

Preliminary communication

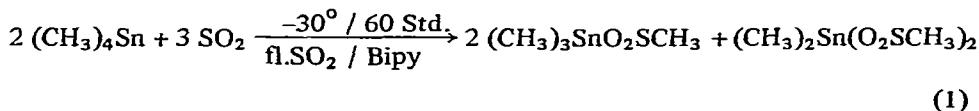
Darstellung von Dimethylzinn(IV)-bis(methansulfinat) durch SO₂-Einschiebung in (CH₃)₄Sn und (CH₃)₃SnO₂SCH₃

E. LINDNER und D. FREMBS

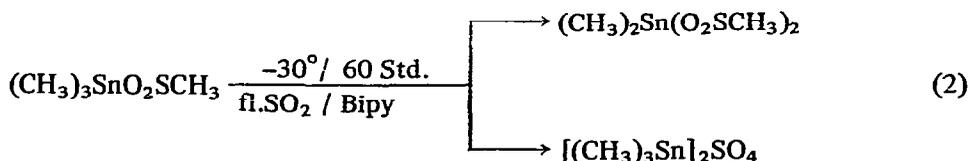
Aus dem Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 9. November 1971)

In einer früheren Arbeit haben wir berichtet¹, dass bei der Einwirkung von flüssigem SO₂ auf (CH₃)₄Sn bei -20° bzw. 60° entweder (CH₃)₃SnO₂SCH₃ oder [(CH₃)₃Sn]₂SO₄ entsteht. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den SO₂-Einschiebungsreaktionen bei den Homologen des (CH₃)₄Sn^{1,2}. Kürzlich konnten wir nun zeigen, dass die SO₂-Einschiebung in (CH₃)₄Sn sogar bereits bei -30° zum (CH₃)₂Sn(O₂SCH₃)₂ verläuft, wenn dem Reaktionsgemisch 2,2'-Bipyridyl (= Bipy) zugesetzt wird:



Bei 60-stdg. Reaktionszeit und einem Molverhältnis von (CH₃)₄Sn / Bipy = 1 / 1 entstehen (CH₃)₃SnO₂SCH₃ und (CH₃)₂Sn(O₂SCH₃)₂ etwa im Molverhältnis 2 / 1. Verwendet man Bipy im Molverhältnis von 2 / 1, so verläuft die SO₂-Einschiebung in (CH₃)₄Sn unter Bildung des (CH₃)₂Sn(O₂SCH₃)₂ und [(CH₃)₃Sn]₂SO₄. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass die SO₂-Einschiebung in (CH₃)₄Sn eindeutig über die Stufe des Monosulfinats, (CH₃)₃SnO₂SCH₃ verläuft. Lässt man nämlich flüssiges SO₂ unter den in Gleichung (1) angegebenen Bedingungen auf (CH₃)₃SnO₂SCH₃ einwirken, so erhält man ebenfalls das entsprechende Bis-sulfinat, (CH₃)₂Sn(O₂SCH₃)₂, ausserdem Bis(trimethylzinn)sulfat, [(CH₃)₃Sn]₂SO₄:



Die Darstellung des (CH₃)₂Sn(O₂SCH₃)₂ verläuft demnach auf dem gleichen Wege wie diejenige des (C₆H₅)₂Sn(O₂SC₆H₅)₂³.

Die Rolle des 2,2'-Bipyridyls als Reaktionspartner ist noch ungeklärt. Jedoch steht fest, dass die SO₂-Einschiebung durch 2,2'-Bipyridyl erleichtert wird, was einer Lockerung der Sn-C-Bindung bei Anwesenheit einer Base entspricht.

Das erstmals auf diesem Wege erhaltene (CH₃)₂Sn(O₂SCH₃)₂, welches sich durch Extraktion von (CH₃)₃SnO₂SCH₃ mit CHCl₃ abtrennen lässt, erweist sich im Gegensatz zu dem Produkt, das bei der Umsetzung von (CH₃)₂SnCl₂ und NaO₂SCH₃ entsteht⁴, als sehr rein; es schmilzt im geschlossenen System (Kapillarröhrchen) zwischen 206 und 208° unter Zersetzung und löst sich in stark polaren Solvenzien wie Wasser und heissem Alkohol, aus welchem es auch umkristallisiert werden kann. (Analyse für (CH₃)₂Sn(O₂SCH₃)₂: Gef.: C, 15.60; H, 4.37; S, 21.47. C₄H₁₂O₄S₂Sn ber.: C, 15.65; H, 3.94; S, 20.98%; Mol.-Gew., 306.95. Analyse für (CH₃)₃SnO₂SCH₃: Gef.: C, 19.76; H, 5.06; S, 12.52. C₄H₁₂O₂SSn ber.: C, 19.78; H, 4.98; S, 13.20%; Mol.-Gew., 249.89).

TABELLE 1

IR-SPEKTRUM VON (CH₃)₂Sn(O₂SCH₃)₂ IM BEREICH VON 4000–700 cm⁻¹ (FEST KBr) UND 700–200 cm⁻¹ (NUJOL)

(CH ₃) ₂ Sn(O ₂ SCH ₃)	Zuordnung
3018 ss	{ν(CH ₃)
2930 s	
1415 s-m	{δ _{as} [(CH ₃)/Sn] +
1405 sch	{δ _{as} [(CH ₃)/S]
1298 s	δ _s [(CH ₃)/S]
1195 ss	δ _s [(CH ₃)/Sn]
972 sst	ν _{as} (SO ₂)
938 st	ν _s (SO ₂)
787 st	ρ[(CH ₃)/Sn]
700 s	ν(C-S)
582 m	ν _{as} (SnC ₂)
541 m	δ(SO ₂)
424 sch	{ν _{as} (SnO ₂) +
395 m	{ν _s (SnO ₂)

In Tabelle 1 sind alle im Bereich von 4000–200 cm⁻¹ auftretenden IR-Banden des (CH₃)₂Sn(O₂SCH₃)₂ soweit als möglich zugeordnet. Im Gegensatz zu einer früheren Veröffentlichung⁴, sind wir jetzt in der Lage, die Banden für die asymmetrische und die symmetrische SO₂-Valenzschwingung genau festzulegen (vergl. Tab. 1). Deren geringe Frequenzdifferenz weist auf eine Verknüpfung der CH₃SO₂⁻-Liganden über beide Sauerstoffatome am Koordinationszentrum Zinn hin. Aus der Tatsache, dass im IR-Spektrum nur eine SnC₂-Valenzschwingung auftritt schliessen wir, dass eine streng lineare CH₃-Sn-CH₃-Anordnung (*trans*-Stellung) vorliegt. Damit besitzt das Zinn eindeutig sechsfache Koordination. Das schon früher angegebene Strukturmodell für das offensichtlich polymer gebaute (CH₃)₂Sn(O₂SCH₃)₂ kann damit als gesichert angesehen werden⁴. Für die Zusammensetzung der Verbindung sprechen ausserdem das Massenspektrum sowie die ¹H-NMR- und Mössbauer-Spektren.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die grosszügige finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 E. Lindner, U. Kunze, G. Ritter und A. Haag, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 119.
- 2 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, im Erscheinen.
- 3 E. Lindner und U. Kunze, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) C53.
- 4 E. Lindner, U. Kunze, G. Vizthum, G. Ritter und A. Haag, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 131.

J. Organometal. Chem., 34 (1972)