

*Journal of Organometallic Chemistry*, 81 (1974) 145–159  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON TRIORGANOGERMANIUM-, -SILICIUM- UND -KOHLENSTOFFSULFINsäUREDERIVATEN

EKKEHARD LINDNER und KONRAD SCHARDT

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen (Deutschland)*

(Eingegangen den 24. Mai 1974)

### Summary

A number of hitherto unknown sulfinic acid derivatives of germanium, silicon and carbon,  $R_3MO_2SR$ , were prepared by reaction of anhydrous aliphatic and aromatic silver sulfinates,  $RSO_2Ag$ , with triorgano IVa element halides of the type  $R_3MX$  ( $R$  = aliphatic or aromatic group;  $M$  = Ge, Si, C;  $X$  = Cl, Br). Their ester-like structure and the trigonal pyramidal configuration of the  $R_3M$  group result unequivocally from  $^1H$  NMR, mass, IR and Raman spectroscopic investigations. The methyl esters  $(CH_3)_3MO_2SCH_3$  ( $M$  = Ge, Si, C) are compared with the already known sulfinato complexes of tin and lead,  $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$  and  $(CH_3)_3PbO_2SCH_3$ .

### Zusammenfassung

Durch Einwirkung wasserfreier aliphatischer und aromatischer Silbersulfinate,  $RSO_2Ag$ , auf Triorgano-IVa-Element-Halogenide des Typs  $R_3MX$  ( $R$  = Alkyl- oder Arylrest;  $M$  = Ge, Si, C;  $X$  = Cl, Br) wurden eine Reihe unbekannter Sulfinsäurederivate von Germanium, Silicium und Kohlenstoff,  $R_3MO_2SR$ , dargestellt. Ihre esterartige Struktur und die trigonal-pyramidale Anordnung der  $R_3M$ -Reste ergibt sich eindeutig aus  $^1H$ -NMR-, massen-, IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen. Die Methylester  $(CH_3)_3MO_2SCH_3$  ( $M$  = Ge, Si, C) werden mit den schon bekannten Sulfinato-Komplexen des Zinns und Bleis,  $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$  und  $(CH_3)_3PbO_2SCH_3$  verglichen.

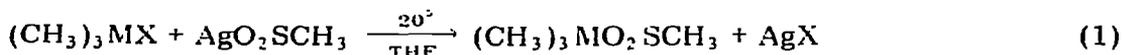
### Einleitung

Während Sulfinsäureester des Kohlenstoffs [1-11] schon seit langem bekannt und Sulfinato-Komplexe von Zinn [12-29] und Blei [12, 30-33] eingehend beschrieben worden sind, erschienen über Sulfinsäurederivate von germanium- [34, 35] und siliciumorganischen Verbindungen [36-42] bisher nur

wenige Arbeiten. Durch Anwendung der sog. "Silbersalzmethode" gelang uns indessen kürzlich die Synthese einiger Triorganogermaniumsulfinsäureester [34, 35], welche sich infolge der thermodynamisch stabilen Ge—C-Bindung aber in keinem Falle durch SO<sub>2</sub>-Einschiebung in Tetraorganogermine darstellen lassen [14, 43]. Eine Ausnahme stellen hier die schon bei -10°C beobachteten SO<sub>2</sub>-Insertion-Reaktionen in Sila- und Germacyclobutane dar [39-42]. Durch die SO<sub>2</sub>-Einschiebung wird die im Vierring ursprünglich vorhandene Ringspannung durch Bildung eines Sechsrings vermindert. Um die noch vorhandene Lücke in der Chemie der Sulfinsäurederivate von Triorgano-IVa-Elementen zu schliessen, haben wir nun die Silbersalzmethode ganz allgemein auf germanium-, silicium- und kohlenstoffhaltige Systeme anzuwenden versucht. Ausserdem schien eine ausführliche präparative und spektroskopische Untersuchung dazu geeignet, Vergleiche zwischen den IVa-Elementen hinsichtlich ihrer Sulfinsäurederivate anzustellen.

## Resultate und Diskussion

Sulfinato-Komplexe des allgemeinen Typs R<sub>3</sub>PbO<sub>2</sub>SR und R<sub>3</sub>SnO<sub>2</sub>SR, von denen die Methylderivate (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PbO<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub> [30] und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnO<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub> [14, 22, 26] als Grundkörper dieser Verbindungsklasse aufzufassen sind, sind schon seit einiger Zeit bekannt. Es erschien nun von Interesse auch die entsprechenden niedrigeren Homologen von Germanium, Silicium und Kohlenstoff darzustellen, um sie hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Strukturen mit den schon bekannten Zinn- und Bleiverbindungen zu vergleichen. Lässt man hierzu scharf getrocknetes CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Ag auf die Trimethyl-IVa-Element-Halogenide (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>MX (M = Ge, C, X = Br; M = Si, X = Cl) in THF einwirken, so sind bei Raumtemperatur gemäss Gl. 1 die noch unbekanntenen Sulfinsäureester des Germaniums, Siliciums und Kohlenstoffs zugänglich. Nach vorsichtiger Aufarbeitung



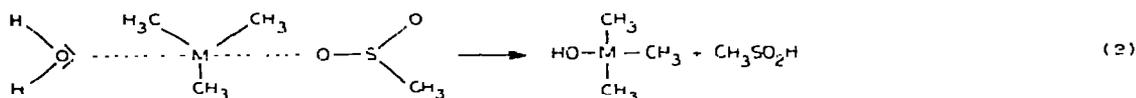
und Hochvakuumdestillation erhält man die drei Ester in 60-80 proz. Ausbeute. Während (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>MO<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub> (M = Ge, C) klare, farblose, angenehm riechende, im Falle von M = Ge, ziemlich viskose Flüssigkeiten darstellen, die sich in protonen-inaktiven Lösungsmitteln leicht lösen, raucht der ebenfalls farblose Ester (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub> an der Luft und besitzt einen erstickenden Geruch. Einige weitere charakteristische Eigenschaften dieser Ester und der schon bekannten Sulfinato-Komplexe (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnO<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PbO<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub> sind in Tabelle 1 vergleichend gegenübergestellt.

TABELLE 1

EINIGE EIGENSCHAFTEN HOMOLOGER SULFINSÄUREDERIVATE VON GRUPPE IVa-ELEMENTEN DER FORMALEN ZUSAMMENSETZUNG (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>MO<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>

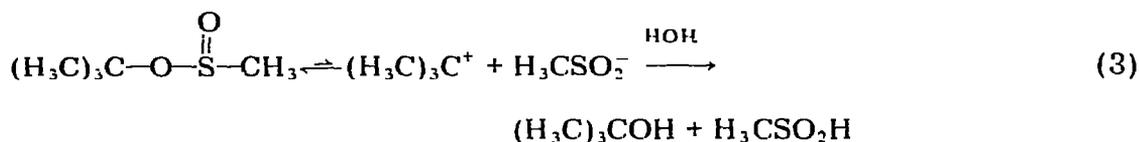
| Verbindung   | Sdp. (°C)  | Schmp. (°C) | löslich in:   |
|--|------------|-------------|---|
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>       | 26/0.2     |             | } allen protoneninaktiven<br>Lösungsmitteln wie<br>THF, CCl <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , Aceton |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>      | 35/0.1     |             |   |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> GeO <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> [35] | 28-30/0.02 |             |   |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>      |            | 112-113     | } H <sub>2</sub> O, C, H <sub>2</sub> OH, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ,<br>Halogenkohlenwasserstoffen           |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PbO <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>      |            | 123-124     |   |

Die in Tabelle 1 aufgeführten Ester sind ziemlich oxydations- und extrem hydrolyseempfindlich. Die überaus grosse Empfindlichkeit der Silicium- und Germaniumverbindungen gegenüber protonenaktiven Lösungsmitteln, welche in der Reihe  $\text{Si} > \text{Ge} > \text{C}$  abgestuft ist, lässt sich auf die unbesetzten  $d$ -Orbitale der Silicium- und Germaniumatome zurückführen, wodurch leicht Übergangszustände mit  $dsp^3$ -Hybridisierung gebildet werden können (Gl. 2).

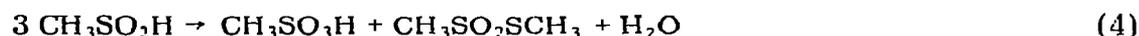


$\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$

Bei  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2\text{SCH}_3$  dürfte es sich aller Erfahrung nach allerdings um eine  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Substitutionsreaktion handeln, wobei zunächst eine Spaltung der C—O-Bindung unter Ausbildung des stabilen  $t$ -Butylcarboniumions anzunehmen ist (Gl. 3).



Das gemäss Gl. 2 entstehende Germanol bzw. Silanol geht dann in einer Sekundärreaktion in das entsprechende Hexamethyldigermoxan [14, 44] bzw. -disiloxan über. Die freiwerdende Methansulfinsäure disproportioniert sich entsprechend Gl. 4 [7, 45] in Methansulfonsäure und den Methanthiosulfonsäure-S-methylester. Die in Gl. 1 angegebene Methode lässt sich auch auf die entsprechenden Triphenylverbindungen übertragen (Gl. 5).



( $\text{M} = \text{Ge}, \text{X} = \text{Br}$ ;  $\text{M} = \text{Si}, \text{C}, \text{X} = \text{Cl}$ )

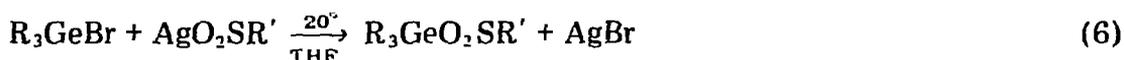
Ein Vergleich mit den schon bekannten Zinn- und Bleikomplexen entsprechender Zusammensetzung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  [23, 27] und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  [31] erscheint reizvoll. Während sich die Silicium- und Germaniumverbindungen wiederum als Ester erweisen, in denen der Sulfinsäurerest über Sauerstoff an die IVa-Elemente gebunden ist, liegt bei  $\text{M} = \text{C}$  ein kristallines, luftstabiles Sulfon vor, welches bereits 1903 von Hallensleben [46] beschrieben wurde. Die Möglichkeit der Delokalisierung der positiven Ladung des  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ -Kations führt hier zu einer Koordinierung des Sulfinatians über Schwefel. Die Phenylester von Silicium und Germanium erweisen sich im Vergleich zu den Methylderivaten gegenüber Wasser und Luftsauerstoff als wesentlich beständiger, was auf die sterische Hinderung durch die grossvolumigen Phenylreste zurückgeführt werden kann. Auffallend sind ihre niedrigen Schmelzpunkte und die gute Löslichkeit in protoneninaktiven Solventien. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle 2 miteinander verglichen.

TABELLE 2

EINIGE EIGENSCHAFTEN HOMOLOGER SULFINSÄUREDERIVATE VON GRUPPE IVa-ELEMENTEN DER FORMALEN ZUSAMMENSETZUNG  $(C_6H_5)_3MO_2SC_6H_5$

| Verbindung  | Schmp. (°C)   | löslich in:  |
|---|---------------|--|
| $(C_6H_5)_3CSO_2C_6H_5$                                   | 175-176       | THF, $C_6H_6$ , wenig löslich in $CCl_4$               |
| $(C_6H_5)_3SiO_2SC_6H_5$<br>$(C_6H_5)_3GeO_2SC_6H_5$ [34] | ≈ 44<br>56-58 | THF, $CCl_4$ , $CHCl_3$ , wenig löslich in Petroläther |
| $(C_6H_5)_3SnO_2SC_6H_5$<br>$(C_6H_5)_3PbO_2SC_6H_5$      | 222-223       | schwerlöslich  |

Abschliessend sei vermerkt, dass auf dem gleichen Wege neben  $(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$  auch einige heterogene Germaniumsulfinsäureester dargestellt wurden (Gl. 6). Sie weisen die gleichen Eigenschaften auf wie die bereits



( $R = R' = C_2H_5$ ;  $R = CH_3$ ,  $R' = C_6H_5$ ;  $R = C_6H_5$ ,  $R' = p-CH_3C_6H_4$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ )

beschriebenen Ester, Schmelz- bzw. Siedepunkte und Löslichkeit gehen aus Tabelle 3 hervor.

$(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$  stellt eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmen Geruch dar und zeigt eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber protonenaktiven Lösungsmitteln. Der nukleophile Angriff eines Wassermoleküls wird offensichtlich durch die Abschirmung des Germaniums durch die Äthylgruppen erschwert.

#### Diskussion der $^1H$ -NMR-Spektren

Die  $^1H$ -NMR-Spektren der 3 Verbindungen  $(CH_3)_3MO_2SCH_3$  ( $M = Ge, Si, C$ ) zeigen jeweils zwei scharfe Singulets mit dem erwarteten Intensitätsverhältnis 3/1 (Lösungsmittel  $CCl_4$ ; TMS innerer Standard).

In Tabelle 4 sind die chemischen Verschiebungen aller Sulfinsäurederivate des Typs  $(CH_3)_3MO_2SCH_3$  ( $M = C, Si, Ge, Sn, Pb$ ) vergleichend einander gegenübergestellt. Trägt man die  $\tau$ -Werte aus Tabelle 4 in ein Diagramm (vgl. Fig. 1) ein.

TABELLE 3

SCHMELZ- UND SIEDEPUNKTE SOWIE LÖSLICHKEIT VON  $(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$ , SOWIE EINIGER HETEROGENER TRIORGANOGERMANIUMSULFINSÄUREESTER

| Verbindung                          | Sdp. (°C)  | Schmp. (°C) | löslich in:   |
|-------------------------------------|------------|-------------|---|
| $(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$            | 57-58/0.02 |             | THF, Aceton, $CCl_4$ , $C_6H_6$   |
| $(C_6H_5)_3GeO_2SC_6H_4CH_3-p$ [34] |            | 96-97       | } $CHCl_3$ , $CCl_4$ , THF, $C_6H_6$<br>wenig löslich in<br>Petroläther |
| $(C_6H_5)_3GeO_2SCH_3$              |            | 85          |   |
| $(C_6H_5)_3GeO_2SC_2H_5$            |            | 61          |   |

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER SULFINSÄUREDERIVATE VON IVa-ELEMENTEN DES TYPES  $(\text{CH}_3)_3\text{MO}_2\text{SCH}_3$  ( $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  [14, 22],  $\text{Pb}$  [33])

| M               | $(\text{CH}_3)_3\text{M}$<br>$\tau$ (ppm) | $\text{CH}_3\text{SO}_2$<br>$\tau$ (ppm) |
|-----------------|---|--|
| C               | 8.54                                      | 7.19                                     |
| Si              | 9.75                                      | 7.52                                     |
| Ge              | 9.38                                      | 7.63                                     |
| Sn <sup>a</sup> | 9.46                                      | 7.74                                     |
| Pb <sup>a</sup> | 8.52                                      | 7.82                                     |

<sup>a</sup> Lösung  $\text{CDCl}_3$ .

so fällt auf, dass sich die  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe durch ein Resonanzsignal bei relativ hohem Feld auszeichnet. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf signifikante Beiträge von  $d_\pi$ - $p_\pi$ -Wechselwirkungen zwischen unbesetzten  $d$ -Orbitalen des Siliciums und den besetzten nichtbindenden  $p$ -Orbitalen des Sauerstoffatoms zurückzuführen. Bemerkenswert ist auch der hohe  $\tau$ -Wert der  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Protonen, der denjenigen der  $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ -Gruppe sogar noch um 0.08 ppm übertrifft. Unter Vernachlässigung der Elektronegativitätsunterschiede lässt sich aufgrund der in Tabelle 4 angegebenen Daten folgende Abstufung der IVa-Elemente (mit Aus-

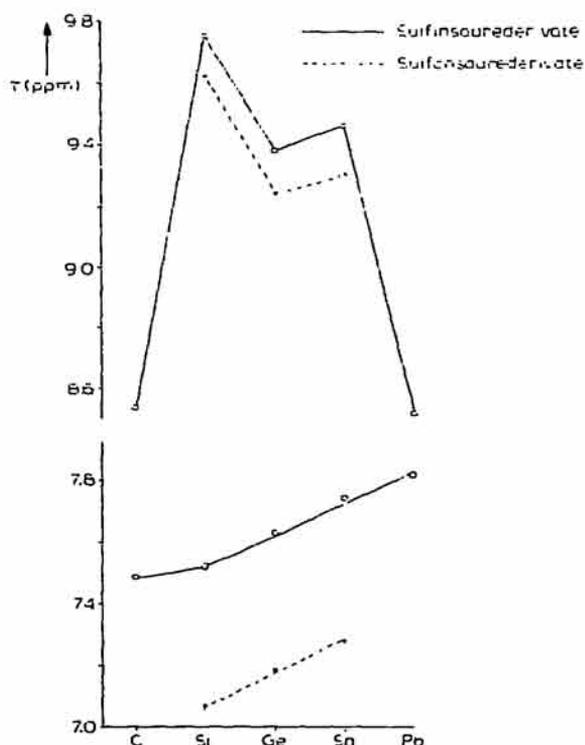


Fig. 1. Abhängigkeit der  $\tau$ -Werte der Methylgruppen in den Element IVa Sulfinsäure- und Sulfonsäurederivaten  $(\text{CH}_3)_3\text{MO}_2\text{SCH}_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{MO}_2\text{NSCH}_3$  ( $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) vom IVa Element.

TABELLE 5

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER SULFONSÄUREDERIVATE VON IVa-ELEMENTEN DES TYPES  $(\text{CH}_3)_3\text{MO}_2\text{SCH}_3$ (M = Si, Ge, LÖSUNG:  $\text{CCl}_4$ ; M = Sn, LÖSUNG:  $\text{CHCl}_3$ ; TMS INTERNER STANDARD)

| M  | $(\text{CH}_3)_3\text{M}$<br>$\tau$ (ppm) | $\text{CH}_3\text{SO}_2$<br>$\tau$ (ppm) |
|----|---|--|
| Si | 9.62                                      | 7.07                                     |
| Ge | 9.24                                      | 7.19                                     |
| Sn | 9.30                                      | 7.28                                     |

nahme von Kohlenstoff) bezüglich ihrer  $d_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkung zwischen nicht-bindendem Elektronenpaar und unbesetzten  $d$ -Orbitalen des Zentralatoms treffen:  $\text{Si} \gg \text{Sn} > \text{Ge} \gg \text{Pb}$ . Ferner kann man aus Fig. 1 ersehen, dass die chemische Verschiebung der Protonen der  $\text{CH}_3\text{SO}_2^-$ -Gruppe vom Silicium zum Blei hin nahezu linear ansteigt, die Polarität der  $\text{M}-\text{O}$ -Bindung nimmt in der gleichen Reihenfolge zu. Dieses Ergebnis lässt sich mit der Elektronegativitätsskala von Pauling in Übereinstimmung bringen. Die relativ geringe Differenz der  $\tau$ -Werte der  $\text{CH}_3\text{SO}_2^-$ -Protonen zwischen Kohlenstoff und Silicium ergibt sich aus der geringeren Elektronegativitätsdifferenz und dem dadurch bedingten, stärker kovalenten Charakter der Bindung zwischen dem Element Kohlenstoff und der  $\text{CH}_3\text{SO}_2^-$ -Gruppe. In Fig. 1 sind aus Vergleichsgründen die chemischen Verschiebungen der entsprechenden Sulfonsäurederivate [47] soweit wie möglich angegeben, die sich insgesamt durch wesentlich niedrigere  $\tau$ -Werte von den Sulfinsäurederivaten unterscheiden, prinzipiell jedoch den gleichen Gang aufweisen und somit unsere Ergebnisse bestätigen (siehe auch Tabelle 5).

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Phenylester  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  (M = Si, Ge) zeigen nur das für Phenylprotonen typische Signal mit einer chemischen Verschiebung von 2.6 ppm (Lösung:  $\text{CDCl}_3$ , TMS interner Standard).

Das Protonenresonanz-Spektrum von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$  geht aus Fig. 2 hervor. Bei  $\tau 7.57$  findet man ein Quartett, das den Methylenprotonen der Sulfinsäuregruppe entspricht. Das Signal bei  $\tau 8.86$  entsteht durch Überlagerung eines Triplets und eines "Singulets" der an den Sulfinsäurerest bzw. an das Germanium gebundenen  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen. Das Flächenverhältnis von 1/9 der "beiden Signale bestätigt diese Zuordnung. Die das "Signal" bei  $\tau 8.86$  symmetrisch umgebenden vier kleinen Peaks sind auf Spinseitenbanden zurückzuführen. Abschliessend sind in Tabelle 6 die chemischen Verschiebungen der aliphatischen Sulfinsäureester sowie zum Vergleich die von  $(\text{CH}_3)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$  angegeben. Aus den angegebenen Werten für die  $\alpha$ -Protonen der Sulfinsäuregruppierung lässt sich der Absorptionsbereich dieser Derivate mit  $\tau$  ca. 7.50 - 7.65 angeben. Diese Werte stimmen gut mit Literaturangaben überein [48].

### Diskussion der Massenspektren

Massenspektroskopische Untersuchungen der Ester  $(\text{CH}_3)_3\text{MO}_2\text{SCH}_3$  (M = C, Si, Ge) sind insofern von Bedeutung, als bisher keine unmittelbar vergleichbaren Spektren zur Verfügung stehen. Das Massenspektrum von

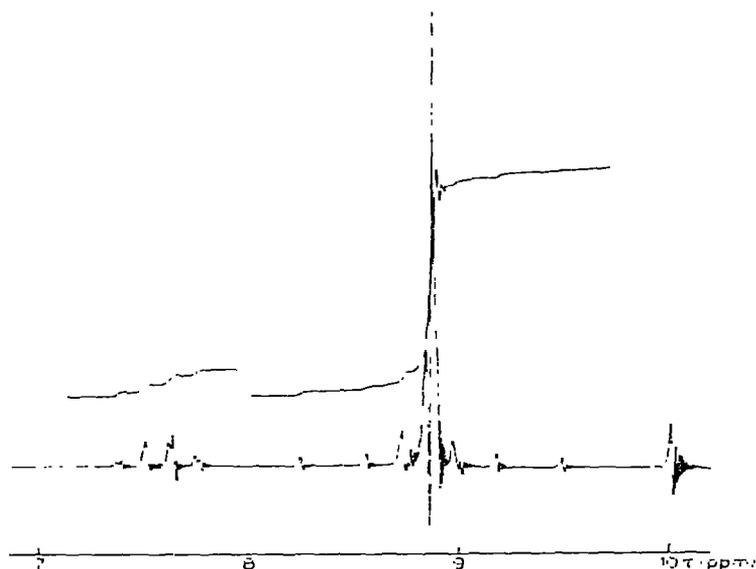


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$ . (Lösung  $\text{CCl}_4$ , TMS interner Standard).

$(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2\text{SCH}_3$  ist besonders einfach; der Molekülpeak erscheint mit grosser Intensität entsprechend dem natürlichen Vorkommen der Isotope der an der Verbindung beteiligten Elemente. Die Abspaltung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe führt zu  $m/e$  121, anschliessende  $\text{SO}_2$ -Eliminierung zu dem Basepeak  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]^+$  mit  $m/e$  57. Daneben treten auch noch Bruchstücke wie  $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]^+$  und  $[\text{CH}_3\text{SO}]^+$  auf, die auf eine  $\text{C-O-S}$ -Verknüpfung im Molekül hinweisen.

Die Massenspektren der höheren Homologen ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) zeigen eine kompliziertere Fragmentierung. Silicium besitzt 3 Isotope ( $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$ ) mit einer relativen Häufigkeit von 92.21/4.70/3.09. Germanium hat 5 Isotope ( $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{76}\text{Ge}$ ) in einem Verhältnis von 20.56/27.42/7.79/36.47/7.76. Aufgrund dieser Verteilung zeigt jede Verbindung, welche ein Silicium- bzw. ein Germaniumatom enthält, im Massenspektrum ein charakteristisches Schema. So können die Peaks bei  $m/e$  152 und 198 (bezogen auf das jeweils

TABELLE 6

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN EINIGER ALIPHATISCHER SULFINSÄUREESTER DES GERMANIUMS

| Verbindung  | Chemische Verschiebung<br>$\tau$ (ppm) |         |
|---|--|---------|
|   | $\alpha$                               | $\beta$ |
| $(\text{CH}_3)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$                     | 7.63                                   |         |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$ | 7.57                                   | 8.83    |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$            | 7.61                                   |         |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$ | 7.49                                   | 8.85    |

TABELLE 7

EINIGE CHARAKTERISTISCHE PEAKS IN DEN MASSENSPEKTREN DER ESTER  $(\text{CH}_3)_3\text{MO}_2\text{SCH}_3$  ( $\text{M} = \text{C}, \text{Ge}, \text{Si}$ )

| $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2\text{SCH}_3$ |  | $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_2\text{SCH}_3$ |   | $(\text{CH}_3)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$ |   |
|--|--|---|---|---|---|
| <i>m/e</i>                               | Zuordnung                                    | <i>m/e</i>                                | Zuordnung                                     | <i>m/e</i>                                | Zuordnung                                     |
| 136                                      | $[\text{M}]^+$                               | 152                                       | $[\text{M}]^+$                                | 198                                       | $[\text{M}]^+$                                |
| 121                                      | $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{SCH}_3]^+$ | 137                                       | $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2\text{SCH}_3]^+$ | 183                                       | $[(\text{CH}_3)_2\text{GeO}_2\text{SCH}_3]^+$ |
| 64                                       | $[\text{SO}_2]^+$                            | 122                                       | $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2\text{S}]^+$     | 168                                       | $[(\text{CH}_3)_2\text{GeO}_2\text{S}]^+$     |
| 63                                       | $[\text{CH}_3\text{SO}]^+$                   | 73  | $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]^+$                | 139                                       | $[\text{GeO}_2\text{SH}]^+$                   |
| 58                                       | $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]^+$               | 64  | $[\text{SO}_2]^+$                             | 119                                       | $[(\text{CH}_3)_2\text{Ge}]^+$                |
| 57                                       | $[(\text{CH}_3)_2\text{C}]^+$                | 63  | $[\text{CH}_3\text{SO}]^+$                    | 63  | $[\text{CH}_3\text{SO}]^+$                    |
|  |  | 59  | $[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}]^+$               | 64  | $[\text{SO}_2]^+$                             |

häufigste Isotop) den beiden Molekülionen  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_2\text{SCH}_3]^+$  bzw.  $[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3]^+$  zugeordnet werden. Die Fragmentierung des Molekülions beginnt mit einer schrittweisen Abspaltung von  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Einige charakteristische Bruchstücke in den Massenspektren der Verbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{MO}_2\text{SCH}_3$  ( $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ ) sind in Tabelle 7 angegeben.

Die Spektren aller drei Verbindungen zeigen einwandfrei, dass eine direkte  $\text{SO}_2$ -Eliminierung aus den Molekülpeaks nicht zu beobachten ist [22]. Es treten auch keine Peaks auf, die auf eine polymere Anordnung hindeuten. Lediglich im Falle von  $(\text{CH}_3)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$  beobachtet man bei einer Einlasstemperatur von  $70^\circ\text{C}$  Zerfallsprodukte des Hexamethyldigermoxans. Bei Erhöhung der Einlasstemperatur nimmt die Intensität der Peaks dieser Thermolyseprodukte zu, die von  $(\text{CH}_3)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$  ab. Während also in den bekannten Komplexen  $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$  [49] und  $(\text{CH}_3)_3\text{PbO}_2\text{SCH}_3$  eine polymere Anordnung mit der Koordinationszahl 5 für die Zentren Zinn und Blei vorliegt, handelt es sich bei den Verbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{MO}_2\text{SCH}_3$  ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{Si}, \text{C}$ ) eindeutig um Monomere mit nur vierfach koordiniertem Zentralatom. Im Falle des Triphenylmethylphenylsulfons findet man keinen Molekülpeak, sondern als erstes Bruchstück  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+$ . Während die Methylester sukzessive  $\text{CH}_3$ -Gruppen abspalten, beobachtet man

TABELLE 8

EINIGE CHARAKTERISTISCHE PEAKS IN DEN MASSENSPEKTREN DER SULFINsäUREDERIVATE  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  ( $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ )

| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ |   | $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ |   | $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ |   |
|--|---|---|---|---|---|
| <i>m/e</i>   | Zuordnung                                       | <i>m/e</i>  | Zuordnung   | <i>m/e</i>  | Zuordnung   |
| 384  | $[\text{M}]^+$ fehlt                            | 400   | $[\text{M}]^+$                                      | 446   | $[\text{M}]^+$  |
| 242  | $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}]^+$          |   |   |   |   |
| 165  | $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CC}_6\text{H}_4]^+$ | 324   | $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_2\text{SH}]^+$ | 414   | $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeSC}_6\text{H}_5]^+$ |
| 141  | $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2]^+$           | 276   | $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOH}]^+$           | 321   | $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeO}]^+$              |
| 125  | $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}]^+$             | 259   | $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]^+$             | 305   | $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}]^+$               |
| 109  | $[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}]^+$              | 181   | $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiC}_6\text{H}_5]^+$    | 228   | $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}]^+$               |
| 77   | $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$                      | 141   | $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2]^+$               | 151   | $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Ge}]^+$                   |
| 65   | $[\text{SO}_2\text{H}]^+$                       | 77  | $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$                          | 141   | $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2]^+$                 |
|  |   |   |   | 77  | $[\text{C}_6\text{C}_5]^+$                            |
|  |   |   |   | 65  | $[\text{SO}_2\text{H}]^+$                             |

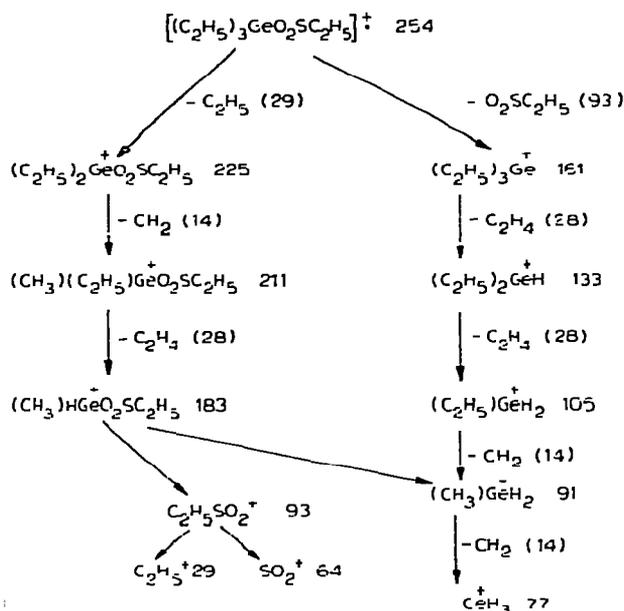


Fig. 3. Fragmentierungsschema von  $(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$ , (bezogen auf  $^{74}Ge$ ).

eine entsprechende Fragmentierung der Phenylgruppen aus den Molekülonen von  $(C_6H_5)_3MO_2SC_6H_5$  ( $M = Si, Ge$ ) nur in geringem Masse. Hier tritt im wesentlichen eine Spaltung der IVa-Element-Sauerstoff-Bindung auf, wobei die Basepeaks  $[(C_6H_5)_3M]^+$  mit  $m/e$  259 (bezogen auf  $^{28}Si$ ) und  $m/e$  305 (bezogen auf  $^{74}Ge$ ) [34] mit grosser Intensität erscheinen. Diese spalten anschliessend  $C_6H_5$ -Gruppen ab (vgl. Tabelle 8).

Das Massenspektrum von  $(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$  beweist dessen monomere Zusammensetzung. Der Molekülpeak erscheint bei  $m/e$  254 ( $^{74}Ge$ ) mit grosser Intensität. Das Fragmentierungsschema ist im wesentlichen durch zwei Wege charakterisiert: (1) Die schrittweise Abspaltung von  $C_2H_5$ -,  $C_2H_4$ - und  $CH_2$ -Bruchstücken. (2) Die Spaltung der Ge-O-Bindung und Bildung des stabilen Basepeaks  $[(C_2H_5)_3Ge]^+$  mit  $m/e$  161.

Eine direkte Eliminierung von  $SO_2$  aus dem Molekülion ist auch in diesem Falle nicht zu erkennen. Das Fragmentierungsschema geht aus Fig. 3 hervor.

### Diskussion der IR- und Raman-Spektren

Die IR- und Raman-Spektren der Methylester  $(CH_3)_3MO_2SCH_3$  ( $M = Ge, Si, C$ ) eignen sich wegen ihrer Übersichtlichkeit besonders gut für eine weitgehende Zuordnung der Grundschwingungen. Sie gestatten daher auch einen Einblick in die Strukturverhältnisse, welche besonders hinsichtlich eines Vergleichs mit den schon bekannten Komplexen  $(CH_3)_3PbO_2SCH_3$  [32] und  $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$  [18, 19, 26] von Interesse sind. Für die Interpretation der Spektren von  $(CH_3)_3CO_2SCH_3$  und  $(CH_3)_3GeO_2SCH_3$  wurden die schon bekannten Spektren von  $(CH_3)_3COH$  bzw.  $(CH_3)_3CH$  [50] und IR-Untersuchungen von Glockling et al. [51] zugrunde gelegt.

TABELLE 9

VERGLEICHENDE GEGENÜBERSTELLUNG DER IR(PHASE: FILM)- UND RAMAN(PHASE: FLÜSS SPEKTREN (ANGABEN IN  $\text{cm}^{-1}$ ) DER ESTER  $(\text{CH}_3)_3\text{MO}_2\text{SCH}_3$  ( $M = \text{Ge, Si, C}$ )

| $(\text{CH}_3)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$        |                            | $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_2\text{SCH}_3$ |                    | $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2\text{SCH}_3$     |  | Zuordnung  |
|--|----------------------------|---|--------------------|--|--|--|
| IR   | Raman                      | IR  | Raman              | IR   | Raman                                  |  |
| 2990 s   | 3002 m<br>2995 m           | 3018 ss<br>2968 m                         |                    | 2985 m-st                                    |  | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$   |
| 2919 s   | 2921 s                     | 2915 ss<br>2910 ss                        |                    | 2940 s<br>2880 ss                            |  | $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  |
|  |                            |   |                    | 1480 s<br>1465 s<br>1415 (sch)<br>1410 s     | 1469 st<br>1453 st<br>1419 m<br>1413 m | $\delta_{\text{as}}((\text{CH}_3))$  |
| 1418 s   | 1418 m                     | 1415 s                                    | 1421 m             |  |  | $\delta_{\text{as}}((\text{CH}_3))$<br>+ $\delta_{\text{as}}((\text{CH}_3))$         |
|  |                            |   |                    | 1398 s<br>1372 m<br>1258 s-m ?<br>1250 s-m ? | 1375 ss<br>1262 m<br>1254 (sch)        | $\delta_{\text{s}}((\text{CH}_3))/\text{C}$  |
| 1295 ss-s  |                            | 1295 ss-s                                 |                    | 1300 s                                       | 1302 ss                                | $\delta_{\text{s}}((\text{CH}_3))/\text{S}^{\ddagger}$                               |
| 1250 sch<br>1245 s                               | 1253 s<br>1247 s           | 1258 st                                   | 1260 s             |  |  | $\delta_{\text{s}}((\text{CH}_3))/\text{M}^{\ddagger}$                               |
|  |                            |   |                    | 1180 m                                       | 1182 m                                 | $\delta(\text{CCH}_3)$   |
| 1119 st-sst<br>950 s<br>868 s (sch)<br>840 (sch) | 1122 m<br>958 ss<br>870 ss | 1139 st<br>958 m<br>852 sst (br)          | 1139 m-st<br>862 m | 1130 sst<br>960 s-m<br>794 st ?              | 1126 st<br>966 m<br>797 st ?           | $\nu(\text{SO})$<br>$\rho((\text{CH}_3)/\text{S})$<br>$\rho((\text{CH}_3)/\text{M})$ |
| 806 sst  | 809 ss                     | 852 sst (br)                              | 862 m              | 864 sst                                      | 869 st                                 | $\nu_{\text{as}}(\text{SOM})$  |
| 690 m  | 695 sst                    | 692 m                                     | 698 sst            | 696 m-st                                     | 701 sst                                | $\nu(\text{C-S})$  |
| 625 sst  | 631 m                      | 670 s                                     | 666 st             | 925 s  | 926 st                                 | $\nu_{\text{as}}(\text{MC}_3)$   |
| 580 m-st<br>384 s-m                              | 581 sst<br>384 m           | 599 ss-s<br>400 s                         | 600 sst            | 794 st<br>696 m-st                           | 799 st<br>701 st                       | $\nu_{\text{s}}(\text{MC}_3)$<br>$\nu_{\text{s}}(\text{SOM})$                        |
| 255 s  | 255 s                      |   |                    |  |  | $\delta(\text{MC}_3)$  |

Die antisymmetrischen und symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingungen der sowohl an das betreffende IVa-Element als auch an den Schwefel gebundenen Methylgruppen absorbieren zwischen  $3000$  und  $2960 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2940$  und  $2880 \text{ cm}^{-1}$  und liegen damit in den erwarteten Bereichen (vgl. Tabelle 9). Schwieriger sind die Zuordnungen für die entsprechenden antisymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen zu treffen. Sie sind nur im Falle der Kohlenstoffverbindung getrennt auffindbar. Im Falle der symmetrischen  $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  kann dagegen auch bei den Silicium- und Germaniumestern einwandfrei zwischen  $\delta_{\text{as}}((\text{CH}_3)/\text{S})$  und  $\delta_{\text{as}}((\text{CH}_3)/\text{M})$  unterschieden werden. Während die Festlegung von  $\rho((\text{CH}_3)/\text{S})$  infolge ihrer Lagekonstanz in allen Spektren, die von  $\rho((\text{CH}_3)_3\text{Si})$  bzw.  $\rho((\text{CH}_3)_3\text{Ge})$  ebenfalls relativ leicht möglich ist, stösst die Zuordnung von  $\rho((\text{CH}_3)_3\text{C})$  bei  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2\text{SCH}_3$  auf Schwierigkeiten, zumal bei  $794$  (IR) bzw.  $797$  (Raman)  $\text{cm}^{-1}$  die symmetrische  $\text{CC}_3$ -Valenzschwingung absorbiert

Für das Vorliegen von Estern der Methansulfinsäure sprechen vor allem die IR- und Raman-Banden zwischen  $1120$  und  $1140\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $800$  und  $870\text{ cm}^{-1}$ , welche  $\nu(\text{SO})$  und  $\nu_{\text{as}}(\text{SOM})$  entsprechen. Interessant ist die Tatsache, dass  $\nu(\text{SO})$  von  $M = \text{Ge}$  zu  $M = \text{Si}$  um  $20\text{ cm}^{-1}$  ansteigt, um dann bei  $M = \text{C}$  um ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  wieder nach niedrigeren Frequenzen abzusinken. Wir führen diese kurzwellige Verschiebung von  $\nu(\text{SO})$  im Spektrum des Silicium-Esters auf  $(p \rightarrow d)_\pi$ -Doppelbindungsanteile zwischen Sauerstoff und Silicium zurück. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit unseren  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen. Im Zusammenhang damit sei darauf verwiesen, dass solche Doppelbindungseffekte bereits vor mehr als zehn Jahren auch von Schmidbaur diskutiert worden sind [52]. Auch die grosse Frequenzdifferenz von  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{O})$  und  $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$  im IR-Spektrum von  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ , durch eine Vergrösserung des Si—O—Si-Bindungswinkels bedingt, lässt auf bemerkenswerte Si—O-Doppelbindungsanteile schliessen. Die Absorptionen von  $\nu_{\text{as}}(\text{SOM})$  sind vom Germanium über Silicium zum Kohlenstoff erwartungsgemäss nach höheren Wellenzahlen verschoben infolge der kleiner werdenden Masse des IVa-Elements.  $\nu_{\text{as}}(\text{SOM})$  und  $\nu_s(\text{SOM})$  lassen sich mit Hilfe der Raman-Spektren leicht auseinanderhalten. Erstere erscheint im Raman-Spektrum im allgemeinen mit geringerer Intensität als  $\nu_s(\text{SOM})$ . Besonders stark sind die Raman-Banden für die C—S-Valenzschwingungen, welche sich ebenfalls in sämtlichen Spektren zweifelsfrei zuordnen lassen.

Nachdem vor allem in den IR-Spektren die Absorptionen für  $\nu_{\text{as}}(\text{MC}_3)$  und  $\nu_s(\text{MC}_3)$  gut erkennbar sind, kann von einer trigonal pyramidalen ( $C_{3v}$ -Lokalsymmetrie) Anordnung der  $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ -Gruppen ausgegangen werden. Bei planarer Konfiguration ( $D_{3h}$ -Lokalsymmetrie), wie dies bei  $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$  [14, 22] der Fall ist, dürfte nämlich im IR-Spektrum nur  $\nu_{\text{as}}(\text{MC}_3)$  auftreten. Die antisymmetrischen und symmetrischen IVa-Element—Kohlenstoff-Valenzschwingungen lassen sich durch die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse in den IR- und Raman-Spektren besonders leicht festlegen. An einer im Gegensatz zu  $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{PbO}_2\text{SCH}_3$  insgesamt pseudotetraedrischen Umgebung von Germanium, Silicium und Kohlenstoff sowie einer esterartigen Verknüpfung der  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ -Reste an diese IVa-Elemente kann somit nicht gezweifelt werden.

In Tabelle 10 sind die IR-Daten von  $\nu(\text{SO})$  und  $\nu_{\text{as}}(\text{SOM})$  bzw.  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$  und  $\nu_s(\text{SO}_2)$  der Triphenyl-IVa-Element-Benzolsulfinsäureester miteinander verglichen. Hieraus ergibt sich zweifelsfrei, dass bei Germanium und Silicium O-verknüpfte Ester vorliegen und es sich bei der Kohlenstoffverbindung um ein Sulfon handelt.

TABELLE 10

$\nu(\text{SO})$ - UND  $\nu_{\text{as}}(\text{SOM})$ - BZW.  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ - UND  $\nu_s(\text{SO}_2)$ -VALENZSCHWINGUNGEN (IN  $\text{cm}^{-1}$ ) DER SULFINSÄUREESTER  $\text{R}_3\text{MO}_2\text{SR}$  UND DES SULFONS  $\text{R}_3\text{CSO}_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ; PHASE: FEST/KBR)

| M  | $\nu(\text{SO})$ | $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ | $\nu_{\text{as}}(\text{SOM})$ | $\nu_s(\text{SO}_2)$ |
|----|------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| Ge | 1127 st          |                                | 804 sst                       |                      |
| Si | 1122 st          |                                | 851 sst                       |                      |
| C  |                  | 1300 sst                       |                               | 1128 sst             |

TABELLE 11

CHARAKTERISTISCHE IR-DATEN VON  $\text{Xt}_3\text{GeO}_2\text{SAt}$  ( $\text{Xt} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) SOWIE EINIGER HETEROGENER SULFINSÄUREESTER DES GERMANIUMS (ANGABEN IN  $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\text{Me} = \text{CH}_3$ ,  $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$ )

| Verbindung                            | $\nu(\text{SO})$       | $\nu_{\text{as}}(\text{SOGe})$ | $\nu(\text{C-S})$   | $\nu_{\text{as}}(\text{GeC}_3)$ | $\nu_{\text{s}}(\text{GeC}_3)$ | $\nu_{\text{s}}(\text{SOG})$ |
|---------------------------------------|------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| $\text{Xt}_3\text{GeO}_2\text{SAt}^a$ | 1119 st                | 830 sst                        | 678 sch             | 595 st                          | 545 m                          | 383 s                        |
|                                       | 1124 m-st <sup>c</sup> | 834 m <sup>c</sup>             | 677 st <sup>c</sup> | 601 st <sup>c</sup>             | 550 sst <sup>c</sup>           | 389 m-s                      |
| $\text{Me}_3\text{GeO}_2\text{SPh}^a$ | 1120 st                | 808 sst                        | 670 s <sup>1</sup>  | 626 st                          | 578 m-st                       |                              |
| $\text{Ph}_3\text{GeO}_2\text{SMe}^b$ | 1126 st                | 812 sst                        | 682 m               |                                 |                                |                              |
| $\text{Ph}_3\text{GeO}_2\text{SAt}^b$ | 1126 st                | 812 sst                        | 680 m               |                                 |                                |                              |

<sup>a</sup> Phase: Film. <sup>b</sup> Phase: fest/KBr. <sup>c</sup> Raman-Spektrum (Phase flüssig).

Schliesslich sind in Tabelle 11 noch einige charakteristische IR- und Raman Daten von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$  sowie die IR-Frequenzen einiger heterogener Sulfinsäureester des Germaniums angegeben. Für die Zuordnung von  $\nu_{\text{as}}(\text{GeC}_3)$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{GeC}_3)$  bei  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$  wurde mit dem bekannten Spektrum von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeBr}$  verglichen [51]. Erwartungsgemäss liegen auch bei den in Tabelle 11 angegebenen Verbindungen O-verknüpfte Ester vor.

## Beschreibung der Versuche

Samtliche Versuche von Organo-IVa-Element-Halogeniden mit Silberorgano sulfinate wurden in Schlenkrohren unter peinlichstem Ausschluss von Luftsaurestoff und -feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bzw. im Hochvakuum durchgeführt. Infolge der extremen Hydrolyseempfindlichkeit der Ester ist es ratsam, das Schutzgas über mehrere hintereinander geschaltete, mit  $\text{P}_2\text{O}_{10}$  gefüllte U-Rohre zu trocknen. Die Silbersalze müssen unter Lichtausschluss dargestellt und aufbewahrt werden. Sämtliche Lösungsmittel müssen getrocknet ( $\text{LiAlH}_4$ ) und  $\text{N}_2$ -gesättigt sein.

### I. Darstellung der Triorgano-IVa-Element-Sulfinsäureester

#### A. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{MO}_2\text{SCH}_3$ ( $M = \text{Ge}, \text{Si}, \text{C}$ )

In ein vor Lichteinfall geschütztes Schlenkrohr gibt man die abgewogene Menge  $\text{AgO}_2\text{SCH}_3$  (über  $\text{P}_2\text{O}_{10}$  getrocknet), welches mit ca. 50 ml THF aufgeschlämmt und ca. 10 Min. gerührt wird. Zu dieser Suspension lässt man langsam unter stetem Rühren bei Raumtemperatur die berechnete Menge an Triorgano-IVa-Element-Halogenid, in ca. 10 ml THF gelöst, tropfen. Nach beendeter Zugabe wird noch weiter gerührt. Nach Filtrieren des Reaktionsgemisches (D4-Fritte mit Glaswolle dicht belegt) wird das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Die zurückbleibende Flüssigkeit, welche hauptsächlich den entsprechenden Ester enthält, destilliert man anschliessend im Hochvakuum.

(1) *Trimethylgermaniummethansulfinsäureester*. Einwaage 4.7 g (25.39 mMol)  $\text{AgO}_2\text{SCH}_3$  und 4.0 g (20.24 mMol)  $(\text{CH}_3)_3\text{GeBr}$ . Reaktionszeit 3 Stunden. Ausbeute 74%. (Gef.: C, 24.93; H, 6.40; S, 15.93; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf  $^{74}\text{Ge}$ , 198.  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{GeO}_2\text{S}$  ber.: C, 24.41; H, 6.10; S, 16.27%; Mol.-Gew., 196.81).

(2) *Trimethylsiliciummethansulfinsäureester*. Einwaage 2.8 g (15.0 mMol)  $\text{AgO}_2\text{SCH}_3$  und 1.3 g (11.9 mMol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ . Reaktionszeit 1 Stunde. Ausbeute 64%. (Gef.: C, 31.11; H, 7.63; S, 21.25; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf  $^{28}\text{Si}$ , 152.  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2\text{SSi}$  ber.: C, 31.55; H, 7.94; S, 21.05%; Mol.-Gew., 152.29).

(3) *t-Butylmethansulfinsäureester*. Einwaage 11.3 g (60.6 mMol)  $\text{AgO}_2\text{SCH}_3$  und 6.1 g (44.5 mMol)  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ . Reaktionszeit 17 Stunden. Ausbeute 75%. (Gef.: C, 43.82; H, 8.60; S, 23.16%; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf  $^{12}\text{C}$ , 136.  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  ber.: C, 44.08; H, 8.87; S, 23.54%; Mol.-Gew., 136.22).

*B. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  ( $M = \text{Ge}, \text{Si}, \text{C}$ )*

Bei der Darstellung verfährt man analog A, die Filtrate werden jedoch wie folgt aufgearbeitet: Man engt die Lösung im Vakuum bis auf ca. 5 ml ein, versetzt mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung und kühlt ab. Falls sich keine Kristalle abscheiden, wird das Öl durch Abschrecken mit flüssiger Luft und Anreiben mit einem Glasstab zur Kristallisation gebracht. Nun wird filtriert (D3) und die Substanz im Hochvakuum getrocknet.

(1) *Triphenylgermaniumbenzolsulfinsäureester*. Einwaage 1.2 g (4.8 mMol)  $\text{AgO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  und 1.7 g (4.4 mMol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ . Ausbeute ca. 90%. (Gef.: C, 64.27; H, 4.38; S, 7.10%; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf  $^{74}\text{Ge}$ , 446.  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{GeO}_2\text{S}$  ber.: C, 64.77; H, 4.40; S, 7.20%; Mol.-Gew., 444.65).

(2) *Triphenylsiliciumbenzolsulfinsäureester*. Einwaage 3.3 g (13.39 mMol)  $\text{AgO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  und 2.1 g (7.10 mMol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ . Reaktionszeit 3 Stunden. Ausbeute quantitativ. (Gef.: C, 71.52; H, 5.19; S, 7.88; Mol. Gew. massenspektroskop. bez. auf  $^{28}\text{Si}$ , 400.  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{SSi}$  ber.: C, 71.96; H, 5.03; S, 8.00%. Mol.-Gew., 400.58).

(3) *Triphenylmethylphenylsulfon*. Einwaage 2.1 g (8.41 mMol)  $\text{AgO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  und 2.3 g (8.25 mMol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ . Reaktionszeit 4 Stunden. Ausbeute quantitativ. (Gef.: C, 77.97; H, 5.21; S, 7.92.  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$  ber.: C, 78.09; H, 5.24; S, 8.33%).

*C. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$  und heterogen zusammengesetzter Germaniumsulfinsäureester*

3-5 mMol des betreffenden Silbersulfinsäures werden in ca. 30 ml THF suspendiert. Hierzu tropft man langsam die berechnete Menge an  $\text{R}_3\text{GeBr}$ , gelöst in ca. 5 ml THF. An der Eintropfstelle bildet sich  $\text{AgBr}$ , während das silbrig glänzende Silbersulfinsäures verschwindet. Nach vollendeter Zugabe wird noch ca. 30 Minuten gerührt und anschliessend filtriert (mit Glaswolle belegte D4-Fritte). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man den rohen Ester, der im Hochvakuum destilliert wird.

(1) *Triäthylgermaniumäthansulfinsäureester*. Einwaage 3.7 g (18.32 mMol)  $\text{AgO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$  und 4.4 g (18.32 mMol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ . Ausbeute 69%. (Gef.: C, 37.63; H, 7.45; S, 12.54; Mol.-Gew. massenspektroskop. bez. auf  $^{74}\text{Ge}$ , 254.  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{GeO}_2\text{S}$  ber.: C, 37.99; H, 7.97; S, 12.67%; Mol.-Gew., 252.91).

(2) *Trimethylgermaniumbenzolsulfinsäureester*. Einwaage 0.7 g (3.00 mMol)  $\text{AgO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  und 0.6 g (3.00 mMol)  $(\text{CH}_3)_3\text{GeBr}$ . Ausbeute ca. 80% (Gef.: C, 42.10; H, 5.78; S, 12.54%.  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{GeO}_2\text{S}$  ber.: C, 41.76; H, 5.45; S, 12.88%).

(3) *Triphenylgermaniummethansulfinsäureester*. Die Darstellung erfolgt nach Vorschrift B. Einwaage 0.45 g (2.4 mMol)  $\text{AgO}_2\text{SCH}_3$  und 0.95 g (2.4 mMol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ . Ausbeute ca. 70%. (Gef.: C, 59.58; H, 4.99; S, 8.40.  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{GeO}_2\text{S}$  ber.: C, 59.60; H, 4.70; S, 8.37%).

(4) *Triphenylgermaniumäthansulfinsäureester*. Die Darstellung erfolgt nach Vorschrift B. Einwaage 0.53 g (2.61 mMol)  $\text{AgO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$  und 1.0 g (2.61 mMol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ . Ausbeute ca. 70%. (Gef.: C, 60.79; H, 5.29; S, 8.31.  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{GeO}_2\text{S}$  ber.: C, 60.50; H, 5.03; S, 8.07%).

## II. <sup>1</sup>H-NMR-, Massen-, IR- und Raman-Spektren

Die Aufnahmen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erfolgten mit einem Varian A-60A-Gerät bei einer Frequenz von 60 MHz und einer Arbeitstemperatur von 37°C. Als Lösungsmittel wurden  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CDCl}_3$  verwendet, als Standard diente TMS (intern). Zur Registrierung der Massenspektren diente ein Spektrometer der Firma Varian MAT, Bremen, Modell CH-4 B. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 12 Gitterspektrographen aufgenommen. Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente ein Coderg-Spektrometer, Modell PH 1, mit spectra Physics Helix Neon Laser.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die grosszügige finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

## Literatur

- 1 R. Otto und A. Rösing, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 18 (1885) 2506.
- 2 R. Otto und A. Rösing, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 25 (1892) 230.
- 3 R. Otto, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 26 (1893) 308; 26 (1893) 430.
- 4 A. Rosenheim und L. Singer, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 37 (1904) 2152.
- 5 H. Phillips, J. Chem. Soc., (1925) 2552.
- 6 S. Sugden, J.B. Reed und H. Wilkins, J. Chem. Soc., (1925) 1525.
- 7 J. v. Braun und K. Weissbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 63 (1930) 2836.
- 8 F. Arndt und A. Scholz, Liebigs Ann. Chem., 510 (1934) 70.
- 9 K. Ziegler und A. Wenz, Liebigs Ann. Chem., 511 (1934) 109.
- 10 H. Bredereck, E. Bäder und G. Höschel, Chem. Ber., 87 (1954) 784.
- 11 S. Detoni und D. Haüzi, J. Chem. Soc., (1955) 3163.
- 12 G. Frankland und A. Lawrance, J. Chem. Soc., (1879) 130; (1879) 244.
- 13 M. Pang und E.J. Becker, J. Org. Chem., 29 (1964) 1948.
- 14 L. Sechser, Dissertation, Universität Würzburg 1967.
- 15 W.P. Neumann, H. Lind und G. Alester, Chem. Ber., 101 (1968) 2845.
- 16 R.C. Edmondson und M.J. Newlands, Chem. Commun., (1968) 1219.
- 17 R.F. Bryan und A.R. Manning, Chem. Commun., (1968) 1220.
- 18 W. Kitching, C.W. Fong und A.J. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 767.
- 19 G. Vitzthum, U. Kunze und E. Lindner, J. Organometal. Chem., 21 (1970) P38.
- 20 C.W. Fong und W. Kitching, J. Organometal. Chem., 22 (1970) 95; 22 (1970) 107.
- 21 E. Lindner und U. Kunze, J. Organometal. Chem., 23 (1970) C53.
- 22 E. Lindner, U. Kunze, G. Ritter und A. Haag, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 119.
- 23 E. Lindner, U. Kunze, G. Vitzthum, G. Ritter und A. Haag, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 131.
- 24 E. Lindner und U. Kunze, Z. Naturforsch. Sect. B, 26 (1971) 164.
- 25 E. Lindner, U. Kunze und J. Koola, J. Organometal. Chem., 31 (1971) 59.
- 26 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, J. Organometal. Chem., 38 (1972) 51.
- 27 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, J. Organometal. Chem., 40 (1972) 327.
- 28 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, J. Organometal. Chem., 55 (1973) 267.

- 9 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 319.
- 0 R. Gelius, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 22.
- 1 F. Huber und F.-J. Padberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 351 (1967) 1.
- 2 U. Stahlberg, R. Gelius und R. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 355 (1967) 230.
- 3 C.W. Fong und W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 365.
- 4 E. Lindner und K. Schardt, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 111.
- 5 E. Lindner und K. Schardt, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) C33.
- 6 D. Wittenberg, T.C. Wu und H. Gilman, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1898.
- 7 A. Berger (General Electric), U.S. Pat, 3 483 241 (9.12.69).
- 8 W. Kitching und C.W. Fong, *Organometal. Chem. Rev. A*, 5 (1970) 281.
- 9 J. Dubac und P. Mazerolles, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 267 (1968) 411.
- 0 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly, W. Kitching, C.W. Fong und W.H. Atwell, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) C20.
- 1 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly, W. Kitching, C.W. Fong und W.H. Atwell, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 17.
- 2 J. Dubac, P. Mazerolles, B. Serres und M. Joly, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 275 (1972) 1049.
- 3 K. Schardt, *Dissertation, Universität Tübingen* 1974.
- 4 M. Schmidt und I. Ruidisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 311 (1961) 331.
- 5 C.S. Marvel und R.S. Johnson, *J. Org. Chem.*, 13 (1948) 822.
- 6 R. Hallensleben, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 36 (1903) 2789.
- 7 H. Schmidbaur, L. Sechser und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 77.
- 8 H. Suhr, *Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*. Springer Verlag 1965.
- 9 D. Guderow und M.M. Huber, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C*, 274 (1972) 1919.
- 0 H.A. Szymanski, *Interpreted Infrared Spectra*, Band 1 und Band 2, Plenum Press, New York 1964.
- 1 R.J. Cross und F. Glockling, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 146.
- 2 H. Schmidbaur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2336.