

## REAKTIONEN VON TETRAALKYLSTANNANEN, HEXAALKYL-DISTANNANEN UND ZINN-ELEMENTVERBINDUNGEN MIT SCHWEFELDIIMIDEN

### 1,2-DIPOLARE ADDITIONEN\*

DIETER HÄNSSGEN und WOLFGANG ROELLE

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn (Deutschland)

(Eingegangen den 30 April 1973)

#### SUMMARY

The insertion reactions of sulphodiimides,  $R-N=S=N-R$ , ( $R = \text{Me}$ ,  $t\text{-Bu}$ ,  $\text{Me}_3\text{Si}$  or  $p\text{-Tosyl}$ ) in organotin compounds of the type  $\text{Me}_3\text{SnX}$  ( $X = \text{Me}$ ,  $\text{NMe}_2$  or  $\text{OMe}$ ) and  $\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_3$  were studied.  $p\text{-Tosyl-N=S=N-}p\text{-Tosyl}$  (I) produces sulfuranes of the type  $(\text{Me}_3\text{Sn-N-}p\text{-Tosyl})\text{SX(N-}p\text{-Tosyl)}$  in good yields. (I) reacts with excess  $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$  to give  $S,S$ -bis(dimethylamino)- $S,S$ -bis-[( $N$ -trimethyltin)- $p$ -tosylamido]sulfurane,  $(\text{Me}_3\text{Sn-N-}p\text{-Tosyl})_2\text{S(NMe}_2)_2$ , in which the central sulphur atom of the oxidation state +4 is coordinated by four nitrogen atoms.  $\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_3$  adds two molecules (I) to form a bis-sulfurane. A cleavage of the tin-tin bond was not observed. The compounds are identified and characterized by elementary analysis, molecular weight determinations, chemical reactions and through  $^1\text{H NMR}$  and IR Spectra.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Einschleibungsreaktionen von Schwefeldiimiden,  $R-N=S=N-R$ , ( $R = \text{Me}$ ,  $t\text{-Bu}$ ,  $\text{Me}_3\text{Si}$  oder  $p\text{-Tosyl}$ ) in Zinnorganyle des Typs  $\text{Me}_3\text{SnX}$  ( $X = \text{Me}$ ,  $\text{NMe}_2$  oder  $\text{OMe}$ ) und  $\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_3$  wurden untersucht.  $p\text{-Tosyl-N=S=N-}p\text{-Tosyl}$  (I) liefert bei diesen Umsetzungen in guten Ausbeuten Sulfurane vom Typ  $(\text{Me}_3\text{Sn-N-}p\text{-Tosyl})\text{-SX(N-}p\text{-Tosyl)}$ . Mit überschüssigem  $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$  reagiert (I) zu  $S,S$ -Bis(dimethylamino)- $S,S$ -bis[( $N$ -trimethylstannyl)- $p$ -tosylamido]-sulfuran,  $(\text{Me}_3\text{Sn-N-}p\text{-tosyl})_2\text{S(NMe}_2)_2$ , in dem das zentrale Schwefelatom der Oxydationsstufe +4 von vier Stickstoffatomen umgeben ist.  $\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_3$  addiert zwei Moleküle (I) unter Bildung eines Bis-Sulfurans. Eine Spaltung der Zinn-Zinn-Bindung wird dabei nicht beobachtet. Die Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmungen und chemische Reaktionen sowie durch ihre  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren charakterisiert

---

\* Vergl hierzu auch Ref 1

## EINLEITUNG

Mit der Synthese einfacher Stannyl-amine, -alkoxide und -phosphine in den vergangenen 10 Jahren stehen besonders zur Aminierung, Alkoxylierung und Phosphinierung geeignete Stoffklassen zur Verfügung. Bislang wurden diese Verfahren bevorzugt zur Synthese von Kohlenstoff-Elementverbindungen benutzt, wobei u.a. Isocyanate, Aldehyde, Carbodiimide und Ketene eingesetzt wurden<sup>2</sup>. Da aber auch schon z.B.  $\text{SO}_2$  und  $\text{R-N=S=O}^{3-5}$  zur Reaktion gebracht wurden, deutete sich die Möglichkeit an, neuartige Verbindungen mit S-N-, S-O- und S-P-Bindungen herzustellen. Im Rahmen unserer Arbeiten über Zinn-Elementverbindungen<sup>1</sup> wurde dies an verschiedenen Schwefeldiimiden untersucht.

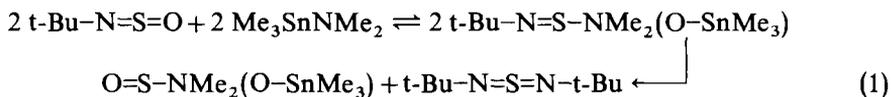
Zur leichteren spektroskopischen Verfolgung der Reaktionsabläufe und Identifikation der entstehenden Substanzen wurden zunächst ausschliesslich Methylzinnverbindungen eingesetzt

## ERGEBNISSE

*I. Reaktionen mit Trimethylstannyl-dimethylamin,  $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$* 

Die Stammverbindung der aliphatischen Schwefeldiimide, das  $\text{Me-N=S=N-Me}$ , erwies sich als ungeeignet für 1,2-dipolare Additionen. In den Methylgruppen ist die Protonenbeweglichkeit erhöht, so dass mit  $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$  vorzugsweise Umaminierungen stattfinden. Das bandenreiche  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt auf einen unübersichtlichen Reaktionsverlauf schliessen; von einer Aufarbeitung des Substanzgemisches wurde daher abgesehen.

Enttäuschend verliefen ebenfalls Umsetzungen von  $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$  mit  $\text{t-Bu-N=S=N-t-Bu}$ . Auch in Gegenwart grösserer Mengen Stannylamin und langen Reaktionszeiten bei erhöhter Temperatur wurden ausschliesslich die Ausgangskomponenten zurückgewonnen. Im Gegensatz hierzu addiert das  $\text{t-Bu-N=S=O}$  glatt ein Mol Stannylamin unter Bildung eines 1/1 Adduktes, das sich langsam nach Gl.(1) umlagert:

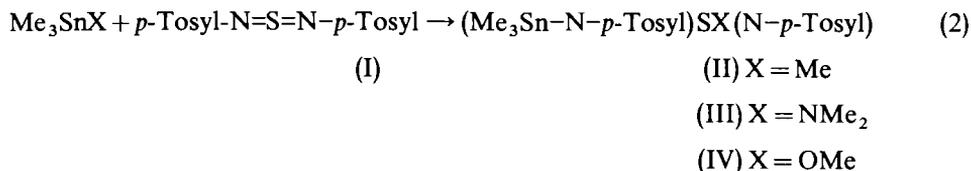


Unsere Befunde stehen im Einklang mit Ergebnissen von Davies und Kennedy<sup>4</sup>, die bei der Umsetzung von arom. Sulfinylaminen mit Stannylalkoxiden ebenso Umaminierungen, hingegen keine Addition von Stannylalkoxiden an Schwefeldiimide beobachteten.

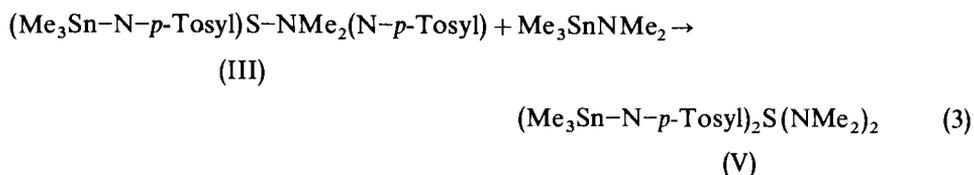
Die Reaktion von  $\text{Me}_3\text{Si-N=S=N-SiMe}_3$  mit  $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$  verläuft unter mässiger Wärmetönung und liefert eine farblose Flüssigkeit, die sich unzersetzt destillieren lässt. Spektroskopische Untersuchungen der verschiedenen Fraktionen ergaben, dass das für ein 1/1 Addukt zu fordernde Protonenverhältnis von  $\text{Me}_3\text{Si}/(\text{Me}_3\text{Sn}/\text{Me}_2\text{N}) = 18/(9/6)$  nicht erfüllt wurde. Offenbar dissoziiert das Additionsprodukt, so dass beim Destillieren eine partielle Trennung in die Ausgangskomponenten, entsprechend ihrer Flüchtigkeit, stattfindet.

In den arom. Schwefeldiimiden ist die für 1,2-dipolare Additionen notwendige Polarität der S-N-Bindungen ausgeprägter, doch ist ihre thermische Stabilität nur

gering. Ein Schwefeldiimid, das die erwünschten Eigenschaften hinsichtlich thermischer Stabilität und Polarität der S-N-Bindungen besitzt, ist das *N,N'*-Bis-*p*-tosylschwefeldiimid, *p*-Tosyl-N=S=N-*p*-Tosyl (I). Es erwies sich als Schlüsselsubstanz bei der Herstellung neuartiger Sulfurane. Mit  $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$  entsteht das farblose, gut kristallisierende *S*-Dimethylamino-*S*-*p*-tosylimido-*S*-[(trimethylstannyl)-*p*-tosylamido]-sulfuran (III):

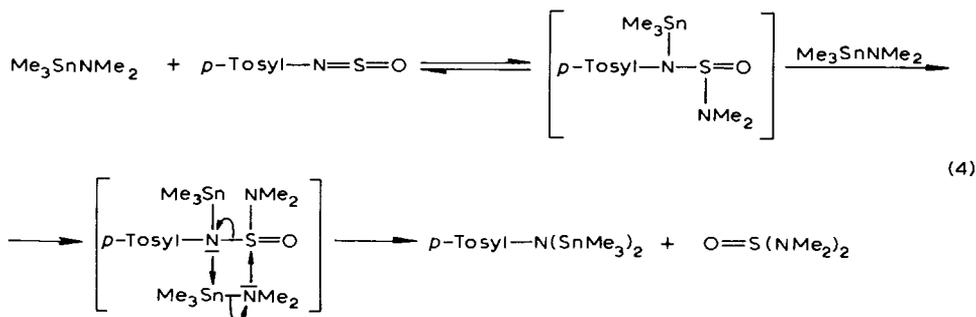


Mit einem zweiten Molekül Stannylamin bildet (III) quantitativ das *S,S*-Bis-(dimethylamino)-*S,S*-bis[(*N*-trimethylstannyl)-*p*-tosylamido]-sulfuran (V):



Das Sulfuran fällt in Form farbloser, sehr hygroskopischer Kristalle an (Schmp. 45–50°). Erstaunlich ist seine Hydrolysebeständigkeit. Mit MeOH/H<sub>2</sub>O-Gemischen erfolgt, auch nach kurzem Erhitzen, keine Solvolyse.

Wegen des glatten Verlaufs der Reaktionen nach Gl. (2) und Gl. (3) haben wir auch das Verhalten von  $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$  gegenüber *p*-Tosyl-N=S=O verfolgt. Die Reaktion ist jedoch kompliziert und noch nicht völlig geklärt. Sicher identifiziert wurden *p*-Tosyl-N(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und O=S(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Wir nehmen an, dass  $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$  mit *p*-Tosyl-N=S=O zunächst reversibel zu einem nicht isolierbaren 1/1 Addukt reagiert, das in einem irreversiblen Sekundärschritt gemäss Gl. (4) zerfällt:

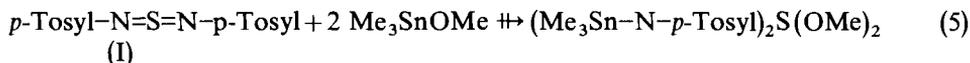


Daneben scheint noch eine basenkatalysierte Umlagerung von *p*-Tosyl-N=S=O zu SO<sub>2</sub> und (I) abzulaufen<sup>6</sup>, das sich im Sinne von Gl. (2) und Gl. (3) zum Sulfuran (V) umsetzt. Vergleichbare Verbindungen wurden auch von Davies und Kennedy<sup>5</sup> bei der Addition von Sulfinylaminen an Stannylalkoxide nachgewiesen.

## II. Reaktionen mit Trimethylstannylmethoxid, $\text{Me}_3\text{SnOMe}$

Aus vorangegangenen Experimenten war bekannt, dass arom Schwefeldiimide keine Stannylalkoxide addieren<sup>4</sup>. Auf Untersuchungen der Reaktionen von  $\text{Me}_3\text{SnOMe}$  mit den weniger polaren alkyl- und silyl-subst. Schwefeldiimiden haben wir deshalb verzichtet und nur die Umsetzung mit (I) studiert. Wir fanden, dass mit äquimolaren Mengen (I) und  $\text{Me}_3\text{SnOMe}$  in ausgezeichneter Ausbeute das gut kristallisierende, thermisch stabile Methoxy-Sulfuran (IV) nach Gl. (2) entsteht.

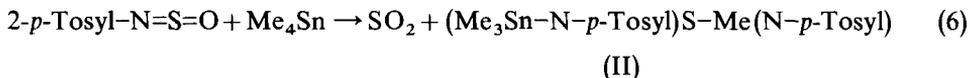
Die Einwirkung von überschüssigem  $\text{Me}_3\text{SnOMe}$  auf (I) verläuft unübersichtlich und liefert im Gegensatz zur analogen Reaktion nach Gl. (3) kein entsprechendes O-Methyl-Derivat:



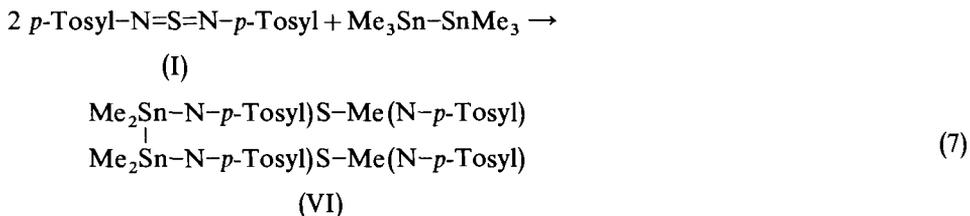
## III. Reaktionen mit Tetramethylstannan, $\text{Me}_4\text{Sn}$ und Hexamethyldistannan, $\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_3$

Schwefelsauerstoffverbindungen wie  $\text{SO}_3$  und  $\text{SO}_2$  vermögen die Kohlenstoff-Zinn-Bindung in Tetraalkylstannanen zu spalten. Mit  $\text{SO}_3$  entstehen hierbei unter schonenden Bedingungen Stannylsulfonsäureester<sup>7</sup>, mit  $\text{SO}_2$ , je nach Versuchsbedingungen, Stannylsulfinsäureester, Stannylsulfite oder Stannylsulfate<sup>8</sup>. Schwefeldiimide, die als Azaanaloga des  $\text{SO}_2$  aufgefasst werden können, sollten ein vergleichbares chemisches Verhalten zeigen.

Wie schon zuvor angedeutet, nimmt (I) eine Sonderstellung in dieser Stoffklasse ein. Während z.B.  $\text{Me-N=S=N-Me}$  oder  $\text{t-Bu-N=S=N-t-Bu}$  völlig inert gegenüber  $\text{Me}_4\text{Sn}$  sind, entsteht mit (I) nahezu quantitativ nach Gl. (2) das Methylsulfuran (II). Die gleiche Verbindung kann auch aus  $p\text{-Tosyl-N=S=O}$  und  $\text{Me}_4\text{Sn}$  in Dichlormethan nach Gl. (6) erhalten werden:



Bei der Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_3$  mit zwei Molekülen (I) entsteht nach Gl. (7) das Bis-sulfuran (VI):

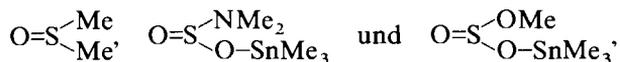


Die Verbindung bildet farblose, wenig hydrolyseempfindliche Kristalle, (Schmp. 193–194°) mit nur geringer Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Dimethylsulfoxid und Nitrobenzol.

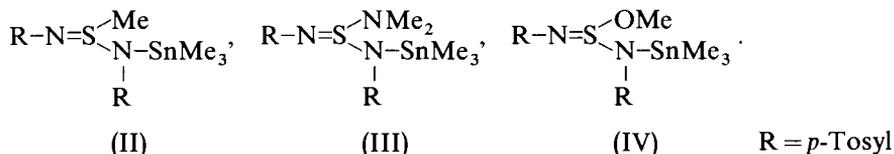
## DISKUSSION

Die  $\text{SO}_2$ -Einschiebung in Zinnorganyle  $\text{R}_3\text{SnX}$  ( $\text{X} = \text{Alkyl, N-Dialkyl}$  oder  $\text{O-Alkyl}$ ) ist in den vergangenen Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht

worden<sup>3,5,8</sup>. Das chemische Verhalten von SO<sub>2</sub> ist dem von (I) weitgehend analog. Während im ersten Fall Sulfinsäure- bzw. Schwefligsäure-Derivate gebildet werden, z.B.



entstehen mit (I) die zu den Schwefel-Sauerstoffverbindungen isoelektronischen Sulfinsäureimidamide, Diaminoschwefelimide bzw. Aminoalkoxyschwefelimide.

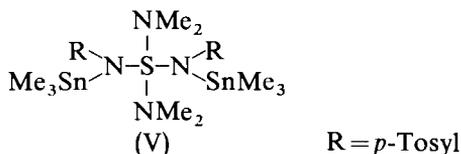


Die Zusammensetzung und die Strukturen der Verbindungen folgen zunächst aus den Ergebnissen der Elementaranalyse sowie den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, in denen die Lage und die relative Intensität der integrierten Banden mit den angegebenen Formeln übereinstimmen (Tab. 1). Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol und Nitrobenzol ergaben Werte, die bis zu 20% über den berechneten lagen. Die Tendenz zur Assoziation über Pentakoordination am Zinn, wie sie z.B. bei dem Stannylester der Methansulfinsäure beobachtet wird<sup>8</sup>, ist hier also nur gering. In Übereinstimmung hiermit stehen die IR-Spektren, die in Lösung und in Suspension die symmetrische SnC<sub>3</sub>-Valenzschwingung im 500 cm<sup>-1</sup>-Bereich aufweisen.

Die Zuordnung weiterer Frequenzen, insbesondere die zu den verschiedenen S-N-Bindungen gehörigen Absorptionen in der 500–1100 cm<sup>-1</sup> Region, ist wegen der bandenreichen Spektren sowie fehlender Vergleichsdaten problematisch. Sie muss künftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben. Lediglich die Zuordnung der charakteristischen SO<sub>2</sub>-Frequenzen im 1130–1330 cm<sup>-1</sup> Bereich dürfte gesichert sein. Eine Zusammenstellung von IR-Absorptionen der Sulfurane (I)–(VI) gibt Tab. 1.

Wenngleich die Bildung und die Strukturen der Verbindungen (II)–(IV) noch mit Hilfe isoelektronischer Betrachtungsweisen interpretiert werden können, versagt das Konzept bei der Reaktion nach Gl. (3). SO<sub>2</sub> liefert auch in Gegenwart von überschüssigem Stannylamin, nur ein 1/1 Addukt.

Als reaktives Zentrum für die Addition eines zweiten Moleküls Stannylamin bietet sich zunächst die S=N-Funktion im Sulfuran (III) an. Hierbei resultiert eine Verbindung, in der das zentrale Schwefelatom der Oxydationsstufe +4 von vier Stickstoffatomen koordiniert ist:



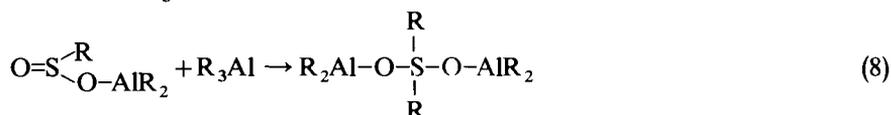
Die Struktur ist recht ungewöhnlich. Allerdings sind vergleichbare Reaktionen, die zu ähnlichen Verbindungen führen, aus der Organoaluminiumchemie bekannt. Ziegler *et al.* führen z.B. die Ausbeuteverluste an Dialkylaluminiumsulfonaten, die bei der Einwirkung von überschüssigem R<sub>3</sub>Al auf SO<sub>2</sub> entstehen, auf die Anlagerung eines

TABELLE 1  
IR-ABSORPTIONEN<sup>a</sup> UND <sup>1</sup>H-NMR-DATEN<sup>b</sup> DER VERBINDUNGEN (I)-(VI)

Nr	$\nu_{\text{max}}(\text{SO}_2)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{max}}(\text{SnMe}_3)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Phase	$\delta(\text{Sn-CH}_3)$ (Hz)	$J(^1\text{H-C-}^{117/119}\text{Sn})$ (Hz)	$\delta(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$ (Hz)	$\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ (Hz)	$\delta(\text{S-X})$ (Hz)	Lösungs- mittel
(I) <sup>c</sup>	1340 sst 1170 sst		Nujol-Susp			-110	-369 bis -470		$\text{C}_6\text{D}_6$
(II)	1315 sst 1145 sst	550 st 520 m	Nujol-Susp	-43	58	-146	-453 bis -484	-174 (S-CH <sub>3</sub> )	$\text{CDCl}_3$
(III)	1330 sst 1155 sst	555 st 520 s	Nujol-Susp	-35	56/58	-115	-404 bis -475	-136 (S-NCH <sub>3</sub> )	$\text{C}_6\text{D}_6$
(IV)	1345 sst 1160 sst	550 st 515 s	$\text{CCl}_4$ -Lsg						
(V)	1330 sst 1155 sst	550 st 520 st	Nujol-Susp.	-44	59	-113	-401 bis -458	-191 (S-OCH <sub>3</sub> )	$\text{C}_6\text{D}_6$
(VI)	1260 sst 1130 sst	555 st 520 m	Nujol-Susp	-31	56/60	-120	-409 bis -480	-141/-144 <sup>d</sup> (S-NCH <sub>3</sub> )	$\text{C}_6\text{D}_6$
	1265 sst 1135 sst	550 st 515 st	$\text{CCl}_4$ -Lsg Nujol-Susp	-71	62	-144	-419 bis -450		$\text{CDCl}_3$
	1320 sst 1145 sst				$J(^1\text{H-C-Sn-}^{117/119}\text{Sn})$ 13				

<sup>a</sup>Aufgenommen zwischen KRS 5-Fenster (Perkin-Elmer 457) <sup>b</sup>Vermessen bei 60 MHz (Varian A 60a und Jeol JNM-MH-60 III) zwischen 30-35° gegen i. TMS  
Negative Vorzeichen bedeuten niedrigere Feldstärke bezüglich des Standards. <sup>c</sup>Erstmals von Kresze *et al* beschrieben worden. <sup>d</sup>Zwei Signale, rel. Int. = 1/1.

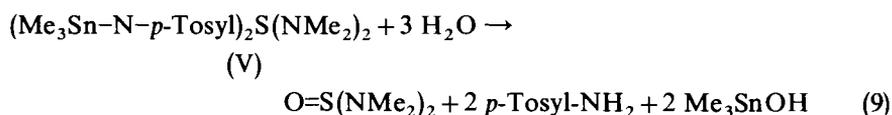
zweiten Moleküls  $R_3Al$  zurück<sup>9</sup>:



Da in jüngerer Zeit auch Eliminierungen an aromatischen Systemen durch Stannylamine beschrieben wurden<sup>10</sup>, sind als weitere Reaktionszentren die Aromatenprotonen der *p*-Tosyl-Gruppierungen in Betracht zu ziehen. Nach Ausweis der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren kann eine solche Reaktion mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da die Banden, die für einen unterschiedlich *p*-subst. Aromaten spezifisch sind, unverändert bleiben.

Im IR-Spektrum sind die  $SO_2$ -Frequenzen von (V) bei 1265 und 1135  $cm^{-1}$  zu finden. Sie liegen damit um 75 bzw 25  $cm^{-1}$  tiefer als im "freien" *p*-Tosyl-N=S=N-*p*-Tosyl. Die symmetrische  $SnC_3$ -Valenzschwingung bei 520  $cm^{-1}$  sowie die kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Nitrobenzol weisen auf einen monomeren Bau des Moleküls hin.

Um neben den spektroskopischen Befunden einen zusätzlichen Beweis für die vorgeschlagene Struktur zu erhalten, wurde versucht, das Sulfuran partiell zu hydrolysieren. Bei einer Struktur mit zwei Dimethylamino-Gruppen am zentralen S-Atom hätte sich nach Gl.(9) ein Mol  $O=S(NMe_2)_2$  bilden müssen:



(V) ist aber so beständig, dass ein hydrolytischer Abbau erst unter Bedingungen erfolgt, bei denen das  $O=S(NMe_2)_2$  ebenfalls verseift wird. Als Hydrolyseprodukte konnten lediglich *p*-Tosyl-NH<sub>2</sub> und  $Me_3SnOH$  in Substanz sowie  $Me_2NH_2^+$  spektroskopisch nachgewiesen werden. Durch ein von Goehring<sup>11</sup> angegebenes analytisches Verfahren ist jedoch bewiesen, dass der zentrale Schwefel in (V) ebenso wie in den "freien" Schwefeldiimiden die Oxydationsstufe +4 besitzt.

Die aussergewöhnliche Polarität der S=N-Bindungen in (I) veranlasste uns, auch das Verhalten gegenüber  $Me_3Sn-SnMe_3$  zu untersuchen. Die reaktivste Stelle in Alkyldistannanen ist normalerweise die Sn-Sn Funktion. In der Literatur werden daher hauptsächlich Reaktionen beschrieben, die unter Erhaltung der C-Sn- und Spaltung der Sn-Sn-Bindungen ablaufen. Beispiele hierfür sind die Additionen von Distannanen an olefinische und acetylenische Bindungen, die zur Bildung von 1,2-Distannylalkyl- bzw. -alkenyl-Derivaten führen<sup>12,13</sup>. Unerwartet wird bei der Umsetzung von (I) mit  $Me_3Sn-SnMe_3$  die Sn-Sn-Bindung nicht angegriffen. Stattdessen entsteht unter Spaltung zweier C-Sn-Bindungen nach Gl. (7) ein Sulfuran der Struktur VI.

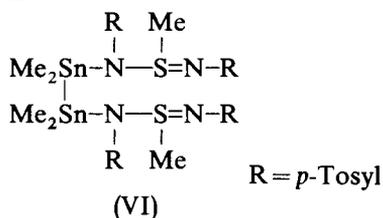


TABELLE 2

## DARSTELLUNG UND ANALYSEN DER STANNYLSULFURANE (II)-(VI)

<i>p</i> -Tolyl-SO <sub>2</sub> -N=S=N- <i>p</i> -Tolyl g(mMol)	Zinnkomponente g (mMol)	Reaktion °C (Stdh.)	Lösungsmittel	Ausbeute g (%)	Schmp °C	Summenformel und Nr der Verbind	Molgew (ber) gef. <sup>a</sup>	Analysen gef (ber)			
								C	H	N	S
1.45 (3.4)	Me <sub>4</sub> Sn 0.70 (3.9)	20 (2)	Benzol	1.76 (84)	136- 140 Z	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub> Sn (II)	570 (548.7)	—	—	5.02 (5.10)	17.47 (17.53)
1.0 (2.7)	Me <sub>3</sub> SnMe <sub>2</sub> 0.56 (2.7)	20 (48) <sup>c</sup>	Petrol- äther (40-60)	1.56 (100)	115- 120 Z	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub> Sn (III)	715 (577.7)	39.47 (39.65)	5.02 (4.99)	7.27 (7.34)	16.62 (16.59)
1.12 (3.05)	Me <sub>3</sub> SnOMe 0.59 (3.05)	20 (1)	Benzol	1.45 (85)	88- 92	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>3</sub> Sn (IV)	555 (564.7)	—	—	4.92 (4.96)	16.98 (17.03)
1.0 (2.7)	Me <sub>3</sub> SnMe <sub>2</sub> 1.2 (5.8)	20 (48) <sup>c</sup>	Petrol- äther (40-60)	2.12 (100)	45- 50	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> (V)	912 <sup>b</sup> (785.4)	36.17 (36.67)	5.54 (5.60)	7.08 (7.13)	12.15 (12.22)
1.72 (4.65)	Me <sub>3</sub> Sn-SnMe <sub>3</sub> 1.52 (4.65)	0 (2)	Dichlor- methan	1.73 (70)	192- 193	C <sub>34</sub> H <sub>46</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> (VI)	<sup>d</sup> (1068.5)	—	—	4.99 (5.24)	17.40 (18.00)

<sup>a</sup>Kryoskopisch in Benzol, <sup>b</sup>kryoskopisch in Nitrobenzol, <sup>c</sup>heterogene Reaktion, <sup>d</sup>in den für kryoskopische- und osmotrische Molgewichtsbestimmungen gebrauchlichen Lösungsmitteln nicht unzerstört bzw nur unzureichend löslich

Beweisend für die intakte Sn-Sn-Funktion ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, in dem neben der  $^1\text{H-C-}^{117/119}\text{Sn}$ -Nahkopplung ( $J$  62 Hz) noch die für Alkyldistannane typische  $^1\text{H-C-Sn-}^{117/119}\text{Sn}$ -Fernkopplung ( $J$  13 Hz) auftritt

Die Reaktion von Stannylphosphinen, z.B.  $\text{Me}_3\text{SnPPh}_2$ , mit Schwefeldiimiden ist noch nicht endgültig geklärt. Gesichert ist, dass mit (I) 1/1 Addukte entstehen, die sich in noch unbekannter Weise umlagern.

#### EXPERIMENTELLES

Die Herstellung und Handhabung der hydrolyseempfindlichen Verbindungen erfolgte unter mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknetem Argon. Zur Aufnahme der IR-Spektren dienen die Perkin-Elmer-Spektrometer 325 und 457. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit dem Varian A 60 a- und dem Jeol JNM-MH-60 III-Gerät aufgenommen.

#### Ausgangsmaterialien

Die Zinnorganyle  $\text{Me}_4\text{Sn}^{14}$ ,  $\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_3^{21}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2^{15}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnOMe}^{16}$  und  $\text{Me}_3\text{SnPPh}_2^{22}$  wurden nach bekannten Verfahren hergestellt. Zur Synthese der verschiedenen Schwefeldiimide und Sulfinylamine siehe nachstehende Übersicht: Schwefeldiimid,  $\text{R-N=S=N-R}$ :  $\text{R} = \text{Me}^{17}$ ,  $t\text{-Bu}^{19}$ ,  $\text{SiMe}_3^{20}$ ,  $p\text{-Tosyl}^6$ ; Sulfinylamin,  $\text{R-N=S=O}$ :  $\text{R} = t\text{-Bu}^{18}$ ,  $p\text{-Tosyl}^6$ .

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Stannylsulfurane (II)-(VI)

Zu einer Lösung oder Suspension von  $p\text{-Tosyl-N=S=N-}p\text{-Tosyl}$  in Dichlormethan, Benzol oder Petroläther wird zwischen  $0-20^\circ$  die Zinnkomponente in Lösung oder Substanz zugegeben, wobei die Additionsprodukte ausfallen. Die Ausbeuten liegen zwischen 70–100% (bezogen auf die eingesetzte Menge des Schwefeldiimids). Einzelheiten sind Tab. 2 zu entnehmen.

#### LITERATUR

- 1 D Hanssgen und R Appel, *Chem Ber.*, 105 (1972) 3271
- 2 W P Neumann, *Die Organische Chemie des Zinns*, Ferdinand Enke - Verlag, Stuttgart, 1. Aufl., 1967, S 152 und 179
- 3 T A George, K Jones und M F Lappert, *J Chem Soc.*, (1965) 2157
- 4 A G Davies und J D Kennedy, *J Chem Soc., C*, (1968) 2630
- 5 A G Davies und J D Kennedy, *J Chem Soc., C*, (1970) 1570
- 6 S Kresze und W Wucherpennig, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 1671
- 7 H Schmidbaur, L Sechser und M Schmidt, *J Organometal Chem.*, 15 (1968) 77
- 8 U Kunze, E Lindner und J Koola, *J Organometal Chem.*, 38 (1972) 51
- 9 H Lehmkuhl und K Ziegler, in *Houben - Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, XIII/4, Georg Thieme - Verlag, Stuttgart, 1970, S 245
- 10 A D Jenkins, M F Lappert und R C Srivastava, *J Organometal Chem.*, 23 (1970) 165
- 11 M Goehring, *Chem Ber.*, 80 (1947) 119
- 12 M A A Beg und H C Clark, *Chem Ind (London)*, (1962) 140
- 13 E J Bulten, H A Budding und J G Noltes, *J Organometal Chem.*, 22 (1970) C5
- 14 W F Edgell und C H Ward, *J Amer Chem Soc.*, 76 (1954) 1169
- 15 K Jones und M F Lappert, *J Chem Soc.*, (1965) 1944
- 16 E Amberger, M R. Kula und J Lorberth, *Angew Chem.*, 76 (1964) 145, *Angew Chem. Int Ed Engl.*, 3 (1964) 138
- 17 R Appel und J Kohnke, *Chem Ber.*, 103 (1970) 2152

- 18 U S. Patent 2893910, July, 7 1959; *Chem. Abstr.*, 54 (1960) 1434
- 19 D H. Clemens, A J Bell und J L O'Brien, *Tetrahedron Lett*, (1965) 1487
- 20 O J Scherer und R Wies, *Z. Naturforsch B*, 25 (1970) 1486.
- 21 H C Clark und C J Willis, *J Amer Chem Soc.*, 82 (1960) 1888
- 22 R A Cummins und P Dunn, *Aust. J Chem.*, 17 (1964) 411