

SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS VERHALTEN VON ORGANOZINN-VERBINDUNGEN GEGENÜBER FLÜSSIGEM SCHWEFELDIOXID

I*. REAKTIONEN VON TETRAALKYLSTANNANEN MIT FLÜSSIGEM SO₂

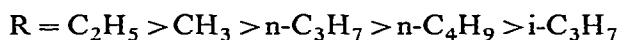
UDO KUNZE, EKKEHARD LINDNER und JOHNSON KOOLA

Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 9. November 1971)

SUMMARY

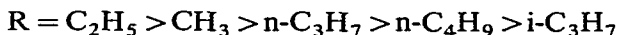
The SO₂ insertion into tetraalkyltin compounds, R₄Sn (R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, n-C₄H₉), was investigated depending on the presence of water, reaction temperature and reaction time. According to eqns. (1)–(5), the reaction products R₃SnO₂SR, R₂Sn(O₂SR)₂, (R₃Sn)₂SO₄, R₂SnSO₄ and R₂SnSO₃ were isolated. Especially, at low temperatures (< 0°) the following order of decreasing reactivity of the tetraorganostannanes toward SO₂ is established:



The structural and bonding problems of the newly prepared compounds are discussed on the basis of their vibrational spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Die SO₂-Einschiebung in Tetraalkylzinn-Verbindungen, R₄Sn (R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, n-C₄H₉) wird in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Schwefeldioxids, von der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit untersucht. Entsprechend den Gleichungen (1)–(5) lassen sich hierbei die Reaktionsprodukte R₃SnO₂SR, R₂Sn(O₂SR)₂, (R₃Sn)₂SO₄, R₂SnSO₄ und R₂SnSO₃ isolieren. Speziell bei niedrigen Temperaturen (< 0°) kann folgende Reihe mit abnehmender Reaktivität der Tetraorganostannane gegenüber SO₂ festgestellt werden:



Die Struktur- und Bindungsverhältnisse der neu dargestellten Verbindungstypen werden an Hand ihrer Schwingungsspektren diskutiert.

EINLEITUNG

Verschiedene Arbeitskreise^{1–15} haben sich in den vergangenen Jahren mit

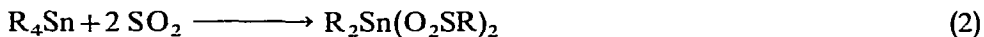
* Vgl. hierzu auch Lit. 1–5.

der SO_2 -Einschiebungsreaktion bei Tetraorganozinn-Verbindungen befasst. Dies ist in erster Linie auf die im Vergleich zur C-C-, C-Si- und C-Ge-Bindung erhöhte Reaktivität der C-Sn-Bindung zurückzuführen, die sich aus dem grösseren Bindungsabstand und der damit zusammenhängenden kleineren Dissoziationsenergie ergibt. Die gute Polarisierbarkeit der Sn-C-Bindung und das Vorhandensein energetisch günstig liegender freier *d*-Orbitale am Zinn erleichtern den nucleophilen Angriff des SO_2 -Moleküls.

Wir berichten nun erstmals systematisch über die Reaktionen von Organozinn-Verbindungen mit flüssigem Schwefeldioxid in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und -zeit, sowie dem Wassergehalt des verwendeten SO_2 . Da die SO_2 -Insertion in Tetraalkylstannane wegen der Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten besonderes Interesse gefunden hat, befasst sich die erste Mitteilung dieser Reihe speziell mit dem Verhalten von Tetramethylstannan und einiger seiner Homologen gegenüber SO_2 .

RESULTATE UND DISKUSSION

Untersucht man das Verhalten der Tetraorganostannane $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$ und $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ gegenüber wasserfreiem und wasserhaltigem Schwefeldioxid im Temperaturbereich von -20° bis $+90^\circ$, so bilden sich im Verlauf von 1–3 Tagen in Abhängigkeit von den genannten Parametern die folgenden Reaktionsprodukte entsprechend den allgemeinen Gleichungen:



1. Reaktionen mit wasserfreiem SO_2

In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen² erfolgt bei -20° eine Aufnahme von SO_2 unter Bildung des Monosulfinsats gemäss Gl. (1) nur durch $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ und $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$, die damit als reaktionsfähigste Verbindungen der obigen Reihe angesehen werden müssen. Im Falle von $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$ und $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ dürfte wohl sterische Hinderung die Spaltung der Sn-C-Bindung erschweren. Bezüglich des Mechanismus dieser SO_2 -Einschiebungsreaktionen sei auf eine Arbeit von Fong und Kitching¹³ verwiesen.

Führt man die Umsetzung der eingangs erwähnten Tetraorganozinn-Verbindungen mit SO_2 bei Zimmertemperatur durch, so erhält man nun durchwegs gemäss Gl. (1) zum Teil in nahezu quantitativer Ausbeute die entsprechenden Monosulfinate, $\text{R}_3\text{SnO}_2\text{SR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$). Als Nebenprodukt entstehen häufig (besonders bei $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$) nach Gl. (3) geringe Mengen Bis(trialkylzinn)-sulfat, wie aus dem IR-Spektrum eindeutig hervorgeht. Bei $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$ bleibt die SO_2 -

Einschiebung wegen der oben angeführten sterischen Hinderung immer noch erschwert.

Während (CH₃)₃SnO₂SCH₃ in benzolischer Lösung tetramer vorliegt, sind die höheren homologen Monosulfinate in CHCl₃ monomer strukturiert. Tri-n-propylzinn-n-propansulfinat und Tri-n-butylzinn-n-butansulfinat fallen nach der Reinigung als farblose Öle an, die sich vorwiegend in unpolaren Solvenzien lösen. Das farblose, kristalline Triisopropylzinn-isopropansulfinat schmilzt zwischen 154 und 157° und löst sich in den meisten organischen Medien ausser Äther und Petroläther.

Unterwirft man Tetraalkylstannane bei 60° einer SO₂-Insertion, so tritt die unterschiedliche Reaktivität dieser Verbindungen in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Alkylrestes immer stärker hervor. So reagiert (CH₃)₄Sn bei dieser Temperatur gemäss Gl. (3) quantitativ zu [(CH₃)₃Sn]₂SO₄, das bereits von Clark und Goel¹⁶ durch Umsetzung von (CH₃)₃SnCl mit Ag₂SO₄ erhalten wurde, während (C₂H₅)₄Sn ein Gemisch aus (C₂H₅)₃SnO₂SC₂H₅, (C₂H₅)₂Sn(O₂SC₂H₅)₂ und [(C₂H₅)₃Sn]₂SO₄ liefert². [(C₂H₅)₃Sn]₂SO₄ wurde früher schon auf anderem Wege erhalten¹⁷; zur allgemeinen Darstellungsmethode von Bis(trialkylzinn)-sulfaten siehe Lit. 18. Im Falle von (n-C₃H₇)₄Sn, (i-C₃H₇)₄Sn und (n-C₄H₉)₄Sn entstehen bei kurzen Reaktionszeiten vorwiegend die Monosulfinate, von denen sich aber nur (i-C₃H₇)₃SnO₂S-i-C₃H₇ rein isolieren lässt, da die beiden anderen Sulfinate schwer trennbare Gemische mit den entsprechenden Bis(trialkylzinn)-sulfaten bilden. Bei längeren Reaktionszeiten wird die Sulfatbildung verstärkt.

Bezüglich der Eigenschaften der im genannten Temperaturbereich zugänglichen Verbindungen sei auf eine frühere Arbeit² verwiesen.

Arbeitet man schliesslich bei 90°, so stellt man ein gleichsinniges Verhalten von (CH₃)₄Sn, (n-C₃H₇)₄Sn und (i-C₃H₇)₄Sn fest. Bei der SO₂-Einschiebung in diese Verbindungen entstehen vorwiegend entsprechend Gl. (3) die Bis(trialkylzinn)-sulfate [(CH₃)₃Sn]₂SO₄, [(n-C₃H₇)₃Sn]₂SO₄ und [(i-C₃H₇)₃Sn]₂SO₄. Im Falle des Tetra-n-butylzinns liessen sich keine identifizierbaren Produkte isolieren. Nur bei (C₂H₅)₄Sn gelingt unter diesen Bedingungen die Abspaltung von zwei Äthylgruppen pro Zinnatom, so dass sich gemäss Gl. (4) Diäthylzinn-sulfat bildet. Über Struktur und Eigenschaften dieser Verbindung berichteten wir vor kurzem⁴.

Bei den noch unbekanntem Verbindungen [(n-C₃H₇)₃Sn]₂SO₄ und [(i-C₃H₇)₃Sn]₂SO₄ handelt es sich um farblose, kristalline Feststoffe, welche sich oberhalb 300° bzw. 240° zersetzen. Sie lösen sich nur in stark polaren Solvenzien (z.B. Alkohol).

Einen vergleichenden Überblick über sämtliche durchgeführten Reaktionen mit wasserfreiem SO₂ gibt die Tabelle 1.

Vergleicht man die bei der SO₂-Einschiebung in die genannten Tetraalkylzinn-Verbindungen erhaltenen Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Darstellungstemperatur, so stellt man fest, dass bereits oberhalb 20° Bis(trialkylzinn)-sulfate entstehen, in denen der Schwefel die formale Oxydationsstufe +6 aufweist. Unklarheit besteht insofern, als bis jetzt kein entsprechendes Reduktionsprodukt gefunden wurde. Während gaschromatographische Untersuchungen darauf hinweisen, dass keine Kohlenwasserstoffe gebildet werden, zeigen die IR-Spektren, dass im Falle von (CH₃)₄Sn und (C₂H₅)₄Sn die entsprechenden Dialkylsulfone entstanden sind. Die abgespaltenen Alkylgruppen sind also offensichtlich von überschüssigem SO₂ aufgenommen worden. Darüber hinausgehende Aussagen über den Ablauf der Reaktion können derzeit noch nicht gemacht werden (vgl. nächster Abschnitt).

TABELLE 1

UMSETZUNGEN VON TETRAORGANOSTANNANEN MIT FLÜSSIGEM SCHWEFELDIOXID BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN

Ausgangs- verbindung	Reaktions- zeit (Tage)	Produkte	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)
<i>T</i> = -20°				
Me ₄ Sn	2	Me ₃ SnO ₂ SMe	75	112-113
Et ₄ Sn	1	Et ₃ SnO ₂ SEt	Quant.	ca. 25
Pr ₄ Sn	2	Pr ₃ SnO ₂ SPr	ca. 50	Öl
i-Pr ₄ Sn	2	Keine Reaktion		
Bu ₄ Sn	2	Keine Reaktion		
<i>T</i> = +20°				
Me ₄ Sn	1	Me ₃ SnO ₂ SMe + (Me ₃ Sn) ₂ SO ₄	90	
Et ₄ Sn	1	Et ₃ SnO ₂ SEt	Quant.	ca. 25
Pr ₄ Sn	1	Pr ₃ SnO ₂ SPr	Quant.	Öl
i-Pr ₄ Sn	1	i-Pr ₃ SnO ₂ S-i-Pr	25	154-157
Bu ₄ Sn	2	Bu ₃ SnO ₂ SBu	Quant.	Öl
<i>T</i> = 60°				
Me ₄ Sn	1	(Me ₃ Sn) ₂ SO ₄	Quant.	
Et ₄ Sn	1	(Et ₃ Sn) ₂ SO ₄	40	> 170 Zers.
		Et ₂ Sn(O ₂ SEt) ₂	25	ca. 250 u.Z.
		Et ₃ SnO ₂ SEt	15	ca. 25
Pr ₄ Sn	1	Pr ₃ SnO ₂ SPr	Quant.	Öl
	3	Pr ₃ SnO ₂ SPr + (Pr ₃ Sn) ₂ SO ₄	Quant.	
i-Pr ₄ Sn	1	i-Pr ₃ SnO ₂ S-i-Pr	77	154-157
Bu ₄ Sn	2	Bu ₃ SnO ₂ SBu + (Bu ₃ Sn) ₂ SO ₄	Quant.	
<i>T</i> = 90°				
Me ₄ Sn	3	(Me ₃ Sn) ₂ SO ₄	Quant.	
Et ₄ Sn	3	Et ₂ SnSO ₄	60	
Pr ₄ Sn	3	(Pr ₃ Sn) ₂ SO ₄	85	> 300 Zers.
i-Pr ₄ Sn	3	(i-Pr ₃ Sn) ₂ SO ₄	88	240 u.Z.
Bu ₄ Sn	3	Nicht identifiz. Gemisch		

2. Reaktionen mit wasserhaltigem SO₂

Eine einschneidende Änderung tritt ein, wenn man die Tetraalkylstannane R₄Sn (R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, n-C₄H₉) mit wasserhaltigem SO₂ umsetzt. Wie schon z.T. in einer früheren Arbeit⁴ beschrieben wurde, resultieren nunmehr in den meisten Fällen in unterschiedlicher Ausbeute gemäss Gl. (5) Dialkylzinn-sulfite als charakteristische Reaktionsprodukte. Allein (CH₃)₄Sn bildet unverändert [(CH₃)₃Sn]₂SO₄ in hoher Ausbeute. Aus (C₂H₅)₄Sn entstehen gemäss Gl. (2), (4) und (5) (C₂H₅)₂Sn(O₂SC₂H₅)₂, (C₂H₅)₂SnSO₄ und (C₂H₅)₂SnSO₃, während (n-C₃H₇)₄Sn und (n-C₄H₉)₄Sn sich gleichartig verhalten und gemäss Gl. (1), (2) und (5) die entsprechenden Trialkylzinn-monosulfinate, Dialkylzinn-bis(sulfinate) und Dialkylzinn-sulfite liefern. Wie (CH₃)₄Sn bildet auch (i-C₃H₇)₄Sn bemerkenswerter-

weise kein Sulfit, sondern entsprechend Gl. (2) und (3) $(i-C_3H_7)_2Sn(O_2S-i-C_3H_7)_2$ und $[(i-C_3H_7)_3Sn]_2SO_4$.

Die anfallenden Verbindungen können auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit getrennt werden. Wie weitere Versuche gezeigt haben, entstehen bei Zimmertemperatur praktisch die gleichen Produkte, so dass darauf nicht weiter eingegangen wird.

Ein nahezu gleichartiges Verhalten gegenüber wasserhaltigem SO₂ weisen $(C_2H_5)_4Sn$, $(n-C_3H_7)_4Sn$, $(i-C_3H_7)_4Sn$ und $(n-C_4H_9)_4Sn$ bei 90° auf. Gemäss Gl. (4) lassen sich stets in guten Ausbeuten Dialkylzinn-sulfate isolieren. Nur bei $(C_2H_5)_4Sn$ erhält man unter diesen Bedingungen auch Diäthylzinn-sulfit.

Eine vergleichende Zusammenstellung des Verhaltens der genannten Tetraalkylstannane gegenüber wasserhaltigem SO₂ gibt Tabelle 2.

TABELLE 2

UMSETZUNGEN VON TETRAALKYLSTANNANEN MIT WASSERHALTIGEM SO₂

Ausgangs- verbindung	Reaktions- zeit (Tage)	Produkte	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)
<i>T</i> = 60°				
Me ₄ Sn	1	(Me ₃ Sn) ₂ SO ₄	90	
Et ₄ Sn	1	Et ₂ SnSO ₃	50	> 300 Zers.
		Et ₂ Sn(O ₂ SEt) ₂	20	ca. 250 u.Z.
		Et ₂ SnSO ₄	15	
Pr ₄ Sn	1	Pr ₃ SnO ₂ SPr	ca. 70	Öl
		Pr ₂ Sn(O ₂ SPr) ₂	13	210
		Pr ₂ SnSO ₃	5	> 280 Zers.
i-Pr ₄ Sn	1	i-Pr ₂ Sn(O ₂ S-i-Pr) ₂	33	205 u.Z.
		(i-Pr ₃ Sn) ₂ SO ₄	8	240 u.Z.
Bu ₄ Sn	1	Bu ₃ SnO ₂ SBu	60–70	Öl
		Bu ₂ SnSO ₃	15	204–205
		Bu ₂ Sn(O ₂ SBu) ₂	3	190 u.Z.
<i>T</i> = 90°				
Et ₄ Sn	3	Et ₂ SnSO ₃ + Et ₂ SnSO ₄	75	
Pr ₄ Sn	3	Pr ₂ SnSO ₄	75	> 330 Zers.
i-Pt ₄ Sn	3	i-Pr ₂ SnSO ₄	71	> 270 Zers.
		Schwefel		116–117
Bu ₄ Sn	2	Bu ₂ SnSO ₄	40	> 300 ger. Z.

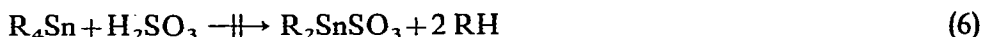
Über die Eigenschaften von Diäthyl- und Di-*n*-butylzinn-sulfit und -sulfat ist bereits in einer früheren Arbeit berichtet worden⁴. Di-*n*-butylzinn-sulfat wurde von Stapfer und Dworkin¹⁹ durch Oxydation von Bis(chlordi-*n*-butylzinn)-sulfid mit Perhydrol erhalten.

Bei dem erstmals dargestellten Di-*n*-propylzinn-sulfit handelt es sich um eine farblose, kristalline Verbindung, die sich oberhalb 280° zersetzt, ohne zu schmelzen. In organischen Solvenzien und Wasser ist sie unlöslich.

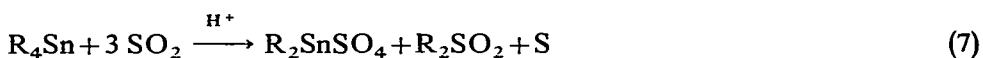
Di-*n*-propyl- und Diisopropylzinn-sulfat zeigen unterschiedliche Eigenschaften. Während die *n*-Verbindung sich erst > 330° zersetzt und sich in polaren und

unpolaren Solvenzien als nahezu unlöslich erweist, zerfällt das *i*-Derivat schon $>270^\circ$ und löst sich in Wasser und Alkohol.

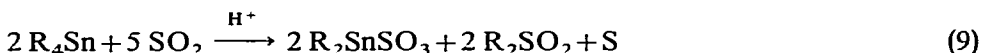
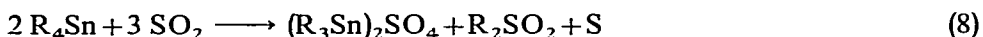
Wiederholte gaschromatographische Versuche weisen darauf hin, dass bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Tetraalkylstannane (und ebenso -plumbane) im Gegensatz zu früheren Annahmen^{4,20} keine Kohlenwasserstoffe entstehen. Ein Reaktionsverlauf nach Gl. (6) ist also ausgeschlossen:



Die abgespaltenen Alkylgruppen werden vielmehr von überschüssigem SO_2 unter Bildung von Dialkylsulfon gebunden. Allerdings besteht über den Effekt des zugesetzten Wassers noch keine Klarheit; vermutlich wirkt das saure Medium nur katalytisch. Allein im Falle des $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$ lässt sich bei 90° eindeutig elementarer Schwefel nachweisen, so dass ein Reaktionsverlauf nach folgender allgemeinen Gleichung mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bringen ist:



In Analogie dazu könnten für die Bildung von Bis(trialkylzinn)-sulfaten und Dialkylzinn-sulfiten die folgenden Gleichungen formuliert werden:



Der Beweis dafür steht allerdings, wie oben erwähnt, noch aus.

Die durchgeführten Versuche zeigen, dass die Variationsbreite im Verhalten der Tetraorganostannane gegenüber SO_2 wesentlich grösser ist, als früher angenommen wurde. Wie ein Vergleich der Dissoziationsenergien der Sn-C-Bindung in Tetraorganozinn-Verbindungen²¹ zeigt, sind diese bei den aliphatischen Organostannanen für deren Reaktivität nicht allein ausschlaggebend. Vor allem bei den höheren und verzweigten Gliedern dürften sterische Gründe eine Rolle spielen. Die Zweitsubstitution ist offenbar nur bei $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ besonders erschwert, da die Reaktion bei höheren Temperaturen stets auf die Bildung des Bis(trimethylzinn)-sulfats ausweicht. Allerdings zeigen zur Zeit in unserem Arbeitskreis durchgeführte Versuche²² ziemlich eindeutig, dass $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ in Gegenwart von 2,2'-Bipyridin bereits bei -30° auch zur Bildung des Disulfins, $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$, befähigt sind. Die Reaktionsträgheit des Tetramethylstannans dürfte also in erster Linie auf der hohen Aktivierungsenergie zur Spaltung der Sn-C-Bindung beruhen. Im übrigen nehmen Methylverbindungen infolge der gegenüber ihren Homologen verringerten Polarität meistens eine Sonderstellung ein. Mit dem reaktiveren Schwefeltrioxid wurde dagegen auch ohne Katalysator Zweitsubstitution beobachtet^{8,23}.

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse lässt sich zumindest für den Temperaturbereich -20° bis $+20^\circ$ folgende Reihe mit abnehmender Reaktivität der Tetraorganostannane R_4Sn gegenüber SO_2 aufstellen:



3. Schwingungsspektren und Bindungsfragen

(a). *Triorganozinn-monosulfinate*. Einen Einblick in die Struktur- und Bin-

dungsverhältnisse der Triorganozinn-monosulfinate gestatten die IR- und Raman-spektren. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Frequenzen dieser Verbindungen zusammengestellt.

TABELLE 3

EINIGE CHARAKTERISTISCHE IR- UND RAMANFREQUENZEN (in cm⁻¹) VON TRIALKYL-ZINN-ALKANSULFINATEN, R₃SnO₂SR (R=CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, n-C₄H₉)

Verbindung	$\nu_{as}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$	$\delta(SO_2)$	$\nu_{as}(SnC_3)$	$\nu_s(SnC_3)$	Phase
<i>R</i> = CH ₃						
IR	993 sst	945 m-st		550 st		Fest/KBr Nujol-S.
Raman	998 m 992 m	948 m 944 m	525 s	553 m	516 sst	Festk.
<i>R</i> = C ₂ H ₅						
IR	1000 st	936 sst	583 s-m?	531 st	491 s	Lsg. CCl ₄
Raman				530 s	491 st	Lsg. CCl ₄
<i>R</i> = n-C ₃ H ₇						
IR		957 sst, b				Lsg. CCl ₄ Film
Raman			588 Sch?	524 m-st	610 m-st 518 Sch	Lsg. CCl ₄
					591 st 511 st	
<i>R</i> = i-C ₃ H ₇						
IR		953 sst				Fest/KBr Lsg. CCl ₄ Nujol-S.
	960 st	954 st	579 m?		610 m-st?	
Raman				514 m-st	486 m 613 st?	Festk.
				514 m-st	483 sst	
<i>R</i> = n-C ₄ H ₉						
IR	980 sst, b	958 sst, b			616 m	Film
Raman					530 m 594 st 514 st	Lsg. CCl ₄

Die in allen Fällen im Bereich zwischen 1000 und 900 cm⁻¹ auftretenden intensiven Banden, deren Frequenzdifferenz sich zwischen etwa 5 und 65 cm⁻¹ bewegt, sind eindeutig den SO₂-Valenzschwingungen zuzuordnen. Auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen²⁴ fungiert der RSO₂⁻-Ligand damit zweizählig, auch in den bisher noch unbekanntenen Komplexen (n-C₃H₇)₃SnO₂S-n-C₃H₇, (i-C₃H₇)₃SnO₂S-i-C₃H₇ und (n-C₄H₉)₃SnO₂S-n-C₄H₉. Ein ionogener Aufbau scheidet infolge der gegenüber dem freien Sulfinat-Anion langwellig verschobenen SO₂-Absorptionen aus, was durch die fehlende Leitfähigkeit dieser Komplexe in nichtwässrigen Lösungsmitteln bestätigt wird.

Über das Mössbauer-Spektrum von (CH₃)₃SnO₂SCH₃ berichteten wir bereits früher². In Übereinstimmung mit den IR-Spektren wurde eine intermolekulare,

polymere Anordnung postuliert, in der das Zinn die Koordinationszahl fünf besitzt (vgl. Fig. 1).

Die Lage der SnC_3 -Valenzabsorptionen lässt sich zwanglos von den Schwingungsspektren der bereits ausführlich untersuchten Triorganozinn-halogenide²⁵ herleiten. Es dürfte heute gesichert sein, dass der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe in $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ auch auf Grund des IR-Spektrums planare Anordnung zukommt, da hier tatsächlich nur eine $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$ als solche zugeordnet werden kann. Bei der früher¹ irrtümlich als symmetrische SnC_3 -Valenzschwingung zugeordneten Bande bei 525 cm^{-1} handelt es sich in Wirklichkeit um die symmetrische SO_2 -Deformationsschwingung.

Infolge des monomeren Baus sollte für $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ eine planare Anordnung der $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}$ -Gruppe ausgeschlossen (vgl. Fig. 1) und somit die $\nu_s(\text{SnC}_3)$ IR-aktiv sein. Tatsächlich erscheint diese Absorption bei 491 cm^{-1} im IR- und Ramanspektrum.

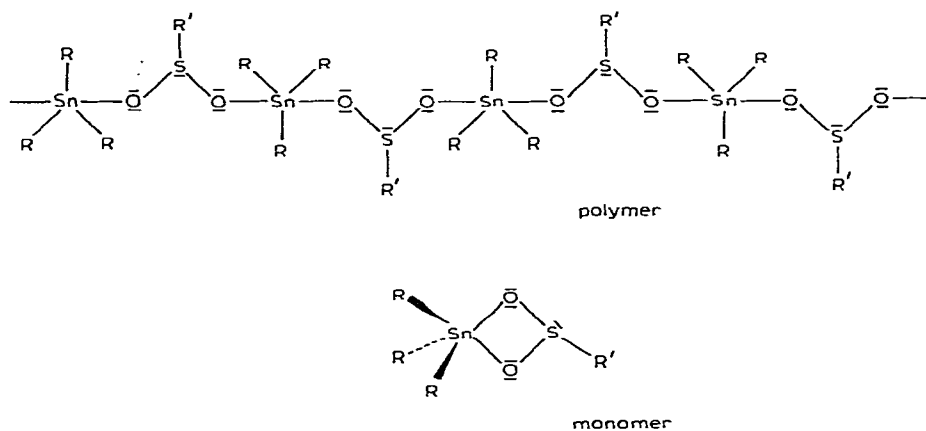


Fig. 1. Mögliche Strukturmodelle für Trialkylzinn-alkansulfinate, $\text{R}_3\text{SnO}_2\text{SR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$).

Eine Besonderheit zeigen die Spektren von $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SnO}_2\text{S-n-C}_3\text{H}_7$ und $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnO}_2\text{S-n-C}_4\text{H}_9$ im $\nu(\text{SnC}_3)$ -Bereich. Eingehende Untersuchungen von Taimsalu und Wood²⁶, sowie Geissler und Kriegsmann²⁷, weisen darauf hin, dass in *n*-Propyl- und *n*-Butylzinn-Verbindungen Rotationsisomere auftreten. Die Frequenzdifferenz zwischen ν_{as} - und $\nu_s(\text{SnC}_3)$ ist dabei meistens so gering, dass jeweils nur eine Absorption zu beobachten ist. Die im Spektrum von $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SnO}_2\text{S-n-C}_3\text{H}_7$ und $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnO}_2\text{S-n-C}_4\text{H}_9$ erscheinenden Frequenzen (vgl. Tabelle 3) bei ca. 600 und 520 cm^{-1} entsprechen also den Sn-C -Valenzschwingungen der beiden rotameren Formen.

Obwohl für Isopropylzinn-Verbindungen keine Rotationsisomere zu erwarten sind, treten im IR-Spektrum von $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SnO}_2\text{S-i-C}_3\text{H}_7$ vier Absorptionen mit alternierender Intensität im $\nu(\text{Sn-C})$ -Bereich auf. Wie ein Vergleich mit den Schwingungsspektren des Tetraisopropylzinn [IR: $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_4)$ 505 cm^{-1} (Film); Raman: $\nu_s(\text{SnC}_4)$ 478 cm^{-1} (Lsg. CH_2Cl_2); eigene Messungen] zeigt, sind nur die Banden bei 514 und 486 cm^{-1} (IR) bzw. 514 und 483 cm^{-1} (Raman) eindeutig Sn-C -Valenzschwingungen zuzuordnen. Da Vergleichsdaten fehlen, kann zur Zeit nicht entschieden werden, ob die Absorptionen um 610 und 580 cm^{-1} Sn-C -Valenzschwin-

gungen oder Deformationsschwingungen des Alkylrestes entsprechen, wobei für die Bande bei 579 cm⁻¹ im IR-Spektrum auch eine Zuordnung als δ(SO₂) in Frage kommt. Ob bei der SO₂-Einschiebung in (i-C₃H₇)₄Sn eventuell eine Isomerisierung des Isopropyl-Restes eintritt, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Die C-S-Valenzschwingung lässt sich eindeutig nur in (CH₃)₃SnO₂SCH₃ festlegen (IR: 698 s, Raman: 701 m-s; fest/KBr bzw. als Festkörper); in den Spektren aller übrigen Verbindungen ist sie entweder zu intensitätsschwach oder durch andere Absorptionen verdeckt. Die Zuordnung der symmetrischen SO₂-Deformationsschwingung bei den höheren aliphatischen Sulfinaten ist ebenfalls nicht gesichert.

Der Übersicht halber ist das IR-Spektrum von (CH₃)₃SnO₂SCH₃ als Prototyp dieser Reihe in Fig. 2 abgebildet.

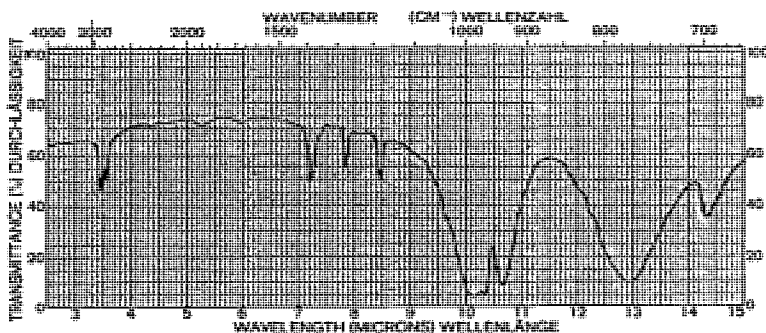


Fig. 2. IR-Spektrum von (CH₃)₃SnO₂SCH₃ (670–4000 cm⁻¹, fest/KBr).

(b). *Diorganozinn-bis(sulfinate)*. Die IR- und Ramanspektren der in Tabelle 4 zusammengestellten Diorganozinn-bis(sulfinate) sind denen der Monosulfinate sehr ähnlich. Betrachtet man die SO₂-Valenzabsorptionen, so fällt in erster Linie ihre geringe Frequenzdifferenz auf, so dass ν_{as}- und ν_s(SO₂) praktisch zusammenfallen. Daraus folgt auch in diesen Verbindungen das Vorliegen einer Sulfinato-O,O'-Verknüpfung und damit einer oktaedrischen Umgebung des Zinns. Die Zuordnung der symmetrischen SO₂-Deformationsschwingung wird dadurch erschwert, dass sie im gleichen Gebiet wie die SnC₂-Valenzschwingungen auftritt.

Im Gegensatz zu (CH₃)₂Sn(O₂SCH₃)₂²⁸ [ν_{as}(SnC₂) 582 cm⁻¹, Nujol-Susp.] beobachtet man im IR-Spektrum von (C₂H₅)₂Sn(O₂SC₂H₅)₂ zwei SnC₂-Valenzabsorptionen, so dass hier eine nichtlineare C-Sn-C-Anordnung angenommen werden

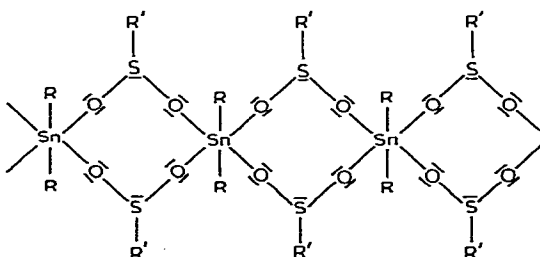


Fig. 3. Strukturmodell für Diorganozinn-bis(sulfinate), R₂Sn(O₂SR)₂ (R=CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, n-C₄H₉).

TABELLE 4

EINIGE CHARAKTERISTISCHE IR- UND RAMANFREQUENZEN (in cm^{-1}) VON DIALKYLZINN-BIS(ALKANSULFINATEN), $\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$)

Verbindung	$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\delta(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_2)$	Phase
$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$					
IR	938 sst, b				Fest/KBr
Raman		597 m?	551 m-st 548 s	495 s-m 494 st	Nujol-S Festk.
$\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$					
IR	948 sst, b			599 s 529 m-st	Fest/KBr
Raman				594 st	Festk.
$\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$					
IR	947 sst				Fest/KBr
Raman		585 st?	522 m 514 ss	618 st? 486 m-s 619 st? 487 sst	Nujol-S Festk.
$\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$					
IR	945 st, b			600 s-m	Fest/KBr
Raman				592 m 507 m	Festk.

muss². Durch das Auftreten von Rotationsisomeren bei $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{S}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ und $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{S}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ lässt sich keine eindeutige Entscheidung mehr treffen, ob eine lineare oder gewinkelte Anordnung der SnR_2 -Gruppe vorliegt. Für die Schwingungsspektren des $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{S}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ gelten die gleichen Argumente wie für das entsprechende Monosulfat (vgl. voriger Abschnitt).

Insgesamt ergibt sich für die Diorganozinn-bis(sulfate) in Übereinstimmung mit früheren Mössbauerdaten²⁸ das in Fig. 3 abgebildete allgemeine Strukturmodell.

(c). *Bis(trialkylzinn)-sulfate*. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die wichtigsten IR- und Ramanfrequenzen der Bis(trialkylzinn)-sulfate.

Über die Methyl- und Äthylverbindung berichteten bereits Clark und Goel¹⁶ bzw. Lohmann²⁹. Prinzipiell lassen sich die Spektren der beiden neu dargestellten isomeren Bis(tripropylzinn)-sulfate den oben erwähnten an die Seite stellen. Die starke Bande um 1110 cm^{-1} ist der asymmetrischen SO_4 -Valenzschwingung zuzuordnen. In Propylzinn- und Butylzinn-Verbindungen treten zwar um 1070 cm^{-1} intensive, C-C-Valenzschwingungen entsprechende, Absorptionen auf, jedoch ist in den Sulfaten (vgl. auch nächster Abschnitt) auf Grund der Struktur der Bande ein $\nu(\text{SO}_4)$ -Anteil nicht auszuschließen. Derartige Aufspaltungen der asymmetrischen SO_4 -Valenzschwingung im kristallinen Zustand sind durchaus nicht ungewöhnlich und wurden z.B. auch an Organobleisulfaten³⁰ beobachtet. Die symmetrische SO_4 -Valenzschwingung erscheint in den meisten Fällen mit geringer Intensität im Ramanpektrum bei etwa 990 cm^{-1} . Bei den SO_4 -Deformationsschwingungen tritt offenbar

TABELLE 5

EINIGE CHARAKTERISTISCHE IR- UND RAMANFREQUENZEN (in cm⁻¹) VON BIS(TRIALKYLZINN)-SULFATEN, (R₃Sn)₂SO₄ (R=CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇)

Verbindung	$\nu_{as}(SO_4)$	$\nu_s(SO_4)$	$\delta_{as}(SO_4)$	$\nu_{as}(SnC_3)$	$\nu_s(SnC_3)$	Phase
<i>R</i> = CH ₃						
IR	1102 sst, b		632 st 600 m	557 st		Fest/KBr Nujol-S.
Raman	1108 ss	1010 m		558 s	520 sst	Festk.
<i>R</i> = C ₂ H ₅						
IR	1107 st 1090 st, b		626 m 602 Sch	534 m		Fest/KBr Nujol-S.
Raman		987 ss		532 s	493 m-st	Festk.
<i>R</i> = n-C ₃ H ₇						
IR	1112 st 1072 st?		621 s-m	598 s 524 Sch		Fest/KBr
Raman		991 s		590 m 585 m		Festk.
<i>R</i> = i-C ₃ H ₇						
IR	1108 sst		638 st 620 st 602 st?	521 m-st	602 st? 488 Sch	Fest/KBr Nujol-S.

ebenfalls Aufspaltung ein; die $\delta_s(SO_4)$ ist zu intensitätsschwach, um sicher nachgewiesen zu werden.

Bei [(CH₃)₃Sn]₂SO₄ und [(C₂H₅)₃Sn]₂SO₄ findet man im IR-Spektrum nur eine $\nu(SnC_3)$ -Bande, es liegt also strenge Planarität der SnR₃-Gruppe vor. Wegen der Rotationsisomerie bei den Propylverbindungen treten wiederum zwei Absorptionen im $\nu(SnC_3)$ -Bereich auf, die Strukturen müßten aber die gleichen sein, so dass sich in Übereinstimmung mit anderen Autoren^{31,32} für Bis(trialkylzinn)-sulfate folgendes Modell aufstellen lässt:

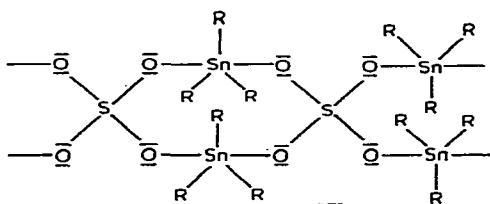


Fig. 4. Strukturmodell der Bis(trialkylzinn)-sulfate, (R₃Sn)₂SO₄ (R=CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, n-C₄H₉).

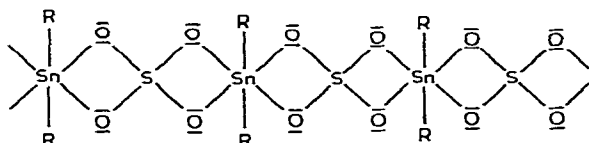
(d). *Dialkylzinn-sulfate*. Das IR-Spektrum des Diäthylzinn-sulfats zeigt im Bereich der asymmetrischen SO₄-Valenzschwingung nur eine starke Bande, die *T_g*-Symmetrie des Anions bleibt also erhalten. Bei einer tetraedrischen Struktur des

TABELLE 6

EINIGE CHARAKTERISTISCHE IR-FREQUENZEN (in cm^{-1}) VON DIALKYLZINN-SULFATEN, R_2SnSO_4 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$)

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4)$	$\delta_{\text{as}}(\text{SO}_4)$	$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_2)$	$\nu_s(\text{SnC}_2)$	Phase
$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$	1092 st, b	659 m 597 st?	550 s	487 s	Fest/KBr Nujol-S.
$\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$	1110 st 1073 st?	659 s-m 619 s		594 st	Fest/KBr
$\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$	1095 Sch 1072 sst	647 st 630 m 586 m?	506 s	586 m? 487 m	Fest/KBr Nujol-S.
$\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$	1106 m 1072 m?	661 s		597 st	Fest/KBr

Moleküls würde das Sulfation zweizählig fungieren, seine Symmetrie also nach C_{2v} erniedrigt werden. Dabei müsste aber die dreifach entartete $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4)$ der Rasse T_2 in drei Schwingungen der irreduziblen Darstellung $A_1 + B_1 + B_2$ aufspalten³³. Deshalb dürfte in den Dialkylzinn-sulfaten eher eine *trans*-oktaedrische Anordnung (Fig. 5) vorliegen, wie sie von Clark und Goel³⁴ speziell für Dimethylzinn-sulfat [$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4)$ 1095 sst b; $\delta_{\text{as}}(\text{SO}_4)$ 670 m; $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_2)$ 600 st; $\nu_s(\text{SnC}_2)$, IR-inaktiv] postuliert wird. Die Aufspaltung der $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4)$ bei den höheren Homologen ist sicher wieder auf Kristalleffekte³⁰ zurückzuführen. Diese Vermutung wird durch das Spektrum des

Fig. 5. Strukturmodell der Dialkylzinn-sulfate, R_2SnSO_4 ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$).

Diisopropylzinn-sulfats bestätigt, das nur bei 1072 cm^{-1} eine starke Absorption aufweist.

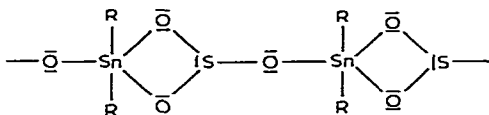
(e). *Dialkylzinn-sulfite*. Die Zuordnung der in Tabelle 7 zusammengestellten IR-Frequenzen der Dialkylzinn-sulfite basiert auf einer Arbeit von Newman und Powell³⁵. Die $\nu(\text{SO}_3)$ -Absorptionen liegen sehr dicht zusammen und erscheinen meist als unaufgelöste, breite Bande. Aus ihrer Lage geht hervor, dass das Sulfition über Sauerstoff verknüpft ist, da S-Sulfite bei höheren Frequenzen absorbieren³⁵. Das Auftreten von zwei Banden im $\nu(\text{SnC}_2)$ -Bereich bei $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnSO}_3$ spricht für eine gewinkelte Anordnung der SnR_2 -Gruppe, während bei $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{SnSO}_3$ und $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnSO}_3$ wegen des Auftretens von Rotationsisomeren wiederum keine Entscheidung getroffen werden kann. Die Mössbauer-Daten von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnSO}_3$ ⁴ deuten eher auf fünffache Koordination des Zinns hin, woraus für den SO_3^{2-} -Liganden Dreizähligkeit resultiert. Eine solche in Fig. 6 wiedergegebene Anordnung wäre auch mit

TABELLE 7

EINIGE CHARAKTERISTISCHE IR-FREQUENZEN (in cm⁻¹) VON DIALKYLZINN-SULFITEN, R₂SnSO₃ (R = C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉)

Verbindung	$\nu(\text{SO}_3)$	$\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	$\nu(\text{SnC}_2)$	Phase
R = C ₂ H ₅	880 st, b	646 st. b	440 m	549 m 493 m	Fest/KBr Nujol-S.
R = n-C ₃ H ₇	925–827 sst unaufgelöst	649 m	442 m	594 s 553 m?	Fest/KBr
R = n-C ₄ H ₉	898 st, b 872 sst, b 855 Sch	651 m 638 m	445 s–m	605 s 554 s?	Fest/KBr

dem IR-Spektrum in Einklang zu bringen [vgl. die Verhältnisse bei (C₂H₅)₂Sn(O₂S-C₂H₅)₂ und (C₂H₅)₂SnSO₄]. Wir stellen daher folgendes Strukturmodell zur Diskussion:

Fig. 6. Mögliches Strukturmodell für Dialkylzinn-sulfite, R₂SnSO₃ (R = C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Umsetzungen werden in dickwandigen Einschlussrohren (2 mm) von ca. 50 ml Inhalt durchgeführt. Wasserfreies SO₂ erhält man durch Trocknen des Gases mit konz. Schwefelsäure und P₄O₁₀.

I. Reaktionen mit wasserfreiem SO₂

Allgemeine Vorschrift. 3–5 g Tetraorganostannan werden in einem 50 ml-Einschlussrohr mit 20–25 ml flüssigem SO₂ unter den angegebenen Bedingungen umgesetzt. Nach beendeter Reaktion dampft man das SO₂ ab, nimmt die Reaktionsprodukte mit Äther auf und filtriert (G 3) vom unlöslichen Rückstand. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und, sofern vorhanden, der Rückstand weiter untersucht. Die zinnhaltigen Reaktionsprodukte sind mit Ausnahme von (C₂H₅)₃SnO₂SC₂H₅, (n-C₃H₇)₃SnO₂S-n-C₃H₇ und (n-C₄H₉)₃SnO₂S-n-C₄H₉ ätherunlöslich und werden individuell verschieden aufgearbeitet (s. unten).

(a). *Reaktionen bei –20°.* Falls überhaupt eine Reaktion eintritt, wird stets das entsprechende Triorganozinn-monosulfinat als einziges Produkt erhalten. Das ätherunlösliche (CH₃)₃SnO₂SCH₃ fällt bereits sehr rein in nadelförmigen Kristallen an, die filtriert (G 3) und im Hochvakuum getrocknet werden. (C₂H₅)₃SnO₂SC₂H₅ und (n-C₃H₇)₃SnO₂S-n-C₃H₇ sind ätherlöslich und werden durch Zugabe von Petroläther abgeschieden. Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Waschen und Dekantieren mit Petroläther und mehrstündiges Erwärmen auf 50° im Hochvakuum.

Trimethylzinn-methansulfinat. (Gef.: C, 20,02; H, 5,18; S, 12,83; Sn, 48,54; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 970. [C₄H₁₂O₂SSn]₄ ber.: C, 19,78; H, 4,98; S,

13.20; Sn, 48.87%; Mol.-Gew., 971.56.)

Triäthylzinn-äthansulfinat. (Gef.: C, 31.93; H, 6.59; S, 10.60; Sn, 39.54; Mol.-Gew. osmometr. in CHCl_3 , 307. $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_2\text{SSn}$ ber.: C, 32.14; H, 6.74; S, 10.72; Sn, 39.70%; Mol.-Gew., 299.00.)

Tri-n-propylzinn-n-propansulfinat. Die Identifizierung erfolgte auf IR-spektroskopischem Wege durch Vergleich mit dem bei $+20^\circ$ erhaltenen Produkt (s. unten).

(b). *Reaktionen bei $+20^\circ$* . Die Isolierung der entstehenden Monosulfinate, $\text{R}_3\text{SnO}_2\text{SR}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$: fest; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$: ölig), erfolgt wie unter (a) beschrieben. $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SnO}_2\text{S-}i\text{-C}_3\text{H}_7$ wird durch gründliches Waschen mit Äther und Trocknen im Hochvak. gereinigt.

Trimethylzinn-methansulfinat, Bis(trimethylzinn)-sulfat. Das Gemisch wurde nicht weiter aufgearbeitet, die Identifizierung erfolgte IR-spektroskopisch.

Triäthylzinn-äthansulfinat. IR-spektroskopisch identifiziert.

Tri-n-propylzinn-n-propansulfinat. (Gef.: C, 40.25; H, 6.57; S, 8.54; Mol.-Gew. osmometr. in CHCl_3 , 352. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{SSn}$ ber.: C, 40.59; H, 7.95; S, 9.03%; Mol.-Gew., 355.11.)

Triisopropylzinn-isopropansulfinat. (Gef.: C, 40.33; H, 5.54; S, 9.39; Mol.-Gew. osmometr. in CHCl_3 , 344. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{SSn}$ ber.: C, 40.59; H, 7.95; S, 9.03%; Mol.-Gew., 355.11.)

Tri-n-butylzinn-n-butansulfinat. (Gef.: C, 47.05; H, 8.20; S, 8.27; Mol.-Gew. osmometr. in CHCl_3 , 423. $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{SSn}$ ber.: C, 46.73; H, 8.82; S, 7.80%; Mol.-Gew., 411.22.)

(c). *Reaktionen bei 60°* . (1). *Umsetzung von $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ mit SO_2* . Nach eintägiger Reaktionsdauer entsteht quantitativ $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$, das mehrmals mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wird. Das IR-Spektrum des Filtrats zeigt nach dem Abziehen des Lösungsmittels die charakteristischen Absorptionen des Dimethylsulfons.

Bis(trimethylzinn)-sulfat. (Gef.: C, 18.26; H, 4.40; S, 7.50; Sn, 54.96. $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_4\text{SSn}_2$ ber.: C, 17.01; H, 4.28; S, 7.57; Sn 56.03%.)

Dimethylsulfon. IR-spektroskopisch identifiziert.

(2). *Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ mit SO_2* . Man erhält ein Gemisch aus einer ätherunlöslichen und einer ätherlöslichen Fraktion. Die unlösliche Fraktion besteht aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$, welche durch mehrmaliges fraktioniertes Umkristallisieren aus Alkohol/Äther getrennt werden können; das schwererlösliche Disulfinat kristallisiert zuerst aus. Das IR-Spektrum des Filtrats zeigt nach dem Abziehen des Lösungsmittels ein Gemisch aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$, das nicht weiter aufgearbeitet wurde.

Triäthylzinn-äthansulfinat, Diäthylsulfon. IR-spektroskopisch identifiziert.

Diäthylzinn-bis(äthansulfinat). (Gef.: C, 25.91; H, 5.76; S, 17.88; Sn, 32.40. $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ ber.: C, 26.47; H, 5.55; S, 17.66; Sn, 32.69%.)

Bis(triäthylzinn)-sulfat. (Gef.: C, 28.17; H, 5.90; S, 9.68. $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{SSn}_2$ ber.: C, 28.38; H, 5.95; S, 6.31%.)

(3). *Umsetzung von $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$ mit SO_2* . Nach einem Tag entsteht ein öliges Reaktionsprodukt, das überwiegend aus dem Monosulfinat besteht und wie unter (b) beschrieben aufgearbeitet wird. Bei längerer Reaktionsdauer entstehen schwer trennbare Gemische aus $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SnO}_2\text{SC}_3\text{H}_7$ und $[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$.

Tri-*n*-propylzinn-*n*-propansulfinat, Bis(tri-*n*-propylzinn)-sulfat. IR-spektroskopische identifiziert.

(4). *Umsetzung von (i-C₃H₇)₄Sn mit SO₂*. Nach eintägiger Reaktionszeit entsteht das Monosulfinat, das wie unter (b) beschrieben gereinigt wird.

Triisopropylzinn-isopropansulfinat. (Gef.: C, 40.56; H, 8.32; S, 9.28. C₁₂H₂₈O₂SSn ber.: C, 40.59; H, 7.95; S, 9.03 %.)

(5). *Umsetzung von (n-C₄H₉)₄Sn mit SO₂*. Bereits nach eintägiger Reaktionsdauer erhält man ein zähes Öl, das nicht in seine Komponenten aufgetrennt werden konnte, aber auf Grund des IR-Spektrums aus (n-C₄H₉)₃SnO₂S-n-C₄H₉ und [(n-C₄H₉)₃Sn]₂SO₄ bestehen dürfte.

(d). *Reaktionen bei 90°*. Bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten (3 Tage) nimmt im allgemeinen die Menge der schwefelhaltigen Nebenprodukte mit niedriger Oxydationsstufe, welche durch Auswaschen des Reaktionsproduktes mit viel Äther entfernt werden können, stark zu. (CH₃)₄Sn liefert wie bei 60° [(CH₃)₃Sn]₂SO₄, (C₂H₅)₄Sn dagegen das in organischen Solvenzien schwerlösliche (C₂H₅)₂SnSO₄, das durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wird. (n-C₃H₇)₄Sn und (i-C₃H₇)₄Sn ergeben unter diesen Bedingungen Bis(tripropylzinn)-sulfate. Aus der Umsetzung von (n-C₄H₉)₄Sn mit SO₂ liessen sich keine identifizierbaren Produkte gewinnen.

Bis(trimethylzinn)-sulfat. IR-spektroskopisch identifiziert.

Diäthylzinn-sulfat. (Gef.: C, 17.69; H, 3.60; S, 11.50. C₄H₁₀O₄SSn ber.: C, 17.61; H, 3.69; S, 11.75 %.)

Bis(tri-*n*-propylzinn)-sulfat. (Gef.: C, 34.19; H, 6.54; S, 8.95. C₁₈H₄₂O₄SSn₂ ber.: C, 36.52; H, 7.15; S, 5.42 %.)

Bis(triisopropylzinn)-sulfat. (Gef.: C, 36.69; H, 6.24; S, 8.22. C₁₈H₄₂O₄SSn₂ ber.: C, 36.52; H, 7.15; S, 5.42 %.)

II. Reaktionen mit wasserhaltigem SO₂.

Allgemeine Vorschrift. Die Umsetzungen werden analog Abschnitt I unter Zugabe von 3–5 ml Wasser pro Ansatz durchgeführt. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgt in den einzelnen Fällen verschieden (s. unten).

(a). *Reaktion bei 60°*. (1). *Umsetzung von (CH₃)₄Sn mit SO₂ und H₂O*. Da diese Reaktion unabhängig vom Wassergehalt verläuft, wird nach der gleichen Vorschrift wie für wasserfreies SO₂ verfahren. Wegen des Wasserzusatzes enthält aber hier auch das Filtrat grössere Mengen Sulfat, das nach Abziehen des Lösungsmittels mit dem Rückstand vereinigt und aus Alkohol umkristallisiert wird.

Bis(trimethylzinn)-sulfat. (Gef.: C, 17.01; H, 4.37; S, 7.57. C₆H₁₈O₄SSn₂ ber.: C, 17.01; H, 4.28; S, 7.57 %.)

(2). *Umsetzung von (C₂H₅)₄Sn mit SO₂ und H₂O*. Die Reaktionsprodukte werden mit Äther aufgenommen, filtriert (G 3) und der Rückstand zuerst mit Äther und dann mit wenig Wasser (2–3 ml) gewaschen. Unter diesen Bedingungen bleiben (C₂H₅)₂SnSO₃ und (C₂H₅)₂Sn(O₂SC₂H₅)₂ ungelöst zurück, während aus dem Filtrat durch Eindampfen und Fällen mit Alkohol/Äther das (C₂H₅)₂SnSO₄ gewonnen wird. Das Disulfinat trennt man durch Waschen mit viel Wasser vom Sulfit ab und kristallisiert nach dem Eindampfen der Lösung aus Alkohol/Äther um. Diäthylzinn-sulfit und -sulfat werden durch Kochen mit Alkohol gereinigt und im Hochvak. getrocknet. Im Filtrat lässt sich IR-spektroskopisch Diäthylsulfon nachweisen.

Diäthylzinn-bis(äthansulfinat). (Gef.: C, 25.33; H, 5.41; S, 15.30. C₈H₂₀O₄-

S_2Sn ber.: C, 26.47; H, 5.55; S, 17.66 %.)

Diäthylzinn-sulfit. (Gef.: C, 18.65; H, 4.00; S, 12.70. $C_4H_{10}O_3SSn$ ber.: C, 18.70; H, 3.92; S, 12.48 %.)

Diäthylzinn-sulfat. (Gef.: C, 17.69; H, 3.74; S, 11.30. $C_4H_{10}O_4SSn$ ber.: C, 17.61; H, 3.69; S, 11.75 %.)

Diäthylsulfon. IR-spektroskopisch identifiziert.

(3). *Umsetzung von $(n-C_3H_7)_4Sn$ mit SO_2 und H_2O .* Das Reaktionsprodukt wird zuerst mit Wasser und dann mit viel Äther gewaschen. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Abdampfen des Lösungsmittels $(n-C_3H_7)_3SnO_2S-n-C_3H_7$. Der Rückstand besteht aus $(n-C_3H_7)_2SnSO_3$ und $(n-C_3H_7)_2Sn(O_2S-n-C_3H_7)_2$. Das Disulfinat wird durch Kochen mit Alkohol, Einengen der Lösung und Fällen mit Äther/Petroläther abgetrennt. Das zurückbleibende alkoholunlösliche Sulfit wird zur Reinigung nochmals mit Alkohol ausgekocht und getrocknet.

Tri-n-propylzinn-n-propansulfinat. IR-spektroskopisch identifiziert.

Di-n-propylzinn-bis(n-propansulfinat). (Gef.: C, 34.07; H, 6.87; S, 15.92. $C_{12}H_{28}O_4S_2Sn$ ber.: C, 34.39; H, 6.73; S, 15.30 %.)

Di-n-propylzinn-sulfit. (Gef.: C, 24.72; H, 5.27. $C_6H_{14}O_3SSn$ ber.: C, 25.29; H, 4.95 %.)

(4). *Umsetzung von $(i-C_3H_7)_4Sn$ mit SO_2 und H_2O .* Nach gründlichem Waschen des Reaktionsproduktes mit Äther bleibt reines $(i-C_3H_7)_2Sn(O_2S-i-C_3H_7)_2$ zurück. Aus dem Filtrat können geringe Mengen $[(i-C_3H_7)_3Sn]_2SO_4$ gewonnen werden.

Diisopropylzinn-bis(isopropansulfinat). (Gef.: C, 34.31; H, 4.00; S, 15.20. $C_{12}H_{28}O_4S_2Sn$ ber.: C, 34.39; H, 6.73; S, 15.30 %.)

Bis(triisopropylzinn)-sulfat. (Gef.: C, 37.70; H, 7.89, S, 8.99. $C_{18}H_{42}O_4SSn_2$ ber.: C, 36.52; H, 7.15; S, 5.42 %.)

(5). *Umsetzung von $(n-C_4H_9)_4Sn$ mit SO_2 und H_2O .* Das ölige Reaktionsprodukt wird durch Zugabe von Äther und Anreiben zur Kristallisation gebracht, filtriert (G 3) und mit Äther und Wasser ausgewaschen. Im Filtrat bleibt nach Abziehen des Lösungsmittels ein Öl zurück, das überwiegend $(n-C_4H_9)_3SnO_2S-n-C_4H_9$ enthält. Der Rückstand wird getrocknet, mit Alkohol ausgekocht und filtriert. Aus dem Filtrat erhält man geringe Mengen $(n-C_4H_9)_2Sn(O_2S-n-C_4H_9)_2$; der Rückstand besteht aus reinem $(n-C_4H_9)_2SnSO_3$ in Form schöner, perlmuttartiger Kristallblättchen.

Tri-n-butylzinn-n-butansulfinat. IR-spektroskopisch identifiziert.

Di-n-butylzinn-bis(n-butansulfinat). (Gef.: C, 39.95; H, 7.81. $C_{16}H_{36}O_4S_2Sn$ ber.: C, 40.43; H, 7.64 %.)

Di-n-butylzinn-sulfit. (Gef.: C, 30.92; H, 5.97; S, 9.72. $C_8H_{18}O_3SSn$ ber.: C, 30.70; H, 5.80; S, 10.24 %.)

(b). *Reaktionen bei 90°.* Die Reaktionsprodukte werden gründlich mit Äther gewaschen, wobei meistens nur die Dialkylzinn-sulfate zurückbleiben. Im Falle von $(C_2H_5)_4Sn$ entsteht ein Gemisch aus $(C_2H_5)_2SnSO_4$ und $(C_2H_5)_2SnSO_3$, das nicht weiter aufgearbeitet wurde. $(n-C_3H_7)_2SnSO_4$ und $(n-C_4H_9)_2SnSO_4$ werden durch Kochen mit Alkohol gereinigt. Das bei der Umsetzung von $(i-C_3H_7)_4Sn$ mit wässrigem SO_2 erhaltene Rohprodukt wird mit Wasser und dann mit wenig Äther gewaschen. Als Rückstand bleibt elementarer Schwefel übrig. Das Filtrat wird im Scheidetrichter in seine Phasen aufgetrennt. Die ätherische Schicht ergibt nach Abziehen des Lösungsmittels ein Öl, dessen IR-Spektrum die charakteristischen Absorptionen des Diisopropylsulfons zeigt. Aus der wässrigen Schicht erhält man durch vollständiges

Eindampfen und Waschen des Rückstandes mit Äther das Diisopropylzinn-sulfat.
Diäthylzinn-sulfat, Diäthylzinnsulfid. IR-spektroskopisch identifiziert.

Di-n-propylzinn-sulfat. (Gef.: C, 23.02; H, 4.82; S, 10.80. C₆H₁₄O₄SSn ber.: C, 23.95; H, 4.69; S, 10.65%.)

Diisopropylzinn-sulfat. (Gef.: C, 24.13; H, 4.08; S, 11.01. C₆H₁₄O₄SSn ber.: C, 23.95; H, 4.69; S, 10.65%.)

Schwefel. Durch Schmelzpunkt und Elementaranalyse (als BaSO₄) bestimmt.
Diisopropylsulfon. IR-spektroskopisch identifiziert.

Di-n-butylzinn-sulfat. (Gef.: C, 29.68; H, 5.59; S, 10.10. C₈H₁₈O₄SSn ber.: C, 29.21; H, 5.52; S, 9.75%.)

III. IR- und Ramanspektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 7-Gitterspektrographen mit NaCl-Vorzerlegungsprisma aufgenommen. Für den langwelligen Bereich (< 700 cm⁻¹) verwendeten wir eine CsJ-Austauschoptik.

Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente ein CODERG-Spektrometer, Modell PH 1, mit Spectra Physics Helium-Neon-Laser.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Ausserdem danken wir dem Katholischen Akademischen Ausländer-Dienst für die Gewährung eines Stipendiums an J.K.

LITERATUR

- 1 G. Vitzthum, U. Kunze und E. Lindner, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P38.
- 2 E. Lindner, U. Kunze, G. Ritter und A. Haag, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 119.
- 3 E. Lindner und U. Kunze, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) C53.
- 4 E. Lindner und U. Kunze, *Z. Naturforsch. B*, 26 (1971) 164.
- 5 U. Kunze, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1970.
- 6 E. Frankland und A. Lawrance, *J. Chem. Soc.*, (1879) 130.
- 7 T. A. George, K. Jones und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2157.
- 8 L. Sechser, Dissertation, Univ. Würzburg, 1967.
- 9 A. J. Bloodworth, A. H. Davies und S. C. Vasishtha, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 1309.
- 10 A. G. Davies und J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 2630.
- 11 N. A. D. Carey und H. C. Clark, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 643.
- 12 W. Kitching, C. W. Fong und A. W. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 767.
- 13 C. W. Fong und W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 95; 22 (1970) 107.
- 14 R. C. Edmondson und M. J. Newlands, *Chem. Commun.*, (1968) 1219.
- 15 R. C. Edmondson, D. S. Field und M. J. Newlands, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 618.
- 16 H. C. Clark und R. G. Goel, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1428.
- 17 G. S. Sasin und R. Sasin, *J. Org. Chem.*, 20 (1955) 387.
- 18 M & T Chemicals, *Dutch Patent Appl.*, 6.602.002 (1966).
- 19 C. H. Stapfer und R. D. Dworkin, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 421.
- 20 F. Huber und F.-J. Padberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 351 (1967) 1.
- 21 W. P. Neumann, *Die Organische Chemie des Zinns*, Ferd. Enke-Verlag, Stuttgart, 1. Aufl., 1967, S. 7.
- 22 E. Lindner und D. Frembs, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) C12.
- 23 H. Schmidbaur, L. Sechser und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 77.
- 24 G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 315; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 315.

- 25 T. Tanaka, *Organometal. Chem. Rev., Sect. A*, 5 (1970) 1.
- 26 P. Taimsalu und J. L. Wood, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1043.
- 27 H. Geissler und H. Kriegsmann, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 85.
- 28 E. Lindner, U. Kunze, G. Vitzthum, G. Ritter und A. Haag, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 131.
- 29 D. H. Lohmann, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 382.
- 30 U. Stahlberg, R. Gelius und R. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 355 (1967) 230.
- 31 C. H. Stapfer, K. L. Leung und R. H. Herber, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 970.
- 32 R. E. B. Garrod, R. H. Platt und J. R. Sams, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 424.
- 33 K. Nakamoto, J. Fujita, S. Tanaka und M. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4904.
- 34 H. C. Clark und R. G. Goel, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 263.
- 35 G. Newman und D. B. Powell, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 213.

J. Organometal. Chem., 38 (1972)