

## Preliminary communication

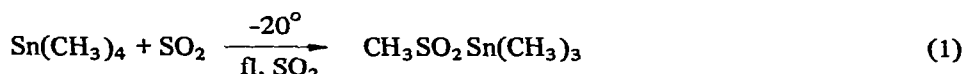
### Darstellung und Eigenschaften von Methansulfonyltrimethylstannan

G. VITZTHUM, U. KUNZE UND E. LINDNER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. Dezember 1969)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über reine und perfluorierte Acyl- und Sulfonylderivate von Elementen der IV. Hauptgruppe setzten wir  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  40 Stdn. bei  $-20^\circ$  mit flüssigem  $\text{SO}_2$  um:



Nach dem Entfernen des Reaktionsmediums bleibt eine farblose Verbindung zurück, die nach dem Umfällen aus Benzol/Petroläther in 74 proz. Ausbeute anfällt, bei  $112^\circ$  schmilzt und sich in Benzol als tetrameres Methansulfonyltrimethylstannan erweist. (Gef.: C, 20.02; H, 5.18; S, 12.83; Sn, 48.54; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 970.  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2\text{SSn}$  ber.: C, 19.78; H, 4.98; S, 13.20; Sn, 48.87 %; Mol.-Gew., 971.56.) Die wässrige Lösung zeigt die Leitfähigkeit eines 1/1-Elektrolyten, d.h. es liegen  $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]^+$ -Kationen und  $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^-$ -Anionen vor ( $V = 82.954 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ;  $\Lambda = 79.25 \text{ cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ ). In seiner Bruttozusammensetzung ist das  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  den schon vor längerer Zeit beschriebenen Verbindungen  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ <sup>1</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>2</sup> und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>3,4</sup> an die Seite zu stellen. Gegenüber Wasser und Luftsauerstoff ist es bemerkenswert stabil. Beim Erhitzen auf  $80^\circ$  im Hochvakuum beobachtet man keine  $\text{SO}_2$ -Eliminierung, oberhalb  $200^\circ$  tritt Zersetzung ein. Das Methansulfonyltrimethylstannan löst sich leicht in Wasser, Alkoholen und partiell halogenierten Kohlenwasserstoffen, weniger in Benzol; in Aceton, Äther und Petroläther ist es dagegen schwerlöslich.

Einen Einblick in die Struktur- und Bindungsverhältnisse gestatten die IR- und Ramanspektren, deren charakteristische Frequenzen in Tab. 1 zusammengefasst sind.

Während die Frequenzlage der symmetrischen und asymmetrischen  $\text{SO}_2$ -Valenzschwingung dafür massgebend ist, ob der  $\text{RSO}_2^-$ -Rest S- oder O-koordiniert vorliegt, bestimmt deren Frequenzdifferenz, ob ein oder zwei O-Atome an das Metall gebunden sind<sup>5</sup>. Auffallend ist im IR-Spektrum von  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  die relativ geringe Frequenzdifferenz von  $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$  ( $\approx 50 \text{ cm}^{-1}$ ), die darauf hindeutet, dass beide Sauerstoffatome intermolekular an das Zinn gebunden sind. Dies würde jedoch bedeuten, dass fünffach koordiniertes Zinn vorliegt, wofür es in der Literatur schon mehrere Beispiele gibt<sup>6</sup>. Um eine endgültige Entscheidung herbeizuführen, ob tatsächlich ein oder zwei O-Atome an das Zinn gebunden sind, werden u.a. Mössbauer-Untersuchungen durchgeführt. Da im IR- und

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR- UND RAMANFREQUENZEN VON  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  (in  $\text{cm}^{-1}$ )

fest KBr	IR		Raman		Zuordnung
	Lsg. in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$		fest		
3005 s			3001 s		} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
			2934 m		
2925 s			2914 sst		} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
			2902 m		
1414 s			1420 s		} $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3) + \delta_{\text{as}}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)$
1405 s			1407 s		
1293 s, b			—		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1258 s			—		?
1198 s			1206 sst		} $\delta_{\text{s}}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)$
1192 s			1195 st		
1137 s			—		?
993 sst			998 m		$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
972 st			973 st		$\rho(\text{CH}_3)$
945 m-st			948 m		} $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
			944 m		
777 st, b			—		$\rho(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)$
698 s			701 s-m		$\nu(\text{C-S})$
550 st	557 st		553 m		} $\nu_{\text{as}}(\text{Sn-C})$
			559 s ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )		
			563 s ( $\text{H}_2\text{O}$ )		
525 s	530 s		516 sst		} $\nu_{\text{s}}(\text{Sn-C})$
			520 st ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )		
			527 st ( $\text{H}_2\text{O}$ )		
410 s, b	410 s, b		—		$\nu(\text{Sn-O})$

Ramanspektrum sowohl die symmetrische als auch die asymmetrische  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ -Valenzschwingung IR- bzw. Ramanaktiv ist, kann man schliessen, dass das Zinn nicht planar, sondern trigonal-pyramidal von den drei Methylgruppen umgeben ist<sup>7</sup>. Gegen über dem freien Methansulfinat-Anion ist die C-S-Valenzschwingung im  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  erheblich langwellig verschoben. Diese Beobachtung wurde auch schon früher beim  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$  gemacht<sup>8</sup>.

## DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Behrens sehr herzlich für die Förderung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen und die Bereitstellung der spektroskopischen Geräte.

## LITERATUR

- 1 R. Gelius, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 22.
- 2 F. Huber und F.-J. Padberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 351 (1967) 1.
- 3 M. Pang und E.J. Becker, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1948.
- 4 F.A. Hartman und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1504.
- 5 E. Lindner und G. Vitzthum, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 6 F.G.A. Stone und R. West, *Advan. Organometal. Chem.*, 5 (1967) 137.
- 7 E. Lindner und U. Kunze, *J. Organometal. Chem.*, im Erscheinen.
- 8 U. Stahlberg, R. Gelius und R. Muller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 355 (1967) 230.

*J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P38–P40