH_3OH	36.50 (39.10)	11.16 (10.82)
$(n-C_4H_9)_2SnClOx$	3.0	1.5	10	1.0 (24.5)	CH_3OH	29.15 (28.77)	9.33 (8.50)
$(n-C_4H_9)_2SnClOx \cdot (H_2O)$	2.0	1.0	60	0.7 (25.7)	CH_3OH^a	27.94 (27.57) ^b	8.48 (8.23) ^b
$(n-C_4H_9)_2Sn(O_2CCH_3)$	2.0	0.9	30	1.3 (52.3)	^c	26.37 (26.66)	
$(C_6H_5)_2SnClOx^d$	2.0	1.4	80	2.5 (87.2)	$(CH_3)_2CHOH$	26.10 (26.20)	8.11 (7.85)

^a Beim raschen Arbeiten ohne stärkere Erwärmung. ^b Berechnet für $(n-C_4H_9)_2SnClOx \cdot H_2O$.

^c Hohe Löslichkeit in Methanol und Benzol; der Niederschlag wurde nur mit eiskaltem Methanol gewaschen. ^d N gef. 3.32%; ber. 3.39%.

$(CH_3)_2SnClOx$ und $(n-C_4H_9)_2SnClOx$ (wasserfrei). R_2SnCl_2 wurde in Methanol in der Wärme gelöst und mit den entsprechenden Mengen HOx in Methanol (Molverhältnis ca. 1:1) versetzt. Nach dem Abkühlen bei $(CH_3)_2SnClOx$ Raumtemperatur; Kratzen mit dem Glasstab; bei $(C_4H_9)_2SnClOx$ -40° ; Filtration bei ca. 0° schieden sich gelbe Kristalle aus (Werte vgl. Tabelle 3).

$(C_6H_5)_2Sn(NO_3)Ox$. Zu einer Aufschlämmung von 2 g $(C_6H_5)_2SnOx_2$ in 600 ml

siedendem CH_3OH wurde eine Lösung von 0,62 g AgNO_3 in 1 ml H_2O und 10 ml CH_3OH zugetropft. Das Dioxinat löste sich langsam, während sich ein gelbbrauner Niederschlag abschied, der nach 20-minütigem Rühren heiss abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde auf 50 ml eingengt und nach nochmaliger Filtration vorsichtig mit Wasser versetzt. Es schieden sich 1,2 g (71,8 % d.Th.) gelbes $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{NO}_3)\text{Ox}$ ab. (Gef.: N, 6,80; Sn, 24,06. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Sn}$ ber.: N, 5,86; Sn, 24,76 %.)

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnOx}]_2\text{SO}_4$. Eine Lösung von 2,3 g Ag_2SO_4 in 200 ml heissem Wasser wurde unter heftigem Rühren langsam zu einer siedenden Lösung von 6,8 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnClOx}$ in 600 ml CH_3OH gegeben und nach $\frac{1}{2}$ Stunde der gelbliche Niederschlag abfiltriert; er wurde zweimal mit Methanol ausgekocht und die vereinigten Filtrate auf 300 ml eingengt; beim Abkühlen fielen 2,5 g (35,3 % d.Th.) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnOx}]_2\text{SO}_4$ aus. (Gef.: Sn, 25,20; SO_4 , 10,72. $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6\text{SSn}_2$ ber.: Sn, 25,52; SO_4 , 10,34 %.)

Analysenmethoden

Zinn wurde nach Abrauchen mit konz. H_2SO_4 unter Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder nach Parr-Aufschluss, Aufnehmen in Wasser (gegebenenfalls Verkochen von H_2O_2), nach Ansäuern mit Salzsäure und Reduktion zu Sn^{2+} mit Fe-Pulver mit KBrO_3 -Lösung gegen KJ/Stärke titriert.

Chlorid wurde nach Lösen in CH_3OH , Ansäuern mit konzentrierter HNO_3 -Lösung und Verdünnung mit Wasser auf das doppelte Volumen potentiometrisch bestimmt.

Molekulargewichtsbestimmung

Die kryoskopischen und osmometrischen Bestimmungen der Molekulargewichte erfolgten mit Geräten der Firma Dr. Knauer, Berlin.

DANK

Dem Institutsdirektor, Herrn Professor Dr. M. SCHMEISSER danken wir für die grosszügige Unterstützung und Förderung dieser Arbeit sehr herzlich.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von Diorganozinnverbindungen R_2SnX_2 mit 8-Hydroxychinolin HOx fallen gelbe Diorganozinndioxinate R_2SnOx_2 aus, wenn die entstehende Säure HX mit NH_3 abgefangen wird. Unterbleibt der NH_3 -Zusatz, so bilden sich gemischte, ebenfalls gelbe Oxinate R_2SnXOx . Verschiedene dieser Verbindungen wurden auch auf anderen Wegen gewonnen. Sie liegen in Lösung in Abhängigkeit vom Anion X teils in monomerer Form mit Zinn der Koordinationszahl 5, teils als Koordinationspolymere mit Zinn der Koordinationszahl 6 vor.

SUMMARY

The reaction of diorganotin compounds R_2SnX_2 with 8-hydroxyquinoline yields yellow diorganotin dioxinates when the acid HX, produced during the reaction, is neutralized by NH_3 . Without addition of NH_3 , yellow-colored oxinates R_2SnXOx are formed. Several of these compounds were prepared also by different other methods.

In solution they exist – depending on the anion – either in monomeric form with tin of coordination number 5, or as coordination polymers with tin of coordination number 6.

LITERATUR

- 1 F. HUBER, M. ENDERS UND R. KAISER, *Z. Naturforschung*, 216 (1966) 83.
- 2 D. BLAKE, G. E. COATES UND J. M. TATE, *J. Chem. Soc.*, (1961) 756;
W. H. NELSON UND D. F. MARTIN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 89.
- 3 L. RONCUCCI, G. FARAGLIA UND R. BARBIERI, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 427.
- 4 T. TANAKA, M. KOMURA, I. KAWASAKI UND R. OKAWARA, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 484.
- 5 A. H. WESTLAKE UND D. F. MARTIN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 1579.
- 6 F. HUBER UND M. ENDERS, *Z. Naturforschung*, 20b (1965) 601.
- 7 F. HUBER UND R. KAISER, *Z. Naturforschung*, 20b (1965) 1011.
- 8 F. HUBER, H.-J. HAUPT UND R. KAISER, unveröffentlicht.
- 9 C. C. ADDISON, W. B. SIMPSON UND A. WALKER, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2360.
- 10 K. YASUDA UND R. OKAWARA, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 76.

J. Organometal. Chem., 6 (1966) 126–132