

Systematische Untersuchungen über das Verhalten von Organozinn-Verbindungen gegenüber flüssigem Schwefeldioxid, VII¹⁾

Spaltung der Zinn-Sauerstoff-Bindung mit SO₂

Udo Kunze* und Hans P. Völker

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

Eingegangen am 10. Juni 1974

Die Hexaorganodistannoxane **1 a** und **b** reagieren mit SO₂ unter milden Bedingungen zu den Bis(triorganozinn)-sulfiten **2 a**, **b**. Bei höheren Temperaturen erfolgt dagegen eine Disproportionierung zu den Sulfinaten **3 a**, **b** bzw. **5 a**, **b** und Diorganozinn-sulfiten **4 a**, **b**; mögliche Reaktionsmechanismen werden diskutiert. Als Nebenprodukte entstehen die Sulfate **6 a** und **8 a** sowie der Thioester **7 a**. Analog verhalten sich die Triorganozinn-hydroxide **10 a—c**. **4 a—c** erhält man auch durch Addition von SO₂ an Diorganozinn-oxide **9 a—c**. Die Triorganozinn-alkoxide und -phenoxide **11** und **13** addieren 1 mol SO₂ unter Bildung der sehr hydrolyseempfindlichen Triorganozinn-organylsulfite, von denen nur **12** isoliert werden konnte. Die Konstitution der neu dargestellten Verbindungen wurde mit Hilfe ihrer IR- und ¹H-NMR-Spektren gesichert.

Systematic Investigations on the Behaviour of Organotin Compounds toward Liquid Sulfur Dioxide, VII¹⁾

Cleavage of Tin-Oxygen Bond with SO₂

The hexaorganodistannoxanes **1 a** and **b** react with SO₂ to yield bis(triorganotin) sulfites **2 a**, **b**. At higher temperatures, a disproportionation takes place yielding the sulfinates **3 a**, **b** resp. **5 a**, **b** and diorganotin sulfites **4 a**, **b**; possible reaction mechanisms are discussed. As by-products result the sulfates **6 a** and **8 a** as well as the thioester **7 a**. Triorganotin hydroxides **10 a—c** react in the same way. **4 a—c** are also obtained by addition of SO₂ to diorganotin oxides **9 a—c**. The triorganotin alkoxides and phenoxides **11** and **13** add 1 mole of SO₂ yielding the very sensitive triorganotin organylsulfites of which only **12** could be isolated. The constitution of the newly prepared compounds has been established by means of their i.r. and ¹H n.m.r. spectra.

Das Verhalten von Tetraorganostannanen gegenüber flüssigem und gelöstem Schwefeldioxid war in den letzten Jahren Gegenstand ausgedehnter qualitativer¹⁻⁴⁾ und quantitativer Versuchsreihen⁵⁾, die zu einer weitgehenden Klärung der möglichen Reaktionsabläufe führten. Über analoge Spaltungsreaktionen von Organozinn-deri-

¹⁾ VI. Mitteil.: U. Kunze und J. D. Koola, J. Organomet. Chem. **80**, 281 (1974).

²⁾ C. W. Fong und W. Kitching, J. Organomet. Chem. **22**, 95 (1970); **22**, 107 (1970).

³⁾ U. Kunze, E. Lindner und J. D. Koola, J. Organomet. Chem. **38**, 51 (1972); **40**, 327 (1972); **55**, 267 (1973); **57**, 319 (1973).

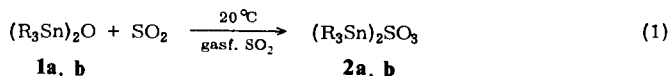
⁴⁾ J. D. Koola und U. Kunze, J. Organomet. Chem. **77**, 325 (1974).

⁵⁾ C. W. Fong und W. Kitching, J. Organomet. Chem. **59**, 213 (1973); C. J. Moore und W. Kitching, ebenda **59**, 225 (1973).

vaten mit Zinn-Sauerstoff-Bindungen ist dagegen noch wenig bekannt. *Davies* und Mitarbeiter⁶⁾ berichteten kurz über die SO₂-Einschiebung in Hexa-*n*-butyl- und Hexaphenyldistannoxan, die zu den entsprechenden Bis(triorganozinn)-sulfiten führt, sowie über Additionsreaktionen der Tri-*n*-butylzinn-alkoxide. Wie die oben zitierten eigenen Untersuchungen gezeigt haben, ist das Reaktionsverhalten von Organozinn-Verbindungen gegenüber SO₂ sehr differenziert und stark von den gewählten Bedingungen abhängig. Die Anwendung der hierbei gewonnenen Erkenntnisse auf Systeme mit einer Sn—O-Bindung erschien daher erfolgversprechend. Im Vordergrund stehen Umsetzungen in flüssigem SO₂, bei denen bevorzugt neue Reaktionsweisen zu erwarten sind. Folgende Verbindungsklassen wurden eingesetzt: Hexaorganodistannoxane, R₃SnOSnR₃, Triorganozinn-hydroxide, R₃SnOH, Diorganozinn-oxide, R₂SnO, Triorganozinn-alkoxide und -phenoxide, R₃SnOR.

I. Umsetzung von Hexaorganodistannoxanen mit SO₂ unter milden Reaktionsbedingungen

Leitet man in eine Lösung der Hexaorganodistannoxane **1a, b** einige Stunden gasförmiges SO₂ ein, so lassen sich in hoher Ausbeute die Bis(triorganozinn)-sulfite **2a, b** isolieren^{6,7)}: {(C₂H₅)₃Sn}₂SO₃ (**2a**) als farbloses, zähflüssiges Öl, das sich nicht zur Kristallisation bringen läßt, und {(C₆H₅)₃Sn}₂SO₃⁶⁾ (**2b**) als farblose, sehr feinkristalline Substanz:

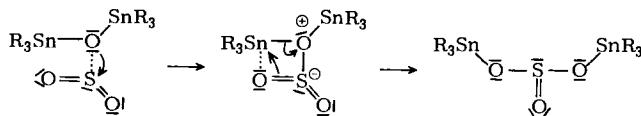


a: R = C₂H₅, Lösungsmittel Petroläther

b: R = C₆H₅, Lösungsmittel Äther

Setzt man die Stannoxane **1a, b** mit flüssigem SO₂ einen Tag bei -25°C um, so erhält man im wesentlichen das gleiche Ergebnis. Bei der Reaktion von **1a** entstehen geringe Mengen Diäthylzinn-sulfit (**4a**) und Bis(triäthylzinn)-sulfat (**6a**) als Nebenprodukte.

In allen Fällen erfolgt ein elektrophiler Angriff des SO₂-Moleküls am Sauerstoff-Atom des Stannoxans mit nachfolgender Spaltung einer Sn—O-Bindung:



Die Reaktion verläuft also im Prinzip genauso wie die SO₂-Insertion in Zinn-Kohlenstoff-Bindungen¹⁾, nur daß hier der Angriff am elektronegativeren Sauerstoff bevorzugt ist.

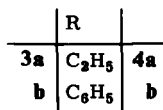
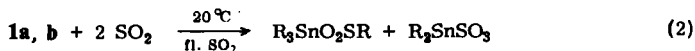
II. Disproportionierungsreaktion der Hexaorganodistannoxane in flüssigem SO₂

Die Umsetzung von **1a, b** mit flüssigem SO₂ bei Raumtemperatur führt zu einem völlig anderen Ergebnis: Man erhält nämlich Monosulfinate **3a, b** und Diorganozinn-

⁶⁾ A. J. Bloodworth, A. G. Davies und S. C. Vasishtha, J. Chem. Soc. C **1967**, 1309; A. G. Davies und J. D. Kennedy, ebenda **1968**, 2630.

⁷⁾ U. Kunze und H. P. Völker, J. Organomet. Chem. **66**, C 43 (1974).

sulfite **4a**, **b** als Reaktionsprodukte, während die Bis(triorganozinn)-sulfite **2a**, **b** nicht mehr nachweisbar sind. An Stelle der zu erwartenden Oxidation zu den Bis(triorganozinn)-sulfaten³⁾ erfolgt eine Disproportionierung⁷⁾:

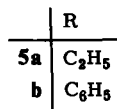
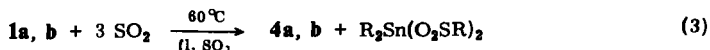


Das Sulfat **6a** läßt sich nur in geringen Mengen nachweisen.

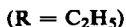
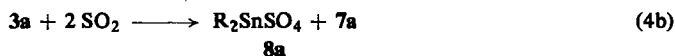
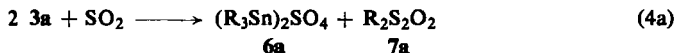
4a entsteht auch bei der SO₂-Einschiebung in Tetraäthylzinn unter Wasserzusatz^{3,8)} (vgl. Abschn. IV), **4b** wurde bisher nicht beschrieben. Beide Verbindungen sind bei Raumtemperatur schwerlöslich und schmelzen bis 300°C nicht. Während sich das ätherlösliche **3a** leicht vom Sulfid **4a** abtrennen läßt, ist die Isolierung von **4b** wegen der Schwerlöslichkeit von **3b** nicht möglich. Kocht man das Rohprodukt kurz in wenig Alkohol auf, so bleibt zwar reines **3b** als Rückstand, **4b** läßt sich aber aus dem Filtrat nicht zurückgewinnen. Ein Versuch mit nach Gl. (11) dargestelltem Diphenylzinn-sulfid (**4b**) bestätigt, daß sich dieses in heißem Äthanol in eine äußerst leicht lösliche Substanz unbekannter Zusammensetzung umwandelt.

Das Triphenylzinn-benzolsulfinat (**3b**) liegt in der sog. β-Modifikation^{9,10)} vor, wie die charakteristischen IR-Absorptionen im SO₂-Valenzschwingungsbereich zeigen. Damit konnte diese Verbindung erstmals auf direktem Wege dargestellt werden.

Führt man die Umsetzungen in flüssigem SO₂ bei 60°C durch, so nimmt die Zahl der Reaktionsprodukte bei **1a** zu. Die Hauptreaktion ist aber in beiden Fällen die gleiche, nämlich eine Disproportionierung zu Diorganozinn-sulfid **4a**, **b** und Disulfinat **5a**, **b**:



Bei der Umsetzung von **1a** entstehen zusätzlich Monosulfinat **3a**, Bis(triäthylzinn)-sulfat (**6a**) und Diäthylzinn-sulfat (**8a**) in wechselnden Mengen. Man erhält somit die gleichen Produkte wie bei der Reaktion von Tetraäthylzinn mit SO₂^{3,9)}. Die Bildung von **6a** und **8a** läßt sich durch Oxidation von **3a** mit SO₂ erklären:



⁸⁾ E. Lindner und U. Kunze, Z. Naturforsch. **26B**, 164 (1971).

⁹⁾ U. Kunze, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1970.

¹⁰⁾ E. Lindner und U. Kunze, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **7**, 573 (1971).

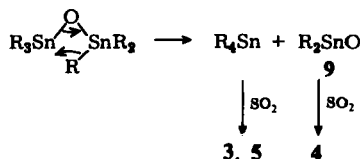
Als Reduktionsprodukt entsteht das *S*-Äthyl-äthanthiosulfonat (**7a**)³⁾. Die Trennung der Äthylzinn-derivate erfolgt auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Äther und Alkohol; die Isolierung von **4b** ist dagegen wie bei 20°C nicht möglich.

Für den *Reaktionsverlauf* bieten sich mehrere Möglichkeiten an:

1. Intermediäre Bildung von Tetraorganostannan und Diorganozinn-oxid **9**¹¹⁾.
2. Primäre Bildung des Bis(triorganozinn)-sulfits **2** mit nachfolgender Disproportionierung.
3. Spaltung des Stannoxans **1** in einem Synchronmechanismus.

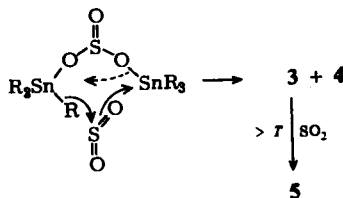
Zu 1. Dieser Reaktionsablauf könnte in zwei Schritten erfolgen:

- a) Disproportionierung von **1** in R_4Sn und **9**
- b) SO_2 -Einschiebung in R_4Sn und Addition von SO_2 an **9**.



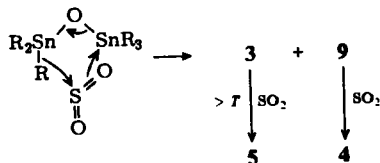
Zumindest für **1b** läßt sich dieser Weg aber eindeutig ausschließen, da ein äquimolares Gemisch aus $(C_6H_5)_4Sn$ und $(C_6H_5)_2SnO$ (**9b**) in flüssigem SO_2 bei Raumtemperatur nur **4b**, aber kein Sulfinat **3b** oder **5b** bildet.

Zu 2. Wahrscheinlicher ist die primäre Bildung von **2** gemäß Gl. (1) mit nachfolgender Aufnahme eines zweiten SO_2 -Moleküls:



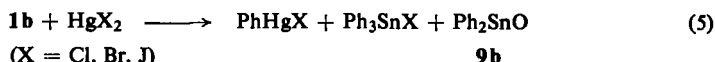
Für diesen Mechanismus sprechen die Tatsachen, daß man bei der Umsetzung von **1a** mit SO_2 bei tiefen Temperaturen neben dem Hauptprodukt **2a** bereits die Bildung von **4a** beobachtet und daß die Reaktion von **2b** mit flüssigem SO_2 das gleiche Produkt wie die direkte Umsetzung von **1b** ergibt.

Zu 3. Da die Sulfite **2** bei höheren Temperaturen instabil sind, ist hier auch eine direkte Disproportionierung der Stannoxane **1** unter Beteiligung eines SO_2 -Moleküls denkbar:



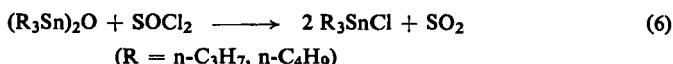
¹¹⁾ W. P. Neumann, Die organische Chemie des Zinns, 1. Aufl., S. 129, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1967.

Der gleiche Mechanismus dürfte der Spaltung von **1b** mit Quecksilber(II)-halogeniden zugrunde liegen¹²⁾:



Die Autoren diskutieren zwar einen Reaktionsverlauf über $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOHgX}$ als Zwischenstufe, konnten aber dieses Produkt nicht nachweisen.

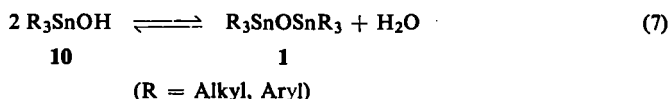
Die Spaltung von Stannoxanen **1** mit Thionylchlorid gemäß



verläuft dagegen mit großer Wahrscheinlichkeit über die Säurechlorid-Stufe, $\text{R}_3\text{SnOSOCI}$ ¹³⁾.

III. Umsetzung von Triorganozinn-hydroxiden mit SO₂

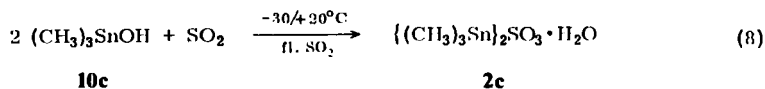
Triorganozinn-hydroxide **10** stehen mit den entsprechenden Stannoxanen **1** im Gleichgewicht^{11,14)}, lassen sich aber nur für R = CH₃ und Aryl in reiner, stabiler Form isolieren:



Bei den höheren Alkylderivaten liegt das Gleichgewicht schon bei Raumtemperatur fast vollständig auf der rechten Seite.

Infolge dieser engen Beziehung zwischen **1** und **10** ist es nicht verwunderlich, daß man bei den Umsetzungen mit SO₂ genau den gleichen Reaktionsverlauf beobachtet. Daher soll im folgenden nur auf die Reaktionen des Trimethylzinn-hydroxids (**10c**) näher eingegangen werden, da das entsprechende Hexamethyldistannoxan (**1c**) wegen seiner schlechten Zugänglichkeit nicht untersucht wurde.

Läßt man **10c** bei -30°C bis +20°C einen Tag mit flüssigem SO₂ reagieren, so entsteht ein farbloser Feststoff, der beim Umfällen aus Äthanol/Petroläther wasserhaltiges Bis(trimethylzinn)-sulfid (**2c**) ergibt. **2c** ist nicht wasserfrei erhältlich, da schon bei Raumtemperatur im Vakuum teilweise Zersetzung unter Abscheidung von **10** erfolgt.



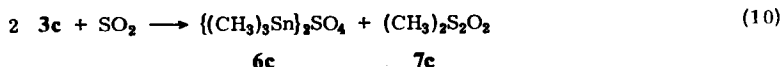
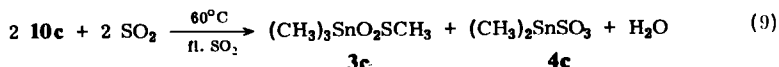
Um genauere Aussagen über die Natur des Hydrats machen zu können, sollen thermoanalytische Messungen durchgeführt werden.

Erst bei 60°C erfolgt eine Disproportionierungsreaktion analog Gl. (2), die von der Bildung des Sulfats **6c** (ca. 10proz. Ausbeute) begleitet wird⁷⁾:

¹²⁾ D. Datta, B. Majee und A. K. Ghosh, J. Organomet. Chem. **29**, 251 (1971).

¹³⁾ R. C. Paul, K. K. Soni und S. P. Narula, J. Organomet. Chem. **40**, 355 (1972).

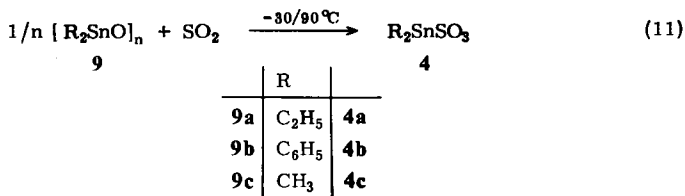
¹⁴⁾ J. M. Brown, A. C. Chapman, R. Harper und D. J. Mowthorpe, A. G. Davies und P. J. Smith, J. C. S. Dalton **1972**, 338.



Das schwerlösliche **4c** läßt sich durch Digerieren des Rohprodukts mit Äthanol leicht abtrennen und fällt im Unterschied zu **2c** wasserfrei an. **3c** und **6c** werden mit siedendem Benzol getrennt, **3c** ist mit dem entsprechenden Insertion-Produkt von Tetramethylzinn³⁾ identisch. Die Reaktion verläuft eindeutig über **2c** als Zwischenstufe, da die Umsetzung von **2c** mit SO₂ die gleichen Reaktionsprodukte liefert.

IV. Umsetzung von Diorganozinn-oxiden mit SO₂

Die Entstehung von Diorganozinn-sulfiten **4** bei der Einwirkung von SO₂ auf Tetraorganostannane und Stannoxane **1** wirft die Frage auf, ob diese Verbindungsklasse auch durch Addition von SO₂ an Diorganozinn-oxide **9** zugänglich ist. Tatsächlich gelingt diese Reaktion sehr leicht⁷⁾: Unabhängig von den Reaktionsbedingungen (gasf. oder flüssiges SO₂, mit und ohne Wasserzusatz, $-30^\circ\text{C} \leq T \leq +90^\circ\text{C}$) entstehen die Sulfiten **4a–c** in quantitativer Ausbeute; Nebenreaktionen wurden nicht beobachtet:



Da die Oxide **9a–c** polymer vorliegen¹¹⁾, handelt es sich um eine echte Spaltung von Sn–O-Bindungen.

4a–c stellen farblose, kristalline Feststoffe dar, die bei Raumtemperatur in allen Solvenzien schwerlöslich sind und bis 300°C nicht schmelzen, ein polymerer Aufbau ist daher wahrscheinlich. In heißem Äthanol erfolgt dagegen rasche Solvolyse; über die Natur der Abbauprodukte herrscht noch keine Klarheit. Die IR-Spektren zeigen im Bereich von 900–1200 cm⁻¹ sehr intensive, wenig aufgelöste Banden und starke OH-Absorptionen, die im Falle von **4a** selbst nach mehrstündigem Erhitzen der Substanz im Hochvakuum auf 150°C nicht verschwinden.

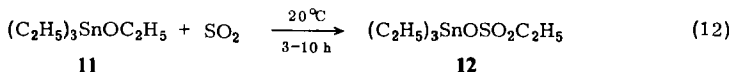
Wie ein Vergleich von **4a** mit der aus Tetraäthylzinn und wäßrigem SO₂ erhaltenen³⁾ Verbindung **4a'** zeigt, können die Sulfiten **4a–c** offenbar in mehreren Formen auftreten: So fällt **4a'** grobkristalliner an und wird von heißem Äthanol wesentlich langsamer angegriffen als **4a**.

V. Spaltung der Sn–O-Bindung in Triorganozinn-alkoxiden und -phenoxiden

Um auch das Verhalten der alkoholischen und phenolischen Sn–O-Bindung gegenüber SO₂ zu ermitteln, wurden Triäthylzinn-äthoxid (**11**) und Triphenylzinn-phenoxid (**13**) untersucht.

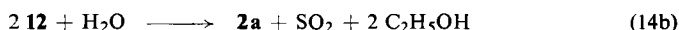
a) Triäthylzinn-äthoxid (11)

Wie bereits in der Literatur beschrieben⁶⁾, reagieren Tri-n-butylzinn-alkoxide und -phenoxide mit SO₂ unter milden Bedingungen quantitativ zu den öligen, hydrolyseempfindlichen Tributylzinn-organylsulfiten, die beim Stehenlassen an der Luft unter Abspaltung von SO₂ und Alkohol bzw. Phenol in die stabilen Bis(triorganozinn)-sulfite übergehen. Das gleiche Verhalten zeigt auch **11** in flüssigem Schwefeldioxid bei Raumtemperatur:



12 fällt nach Abziehen des überschüssigen Schwefeldioxids analysenrein an. Die Zusammensetzung wurde IR- und NMR-spektroskopisch gesichert.

Erst unter energischen Bedingungen beobachtet man einen Reaktionsverlauf, der auf eine primäre Hydrolyse von **12** durch Spuren Feuchtigkeit im verwendeten SO₂ hindeutet. Setzt man **11** bei 60–75°C drei Tage mit flüssigem SO₂ um, so findet man **3a** und **4a** in 80proz. Ausbeute, so daß also nachstehende Reaktionsfolge naheliegt:

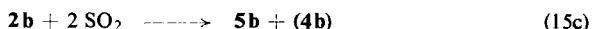
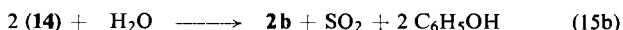
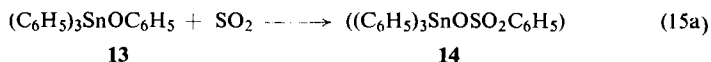


Die Bildung von **5a** und **6a** wurde nicht festgestellt.

Wählt man von Anfang an eine Reaktionstemperatur von 75°C (bei noch höheren Temperaturen erfolgt Zersetzung), so tritt die Bildung des Sulfats **6a** in den Vordergrund; entsprechend findet man im IR-Spektrum des ätherischen Filtrats die charakteristischen Absorptionen von **7a**. Die Ausbeute an **4a** sinkt auf etwa 10% ab. Offenbar macht sich unter diesen Bedingungen bereits die Solvolyse des Sulfit **4a** (vgl. Abschn. IV) bemerkbar.

b) Triphenylzinn-phenoxid (13)

Setzt man **13** bei Raumtemperatur einen Tag mit flüssigem SO₂ um, erhält man nicht das erwartete Triphenylzinn-phenylsulfit (**14**), sondern quantitativ das Disulfinat **5b** gemäß:



4b erleidet offensichtlich vollständige Zersetzung und konnte nicht nachgewiesen werden. Die Zinn-Phenoxid-Bindung ist also derart empfindlich, daß schon geringe Mengen Restfeuchtigkeit im Schwefeldioxid die Bildung von **14** verhindern.

Die Wiederholung der Umsetzung bei 70°C führt zum gleichen Ergebnis. Bei –25°C erhält man weitgehend das Ausgangsprodukt **13** unverändert zurück.

VI. Spektroskopische Untersuchungen

a) IR-Spektren

1. Bis(triorganozinn)-sulfite, $(R_3Sn)_2SO_3$ (**2**)

In Tab. 1 sind die wichtigsten Absorptionen der Bis(triorganozinn)-sulfite **2a–c** zusammengestellt. Die Zuordnung erfolgte in Einklang mit früheren Arbeiten^{3,15–20}.

Tab. 1. IR-Frequenzen der Bis(triorganozinn)-sulfite **2a–c** (in cm^{-1})

2a Film	2b fest/KBr	2c fest/KBr	Zuordnung
2970 sch	3066 sch	≈ 3000 s	} $\nu(C-H)$
2953 st	3050 s	2915 s	
2930 sch			
2875 st	1482 s		} $\nu(C-C)$
	1431 st		
1462 m		1405 ss	$\delta_{as}(CH_3)$
1424 s–m			$\delta(CH_2)$
1379 m		1195 s	$\delta_s(CH_3)$
1193 m			$\omega(CH_2)$
	1080 s–m		X-Sensitive
	1026 s		$\beta(CH)$
1005 sch	1000 s		$\nu(C-C)$ Ringpulsation
988 st	946 st, b ^{a)}	≈ 1010 st, b ^{b)}	} $\nu(SO_3)$
932 sst	858 s ^{a)} ?	≈ 905 sch ^{b)}	
855 sst	840 m ^{a)}	≈ 875 st, b ^{b)}	
		770 sst	$\rho(CH_3)$
	739 s–m ^{a)}		} $\gamma(CH)$
	729 st ^{a)}		
	699 sch ^{a)}		} $\varphi(C-C)$
	695 st ^{a)}		
678 sst			$\rho(CH_2)$ X-Sensitive
	662 s–m ^{a)}		
650 sch	648 m ^{a)}	635 s–m	$\delta(SO_3)$
	618 s ^{a)}		$\alpha(C-C-C)$
524 st	276 sst ^{a)}	549 st	$\nu_{as}(SnC_3)$
490 s–m	(225 sch ^{a)})	515 s	} $\nu_s(SnC_3)$
	(215 m–st ^{a)})		
	455 st ^{a)}		
	443 st ^{a)}		} X-Sensitive

a) Nujol-Suspension.

b) siehe Text zu Tab. 1.

15) H. Kriegsmann, H. Hoffmann und H. Geissler, Z. Anorg. Allg. Chem. **341**, 24 (1965).

16) D. H. Lohmann, J. Organomet. Chem. **4**, 382 (1963).

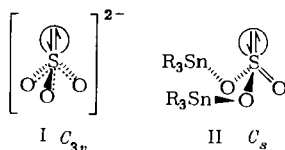
17) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2. Aufl., S. 94, 177, Verlag Wiley-Interscience, New York 1969.

18) A. Simon, H. Kriegsmann und H. Dutz, Chem. Ber. **89**, 2390 (1956).

19) E. Friebe und H. Kelker, Z. Anal. Chem. **192**, 267 (1963).

20) G. Newman und D. P. Powell, Spectrochim. Acta **19**, 213 (1963).

In allen drei Verbindungen **2a–c** treten zwei bis drei starke Banden im S–O-Valenzschwingungsbereich auf, die eindeutig der Sulfitgruppe zuzuordnen sind. Am ausgeprägtesten ist die dreifache Aufspaltung in **2a**. Für das freie Sulfiton (I) sind entsprechend seiner C_{3v} -Symmetrie zwei SO_3 -Valenzschwingungen der Rassen A_1 und E zu erwarten ($\nu_{as} = 1010$, $\nu_s = 961 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁷⁾). In den Bis(triorganozinn)-sulfiten **2a–c** sind die drei S–O-Bindungen infolge der Koordination an die beiden Zinnatome jedoch nicht mehr äquivalent, so daß die Lokalsymmetrie der Sulfitgruppe nach C_s erniedrigt wird (II) und die zuvor entartete $\nu_d(S-O)$ (E) in zwei Absorptionen der Rassen A' und A'' aufspaltet¹⁷⁾.



Die kurzweiligste Bande im Spektrum dürfte jeweils der $\nu(S=O)$ entsprechen. Alle S–O-Frequenzen sind gegenüber dem freien Sulfiton¹⁷⁾ langwellig verschoben. Der Frequenzunterschied zwischen Einfach- und Doppelbindung ist in metallorganischen Verbindungen allgemein geringer ausgeprägt als in rein organischen Derivaten ($\nu(S=O)$ in Dialkylsulfiten: $\approx 1200 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁸⁾); außerdem liegen **2a–c** sicherlich assoziiert vor, wie die viskose Konsistenz von **2a** deutlich zeigt. Eine Koordination über den Schwefel ist auszuschließen, da in diesem Falle die $\nu(S=O)$ oberhalb von 1000 cm^{-1} erscheinen müßte²⁰⁾. Das Auftreten von zwei Absorptionen im $\nu(Sn-C)$ -Bereich zeigt eine trigonal-pyramidale Anordnung der R_3Sn -Gruppen (C_{3v} -Lokalsymmetrie) an, womit das Strukturmodell II bestätigt wird.

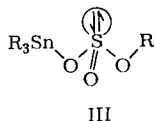
Das IR-Spektrum der Methylverbindung **2c** ist nur schlecht aufgelöst und besonders im S–O-Valenzschwingungsbereich von den Aufnahmebedingungen abhängig, so daß sich die $\nu(S-O)$ -Frequenzen nicht eindeutig festlegen lassen. Die angegebenen Werte entsprechen der am häufigsten beobachteten Bandenlage.

2. Triäthylzinn-äthylsulfit (**12**)

Tab. 2. Einige charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) des Triäthylzinn-äthylsulfits (**12**) (Filmspektrum)

1013 sst	934 sst	881 st	680 sst	528 m	495 ss
$\nu(S=O)$	$\nu(S-O-\ddot{A}t)$	$\nu(S-O-Sn)$	$\rho(CH_2)$	$\nu_{as}(SnC_3)$	$\nu_s(SnC_3)$

Die $\nu(S-O)$ -Absorptionen von **12** unterscheiden sich nach Lage und Intensität deutlich von den entsprechenden Banden der Verbindungen **2a–c**. Infolge der geringeren Molmasse von **12** erscheinen alle drei S–O-Frequenzen kurzweilig verschoben, wobei die sehr intensive $\nu(S=O)$ etwa den Wert für das freie Sulfiton erreicht. Die Zuordnung in Tab. 2 basiert auf Strukturmodell III.



Die Lage der C—H-Valenz- und Deformationsschwingungen stimmt bei **2a** und **12** weitgehend überein, daher wurde auf eine Wiedergabe verzichtet.

3. Diorganozinn-sulfite, R_2SnSO_3 (**4**)

Tab. 3. IR-Frequenzen der Diorganozinn-sulfite **4a—c** (fest/KBr, in cm^{-1})

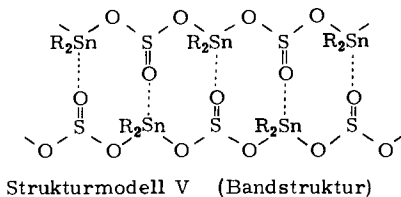
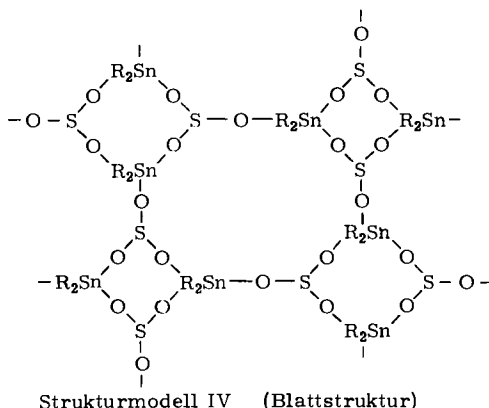
4a	4b	4c	Zuordnung
2993 s—m	3070 sch	3012 ss	} $\nu(C-H)$
2962 m	3055 s	2935 s	
2927 s—m			
2870 s—m			} $\nu(C-C)$
	1483 s		
	1435 m		
1452 s		1410 ss	$\delta_{as}(CH_3)$
1427 s			$\delta(CH_2)$
1377 s		1204 s	$\delta_s(CH_3)$
1193 s—m			$\omega(CH_2)$
	1075 s		X-Sensitive
	1026 sch		} $\beta(CH)$
	1015 s—m		
1021 s—m			$\nu(C-C)$
	1000 s—m		Ringpulsation
976 st	936 sst	982 m 985 m ^{a)}	} $\nu(SO_3)$
938 sch	927 sch	905 sst 910 sst ^{a)}	
887 sst, b	860 s—m?		
	732 m—st	787 sst 792 st ^{a)}	$\rho(CH_3)$
			$\gamma(CH)$
700 st			$\rho(CH_2)$
	695 m—st		$\phi(C-C)$
	674 s—m ^{a)}		X-Sensitive
647 st	647 s ^{a)}	653 m 654 m ^{a)}	$\delta(SO_3)$
550 m	288 m—st ^{a)}	590 s 590 s—m ^{a)}	} $\nu_{as}(SnC_2)$
	261 m ^{a)}		
494 s—m	235 st ^{a)}	525 ss 526 s ^{a)}	} $\nu_s(SnC_2)$
	(220 m ^{a)})		
	451 st ^{a)}		} X-Sensitive
	441 m—st ^{a)}		
438 s	441 m—st ^{a)} ?	439 s 439 st ^{a)}	$\delta'(SO_3)$

^{a)} Nujol-Suspension.

Die IR-Spektren der Sulfite **4a—c** unterscheiden sich vor allem im $\nu(S-O)$ -Gebiet von **2a—c**. Zwar erscheinen auch hier mehrere Banden, es tritt aber jeweils nur ein ausgeprägtes Maximum bei relativ niedriger Frequenz auf, dessen Lage bei jeder Verbindung verschieden ist. Weiterhin lassen sich die SO_3 -Deformationsschwingungen leicht identifizieren und sind nicht aufgespalten. Offenbar ist die Inäquivalenz der S—O-Bindungen in **4a—c** wesentlich geringer ausgeprägt, so daß die C_{3v} -Lokalsymmetrie annähernd erhalten bleibt. Obwohl kein Zweifel besteht, daß die intensivste Absorption der $\nu_{as}(SO_3)$ entspricht, wurde auf eine detaillierte Zuordnung verzichtet,

da in der Literatur unterschiedliche Ansichten über die Reihenfolge der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingungen vertreten werden. Während *Nakamoto*¹⁷⁾ bei den meisten Sulfito-Komplexen Frequenzinversion ($\nu_s > \nu_{as}$, $\delta_s > \delta_{as}$) annimmt (vgl. **4a** und **4c** mit **4b**), gehen *Newman* und *Powell*²⁰⁾ von einer normalen Frequenzlage aus. Das Auftreten von zwei IR-aktiven Absorptionen im $\nu(\text{Sn}-\text{C})$ -Bereich spricht eindeutig für eine gewinkelte Anordnung der R_2Sn -Einheit.

In Anlehnung an die Diorganozinn-oxide **9**^{21,16)} lassen sich für die Diorganozinnsulfite **4** die Strukturmodelle IV und V aufstellen. Mit den spektroskopischen Ergebnissen stimmt das Modell IV am besten überein. Das Zinn ist in allen Fällen fünffach koordiniert.



b) ¹H-NMR-Spektren

Tab. 4. ¹H-NMR-Spektren von **2a**, **2a** + Äthanol, **11** und **12**
(Lösung in CDCl₃, TMS-Standard, chem. Verschiebung in τ -Werten)

Verbindung	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Sn}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Sn} +$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$
2a	8.70 mc	—	—	—
2a + C ₂ H ₅ OH	8.70 mc	—	—	6.30 q
11	—	8.80 mc	6.20 q	—
12	—	8.68 mc	6.17 q	—

²¹⁾ V. I. Gol'danskii, E. F. Makarov, R. A. Stukan, V. A. Trukhtanov und V. V. Khrapov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **151**, 357 (1963) [C. A. **60**, 675 g (1964)].

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2a** zeigt nur ein einziges Signal, das durch Überlagerung eines Triplets und Quartetts gebildet wird. In den Spektren von **11** und **12** kommt hierzu noch das Triplett der $\text{CH}_3(-\text{CH}_2\text{O})$ -Gruppe. Nur die an den Sauerstoff gebundene Methylengruppe ergibt ein Quartett mit wesentlich verschiedener chemischer Verschiebung und kann zur Identifizierung von **11** und **12** dienen. Um außer dem Integrationsverhältnis einen weiteren Strukturbeweis für **12** zu erhalten, wurden Vergleichsspektren von **2a**/Äthanol-Gemischen vermessen. Die *O*-Methylensignale von **12** und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ liegen um 0.1 ppm auseinander, bei höheren Alkoholkonzentrationen nimmt die Differenz noch zu. Da die Meßgenauigkeit des Geräts 0.01–0.02 ppm beträgt, handelt es sich tatsächlich um verschiedene Signale; eine Hydrolyse von **12** gemäß Gl. (13) ist also ausgeschlossen.

Herrn Prof. Dr. E. Lindner danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit. Weiterhin gilt unser Dank dem *Verband der Chemischen Industrie* für die Gewährung eines Stipendiums und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen mit flüssigem Schwefeldioxid wurden in dickwandigen Einschlußrohren (2 mm) von etwa 50 ml Inhalt durchgeführt. Zur Entfernung von SO_3 und H_2O leitet man das Gas durch zwei Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure und zwei U-Rohre mit Phosphorperoxid und kondensiert über einen Rechen in die Bombenrohre ein⁹⁾. Die Ausgangsprodukte wurden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden dargestellt: Hexäthyl-distannoxan (**1a**) erhält man nach *Sasin*²²⁾ durch Grignard-Synthese von Triäthylzinnchlorid, alkalische Hydrolyse und fraktionierte Destillation der ätherischen Phase, Hexaphenyl-distannoxan (**1b**) durch azeotrope Destillation des Hydroxids **10b** mit Toluol nach *Kushlefsky*²³⁾. Triphenyl-²³⁾ (**10b**) und Trimethylzinnhydroxid²⁴⁾ (**10c**) wurden durch alkalische Hydrolyse der entsprechenden Chloride gewonnen. Die Diorganozinnoxide **9a–c** erhält man durch Verseifung der Dichloride²⁵⁾. Triäthylzinnäthoxid (**11**) wurde analog Lit.²⁶⁾ durch Umsetzung äquivalenter Mengen Triäthylzinnchlorid und Natriumäthoxid dargestellt (Sdp. 30–35°C i. Hochvak.). Triphenylzinnphenoxid (**13**) entsteht in guter Ausbeute bei der azeotropen Destillation des Stannoxans **1b** mit Phenol und Toluol²⁷⁾, überschüssiges Phenol läßt sich durch mehrstündige Sublimation bei 60–70°C i. Hochvak. entfernen (Schmp. 86–88°C). Die Reinheit von **11** und **13** wurde elementaranalytisch und NMR-spektroskopisch überprüft.

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR 12-Gitterspektrograph mit einem Meßbereich von 4000–200 cm^{-1} . Feststoffe wurden als KBr-Preßlinge oder in Nujol-Suspension, Flüssigkeiten meist als Film vermessen. Für den langwelligen Bereich ($<400 \text{ cm}^{-1}$) fand Küvettenmaterial aus Cäsiumjodid Verwendung.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit dem Kernresonanz-Spektrometer A 60 A von Varian (60 MHz) aufgenommen (TMS-Standard, Lösung in CDCl_3).

22) G. S. Sasin, *J. Org. Chem.* **19**, 1300 (1954).

23) B. Kushlefsky, I. Simmons und A. Ross, *Inorg. Chem.* **2**, 187 (1963).

24) H. Kriegsmann, H. Hoffmann und S. Pischtschan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **315**, 283 (1962).

25) *l. c.*¹¹⁾, S. 133.

26) W. Gerrard, E. F. Mooney und R. G. Rees, *J. Chem. Soc.* **1964**, 740.

27) *l. c.*¹¹⁾, S. 137.

I. Umsetzung von Hexaorganodistannoxanen mit SO₂ unter milden Reaktionsbedingungen

a) *Reaktionen mit gasf. SO₂*: Durch eine Lösung von **1a** bzw. **1b** in Petroläther (jeweils etwa 50 ml) leitet man bei Raumtemp. 3–4 h trockenes SO₂. **2a** fällt nach dem Abziehen des Lösungsmittels als zähes, nicht kristallisierbares Öl an, **2b** ist in Äther schwerlöslich und kann durch Abfiltrieren (D 4), Waschen mit Äther und Trocknen über P₄O₁₀ rein erhalten werden.

Bis(triäthylzinn)-sulfit (2a): Ansatz 3.0 g (6.7 mmol) **1a**, Ausb. quantitativ.

IR: 2970 sch, 2953 st, 2930 sch, 2875 st, 1462 m, 1424 s–m, 1379 m, 1193 m, 1005 sch, 988 st, 932 sst, 855 sst, 678 sst, 650 sch, 524 st, 490 cm⁻¹ s–m. — ¹H-NMR: τ = 8.70 (mc).

C₁₂H₃₀O₃SSn₂ (491.7) Ber. C 29.30 H 6.15 S 6.52 Gef. C 31.07 H 6.52 S 7.22

Bis(triphenylzinn)-sulfit (2b): Ansatz 1.5 g (2.1 mmol) **1b**, Ausb. 1.3 g (80%). Schmp. 145–146°C u. Zers.

IR: 1000 s, 946 st, 858 s, 840 m, 739 m, 729 st, 695 st, 648 m, 455 sst, 443 st, 276 sst, (225 sch, 215 cm⁻¹ m–st). — ¹H-NMR: τ = 2.80 (mc).

C₃₆H₃₀O₃SSn₂ (779.7) Ber. C 55.41 H 3.88 S 4.11 Gef. C 55.63 H 4.26 S 4.43

b) *Reaktionen mit flüssigem SO₂*: Die Stannoxane **1a** und **1b** werden im Einschlußrohr bei –25°C mit etwa 20 ml flüssigem SO₂ umgesetzt. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Schwefeldioxids nimmt man den Rückstand mit Äther auf und verarbeitet ihn wie unter a) beschrieben. Als Hauptprodukte entstehen wieder **2a** und **2b**; geringe Mengen **4a** und **6a** können wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Äther leicht abgetrennt werden.

Bis(triäthylzinn)-sulfit (2a): Ansatz 2.25 g (5.3 mmol) **1a**, Reaktionszeit 6 h, Ausb. 90%.

C₁₂H₃₀O₃SSn₂ (491.7) Ber. C 29.30 H 6.15 S 6.52 Gef. C 30.05 H 6.47 S 6.46

Diäthylzinn-sulfit (4a), Bis(triäthylzinn)-sulfat (6a): Ausb. ca. 10%.

IR: 1112 sst (ν_{as}SO₄); 976 st, 938 sch, 887 sst (ν SO₃); 700 st, 684 st (ρ CH₂); 647 st (δ SO₃); 626 m (δ_{as}SO₄); 550 m (ν_{as}SnC₂); 534 m (ν_{as}SnC₃); 494 s–m (ν_sSnC₂); 438 cm⁻¹ s (δ'SO₃).

Bis(triphenylzinn)-sulfit (2b): Ansatz 1.5 g (2.1 mmol) **1b**, Reaktionszeit 17 h, Ausb. 1.43 g (87%). Schmp. 144–146°C u. Zers.

C₃₆H₃₀O₃SSn₂ (779.7) Ber. C 55.41 H 3.88 S 4.11 Gef. C 55.70 H 4.01 S 4.42

II. Disproportionierungsreaktion der Hexaorganodistannoxane in flüssigem SO₂

Umsetzung von 1a bei 20°C: 3.0 g (7.0 mmol) **1a** werden einen Tag mit 25 ml fl. SO₂ umgesetzt. Nach dem Abziehen des überschüssigen Schwefeldioxids nimmt man das Rohprodukt mit Äther auf, filtriert (D 3) und wäscht den Rückstand mit reichlich Äther nach. Es hinterbleibt reines **4a**. Aus dem ätherischen Filtrat scheidet sich nach dem Einengen **6a** ab, das ebenfalls abfiltriert (D 4) und über P₄O₁₀ getrocknet wird. Nach vollständigem Abziehen des Lösungsmittels erhält man schließlich das ölige **3a**, das wegen seines niedrigen Schmelzpunkts (≈25°C)⁹⁾ nicht kristallin erhalten werden kann.

Triäthylzinn-äthansulfinat (3a): Ausb. 1.9 g (90%).

IR (in CCl₄): 2990 m–st (ν_{as}CH₃), 2960 m–st (ν_{as}CH₂), 2885 m (ν_sCH₃), 2850 sch (ν_sCH₂), 1460 m–s (δ_{as}CH₃), 1424 s (δ CH₂), 1378 s (δ_sCH₃), 1227 m–s (ω CH₂/S), 1190 m–s (ω CH₂/Sn), 1000 st (ν_{as}SO₂), 936 sst (ν_sSO₂), 678 st (ρ CH₂), 583 s (δ SO₂), 531 st (ν_{as}SnC₃), 491 cm⁻¹ s (ν_sSnC₃).

C₈H₂₀O₂SSn (298.9) Ber. C 32.14 H 6.74 S 10.72 Gef. C 31.78 H 6.79 S 10.43

Diäthylzinn-sulfit (4a): Ausb. 1.74 g (97%).

IR: 2993 s—m, 2962 m, 2927 s—m, 2870 s—m, 1452 s, 1427 s, 1377 s, 1193 s—m, 1021 s—m, 976 st, 938 sch, 887 sst, 700 st, 689 sch, 647 st, 550 m, 494 s—m, 438 cm⁻¹ st.

C₄H₁₀O₃SSn (256.8) Ber. C 18.70 H 3.92 S 12.48 Gef. C 18.54 H 4.14 S 12.26

Bis(triäthylzinn)-sulfat (6a): Ausb. 0.11 g (6%).

IR: 1113 sst (ν_{as}SO₄), 681 s—m (ρ CH₂), 619 m (δ_{as}SO₄), 525 cm⁻¹ s (ν_{as}SnC₃).

C₁₂H₃₀O₄SSn₂ (507.7) Ber. C 28.37 H 5.91 S 6.32 Gef. C 28.32 H 6.09 S 6.03

Umsetzung von 1b bei 20°C: 1.5 g (2.1 mmol) **1b** werden einen Tag mit 25 ml fl. SO₂ umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels nimmt man das Rohprodukt mit Äther auf, filtriert (D 3) und trocknet i. Vak. Das IR-Spektrum zeigt die typischen Absorptionen von **3b** und **4b** (s. unten). Beim Erhitzen des Produkts mit etwa 50 ml Äthanol unter Rückfluß wird das Sulfit **4b** vollständig zerstört, und es bleibt reines **3b** in der β-Modifikation¹⁰⁾ zurück; weitere Fraktionen können durch mehrmaliges Einengen und Filtrieren der alkoholischen Lösung gewonnen werden.

β-Triphenylzinn-benzolsulfinat (3b): Ausb. 0.9 g (87%), Schmp. 221—223°C (Lit.⁹⁾ 222°C)

IR: 998 m (Ringschw.), 973 st (ν_{as}SO₂), 929 sst (ν_sSO₂), 748 s—m (γ CH/S), 730 m—st (γ CH/Sn), 695 st (φ C—C), 574 s (δ SO₂), 504 cm⁻¹ ss (ρ SO₂).

C₂₄H₂₀O₂SSn (490.9) Ber. C 58.67 H 4.11 S 6.53 Gef. C 58.40 H 4.32 S 6.27

Diphenylzinn-sulfit (4b): Ausb. 0.6 g (81%) (aus der Gewichts Differenz im Rohprodukt bestimmt).

IR: 938 sst, 859? m (ν SO₃); 647 cm⁻¹ s—m (δ SO₃).

Umsetzung von 1a bei 60°C: Ansatz 3.0 g (7.0 mmol) **1a**, Reaktionszeit 1 Tag. Das aus **3a**, **4a**, **5a**, **6a**, **7a**, und **8a** bestehende Reaktionsprodukt wird zunächst mit Äther versetzt, wobei **3a** und **7a** in Lösung gehen, auf eine Trennung wurde verzichtet. Der Rückstand ergibt nach dem Digerieren mit Wasser reines **4a**. Das **5a**, **6a** und **8a** enthaltende Filtrat wird zur Trockene eingedampft. Beim Aufkochen mit wenig Äthanol löst sich bevorzugt **6a**, beim Aufnehmen mit viel Äthanol (50—60 ml) bleibt überwiegend **8a** als Rückstand; eine quantitative Trennung ist nicht möglich. Aus dem Filtrat erhält man durch Einengen und Versetzen mit Äther das Disulfinat **5a**.

Triäthylzinn-äthansulfinat (3a), S-Äthyl-äthanthiosulfinat (7a): IR-spektroskopisch charakterisiert.

IR: 1328 st (**7a**), 1190 st (**3a**), 1134 sst (**7a**), 1000 st (**3a**), 941 sst (**3a**), 711 m (**7a**), 682 st (**3a**), 531 m—st (**3a**), 490 cm⁻¹ m (**7a**).

Diäthylzinn-sulfit (4a): Ausb. 1.7 g (95%).

C₄H₁₀O₃SSn (256.8) Ber. C 18.70 H 3.92 S 12.48 Gef. C 18.96 H 4.07 S 12.35

Diäthylzinn-bis(äthansulfinat) (5a): Ausb. 1.15 g (45%).

IR: 2980 m, 2957 m, 2923 m, 2868 m, 1458 s—m, 1379 s, 1270 s—m, 1198 s—m, 1126 m, 1032 m—st, 990 sch, 935 sst, 689 m—st, 594 s—m, 552 s—m, 530 s—m, 497 cm⁻¹ s.

C₈H₂₀O₄S₂Sn (363.0) Ber. C 26.47 H 5.55 S 17.66 Gef. C 26.27 H 5.55 S 17.43

Bis(triäthylzinn)-sulfat (6a): IR: 1113 sst, 681 s—m, 619 m, 525 cm⁻¹ s.

Diäthylzinn-sulfat (8a): IR: 1110 sst, 694 m—st, 657 s—m, 617 m, 595 m—st, 547 s, 490 cm⁻¹ ss.

C₄H₁₀O₄SSn (272.8) Ber. C 17.61 H 3.69 S 11.75 Gef. C 18.33 H 3.95 S 10.79

Umsetzung von **1b** bei 60°C: Ansatz 1.5 g (2.1 mmol) **1b**, Reaktionszeit 3 Tage. Das aus **4b** und **5b** bestehende Reaktionsprodukt wird mit Äther aufgenommen, filtriert (D 3), getrocknet und mit wenig siedendem Äthanol behandelt. **5b** bleibt als Rückstand, **4b** erleidet Solvolyse.

Diphenylzinn-sulfit (4b): Ausb. 0.66 g (89%), aus der Gewichts-differenz im Rohprodukt bestimmt.

Diphenylzinn-bis(benzolsulfinat) (5b): Ausb. 1.04 g (89%), Schmp. 220–222°C (Lit.³) 205°C u. Zers.).

IR: 958 sst ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$), 936 sst ($\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$), 756 m (γ CH/S), 736 m (γ CH/Sn), 701, 697, 691 m—st (ρ C—C), 598 m—st (δ SO₂), 298 cm⁻¹ m—st ($\nu_{\text{as}}\text{SnC}_2$).

C₂₄H₂₀O₄S₂Sn (555.0) Ber. C 51.89 H 3.63 S 11.55 Gef. C 51.63 H 3.57 S 11.27

III. Umsetzung von Triorganozinn-hydroxiden mit SO₂

Umsetzungen von **10c** bei niedrigen Temperaturen: 1.5 g (8.3 mmol) **10c** werden bei –30°C (a) bzw. +20°C (b) einen Tag mit 20 ml fl. SO₂ umgesetzt. Das Rohprodukt wird mit Äther aufgenommen, filtriert (D 3) und getrocknet. Zur Reinigung löst man das entstandene Sulfit **2c** in Äthanol und filtriert (D 4), der geringe Rückstand wird verworfen. Nach dem Einengen versetzt man das Filtrat mit etwas Äther und einem großem Überschuß Petroläther, wobei **2c** als kristallines Hydrat anfällt, das an der Luft getrocknet wird. Ausb. 1.3 g (74%) (a) bzw. 1.4 g (80%) (b). Wegen der leichten Zersetzlichkeit von **2c** ist eine Entwässerung nicht möglich.

Bis(trimethylzinn)-sulfit-Hydrat (2c): Schmp. 78–80°C u. Zers.

IR: 3000 s, 2915 s, 1405 ss, 1195 s, 1010 st, b, 905 sch, 875 st, b, 770 sst, 635 s—m, 549 st, 515 cm⁻¹ s.

C₆H₁₈O₃SSn₂ (407.7) Ber. C 17.68 H 4.45 S 7.87

C₆H₁₈O₃SSn₂·H₂O (425.7) Ber. C 16.92 H 4.74 S 7.53

Gef. C 17.42 H 4.66 S 8.02

Umsetzung von **10c** bei 60°C: 2.1 g (11.7 mmol) **10c** werden bei 60°C einen Tag mit 25 ml fl. SO₂ umgesetzt. Das Rohprodukt enthält **3c**, **4c** und **6c** und wird zunächst mit 50 ml Äthanol digeriert, das schwerlösliche **4c** wird abfiltriert (D 3). Nach dem Einengen des Filtrats und Versetzen mit Petroläther erhält man einen schleimigen Niederschlag, der sich nicht kristallisieren läßt. Daher wird bis zur Trockene eingedampft und der wachsartige Rückstand mit siedendem Benzol behandelt, wobei sich unlösliches **6c** abscheidet. Das Filtrat wird eingeeengt und **3c** mit Petroläther gefällt. Man filtriert (D 4) und wäscht mehrmals mit wenig Äther. **3c** enthält noch etwas **6c**, wegen der geringen Substanzmengen wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet.

Trimethylzinn-methansulfinat (3c): Ausb. 0.7 g (50%), Schmp. 103°C (Lit.³) 112°C).

IR: 3005 s ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$), 2925 s ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$), 1414, 1405 s ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$), 1293, 1198, 1192 s ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$), 993 sst ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$), 972 st (ρ CH₃), 945 m—st ($\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$), 777 st, b (ρ CH₃), 698 s (ν C—S), 550 st ($\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3$), 525 cm⁻¹ s (δ SO₂).

C₄H₁₂O₂SSn (242.9) Ber. C 19.78 H 4.98 S 13.20 Gef. C 19.43 H 5.38 S 10.24

Dimethylzinn-sulfit (4c): Ausb. 1.2 g (90%).

IR: 3012 ss, 2935 s, 1410 ss, 1204 s, 982 m, 905 sst, 787 sst, 653 m, 590 s, 525ss, 439cm⁻¹ s.

C₂H₆O₃SSn (228.8) Ber. C 10.50 H 2.64 S 14.01 Gef. C 10.79 H 2.94 S 13.83

Bis(trimethylzinn)-sulfat (6c): Ausb. 0.1 g (8%).

IR: 1102 sst ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_4$), 790 st (ρCH_3), 632 st, 600 m ($\delta_{\text{as}}\text{SO}_4$), 557 st ($\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3$), 482 s, 451 cm^{-1} m ($\delta_{\text{s}}\text{SO}_4$).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_4\text{SSn}_2$ (423.7) Ber. C 17.01 H 4.28 S 7.57 Gef. C 16.80 H 4.39 S 7.13

IV. Umsetzung von Diorganozinn-oxiden mit SO_2

Allgemeine Vorschrift: Die Diorganozinn-oxide **9a–c** werden unter verschiedenen Bedingungen (s. unten) mit gasf. oder fl. SO_2 umgesetzt und das Reaktionsprodukt nach dem Abziehen des überschüssigen Schwefeldioxids mit Äther aufgenommen, gewaschen und filtriert (D 3). In allen Fällen erhält man die Diorganozinn-sulfite **4a–c** als farblose Feststoffe (Schmp. $>300^\circ\text{C}$) in hoher Ausbeute.

Oxid	Ansatz	SO_2	Temp.	Zeit	Produkt	Ausb.
9a	0.72 g (3.7 mmol)	gasf.	25°C	6 h	4a	quantitat.
9a	2.0 g (10.4 mmol)	fl.	60°C	1 d	4a	2.1 g (80%)
9b	1.5 g (5.2 mmol)	gasf.	25°C	5 h	4b	1.8 g (98%)
9b	1.0 g (3.5 mmol)	fl.	80°C	1 d	4b	0.9 g (73%)
9c	1.5 g (9.1 mmol)	fl.	20°C	1 d	4c	1.9 g (90%)

Diäthylzinn-sulfit (4a):

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3\text{SSn}$ (256.8) Ber. C 18.70 H 3.92 S 12.48 Gef. C 18.80 H 4.07 S 12.23

Diphenylzinn-sulfit (4b):

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{SSn}$ (352.8) Ber. C 40.82 H 2.86 S 9.09 Gef. C 40.79 H 2.88 S 9.39

Dimethylzinn-sulfit (4c):

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{SSn}$ (228.8) Ber. C 10.50 H 2.64 S 14.01 Gef. C 10.22 H 2.24 S 13.97

V. Spaltung der Sn—O-Bindung in Triorganozinn-alkoxiden und -phenoxiden

a) *Umsetzungen von 11 mit SO_2*

Reaktion bei 20°C : 2.6 g (10.4 mmol) **11** werden 3 h mit 25 ml flüssigem SO_2 umgesetzt. Das Rohprodukt wird mit Äther aufgenommen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt reines **12** als farbloses, viskoses Öl zurück. Ausb. quantitativ.

Triäthylzinn-äthylsulfit (12): IR: 2970 m—st, 2950 st, 2930 sch, 2872 st, 1460 s—m, 1423 s, 1379 s, 1238 ss, 1194 s, 1044 sch, 1013 sst, 934 st, 881 st, 715 sch, 680 sst, 585 ss, 528 m, 495 cm^{-1} ss.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_3\text{SSn}$ (315.0) Ber. C 30.50 H 6.40 S 10.18 Gef. C 30.27 H 6.14 S 9.95

Reaktion bei 60°C : 1.3 g (5.2 mmol) **11** werden einen Tag bei 60°C und anschließend zwei Tage bei 75°C mit 20 ml fl. SO_2 umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther aufgenommen und filtriert (D 3). Als Rückstand bleibt **4a** in 80proz. Ausb. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein klares Öl, in dem sich IR-spektroskopisch **3a** nachweisen läßt.

Diäthylzinn-sulfid (4a): IR: 976 st, 938 sch, 887 sst, b, 700 st, 647 st, 550 m, 494 s—m, 438 cm⁻¹ s.

C₄H₁₀O₃SSn (256.8) Ber. C 18.70 H 3.92 S 12.48 Gef. C 19.14 H 3.82 S 12.21

Triäthylzinn-äthansulfinat (3a): IR: 1450 m, 1418 s—m, 1374 s—m, 1190 m, 1000 sst, 920 sst, 670 m, 525 cm⁻¹ st.

Reaktion bei 75°C: 2.6 g (10.3 mmol) **11** werden 3 Tage mit fl. SO₂ umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird gründlich mit Äther gewaschen; im IR-Spektrum des Filtrats findet man Absorptionen von **3a**, **7a** und anderen Produkten. Der Rückstand wird mit 40 ml Wasser digeriert. Es bleibt **4a** in 12proz. Ausb. zurück. Aus der wäßrigen Lösung erhält man nach dem Eindampfen in 90proz. Ausb. **6a**, das noch mit etwas **7a** verunreinigt ist.

Diäthylzinn-sulfid (4a):

C₄H₁₀O₃SSn (256.8) Ber. C 18.70 H 3.92 S 12.48 Gef. C 19.25 H 4.31 S 11.94

Bis(triäthylzinn)-sulfat (6a):

C₁₂H₃₀O₄SSn₂ (507.8) Ber. C 28.38 H 5.95 S 6.31 Gef. C 24.96 H 5.09 S 7.40

b) *Umsetzungen von 13 mit SO₂*

Reaktion bei 20°C: 0.9 g (2.0 mmol) **13** werden einen Tag mit 20 ml fl. SO₂ umgesetzt. Das Rohprodukt wird mit Äther gewaschen, filtriert (D 3) und getrocknet. Als Rückstand bleibt **5b**, im Filtrat läßt sich Phenol nachweisen (Geruch, IR).

Diphenylzinn-bis(benzolsulfinat) (5b): Ausb. 0.7 g (63%, bez. auf **13**), Schmp. 210—212°C (Lit.³⁾ 205°C u. Zers.).

IR: 3053 s, 1593 s—m, 1483 m, 1444 s, 1431 m, 1077 s, 1023 s, 999 s—m, 945 sst, 756 m, 732 m—st, 696 st, 596 s, 585 s, 457 cm⁻¹ m.

C₂₄H₂₀O₄S₂Sn (555.0) Ber. C 51.92 H 3.63 S 11.55 Gef. C 51.82 H 3.34 S 11.97

Reaktion bei 70°C: Die Umsetzung von 0.75 g (1.7 mmol) **13** verläuft genauso wie bei 20°C, das Rohprodukt wird zur Reinigung mit Äthanol ausgekocht. Dabei werden 0.5 g (53%) **5b** vom Schmp. 208—210°C erhalten.

[224/74]