

Investigación

Síntesis y caracterización estructural de estanocanos sustituidos con ditiocarbamatos $X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n\text{Bu}(\text{dtc})$ ($X = \text{O}, \text{S}$)

Raymundo Cea-Olivares,^{a*} Verónica García-Montalvo,^a Rubén-Alfredo Toscano,^a Adriana Gómez-Ortiz,^a Rosana Ferrari- Zijlstra,^a Patricia García y García,^b Ave-María Cotero-Villegas,^b Marcela López-Cardoso^b

^a Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, México D.F., E-mail: cea@servidor.unam.mx

^b Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Avenida Universidad 1001, Chamilpa. Cuernavaca, 62210, Morelos, México.

Recibido el 25 de mayo del 2000; aceptado el 23 de junio del 2000

A la memoria del Dr. Jacobo Gómez Lara

Resumen. Se informa la síntesis y caracterización estructural de catorce nuevos estanocanoil-ditiocarbamatos del tipo $X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n\text{Bu}(\text{dtc})$ ($X = \text{O}, \text{S}$), (dtc = dimetil-, dietil-, diisopropil-ditiocarbamatos y 3-pirrolin-, pirrolidin-, piperidin- y morfolin-carbodioatos), los cuales fueron preparados de los correspondientes cloro oxa-estanocano $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n(\text{Bu})\text{Cl}$ **1**, tia-estanocano $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n(\text{Bu})\text{Cl}$ **2** y las sales de sodio de los ditiocarbamatos correspondiente en cloroformo a temperatura de reflujo **3-16** fueron caracterizados por análisis elemental, IR, EM IE, y multinuclear RMN, (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn). La estructura molecular de **7** fue determinada por análisis de difracción de rayos X. El anillo de ocho miembros presenta una conformación bote-silla con una interacción transanular $\text{Sn} \cdots \text{O}$ (2.763 Å). La coordinación del ligante es de tipo anisobidentada y la geometría en torno al átomo estaño puede ser descrita como octaédrica.

Palabras clave: Estanocanos, ditiocarbamatos, conformación anillo de 8 miembros.

Abstract. We report the synthesis and structural characterization of fourteen new stannocane dithiocarbamates with general formula $X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n\text{Bu}(\text{dtc})$ ($X = \text{O}, \text{S}$), (dtc = dimethyl-, diethyl-, diisopropyl-dithiocarbamates and 3-pyrroline-, pyrrolidine-, piperidine- and morpholine-carbodithioates), which were prepared from the corresponding chloro oxastannocane $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n(\text{Bu})\text{Cl}$ **1**, and the thia-stannocane $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n(\text{Bu})\text{Cl}$ **2** and the sodium salts of the dithiocarbamates. Compounds **3-16** were characterized by elemental analysis, IR, MS, and multinuclear RMN, (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn). Molecular structures of compound **7** was determined by single crystal X-ray diffraction, with the 8-membered ring showing a boat-chair conformation and a transannular interaction. The ligand coordination is anisobidentate and the geometry around the tin atom can be described as octahedral.

Key Words: Stannocanes, dithiocarbamates, 8-membered ring conformation.

Introducción

Recientemente informamos la síntesis de 5-cloro-5-n-butyl-1-oxa-4,6-ditia-5-estanocano $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n(\text{Bu})\text{Cl}$ **1** y el 2-cloro-2-n-butyl-1,3,6 tritia-2-estanocano $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n(\text{Bu})\text{Cl}$ **2** [1]. Los cuales forman parte de los metalocanos del tipo $X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{MRR}'$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{As}, \text{Sb}$ or Bi) ($X = \text{S}, \text{O}, \text{NMe}$) ($\text{RR}' =$ par de electrones libre, halógeno, alquilo o arilo) [2-7] Fig. 1, estos sistemas se caracterizan por mostrar una fuerte interacción transanular 1,5 entre el átomo donador X y el átomo aceptor M. La conformación adoptada por los anillos de ocho miembros ha sido investigada en solución por RMN ^1H [8] y en estado sólido por difracción de rayos X [2-7]. Tales estudios han revelado que los metalo-

canos exhiben en solución un equilibrio dinámico entre las diferentes posibilidades conformacionales (silla-silla, bote-silla y su enantiómero y bote-bote) mientras que en estado sólido los oxa-metalocanos de Ge [2], Sn [3], Sb [5] del tipo $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{MRR}'$ exhiben una conformación silla-silla mientras que los correspondientes tia-metalocanos la conformación bote-silla, sin embargo, conformaciones intermedias han sido observadas como es el caso de la diplanar para $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnPhCl}$ [3i] y la monoplanar para $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnPh}_2$ [3h]. En el caso de los oxa- y tia-arsocanos [4] y estanocanos **1** y **2** presentan en ambos casos la conformación bote-silla [1].

Por otro lado, hemos investigado la influencia de ligantes ditiolatos como ditiofosfinatos (S_2PR_2) [9-11], ditiofosfatos

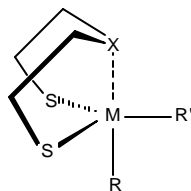


Figura 1.

[S₂P(OR)₂], [12] y ditiocarbamatos (S₂CNR₂) [13], en relación con la fuerza de enlace de la interacción transanular y la preferencia conformacional del anillo de ocho miembros en arsocanos y estibocanos, en donde evidentemente el empleo de un ligante potencialmente bidentado promueve la hipervalencia del átomo metálico y en consecuencia en la mayoría de los casos un debilitamiento de la interacción transanular. La tendencia observada en la conformación del anillo de ocho miembros permite proponer que existe una relación estrecha entre la fuerza de la interacción transanular y la conformación del anillo de ocho miembros. Si la interacción secundaria es lo suficientemente fuerte la conformación adoptada es bote-bote [14], pero si la interacción decrece, la conformación favorecida es de la bote-silla a la silla-silla. Sin embargo, hemos encontrado algunas excepciones que indican que además de la fuerza de la interacción transanular existen otros factores que intervienen en la conformación de este tipo de sistemas [15].

En este trabajo se describen los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización estructural de catorce nuevos estanocanoil-ditiocarbamatos preparados con el fin de evaluar la hipervalencia del átomo de estaño en presencia de los ditiocarbamatos, así como analizar la preferencia conformacional del anillo de ocho miembros.

Resultados y discusión

La reacción entre 5-cloro-5-*n*-butil-1-oxa-4,6-ditia-5-estanocano **1** y 2-cloro-2-*n*-butil-1,3,6 tritia-2-estanocano **2**; y las correspondientes sales de sodio de dimetil, dietil, pirrolidil, pirrolil y morfolil ditiocarbamatos en CHCl₃ a reflujo proporcionó los compuestos **3-16**. Los rendimientos, puntos de fusión y resultados del análisis experimental se dan en la tabla 1. Los compuestos **3-12** fueron caracterizados por IR, EM-IE 70eV, RMN (¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn). La estructura molecular 5-*n*-butil-5-pirrolidinincarboditioil-1-oxa-4-6 ditia-estanocano **7** fue determinada por difracción de rayos X.

Las bandas más relevantes de los espectros de infrarrojo para los compuesto **3-16** fueron asignadas por comparación con los materiales de partida y datos en la literatura [16-17] y se muestran en la Tabla 1. Todos los compuestos exhiben una banda de absorción fuerte en el intervalo 1510-1460 cm⁻¹ asignada a la banda tioureida, la cual es observada en ditiocarbamatos quelatados [17] debida a la vibración C-N. Las dos bandas de absorción fuertes a medias en la regiones 1020-950 cm⁻¹ son típicas de la vibración stretching carbono-azufre. En

estudios previos fue sugerido que el número de absorciones para ν(CS₂) es indicativo del patrón de coordinación de los ditiocarbamatos si muestra solo una banda la coordinación se propone de tipo isobidentada (biconectiva), mientras que la presencia de dos bandas indican un comportamiento monodentado (monoconectivo) por lo que para los compuestos **3-16** se propone un comportamiento monodentado. Además, todos los compuestos muestran bandas características de la vibración simétrica y asimétrica para el grupo C-X-C de los estanocanos desplazamientos a frecuencias superiores fueron observados en relación con los cloro-estanocanos y las bandas en la región 350-310 cm⁻¹ son indicativas de enlace Sn-S.

Los espectros de masas presentan un patrón de fragmentación similar para todos los compuestos Fig. 2. En ninguno de los catorce compuestos se observó el ion molecular, sin embargo, en todos los casos se observa el fragmento resultado de la pérdida del grupo butilo, [M⁺ -Bu]. Asimismo, se observan los fragmentos C₂H₄XSSn⁺ resultado de la eliminación del tiirano, proceso característico en sistemas metalocánicos. Es interesante hacer notar que en los derivados oxa-estanocanos **3-9** el pico base corresponde al fragmento del ligante R₂NCS⁺, mientras que en los tia-metalocanos **10-16** corresponde al fragmento R₂NCS₂Sn⁺. No se observó ningún fragmento superior al ion molecular lo que es consistente con una naturaleza monomérica para los compuestos investigados en fase gaseosa.

Los espectros de RMN ¹H de los compuestos **3-16** muestran señales características tanto para el anillo estanocano como para el ditiocarbamato, las principales señales se muestran en la tabla 2. En todos los compuestos se exhibe a campo bajo las señales de un sistema de protones de tipo ABCD el cual corresponde al fragmento -SCH₂CH₂X- del anillo de ocho miembros, la equivalencia de los dos fragmentos soporta la existencia de un equilibrio dinámico entre las posibles conformaciones lo cual es confirmado por la presencia de solo dos señales en los espectros de ¹³C NMR para este sistema (tabla 2). Ligeros desplazamientos químicos son observados tanto en ¹H como en ¹³C comparados con los cloro-estanocanos O(CH₂CH₂S)₂Sn(nBu)Cl **1** y **2** [1]. Los desplazamientos

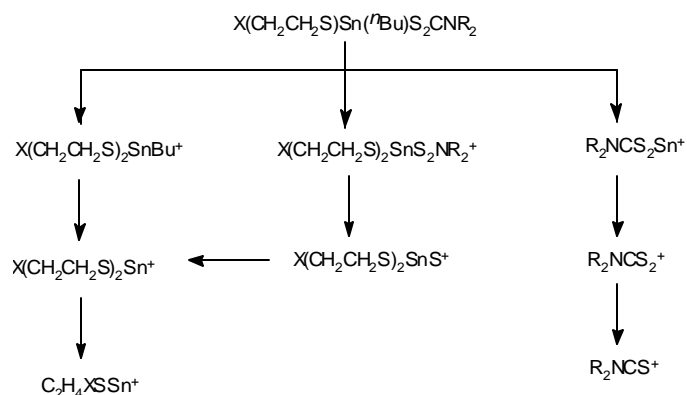


Figura 2.

Tabla 1. Datos analíticos, propiedades físicas y principales bandas de absorción en el IR para los estanocano-il-ditiocarbamatos

Compuesto	Fórmula/PM C	AE ^a % H	Rend. (%)	p.f. (°C)	IR (cm ⁻¹)			
					v(CN)	v(CS2)	v(CXC)	v(SnS)
3 O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(ⁿ Bu) ₂ CNMe ₂	C ₁₁ H ₂₃ OS ₄ NSn 432	30.68 (30.57)	5.16 (5.36)	62.0	109-110	1500f	1020f 970f	1080f 350m
4 O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(ⁿ Bu) ₂ CNEt ₂	C ₁₃ H ₂₇ OS ₄ NSn 460			68.0	85-87	1490f	1020m 980m	1080m 340d
5 O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(ⁿ Bu) ₂ CN ⁱ Pr ₂	C ₁₅ H ₃₁ OS ₄ NSn 488					1485f 941m	994f	1080m 340
6 O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(ⁿ Bu) ₂ CNC ₄ H ₉ ^b	C ₁₃ H ₂₃ OS ₄ NSn 456	34.97 (34.22)	5.29 (5.08)	59.8	94-96	1470f	1000m 980m	1090m 340
7 O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(ⁿ Bu) ₂ CNC ₄ H ₉ ^c	C ₁₃ H ₂₅ OS ₄ NSn 458			63.0	127-129			
8 O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(ⁿ Bu) ₂ CNC ₅ H ₁₀ ^d	C ₁₄ H ₂₇ OS ₄ NSn 472				75-76		1020f 977m	
9 O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(ⁿ Bu) ₂ CN(C ₄ H ₉)O ^e	C ₁₃ H ₂₅ O ₂ S ₄ NSn 474			65.0	113-115	1480f	1020f 990m	1075m 340
10 S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(ⁿ Bu) ₂ CNMe ₂	C ₁₁ H ₂₃ S ₅ NSn 448			77.9	109-111	1510f	970m 890m	670m 310 340
11 S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(ⁿ Bu) ₂ CNEt ₂	C ₁₃ H ₂₇ S ₅ NSn 476	32.74 (32.78)	5.55 (5.71)	78.9	100-103	1490f	990f 910m	680m 310 340
12 S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(ⁿ Bu) ₂ CN ⁱ Pr ₂	C ₁₅ H ₃₁ S ₅ NSn 504				81	1490f	990m 910m	680 310 340
13 S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(ⁿ Bu) ₂ CNC ₄ H ₉ ^b	C ₁₃ H ₂₃ S ₅ NSn 472	32.54 (33.06)	4.65 (4.91)	70.8	75-79	1460f	1000m 930m	680 310 340
14 S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(ⁿ Bu) ₂ CNC ₄ H ₉ ^c	C ₁₃ H ₂₅ S ₅ NSn 474	32.19 (32.92)	5.10 (5.31)	75.0	86-90	1460f	1000m 940f	680 310 350
15 S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(ⁿ Bu) ₂ CNC ₅ H ₁₀ ^d	C ₁₄ H ₂₇ S ₅ NSn 488				93-96	1470f	1008f 978m	680 310 350
16 S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(ⁿ Bu) ₂ CN(C ₄ H ₉)O ^e	C ₁₃ H ₂₅ OS ₅ NSn 490	31.34 (31.84)	5.31 (5.14)	73.3	112-115	1465f	1020m 990m	700 310 340

^a Análisis elemental calculado en parentesis. ^b 3-pirrolinil. ^c pirrolidinil. ^d piperidil. ^e morfolil-derivado.

químicos de las señales de los átomos de carbono e hidrógeno de la parte CH_nN (*n* = 2 o 3) del ligante son observados en las regiones esperadas en los intervalos de 45-60 ppm y 3.5-4.2 ppm, respectivamente. Los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹¹⁹Sn (Tabla 2) muestran una única señal en la región -150 a -196 ppm, tales desplazamientos químicos están en el rango propuesto por Otera [18] entre -90 y -330 ppm para una penta-coordinación del átomo de estaño. El mismo comportamiento es observado para O(CH₂CH₂S)₂Sn(CH₂CH₂CO₂CH₃)₂Sn(CH₂CH₂CO₂CH₃)₂CNMe₂ (-178.8 ppm) [19].

La estructura molecular de **7** se muestra en la Fig. 3 con la numeración correspondiente de los átomos, mientras que las distancias y los ángulos de enlace se presentan en la Tabla 3.

La distancia transanular Sn---O(1) (2.763 Å) sufre un debilitamiento por la presencia del ditiocarbamato con respecto al cloro-estanocano O(CH₂CH₂S)₂Sn(ⁿBu)Cl **1** (2.409 Å), pero es de igual magnitud que el difenil estanocano O(CH₂CH₂S)₂SnPh₂ (2.774 Å) [3h], sin embargo, en el derivado O(CH₂CH₂S)₂Sn(CH₂CH₂CO₂CH₃)₂Sn(CH₂CH₂CO₂CH₃)₂CNMe₂ (2.615 Å) [19] el ditiocarbamato muestra una influencia menor sobre la interacción transanular. Por otro lado, la distancia Sn---S(4) (2.992 Å) es considerablemente inferior a la suma de los radios de van der Waals (3.90 Å), pero superior al valor normal del enlace covalente S-Sn (2.44 Å) por lo que una interacción secundaria exocíclica puede ser considerada, dando lugar a una coordi-

nación de tipo anisobidentada del ligante. La comparación con estanoditiocarbamatos confirma la propuesta tabla 4, en el cual las distancias de enlace carbono-azufre C(9)-S(3) 1.744 Å y C(9)-S(4) 1.703 Å son intermedias entre los valores de C-S enlace sencillo y doble, respectivamente, esto es debido al

Tabla 2. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) del compuesto **7**.

Longitudes		ángulos	
Sn-S(1)	2.410(3)	S(1)-Sn-S(2)	111.3(1)
Sn-S(2)	2.455(3)	S(1)-Sn-S(3)	108.6(1)
Sn-S(3)	2.498(3)	S(2)-Sn-S(3)	84.8(1)
Sn---S(5)	2.992(3)	S(1)-Sn-C(5)	126.4(3)
Sn---O(1)	2.763(10)	S(2)-Sn-C(5)	107.7(3)
Sn-C(5)	2.156(10)	S(3)-Sn-C(5)	110.3(3)
O(1)-C(2)	1.436(14)	C(2)-O(1)-C(3)	112.9(7)
O(1)-C(3)	1.421(11)	C(9)-N(1)-C(10)	123.1(7)
N(1)-C(9)	1.311(13)	C(9)-N(1)-C(13)	125.4(9)
N(1)-C(10)	1.483(12)	C(10)-N(1)-C(13)	111.5(9)
N(1)-C(13)	1.474(14)	Sn-S(1)-C(1)	105.0(4)
S(1)-C(1)	1.816(12)	Sn-S(3)-C(9)	95.4(3)
S(2)-C(4)	1.810(11)	N(1)-C(9)-S(4)	123.0(6)
S(3)-C(9)	1.744(9)	N(1)-C(9)-S(3)	117.7(6)
S(4)-C(9)	1.703(9)	S(3)-C(9)-S(4)	119.2(6)
		O(1)---Sn-S(4)	156.9

Tabla 3. Datos RMN ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn .

Comp.	^1H					^{13}C			^{119}Sn	
	CH_2X		CH_2S		dtc	CH_2X	CH_2S	NCS_2	dtc	Sn
3	3.95 ddd (2.7, 7.3, 10.5)	3.55 ddd (2.7, 6.8, 9.7)	3.06 ddd (2.8, 7.3, 14.1)	2.76 ddd (2.8, 6.9, 14.1)	3.5 s	73.22	27.59		45.62	-175.46
4	3.95 m	3.55 m	3.05 m	2.88 m	3.8 c 1.3 t	74.0	28.0	197.0	51.0 12.2	-180.49
5									-193.98	
6	3.94 ddd (2.8, 7.2, 10.5)	3.55 ddd (2.8, 6.9, 10.6)	3.06 ddd (2.8, 9.6, 14.8)	2.78 ddd (2.8, 6.9, 14.0)	4.16 5.85	73.0	27.2	194.0	60.5, 51.6 126, 124	-150
7	3.94 ddd (2.8, 7.2, 10.1)	3.55 ddd (2.8, 6.9, 9.7)	3.00 ddd (2.7, 7.2, 14.1)	2.75 ddd (2.7, 6.9, 14.1)	3.7 t 2.02 c	73.0	27.0	194.0 28.0	55.0	-158.98
8						73.24	27.68	193.6	53.67 25.9, 23.2	-181.97
9	3.95 ddd (2.8, 6.9, 9.5)	3.55 dd (2.8, 6.9, 9.8)	3.08 ddd (2.7, 7.2, 14.0)	2.78 ddd (2.3, 6.5, 13.7)	4.5 t 3.75 t	73.19	27.62	195.2	51.92 66.04	
10	3.24 ddd (2.7, 8.1, 10.8)	3.06 ddd (2.7, 8.1, 10.8)	2.86 ddd (2.7, 7.8, 10.5)	2.65 ddd (2.7, 7.8, 10.5)	3.41 s	40.4	28.0	190.0	45.6	-192.1
11	3.16 ddd (2.4, 8.1, 10.6)	2.98 ddd (2.4, 8.1, 10.6)	2.80 ddd (2.3, 7.7, 10.0)	2.60 ddd (2.3, 7.7, 10.0)	3.74 c 1.24 t	40.4	27.69	197.48	49.95 11.9	-195
12										
13	3.18 ddd (2.0, 10.4, 13.4)	3.02 ddd (1.8, 8.0, 13.4)	2.80 ddd (2.4, 8.0, 13.4)	2.62 ddd (2.0, 10.0, 13.0)	4.40 s 5.8 m	40.4	27.6	195.4	60.5 125.7	-166.69
14	3.20 ddd (2.4, 8.2, 13.6)	3.04 ddd (2.4, 6.8, 13.6)	2.80 ddd (2.4, 7.8, 13.6)	2.6 ddd (2.2, 9.8, 13.2)	3.65 t 1.98 m	40.4	27.6	194.0 26.4	54.5	-174.62
15						40.46	27.76	194.5	53.44 25.7, 23.2	-195.64
16	3.16 ddd (1.8, 10.2, 13.4)	3.00 ddd (1.8, 8.4, 13.4)	2.80 ddd (1.6, 7.2, 13.6)	2.65 m	4.0 t 3.7 t	40.4	28.2	199.4	51.6 65.9	

carácter de enlace doble mostrado para N(1)-C(9) exocíclico (1.311 Å). Distancias similares han sido observadas en ditiocarbamatos derivados (Tabla 4). La hibridación sp^2 del átomo de nitrógeno es soportada por la suma de sus ángulos ($\Sigma(\text{C-N-C}) = 360^\circ$) y la planaridad del fragmento C(10)C(13)N=C(9)S(3)S(4). La coordinación geométrica en torno al átomo de estaño puede ser descrita como octaédrica altamente distorsionada si las interacciones secundarias exocíclica y endocíclica (interacción transanular 1,5) son consideradas con S(3) y O(1) en posición axial (156.9°) y S(1), S(2), S(4) y C(5). Los ángulos de torsión indican al igual que en el cloro estanocano $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n\text{BuCl}$ 1, la conformación bote-silla para el anillo de ocho miembros, en donde el fragmento Sn-S(1)-C(1)-C(2)-O(1) corresponde a la parte bote y Sn-S(2)-C(4)-C(3)-O(1) a la parte silla del anillo. El ángulo endocíclico S(1)-Sn-S(2) de 111.3° superior a los ángulos ecuatoriales exocíclicos confirman la conformación bote-silla del anillo de estanocano lo cual fue observado por Dräger [3b].

Parte experimental

Todos los reactivos fueron grado comercial y utilizados como tal. El 5-cloro-5-*n*-butil-1-oxa-4,6-ditia-5-estanocano $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n\text{BuCl}$ 1 y el 2-cloro-2-*n*-butil-1,3,6 tritia-2-

estanocano $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n\text{BuCl}$ 2, fueron obtenidos por el método informado en la literatura [1]. Los espectros de infrarrojo corridos en la región 4000-200 cm^{-1} como pastillas KBr usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 282-B. Los espectros de masas fueron obtenidos en un equipo Hewlett-Packard MS/GS 598 por impacto electrónico a 70 eV. Los

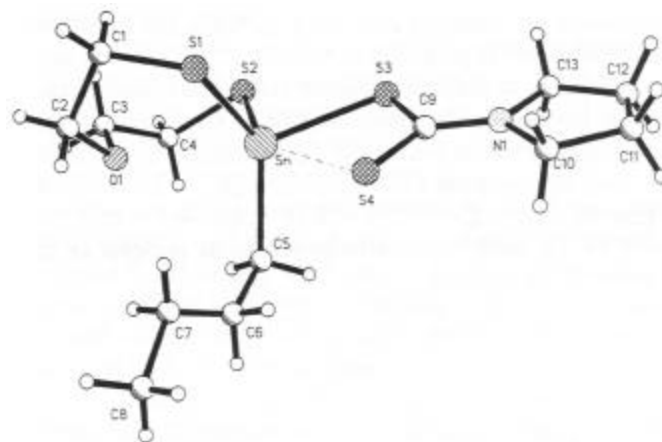


Fig. 3. Vista lateral del compuesto 7, mostrando la conformación bote-silla del anillo de 8 miembros y la coordinación anisobidentada del ligante.

Tabla 4. Derivados Estanoditiocarbamatos.

Compuesto	Sn-S	Sn-S	S-Sn-S	S-C	S-C	C-N	S-C-S
Me ₂ Sn(S ₂ CNMe ₂) ₂ [20]	2.515	3.016	63.5	1.68	1.75	1.31	120
	2.497	2.954	65.1	1.73	1.73	1.32	118
Me ₂ Sn(Cl)S ₂ CNMe ₂ [21]	2.48	2.79	68.2	1.68	1.74	1.32	120
(CH ₃ CO ₂ CH ₂ CH ₂) ₂ SnS ₂ CNMe ₂ [22]	2.510	2.691	68.8	1.714	1.753	1.298	120
Me ₂ Sn(S ₂ CNC ₄ H ₈) ₂ [23]	2.518	2.938	65.43	1.685	1.743	1.317	120
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(R)S ₂ CNMe ₂ ^a [19]	2.492	3.094	63.1	1.692	1.750	1.327	120
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(R)S ₂ CNC ₄ H ₈ ^b	2.410	2.992	64.9	1.703	1.744	1.311	119

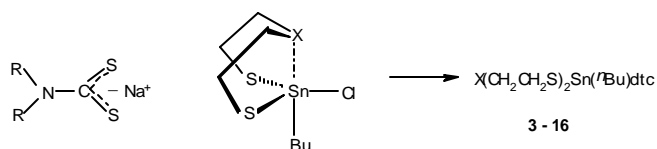
^aR = -CH₂CH₂CO₂CH₃, ^bR = ⁿBu

espectros de resonancia magnética nuclear (¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn) fueron obtenidos en un espectrómetro Varian VXR-300 operando a 299.949, 75.3 y 111.86 MHz, respectivamente, usando CDCl₃ como disolvente, los desplazamientos químicos son referidos al Me₄Si (¹H, ¹³C) y Me₄Sn (¹¹⁹Sn) para el núcleo indicado. Los análisis elementales (C, H) fueron realizados por Galbraith Laboratories Inc. (Knoxville, TN).

Procedimiento general

Cantidades estequiométricas del metalocanos **1** o **2** y las sales de sodio del ditiocarbamato en cloroformo fueron calentadas a temperatura de reflujo durante 5 horas. La mezcla de reacción se filtra para eliminar el NaCl formado y el filtrado se evapora, el residuo se recrystaliza con una mezcla de diclorometano/hexano para obtener sólidos cristalinos. Todos los productos son estables a la exposición del aire (Tabla 1).

El cristal único de **7** para el análisis de difracción de rayos X fue obtenido por el método de difusión usando una mezcla de disolventes diclorometano/*n*-hexano. Datos cristalográficos: C₁₃H₂₅OS₄NSn; M = 465.7; monoclinico; a = 8.042(4), b = 13.981(6), c = 8.534(2) Å; β = 101.48(2)°; V = 940.3(7) Å³; Z = 2; D_c = 1.593 mg/cm³; F(000) = 464; grupo espacial P2₁; radiación de MoKα; λ = 0.71073 Å; tamaño del cristal 0.3 X 0.4 X 0.24 mm. Los datos fueron colectados a temperatura ambiente en un difractómetro Siemens R3m-P4. La estructura fue resuelta por métodos directos y refinada por mínimos cuadrados usando el programa SHELXTL [21]. Todos los átomos diferentes al hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente y los átomos de hidrógeno fueron localizados y sus coordenadas refinadas con una U fija isotrópica. Los valores de R final corresponden a $R = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o| = 3.11\%$ y $wR = [\sum w(|F_o - F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 3.58\%$, con $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008 F^2$. La densidad electrónica residual se presenta en el intervalo 0.63 a -0.40 eÅ⁻³.



Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero de CONACyT.

Referencias

- García y García, P.; Coterio-Villegas, A.M.; López-Cardoso, M.; García-Montalvo, V.; Toscano, R.A.; Gómez-Ortiz, A.; Ferrari-Zijlstra, R.; Cea-Olivares, R. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 587, 215-220.
- a) Dräger, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 53-66. b) Dräger, M.; Engler, R., *Chem. Ber.* **1975**, 108, 17-25.
- a) Dräger, M.; Kolb, U.; Beuter, M. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4522-4530. b) Dräger, M.; Kolb, U.; Beuter, M.; Gerner, M. *Organometallics* **1994**, 13, 4413-4425. c) Dräger, M.; Kolb, U. *Spectrochimica Acta, Part A* **1997**, 53, 517-529. d) Dräger, M.; Rob, L.; *Chem. Ber.* **1975**, 108, 1712-1722. e) Dräger, M.; Engler, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 413, 229-238. f) Dräger, M. *Z. Naturforsch* **1981**, 36B, 437-440. g) Dräger, M.; Guttman, H.J., *J. Organomet. Chem.* **1981**, 212, 171. h) Dräger, M., *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2051-2055. i) Dräger, M., *Z. Naturforsch* **1985**, 40B, 1511-1514.
- a) Dräger, M. *Chem. Ber.* **1974**, 107, 2601-2611. b) Dräger, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 411, 79-89.
- a) Dräger, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 405, 183-192. b) Dräger, M.; Hoffmann, H.M. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 320, 273-281. c) Dräger, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 424, 183-189. d) Dräger, M.; Hafner, W.; Hoffmann, H.M., *Z. Krist.* **1982**, 159, 33-34.
- Dräger, M.; Schmidt, B.M. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 290, 133-145.
- Braü, E.; Zickgraf, A.; Dräger, M.; Mocellin, E.; Maeda, M.; Takahashi, M.; Takeda, M.; Mealli, C. *Polyhedron* **1998**, 17, 2655-2668.
- Dräger, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 482, 7-18.
- Muñoz-Hernández, M.A.; Cea-Olivares, R.; Espinosa-Pérez, G.; Hernández-Ortega, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4135-4139.
- Muñoz-Hernández, M.A.; Cea-Olivares, R.; Hernández-Ortega, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1392-1398.
- Muñoz-Hernández, M.A.; Cea-Olivares, R.; Espinosa-Pérez, G.; Hernández-Ortega, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 642-648.
- Cea-Olivares, R.; Muñoz-Hernández, M.A.; Hernández-Ortega, S.; Silvestru, C. *Inorg. Chim. Acta.* **1995**, 236, 31-36.
- Cea-Olivares, R.; Estrada, M.R.; Espinosa-Pérez, G.; Haiduc, I.; García y García, P.; López-Cardoso, M.; López-Vaca, M.; Coterio-Villegas, A.M. *Main Group Chemistry* **1995**, 1, 159-164.
- Burford, N.; Parks, T.M.; Bakshi, P.K.; Cameron, T.S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1267-1268.

15. Cea-Olivares, R.; García-Montalvo, V., Muñoz-Hernández, M.A.; Jiménez-Sandoval, O.; García y García, P.; López-Cardoso, M. *Main Group Chemistry News* **1996**, *4*, 20-27.
16. Tanaka, T. *Organomet. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 1-51.
17. Bonati, F.; Ugo, R. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 257-268.
18. Otera, J. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, 57-61.
19. Jung, O.K.; Jeong, J.H.; Sohn, Y.S. *Organometallics* **1991**, *10*, 761-765.
20. Kimura, T.; Yasuoka, N.; Kasai, N.; Kakudo, M. *Bull. Chem. Soc. Jp.* **1972**, *45*, 1649-1654.
21. Furue, K.; Kimura, T.; Yasuoka, N.; Kasai, N.; Kakudo, M. *Bull. Chem. Soc. Jp.* **1970**, *43*, 1661-1667.
22. Jung, O.K.; Jeong, J.H.; Sohn, Y.S., *Organometallics* **1991**, *10*, 2217-2221.
23. Lockhart, T.P.; Manders, W.F.; Schlemper, E.O. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7451-7453.
24. G.M. Sheldrick SHELXL-PLUS Crystal structure refinement, (1994) Institut Anorg. Chem. Goetingen. Germany.