

## ÜBER TRI- UND TETRASULFINATO-KOMPLEXE DES ZINNS

EKKEHARD LINDNER, UDO KUNZE UND JOHNSON KOOLA

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

(Eingegangen den 16. März 1971)

### SUMMARY

Hitherto unknown tri- and tetrasulfinato complexes of tin are obtained according to equations (1) and (2) by treating organotin trichlorides,  $R\text{SnCl}_3$  ( $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ), and  $\text{SnCl}_4$  with sodium organosulfonates,  $\text{NaO}_2\text{SR}'$  ( $R' = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ). Especially, the trisulfonates prove to be monomeric in  $\text{CHCl}_3$ . The possible structure models of all compounds are discussed on the basis of their IR,  $^1\text{H}$  NMR, and Mössbauer spectra.

### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung der Organozinn-trichloride,  $R\text{SnCl}_3$  ( $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ), und von  $\text{SnCl}_4$  mit Natrium-organosulfonaten,  $\text{NaO}_2\text{SR}'$  ( $R' = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), erhält man entsprechend Gl. (1) und (2) bisher noch unbekannt Tri- und Tetrasulfinato-Komplexe des Zinns. Speziell die Trisulfonate erweisen sich in  $\text{CHCl}_3$  als monomer. Die möglichen Strukturmodelle für sämtliche Verbindungen werden mit Hilfe ihrer IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und Mössbauer-Spektren diskutiert.

### EINLEITUNG

In früheren Arbeiten<sup>1,2</sup> haben wir ausführlich über Mono- und Disulfonato-Komplexe des Zinns berichtet. Man erhält sie durch Einschiebung von  $\text{SO}_2$  in Tetraorganostannane oder durch Umsetzung von Natrium-organosulfonaten mit Triorganozinn-chloriden bzw. Diorganozinn-dichloriden. Auf Grund verschiedener spektroskopischer Untersuchungen erweisen sich die Monosulfonate als fünffach und die Disulfonate als sechsfach koordinierte Sulfinato- $O, O'$ -Komplexe. In diesem Zusammenhang erschien es von Interesse, auch das Verhalten von Organozinn-trichloriden, sowie von  $\text{SnCl}_4$ , gegenüber Natrium-organosulfonaten zu untersuchen, da hier gegebenenfalls höhere Koordinationszahlen ( $> 6$ ) des Zinns zu erwarten sind. Die neu dargestellten Verbindungen lassen sich mit den entsprechenden Tri- und Tetracarboxylaten vergleichen.

### RESULTATE UND DISKUSSION

#### 1. Umsetzung von Organozinn-trichloriden mit Natrium-organosulfonaten

Organozinn-trisulfonate erhält man ganz allgemein durch Einwirkung von

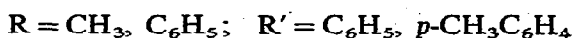
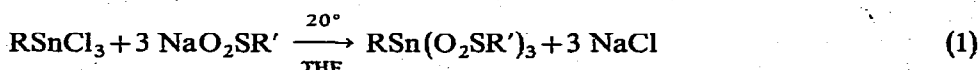
TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR-FREQUENZEN (in  $\text{cm}^{-1}$ ) VON ORGANOZINN-TRISULFINATEN,  $\text{R}_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR}')_3$  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4,$ 

$\text{CH}_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_3$		$\text{CH}_3\text{Sn}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_3$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$		Zuordnung
KBr	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	KBr	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	KBr	$\text{C}_6\text{H}_6$	Nujol	$\text{C}_6\text{H}_6$	Nujol
1092 st	1095 st	1092 st	1094 sst	1092 m-st	1092 m-st	1092 m-st	1091 st	1091 st
		1075 sch	1079 sst	1068 m	1079 sch	1079 sch	1077 sch	1078 sch
1065 m	1068 m			1052 sch?	1067 s			
980 sch?	984 m-st?		985 m?	970 st,b	976 st		972 st,b	1044 s,b?
930 st,b	935 sst	937 sch	919 sch	930 st,b	931 st		931 st,b	975 st
900 st,b	896 sch	895 m,b	900 sst,b	902 sch	903 sch		898 sch	930 st
	600 st		592 m					907 sch
	575 sch		572 sch			601 st		591 m-st
					264 st <sup>a</sup>	260 sch		260 m
								256 m

<sup>a</sup> Diese Bande wurde dem Festkörper-Ramanspektrum entnommen.

Organozinn-trichloriden auf Natrium-organosulfinate in THF bei Raumtemperatur:



Sie entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Tricarboxylaten  $\text{RSn}(\text{O}_2\text{CR}')_3$  ( $\text{R}=\text{R}'=\textit{n}\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$ )<sup>3</sup>. Häufig verläuft die Reaktion nach Gl. (1) jedoch nicht quantitativ, da der vollständige Halogenaustausch auf Schwierigkeiten stösst. Im Falle des Natrium-methansulfins sind analoge Trisulfinate des Zinns überhaupt nicht mehr zugänglich.

Charakteristisch ist die gute Löslichkeit der nach Gl. (1) erhaltenen farblosen Trisulfinate in vielen organischen Solvenzien, die sie grundlegend von den Mono- und Disulfinate unterscheidet. Auch ihre thermische Stabilität ist wesentlich geringer: sie zersetzen sich bereits wenig oberhalb 100°. Molekulargewichtsbestimmungen in  $\text{CHCl}_3$  weisen auf Monomere hin. Die Messungen müssen möglichst rasch vorgenommen werden, da in chlorierenden Lösungsmitteln allmähliche Zersetzung erfolgt. In festem Zustand sind die Verbindungen jedoch beständig und im Gegensatz zu den sehr hydrolyseempfindlichen Tricarboxylaten<sup>3</sup> nicht hygroskopisch.

Die IR-Spektren der vier Verbindungen  $\text{CH}_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Sn}(\textit{p}\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\textit{p}\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$  lassen sich nicht eindeutig interpretieren (vgl. Tabelle 1), da die  $\text{SO}_2$ -Absorptionen sehr wenig aufgelöst sind. Diesbezügliche Zuordnungen werden noch dadurch erschwert, dass im Bereich von  $1090\text{--}1050 \text{ cm}^{-1}$  starke Banden auftreten, die vermutlich nicht nur auf substituentenabhängige Ringschwingungen zurückzuführen sind, sondern auch einen  $\nu(\text{SO}_2)$ -Anteil aufweisen. Zwischen  $1000$  und  $900 \text{ cm}^{-1}$  erscheinende Absorptionen können dagegen eindeutig  $\text{SO}_2$ -Valenzschwingungen zugeordnet werden. Die Spektren sind somit in diesem Bereich denjenigen der von Lindner, Lorenz und Vitzthum<sup>4</sup> dargestellten Übergangsmetall-trisulfinate vergleichbar. Aus den IR-Daten folgt daher nicht eindeutig, ob in den Verbindungen ein reiner Sulfinato- $O, O'$ -Komplex (Koordinationszahl 7) oder ein gemischter Typ (Sulfinato- $O, O'$  und Sulfinato- $O$ , Koordinationszahl 6) vorliegt. Wenn auch die Banden zwischen  $1000$  und  $900 \text{ cm}^{-1}$  für eine Sulfinato- $O, O'$ -Verknüpfung sprechen, so deuten die  $\text{SO}_2$ -Absorptionen im Bereich von  $1090\text{--}1050 \text{ cm}^{-1}$  doch darauf hin, dass gegenüber der  $O, O'$ -Verknüpfung von zwei  $\text{RSO}_2^-$ -Liganden ein dritter vermutlich nur über ein  $O$ -Atom an das Zinn gebunden ist.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Signal der aromatischen Protonen in  $\text{CH}_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_3$  hat ein Zentrum bei  $2.6 \tau$ , während das für die Methylgruppe am Zinn charakteristische Singulett bei  $9.2 \tau$  erscheint (Lsg. in  $\text{CDCl}_3$ , Standard TMS). Erwartungsgemäss beträgt das durch Integration erhaltene Intensitätsverhältnis von Phenyl- zu Methylprotonen  $5/1$ .

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{CH}_3\text{Sn}(\textit{p}\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$  beobachtet man zwischen  $2.5$  und  $3.3 \tau$  das für  $\textit{p}$ -disubstituierte Benzolringe charakteristische "Quartett". Das Signal für die  $\textit{p}$ -ständigen Methylprotonen tritt als Singulett bei  $7.8 \tau$  auf, deutet also auf Äquivalenz der Tosylreste hin. Schliesslich zeigt das Spektrum bei  $9.2 \tau$  einen weiteren Peak, der den Protonen der  $\text{CH}_3\text{-Sn}$ -Gruppe zuzuordnen ist. Das Protonenverhältnis ergibt sich aus der Integration zu  $4/3/1$  und stützt die an-

gegebene Zusammensetzung.

Neben dem Aromatensignal bei 2.75  $\tau$  enthält das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$  ein Singulett bei 7.8  $\tau$ , das wie bei der analogen Methylverbindung den  $p$ -ständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen entspricht. Das Intensitätsverhältnis der aromatischen und aliphatischen Protonen ( $\approx 2/1$ ) stimmt annähernd mit dem berechneten Wert (1.9/1) überein.

Zur weiteren Strukturaufklärung wurde das Mössbauer-Spektrum von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_3$  aufgenommen. Es unterscheidet sich sowohl durch die geringe Intensität der Resonanzabsorption als auch durch die kleine Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung ( $\Delta E = 1.79 \text{ mm/sec}$ ,  $\delta = 0.55 \text{ mm/sec}$  gegen  $\text{SnO}_2$ ,  $\rho = 3.27$ ) von den Mono- und Disulfaten. Die geringe Intensität weist darauf hin, dass nur schwache Gitterkräfte wirksam sind, also wahrscheinlich in Übereinstimmung mit dem chemischen Befund (gute Löslichkeit) eine Molekülgitter vorliegt. Aus der geringen Isomerieverschiebung folgt nach Cordey-Hayes<sup>5</sup> das Vorliegen stark polarer Bindungen. Einen  $\delta$ -Wert der gleichen Größenordnung findet man z.B. in den Phenylstannancarboxylaten,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\text{O})\text{O}_2\text{CR}'$  ( $\text{R}' = \text{langkettiger aliphatischer Rest}$ )<sup>6</sup>. Im Gegensatz dazu liefert weder das IR- noch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Anzeichen einer Hydrolyse der Sulfinate.

Wie Fitzsimmons, Seeley und Smith<sup>7</sup> zeigen konnten, besitzen sechsfach koordinierte Komplexe des Typs  $\text{MA}_5\text{B}$  eine Quadrupolaufspaltung derselben Größenordnung wie *cis*-oktaedrische Komplexe  $\text{MA}_4\text{B}_2$  ( $\approx 2 \text{ mm/sec}$ ). Der von uns für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_3$  gefundene Wert von 1.79 mm/sec stimmt damit gut überein.

Aus den spektroskopischen Befunden geht also hervor, dass eine eindeutige Festlegung der Struktur wie bei den Organozinn-tricarboxylaten<sup>3</sup> nicht möglich ist. Für die in dieser Arbeit beschriebenen Trisulfinato-Komplexe des Zinns kommen die beiden Strukturmodelle (I) und (II) (Fig. 1) in Frage, die mit dem in  $\text{CHCl}_3$  gefundenen Molekulargewicht in Übereinstimmung stehen:

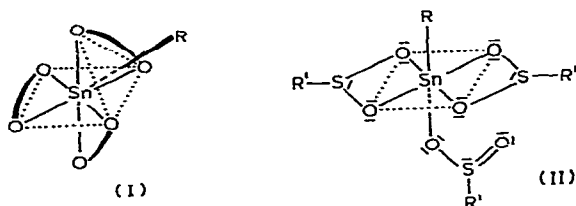
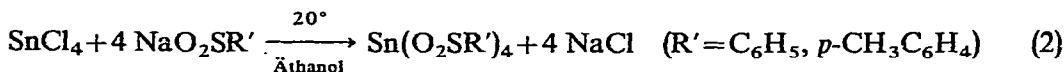


Fig. 1. Wahrscheinliche Strukturmodelle der Organozinn-trisulfinate,  $\text{RSn}(\text{O}_2\text{SR}')_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ).

## 2. Umsetzung von $\text{SnCl}_4$ mit Natrium-organosulfinate

Zinn-tetrasulfinate entstehen in mässiger Ausbeute bei der Umsetzung von  $\text{SnCl}_4$  mit Natrium-organosulfinate in absolutem Alkohol bei Raumtemperatur. THF ist wegen seiner Reaktionsfähigkeit mit  $\text{SnCl}_4$  (Ätheratbildung) als Solvens ungeeignet.



Die farblosen Verbindungen lassen sich infolge ihrer geringen Löslichkeit in organischen Solvenzien (nur in Methanol gut löslich) von den überwiegend entstehenden partiell substituierten Zinnchloriden abtrennen. In ihrer Zusammensetzung entsprechen sie den bereits bekannten Zinn-tetracarboxylaten<sup>8-10</sup>. Die schlechte Ausbeute ist wahrscheinlich auf den solvolysierenden Einfluss des Lösungsmittels zurückzuführen. Analog den Trisulfinaten gelingt auch hier die Darstellung eines Tetrakis(methansulfinats) nicht. Die hier beschriebenen Tetrasulfinate des Zinns sind thermisch deutlich stabiler als die Trisulfinate und zersetzen sich erst oberhalb 200°.

Ihre IR-Spektren (vgl. Tabelle 2) unterscheiden sich grundlegend von den meisten anderen Sulfinato-Komplexen des Zinns.

TABELLE 2

EINIGE CHARAKTERISTISCHE IR-FREQUENZEN VON  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_4$  UND  $\text{Sn}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$   
Fest KBr, in  $\text{cm}^{-1}$

$\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_4$	$\text{Sn}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$	Zuordnung
1093 st	1094 st	Substituentenabhängige Ringschwingung + $\nu(\text{SO}_2)$
1080 sch	1080 sch	
1075 sch		
1062 st	1054 m-st	$\nu(\text{SO}_2)$
860 st,b	875 sst	
	853 sst,b	
619 st	610 sch	$\delta(\text{SO}_2)$
609 st	599 m	

Die grosse Frequenzdifferenz von etwa  $200 \text{ cm}^{-1}$  deutet nach den bisherigen Erfahrungen<sup>11</sup> auf einen Sulfinato-*O*-Komplex hin, bei dem der Ligand also nur einzähnig fungiert. Eine achtfache Koordination, wie sie in  $\text{Zr}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_4$ <sup>4</sup> wahrscheinlich vorliegt, ist im Falle des Zinns offenbar nicht möglich. Röntgenographisch nachgewiesen wurde der Sulfinato-*O*-Typ beim Zinn in der von Edmondson und Newlands<sup>12,13</sup> dargestellten Verbindung  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ , deren IR-Spektrum mit demjenigen der Zinn-tetrasulfinate gut übereinstimmt. Demnach müssten letztere als monomere, tetraedrisch konfigurierte Komplexe vorliegen.

Im Widerspruch dazu steht allerdings das Mössbauer-Spektrum von  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_4$ , welches nur eine Absorption aufweist, die innerhalb der Messgenauigkeit mit der  $\text{SnO}_2$ -Linie zusammenfällt ( $\Delta E = 0$ ,  $\delta = 0$ ). Dies würde bedeuten, dass das Zinn in den Tetrasulfinaten die gleiche Umgebung wie im oktaedrisch konfigurierten Zinnstein (Rutilgitter) besitzt. Einschränkend sei allerdings bemerkt, dass auch bei regulär tetraedrischer Anordnung und gleicher Polarität der Bindungen eine Übereinstimmung der Spektren möglich wäre.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von  $\text{Sn}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$  (Lsg. in  $\text{CD}_3\text{OD}$ , Standard TMS) weist zwei getrennte Signale bei 7.66 und 7.70  $\tau$ , vermutlich also Nichtäquivalenz der Methylgruppen, auf.

Auf Grund unserer Untersuchungen ist somit keine eindeutige Entscheidung zwischen einer tetraedrischen (Sulfinato-*O*) und oktaedrischen (Sulfinato-*O,O'*, Sulfinato-*O*) Struktur möglich. Wir stellen deshalb beide Modelle (I) und (II) (Fig. 2) zur Diskussion:

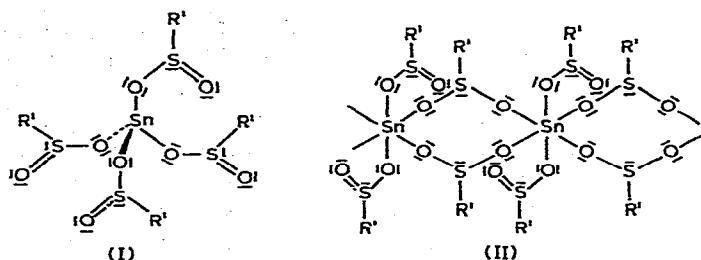


Fig. 2. Mögliche Strukturmodelle für Zinn-tetrasulfinate,  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR}')_4$  ( $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ).

Ein Modell analog (II) schlagen Henderson und Holliday<sup>9</sup> für Zinn-tetracarboxylate vor, da sich zwei  $\text{RCO}_2^-$ -Reste leicht mit Dimethylamin abspalten lassen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Umsetzung von Organozinn-trichloriden mit Natrium-organosulfiniten

Eine Lösung des jeweiligen Organozinn-trichlorids in 50 ml THF wird bei Zimmertemperatur 2 Tage unter Rühren mit der äquivalenten Menge (evtl. geringer Überschuss) Natrium-organosulfinit umgesetzt. Die THF-unlösliche Fraktion ( $\text{NaCl}$ , nicht umgesetztes Sulfinit, partiell substituiertes  $\text{RSnCl}_3$ ) wird vorsichtig abfiltriert (G 4), das Filtrat eingengt und mit 20 ml Äther versetzt, wobei sich geringe Mengen eines farblosen Niederschlags abscheiden. Man vervollständigt die Fällung durch erneutes Einengen und Zugabe von Petroläther. Die Trisulfinate fallen meist schleimig an, lassen sich aber durch Abschrecken mit flüssiger Luft leicht zur Kristallisation bringen. Man filtriert (G 3), wäscht mit Petroläther und trocknet im Hochvakuum.

(1). *Methylzinn-tris(benzolsulfinit)*. Ansatz: 2 g (8.3 mMol)  $\text{CH}_3\text{SnCl}_3$  und 4.5 g (27.5 mMol)  $\text{NaO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ ; Reaktionszeit: 5 Tage; Ausb. 50%. (Gef.: C, 42.09; H, 3.08; S, 15.45; Mol.-Gew. osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ , 609.  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}_3\text{Sn}$  ber.: C, 40.95; H, 3.26; S, 17.26%; Mol.-Gew., 557.23.)

(2). *Methylzinn-tris(p-toluolsulfinit)*. Ansatz: 2 g (8.3 mMol)  $\text{CH}_3\text{SnCl}_3$  und 5 g (27.5 mMol)  $\text{Na}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ ; Ausb. 70%. (Gef.: C, 44.57; H, 3.89; S, 15.15; Mol.-Gew. osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ , 594.  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_3\text{Sn}$  ber.: C, 44.09; H, 4.04; S, 16.05%; Mol.-Gew., 599.31.)

(3). *Phenylzinn-tris(benzolsulfinit)*. Ansatz: 1.5 g (5 mMol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$  und 2.5 g (15 mMol)  $\text{NaO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ ; Ausb. 80%. (Gef.: C, 46.31; H, 3.53; S, 13.50; Mol.-Gew. osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ , 488.  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_3\text{Sn}$  ber.: C, 46.55; H, 3.26; S, 15.53%; Mol.-Gew., 619.30.)

(4). *Phenylzinn-tris(p-toluolsulfinit)*. Ansatz: 1.5 g (5 mMol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$  und 2.7 g (15 mMol)  $\text{Na}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ ; Ausb. 85%. (Gef.: C, 49.26; H, 4.56; S, 13.00; Mol.-Gew. osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ , 572.  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}_3\text{Sn}$  ber.: C, 49.03; H, 3.96; S, 14.54%; Mol.-Gew., 661.38.)

### 2. Umsetzung von $\text{SnCl}_4$ mit Natrium-organosulfiniten

Zu einer Lösung von  $\text{SnCl}_4$  in 50 ml abs. Äthanol gibt man die äquivalente Menge Natrium-organosulfinit und lässt einen Tag unter Rühren bei Zimmer-

temperatur reagieren. Die alkoholunlösliche Fraktion wird abfiltriert (G 3) und mit Alkohol und Äther gewaschen. Aus dem Filtrat erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels amorphe Gemische uncinheitlicher Zusammensetzung, die aus partiell substituierten Zinnchloriden bestehen. Der Rückstand wird mehrmals mit je 25 ml THF extrahiert. Die vereinigten Lösungen werden eingeeengt und mit Äther versetzt, wobei sich das Tetrasulfinat bereits ziemlich rein abscheidet. Das Filtrieren muss möglichst rasch geschehen, da bei längerem Durchsaugen von Luft oberflächliche Oxydation der aromatischen Reste erfolgt, was an der rötlichen Färbung erkenntlich ist.

(1). *Zinn-tetrakis(benzolsulfinat)*. Ansatz: 1.3 g (5 mMol)  $\text{SnCl}_4$  und 3.3 g (20 mMol)  $\text{NaO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ ; Ausb. 20%. (Gef.: C, 42.62; H, 3.08; S, 18.50.  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_4\text{Sn}$  ber.: C, 42.18; H, 2.95; S, 18.77%; Mol.-Gew., 683.36.)

(2). *Zinn-tetrakis(p-toluolsulfinat)*. Ansatz: 1.3 g (5 mMol)  $\text{SnCl}_4$  und 3.5 g (20 mMol)  $\text{Na}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ ; Ausb. 20%. (Gef.: C, 45.93; H, 4.00; S, 17.00.  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{S}_4\text{Sn}$  ber.: C, 45.48; H, 3.82; S, 17.34%; Mol.-Gew., 739.47.)

### 3. IR-, $^1\text{H}$ -NMR- und Mössbauer-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-IR 7-Gitterspektrographen mit NaCl-Vorzerlegungsprisma aufgenommen. Für den langwelligen Bereich ( $< 700\text{ cm}^{-1}$ ) diente eine CsJ-Austauschoptik.

Für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurde ein JNM-C-60 H-Spektrometer der Firma JEOL verwendet.

Die Mössbauer-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Frieseke und Höpfner (FHT 800) im Multiscaler-Betrieb vermessen. Die Temperatur der Quelle ( $^{119}\text{Sn}$  in  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ) betrug bei allen Messungen  $295^\circ\text{K}$ , die Absorbtemperatur  $77^\circ\text{K}$ .

DANK

Den Herren Prof. Dr. H. Behrens und Prof. Dr. H. Wegener danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung des IR-Spektrometers und die grosszügige finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Ausserdem danken wir dem Katholischen Akademischen Ausländer-Dienst für die Gewährung eines Stipendiums und, last but not least, Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Geibel vom Institut für Organische Chemie und Herrn Dr. G. Ritter vom Physikalischen Institut II der Universität Erlangen-Nürnberg für die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bzw. Mössbauer-Spektren.

### LITERATUR

- 1 E. LINDNER, U. KUNZE, G. RITTER UND A. HAAG, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 119.
- 2 E. LINDNER, U. KUNZE, G. VITZTHUM, G. RITTER UND A. HAAG, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 131.
- 3 H. H. ANDERSON, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 912.
- 4 E. LINDNER, I.-P. LORENZ UND G. VITZTHUM, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3182.
- 5 M. CORDEY-HAYES, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 915.
- 6 B. F. E. FORD, B. V. LIENGME UND J. R. SAMS, *Chem. Commun.*, (1968) 1333; *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 53.

- 7 B. W. FITZSIMMONS, N. J. SEELEY UND H. W. SMITH, *Chem. Commun.*, (1968) 390; *J. Chem. Soc. A*, (1969) 143.
- 8 H. SCHMIDT, C. BLOHM UND G. JANDER, *Angew. Chem.*, 59 (1947) 233.
- 9 A. HENDERSON UND A. K. HOLLIDAY, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 377.
- 10 P. SARTORI UND M. WEIDENBRUCH, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1138.
- 11 G. VITZTHUM UND E. LINDNER, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 315.
- 12 R. C. EDMONDSON UND M. J. NEWLANDS, *Chem. Commun.*, (1968) 1219.
- 13 R. F. BRYAN UND A. R. MANNING, *Chem. Commun.*, (1968) 1220.

*J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 59-66