

REAKTIVITÄT METALLOORGANISCHER KOMPLEXE MIT ZINN—METALL-BINDUNG

I. UMSETZUNG VON HEXAORGANODISTANNANEN MIT SCHWEFELDIOXID

U. KUNZE* und L. STEINMANN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D 7400 Tübingen 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. November 1977)

Summary

In contrast to a former report, a simultaneous cleavage of the Sn—C and Sn—Sn bond is found when liquid or dissolved sulfur dioxide is allowed to react with hexamethylditin. The structure of the insertion product $\text{Me}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ is discussed with the aid of its ^1H NMR, IR and mass spectra, and the course of the reaction is investigated. In contrast, the SO_2 insertion into hexaphenylditin leads to cleavage of Sn—C bonds only, the resulting products $\text{Ph}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ and $\text{Ph}_6\text{Sn}_2 \cdot 4 \text{SO}_2$ being described as a bis(monosulfinate) and a bis(disulfinate).

Zusammenfassung

Entgegen einer früheren Litaraturangabe findet bei der Einwirkung von flüsigem oder gelöstem Schwefeldioxid auf Hexamethyldizinn eine synchrone Spaltung der Sn—C- und Sn—Sn-Bindung statt. Die Struktur des Einschlebungssprodukts $\text{Me}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ wird mit Hilfe des ^1H -NMR-, IR- und Massenspektrums diskutiert und der Reaktionsverlauf untersucht. Im Gegensatz zur Methylverbindung werden bei der SO_2 -Einschiebung in Hexaphenyldizinn nur Sn—C-Bindungen angegriffen, so dass die entstehenden Produkte $\text{Ph}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ und $\text{Ph}_6\text{Sn}_2 \cdot 4 \text{SO}_2$ als Bis(monosulfinat) und Bis(disulfinat) aufzufassen sind.

Einleitung

Metallorganische Verbindungen mit Zinn—Metall-Bindung verfügen über drei verschiedene Reaktionszentren: (1) Sn—C-Bindung, (2) Sn—M-Bindung (M = Haupt- oder Nebengruppenmetall) und (3) M—C-Bindung.

Wie an zahlreichen Beispielen in der Literatur [1–11] gezeigt wurde, greifen

elektrophile Reagenzien Arylderivate vorwiegend an der Sn—C-Bindung, Alkylverbindungen aber an der Sn—M-Bindung an. Ist M ein Übergangsmetall, führen Donormoleküle oft zu einer Substitution [1,12,13].

Als typisches ungesättigtes Elektrophil [14—16] sollte sich das SO_2 -Molekül in diese Reihe einordnen lassen. Tatsächlich beobachtet man bei der Umsetzung von Phenylzinn-carbonylferraten des Typs $\text{Ph}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ und $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ stets eine Einschiebung in die Zinn—Phenyl-Bindung [17,18], während in den Trimethylderivaten $\text{Me}_3\text{ElFe}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ (El = Ge, Sn) die Metall—Metall-Bindung gespalten wird [19]. Für die entsprechenden Manganverbindungen, $\text{R}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ (R = C_6H_5 , CH_3), konnte dieses Verhalten kürzlich bestätigt werden [20].

Über die SO_2 -Einschiebung in die Distannane $(\text{CH}_3)_6\text{Sn}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Sn}_2$ berichteten Carey und Clark [21]. Sie geben für das Hexamethyldizinn eine homolytische Spaltung der Sn—Sn-Bindung unter Bildung von polymeren, SO_2 -verbrückten, planaren Trimethylzinn-Aggregaten, $[\text{Me}_3\text{Sn} \cdot \text{SO}_2]_n$, an. In den Reaktionsprodukten des Hexaphenyldizinns, $\text{Ph}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ und $\text{Ph}_6\text{Sn}_2 \cdot 4 \text{SO}_2$, soll ebenfalls die Sn—Sn-Bindung angegriffen werden. Genauere Aussagen über die Struktur der Einschiebungsprodukte fehlen.

Wegen der unpräzisen und widersprüchlichen Literaturangaben wurden diese Untersuchungen von uns erneut aufgenommen, um durch Kombination verschiedener analytischer Methoden zu einer eindeutigen Aussage zu gelangen.

Ergebnisse und Diskussion

1. Umsetzungen von Hexamethyldizinn mit Schwefeldioxid

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$

Nach den Angaben von Carey und Clark [21] soll die Umsetzung von Me_6Sn_2 mit SO_2 zu einem Produkt mit der Bruttoformel $\text{Me}_3\text{Sn} \cdot \text{SO}_2$ führen, dessen $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ nur ein Singulett bei 0.45 ppm (Lsg. in Methanol- d_4) zeigt. Daraus schliessen die Autoren auf die Äquivalenz der trigonal-planar angeordneten Me_3Sn -Gruppen (IR: $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$ 550 cm^{-1} , ν_s inaktiv).

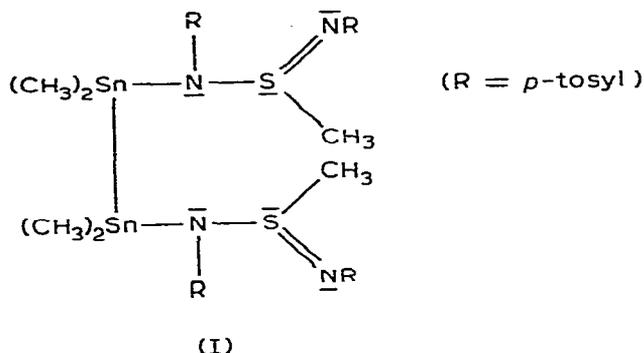
Unsere Untersuchungen führten zu dem überraschenden Ergebnis, dass bei Temperaturen $\leq 0^\circ\text{C}$ unabhängig von den sonstigen Reaktionsbedingungen (Zeit, Solvens) ein einheitliches Produkt der Zusammensetzung $\text{Me}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ entsteht, das im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ drei Singuletts im Intensitätsverhältnis 3/2/1 aufweist (Fig. 1 und Tab. 1).

Die NMR-Spektren zeigen in Verbindung mit der Elementaranalyse eindeutig, dass sowohl die Sn—Sn-Bindung als auch eine Sn—C-Bindung angegriffen wird. Daraus resultiert das Strukturmodell von Fig. 2 für das Einschiebungsprodukt. Da der Methylsulfinat-Rest eine elektronenziehende Gruppe darstellt, ergibt sich die angedeutete Polarisation der beiden Zinnatome.

Im Gegensatz dazu steht die Insertion des SO_2 -analogen N,N' -Bis(*p*-tosyl)-schwefeldiimids, die zur Bildung des symmetrischen Bis(sulfurans) I unter Erhalt der Zinn—Zinn-Bindung führt [22].

IR-Spektrum

Die Zuordnung des IR-Spektrums (Fig. 3) wurde durch Vergleich mit den



(R = *p*-tosyl)

Spektren von Trimethylzinn- [23] und Dimethylzinn-methylsulfinat [24] sowie der entsprechenden Sulfate [23–26] erleichtert. Lage und Intensität der C–H-Valenz- und Deformationsschwingungen stimmen gut überein. Die mittelstarke, breite Absorption bei 1115 cm^{-1} dürfte der Valenzschwingung der freien S=O-Gruppe entsprechen, die zugehörige SO₂-Deformationsschwingung findet man bei 628 cm^{-1} . Da diese Frequenzen ziemlich mit ν_{as} - und $\delta_{\text{as}}(\text{SO}_4)$ in (Me₃Sn)₂-SO₄ [26] zusammenfallen, ist eine partielle Oxidation der mittleren SO₂-Gruppe

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN (60 MHz) VON Me₆Sn₂ · 2 SO₂ IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN

Chemische Verschiebung δ (ppm)			Zuordnung
In (CD ₃) ₂ SO	In CD ₃ OD	In (CD ₃) ₂ CO	
0.48	0.57	0.60	(CH ₃) ₃ Sn
0.82	0.86	0.80	(CH ₃) ₂ Sn
2.20	2.35	2.30	CH ₃ SO ₂

TABELLE 2

 IR-SPEKTRUM VON Me₆Sn₂ · 2 SO₂ (in cm⁻¹, fest/KBr bzw. Nujol-Suspension (*))

3004 s-m		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2923 m		$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1415 s-m		} $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{Sn} +$ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{S}$
1407 sch		
1299 s		} $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\text{S}$
1293 s		
1263 s		? (Verunreinigung)
1197 m		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\text{Sn}$
1115 m-st(br)		$\nu(\text{S}=\text{O})$
993 sst		$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
974 sst		$\rho(\text{CH}_3)/\text{S}$
935 st		$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
780 sst(br)		$\rho(\text{CH}_3)/\text{Sn}$
700 m	700 m *	$\nu(\text{C}-\text{S})$
628 m	632 m-st *	$\delta(\text{SO}_2)$
579 s	580 s *	$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_2)$
550 m-st	553 st *	$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$
524 m	525 m *	$\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_2) + \delta(\text{SO}_2)$
	440 s *	} $\nu(\text{Sn}-\text{O})$
	406 s *	
	358 s *	

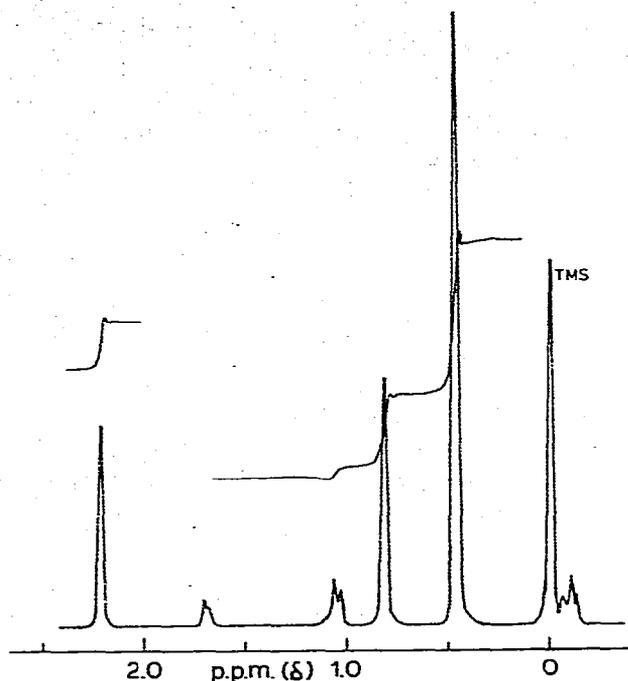


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz) von $\text{Me}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ (Lösung in Dimethylsulfoxid- d_6 , TMS-Standard).

nicht auszuschliessen, zumal SnSO_2Sn -Gruppierungen erfahrungsgemäss äusserst labil sind [27,28]. Dafür spricht auch, dass sich die Verbindung in Wasser unter saurer Reaktion löst und mit BaCl_2 einen Niederschlag ergibt. Ebenso lässt sich die allmähliche Trübung von methanolischen Lösungen erklären. Eine Metallsul-

fon-Verknüpfung $\text{Sn}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{Sn}$ scheidet aus, da hierfür Frequenzlagen von etwa $1200(\nu_{\text{as}})$ und $1050 \text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{s}})$ zu erwarten wären [28,29].

Im Bereich zwischen 1000 und 900 cm^{-1} stimmt das Spektrum weitgehend mit dem von $\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{SMe}$ [23] überein, so dass die Zuordnung einer intermolekularen Sulfinato- O, O' -Verknüpfung [30] als gesichert gelten kann. Im $\nu(\text{Sn}-\text{C})$ -Bereich lassen sich $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_2)$ bei 579 und $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$ bei 550 cm^{-1} klar unterscheiden, während die Bande bei 524 cm^{-1} wahrscheinlich einen $\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_2)$ - und $\delta(\text{SO}_2)$ -Anteil enthält. Die Frequenzlagen von $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_2)$ und $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$ weisen eindeutig

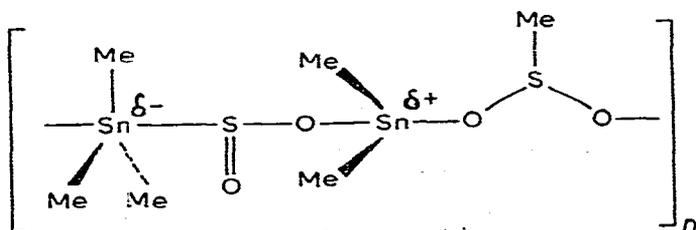


Fig. 2. Strukturmodell für $\text{Me}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$.

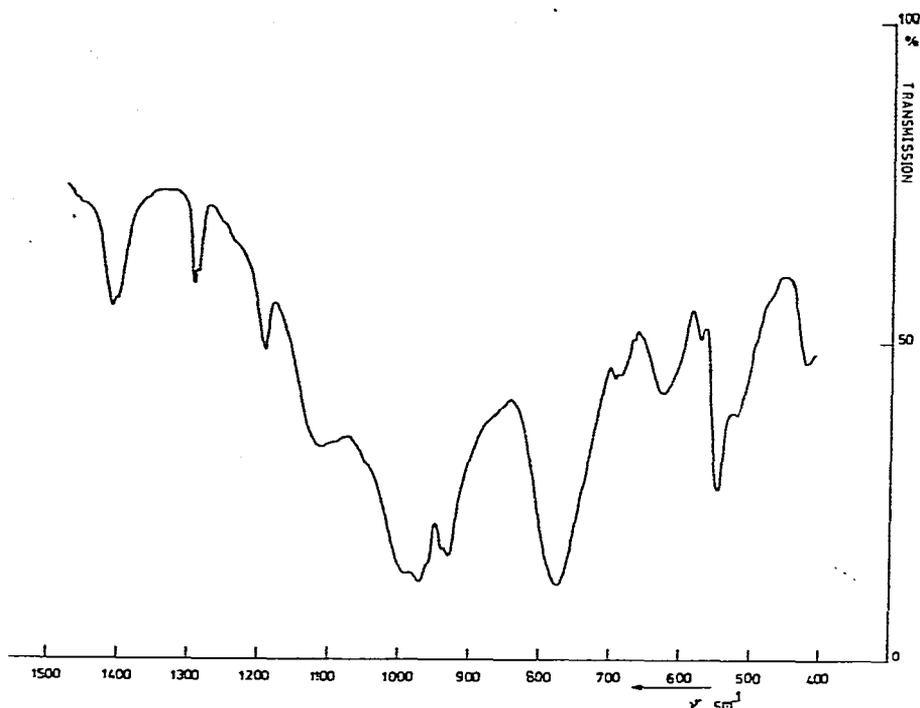


Fig. 3. IR-Spektrum von $\text{Me}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ im Bereich $1500\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ (fest/KBr).

TABELLE 3

MASSENSPEKTRUM VON $\text{Me}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ ($M = 458$) (Die Massen beziehen sich auf das häufigste Zinnisotop ^{120}Sn , die Intensitäten sind in mm Peakhöhe angegeben. Unterhalb m/e 120 sind nur die wichtigsten Peaks aufgeführt.)

m/e	Int.	Zuordnung	m/e	Int.	Zuordnung
411	1	$\text{Me}_5\text{Sn}_2\text{SO}_4^+$	212	19	$\text{Me}_3\text{SnSMe}^+$
395	1	$\text{Me}_5\text{Sn}_2\text{SO}_3^+$	199	72	MeSnSO_2^+
379	3	$\text{Me}_5\text{Sn}_2\text{SO}_2^+$	197	122	Me_3SnS^+
364	16	$\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{SO}_2^+$	184	9	SnSO_2^+
362	38	$\text{Me}_6\text{Sn}_2\text{S}^+$	182	31	Me_2SnS^+
349	150	$\text{Me}_3\text{Sn}_2\text{SO}_2^+$	165	>157	Me_3Sn^+
347	143	$\text{Me}_5\text{Sn}_2\text{S}^+$	150	152	Me_2Sn^+
331	6	$\text{Me}_5\text{Sn}_2\text{O}^+$	135	154	MeSn^+
321	9	?	120	79	$^{120}\text{Sn}^+$
317	17	$\text{Me}_3\text{Sn}_2\text{S}^+$	107	12	$[\text{214}]^{2+}$
315	20	Me_5Sn_2^+	94	14	Me_2SO_2^+
301	14	$\text{Me}_3\text{Sn}_2\text{O}^+$	66	103	SO_2H_2^+
289	15	?	65	27	SO_2H^+
287	26	MeSn_2S^+	64	>157	SO_2^+
283	72	?	57	54	C_4H_9^+
272	23	Sn_2S^+	50	61	SOH_2^+
255	3	MeSn_2^+	49	15	SOH^+
244	81	$\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{SMe}^+$	48	60	SO^+
229	155	$\text{Me}_3\text{SnSO}_2^+$	32	27	S^+
214	24	$\text{Me}_2\text{SnSO}_2^+$	15	28	CH_3^+

auf eine gewinkelte Anordnung der Me_2Sn -Einheit (C_{2v} -Lokalsymmetrie) und auf eine planare Geometrie (D_{3h}) der Me_3Sn -Gruppe hin [23–26]. Erwartungsgemäss zeigt das Ramanspektrum zwischen 200 und 180 cm^{-1} keine Absorption, die der Sn–Sn-Valenzschwingung zugeordnet werden könnte [31].

Massenspektrum

Das Massenspektrum (Tab. 3) zeigt, dass keine einheitliche Fragmentierung erfolgt, da alle Methylstufen von Me_1 bis Me_6 in Kombination mit SO_2 -Fragmenten auftreten. Die Liste der höchsten Peaks deutet darauf hin, dass wahrscheinlich eine SO_2 -Einheit leicht abgegeben wird. Es ist aber nicht ganz auszuschliessen, dass diese Bruchstücke auf Bis(trimethylzinn)-sulfat zurückzuführen sind, das durch Rekombination entstanden sein kann. Der höchste identifizierbare Peak m/e 411 entspricht dem Molekülfragment $\text{Me}_5\text{Sn}_2\text{SO}_4^+$ (bzw. $\text{Me}_5\text{Sn}_2\text{S}_2\text{O}_2^+$), der Molekülpeak selbst (m/e 458) ist nicht zu sehen. Daneben erscheinen noch einige Signale mit höherer Masse, die nicht zugeordnet werden konnten. Die intensivsten Peaks ("Basepeaks") sind Me_3Sn^+ (m/e 165) und SO_2^+ (m/e 64). Das Auftreten der relativ starken Peaks bei m/e 244 und 214 zeigt, dass bei thermischer bzw. elektronischer Anregung leicht eine heterolytische Spaltung des Einschleppungsprodukts erfolgt:



Die nachfolgenden Signale sind auf die Fragmentierung dieser beiden Teilchen zurückzuführen, wie sie vom Trimethylzinn-methylsulfinat wohl bekannt ist [23].

Reaktionsverlauf

Zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs wurden Umsetzungen unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen. Die Reaktion in methanolischer Lösung verläuft genau so wie ohne Solvens. Ebenso bleibt eine Temperaturerhöhung auf 20°C ohne Einfluss.

TABELLE 4

$^1\text{H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE MESSUNGEN (90 MHz) MIT Me}_6\text{Sn}_2/\text{SO}_2\text{-REAKTIONSLÖSUNGEN IN METHANOL-}d_4$ (Mess-temp. 40°C . TMS-Standard; Kopplungskonstanten: $J_1 = J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})/J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$ der Me_3Sn -, $J_2 = J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})/J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$ der Me_2Sn -Gruppe.)

Zusammensetzung	Zeit (min)	δ (ppm)	J_1	J_2
(1) 10% Me_6Sn_2 10% SO_2 80% CD_3OD	15	0.20 ^a	~68 ^b	~88 ^b
		0.64		
		1.03		
		2.62		
(2) Dieselbe	30	0.64	68.8/66.8	88.0/84.8
		1.03		
		2.62		
		0.20 ^a		
(3) 10% Me_6Sn_2 45% SO_2 45% CD_3OD	15	0.64	68/66	88/85
		1.03		
		2.61		
		0.53		
(4) 10% Me_6Sn_2 90% SO_2	30	0.94	69.5/66.5 ^b	84.5/81.0 ^b
		2.32		
		0.20		

^a Ausgangsprodukt. ^b Schlechte Auflösung.

Führt man die Umsetzung direkt im (zugeschmolzenen) NMR-Röhrchen bei 0° C durch, findet man nach 15 Min. nur noch geringe Mengen Ausgangsprodukt im Spektrum (δ 0.2 ppm), die nach längerer Reaktionszeit ganz verschwinden. Die übrigen Signale bleiben unverändert, auch bei Erhöhung der SO₂-Konzentration.

Die Signale des Reaktionsprodukts sind etwas nach tieferem Feld gegenüber der Lösung der isolierten Verbindung verschoben. Vermisst man aber eine Probe Me₆Sn₂ mit reinem SO₂, findet man wieder eine Hochfeldverschiebung. Die Ursache ist noch nicht geklärt, vielleicht handelt es sich nur um einen Konzentrationseffekt. Da die Kopplungskonstanten in allen Fällen annähernd gleichbleiben, ist es unwahrscheinlich, dass in methanolischer Lösung zunächst nur eine Einschiebung in die Sn—C-Bindung erfolgt. Die Daten sprechen eindeutig dafür, dass von Anfang an eine trigonal-planar konfigurierte Me₃Sn-Gruppe und eine gewinkelte Me₂Sn-Einheit vorliegen [32,33]. Pseudotetraedrische Trimethylzinn-Gruppen weisen geringere Kopplungskonstanten auf; z.B. findet man für das Ausgangsprodukt Me₆Sn₂ $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ 50 und $J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$ 47 Hz (Lsg. in CD₃OD, eigene Messung). Die Fernkopplung $J(\text{Sn}-\text{Sn}-\text{CH}_3)$ beträgt etwa 16 Hz. Da im Einschiebungsprodukt keine Fernkopplung mehr zu beobachten ist (vgl. dagegen [22]), muss die Spaltung der Sn—C- und Sn—Sn-Bindung synchron erfolgen.

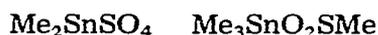
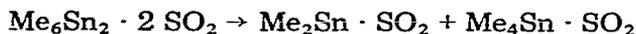
Qualitative ESR-Messungen ergaben, dass im Reaktionsverlauf Radikale auftreten; Ausgangs- und Endprodukt sind aber diamagnetisch.

Das solvensfreie Einschiebungsprodukt ist stabil und wird auch beim nachträglichen Behandeln mit Lösungsmitteln nicht wesentlich verändert. Ist aber das überschüssige Schwefeldioxid nicht vollständig entfernt, können Folgereaktionen eintreten, die noch nicht geklärt sind.

Thermisches Verhalten

Me₆Sn₂ · 2 SO₂ schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 125—130°C unter Zersetzung. Trockenes Erhitzen der Substanz auf 100°C im Hochvakuum ergab nach 36 h einen Massenverlust von 35 Mol-% SO₂ (auf 2 SO₂ bezogen); daneben sublimieren geringe Mengen Me₃SnO₂SMe. Da das NMR-Spektrum des Rückstands mit dem Ausgangsprodukt identisch ist, kann nur das in die Sn—Sn-Bindung eingeschobene Schwefeldioxid partiell eliminiert worden sein.

Eine thermoanalytische Messung ergab zwischen 140 und 170°C einen signifikanten Massenverlust von 24.8%, wobei zwei Maximalwerte bei 154 und 161°C zu beobachten sind. Die DTA-Kurve zeigt zu Beginn der Eliminierung einen schwach endothermen, am Ende einen exothermen Verlauf (Maximum bei etwa 165°C). Als Rückstand bleibt eine farblose, in organischen Solvenzien unlösliche Substanz, die im IR-Spektrum zwei intensive $\nu(\text{S}-\text{O})$ -Absorptionen bei 1100 und 980 cm⁻¹ aufweist. Das Fehlen der $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$ um 550 cm⁻¹ zeigt, dass eine Dimethylzinn-Verbindung entstanden sein muss, jedoch kein Me₂SnSO₄. Es findet also weder eine reine SO₂-Eliminierung noch eine quantitative Disproportionierung nach Gl. 1 statt. Wahrscheinlich verlaufen mehrere Prozesse parallel, evtl. werden



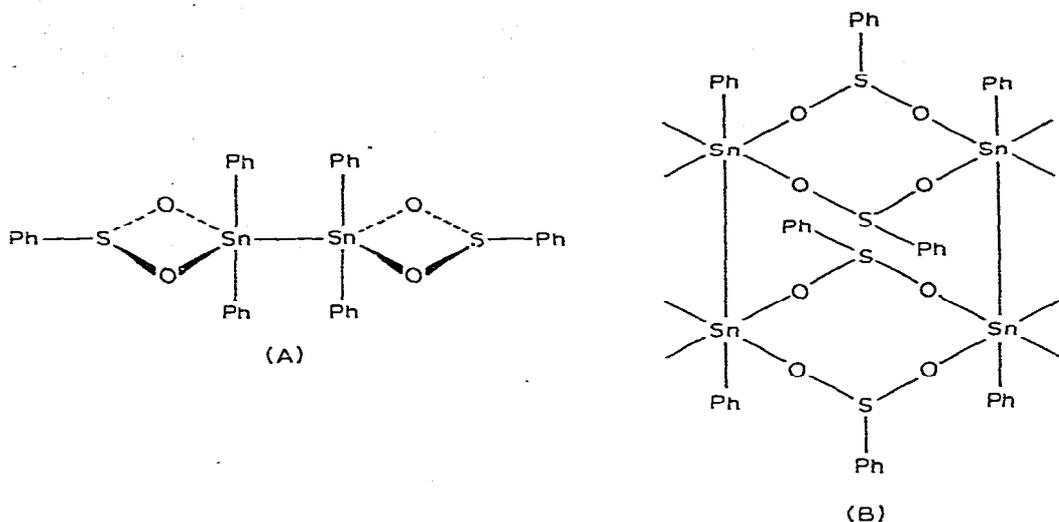


Fig. 4. Strukturmodelle für $\text{Ph}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ (A) und $\text{Ph}_6\text{Sn}_2 \cdot 4 \text{SO}_2$ (B).

auch Methylgruppen in Form von $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_2$ [23] abgespalten. Das IR-Spektrum des Rückstands ist identisch mit einem Produkt, dass man u.a. bei der Thermolyse von $\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{SMe}$ erhält. Möglicherweise handelt es sich um ein Oxosulfat der Zusammensetzung $[(\text{Me}_2\text{Sn})_2\text{O}(\text{SO}_4)]_n$ [34].

Wenn auch die Thermolyse von $\text{Me}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ nicht einheitlich verläuft, weisen die Ergebnisse doch klar darauf hin, dass die Einwirkung von Schwefeldioxid auf Hexamethyldizinn zu einer unsymmetrischen Spaltung führt. SO_2 zeigt demnach das gleiche Verhalten wie es bereits von anderen Lewis-Säuren (z.B. Bor- und Organozinn-halogenide) bekannt ist [35–38]. Halogene [39], Organoquecksilber-halogenide [40] und zweikernige Metallcarbonyle [41] bewirken dagegen eine symmetrische Spaltung.

2. Umsetzung von Hexaphenyldizinn mit Schwefeldioxid

Nach den Untersuchungen von Carey und Clark [21] entstehen bei der Umsetzung von Hexaphenyldizinn mit flüssigem Schwefeldioxid bei Raumtemperatur zwei Produkte der empirischen Zusammensetzung $\text{Ph}_3\text{Sn} \cdot \text{SO}_2$ (A) und $\text{Ph}_3\text{Sn} \cdot 2 \text{SO}_2$ (B) (Fig. 4). Bei Temperaturerhöhung erhält man nur noch (B). Für die in organischen Solvenzien lösliche Verbindung (A) ergibt die Molmassenbestimmung in Benzol das Dimere, $\text{Ph}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$. Die Autoren legen sich auf keine bestimmte Struktur fest, da sie beim damaligen Kenntnisstand das IR-Spektrum nicht zu interpretieren vermochten. Gerade die Schwingungsspektren (Tab. 5) zeigen aber eindeutig, dass nur eine Einschiebung in Sn—C-Bindungen stattgefunden haben kann, da Metallsulfonyl-Gruppierungen (SnSO_2Sn) zu kurzwelligeren Absorptionen führen [18,19,29]. Die Lage der SO_2 -Valenz- und Deformationsschwingungen spricht vielmehr für eine Sulfinato- O, O' -Verknüpfung [42]. Auch sonst sind die Spektren durchaus mit denen einfacher Phenylzinn-mono- und -disulfinate vergleichbar [24]. An der Aufspaltung der substituentenabhängigen $\nu(\text{C}-\text{C})$ - und $\gamma(\text{CH})$ -Aromatschwingungen (n und f nach der

TABELLE 5

CHARAKTERISTISCHE IR-FREQUENZEN (in cm^{-1}) VON $\text{Ph}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ (A) UND $\text{Ph}_6\text{Sn}_2 \cdot 4 \text{SO}_2$ (B) (fest/KBr, Nujol-Suspension (*))

(A)		(B)		Zuordnung	
1480 m		1483 m		$\nu(\text{C}-\text{C})$	(m)
1441 s		1446 s-m		$\nu(\text{C}-\text{C})/\text{S}$	(n')
1431 m-st		1433 m-st		$\nu(\text{C}-\text{C})/\text{Sn}$	(n)
966 st		960 sch		} $\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	
		945 sch			
933 sst		937 sst(br)			
757 st		756 st	756 st *	$\gamma(\text{CH})/\text{S}$	(f')
734 st		734 st	734 st *	$\gamma(\text{CH})/\text{Sn}$	(f)
698 st		700 st	700 st *	} X-Sens./S +	(r')
691 sch		691 (Sch)	690 (Sch *)		$\phi(\text{C}-\text{C})$
		597 m	599 m *	} $\delta(\text{SO}_2)$	
571 m-st	569 st *	570 m	571 m *		
483 st	482 st *	482 m-st	484 m *	} X-Sens./S, Sn	(y', y)
	443 st *	451 m			

Notation von Whiffen [43]) ist die Nichtäquivalenz der Phenylgruppen deutlich zu erkennen. Allerdings lässt sich keine quantitative Beziehung herleiten [15]; die angegebene Zusammensetzung ist aber durch die Elementaranalyse genügend abgesichert. Zwar lässt sich allein aufgrund des IR-Spektrums nicht von vornherein zwischen der symmetrischen und unsymmetrischen Anordnung (A) $\text{Ph}_2(\text{PhSO}_2)\text{Sn}-\text{Sn}(\text{PhSO}_2)\text{Ph}_2$ und $\text{Ph}(\text{PhSO}_2)_2\text{Sn}-\text{SnPh}_3$ bzw. (B) $\text{Ph}(\text{PhSO}_2)_2-\text{Sn}-\text{Sn}(\text{PhSO}_2)_2\text{Ph}$ und $(\text{PhSO}_2)_3\text{Sn}-\text{Sn}(\text{PhSO}_2)\text{Ph}_2$ unterscheiden, die Befunde legen aber in beiden Fällen die symmetrische Struktur nahe. Die Aufspaltung der ν_{as} - und $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ bei A spricht eher für ein Bis(monosulfinat) als für ein Disulfinat [42]. Auch aus reaktionskinetischen Gründen ist die symmetrische Anordnung zu bevorzugen, da die SO_2 -Einschiebung in eine $\text{Sn}-\text{C}$ -Bindung die Reaktivität der benachbarten Organoreste am selben Zinnatom stark herabsetzt [15,23].

Als weitere Hinweise auf den Erhalt der $\text{Sn}-\text{Sn}$ -Bindung sind das Auftreten einer intensiven Absorption bei 189 cm^{-1} im Ramanspektrum von (B) ($\nu(\text{Sn}-\text{Sn})$ [31]) und das Fehlen eines Signals bei der ESR-spektroskopischen Untersuchung des Reaktionsverlaufs (keine Ph_3Sn -Radikale) anzuführen.

Experimentelle Angaben

Allgemeines

Die Ausgangsprodukte Hexamethyl- und Hexaphenyldizinn wurden nach Literaturmethoden dargestellt, und zwar durch Wurtz-Reaktion von Trimethylzinnbromid mit Natrium in flüssigem Ammoniak [44] bzw. aus Triphenylzinnlithium und Triphenylzinnchlorid in Tetrahydrofuran [45]. Hexamethyldizinn wurde über eine Drehbandkolonne (NORMAG) rektifiziert und gaschromatographisch auf seine Reinheit überprüft. Die Verwendung von Trimethylzinnchlorid an Stelle des Bromids hat sich wegen seiner geringeren Löslichkeit in NH_3 nicht bewährt (Festbacken des Reaktionsgemischs).

Die Umsetzungen bei Temperaturen unterhalb des Siedepunkts von SO_2

(-10°C) wurden in speziellen Kühlmantelgefäßen unter Durchflusskühlung mit Methanol (Kryostat UK 80 der Firma Wobser, Lauda) durchgeführt. Bei höheren Temperaturen fanden Einschlussrohre aus dickwandigem Glas Verwendung. Schwefeldioxid wurde mit konz. Schwefelsäure, Phosphorpentoxid und Molekularsieb getrocknet und über einen "Rechen" in die Bombenrohre einkondensiert.

Die Füllung der NMR-Röhrchen (ca. 5 mm Durchmesser) für die Lösungsmittelversuche erfolgt im Prinzip nach der gleichen Methode. Es ist vorteilhaft, das Röhrchen über einen Vakuumschlauch aus Silikonkautschuk mit dem Ausgang des Kondensationsrechens zu verbinden und das Hexamethyldizinn erst nach dem Einkondensieren des Schwefeldioxids und des Lösungsmittels mit einer GC-Spritze durch das Schlauchstück in das evakuierte Röhrchen einzubringen. Die Einstichstelle kann mit Vakuumfett verschlossen werden. Anschliessend wird das Röhrchen mit einem Mikroschweissbrenner abgeschmolzen.

Verwendete Spektrometer und Messgeräte

IR: IR 12 Beckman-Spektralphotometer. NMR: A 60 A H-NMR-Spektrometer von Varian (60 MHz) und HFX-90 Multikern-NMR-Spektrometer von Bruker (90 MHz). MS: MAT 711 A Massenspektrometer Fa. Varian, Bremen. DTA: Thermowaage der Firma Netzsch, Modell 429.

Umsetzungen von Hexamethyldizinn

a. Reaktionen bei tiefer Temperatur. Proben von 1–3 g (3–9 mmol) Me_6Sn_2 werden entweder ohne Lösungsmittel oder als 10%-ige methanolische Lösung in dem zuvor beschriebenen Kühlmantelgefäß vorgelegt und nach dem Aufkondensieren von 20–30 ml flüssigem SO_2 3–4 h bei -30°C umgesetzt. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Schwefeldioxids und ggf. des Lösungsmittels werden die Rohprodukte mindestens 24 h ans Hochvakuum angeschlossen, da sie nur auf diese Weise in eine trockene, kristalline Form gebracht werden können (Ausb. quantitativ). Zu kurzes Evakuieren führt zur Bildung sehr reaktiver, zäher Öle, die leicht Sekundärreaktionen unterliegen.

$\text{Me}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ ($M = 455.71$) ohne Solvens: Gef.: C, 15.60; H, 3.84; S, 13.82%, in Methanol: Gef.: C, 16.47; H, 4.24; S, 13.31%. $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}_2$ ber.: C, 15.81; H, 3.98; S, 14.07%.

b. Reaktion ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur. Die Umsetzung wird im Einschlussrohr wie oben beschrieben vorgenommen.

$\text{Me}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ Gef.: C, 15.58; H, 3.70; S, 14.31%. $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}_2$ ber.: C, 15.81; H, 3.98; S, 14.07%.

c. Erhitzen im Vakuum. 582.6 mg (1.28 mmol) $\text{Me}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ wurden im Hochvakuum 36 h auf 100°C erhitzt und das entwichene SO_2 in einer Kühlfalle aufgefangen. Durch Oxidation mit 30%-iger H_2O_2 -Lösung und Fällung mit BaCl_2 wurden 209.8 mg BaSO_4 entsprechend 4.94% Schwefel gefunden. Im Rückstand wurden 9.90% S nachgewiesen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt unverändert 3 Singulets bei δ 0.59, 0.85 und 2.35 ppm im Intensitätsverhältnis 3/2/1 (Lsg. in Methanol- d_4).

d. Thermoanalyse. Eine Probe $\text{Me}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ wurde unter N_2 -Atmosphäre mit einer Geschwindigkeit von $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt und die Massenänderung linear und differentiell aufgezeichnet (Abszissenmassstab: 1 cm 8.47 mg). Einwaage: 70.0 mg (0.1536 mmol). Massenverlust im Bereich $140\text{--}170^{\circ}\text{C}$: 17.36

mg, 24.8%. Unterhalb und oberhalb dieses Bereichs wird eine geringe, stetige Massenabnahme registriert.

IR-Spektrum des Rückstands: 3000s, 2920s, 1410s, 1250st, 1200m, 1100sst, 980sst, 780sst, 620sst, 590m, 525s, 490m, 460s, 420s cm^{-1} (fest/KBr).

Umsetzungen von Hexaphenyldizinn

Die Umsetzungen wurden nach Ref. 21 durchgeführt. Da sich die angegebenen experimentellen Daten bestätigt haben, wird auf eine erneute Beschreibung verzichtet.

Dank

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert, der wir sehr zu Dank verpflichtet sind. Für Ihre Mitwirkung an den experimentellen Arbeiten danken wir herzlich Herrn Dipl.-Chem. S. Budhi und Herrn cand. chem. H. Wadepohl.

Literatur

- 1 R.D. Gorsich, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 2486.
- 2 W. Jetz, P.B. Simons, J.A.J. Thompson und W.A.G. Graham, Inorg. Chem., 5 (1966) 2217.
- 3 J.A.J. Thompson und W.A.G. Graham, Inorg. Chem., 6 (1967) 1365.
- 4 H.C. Clark und J.H. Tsai, Chem. Commun., (1965) 111; Inorg. Chem., 5 (1966) 1407.
- 5 H.C. Clark und T.L. Hauw, J. Organometal. Chem., 42 (1972) 429.
- 6 M.R. Booth, D.J. Cardin, N.A.D. Carey, H.C. Clark und B.R. Sreenathan, J. Organometal. Chem., 21 (1970) 171.
- 7 R.E.J. Bichler, H.C. Clark, B.K. Hunter und A.T. Rake, J. Organometal. Chem., 69 (1974) 367.
- 8 H.C. Clark und A.T. Rake, J. Organometal. Chem., 74 (1974) 29.
- 9 E.W. Abel und G.V. Hutson, J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968) 2339.
- 10 J.R. Chipperfield, A.C. Hayter und D.E. Webster, J. Chem. Soc. Dalton (1977) 921.
- 11 J.R. Chipperfield, J. Ford und D.E. Webster, J. Chem. Soc. Dalton, (1977) 2042.
- 12 S. Onaka und H. Sano, Bull. Chem. Soc. Japan, 48 (1975) 258.
- 13 M. Absi-Halabi und T.L. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 2982.
- 14 U. Kunze und J.D. Koola, J. Organometal. Chem., 80 (1974) 281.
- 15 U. Kunze, Rev. Si, Ge, Sn and Pb Compounds, 2 (1977) 251.
- 16 A. Wojcicki, Advan. Organometal. Chem., 12 (1974) 32.
- 17 R.C. Edmondson und M.J. Newlands, Chem. Commun., (1968) 1219.
- 18 R.C. Edmondson, D.S. Field und M.J. Newlands, Can. J. Chem., 49 (1971) 618.
- 19 R.E.J. Bichler und H.C. Clark, J. Organometal. Chem., 23 (1970) 427.
- 20 U. Kunze und S. Budhi, in Vorbereitung.
- 21 N.A.D. Carey und H.C. Clark, Can. J. Chem., 46 (1968) 643.
- 22 D. Hänsgen und W. Roelle, J. Organometal. Chem., 63 (1973) 269.
- 23 E. Lindner, U. Kunze, G. Ritter und A. Haag, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 119.
- 24 E. Lindner, U. Kunze, G. Vitzthum, G. Ritter und A. Haag, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 131.
- 25 H.C. Clark und R.G. Goel, Inorg. Chem., 4 (1965) 1428; J. Organometal. Chem., 7 (1967) 263.
- 26 B.F.E. Ford, J.R. Sams, R.G. Goel und D.R. Ridley, J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (1971) 23.
- 27 R.D. Taylor und J.L. Wardell, J. Organometal. Chem., 112 (1976) 135; J. Chem. Soc. Dalton, (1976) 1345.
- 28 U. Kunze und R. Hengel, Chem. Ber., 109 (1976) 2793.
- 29 D.S. Field und M.J. Newlands, J. Organometal. Chem., 27 (1971) 221.
- 30 R. Hengel, U. Kunze und J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem., 423 (1976) 35.
- 31 T. Tanaka, Organometal. Chem. Rev. A, 5 (1970) 1.
- 32 J.R. Holmes und H.D. Kaesz, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 3909.
- 33 M.L. Maddox, N. Flitcroft und H.D. Kaesz, J. Organometal. Chem., 4 (1965) 50.
- 34 C.H. Stapfer und R.D. Dworkin, Inorg. Chem., 9 (1970) 421.
- 35 A.B. Burg und J.R. Spielman, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 2667.

- 36 E.J. Hulten und H.A. Budding, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) 121.
- 37 D.C. McWilliam und P.R. Wells, *J. Organomet. Chem.*, 85 (1975) 165.
- 38 D.P. Arnold und P.R. Wells, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) 345.
- 39 G. Tagliavini, S. Faieschini, G. Pilloni und G. Plazzogna, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 136.
- 40 D.C. McWilliam und P.R. Wells, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) 335; 85 (1975) 347.
- 41 E.W. Abel und S. Moorhouse, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 687.
- 42 G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 315; *Angew. Chem., Int. Edit.*, 10 (1971) 315.
- 43 D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.
- 44 H.C. Clark und C.J. Willis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1888.
- 45 R.K. Ingham, S.D. Rosenberg und H. Gilman, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 459.