

DAS VERHALTEN VON TETRAORGANOZINN-VERBINDUNGEN GEGENÜBER FLÜSSIGEM SCHWEFELDIOXID

EKKEHARD LINDNER*, UDO KUNZE, GERHARD RITTER** UND ARMIN HAAG***

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

(Eingegangen den 4. März 1970)

SUMMARY

In contrast to $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ and $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$, $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ and $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ absorb one mole of SO_2 at -20° to yield the corresponding penta-coordinate, colourless, stable trialkyltin alkanesulfonates, $\text{R}_3\text{SnO}_2\text{SR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$). While $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ at 60° reacts with liquid SO_2 to give in high yields bis(trimethyltin) sulfate, $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$, a mixture of hexa-coordinate diethyltin bis(ethanesulfonate) and bis(triethyltin) sulfate was obtained from $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ and SO_2 . On the basis of infrared, Raman, ^1H NMR, Mössbauer, and mass spectroscopic investigations, all the compounds described here are double *O*-sulfonato and sulfato complexes respectively.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Gegensatz zu $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ nehmen $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ bereits bei -20° je ein Mol SO_2 auf und gehen in die entsprechenden penta-koordinierten, farblosen, stabilen Trialkylzinnalkansulfonate, $\text{R}_3\text{SnO}_2\text{SR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), über. Während $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ bei 60° mit flüssigem SO_2 in hoher Ausbeute zu Bis(trimethylzinn)-sulfat, $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$, reagiert, entsteht aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ und SO_2 ein Gemisch aus hexakoordiniertem Diäthylzinn-bis(äthansulfonat) und Bis(triäthylzinn)-sulfat. In allen hier beschriebenen Verbindungen liegen auf Grund von IR-, Raman-, ^1H -NMR-, Mössbauer- und massenspektroskopischen Untersuchungen Doppel-*O*-Sulfonato- bzw. Sulfato-Komplexe vor.

EINLEITUNG

Vor kurzem berichteten wir über Darstellung und Eigenschaften von Trimethylzinn-methansulfonat¹, das auch schon von Kitching, Fong und Smith² in einer früheren Arbeit erwähnt wurde. Inzwischen haben wir auch das Verhalten von anderen Tetraorganozinn-Verbindungen gegenüber flüssigem SO_2 unter verschie-

* Korrespondenzanschrift.

** Physikalisches Institut II der Universität Erlangen-Nürnberg.

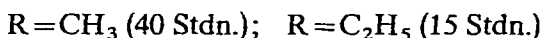
*** Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

denen Reaktionsbedingungen untersucht, nachdem die entsprechenden Umsetzungen von Tetraorganoblei-Derivaten bereits in der Literatur beschrieben sind^{3,4}. Im Vordergrund standen hierbei Strukturuntersuchungen mit Hilfe der IR-, Raman-, ¹H-NMR-, Mössbauer- und Massenspektroskopie. Die präparativen Ergebnisse zeigen, dass diese Reaktionen stark temperaturabhängig sind.

RESULTATE UND DISKUSSION

1. Reaktion von Tetraorganozinn-Verbindungen mit flüssigem SO₂ bei -20°

Bei der Einwirkung von flüssigem SO₂ in grossem Überschuss auf die Tetraorganostannane R₄Sn (R = CH₃, C₂H₅, n-C₄H₉, C₆H₅) bei -20° konnte eine Aufnahme von SO₂ nur bei (CH₃)₄Sn und (C₂H₅)₄Sn beobachtet werden. Während (C₂H₅)₄Sn bereits im Verlauf von einem Tage nahezu quantitativ in Triäthylzinn-äthansulfinat übergeht, entsteht das analoge Trimethylzinn-methansulfinat erst nach 40 stdg. Reaktionsdauer in hohen Ausbeuten:



Das farblose, zum Niesen reizende, (CH₃)₃SnO₂SCH₃ schmilzt bei 112° und erweist sich auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol als tetramer. Die wässrige Lösung zeigt die Leitfähigkeit eines 1/1-Elektrolyten, was auf eine Dissoziation in (hydratisierte) [(CH₃)₃Sn]⁺-Kationen und (CH₃SO₂)⁻-Anionen hindeutet (V = 82.954 l/Mol; A = 79.25 cm²·Mol⁻¹·Ω⁻¹ bei 22°). In Alkohol zeigt die Verbindung dagegen nur geringe Leitfähigkeit (V = 395.0 l/Mol; A = 14.2 cm²·Mol⁻¹·Ω⁻¹ bei 23°). (CH₃)₃SnO₂SCH₃ ist gegenüber Wasser und Luftsauerstoff bemerkenswert stabil: nach mehrtägigem Stehenlassen an der Luft, sowie nach Lösen in Wasser und Eindampfen der Lösung, war im IR-Spektrum keine Veränderung zu erkennen. Beim Erwärmen über den Schmelzpunkt (ca. 130°) im Hochvakuum lässt es sich unter geringer Zersetzung (unangenehmer, merkaptanähnlicher Geruch) sublimieren; beim Erhitzen über 200° tritt SO₂-Abspaltung und vollständige Zersetzung ein. Trimethylzinn-methansulfinat löst sich leicht in Wasser, Alkohol und partiell halogenierten Kohlenwasserstoffen, in Aceton, Acetonitril, Äther und Petroläther ist es dagegen schwerlöslich.

Im Gegensatz zu (CH₃)₃SnO₂SCH₃ lässt sich das (C₂H₅)₃SnO₂SC₂H₅ nur als amorphe, wachsartige Masse isolieren, die schon bei geringem Erwärmen erweicht. Es erweist sich in CHCl₃ als monomer und ist chemisch wesentlich reaktiver als die Methylverbindung. Triäthylzinn-äthansulfinat ist in Wasser ebenfalls dissoziiert (saure Reaktion); infolge der geringen Löslichkeit konnte jedoch keine Leitfähigkeitsmessung durchgeführt werden. In Alkohol zeigt es wie (CH₃)₃SnO₂SCH₃ kaum Leitfähigkeit (V = 623.0 l/Mol; A = 16.9 cm²·Mol⁻¹·Ω⁻¹ bei 23°).

Das Verhalten von Tetraäthylstannan gegenüber SO₂ wurde bereits 1879 von Frankland und Lawrance⁵ untersucht. Infolge der von den Autoren gewählten überlangen Reaktionszeiten erhielten diese indessen nicht das von uns dargestellte Triäthylzinn-äthansulfinat, (C₂H₅)₃SnO₂SC₂H₅, sondern ein Gemisch aus Triäthylzinn-äthansulfonat, (C₂H₅)₃SnO₃SC₂H₅, und Bis(triäthylzinn)-sulfat, [(C₂H₅)₃Sn]₂-

SO₄, unabhängig davon, ob unter Luftzutritt oder Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit gearbeitet wurde. Im Gegensatz zu Tetramethyl- und Tetraäthylblei³ gelingt die SO₂-Einschiebung in einer ätherischen Lösung, die nur einen geringen Überschuss an SO₂ enthält, bei Tetramethyl- und Tetraäthylzinn nicht.

Im Falle des Tetrabutyl- und Tetraphenylzinns konnte bei -20° keinerlei Reaktion mit flüssigem SO₂ beobachtet werden. Die gleiche Erscheinung entdeckten schon Hartman und Wojcicki⁶ bei der SO₂-Insertion in Alkyl- bzw. Arylpentacarbonylmangan und -rhenium, wobei der SO₂-Einbau in der Reihe R = C₆H₅ ≪ CH₃ < C₆H₅CH₂ erleichtert wird. Beim Tetrabutylzinn dürften vor allem sterische Gründe eine Rolle spielen, da die Dissoziationsenergien der Sn-C-Bindung in Tetraäthyl-, -n-propyl- und -n-butylzinn etwa gleich gross und wesentlich geringer als in Tetramethylzinn sind⁷. Der entsprechende Wert für Tetraphenylzinn liegt dagegen beträchtlich höher.

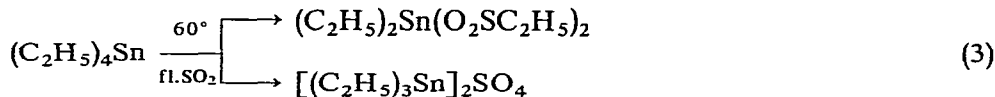
II. Reaktionen von Tetraorganozinn-Verbindungen mit flüssigem SO₂ bei 60°

Grundsätzlich verschieden reagieren Tetramethyl- und Tetraäthylzinn mit SO₂ bei höheren Temperaturen. Lässt man überschüssiges, getrocknetes, flüssiges Schwefeldioxid im Einschlussrohr etwa 12 Std. auf (CH₃)₄Sn einwirken, so entsteht in ca. 70 proz. Ausbeute das Bis(trimethylzinn)-sulfat:



Das farblose [(CH₃)₃Sn]₂SO₄ löst sich wenig in Alkohol (V = 600.5 l/Mol; A = 21.3 cm²·Mol⁻¹·Ω⁻¹ bei 22°), dagegen leicht mit stark saurer Reaktion in Wasser (V = 262 l/Mol; A = 260.5 cm²·Mol⁻¹·Ω⁻¹ bei 24°). Beachtlich ist die thermische Stabilität der Verbindung, die sich bis 350° nicht zersetzt. Auf Grund der später noch zu diskutierenden IR- und Mössbauer-Spektren liegt das [(CH₃)₃Sn]₂SO₄ in fester Form polymer vor (vgl. IR-Teil).

Im Gegensatz zu (CH₃)₄Sn nimmt (C₂H₅)₄Sn bei 60° zwei Mol SO₂ auf, wobei sich Diäthylzinn-bis(äthansulfinat) in ca. 40 proz. Ausbeute bildet. Ausserdem entstehen bei dieser Reaktion noch etwa 25% Bis(triäthylzinn)-sulfat, das bereits auf anderem Wege dargestellt worden ist⁸. Während (C₂H₅)₂Sn(O₂SC₂H₅)₂ beim Umkristallisieren aus Äthanol in reiner Form anfällt, ist das [(C₂H₅)₃Sn]₂SO₄ stets noch mit (C₂H₅)₂Sn(O₂SC₂H₅)₂ verunreinigt, welches sich auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht vollständig abtrennen lässt:



Das farblose (C₂H₅)₂Sn(O₂SC₂H₅)₂ löst sich leicht in Wasser mit saurer Reaktion (V = 477 l/Mol; A = 304 cm²·Mol⁻¹·Ω⁻¹ bei 23°) und etwas in Alkohol, worin es kaum dissoziiert ist (V = 789 l/Mol; A = 15.8 cm²·Mol⁻¹·Ω⁻¹ bei 22°). Die Verbindung schmilzt beim raschen Erhitzen um 250° unter SO₂-Entwicklung, beim langsamen Erhitzen zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen.

Nach Einengen des alkoholischen Filtrats und Versetzen mit Äther kristallisiert das mit etwas (C₂H₅)₂Sn(O₂SC₂H₅)₂ verunreinigte [(C₂H₅)₃Sn]₂SO₄ aus, das sich in seinem Verhalten der zuvor beschriebenen Methylverbindung als weitgehend

analog erweist. Die Identifizierung dieses polymeren Sulfatokomplexes erfolgte auf IR-spektroskopischem Wege. Alle drei genannten Verbindungen sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich.

Parallelen zum Verhalten von $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ gegenüber SO_2 finden sich in der Reaktion von Tetramethylgerman und -stannan mit Schwefeltrioxid⁹: Bei der Einwirkung von SO_3 unter verschärften Bedingungen kommt es beim $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$ zur Bildung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{SO}_4$; beim $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ entsteht dagegen $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_3\text{SCH}_3)_2$.

Lässt man flüssiges SO_2 zwischen 60 und 80° auf Tetrabutyl- und Tetraphenylzinn einwirken, so stellt man selbst nach mehreren Tagen praktisch keine Umsetzung fest. Im Gegensatz dazu nimmt Tetraphenylblei bei 80° SO_2 auf⁴ und geht in das Triphenylblei-benzolsulfinat über. Offensichtlich nimmt die Reaktionsfähigkeit der Tetraorganoverbindungen der IVb-Elemente gegenüber SO_2 im Periodensystem von oben nach unten zu.

III. IR- und Ramanspektren

Die IR-Spektren von $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ ¹ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ sind im Gebiet der SO_2 -Valenzschwingungen, die im Bereich von 900 – 1000 cm^{-1} auftreten, praktisch identisch (vgl. Fig. 1 und Tabelle 1).

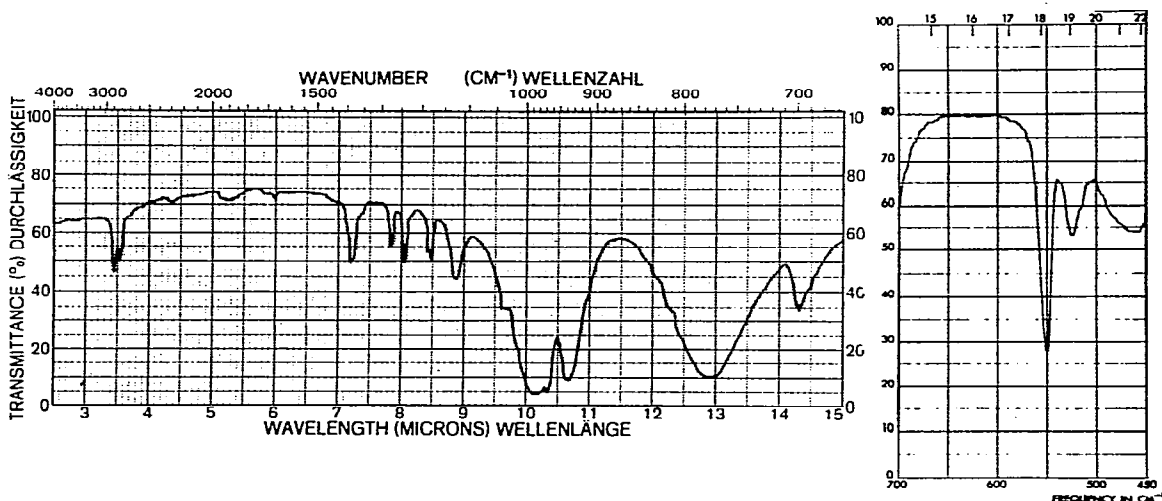


Fig. 1. IR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ im Bereich von 450 – 4000 cm^{-1} (fest KBr).

Aus der geringen Frequenzdifferenz von ν_{as} - und $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ geht hervor, dass die RSO_2^- -Liganden ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) über beide O-Atome an das Zinn geknüpft sind¹⁰. Damit besitzt das Zinn als Zentralatom eindeutig die Koordinationszahl 5 (vgl. auch Mössbauer-Spektrum). Die Frage, ob im $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ eine planare oder trigonal-pyramidale SnC_3 -Gruppierung vorliegt, lässt sich auf Grund der IR-Spektren nicht eindeutig beantworten. Formal kann die von uns untersuchte Verbindung mit den entsprechenden Trimethylzinn-carboxylaten^{11–13} verglichen werden, wobei das SO_2 -Einschiebungsprodukt der sog. "löslichen Form" der Carboxylate entspricht. In beiden Fällen treten in den Lösungsspektren zwei SnC_3 -Banden auf, deren Intensitäten sich im IR- und Ramanspektrum umkehren (vgl. Tabelle 1). Die entsprechenden

TABELLE 1

 CHARAKTERISTISCHE IR- UND RAMAN-FREQUENZEN (in cm⁻¹) DER VERBINDUNGEN R₃SnO₂SR (R = CH₃, C₂H₅)

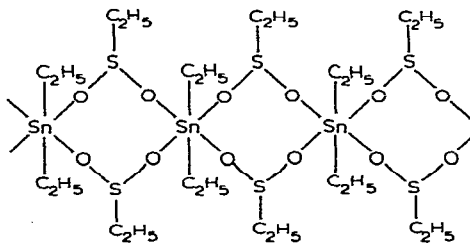
	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$	$\nu_s(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{C-S})$	$\nu_{as}(\text{SnC}_3)$	$\nu_s(\text{SnC}_3) + \delta(\text{SO}_2)$
<i>(CH₃)₃SnO₂SCH₃</i>					
IR					
KBr	993 sst	945 m-st	698 s	550 st	525 s
CH ₂ Cl ₂	995 sst	936 st		557 st	530 s
Raman fest					
	1007 m	948 m	701 m-s	553 m	516 sst
	998 m	944 m			
CH ₂ Cl ₂	994 m	939 m		554 s	516 sst
<i>(C₂H₅)₃SnO₂SC₂H₅</i>					
IR					
(Lsg. CCl ₄)	1000 st	936 sst	678 st	531 st	485 ss, b

Absorptionen der löslichen Form des (CH₃)₃SnO₂CCH₃ erscheinen bei 544 [$\nu_{as}(\text{SnC}_3)$] bzw. 515 [$\nu_s(\text{SnC}_3)$] cm⁻¹. Der entscheidende Unterschied zwischen (CH₃)₃SnO₂SCH₃ und den Carboxylaten besteht jedoch darin, dass das (CH₃)₃SnO₂SCH₃ auch im Festkörperspektrum zwei Absorptionen zeigt. Diese Beobachtung liesse sich zunächst tatsächlich mit einer nichtebenen Anordnung der Methylgruppen um das Zinn in Übereinstimmung bringen.

Wie im ¹H-NMR-Teil noch ausführlich dargelegt wird, ist aber eine planare Anordnung offensichtlich doch zu bevorzugen. Für eine solche spricht auch das Auftreten nur einer PbC₃-Absorption [$\nu_{as}(\text{PbC}_3)$ 495 cm⁻¹] im IR-Spektrum des (CH₃)₃PbO₂SCH₃¹⁴. Die bei 516 cm⁻¹ auftretende Bande ordnen Stahlberg, Gelius und Müller¹⁴ eindeutig einer SO₂-Deformationsschwingung zu, da die PbC₃-Valenzschwingungen unterhalb 500 cm⁻¹ liegen. Diese Zuordnung wurde von Kit-ching, Fong und Smith² auf das (CH₃)₃SnO₂SCH₃ übertragen.

Interessant ist die kurzweilige Verschiebung der asymmetrischen und symmetrischen SnC₃-Valenzschwingung im Ramanspektrum einer wässrigen Lösung von (CH₃)₃SnO₂SCH₃ (ν_{as} 563 s; ν_s 527 st cm⁻¹). Dies lässt sich nur so erklären, dass die Verbindung in wässriger Lösung dissoziiert vorliegt und hydratisierte [(CH₃)₃Sn]⁺-Kationen auftreten¹⁵.

Das IR-Spektrum von (C₂H₅)₂Sn(O₂SC₂H₅)₂ zeigt zwischen 900 und 1000 cm⁻¹ zwei starke Banden, die der asymmetrischen und symmetrischen SO₂-Valenzschwingung zuzuordnen sind. Aus ihrer geringen Frequenzdifferenz geht hervor¹⁰, dass beide O-Atome an das Zinn gebunden sind. Das Auftreten von zwei Banden im SnC₂-Bereich bei 551 und 495 cm⁻¹ (Nujol) weist auf nichtlineare An-


 Fig. 2. Strukturmodell von (C₂H₅)₂Sn(O₂SC₂H₅)₂.

ordnung der $(C_2H_5)_2Sn$ -Gruppierung hin. Allerdings ist die $\nu_s(SnC_2)$ nur von sehr geringer Intensität, was darauf hindeutet, dass wie bei den Dialkyl-bis(carboxylaten)¹⁶ entweder ein Gleichgewicht zwischen gewinkelter und gestreckter Form oder *cis-trans*-Isomerie vorliegt. Die bei 688 cm^{-1} auftretende Bande ordnen wir der C-S-Valenzschwingung zu.

Die IR-Spektren von $[(CH_3)_3Sn]_2SO_4$ und $[(C_2H_5)_3Sn]_2SO_4$ zeigen neben den Schwingungen, die den SnR_3 -Gruppen entsprechen, im wesentlichen zwei breite Banden, die auf die dreifach entarteten SO_4 -Valenz- und Deformationsschwingungen der Rasse F_2 zurückzuführen sind (Methylverbindung: 1102 cm^{-1} sst, b und 632 cm^{-1} st; Äthylverbindung: $1107, 1090\text{ cm}^{-1}$ st und 623 cm^{-1} m; in KBr bzw. Nujol). Sie sind gegenüber den Frequenzen des freien Sulfations etwas nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Wir nehmen daher an, dass in festem Zustand eine Wechselwirkung zwischen den $[(CH_3)_3Sn]^+$ - bzw. $[(C_2H_5)_3Sn]^+$ -Kationen und den SO_4^{2-} -Anionen vorliegt. Eine kurzweilige Verschiebung der SO_4^{2-} -Banden bei Koordination des Sulfations an Metalle wurde im übrigen auch schon von Livingstone und Mitarbeitern¹⁷ beobachtet. Nachdem in den IR-Spektren von $[(CH_3)_3Sn]_2SO_4$ und $[(C_2H_5)_3Sn]_2SO_4$ nur eine einzige scharfe Absorption bei 557 bzw. 530 cm^{-1} (Nujol bzw. KBr) auftritt, die der asymmetrischen SnC_3 -Valenzschwingung entspricht, sind wir der Ansicht, dass die drei Alkylgruppen das Zinn entsprechend Fig. 3 planar umgeben.

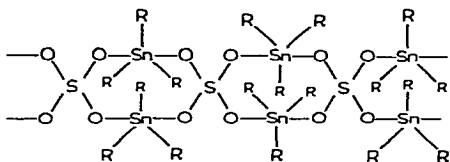


Fig. 3. Strukturmodell von $(R_3Sn)_2SO_4$ ($R = CH_3, C_2H_5$).

Das Ramanspektrum einer wässrigen Lösung von Bis(trimethylzinn)-sulfat zeigt erwartungsgemäss zwei Banden (567 cm^{-1} m-s, 532 cm^{-1} sst), wobei die kürzerwellige, intensitätsschwächere, der ν_{as} - und die längerwellige der $\nu_s(SnC_3)$ zugeordnet werden kann. Die bei 988 cm^{-1} auftretende Absorption entspricht der totalsymmetrischen SO_4^{2-} -Valenzschwingung.

IV. 1H -NMR-Spektrum von $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$ *

Im PMR-Spektrum des Trimethylzinn-methansulfins (Lsg. in $CDCl_3$) treten zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 3/1 auf. Das Signal bei τ 9.46 ist auf die drei direkt an das Metall gebundenen Methylgruppen zurückzuführen, wobei die Lage bei relativ hohen Feldstärken von der diamagnetischen Abschirmung des Zinns verursacht wird. Durch die Einschiebung eines SO_2 -Moleküls zwischen eine Sn-C-Bindung wird dieser Effekt vermindert, so dass der an die SO_2 -Gruppe gebundene Methylrest ein nach niedrigeren Feldern verschobenes Signal bei τ 7.74 ergibt. Der Peak bei τ 7.31 ist auf geringfügige Verunreinigung zurückzuführen.

* Für die Aufnahme und Diskussion des 1H -NMR-Spektrums danken wir Herrn Dr. K. Geibel vom Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg sehr herzlich.

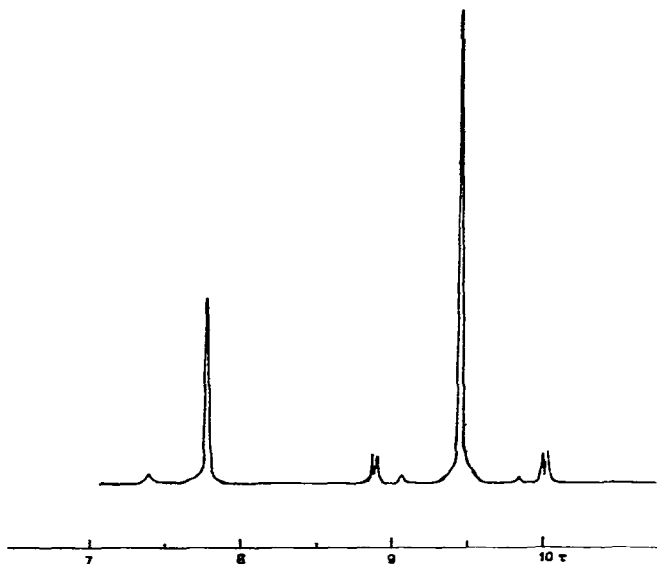


Fig. 4. ^1H -NMR-Spektrum des $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ (Lösung in CDCl_3).

Das Signal bei τ 9.46 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}Sn und ^{119}Sn ($I = \frac{1}{2}$) entstehen. Für die Kopplungskonstanten wurden folgende Werte gefunden: $J(^{117}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ 66.8 Hz und $J(^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ 69.8 Hz. Die J -Werte hängen in gesetzmässiger Weise von der Hybridisierung des Zinns in seinen Verbindungen ab und lassen Rückschlüsse auf die sterische Anordnung der Substituenten zu¹¹. Die Kopplungskonstanten des $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ sind im Gegensatz zu denen des $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{CCH}_3$ ¹¹ nicht konzentrationsabhängig, so dass in Übereinstimmung mit Kitching, Fong und Smith² sp^2 -Hybridisierung und somit eine planare Anordnung der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe vorliegen muss. Es ergibt sich also das Strukturmodell in Fig. 5.

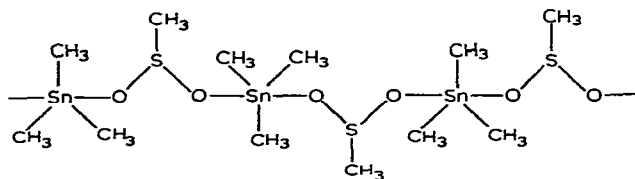


Fig. 5. Strukturmodell des $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$.

V. Mössbauer-Spektren

Herber, Stöckler und Reichle¹⁸ haben darauf hingewiesen, dass man aus dem Mössbauer-Spektrum auf die Koordinationszahl des Zinns in seinen Verbindungen schliessen kann. Die Autoren bilden das Verhältnis ρ der Quadrupolaufspaltung ΔE zur Isomerieverschiebung δ (gegen SnO_2) und finden bei fünffach koordiniertem Zinn

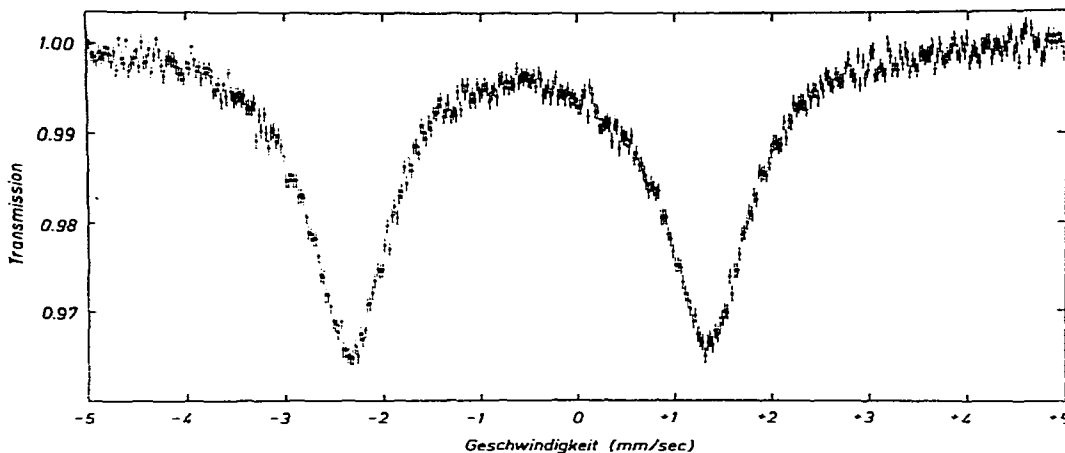


Fig. 6. Mössbauer-Spektrum des $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ bei 77°K mit einer Quelle von ^{119}Sn in Mg_2Sn bei 295°K .

Werte von $\rho > 2.1$, während bei vierfacher Koordination ρ -Werte < 1.8 auftreten. Zuckerman¹⁹ hat dieses Kriterium für zahlreiche Zinnverbindungen geprüft und gezeigt, dass es Ausnahmen von dieser Regel gibt. Werte von $\rho > 2.1$ deuten jedoch im allgemeinen auf fünffache (und höhere) Koordination hin.

Die ρ -Werte beider Verbindungen erfüllen also das Herbersche Kriterium für fünffache Koordination des Zinns und stehen in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Daten für Trimethylzinn-acetat¹³.

TABELLE 2

MÖSSBAUER-PARAMETER FÜR $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ UND $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$ BEI 77°K

ΔE und δ in mm/sec gegen SnO_2 (Messfehler: 0.07 mm/sec).

Verbindung	Quadrupol- aufspaltung ΔE	Isomerie- verschiebung δ	$\rho = \frac{\Delta E}{\delta}$
$(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$	3.67	1.31	2.80
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$	4.09	1.36	3.01

VI. Massenspektrum des Trimethylzinn-methansulfins

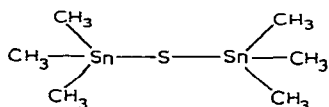
Im Massenspektrum erscheint das Molekülion (berechnet mit dem häufigsten Zinnisotop ^{120}Sn bei $m/e = 244$ mit grosser Intensität. Entsprechend dem natürlichen Verhältnis der häufigeren Sn-Isotope 116, 117, 118, 119, 120, 122, 124 von 43.5/23.2/74.0/26.1/100/14.4/18.1 ergibt sich ein typischer Isotopen-Cluster zwischen $m/e = 240$ und 248 mit guter Übereinstimmung der Ionenintensitäten. Das gleiche gilt für alle Bruchstückionen, die ein Zinnatom enthalten. Die durchsichtige Fragmentierung des Molekülions beginnt mit der Abspaltung der S-Methylgruppe. Nachfolgende Eliminierung von SO_2 liefert den Basepeak $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$ bei $m/e = 165$. Daneben führen Eliminierungen von Äthan (30 ME) in Umlagerungsprozessen zu den Ionen $m/e = 214$ bzw. 199 (vgl. Tabelle 3).

TABELLE 3

WICHTIGSTE PEAKS DES MASSENSPEKTRUMS VON (CH₃)₃SnO₂SCH₃

<i>m/e</i>	Zuordnung	Rel. Intensität <i>I</i>
244	[(CH ₃) ₃ SnO ₂ SCH ₃] [±]	23
229	[(CH ₃) ₃ SnO ₂ S] ⁺	85
214	[(CH ₃) ₂ SnO ₂ S] [±]	5
199	[CH ₃ SnO ₂ S] ⁺	16
183	[CH ₃ SnOS] ⁺	5
165	[(CH ₃) ₃ Sn] ⁺	100
150	[(CH ₃) ₂ Sn] ⁺	31
135	[CH ₃ Sn] ⁺	36
120	[¹²⁰ Sn] ⁺	21
107	[214] ⁺⁺	5

Bei *m/e* = 360 erscheint im Massenspektrum das MolekÜlion einer im Reaktionsprodukt in geringer Menge vorhandenen Komponente, die nach den Intensitäten des typischen Isotopen-Clusters zwei Zinnatome enthält. Sie fragmentiert unter Eliminierung eines Methylradikals und Äthan. Als mögliche Struktur lässt sich aus dem Massenspektrum ableiten:



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Umsetzungen bei -20° werden in einem besonderen, für flüssiges SO₂ geeigneten Reaktionsgefäß²⁰ durchgeführt. Bei einer Reaktionstemperatur von 60° sind dagegen dickwandige (2 mm) Einschlussrohre notwendig.

I. Reaktion von (CH₃)₄Sn und (C₂H₅)₄Sn mit flüssigem SO₂ bei -20°

Trimethylzinn-methansulfinat. In das oben beschriebene Kühlmantelgefäß legt man 5 g (28.2 mMol) (CH₃)₄Sn vor und kondensiert 30–50 ml SO₂ ein, das durch zwei Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure geleitet wurde. Unter kräftigem Rühren lässt man das Gemisch 2 Tage bei -20° reagieren, wobei schon nach einigen Stunden die Abscheidung des (CH₃)₃SnO₂SCH₃ beginnt. Nach dem Abdampfen des SO₂ nimmt man den festen Rückstand in Petroläther auf, filtriert (G 3) und kristallisiert aus Benzol/Petroläther um. Hierbei fällt die Verbindung ölig an, kann aber durch Abschrecken und Anreiben leicht zur Kristallisation gebracht werden. Man filtriert (G 3) und trocknet über P₄O₁₀. Ausb. 75%. (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. Analog obiger Vorschrift werden 3 g (12.8 mMol) (C₂H₅)₄Sn mit etwa 30 ml flüssigem SO₂ bei -20° 16 Std. umgesetzt. Nach dem Abdampfen des SO₂ fällt das Reaktionsprodukt ölig an und kann nicht zur Kristallisation gebracht werden. Durch Lösen in Äther, erneute Abscheidung mit Petroläther und Trocknen im Hochvakuum erhält man das (C₂H₅)₃SnO₂SC₂H₅ als amorphe,

wachsartige Substanz. Ausb. 90%. (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.)

II. Umsetzungen von $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ mit flüssigem SO_2 bei 60°

Bis(trimethylzinn)-sulfat. In ein 50 ml-Einschlussrohr, das 4 g (22.4 mMol) $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ enthält, kondensiert man 20–25 ml mit konz. H_2SO_4 und P_4O_{10} getrocknetes SO_2 ein. Nach 10–15 stdg. Reaktionsdauer bei 60° scheiden sich blassgelbe Nadeln ab, die nach dem Abdampfen des überschüssigen SO_2 mit Petroläther aufgenommen, abfiltriert (G 3) und getrocknet werden. Man kristallisiert aus Alkohol/Äther um und trocknet über P_4O_{10} . Ausb. 70%. (Gef.: C, 18.26; H, 4.81; 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%.)

Diäthylzinn-bis(äthansulfinat). 4 g (17.0 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ werden nach obiger Vorschrift unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit flüssigem SO_2 umgesetzt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird in ca. 50 ml heissem Alkohol gelöst und der beim Abkühlen ausfallende Niederschlag filtriert (G 3), mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet. Das so erhaltene Produkt erweist sich als analysenrein. Ausb. 40%. (Gef.: C, 25.91; H, 5.76; S, 17.88; Sn, 32.42. $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ ber.: C, 26.47; H, 5.55; S, 17.66; Sn, 32.69%.)

Bis(triäthylzinn)-sulfat. Das Filtrat des Diäthylzinn-bis(äthansulfinats) wird eingengt und mit 50 ml Äther versetzt, wobei ein Gemisch aus $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ ausfällt, das sich auch nach mehrmaligem Umkristallisieren nicht quantitativ trennen lässt, wie IR-Spektrum und Analysenwerte zeigen. Ausb. (nach einmaligem Umkristallisieren) 25%. (Gef.: C, 28.17; H, 5.90; S, 9.68; Sn, 42.55. $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{SSn}_2$ ber.: C, 28.38; H, 5.95; S, 6.31; Sn, 46.75%.)

III. IR- und Ramanspektren

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.

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

IV. ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzgerät C-60 H der Firma JEOL bei einer Frequenz von 60 MHz mit TMS als Standard vermessen. Die Bestimmung der Kopplungskonstanten erfolgte mit Hilfe der Seitenbandentechnik (Modulationsfrequenz 60 Hz).

V. Mössbauer-Spektren

Die Mössbauer-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Frieseko und Höpfner (FHT 800 A) im Multiscaler-Betrieb aufgenommen. Die Temperatur der Quelle (^{119}Sn in Mg_2Sn) betrug bei allen Messungen 295°K , die Absorbertemperatur 77°K .

VI. Massenspektrum

Die Aufnahme des Elektronenstossspektrums erfolgte mit einem Massen-

spektrometer der Firma Varian MAT, Modell CH-4B (EFO-4B-Quelle, 70 eV, Direkteinlass, Quelltemperatur 180°, Verdampfungstemperatur 30°).

DANK

Den Herren Prof. Dr.-Ing. H. Behrens und Prof. Dr. H. Wegener danken wir verbindlichst für die Überlassung von Institutsmitteln. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der spektroskopischen Geräte und die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Schliesslich sind wir auch dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie sehr zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 G. VITZTHUM, U. KUNZE UND E. LINDNER, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P38.
- 2 W. KITCHING, C. W. FONG UND A. J. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 767.
- 3 R. GELIUS, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 22.
- 4 F. HUBER UND F.-J. PADBERG, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 351 (1967) 1.
- 5 E. FRANKLAND UND A. LAWRENCE, *J. Chem. Soc.*, (1879) 130.
- 6 F. A. HARTMAN UND A. WOJCICKI, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1504.
- 7 W. P. NEUMANN, *Die Organische Chemie des Zinns*, Enke Verlag, Stuttgart, 1967, S. 7.
- 8 G. S. SASIN UND R. SASIN, *J. Org. Chem.*, 20 (1955) 387.
- 9 H. SCHMIDBAUR, L. SECHSER UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 77.
- 10 E. LINDNER UND G. VITZTHUM, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 4053; 102 (1969) 4062.
- 11 P. B. SIMONS UND W. A. G. GRAHAM, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 479.
- 12 G. PLAZZOGNA, V. PERUZZO UND G. TAGLIAVINI, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 500; 18 (1969) 89.
- 13 B. F. E. FORD, B. V. LIENGME UND J. R. SAMS, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 53.
- 14 U. STAHLBERG, R. GELIUS UND R. MÜLLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 355 (1967) 230.
- 15 H. KRIEGSMANN UND S. PISCHTSCHAN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 308 (1961) 211.
- 16 Y. MAEDA UND R. OKAWARA, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2 (1966) 197; *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 247.
- 17 P. S. K. CHIA, L. F. LINDOY UND S. E. LIVINGSTONE, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 459.
- 18 R. H. HERBER, H. A. STÖCKLER UND W. T. REICHEL, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 2447.
- 19 J. J. ZUCKERMAN, *Mössbauer Effect Methodology*, 3 (1967) 15.
- 20 E. LINDNER UND H. KRANZ, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3800.

J. Organometal. Chem., 24 (1970) 119–129