

## ÜBER $\psi$ -TETRA-, PENTA- UND HEXAKOORDINIERTE SULFINATOKOMPLEXE DES ZINNS

EKKEHARD LINDNER\*, UDO KUNZE, GÜNTER VITZTHUM, GERHARD RITTER\*\* UND  
ARMIN HAAG\*\*\*

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

(Eingegangen den 4. März 1970)

### SUMMARY

Colourless, stable, polymeric,  $\psi$ -tetrahedrally coordinated *O*-sulfates of divalent tin,  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR})_2$ , were obtained by reaction of  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  with sodium organosulfates,  $\text{NaO}_2\text{SR}$  ( $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), in ethanol. Colourless penta- and hexa-coordinated double *O*-sulfato complexes of the type  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SR}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR})_2$  and  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR})_2$  were formed respectively by reaction of triphenyltin chloride and diphenyl- and dimethyltin dichloride with sodium organosulfates,  $\text{NaO}_2\text{SR}$  ( $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ), in THF. The structural investigations were performed with the aid of infrared, Raman, Mössbauer, and mass spectroscopy.

### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Natrium-organosulfaten,  $\text{NaO}_2\text{-SR}$  ( $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), in Äthanol erhält man die farblosen und beständigen, polymeren,  $\psi$ -tetraedrisch konfigurierten *O*-Sulfate des zweiwertigen Zinns,  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR})_2$ . Bei der Reaktion von Triphenylzinnchlorid und Diphenyl- bzw. Dimethylzinnchlorid mit Natrium-organosulfaten,  $\text{NaO}_2\text{SR}$  ( $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ), in THF, bilden sich die farblosen penta- bzw. hexakoordinierten Doppel-*O*-Sulfatokomplexe des Typs  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SR}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR})_2$  bzw.  $(\text{CH}_3)_2\text{-Sn}(\text{O}_2\text{SR})_2$ . Die Strukturuntersuchungen wurden mit Hilfe von IR-, Raman-, Mössbauer- und Massenspektren durchgeführt.

---

### EINLEITUNG

In vorstehender Arbeit<sup>1</sup> konnten wir zeigen, dass Tetramethyl- und Tetraäthylzinn bereits bei  $-20^\circ$  selektiv je 1 Mol  $\text{SO}_2$  aufnehmen. Ein weiterer  $\text{SO}_2$ -Einbau gelang dagegen nur im Falle des Tetraäthylzinns bei einer Temperatur von

\* Korrespondenzanschrift.

\*\* Physikalisches Institut II der Universität Erlangen-Nürnberg.

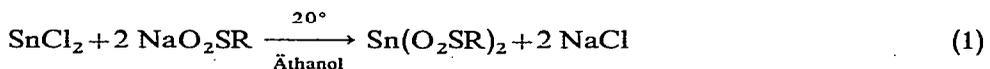
\*\*\* Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

60°. Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen von Sulfinatokomplexen des Zinns schien uns das Verhalten von Zinn(II)-chlorid bzw. Tri- und Diorganozinn(IV)-halogeniden gegenüber Organosulfinaten von besonderem Interesse, zumal die entsprechenden Zinn(II)<sup>2-4</sup>- bzw. Organozinn(IV)-carboxylate<sup>5-8</sup> bereits hinlänglich beschrieben worden sind.

## RESULTATE UND DISKUSSION

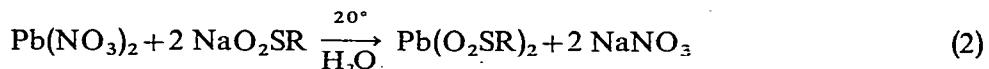
### I. Umsetzung von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit Natrium-organosulfinaten

Lässt man stöchiometrische Mengen  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  auf Natrium-*p*-toluol- und -benzolsulfinat gemäss Gl. (1) in Alkohol bei Zimmertemperatur einwirken, so



entstehen die farblosen, wasserfreien Bis(organosulfinate)  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5\text{-}p\text{-CH}_3)_2$  und  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ . Beide Verbindungen besitzen relativ niedrige Schmelzpunkte [ $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3)_2$ : 168–169°;  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ : 161–162°; unter Zersetzung]. Ihre Unlöslichkeit in allen organischen Solvenzien und Wasser spricht für eine polymere Anordnung (vgl. IR-Teil).

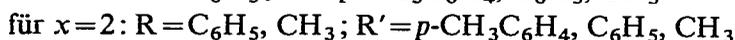
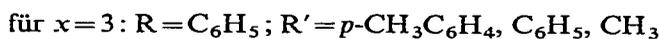
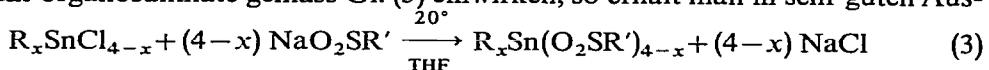
In gleicher Weise reagieren auch Blei(II)-salze mit Organosulfinaten zu den entsprechenden Sulfinatokomplexen des Bleis:



Die farblosen Verbindungen zersetzen sich im Gegensatz zu den oben beschriebenen  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Derivaten erst oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Wie diese zeigen sie weder in organischen Solvenzien noch in Wasser Löslichkeit.

### II. Umsetzung von Triorgano- und Diorganozinn(IV)-halogeniden mit Natrium-organosulfinaten

Nach dem erfolgreichen Verlauf der unter I beschriebenen Versuche erschien es von Interesse, auch Organozinn(IV)-halogenide mit Organosulfinaten zur Reaktion zu bringen, um auf diese Weise zu Sulfinatokomplexen des Zinns mit höheren Koordinationszahlen zu gelangen. Lässt man auf Triphenylzinn-chlorid und Diphenyl- bzw. Dimethylzinn-dichlorid bei 20° in THF aromatische und aliphatische Natrium-organosulfinate gemäss Gl. (3) einwirken, so erhält man in sehr guten Aus-



beuten die entsprechenden farblosen, pentakoordinierten Triphenylzinn-organosulfinate, sowie die hexakoordinierten Diphenyl- bzw. Dimethylzinn-bis(organosulfinate).

Das Triphenylzinn-benzolsulfinat ist bereits früher von Pang und Becker<sup>9</sup> durch Reaktion von  $(C_6H_5)_3SnH$  mit  $C_6H_5SO_2Cl$  oder  $C_6H_5SO_2H$  dargestellt worden. Bis auf das Dimethylzinn-bis(methansulfinat) (Leitfähigkeit in  $H_2O$  bei  $22^\circ$ :  $V = 299.51/Mol$ ;  $\Lambda = 335 \text{ cm}^2 \cdot Mol^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ ) sind alle in Gl. (3) angegebenen Sulfinatkomplexe in sämtlichen organischen Solvenzien und Wasser unlöslich. Thermisch und gegenüber Luftsauerstoff sind sie stabil; ihre Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte liegen oberhalb  $200^\circ$  (vgl. Tabelle 6).

Weitere Versuche haben gezeigt, dass auch Trimethylzinn-bromid mit Natrium-organosulfinate gemäss Gl. (3) reagiert. Allerdings sind die Ausbeuten der bisher noch nicht rein dargestellten Reaktionsprodukte  $(CH_3)_3SnO_2SR$  ( $R = p\text{-}CH_3C_6H_4, C_6H_5, CH_3$ ) relativ niedrig. Eine Trennung von den Nebenprodukten gelang bisher nicht, da der Doppel-*O*-Anteil hier in schwerlöslicher Form anfällt. Nachdem dies zumindest beim  $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$  im Gegensatz zum gleichen, aber löslichen Produkt steht, das durch  $SO_2$ -Einschiebung in  $(CH_3)_4Sn$  erhalten wurde<sup>1,10</sup>, nehmen wir Gleichgewichte zwischen löslichen und unlöslichen Doppel-*O*-Sulfinat-Formen an (vgl. Ref. 6–8). Bei mehrmaligem Umkristallisieren von  $(CH_3)_2Sn(O_2SCH_3)_2$  stellt man im IR-Spektrum plötzlich eine Zersetzung fest.

### III. IR- und Ramanspektren

In den IR- und Ramanspektren von Zinn(II)-bis(*p*-toluol-) und -(benzolsulfinat) treten neben den charakteristischen Schwingungen der aromatischen Reste im Bereich von  $900\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$  vier starke Absorptionen auf, die wir  $SO_2$ -Valenzschwingungen zuordnen (vgl. Fig. 1 und Tabelle 1).

Die Zahl der auftretenden Banden lässt den Schluss zu, dass die beiden Sulfinatoliganden nicht äquivalent sind. Offensichtlich sind die Zinnatome intermolekular über je einen  $RSO_2^-$ -Rest verknüpft ("Doppel-*O*-Sulfinat"), während der zweite Ligand über ein O-Atom an das Metall gebunden ist ("Mono-*O*-Sulfinat") (vgl. Fig. 4). Ein ähnlicher Strukturtyp ist für  $SnCl_2$  schon vor längerer Zeit nachgewiesen worden<sup>11</sup> (vgl. Fig. 2), in dem ein Chloratom als Brückenligand fungiert, das andere

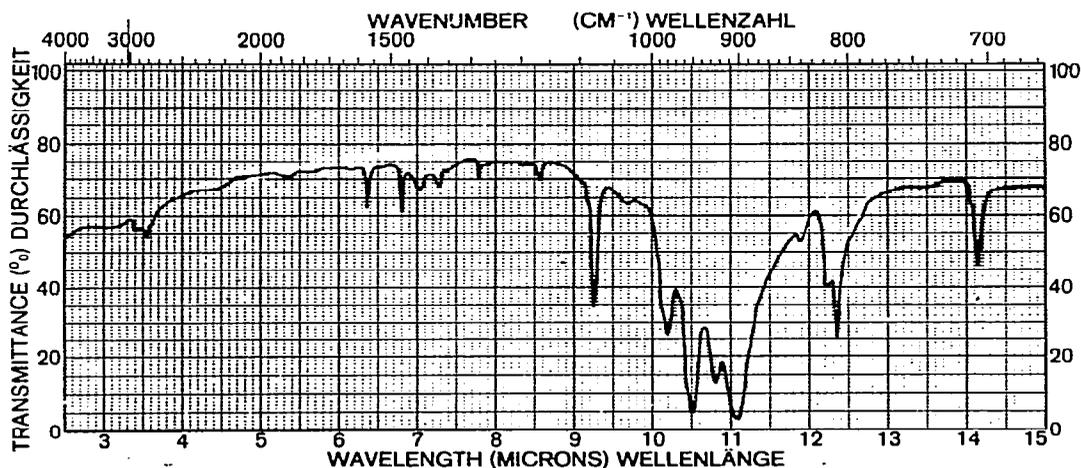


Fig. 1. IR-Spektrum von  $Sn(O_2SC_6H_4\text{-}p\text{-}CH_3)_2$  im Bereich von  $670\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$  (fest KBr).

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR- UND RAMAN-FREQUENZEN VON BIS(ORGANOSULFINATEN) DES ZINNS,  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR})_2$   
 $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 = \text{Tol}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 = \text{Ph}$ ; in  $\text{cm}^{-1}$

$\text{Sn}(\text{O}_2\text{STol})_2$ IR (KBr)	$\text{Sn}(\text{O}_2\text{SPh})_2$		Zuordnung
	IR (KBr)	Raman (fest)	
985 st	993 st		} $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
959 sst	958 st	961 sch	
931 sst	917 sch	910 m-s	} $\nu_s(\text{SO}_2)$
912 sst	897 sst	897 m	
628 st <sup>a</sup>	686 st	693 s	$\nu(\text{C-S})$
	595 st <sup>a</sup>	599 ss	} $\delta(\text{SO}_2)$
562 st <sup>a</sup>	585 st <sup>a</sup>	590 ss	
505 ss <sup>a</sup>	505 ss <sup>a</sup>		$\rho(\text{SO}_2)$

<sup>a</sup> In Nujol.

dagegen endständig gebunden ist. Im (monomeren)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist eine Koordinationsstelle von  $\text{H}_2\text{O}$  besetzt, während das andere Wassermolekül im Kristallgitter gebunden ist (vgl. Fig. 3).

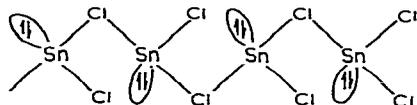


Fig. 2. Struktur des wasserfreien Zinn(II)-chlorids.

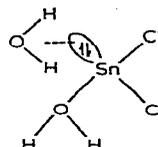


Fig. 3. Struktur von  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

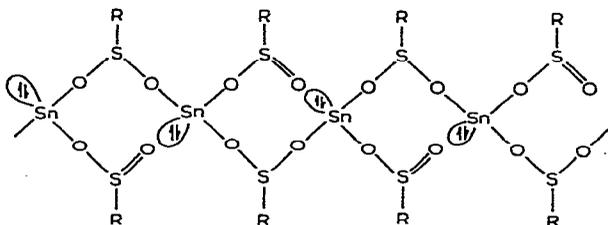


Fig. 4. Strukturvorschlag für Verbindungen des Typs  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR})_2$  ( $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5$ ).

Berücksichtigt man noch das freie Elektronenpaar am Zinn, so kommt diesem eine pseudo-tetraedrische ( $\psi$ -tetraedrische) Umgebung<sup>11</sup> zu. Dieser Strukturvorschlag wird durch die ausgezeichnete Übereinstimmung der Mössbauer-Spektren von  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$  noch weiter gestützt (vgl. Mössbauer-Teil). Die gleiche Struktur diskutieren auch Donaldson und Mitarbeiter<sup>3,4</sup> für Zinn(II)-carboxylate. Die Autoren finden für Zinn(II)-acetat eine beträchtliche Verschiebung der asymmetrischen und symmetrischen  $\text{CO}_2$ -Valenzschwingung nach niedrigeren Frequenzen gegenüber den Alkaliacetaten, was sie als Mass für die Verzerrung der Molekülsymmetrie infolge des freien Elektronenpaares am Zinn betrachten.

Charakteristisch sind weiterhin die zwischen 600 und  $700\text{ cm}^{-1}$  auftretende C-S-Valenzschwingung, sowie die im Bereich von  $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  erscheinenden, z.T. sehr intensiven,  $\text{SO}_2$ -Deformationsschwingungen. Die Lage der  $\delta(\text{SO}_2)$  und

$\rho(\text{SO}_2)$  wird von der Art und Ladung des Zentralatoms nicht wesentlich beeinflusst. Diese Tatsache konnten wir bereits früher bei der Untersuchung von *S*-Sulfinatokomplexen des Mangans, Eisens und Kobalts feststellen<sup>12</sup>.

Die IR-Spektren der von uns erstmals isolierten Bis(*p*-toluol-) und Bis(benzolsulfinato)-blei(II)-Komplexe unterscheiden sich wesentlich von denen der entsprechenden Zinnverbindungen. Es treten nämlich jeweils nur zwei intensive Absorptionsbanden im  $\text{SO}_2$ -Valenzschwingungsbereich auf, wobei wir die kürzerwellige der asymmetrischen, die längerwellige der symmetrischen  $\nu(\text{SO}_2)$  zuordnen [ $\text{Pb}(\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3)_2$ :  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$  990 st;  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$  930 sst.  $\text{Pb}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ :  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$  991 st;  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$  932 sst  $\text{cm}^{-1}$ ; fest KBr]. Damit kommt eine Struktur, wie sie für die beiden Zinnverbindungen diskutiert wurde, nicht in Frage, zumal der sterische Effekt der 6s-Elektronen beim Blei wesentlich geringer ist<sup>3</sup>. Infolge der geringen Frequenzdifferenz von  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$  sind beide  $\text{RSO}_2^-$ -Liganden über Sauerstoff an das Blei gebunden. Möglicherweise liegt folgende einfache tetraedrische Struktur vor:

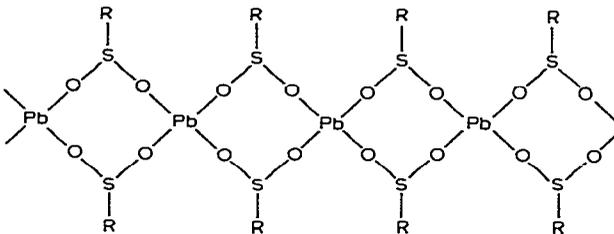


Fig. 5. Strukturmodell für Verbindungen des Typs  $\text{Pb}(\text{O}_2\text{SR})_2$  ( $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5$ ).

Die IR-Spektren der Triphenylzinn-organosulfinate,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SR}$  ( $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$ ), sind dem des Trimethylzinn-methansulfints<sup>1,10</sup> sehr ähnlich (vgl. Fig. 6 und Tabelle 2).

Auf Grund der Lage und geringen Frequenzdifferenz der asymmetrischen und symmetrischen  $\text{SO}_2$ -Valenzschwingung liegen im Gegensatz zu früheren Anschauungen<sup>13</sup> und in Übereinstimmung mit dem  $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ <sup>1</sup> fünffach koordinierte,

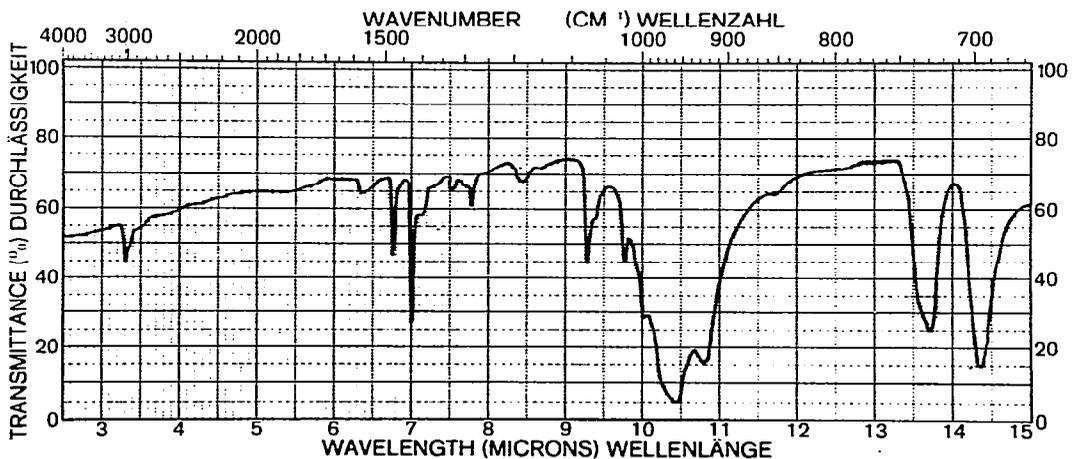


Fig. 6. IR-Spektrum von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$  im Bereich von  $670\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  (fest KBr).

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE IR- UND RAMAN-DATEN VON TRIPHENYLZINN-ORGANOSULFINATEN,  $(C_6H_5)_3SnO_2SR$   
 $R = p\text{-CH}_3C_6H_4 = \text{Tol}$ ,  $C_6H_5 = \text{Ph}$ ,  $CH_3 = \text{Me}$ ; in  $\text{cm}^{-1}$ .

Ph <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub> STol IR (fest KBr)	Ph <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub> SPh <sub>3</sub>		Ph <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub> SMe IR (fest KBr)	Zuordnung
	IR (fest KBr)	Raman (fest)		
963 st	979 m	983 m	972 sch	} $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ + $\nu_s(\text{SO}_2)$
951 st	952 st	961 m	961 sst	
932 m	930 m		928 st	
632 m <sup>a</sup>	689 m			} $\nu(\text{C-S})$ $\delta(\text{SO}_2)$
587 m-st <sup>a</sup>	585 m <sup>a</sup>	590 m-s	538 st <sup>a</sup>	
518 ss <sup>a</sup>	508 ss			} $\rho(\text{SO}_2)$
502 ss <sup>a</sup>				
282 st <sup>a</sup>	280 st <sup>a</sup>	285 m-s	281 st <sup>a</sup>	
230 m <sup>a</sup>	230 m <sup>a</sup>	218 st	274 st <sup>a</sup>	
			244 m <sup>a</sup>	} $\nu_s(\text{SnC}_3)$
			230 m <sup>a</sup>	

<sup>a</sup> In Nujol.

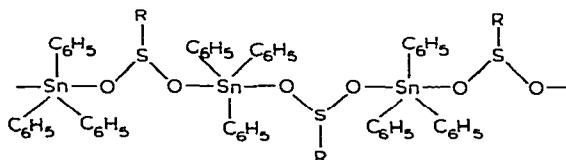


Fig. 7. Strukturmodell der Triphenylzinn-organosulfinate,  $(C_6H_5)_3SnO_2SR$  ( $R = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4, C_6H_5, CH_3$ ).

intermolekulare Doppel-O-Sulfinato-Komplexe vor (vgl. Fig. 7). Im Bereich von  $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$  treten jeweils zwei  $\text{SnC}_3$ -Valenzabsorptionen auf. Dies würde auf eine trigonal-pyramidale Anordnung der drei Phenylgruppen um das Zinn hindeuten. Betrachtet man allerdings die Verhältnisse beim Trimethylzinn-methansulfinat<sup>1</sup>, so kann eine ebene Anordnung der Phenylreste in den Triphenylzinn-organosulfinate nicht ausgeschlossen werden. Die Zuordnung für  $\nu_{as}$ - und  $\nu_s(\text{SnC}_3)$  wird noch durch das Ramanspektrum gestützt, das bei den entsprechenden Frequenzen ebenfalls zwei Banden aufweist. Auf Grund der IR-Spektren diskutieren wir damit für die Triphenylzinn-organosulfinate,  $(C_6H_5)_3SnO_2SR$  ( $R = p\text{-CH}_3C_6H_4, C_6H_5, CH_3$ ), das Strukturmodell in Fig. 7.

Die in ihrer Bruttozusammensetzung dem  $(C_2H_5)_2Sn(O_2SC_2H_5)_2$ <sup>1</sup> analogen Diphenyl- bzw. Dimethylzinn-bis(organosulfinate),  $(C_6H_5)_2Sn(O_2SR)_2$  bzw.  $(CH_3)_2\text{-Sn}(O_2SR)_2$  ( $R = p\text{-CH}_3C_6H_4, C_6H_5$ ), zeigen im IR-Spektrum zwei  $\text{SO}_2$ -Valenzschwingungen im Bereich von  $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tabelle 3). Die aliphatischen Bis(sulfinate)  $(C_6H_5)_2Sn(O_2SCH_3)_2$  und  $(CH_3)_2(O_2SCH_3)_2$  weisen im Gegensatz dazu vier  $\text{SO}_2$ -Valenzabsorptionen auf (vgl. Fig. 8).

Die geringe Frequenzdifferenz von  $\nu_{as}$ - und  $\nu_s(\text{SO}_2)$  weist in allen sechs Fällen darauf hin, dass die  $\text{RSO}_2^-$ -Liganden über beide O-Atome an das Zinn gebunden

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE IR- UND RAMAN-FREQUENZEN VON DIPHENYL- UND DIMETHYLZINN-BIS(ORGANOSULFINATEN),  $R_2Sn(O_2SR')_2$ R =  $C_6H_5$  = Ph,  $CH_3$  = Me; R' = *p*- $CH_3C_6H_4$  = Tol,  $C_6H_5$  = Ph,  $CH_3$  = Me; in  $cm^{-1}$ .

IR-Spektren fest KBr, Ramanspektren als Festkörper.

Verbindung	$\nu_{as}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$	$\nu(C-S)$	$\delta(SO_2)$	$\rho(SO_2)$	$\nu_{as}(SnC_2)$	$\nu_s(SnC_2)$
$Ph_2Sn(O_2STol)_2$ IR	952 sst	940 sst	636 m <sup>a</sup>	588 m <sup>a</sup>	500 s <sup>a</sup>	300 m <sup>a</sup>	270 sch <sup>a</sup>
$Ph_2Sn(O_2SPh)_2$ IR	958 st 945 sch	936 sst	690 m	598 m <sup>a</sup> 587 m <sup>a</sup>	510 s <sup>a</sup>	298 m <sup>a</sup>	255 sch <sup>a</sup>
$Ph_2Sn(O_2SMe)_2$ IR	964 m 947 st	919 sst 912 sst	703 m	544 m <sup>a</sup>	500 ss <sup>a</sup>	295 m <sup>a</sup>	248 m <sup>a</sup>
$Me_2Sn(O_2STol)_2$ IR	985 sst 973 st	965 sst 949 sch	637 m <sup>a</sup>	585 m <sup>a</sup>		573 st <sup>a</sup>	
$Me_2Sn(O_2SPh)_2$ IR Raman	970 sst	953 sst	685 m	582 m <sup>a</sup>		601 st <sup>a</sup> 598 ss	516 sst
$Me_2Sn(O_2SMe)_2$ IR	974 st 957 st	941 m 928 st	700 s	580 sch <sup>a</sup>		570 m <sup>a</sup>	537 m <sup>a</sup>
Raman	977 s 955 m		703 st	580 ss			517 sst

<sup>a</sup> In Nujol.

sind und somit Doppel-*O*-Sulfinatokomplexe vorliegen. Aus der Lage der  $SO_2$ -Valenzschwingungen kann weiterhin entnommen werden, dass es sich um eine intermolekulare Verknüpfung der  $RSO_2^-$ -Reste handelt. Wir beobachteten bisher häufig charakteristische Unterschiede in der Lage der  $SO_2$ -Valenzabsorptionen bei monomeren und polymeren Übergangsmetall-Sulfinato-Komplexen. Es ist auffallend, dass bei monomeren Sulfinatokomplexen<sup>14</sup>, deren Struktur gesichert erscheint,  $\nu_{as}$ - und  $\nu_s(SO_2)$  um  $1000\text{ cm}^{-1}$  absorbieren, während in polymeren Komplexen<sup>15</sup> die genannten Valenzfrequenzen zwischen  $900$  und  $980\text{ cm}^{-1}$  auftreten.

Im langwelligen Teil der IR-Spektren der Diphenyl- bzw. Dimethylzinn-bis(organosulfinate) tritt mit Ausnahme von Diphenyl- und Dimethylzinn-bis(methansulfinat) im Bereich der  $SnC_2$ -Valenzschwingungen jeweils nur eine Bande auf, die wir der asymmetrischen  $SnC_2$ -Valenzschwingung zuordnen. Bei  $(C_6H_5)_2Sn(O_2SC_6H_4-p-CH_3)_2$  und  $(C_6H_5)_2Sn(O_2SC_6H_5)_2$  ist die  $\nu_s(SnC_2)$  als Schulter zu erkennen. Daraus schliessen wir, dass in Übereinstimmung mit den entsprechenden Sulfonato<sup>16</sup>- und Carboxylato-Komplexen<sup>17</sup> des Zinns ebenfalls eine lineare, bzw. nahezu lineare, *trans*-ständige Anordnung der Phenyl- bzw. Methylgruppen vorliegt (vgl. Fig. 9), was in guter Übereinstimmung mit den Mössbauer-Daten (vgl. Mössbauer-Teil) steht.

Dagegen beobachten wir in den IR-Spektren von Diphenyl- und Dimethylzinn-bis(methansulfinat) jeweils zwei IR-aktive  $SnC_2$ -Valenzschwingungen, was mit dem Auftreten von vier  $SO_2$ -Valenzschwingungen übereinstimmt. Daraus geht hervor, dass es sich vermutlich um eine *cis*-ständige C-Sn-C-Anordnung handelt. Eine weitere Klärung des Sachverhalts sollten noch ausstehende Mössbauer-Untersuchungen bringen.

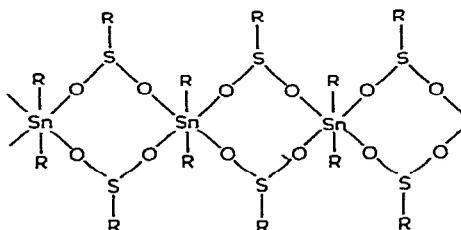
10 11 12  $\mu$



1000 900  $\text{cm}^{-1}$

Fig. 8. Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$  im Bereich von 900–1000  $\text{cm}^{-1}$  (fest KBr).

Fig. 9. Strukturvorschlag für Verbindungen des Typs  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR}')_2$  ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}'=p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5$ ).



#### IV. Mössbauer-Spektren

Nach Herber, Stöckler und Reichle<sup>18</sup> gibt das Verhältnis  $\rho$  der Quadrupolaufspaltung  $\Delta E$  zur Isomerieverschiebung  $\delta$  (gegen  $\text{SnO}_2$  gemessen) einen Hinweis auf die Koordinationszahl des Zinns in seinen Verbindungen. Zinnatome mit Koordinationszahlen  $> 4$  ergeben  $\rho$ -Werte, die oberhalb von 2.1 liegen, während  $\rho$ -Werte unterhalb 1.8 auf vierfache Koordination hindeuten.

TABELLE 4

MÖSSBAUERDATEN VON  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  UND  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$

Bei 77°K mit einer Quelle von  $^{119}\text{Sn}$  in  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  bei 295°K.  $\Delta E$  und  $\delta$  in mm/sec gegen  $\text{SnO}_2$  (Messfehler: 0.07 mm/sec).

Verbindung	Quadrupolaufspaltung $\Delta E$	Isomerieverschiebung $\delta$	$\rho = \frac{\Delta E}{\delta}$
$\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$	1.13	3.65	0.31
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$	3.51	1.27	2.76
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$	4.06	1.18	3.44

Das Mössbauer-Spektrum von  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$  stimmt weitgehend mit dem des  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  überein (vgl. Fig. 10). Die breite Absorptionslinie bei  $-1.6$  mm/sec liegt etwa an der gleichen Stelle wie die unter denselben Bedingungen gemessene Linie des  $\text{SnO}_2$ , dürfte also auf eine Verunreinigung zurückzuführen sein. Der kleine  $\rho$ -Wert von nur 0.31 weist darauf hin, dass die Koordinationszahl des Zinns in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen an  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und wasserfreiem  $\text{SnCl}_2$ <sup>19</sup> sehr niedrig ist. Die von Donaldson und Jelen<sup>4</sup> ermittelten Daten für Zinn-(II)-carboxylate, deren Struktur den Sulfinaten entsprechen sollte, weichen dagegen beträchtlich von unseren Ergebnissen ab.

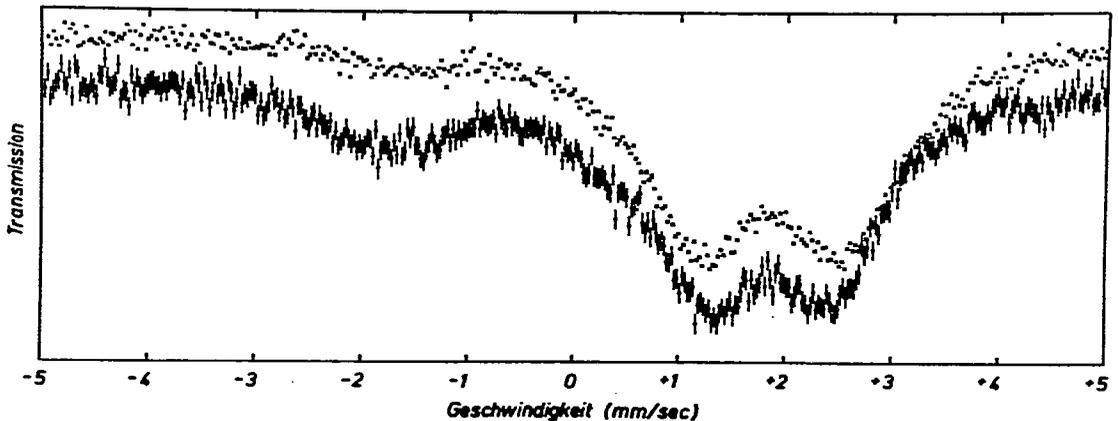


Fig. 10. Mössbauer-Spektrum des  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$  (Aufnahmedaten siehe Tabelle 4). Zum Vergleich ist das unter denselben Bedingungen gemessene Spektrum des  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eingezeichnet ( $\times$ ).

Unter Berücksichtigung des obigen Kriteriums haben Mössbauer-Untersuchungen gezeigt, dass das Zinn in  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  fünffach koordiniert ist (vgl. Fig. 11). Das Mössbauer-Spektrum dieser Verbindung steht damit in völliger Übereinstimmung mit denjenigen von Trimethylzinn-methansulfinat<sup>1</sup> und den Triorganozinn-carboxylaten<sup>8</sup>.

Auf Grund des relativ hohen  $\rho$ -Werts für  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$  kann eine vier- oder fünffache Koordination mit grosser Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. In Einklang mit den IR-spektroskopischen Untersuchungen dürfte damit die sechsfache Koordination des Zinns gesichert sein. Analoge Verhältnisse nehmen wir auch bei den anderen in dieser Arbeit beschriebenen Diorganozinn-bis(organosul-

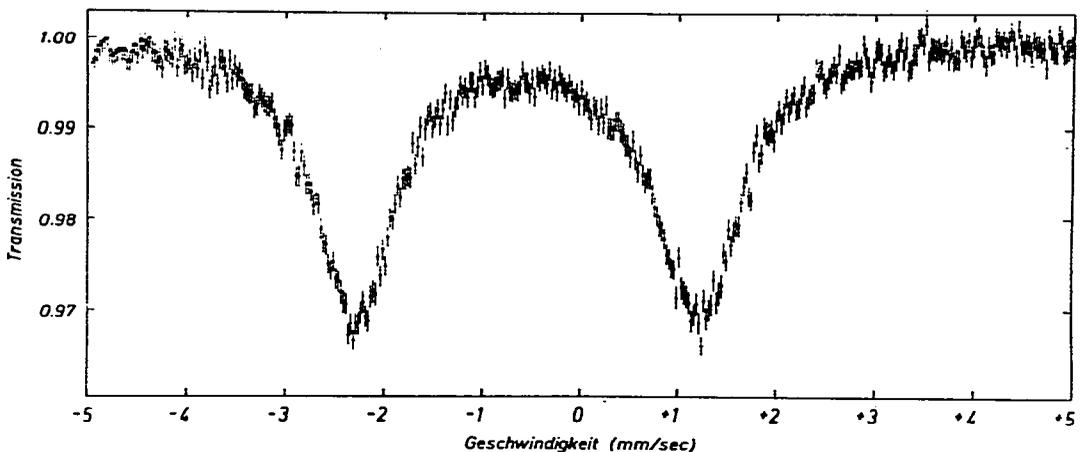


Fig. 11. Mössbauer-Spektrum von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  (Aufnahmedaten siehe Tabelle 4).

finaten) an. Aus der Quadrupolaufspaltung  $\Delta E$  ersieht man auf Grund einer von Fitzsimmons, Seeley und Smith<sup>20</sup> aufgestellten, in vielen Fällen bestätigten Regel, dass im Diphenylzinn-bis(benzolsulfinat) eine *trans*-Anordnung der  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}$ -Gruppierung vorliegt. Die Autoren fanden, dass für oktaedrische Diorganozinn(IV)-Komplexe mit Cl-, O- und N-haltigen Liganden  $\Delta E_{\text{trans}} \approx 2 \Delta E_{\text{cis}}$  ist, wobei  $\Delta E_{\text{trans}}$  in

der Grössenordnung von 4 mm/sec liegt, was in ausgezeichneter Übereinstimmung mit unseren Messungen steht.

#### V. Massenspektrum von $(C_6H_5)_3SnO_2SC_6H_5$

Das Massenspektrum des  $(C_6H_5)_3SnO_2SC_6H_5$  ist unter Berücksichtigung der Phenylsubstituenten dem des  $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$ <sup>1</sup> weitgehend analog. Das Molekülion bei  $m/e=492$  (berechnet mit dem häufigsten Zinnisotop <sup>120</sup>Sn) erscheint mit grosser Intensität (vgl. Tabelle 5). Die Intensitäten des Isotopenclusters stimmen mit dem natürlichen Verhältnis der Zinnisotope gut überein. Eliminierung von  $C_6H_5$  liefert ein erstes Fragmention bei  $m/e=415$ ; Abspaltung von  $C_6H_5SO_2$  gibt den Basepeak  $(C_6H_5)_3Sn^+$  bei  $m/e=351$ . Ion 351 fragmentiert unter Eliminierung von

TABELLE 5

WICHTIGSTE PEAKS DES MASSENSPEKTRUMS VON  $(C_6H_5)_3SnO_2SC_6H_5$

$m/e$	Zuordnung	Rel. Intensität $I$
492	$[(C_6H_5)_3SnO_2SC_6H_5]^{\ddagger}$	24
415	$[(C_6H_5)_2SnO_2SC_6H_5]^+$	4
351	$[(C_6H_5)_3Sn]^+$	100
197	$[C_6H_5Sn]^+$	67
154	$[C_6H_5C_6H_5]^{\ddagger}$	86
120	$[^{120}Sn]^+$	47
78	$[C_6H_6]^{\ddagger}$	54
77	$[C_6H_5]^+$	47
44	$[CS]^{\ddagger}$	69

Diphenyl zu  $C_6H_5Sn^+$  bei  $m/e=197$ . Charakteristisch ist das Fehlen des Ions  $(C_6H_5)_2Sn^+$  bei  $m/e=274$ . Diphenyl selbst erscheint bei  $m/e=154$  mit beträchtlicher Intensität.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### I. Umsetzung von $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$ und $Pb(NO_3)_2$ mit Natrium-organosulfiniten

Die Zinn(II)- und Blei(II)-sulfinate werden nach folgender allgemeinen Vorschrift dargestellt:  $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$  und  $Pb(NO_3)_2$  werden in ca. 50 ml Solvens gelöst (Sn: Alkohol, Pb: Wasser) und mit der äquivalenten Menge Natrium-organosulfinat einen Tag bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren umgesetzt. Im Falle des Zinns empfiehlt es sich, unter  $N_2$  zu arbeiten, um eine Oxydation zu  $Sn^{IV}$  zu verhindern. Man filtriert ab (G 3), wäscht gründlich mit Wasser aus (bei den Zinnsulfiniten anfangs mit Alkohol) und entfernt dann das Wasser durch Waschen mit Alkohol/Äther und Trocknen über  $P_4O_{10}$ . Einzelheiten sind Tabelle 6 zu entnehmen.

##### II. Umsetzung von Triorgano- und Diorganozinn-halogeniden mit Natrium-organosulfiniten

Die Organozinn(IV)-sulfinate werden auf ähnliche Weise durch 20 stdg. Umsetzung einer Lösung des betreffenden Organozinn-halogenids in ca. 50 ml THF (über KOH getrocknet) mit der stöchiometrischen Menge Natrium-organosulfinat

TABELLE 6

ANSÄTZE UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG VON ZINN(II)-, BLEI(II)- UND ORGANOZINN(IV)-SULFINATEN, SOWIE DIEREN SCHMELZ- BZW. ZERSETZUNGSPUNKTE

Tol = *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Me = CH<sub>3</sub>.

Ausgangsverb.		NaO <sub>2</sub> SR		Produkt		Schmp. (°C)	Zers.-p. (°C)
(g)	(mMol)	(g)	(mMol)	(g)	(Ausb.%)		
SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2.25 10	R = Tol		Sn(O <sub>2</sub> STol) <sub>2</sub>		168–169	169
		3.6 20		4.2 98			
		R = Ph		Sn(O <sub>2</sub> SPh) <sub>2</sub>		161–162	162
		3.3 20		3.8 95			
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.65 5	R = Tol		Pb(O <sub>2</sub> STol) <sub>2</sub>			300
		1.8 10		2.5 93			
		R = Ph		Pb(O <sub>2</sub> SPh) <sub>2</sub>			300
		1.65 10		2.2 98			
Ph <sub>3</sub> SnCl	3.85 10	R = Tol		Ph <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub> STol		218–219	230
		1.8 10		3.5 70			
		R = Ph		Ph <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub> SPh		228–229	230
		1.65 10		4.0 81			
		R = Me		Ph <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub> SMe		235–237	236
		1.0 10		2.0 41			
Ph <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	1.7 5	R = Tol		Ph <sub>2</sub> Sn(O <sub>2</sub> STol) <sub>2</sub>		199–201	201
		1.8 10		2.5 72			
		R = Ph		Ph <sub>2</sub> Sn(O <sub>2</sub> SPh) <sub>2</sub>		205–206	206
		1.65 10		2.5 75			
		R = Me		Ph <sub>2</sub> Sn(O <sub>2</sub> SMe) <sub>2</sub>		215–217	217
		1.0 10		1.3 46			
Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	2.2 10	R = Tol		Me <sub>2</sub> Sn(O <sub>2</sub> STol) <sub>2</sub>		258–259	259
		3.5 20		4.1 89			
		R = Ph		Me <sub>2</sub> Sn(O <sub>2</sub> SPh) <sub>2</sub>		240–241	241
		3.2 20		3.6 84			
		R = Me		Me <sub>2</sub> Sn(O <sub>2</sub> SMe) <sub>2</sub>			210
		2.0 20		2.4 77			

bei Zimmertemperatur dargestellt. Man filtriert (G 3; kein Luftausschluss erforderlich), wäscht zunächst mehrmals mit THF, um nicht umgesetztes Organozinnhalogenid zu entfernen, und dann—mit Ausnahme des Dimethylzinn-bis(methansulfins)—gründlich mit Wasser aus. Durch weiteres Waschen mit Alkohol/Äther und Trocknen über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> können die Organozinn-sulfinate wasserfrei erhalten werden.

Das wasserlösliche (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn(O<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wird einige Male mit THF gewaschen, im Hochvakuum getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert.

Die Diphenylzinn-bis(organo-sulfinate) fallen in schlecht filtrierbarer Form an und werden zweckmässig durch mehrmaliges Zentrifugieren und Dekantieren des Lösungsmittels gereinigt. Vor dem Auswaschen mit Wasser muss das THF vollständig entfernt werden. Nachfolgendes Waschen mit Alkohol und Äther ist ebenfalls zu vermeiden.

Nähere Angaben sind Tabelle 6 und 7 zu entnehmen.

TABELLE 7

ANALYSEWERTE DER IN TABELLE 6 BESCHRIEBENEN VERBINDUNGEN  
 Tol = *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Me = CH<sub>3</sub>.

Verbindung	Analysen, gef. (ber.) (%)			
	C	H	S	Sn
Sn(O <sub>2</sub> STol) <sub>2</sub>	37.41 (39.19)	3.25 (3.29)	14.22 (14.95)	29.10 (27.66)
Sn(O <sub>2</sub> SPh) <sub>2</sub>	36.01 (35.94)	2.54 (2.51)	16.08 (15.99)	29.45 (29.60)
Pb(O <sub>2</sub> STol) <sub>2</sub>	32.40 (32.49)	2.78 (2.73)		40.42 <sup>a</sup> (40.03) <sup>a</sup>
Pb(O <sub>2</sub> SPh) <sub>2</sub>	30.29 (29.44)	2.18 (2.06)	(13.10)	42.05 <sup>a</sup> (42.32) <sup>a</sup>
Ph <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub> STol	59.33 (59.44)	4.37 (4.39)	6.72 (6.35)	23.21 (23.49)
Ph <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub> SPh	58.81 (58.69)	3.92 (4.10)	6.65 (6.53)	23.70 (24.16)
Ph <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub> SMe	52.22 (53.18)	4.98 (4.23)	7.89 (7.47)	27.14 (27.74)
Ph <sub>2</sub> Sn(O <sub>2</sub> STol) <sub>2</sub>	53.82 (53.54)	4.31 (4.15)	10.62 (10.99)	19.85 (20.35)
Ph <sub>2</sub> Sn(O <sub>2</sub> SPh) <sub>2</sub>	52.11 (51.92)	3.50 (3.63)	12.05 (11.55)	21.09 (21.38)
Ph <sub>2</sub> Sn(O <sub>2</sub> SMe) <sub>2</sub>	38.52 (39.01)	3.24 (3.74)	13.84 (14.88)	27.78 (27.53)
Me <sub>2</sub> Sn(O <sub>2</sub> STol) <sub>2</sub>	41.92 (41.85)	5.09 (4.39)	13.74 (13.97)	25.12 (25.85)
Me <sub>2</sub> Sn(O <sub>2</sub> SPh) <sub>2</sub>	39.14 (39.01)	3.84 (3.74)	14.62 (14.88)	27.15 (27.53)
Me <sub>2</sub> Sn(O <sub>2</sub> SMe) <sub>2</sub>	13.65 (15.65)	3.51 (3.94)	20.40 (20.89)	36.25 (38.67)

<sup>a</sup> Pb.

### III. IR- und Raman-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 7-Gitterspektrographen mit NaCl-Vorzerlegungsprisma aufgenommen. Für den langwelligen Bereich (< 600 cm<sup>-1</sup>) verwendeten wir eine CsJ-Austauschoptik.

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

### IV. Mössbauer-Spektren

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

### V. Massenspektrum

Zur Aufnahme des Elektronenstossspektrums wurde ein Massenspektrometer der Firma Varian MAT, Modell CH-4 B (EFO-4 B-Quelle, 70 eV, Direkteinlass, Quelltemperatur 180°, Verdampfungstemperatur 100°) verwendet.

## DANK

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Behrens und Herrn Prof. Dr. H. Wegener danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit und die Überlassung des Mössbauer-Spektrometers. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der spektroskopischen Geräte und die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Ebenso sind wir dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, sehr zu Dank verpflichtet.

## LITERATUR

- 1 E. LINDNER, U. KUNZE, G. RITTER UND A. HAAG, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 119.
- 2 J. D. DONALDSON UND J. F. KNIFTON, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4801; J. D. DONALDSON, W. MOSER UND W. P. SIMPSON, *J. Chem. Soc.*, (1964) 5942.
- 3 J. D. DONALDSON, J. F. KNIFTON UND S. D. ROSS, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 847; 21 (1965) 275.
- 4 J. D. DONALDSON UND A. JELEN, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1448.
- 5 R. OKAWARA UND M. WADA, *Adv. Organometal. Chem.*, 5 (1967) 137.
- 6 P. B. SIMONS UND W. A. G. GRAHAM, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 479.
- 7 G. PLAZZOGNA, V. PERUZZO UND G. TAGLIAVINI, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 500; 18 (1969) 89.
- 8 B. F. E. FORD, B. V. LIENGME UND J. R. SAMS, *Chem. Commun.*, (1968) 1333; *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 53.
- 9 M. PANG UND E. BECKER, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1948.
- 10 G. VITZTHUM, U. KUNZE UND E. LINDNER, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P38.
- 11 F. A. COTTON UND G. WILKINSON, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, GmbH Weinheim/Bergstr., 1. deutsche Aufl., 1967, S. 431.
- 12 E. LINDNER UND H. WEBER, *Z. Naturforsch.*, 22b (1967) 1243.
- 13 F. A. HARTMAN UND A. WOJCICKI, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1504.
- 14 E. LINDNER UND G. VITZTHUM, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 4053; 102 (1969) 4062.
- 15 E. LINDNER, G. VITZTHUM UND H. WEBER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Erscheinen.
- 16 P. A. YEATS, B. F. E. FORD, J. R. SAMS UND F. AUBKE, *Chem. Commun.*, (1969) 791.
- 17 Y. MAEDA UND R. OKAWARA, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2 (1966) 197; *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 247.
- 18 R. H. HERBER, H. A. STÖCKLER UND W. T. REICHLE, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 2447.
- 19 J. J. ZUCKERMAN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 2191.
- 20 B. W. FITZSIMMONS, N. J. SEELEY UND A. W. SMITH, *Chem. Commun.*, (1968) 390.

*J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 131-143