

## DAS VERHALTEN VON TETRAALKYLSTANNANEN GEGENÜBER FLÜSSIGEM SCHWEFELDIOXID BEI ANWESENHEIT VON 2,2'-BIPYRIDYL

EKKEHARD LINDNER und DIETER W. R. FREMBS

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen (Deutschland)  
(Eingegangen den 6. Juli 1972)

### SUMMARY

The  $\text{SO}_2$  insertion into  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  and  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$  is essentially facilitated in the presence of 2,2'-bipyridine according to eqns. (1) and (3). The corresponding bis(sulfinate)  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR})_2$  ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) are obtained in both cases at  $-30^\circ$ ; their formation proceeds via the monosulfinate  $\text{R}_3\text{SnO}_2\text{SR}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) according to eqns. (2) and (4). By this way  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$  could be prepared for the first time as a result of the  $\text{SO}_2$  insertion into  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ .

### ZUSAMMENFASSUNG

Bei Anwesenheit von 2,2'-Bipyridyl wird die  $\text{SO}_2$ -Einschiebung gemäss Gl. (1) und (3) in  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$  wesentlich erleichtert. Bei  $-30^\circ$  erhält man hierbei in beiden Fällen die entsprechenden Bis(sulfinate)  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR})_2$  ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ), deren Bildung gemäss Gl. (2) und (4) über die Stufe der Monosulfinate  $\text{R}_3\text{SnO}_2\text{SR}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) verläuft. Auf diesem Wege konnte erstmals  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$  durch  $\text{SO}_2$ -Einschiebung in  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  dargestellt werden.

---

### EINLEITUNG

Eine Reihe von Arbeiten beschäftigte sich in den letzten Jahren mit der Darstellung von Mono-<sup>1-6</sup>, Bis-<sup>3-7</sup>, Tris-<sup>8</sup> und Tetrakis-(sulfinate) des Zinns<sup>8</sup>. Hierbei wurde festgestellt, dass die Verknüpfung des  $\text{RSO}_2^-$ -Liganden an das formal vierwertige Zinn stets über Sauerstoff erfolgt, obwohl  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  nach der Chatt-Ahrland-Klassifikation<sup>9</sup> *b*-Eigenschaften zukommen. Trotzdem blieben bisher alle Versuche erfolglos, Zinn(IV)-S-Sulfinate zu isolieren. Kürzlich gelang es allerdings bei Übergangsmetallsulfinate, speziell des Eisens, Kobalts, Nickels und Kupfers durch Anwendung des  $\pi$ -Acceptors 2,2'-Bipyridyl (= Bipy) die Sulfinato-O-Bindung in eine -S-Verknüpfung zu überführen<sup>10,11</sup>, um auf diesem Wege Bindungsisomere zu erhalten. Auf Grund dieser Tatsache erschien es von Interesse, inwieweit sich dieses Prinzip auch auf Hauptgruppenmetalle, speziell Zinn, übertragen lässt. Wie aus den folgenden Ausführungen hervorgeht, konnten allerdings auch hierbei keine S-Sulfinate von Zinn(IV) nachgewiesen werden; vielmehr macht man die interessante Feststellung, dass 2,2'-Bipyridyl die  $\text{SO}_2$ -Insertion bei Tetraalkylstannanen wesentlich erleichtert.

TABELLE 1

UMSETZUNGEN VON  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  MIT WASSERFREIEM  $\text{SO}_2$  BEI ANWESENHEIT VON 2,2'-BIPYRIDYL UNTER VERSCHIEDENEN REAKTIONSBEDINGUNGEN

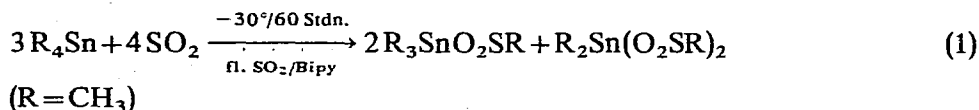
Molverhältnis $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}/\text{Bipy}$	Reaktion		Reaktionsprodukte
	Zeit	Temp.	
1/1	60 Stdn.	$-30^\circ$	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3 \\ + \\ (\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2 \\ (\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2 \\ + \\ [(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4 \end{array} \right.$
1/1	4 Tage	$-30^\circ$	

## RESULTATE UND DISKUSSION

### I. Reaktion von $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ mit flüssigem $\text{SO}_2$ bei Anwesenheit von 2,2'-Bipyridyl

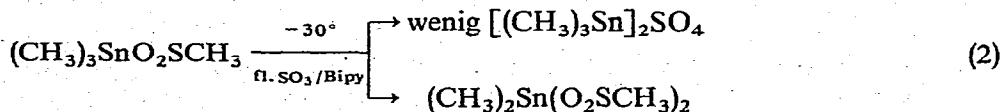
Nachdem die direkte Einwirkung von 2,2'-Bipyridyl auf die polymeren fünf- bzw. sechs-fach koordinierten Zinn(IV)-*O,O'*-Sulfinate infolge deren grosser Stabilität zu keinem Ergebnis führte, wurde die  $\text{SO}_2$ -Einschiebung in  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  bei gleichzeitiger Anwesenheit von 2,2'-Bipyridyl vorgenommen. Die Art der entstehenden Reaktionsprodukte wurde dabei in Abhängigkeit von der Reaktionszeit untersucht.

Arbeitet man bei einer Temperatur von  $-30^\circ$  und einem Molverhältnis  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}/\text{Bipy} = 1/1$ , so entstehen nach 60-stündiger Reaktionsdauer  $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$  etwa im Molverhältnis 2/1:



Das erstmals auf diesem Wege erhaltene  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ , über das wir vor kurzem berichteten<sup>12</sup> und welches sich durch Extraktion mit  $\text{CHCl}_3$  von  $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$  abtrennen lässt, erweist sich im Gegensatz zu dem gleichen Produkt, das durch doppelte Umsetzung aus  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$  und  $\text{NaO}_2\text{SCH}_3$  entsteht<sup>4</sup>, als sehr rein. Es schmilzt im geschlossenen System (Kapillarröhrchen) zwischen  $206$  und  $208^\circ$  unter Zersetzung und löst sich mässig in stark polaren Solvenzien und heissem Alkohol, aus welchem es auch umkristallisiert werden kann. In wässriger Lösung erfolgt erwartungsgemäss Dissoziation (Wasser:  $T = 20^\circ$ :  $\Lambda = 349 \text{ cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ ; Äthanol:  $T = 20^\circ$ :  $\Lambda = 8.44 \text{ cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ ).

Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass die  $\text{SO}_2$ -Einschiebung über die Stufe des Monosulfinsats verläuft. Lässt man nämlich flüssiges  $\text{SO}_2$  bei  $-30^\circ$  und einem Molverhältnis  $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3/\text{Bipy} = 1/2$  auf  $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$  einwirken, so erhält man unabhängig von der Reaktionsdauer  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$  und  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$ :



Die Bildung von  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$  erfolgt demnach auf dem gleichen Wege wie diejenige von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ .

In Tabelle 2 sind alle im Bereich von 4000–200  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden IR-Banden von  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$  soweit als möglich zugeordnet.

TABELLE 2

IR-SPEKTRUM VON  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$  IM BEREICH VON 4000 BIS 700 (FEST/KBr) UND 700 BIS 200  $\text{cm}^{-1}$  (NUJOL)

$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$	Zuordnung
3018 ss }	$\nu(\text{CH}_3)$
2930 s }	
1415 s-m }	$\delta_{\text{as}}[(\text{CH}_3)/\text{Sn}] + \delta_{\text{as}}[(\text{CH}_3)/\text{S}]$
1405 (sch) }	
1298 s	$\delta_{\text{s}}[(\text{CH}_3)/\text{S}]$
1195 ss	$\delta_{\text{s}}[(\text{CH}_3)/\text{Sn}]$
972 sst	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
938 st	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
787 st	$\rho[(\text{CH}_3)/\text{Sn}]$
700 s	$\nu(\text{C-S})$
582 m	$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_2)$
541 m	$\delta(\text{SO}_2)$
424 (sch) }	$\nu_{\text{as}}(\text{SnO}_2) + \nu_{\text{s}}(\text{SnO}_2)$
395 m }	

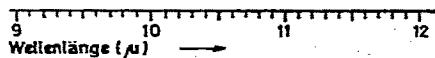
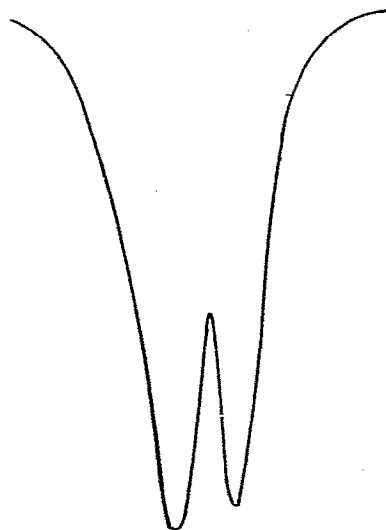


Fig. 1. IR-Spektrum von  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$  im Bereich von 850 bis 1100  $\text{cm}^{-1}$  (fest/KBr).

Im Gegensatz zu einer früheren Veröffentlichung<sup>4</sup> sind wir jetzt in der Lage, die Banden für die asymmetrische und symmetrische  $\text{SO}_2$ -Valenzschwingung genau festzulegen (vgl. Tabelle 2 und Fig. 1). Deren geringe Frequenzdifferenz weist auf eine Verknüpfung der  $\text{CH}_3\text{SO}_2^-$ -Liganden über beide Sauerstoffatome am Koordinationszentrum Zinn hin. Aus der Tatsache, dass im IR-Spektrum nur eine  $\text{SnC}_2$ -Valenzschwingung auftritt, schliessen wir auf eine streng lineare Anordnung der  $\text{H}_3\text{C}-\text{Sn}-\text{CH}_3$ -Gruppierung. Damit besitzt das Zinn eindeutig sechsfache Koordination.

Die Interpretation des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (Standard: Natrium-3-(trimethylsilyl)-propansulfonat) von  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$  erscheint deshalb schwierig, weil die Verbindung selbst in Wasser nicht, besonders gut löslich ist. In  $\text{D}_2\text{O}$  treten zwei Signale bei 7.57 und 9.04 ppm auf, welche den Methylgruppen am Schwefel und Zinn entsprechen, und deren Intensitäten sich nicht ganz wie 1/1 verhalten. Das Signal bei 9.04  $\tau$  ist symmetrisch von zwei Dubletts umgeben, die durch Wechselwirkung der Methylprotonen mit den im natürlichen Zinn zu 7.6 bzw. 8.6% enthaltenen aktiven Kernen  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{119}\text{Sn}$  entstehen. Hieraus ergeben sich die Kopplungskonstanten für  $^{117}\text{Sn}-\text{CH}_3$  und  $^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3$  zu 71 bzw. 73 Hz. Diese Ergebnisse sind mit denjenigen von  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  durchaus vergleichbar<sup>13</sup>. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum spricht jedenfalls für die angegebene Zusammensetzung<sup>4</sup>.

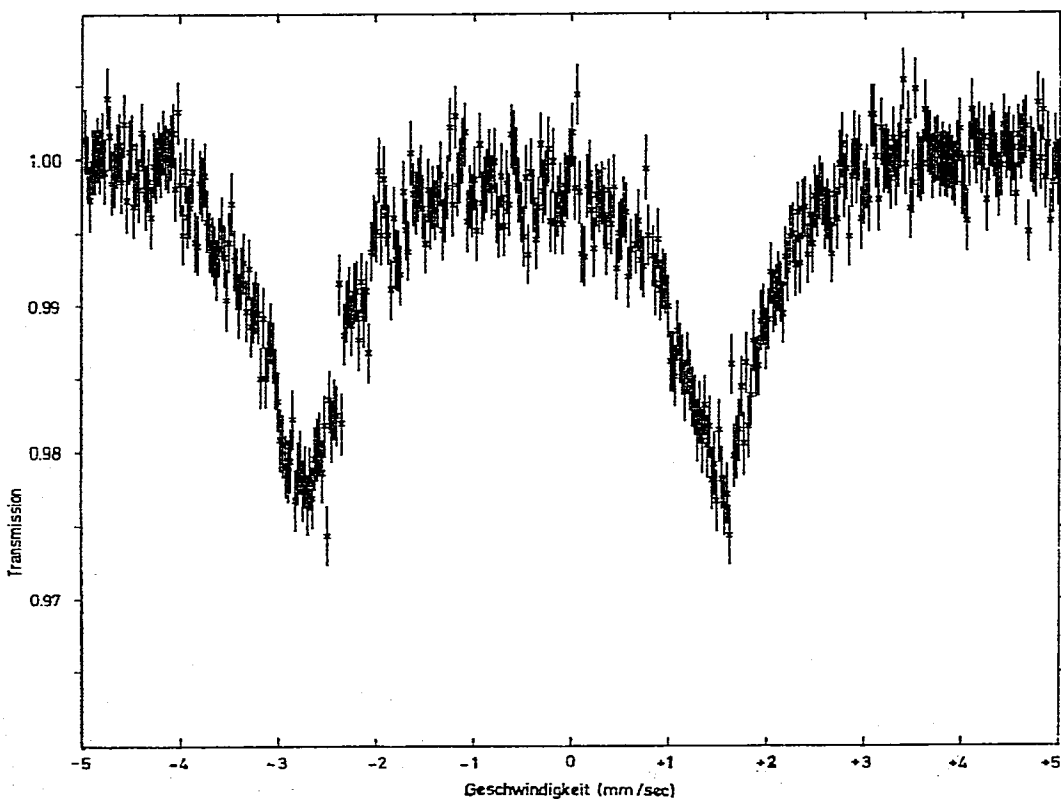


Fig. 2. Mössbauer-Spektrum von  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ , aufgenommen bei 77 K mit einer Quelle von  $^{119}\text{Sn}$  in  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  bei 295 K.

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE PEAKS DES MASSENSPEKTRUMS VON (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn(O<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

<i>m/e</i>	Zuordnung	Rel. Intensität
308	[M] <sup>+</sup>	1
293	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn(O <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	10
229	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	100
214	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>	6
199	[CH <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>	24
165	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sn] <sup>+</sup>	51
150	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn] <sup>+</sup>	15
135	[CH <sub>3</sub> Sn] <sup>+</sup>	15
120	[ <sup>120</sup> Sn] <sup>+</sup>	11
107	[214] <sup>++</sup>	5

Das Mössbauer-Spektrum von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn(O<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (vgl. Fig. 2) weist erwartungsgemäss zwei Linien auf mit einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E = 4.35$  mm/sec und einer Isomerieverschiebung  $\delta$  von 1.25 mm/sec (gegen SnO<sub>2</sub> gemessen). Dies entspricht einem  $\rho$ -Wert von 3.47. Nach einer von Fitzsimmons, Seeley und Smith<sup>14</sup> aufgestellten Regel stützt der für die Quadrupolaufspaltung gefundene Wert die *trans*-Anordnung der Liganden bei pseudooktaedrischer Konfiguration des Zinns. Bei *cis*-Konfiguration würde man nämlich eine Quadrupolaufspaltung von nur etwa 2 mm/sec finden.

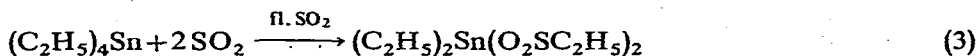
Im Massenspektrum von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn(O<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erscheint das Molekülion (berechnet nach dem häufigsten Zinnisotop <sup>120</sup>Sn) bei *m/e* 308 mit einer sehr geringen Intensität. Entsprechend dem natürlichen Isotopenverhältnis des Zinns ergibt sich ein typischer Cluster zwischen *m/e* 304 und 312. Das gleiche gilt für alle Bruchstückionen, die ein Zinnatom enthalten. Die Fragmentierung des Molekülions beginnt mit der Abspaltung der S-Methylgruppe. Nachfolgende Eliminierung von SO<sub>2</sub> liefert den Basis-Peak [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> bei *m/e* 229. Daneben ergeben weitere Eliminierungen von CH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> die Peaks bei *m/e* 214, 150, 135 und <sup>120</sup>Sn. Die anderen Peaks sind auf Umlagerungs- und Eliminierungsreaktionen zurückzuführen. Das Massenspektrum deutet ferner darauf hin, dass die direkte SO<sub>2</sub>-Abspaltung aus dem Molekülion keine bevorzugte Reaktion ist<sup>15</sup>, da kein [M-SO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Bruchstück auftritt. Dies steht im Gegensatz zu den Quecksilbersulfonaten, bei denen die SO<sub>2</sub>-Eliminierung sogar präparative Anwendung findet<sup>16</sup>.

Lässt man flüssiges SO<sub>2</sub> auf (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn 4 Tage bei -30° und einem Molverhältnis (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn/Bipy = 1/1 einwirken, so erhält man neben geringen Mengen nicht identifizierter Verbindungen, die ätherlöslich sind, nebeneinander (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn(O<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Trennung beider Verbindungen ist äusserst schwierig. Sie gelang mit siedendem Alkohol. Bei längerer Reaktionsdauer wird also neben (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn(O<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bereits [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebildet. In diesem Zusammenhang sei darauf verwiesen, dass letzteres ohne 2,2'-Bipyridyl erst bei +20° in geringer Ausbeute entsteht, quantitativ dagegen erst bei 60°<sup>6</sup>.

## II. Reaktion von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Sn mit flüssigem SO<sub>2</sub> bei Anwesenheit von 2,2'-Bipyridyl

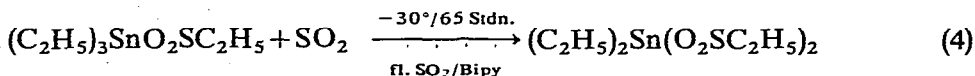
Im vorangehenden Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die SO<sub>2</sub>-Einschie-

bung in  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  bei Anwesenheit der Base 2,2'-Bipyridyl erleichtert wird. Es wurde weiterhin untersucht, inwieweit diese Reaktion bei Tetraalkylstannanen allgemein anwendbar ist. Setzt man z.B.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$  bei Anwesenheit von 2,2'-Bipyridyl mit  $\text{SO}_2$  um, so stellt man fest, dass bei  $-30^\circ$  und einer Reaktionsdauer von 24 Stdn. sowohl bei katalytischen Mengen von 2,2'-Bipyridyl als auch bei einem Verhältnis  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}/\text{Bipy} = 1/1$  stets  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  gebildet wird.



Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen wurde als Nebenprodukt alternativ entweder  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$  oder  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnSO}_4$  erhalten<sup>6</sup>; beim derzeitigen Stand der Untersuchungen lässt sich dieses merkwürdige Verhalten allerdings noch nicht erklären.

Die Synthese von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  verläuft, wie eindeutig nachgewiesen werden konnte, über die Stufe des Monosulfins,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ , und schliesst sich somit dem Verhalten von  $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$  an [ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5/\text{Bipy} = 1/2$ ]:

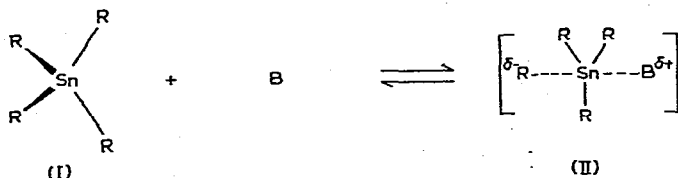


Bei Gl. (4) bildet sich stets auch etwas  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnSO}_4$ , welches IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Berücksichtigt man die Tatsache, dass  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  ohne 2,2'-Bipyridyl erst zwischen  $60$  und  $70^\circ$  zugänglich ist, so zeigt sich auch hier wieder, dass die  $\text{SO}_2$ -Insertion bei gleichzeitiger Anwesenheit der genannten Base erleichtert wird.

### III. Vorstellungen über den Reaktionsablauf

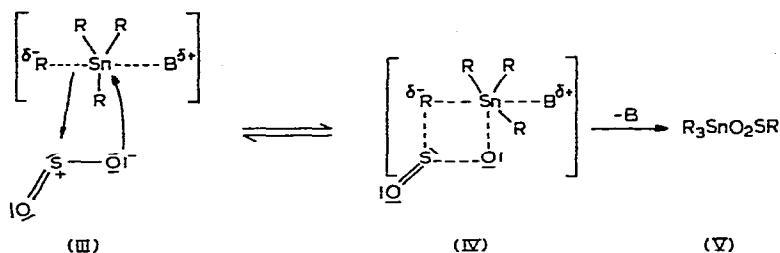
Die vorstehenden Kapitel I und II zeigen, dass bei der  $\text{SO}_2$ -Einschiebung in  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$  bei Anwesenheit von 2,2'-Bipyridyl schon bei Temperaturen unterhalb  $0^\circ$  nicht nur die gleichen Verbindungen entstehen, die ohne diese Base erst bei höherer Temperatur gebildet werden<sup>6</sup>, sondern auch solche Reaktionsprodukte zugänglich sind, die bei der gewöhnlichen  $\text{SO}_2$ -Einschiebungsreaktion noch nicht isoliert werden konnten. Offensichtlich wird diese in Gegenwart von 2,2'-Bipyridyl erleichtert, was einer Lockerung der Sn-C-Bindung entspricht. In Anlehnung des bei der alkalischen Spaltung einer Kohlenstoff-Element-Bindung von Organometallverbindungen der IV. Hauptgruppe vorgeschlagenen Mechanismus<sup>17</sup>, diskutieren wir für die  $\text{SO}_2$ -Einschiebung in  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$  bei Anwesenheit einer Base folgenden Reaktionsablauf:



(R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; B=2,2'-Bipyridyl)

Zunächst erfolgt ein nucleophiler Angriff von B (2,2'-Bipyridyl) am Zinnatom der

Tetraalkylverbindung (I) unter Ausbildung eines labilen, fünffach koordinierten Übergangszustandes (II).



Im nächsten Schritt findet durch SO<sub>2</sub> eine elektrophile Spaltung der Sn–C-Bindung (III) statt, die durch die negative Ladung am Alkylrest erleichtert wird. Schliesslich wird die R–Sn-Bindung gelöst und die O–Sn-Bindung geknüpft (IV). Nach Abspaltung der Base erhält man das Monosulfinat (V). Nach demselben Mechanismus dürfte am Monosulfinat nun ein weiteres SO<sub>2</sub>-Molekül angreifen, wobei jetzt das entsprechende Bis(sulfinat) gebildet wird.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Umsetzungen werden in dickwandigen Einschlussrohren (2 mm) von ca. 50 ml Inhalt durchgeführt. SO<sub>3</sub> und wasserfreies SO<sub>2</sub> erhält man durch Reinigung des Gases mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

#### I. Verhalten von (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnO<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub> gegenüber flüssigem SO<sub>2</sub> bei Anwesenheit von 2,2'-Bipyridyl

##### Allgemeine Vorschrift

Die entsprechende Menge (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn bzw. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnO<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub> lässt man in einem Einschlussrohr bei –30° mit etwa 25 ml SO<sub>2</sub> und 2,2'-Bipyridyl reagieren. Nach dem Abdampfen von SO<sub>2</sub> werden die Reaktionsprodukte in ca. 50 ml CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und etwa 2 Stdn. in einer Durchflussextraktionsfritte mit siedendem CHCl<sub>3</sub> behandelt. Der unlösliche Bestandteil wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Zum eingeeengten Filtrat gibt man Äther, filtriert (G 3) und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

##### (1) Umsetzungen mit (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn

Ansatz: 3.0 g (16.75 mMol) (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn und 2.6 g (16.75 mMol) Bipy.

(a) Reaktionszeit: 60 Stdn. Unlöslich: Dimethylzinn-bis(methansulfinat). Schmp. 206–208°. Ausb. 33%. (Gef.: C, 15.60; H, 4.37; S, 21.47. C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Sn ber.: C, 15.65; H, 3.94; S, 20.89%) Löslich: Trimethylzinn-methansulfinat: Schmp. 109–112°; Ausb. 66%. (Gef.: C, 19.76; H, 5.06; S, 12.52. C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>SSn ber.: C, 19.78; H, 4.98; S, 13.20%)

(b) Reaktionszeit: 4 Tage. Bei diesem Ansatz erhält man neben in CHCl<sub>3</sub> unlöslichen, nicht identifizierten Verbindungen ein Gemisch aus Dimethylzinn-bis(methansulfinat) und Bis(trimethylzinn)-sulfat. Dieses wird in siedendem Äthanol

aufgenommen, vom unlöslichen Rückstand filtriert (G 3), und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Diesen Rückstand nimmt man nochmals mit  $\text{CHCl}_3$  auf, filtriert und trocknet anschliessend im Vakuum. Bis(trimethylzinn)-sulfat. Ausb. ca. 2.7%. (Gef.: C, 15.98; H, 4.83; S, 7.04.  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_4\text{SSn}_2$  ber.: C, 17.01; H, 4.28; S, 7.57%.) Dimethylzinn-bis(methansulfat): IR-spektroskopisch identifiziert.

(2) *Umsetzung mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$*

Ansatz: 2.0 g (8.25 mMol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$  und 2.57 g (16.5 mMol) Bipy. Unlöslich: Dimethylzinn-bis(methansulfat); noch etwas verunreinigt mit Bis(trimethylzinn)-sulfat. Ausb. 2%. (Gef.: C, 16.66; H, 4.50; S, 19.98.  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$  ber.: C, 15.65; H, 3.94; S, 20.89%.)

*II. Verhalten von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$  gegenüber flüssigem  $\text{SO}_2$  bei Anwesenheit von 2,2'-Bipyridyl*

*Allgemeine Vorschrift*

Die entsprechende Menge  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$  bzw.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$  lässt man 24 Stdn. mit ca. 25 ml  $\text{SO}_2$  und 2,2'-Bipyridyl bei  $-30^\circ$  im Einschlussrohr reagieren. Nach dem Abdampfen von  $\text{SO}_2$  wird mit Äther aufgenommen und etwa 2 Stdn. lang bei  $20^\circ$  gerührt; anschliessend filtriert man von unlöslichen Bestandteilen ab (G 3). Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und IR-spektroskopisch untersucht.

(1) *Umsetzungen mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$*

(a). Ansatz: 2.35 g (10 mMol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$  und 0.1 g (0.64 mMol) Bipy. Unlöslich: Diäthylzinn-bis(äthansulfat). Schmp.  $251-252^\circ$ . Ausb. 1.2%. (Gef.: C, 25.42; H, 5.12; S, 17.90.  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$  ber.: C, 26.47; H, 5.55; S, 17.66%.) Löslich: Triäthylzinn-äthansulfat und 2,2'-Bipyridyl; IR-spektroskopisch identifiziert.

(b). Ansatz: 2.35 g (10 mMol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$  und 1.56 g (10 mMol) Bipy. Unlöslich: Diäthylzinn-bis(äthansulfat). Schmp.  $245-246^\circ$ . Ausb. 22%. (Gef.: C, 26.84; H, 5.60; S, 16.89.  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$  ber.: C, 26.47; H, 5.55; S, 17.66%.)

(2) *Umsetzung mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$*

Ansatz: 3.68 g (12.3 mMol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$  und 3.84 g (24.6 mMol) Bipy. Unlöslich: Diäthylzinn-bis(äthansulfat) verunreinigt mit etwas Diäthylzinn-sulfat. Ausb. ca. 69%. Löslich: Nicht identifizierte Verbindungen und 2,2'-Bipyridyl sowie Diäthylzinn-bis(äthansulfat): Ein Teil des obigen Substanzgemisches extrahiert man 12 Stdn. mit etwa 50 ml THF in der Durchflussextraktionsfritte, wobei  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  als Rückstand bleibt. Schmp.  $245-248^\circ$ . (Gef.: C, 26.54; H, 5.67; S, 17.47.  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$  ber.: C, 26.47; H, 5.55; S, 17.66%.) Im Extraktionsfiltrat befindet sich wiederum ein Gemisch bestehend aus  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnSO}_4$ , IR-spektroskopisch nachgewiesen.

*III. IR-,  $^1\text{H}$ -NMR-, Mössbauer- und Massenspektren*

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 7-Gitterspektrographen mit NaCl-Vorzerlegungsprisma aufgenommen. Für den langwelligen Bereich ( $< 600 \text{ cm}^{-1}$ ) verwendeten wir eine CsJ-Austauschoptik.



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurde mit einem Kernresonanzgerät der Firma Varian MAT bei einer Frequenz von 60 MHz und Natrium-3-(trimethylsilyl)propansulfonat als Standard aufgenommen. Die Bestimmung der Kopplungskonstanten erfolgte mit Hilfe der Seitenbandentechnik (Modulationsfrequenz 50 Hz).

Das Mössbauer-Spektrum wurde mit einem Spektrometer der Firma Frieseke und Höpfner (FHT 800A) im Multiscaler-Betrieb aufgenommen. Die Temperatur der Quelle (<sup>119</sup>Sn in Mg<sub>2</sub>Sn) betrug bei allen Messungen 295 K, die Absorbieretemperatur 77 K.

Die Aufnahme des Elektronenstossspektrums erfolgte mit einem Massenspektrometer der Firma Varian MAT, Modell CH-4B (EFO-4B-Quelle, 70 eV, Direktion, Quellentemperatur 140°).

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige finanzielle Förderung und Unterstützung. Herrn Dr. G. Ritter vom Physikalischen Institut II der Universität Erlangen-Nürnberg danken wir für die Aufnahme des Mössbauer-Spektrums.

#### LITERATUR

- 1 W. Kitching, C. W. Fong und A. J. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 767.
- 2 G. Vitzthum, U. Kunze und E. Lindner, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P38.
- 3 E. Lindner, U. Kunze, G. Ritter und A. Haag, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 119.
- 4 E. Lindner, U. Kunze, G. Vitzthum, G. Ritter und A. Haag, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 131.
- 5 C. W. Fong und W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 95; 22 (1970) 107.
- 6 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 51.
- 7 E. Lindner und U. Kunze, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) C53.
- 8 E. Lindner, U. Kunze und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 59.
- 9 S. Ahrland, J. Chatt und N. R. Davies, *Quart. Rev.*, 12 (1958) 265; S. Ahrland, *Structure and Bonding*, 1 (1968) 207.
- 10 E. Lindner und I.-P. Lorenz, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1032.
- 11 E. König, E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Ritter, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 123.
- 12 E. Lindner und D. Frembs, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) C12.
- 13 Y. Maeda und R. Okawara, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2 (1966) 197; *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 247.
- 14 B. W. Fitzsimmons, N. J. Seeley und A. W. Smith, *Chem. Commun.*, (1968) 390; *J. Chem. Soc. A*, (1969) 143.
- 15 G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 315; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 315.
- 16 G. B. Deacon, *Aust. J. Chem.*, 20 (1967) 1367.
- 17 I. P. Beleskaya, K. P. Butin und O. A. Reutov, *Organometal. Chem. Rev. A*, 7 (1971) 51.