

SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS VERHALTEN VON ORGANOZINN-VERBINDUNGEN GEGENÜBER FLÜSSIGEM SCHWEFEL-DIOXID

V*. REAKTIONEN VON PERFLUORIERTEN ORGANOZINN-DERIVATEN MIT SO₂

JOHNSON D. KOOLA** und UDO KUNZE***

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 11. April 1974)

Summary

To get a clear conception of the mechanism of SO₂ insertion into tin-carbon bonds, reactions of perfluorinated organotin compounds with liquid SO₂ were studied in detail. Of the pure perfluoroorgano derivatives (C₆F₅)₄Sn is completely inert, while (CF₂=CF)₄Sn shows a slight reactivity. In mixed tetraorganotin compounds like (C₆H₅)₃SnC₆F₅ and (C₆H₅)₃SnCF=CF₂ insertion takes place only into the tin-phenyl bond. The case of (CH₃)₃SnC₆F₅ is interesting in so far that the presence of the C₆F₅ group deactivates the whole molecule towards attack by SO₂. Possible reasons for this effect are discussed. We also report on the synthesis of triphenyltin perfluoromethanesulfinate, (C₆H₅)₃SnO₂-SCF₃.

Zusammenfassung

Um zu einer klaren Vorstellung über den Mechanismus der SO₂-Einschiebung in Zinn-Kohlenstoff-Bindungen zu gelangen, wurden Reaktionen perfluorierter Organozinn-Verbindungen mit flüssigem SO₂ eingehend untersucht. Von den reinen Perfluoroorgano-Derivaten verhält sich (C₆F₅)₄Sn vollständig inert, während (CF₂=CF)₄Sn eine geringe Reaktivität aufweist. In gemischten Tetraorganostannanen wie (C₆H₅)₃SnC₆F₅ und (C₆H₅)₃SnCF=CF₂ findet eine Einschiebung nur in die Zinn-Phenyl-Bindung statt. Das Trimethylperfluor-

* IV. Mitteilung siehe Ref. 6a.

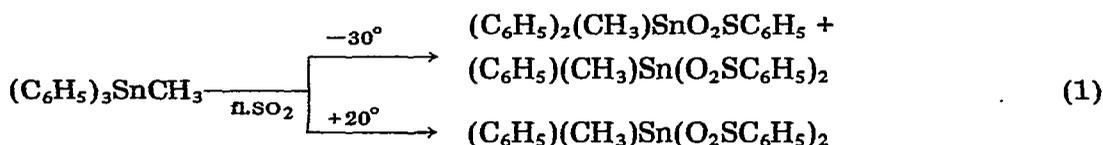
** Gegenwärtige Anschrift: Institut für Strahlenchemie im MPI für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr, Stiftstrasse 34–36.

*** Korrespondenzanschrift: Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität D-7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle (Deutschland).

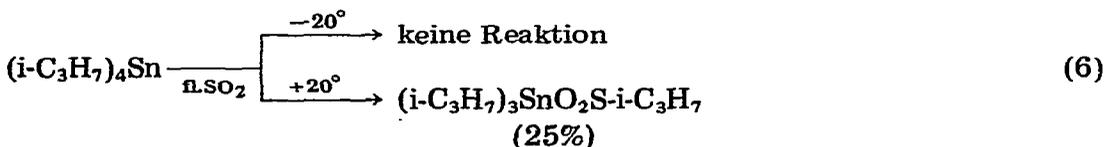
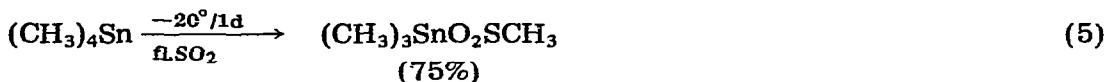
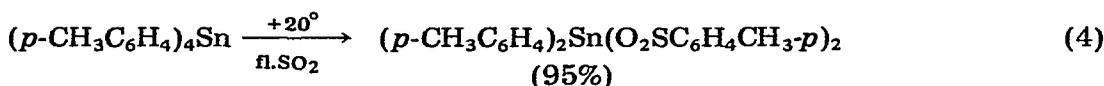
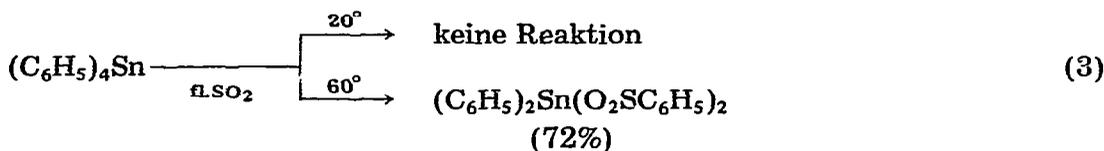
phenylzinn, $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}_6\text{F}_5$, ist insofern interessant, als die Anwesenheit der C_6F_5 -Gruppe das ganze Molekül gegen einen Angriff durch SO_2 desaktiviert. Mögliche Ursachen für diesen Effekt werden diskutiert. Ausserdem berichten wir über die Synthese von Triphenylzinn-perfluormethansulfinat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SCF}_3$.

Einleitung

Der Verlauf von SO_2 -Einschiebungsreaktionen in Organozinn-Verbindungen ist stark von der Natur des α -C-Atoms abhängig. Die unterschiedliche Reaktivität der Sn-Alkyl- und Sn-Aryl-Bindung in gemischten Tetraorganostannanen wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCH}_3$ [1] und $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}_6\text{H}_5$ [2] lässt sich auf diese Weise erklären:



Beträchtliche Änderungen in der Reaktivität werden beobachtet, wenn sich die Elektronendichte am α -C-Atom durch einen positiven oder negativen induktiven Effekt ändert. Das Verhalten von $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ und $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Sn}$ gegenüber SO_2 [3] bietet ein anschauliches Beispiel für die Wirkung des $+I$ -Effekts (Gl. 3 und 4), während die Umsetzungen von Tetramethyl- und Tetraisopropylzinn [4] vorwiegend von sterischen Faktoren beeinflusst werden (Gl. 5 und 6):



Zur Untersuchung der Reaktivität bei Anwesenheit einer elektronenziehenden Gruppe wurden folgende Perfluororganozinn-Verbindungen mit SO_2 umge-

setzt: Tetrakis(pentafluorphenyl)zinn, $(C_6F_5)_4Sn$, Tetrakis(perfluorvinyl)zinn, $(CF_2=CF)_4Sn$, Trimethylpentafluorphenylzinn, $(CH_3)_3SnC_6F_5$, Triphenylpentafluorphenylzinn, $(C_6H_5)_3SnC_6F_5$ und Triphenylperfluorvinylzinn, $(C_6H_5)_3SnCF=CF_2$.

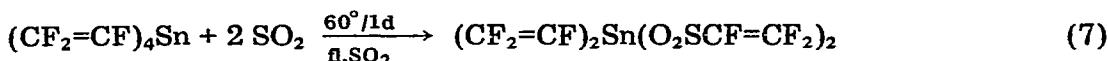
I. Präparative Ergebnisse

1. Umsetzung von $(C_6F_5)_4Sn$ mit SO_2

$(C_6F_5)_4Sn$ wurde mit flüssigem SO_2 im Temperaturbereich -30 bis $+90^\circ$ umgesetzt, wobei es sich als völlig inert erwies. Mit $SnCl_4$ trat sogar bei 300° noch keine Reaktion ein. Neben den elektronischen sind wohl auch sterische Gründe für dieses ungewöhnliche Verhalten verantwortlich. Auch elektrophile Spaltungsversuche mit $6 N HCl$, Brom und BBr_3 verliefen ergebnislos [5,6].

2. Umsetzung von $(CF_2=CF)_4Sn$ mit SO_2

$(CF_2=CF)_4Sn$ reagiert bis 60° nicht mit flüssigem SO_2 ; oberhalb 60° lässt sich jedoch ein festes Produkt in sehr geringer Ausbeute isolieren, dessen IR-Spektrum deutlich eine starke Absorption im $\nu(S-O)$ -Bereich aufweist. Obwohl eine Diinsertion nach Gl. 7 naheliegt, könnte auf Grund der analytischen Daten auch die Bildung des Bis(perfluorvinyl)zinn-sulfits, $(CF_2=CF)_2SnSO_3$, oder eines ähnlich zusammengesetzten Produkts (vgl. Ref. 6a) erfolgen. Eine Entscheidung war infolge der geringen Substanzmengen vorerst nicht möglich.



Diese Umsetzung stellt das einzige bisher bekannte Beispiel der Reaktion einer reinen Perfluororganozinn-Verbindung mit SO_2 dar. Das Reaktionsprodukt konnte aber nicht in grösseren Mengen erhalten werden, weil sich $(CF_2=CF)_4Sn$ ab 60° merklich zersetzt. Selbst bei Raumtemperatur scheidet sich im Verlauf von 3–5 Tagen ein farbloser Feststoff ab, wenn die Verbindung nicht unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt wird. Kaesz, Stafford und Stone [7] erhielten ein festes Polymeres bei der Einwirkung von Sauerstoff auf $(CF_2=CF)_4Sn$. Wegen dieser Neigung zur Zersetzung oder Polymerisation war die Durchführung weiterer Reaktionen nicht möglich.

3. Umsetzung von $(CH_3)_3SnC_6F_5$ mit SO_2

Bei 60° und darunter erweist sich $(CH_3)_3SnC_6F_5$ gegenüber SO_2 als inert. Führt man die Umsetzung ein bis zwei Wochen bei $90-100^\circ$ durch, so erhält man ein Oxidationsprodukt der annähernden Zusammensetzung $[(CH_3)_3Sn] - [(CH_3)_2(C_6F_5)Sn]SO_4$:



Die Struktur wurde IR- und massenspektroskopisch gesichert.

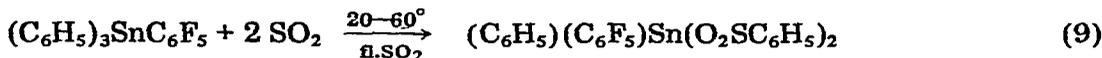
Diese Reaktion ist mit dem Verhalten von Trialkylzinn-chloriden vergleichbar: z.B. wird $(C_2H_5)_3SnCl$ durch längere Einwirkung von flüssigem SO_2 bei 90° in Diäthylzinn-sulfat, $(C_2H_5)_2SnSO_4$, übergeführt [1a]; d.h. die C_6F_5 -Gruppe wirkt ähnlich wie ein Halogenatom. Die relative Elektronegativität ist etwa so gross wie die von Brom [8].

Das nach Gl. 8 erhaltene Sulfat stellt ein farbloses Pulver dar, das bis 360° nicht schmilzt und in polaren Solvenzien wie Wasser und Alkohol löslich ist.

4. Umsetzung von $(C_6H_5)_3SnC_6F_5$ mit SO_2

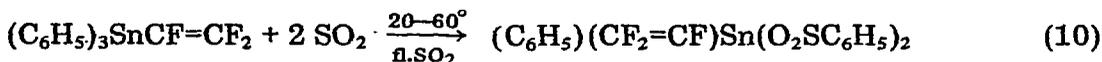
In seinem Verhalten gegenüber flüssigem SO_2 unterscheidet sich $(C_6H_5)_3SnC_6F_5$ erheblich von $(CH_3)_3SnC_6F_5$. Bei tiefen Temperaturen erfolgt zwar in beiden Fällen keine Umsetzung, aber schon bei Raumtemperatur nimmt $(C_6H_5)_3SnC_6F_5$ zwei Mol SO_2 auf, die Ausbeute ist allerdings gering. Es besteht also eine gewisse Analogie zu den Triphenylzinn-halogeniden [3], obwohl hier eine Disproportionierung unterbleibt. Auch bei 60° lässt sich das Dinsertionsprodukt nur in mässiger Ausbeute isolieren; sterische Gründe scheinen dabei eine Rolle zu spielen. Bei noch höheren Temperaturen tritt vollständige Zersetzung ein.

Das Disulfinat stellt einen farblosen Feststoff (> 220° Zers.) dar und ist in organischen Solvenzien löslich. Als Struktur wurde mit Hilfe IR- und massenspektroskopischer Untersuchungen das Phenylpentafluorphenylzinn-bis(benzolsulfinat), $(C_6H_5)(C_6F_5)Sn(O_2SC_6H_5)_2$, ermittelt:



5. Umsetzung von $(C_6H_5)_3SnCF=CF_2$ mit SO_2

$(C_6H_5)_3SnCF=CF_2$ verhält sich gegenüber flüssigem SO_2 ähnlich wie $(C_6H_5)_3SnC_6F_5$, ist jedoch wesentlich reaktiver. Schon bei Raumtemperatur kann man das Disulfinat in 30 proz. Ausbeute isolieren. Wie aus den IR- und Massenspektren der Verbindung hervorgeht, findet ebenfalls Einschlebung in die Sn— C_6H_5 -Bindung statt; die Sn—(CF=CF₂)-Bindung wird nicht angegriffen:



Das Disulfinat schmilzt bei 185° (u. Zers.) und ist in gewöhnlichen organischen Solvenzien löslich.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass Perfluorvinylmangan-pentacarbonyl, $CF_2=CFMn(CO)_5$, welches als Zwischenprodukt bei der Reaktion von $(CH_3)_3SnMn(CO)_5$ mit $CF_2=CFCl$ entsteht, leicht Carbonylierung gemäss Gl. 11 erleidet [9]:

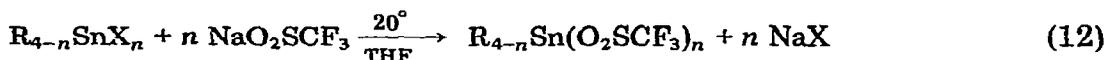


Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, dass die Perfluorvinyl-Metall-Bindung im Gegensatz etwa zur Perfluorphenyl- oder Perfluoralkyl-Metall-Bindung (CO-Einschiebung in $CF_3Mn(CO)_5$ gelingt nicht [9]) grundsätzlich spaltbar ist (vgl. Abschnitt 2). Säurespaltungsreaktionen von $(C_6H_5)_2Sn(CF=CF_2)_2$ weisen auf eine ähnliche Elektronegativität des Phenyl- und Perfluorvinylrestes hin [7]. Warum aber in solchen Verbindungen trotzdem keine SO_2 -Einschiebung in die Sn—(CF=CF₂)-Bindung erfolgt, konnte noch nicht befriedigend geklärt werden.

6. Umsetzungen von Organozinn-halogeniden mit Natrium-trifluormethansulfinat

Wie die bisher beschriebenen Versuche zeigen, findet in perfluorierten

Organozinn-Verbindungen eine SO_2 -Einschiebung nur in die Zinn-Aryl-Bindung statt, wenn man von dem Sonderfall des $(\text{CF}_2=\text{CF})_4\text{Sn}$ einmal absieht. Organozinn-sulfinate mit fluoriertem Rest am Schwefel sind also auf diesem Weg nicht zugänglich. Deshalb erschien es naheliegend, solche Verbindungen in Anlehnung an frühere Arbeiten [3] durch doppelte Umsetzung gemäss Gl. 12 darzustellen. Als Ausgangsprodukt wurde das Natrium-trifluormethansulfinat eingesetzt:



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $n = 1$

$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{X} = \text{Cl}$; $n = 2$

Es gelang aber nur eine Reaktion, und zwar mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$. Derartige metathetische Umsetzungen von Organozinn-halogeniden und Natrium-organo-sulfinate stellen typische Gleichgewichtsreaktionen dar, bei denen die Ausbeute wesentlich von der Löslichkeit der Ausgangs- und vor allem der Endprodukte abhängt (vgl. den unterschiedlichen Verlauf der Umsetzungen von Phenylzinn- und *p*-Tolylzinn-halogeniden [3] sowie die Bildung von Tri- und Tetrasulfinate [10]). Da in diesem Falle sowohl die Ausgangsprodukte ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na}$ löst sich leicht in Wasser, Alkoholen, THF, Aceton usw.) als auch die gewünschten Tri-fluormethansulfinate des Zinns gut löslich sind, erfolgt nur mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ eine Umsetzung, weil Triphenylzinn-sulfinate die relativ geringste Löslichkeit besitzen.

Auch die Verwendung des Silbersalzes $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Ag}$ an Stelle des Natriumsulfinate brachte keine neuen Ergebnisse. Das Trimethylzinn-trifluormethansulfinat, $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCF}_3$, konnte aber kürzlich auf anderem Wege dargestellt werden [11].

Triphenylzinn-trifluormethansulfinat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SCF}_3$, lässt sich durch Einengen des Filtrats und Waschen des entstehenden Niederschlags mit Wasser in 52 proz. Ausbeute gewinnen. Es fällt als farbloser Feststoff an, der in organischen Solvenzien gut, in Wasser aber schwerlöslich ist und bis 360° nicht schmilzt.

II. Diskussion

Die auffälligsten Ergebnisse dieser Untersuchungen sind:

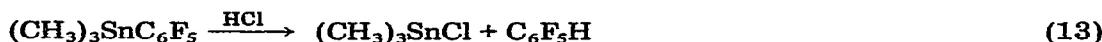
1. Die $\text{Sn}-\text{R}_f$ -Bindung (R_f = perfluorierter organischer Rest) ist im allgemeinen gegenüber SO_2 stabil; die Perfluorvinylgruppe in $(\text{CF}_2=\text{CF})_4\text{Sn}$ stellt einen Sonderfall dar.

2. Obwohl der R_f -Rest elektronegativer als C_6H_5 ist, wird in den Triphenylperfluororganylstannanen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnC}_6\text{F}_5$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCF}=\text{CF}_2$ stets die Phenylgruppe abgespalten.

3. Aliphatische Perfluororganozinn-Verbindungen wie $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}_6\text{F}_5$ werden durch die Anwesenheit des Perfluorphenylrests deaktiviert.

SO_2 -Insertionsreaktionen stellen einen elektrophilen Prozess dar [1,2,12]. Bei einer elektrophilen Reaktion wird naturgemäss die elektronegativere Gruppe bevorzugt abgespalten. Die Elektronegativitäten der Perfluororganoreste folgen der Reihe $\text{CF}_3 > \text{C}_6\text{F}_5 > \text{CF}_2=\text{CF}$ [7,8,13,14] und liegen höher als die von Arylgruppen. Trotzdem gelingt die SO_2 -Einschiebung in $\text{Sn}-\text{R}_f$ -Bindungen normalerweise nicht.

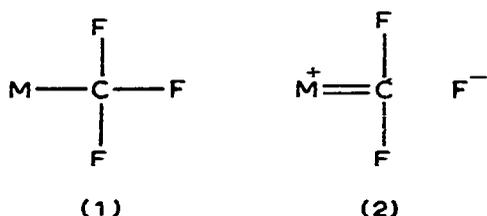
Um die relative Reaktivität von Perfluorphenyl-, Phenyl- und Methylgruppen in Organozinn-Verbindungen nochmals zu demonstrieren, sollen folgende Stannane verglichen werden $(C_6H_5)_3SnCH_3$ (I), $(CH_3)_3SnC_6H_5$ (II), $(CH_3)_3SnC_6F_5$ (III) und $(C_6H_5)_3SnC_6F_5$ (IV). Bei I und II beobachtet man sowohl mit Säuren [15] als auch mit SO_2 [1,2] eine Spaltung der $Sn-C_6H_5$ -Bindung. III erleidet zwar eine Säurespaltung nach Gl. 13 [16]:



Eine SO_2 -Einschiebung findet aber weder in die $Sn-C_6F_5$ - noch in die $Sn-CH_3$ -Bindung statt. Das gleiche Verhalten zeigen auch $(C_6F_5)_2Hg$ und $C_6H_5HgC_6F_5$ [17]. Bei IV erfolgt wiederum mit HCl und SO_2 stets eine Spaltung der $Sn-C_6H_5$ -Bindung [16]:



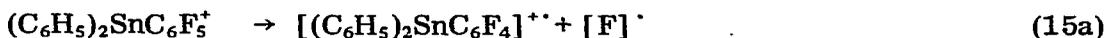
Die besondere Stabilität der Perfluororganyl-Metall-Bindungen und die Desaktivierung der Zinn-Methyl-Bindung in $(CH_3)_3SnC_6F_5$ kann auf folgende Weise erklärt werden: Die C_6F_5 -Gruppe in Trimethyl-pentafluorphenylzinn lässt sich mit der CF_3 -Gruppe in anderen metallorganischen Systemen wie $CF_3Mn(CO)_5$ insoweit vergleichen, als sich beide Reste gegenüber der SO_2 -Insertion inert verhalten [18]. Die Anwesenheit der stark elektronegativen Perfluororganogruppe verursacht eine Verschiebung der Elektronendichte von der $M-C$ -Bindung in antibindende $C-F$ -Orbitale [19]. Als Grenzformen [20] sind die Strukturen (1) und (2) zu erwarten. Obwohl die R_f -Gruppe insgesamt negativ polarisiert vorliegt, ist die negative Ladung also nicht am α -C-Atom lokalisiert [21]. Daher wird ein elektrophiler Angriff an dieser Stelle erschwert. Je positiver andererseits das Metallatom polarisiert ist, um so mehr verschiebt sich die Elektronendichte der übrigen $M-C$ -Bindungen zum Metall hin. Deshalb wird auch die Methylgruppe in $(CH_3)_3SnC_6F_5$ im Vergleich zu $(CH_3)_4Sn$ desaktiviert, und es findet keine SO_2 -Einschiebung statt.



Die Abnahme der $Rh-C_2F_5$ -Bindungslänge in $\pi-C_5H_5Rh(CO)(C_2F_5)J$ [22] und ähnlichen Verbindungen, die Erniedrigung der $\nu(C-F)$ -Absorptionen im IR-Spektrum von $CF_3M(CH_3)_3$ ($M = Ge, Sn, Pb$) und $CF_3Mn(CO)_5$ im Vergleich zu CF_3X ($X = Cl, Br, J$) [19,21,23,24], die leicht erfolgende Pyrolyse von $(CH_3)_3SnCF_3$ zu $(CH_3)_3SnF$ und $(CF_2)_n$ [25], die Reaktion zwischen $(CH_3)_3SnCF_3$ und $(CH_3)_3SnH$, die $(CH_3)_3SnCF_2H$ und $(CH_3)_3SnF$ ergibt [25], und der inerte Charakter der $Sn-CF_3$ -Bindung gegenüber elektrophilen Reagenzien [26] sprechen für einen wesentlichen Anteil der Grenzform $(CH_3)_3Sn=CF_2^+F^-$ (2). Diese experimentellen Beweise stützen die oben beschriebene Hypothese.

Wie schon am Beispiel des $(CH_3)_3SnC_6F_5$ gezeigt wurde, gelten für die C_6F_5 -Gruppe die gleichen Argumente. So spalten nucleophile Reagenzien wie

NaOCH₃/CH₃OH in (C₆H₅)₂PC₆F₅ das *p*-Fluoratom ab, während bei der gleichen Reaktion mit (C₆H₅)₂P(O)C₆F₅ die C₆F₅-Gruppe abdissoziiert [27] (vgl. die alkalische Spaltung von (CH₃)₃SnCF₃ [26] zu (CH₃)₃SnOH und CHF₃). In den Massenspektren perfluorphenylhaltiger Verbindungen beobachtet man häufig die Abspaltung und Übertragung von F-Atomen und die entsprechende Bildung von C₆F₄-Einheiten (s. Teil IIIb), z.B.



Diese Tatsachen zeigen, dass die negative Ladung nicht am α -C-Atom lokalisiert ist, sondern sich auf die C—F-Bindungen verteilt.

Aus diesem Bindungsmodell resultiert eine weitere Frage: Warum desaktiviert die C₆F₅-Gruppe nur die Sn—CH₃-, nicht aber die Sn—C₆H₅-Bindung? Eine Analogie findet man im Verhalten von Alkyl- und Arylzinn-chloriden gegenüber flüssigem SO₂ [3]:



Diese verschiedenartige Reaktivität lässt sich mit Hilfe des Elektronegativitätsunterschieds der Alkyl- und Arylreste sowie des *-I*-Effekts des Chloratoms erklären. Ersetzt man einen der Organoreste durch Chlor, so wird die Elektronendichte am Zinnatom und damit auch am benachbarten C-Atom beeinflusst. Die Elektronenwolke verschiebt sich zum Chloratom [8]. Daraus resultiert für die an das Metall gebundenen C-Atome in R₃SnCl eine geringere negative Ladung als in den R₄Sn-Verbindungen, wodurch der elektrophile Angriff von SO₂ erschwert wird. Verwendet man jedoch die stärkere Lewis-Säure SO₃, so beobachtet man auch eine Einschiebung in Alkylzinnchloride, z.B. (CH₃)₃SnCl [28]. Der Unterschied im Verhalten der Alkyl- und Arylreste ist darin zu suchen, dass die Alkylgruppe weniger elektronegativer ist [29] und daher die elektronische Verschiebung grösser als in Arylverbindungen wird.

III. Spektroskopische Daten

1. IR-Spektren

Einige charakteristische Absorptionen der neu dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

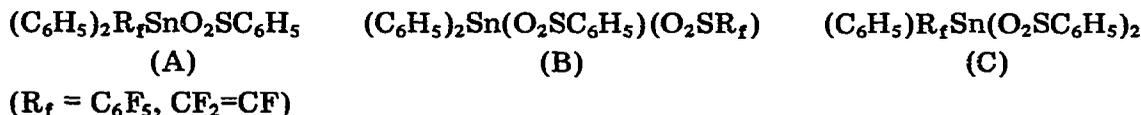
Bei den Organozinn-sulfinaten handelt es sich in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen [3,4] um Sulfinato-*O, O'*-Komplexe. Das Auftreten von zwei charakteristischen substituentenabhängigen out-of-plane CH-Deformationsschwingungen (γ (CH)) in den Spektren von II und III zeigt eindeutig eine Einschiebung in die Zinn—Phenyl-Bindung an [1]. Das Intensitätsverhältnis $\gamma[(CH)/Sn]$ zu $\gamma[(CH)/S]$ von etwa 2 zu 1 weist zwar auf Strukturen wie A oder B hin, die Struktur C ist aber durch die chemischen Eigenschaften der perfluorierten Organozinn-Verbindungen und die analytischen Daten genügend abgesichert. Da die Intensitätsregel rein empirischer Natur ist, sind Abweichungen nicht auszuschliessen und daher nicht ungewöhnlich.

TABELLE 1

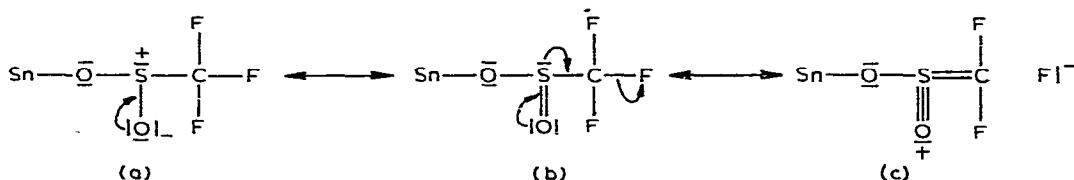
IR-FREQUENZEN PERFLUORIERTER ORGANOZINN-SULFINATE UND -SULFATE (FEST/KBr):
 [(CH₃)₃Sn][C(CH₃)₂C₆F₅Sn]SO₂ (I), (C₆H₅)₂(C₆F₅)Sn(O₂SC₆H₅)₂ (II), (C₆H₅)₂(CF₂=CF)Sn(O₂SC₆H₅)₂ (III), (C₆H₅)₃SnO₂SCF₃ (IV) und CF₃SO₂Na^a (V)

I	II	III	IV	V	Zuordnung
		1725 s			$\nu(\text{C}=\text{C})$
1642 s	1645 s	1296 (Sch)			} $N(\text{C}-\text{F})^b$
1517 m	1517 m	1282 s			
1478 st	1480 st	1160 s-m			
1090 sst	1080 m	1110 s-m			
969 m	969 st	1009 m			
			1188 sst	1190–1150 sst(br)	} $\nu(\text{CF}_3)$
			1153 st		
1115 sst					$\nu(\text{SO}_4)$
	950 (Sch)	952 sst	1025 st	1073 sst	} $\nu(\text{SO}_2)$
			990 m-st	1008 st	
795 st(br)					$\rho(\text{CH}_3)$
	754 s	757 s-m			$\gamma[(\text{CH})/\text{S}]$
	733 m	734 m			$\gamma[(\text{CH})/\text{Sn}]$
635 m					$\delta(\text{SO}_4)$
	575 s(br)	572 s	615 s-m?	604 st?	} $\delta(\text{SO}_2)$
			515 s?	513 m?	
560 s					$\nu(\text{Sn}-\text{CH}_3)$

^aEigene Messungen. ^b $N(\text{C}-\text{F})$: Charakteristische Absorptionen der perfluorierten Reste.



Unter der Bezeichnung $N(\text{C}-\text{F})$ sind einige typische Banden der Perfluororganoreste in Anlehnung an frühere Arbeiten [7,16,30] zusammengefasst. Die Zuordnung der Frequenzen von IV erfolgte analog V (eigene Messungen; vgl. hierzu Ref. 19,31). Die relativ kurzwellige Lage der $\nu(\text{SO}_2)$ -Absorptionen ist auf den $-I$ -Effekt der CF_3 -Gruppe zurückzuführen, da hier die Grenzformen b und c bevorzugt sind [31].



Im IR-Spektrum (Fig. 1) des Reaktionsprodukts von $(\text{CF}_2=\text{CF})_4\text{Sn}$ mit SO_2 erscheint eine intensive, breite Absorption bei $910\text{--}920\text{ cm}^{-1}$, die zweifellos einer $\text{S}-\text{O}$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist. Zunächst wurde aus der Form der Absorption und aus dem C- und S-Gehalt der Verbindung auf ein (verunreinigtes) Disulfinat geschlossen. Auch das Auftreten von zwei Banden gleicher Intensität im $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bereich um 1700 cm^{-1} würde dafür sprechen. Wie ein Vergleich mit

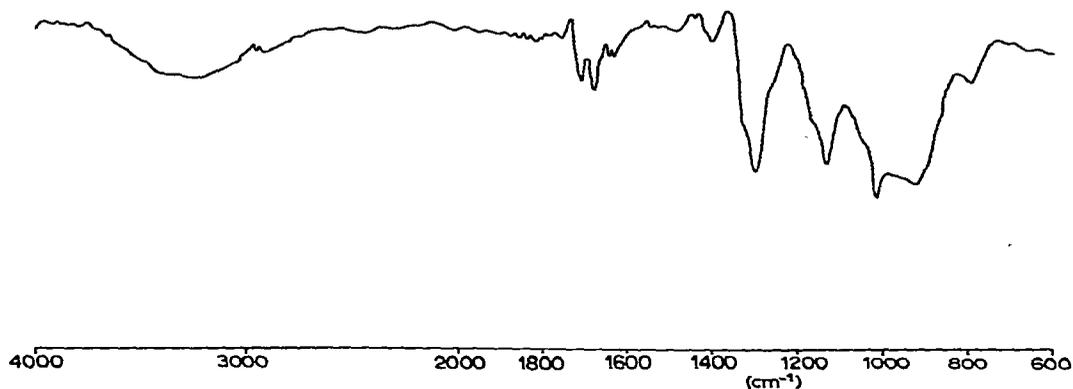


Fig. 1. IR-Spektrum des Reaktionsprodukts von $(\text{CF}_2=\text{CF})_4\text{Sn}$ mit SO_2 im Bereich $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (fest/KBr).

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SCF}_3$ (IV) zeigt, wäre aber die Lage der $\nu(\text{S—O})$ für einen Perfluororganosulfinat-Liganden ungewöhnlich kurzwellig und etwa mit derjenigen in Diorganozinn-sulfiten [32] zu korrelieren. Die vorliegenden Ergebnisse gestatten aber noch keine eindeutige Aussage.

Die übrigen intensiven Absorptionen sind auf die Perfluorvinyl-Gruppen zurückzuführen, wie ein Vergleich mit dem IR-Spektrum des Ausgangsprodukts beweist.

2. Massenspektren

(a) $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}][(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5\text{Sn}]\text{SO}_4$ (I)

Die Fragmentierung der Verbindung I ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

TABELLE 2

MASSENSPEKTRUM VON $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}][(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5\text{Sn}]\text{SO}_4$ (I)

(zinnhaltige Peaks bezogen auf ^{120}Sn)

m/e	I_{rel}	Fragment
578		$[\text{I}]^{++}$
469	4	?
391	8	?
337	4	?
317	12	$(\text{CH}_3)_2\text{SnC}_6\text{F}_5^+$
278	24	?
277	60	?
261	16	$(\text{CH}_3)_3\text{SnSO}_4^+$
245	6	$(\text{CH}_3)_3\text{SnSO}_3^+$
229	16	$(\text{CH}_3)_3\text{SnSO}_2^+$
215	6	$(\text{CH}_3)_2\text{SnSO}_2\text{H}^+$?
201	14	?
181	32	$(\text{CH}_3)_2\text{SnCF}^+; \text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2^+$
167	26	$\text{C}_6\text{F}_5^+; \text{CH}_3\text{SnS}^+$
165	100	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$
151	36	$\text{SnCF}^+; \text{CH}_3\text{SnO}^+$
135	36	CH_3Sn^+
120	18	$[^{120}\text{Sn}]^{++}$

TABELLE 3

MASSENSPEKTREN VON $(C_6H_5)_3SnC_6F_5$ (II) UND $(C_6H_5)_3SnC_6F_5 \cdot 2SO_2$ (III) (ZINNHALTIGE PEAKS BEZOGEN AUF ^{120}Sn). ES WERDEN NUR DIE MASSEN DER FRAGMENTE ANGEGBEN

II		III		Fragment
m/e	I _{rel}	m/e	I _{rel}	
		(646		III nicht vorhanden)
		638	6	?
		621	8	?
		598	4	III—SO
		589	38	?
		582	1	III—SO ₂
		566	1	III—SO ₃
		550	2	III—SO ₄
		531	50	$(C_6H_5)_3SnC_6F_4S$; $C_6H_5Sn(C_6F_5)_2$
		521	34	566—CHS ?
(513				II nicht vorhanden)
		511	4	550—C ₃ H ₃ ?
501	2			?
		473	6	$(C_6H_5)_2SnC_6F_5S$
441	92	441	32	$(C_6H_5)_2SnC_6F_5$
		431	16	$(C_6H_5)_3SnSO_3$
422	3			$(C_6H_5)_2SnC_6F_4$
		399	4	$(C_6H_5)_3SnSO$; $(C_6F_5SnS_2O_3)$
		395	40	?
		383	22	$(C_6H_5)_3SnS$; $(C_6F_5SnS_2O_2)$
364	6	364	2	$C_6H_5SnC_6F_5$; $(C_6F_4SnS_2O_2)$
		357	12	$(C_6H_5)_2SnSO_2F$
351	10	351	8	$(C_6H_5)_3Sn$; $(C_6F_5SnSO_2)$
345	2			$C_6H_5SnC_6F_4$?
		336	34	?
		325	2	$(C_6H_5)_2SnSF$
		309	4	$(C_6H_5)_2SnOF$
293	47	293	18	$(C_6H_5)_2SnF$
287	5	287	14	C_6F_5Sn
		277	8	$C_6H_5SnS_2O_2$
274	9			$(C_6H_5)_2Sn$
		250	56	$(C_6H_5)_2SO_4$?; $(C_6H_5)_2S_2O_2$
		244	32	$C_6H_5C_6F_5$
		234	4	$(C_6H_5)_2SO_3$?; $(C_6H_5)_2S_2O$
		224	6	$C_6H_4C_6F_4$
		218	12	$(C_6H_5)_2SO_2$; $(C_6H_5)_2S_2$
206	34	206	14	?
197	33	197	16	C_6H_5Sn
		186	14	C_6F_6
		168	14	C_6F_5H
154	100	154	100	$C_6H_5C_6H_5$
		152	16	$C_6H_4C_6H_4$; SnO_2 ?
		141	42	$C_6H_5SO_2$
139	76	139	46	SnF
		(137	36	SnOH)
		135	22	?
		125	120	C_6H_5SO

(wird fortgesetzt)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

II		III		Fragment
<i>m/e</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>m/e</i>	<i>I_{rel}</i>	
120	46	120	20	¹²⁰ Sn
		120	7 ^a	¹²⁰ Sn
		110	16	C ₆ H ₅ SH
		109	37	C ₆ H ₅ S
		97	11	C ₅ H ₅ S
		94	4	C ₆ H ₅ OH
		93	4	C ₆ H ₅ O
		78	29	C ₆ H ₆
		77	100	C ₆ H ₅
		76	7	C ₆ H ₄
77	36	69	7	CF ₃
		66	6	C ₂ H ₄ F ₂ ; SO ₂ H ₂
		65	17	C ₂ H ₃ F ₂ ; SO ₂ H
		64	21	C ₂ H ₂ F ₂ ; SO ₂
				C ₂ HF ₂
				CH ₂ F ₂ ; SFH
63	2			CHF ₂ ; SF
52	4	52	7	CF ₂
51	28	51	34	SOH
50	6	50	10	SO
		49	3	CHS
		48	6	C ₃ H ₃
		45	4	CHF; S; (O ₂)
39	3	39	13	C ₂ H ₄ ; (N ₂)
32	7	32	11	C ₂ H ₃
28	34	28	50	FH ₂
27	2	27	4	F
21	2	21	3	
19	77	19	23	

^a Die Fragmente von III mit *m/e* < 120 stammen aus einer anderen Aufnahme.

Wenn auch der Molekülpeak und seine unmittelbaren Fragmente fehlen, zeigen die Peaks mit den Massen 317 und 261 doch eindeutig die Richtigkeit der vorgeschlagenen Strukturformel an. Die Fragmentierung der (CH₃)₃SnSO₄-Einheit lässt sich gut verfolgen (Massen 261, 245, 229, 165). Unterhalb *m/e* 120 erscheinen weitgehend die gleichen Ionen wie bei der Fragmentierung von III (siehe dort), daher wurde hier auf eine Wiedergabe verzichtet.

(b) (C₆H₅)₃SnC₆F₅ · 2 SO₂ (III)

In Tabelle 3 sind die Massenspektren des Triphenyl-pentafluorphenylzinn (II) und seines Insertionsprodukts (III) gegenübergestellt. Wie im Spektrum von I fehlen auch hier die Molekülpeaks (*m/e* 518 bzw. 646) und die unmittelbar folgenden Fragmente von III, aber aus den nächsten Peaks lässt sich die Fragmentierung gut rekonstruieren. Das Ausgangsprodukt (II) zerfällt auf zwei verschiedenen Wegen, einmal unter Phenylabspaltung (Massenfolge 441, 364, 287, 120) und zum anderen durch primäre Dissoziation des Perfluorphenylrestes

TABELLE 4

MASSENSPEKTRUM VON $(C_6H_5)_3SnCF=CF_2 \cdot 2 SO_2$ (IV) (ZINNHALTIGE PEAKS BEZOGEN AUF ^{120}Sn). ES WERDEN NUR DIE MASSEN DER FRAGMENTE ANGEGEBEN

<i>m/e</i>	<i>I</i> _{rel}	Fragment	<i>m/e</i>	<i>I</i> _{rel}	Fragment
(560		IV fehlt)	109	> 100	C_6H_5S
431	28	$(C_6H_5)_3SnSO_3$	97	38	C_5H_5S
415	1	$(C_6H_5)_3SnSO_2$	85	7	?
399	1	$(C_6H_5)_3SnSO$	84	11	CHF_2CH_2F
373	13	$(C_6H_5)_2SnSO_3F$	83	10	CF_2CH_2F
355	15	$(C_6H_5)_2SnCF=CF_2$	82	13	$CF_2=CHF$
351	32	$(C_6H_5)_3Sn$	81	5	$CF_2=CF$
310	10	?	78	> 100	C_6H_5
293	70	$(C_6H_5)_2SnF$	77	> 100	C_6H_5
277	15	$C_6H_4SnCF=CF_2$	69	39	CF_2
274	19	$(C_6H_5)_2Sn$	65	120	$C_2H_3F_2; SO_2H$
250	100	$(C_6H_5SO)_2; (C_6H_5)_2SO_4$	64	121	$C_2H_2F_2; SO_2$
233	3	$CF_2=CFSnS$	52	56	$CH_2F_2; SFH$
218	> 100	$(C_6H_5S)_2; (C_6H_5)_2SO_2$	51	> 100	$CHF_2; SF$
216	15	?	50	75	CF_2
201	19	$CF_2=CFSn$	49	8	SOH
197	44	C_6H_5Sn	48	34	SO
171	4	?	45	19	CHS
154	110	$C_6H_5C_6H_5$	44	115	CS
141	105	$C_6H_5SO_2$	39	87	C_3H_3
139	60	SnF	32	17	$CHF; S; (O_2)$
135	31	?	28	82	$C_2H_4; (N_2)$
125	> 100	C_6H_5SO	21	2	FH_2
120	19	^{120}Sn	20	7	FH
110	100	C_6H_5SH	19	76	F

Beschreibung der Versuche

Für die allgemeinen Arbeitsvorschriften beim Umgang mit flüssigem SO_2 siehe Ref. 3,4. $(C_6F_5)_4Sn$ [6], $(CF_2=CF)_4Sn$ [7], $(CH_3)_3SnC_6F_5$ [16], $(C_6H_5)_3SnC_6F_5$ [16], $(C_6H_5)_3SnCF=CF_2$ [30] und CF_3SO_2Na [31,33] wurden nach bekannten Methoden synthetisiert.

Handelsübliches C_6F_5Br wurde ohne weitere Reinigung verwendet, $CF_2=CFBr$ vor dem Gebrauch destilliert. Perchlormethylmercaptan (CCl_3SCl) war ein Geschenk der Firma Bayer, Leverkusen, und Tetramethylsulfon (Sulfolan) wurde uns freundlicherweise von der Deutschen Shell-Chemie GmbH überlassen.

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Beckman IR 12-Gitterspektrographen vermessen. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem Massenspektrometer MS 9 der Firma AEI (70 eV, Direkteinlass).

1. Umsetzung von $(C_6F_5)_4Sn$ mit SO_2

$(C_6F_5)_4Sn$ wurde bei verschiedenen Temperaturen mit flüssigem SO_2 und $SnCl_4$ umgesetzt, wobei es sich als völlig inert erwies.

2. Umsetzung von $(CF_2=CF)_4Sn$ mit SO_2

1.2 g (2 mMol) $(CF_2=CF)_4Sn$ werden einen Tag bei 60° mit flüssigem SO_2 umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Petroläther aufgenommen, abfiltriert (D 3) und getrocknet; Ausbeute ca. 5%. Bis(perfluorvinyl)zinn-bis(perfluoräthensulfinat). (Gef.: C, 13.57; S, 9.06. $C_8F_{12}O_4S_2Sn$ ber.: C, 16.82; S, 11.22%.) Bis(perfluorvinyl)zinn-sulfit. (Gef.: C, 13.57; S, 9.06. $C_4F_6O_3SSn$ ber.: C, 13.31; S, 8.89%.)

3. Umsetzung von $(CH_3)_3SnC_6F_5$ mit SO_2

1.65 g (5 mMol) $(CH_3)_3SnC_6F_5$ werden zwei Wochen bei 90° mit flüssigem SO_2 umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird zur Reinigung zunächst mit heissem Alkohol gewaschen, dann mit Wasser aufgenommen und filtriert (D 4). Die wässrige Lösung wird im Wasserstrahlvakuum bis fast zur Trockene eingedampft, nach Zugabe von etwas Äther abfiltriert (D 3), mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 65%.

Trimethylzinn-dimethylpentafluorphenylzinn-sulfat. (Gef.: C, 21.60; H, 3.54; F, 16.09; S, 8.12. $C_{11}H_{15}F_5O_4SSn_2$ ber.: C, 22.84; H, 2.61; F, 16.50; S, 7.56%.)

4. Umsetzung von $(C_6H_5)_3SnC_6F_5$ mit SO_2

1.3 g (2.5 mMol) $(C_6H_5)_3SnC_6F_5$ werden bei verschiedenen Temperaturen einen Tag mit flüssigem SO_2 umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Petroläther aufgenommen, abfiltriert (D 3) und getrocknet.

(a) Reaktion bei 20° . Ausbeute: 14%. Phenyl-perfluorphenylzinn-bis(benzolsulfinat). (Gef.: C, 45.13; H, 2.96; F, 13.49; S, 9.21. $C_{24}H_{15}F_5O_4S_2Sn$ ber.: C, 44.66; H, 2.34; F, 14.72; S, 9.93%.)

(b) Reaktion bei 60° . Ausbeute: 66%. Phenyl-perfluorphenylzinn-bis(benzolsulfinat). (Gef.: C, 43.98; H, 2.77; F, 14.05; S, 9.44. $C_{24}H_{15}F_5O_4S_2Sn$ ber.: C, 44.66; H, 2.34; F, 14.72; S, 9.93%.)

5. Umsetzung von $(C_6H_5)_3SnCF=CF_2$ mit SO_2

Die Umsetzungen werden analog (4) durchgeführt (Ansatz: 1.3 g = 3 mMol), jedoch wird das Produkt zur Reinigung in $CHCl_3$ gelöst, mit Petroläther ausgefällt, abfiltriert (D 3) und getrocknet.

(a) Reaktion bei 20° . Ausbeute: 30%. Phenyl-perfluorvinylzinn-bis(benzolsulfinat). (Gef.: C, 43.73; H, 3.11; F, 11.64; S, 10.39. $C_{20}H_{15}F_3O_4S_2Sn$ ber.: C, 42.94; H, 2.70; F, 10.19; S, 11.46%.)

(b) Reaktion bei 60° . Ausbeute: 58%. Phenyl-perfluorvinylzinn-bis(benzolsulfinat). (Gef.: C, 42.57; H, 2.96; F, 11.70; S, 10.90. $C_{20}H_{15}F_3O_4S_2Sn$ ber.: C, 42.94; H, 2.70; F, 10.19; S, 11.46%.)

6. Umsetzungen von Organozinn-halogeniden mit CF_3SO_2Na

1–2 g (~ 5 mMol) der betreffenden Organozinn-halogenide (siehe Gl. 12) werden mit äquivalenten Mengen CF_3SO_2Na in THF 3–4 Tage bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Reaktion gelang nur im Falle von $(C_6H_5)_3SnCl$. Das ausgeschiedene $NaCl$ wird abfiltriert (D 4) und das Filtrat eingeeengt. Der ausfallende Niederschlag wird nach dem Filtrieren (D 3) mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 52%. Triphenylzinn-trifluormethansulfinat. (Gef.: C, 47.49,

H, 3.40; F, 11.42; S, 6.52. $C_{19}H_{15}F_3O_2SSn$ ber.: C, 47.23; H, 3.73; F, 11.79; S, 6.63%.)

Dank

Herrn Prof. Dr. Lindner danken wir herzlich für sein Interesse an dieser Arbeit; ebenso sind wir Herrn Dr. Ritter vom Institut für Strahlenchemie im MPI für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, für sein freundliches Entgegenkommen sehr zu Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 U. Kunze und J.D. Koola, *Z. Naturforsch.*, B, im Erscheinen.
- (a) J.D. Koola, Dissertation, Univ. Tübingen, 1973.
- 2 C.W. Fong und W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 95.
- 3 U. Kunze, E. Lindner und J.D. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 327.
- 4 U. Kunze, E. Lindner und J.D. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 51.
- 5 C. Tamborski, E.J. Soloski und S.M. Dec, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 446.
- 6 J.L.W. Pohlmann, F.E. Brinckmann, G. Tesi und R.E. Danadio, *Z. Naturforsch.*, B, 20 (1965) 1.
- 6 (a) U. Kunze, E. Lindner und J.D. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 319.
- 7 H.D. Kaesz, S.L. Stafford und F.G.A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6232.
- 8 M. Cordey-Hayes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 2306.
- 9 H.C. Clark und J.H. Tsai, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1407.
- 10 E. Lindner, U. Kunze und J.D. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 59.
- 11 H.W. Roesky und S. Tutkunkardes, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 508.
- 12 U. Kunze und J.D. Koola, *J. Organometal. Chem.*, in Vorbereitung.
- 13 J.J. Lagowski, *Quart. Rev.*, 13 (1959) 233.
- 14 B. Powell und J.J. Lagowski, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1392.
- 15 D. Seyferth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2133.
- 16 R.D. Chambers und T. Chivers, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4782.
- 17 G.B. Deacon und P.W. Felder, *Aust. J. Chem.*, 22 (1969) 549.
- 18 F.A. Hartman und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1504.
- 19 F.A. Cotton und J.A. McCleverty, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 490.
- 20 J.B. Wilford und F.G.A. Stone, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 389.
- 21 H.D. Kaesz, J.R. Philips und F.G.A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6228.
- 22 M.R. Churchill, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1734.
- 23 H.C. Clark und J.H. Tsai, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 515.
- 24 H.C. Clark und C.J. Willis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1888.
- 25 W.R. Cullen, J.R. Sams und M.C. Waldman, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1682.
- 26 R.D. Chambers, H.C. Clark und C.J. Willis, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 131.
- 27 J. Burdon, I.N. Rozhkov und G.M. Perry, *J. Chem. Soc., C*, (1969) 2615.
- 28 H. Schmidbaur, L. Sechser und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 77.
- 29 R.V. Parish und R.H. Platt, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 2145.
- 30 D. Seyferth, G. Raab und K.A. Brändle, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 2934.
- 31 R.N. Haszeldine und J.M. Kidd, *J. Chem. Soc.*, (1955) 2901.
- 32 U. Kunze und H.P. Völker, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- 33 C.W. Tullock und D.D. Coffman, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 2016.