

Dieter Hänssgen und Rolf Appel

## Über Stannyl-iminosulfurane

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 23. Mai 1972)

■  
Zinnchloride der Zusammensetzung  $(\text{CH}_3)_n\text{SnCl}_{(4-n)}$  ( $n = 0, 1, 2$  oder  $3$ ) reagieren mit *S,S*-Dimethyl-sulfodiimid (**1**) unter Bildung der 1 : 1-Komplexe  $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{NH})_2 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_n\text{Cl}_{(4-n)}$  (**2a–d**). Die Umamidierung von Zinndialkylamiden  $(\text{CH}_3)_n\text{Sn}(\text{NR}_2)_{(4-n)}$  ( $n = 0, 2$  oder  $3$ ) mit **1** liefert *N,N'*-Bis(trimethylstannyl)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid (**4a**) sowie die polymeren Stannane **5** und **6**. Gegenüber  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  und  $\text{SO}_2$  wirkt **4a** nur monofunktionell. In einer Einschleibungsreaktion entstehen hierbei die Carbamat-, Dithiocarbamat- und Amidoschwefligsäure-Derivate **10**, **11** und **12**. Die Eigenschaften dieser neuen Verbindungen werden mitgeteilt und ihre Strukturen mit Hilfe chemischer und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischer Befunde diskutiert.

### On Stannyliminosulfuranes

Tin chlorides of the type  $(\text{CH}_3)_n\text{SnCl}_{(4-n)}$  ( $n = 0, 1, 2$ , or  $3$ ) react with *S,S*-dimethylsulfodiimide (**1**) to form the 1 : 1 complexes  $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{NH})_2 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_n\text{Cl}_{(4-n)}$  (**2a–d**). Transamidation of tin dialkylamides  $(\text{CH}_3)_n\text{Sn}(\text{NR}_2)_{(4-n)}$  ( $n = 0, 2$ , or  $3$ ) with **1** yielded *N,N'*-bis(trimethylstannyl)-*S,S*-dimethylsulfodiimide (**4a**) and the polymeric stannanes **5** and **6**. **4a** is only monofunctional towards  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  and  $\text{SO}_2$ . In an insertion reaction the carbamate, dithiocarbamate, and amidosulfurous acid derivatives **10**, **11**, and **12** are formed. The properties of these new compounds are described, their structures are discussed with the help of chemical and  $^1\text{H}$  n.m.r. spectroscopic analysis.

■  
In der Chemie der kovalenten Zinn-Stickstoff-Verbindungen sind bislang nur wenige Vertreter bekannt, die sich von den Nichtmetallimiden der 5. und 6. Hauptgruppe ableiten<sup>1–4)</sup>. Auch über die Reaktionen dieser Verbindungen haben wir nur geringe Kenntnisse. Während z.B. das Verhalten einfacher Alkylamino-stannane gegenüber ungesättigten Systemen durch Lappert, Jones und Mitarbb. eingehend studiert wurde<sup>5, 6, 7)</sup>, sind derartige Untersuchungen noch nicht auf Organozinn-Derivate der Iminophosphorane und -sulfurane ausgedehnt worden.

1) J. Lorberth, H. Krapf und H. Noeth, Chem. Ber. **100**, 3511 (1967).

2) H. Schumann und A. Roth, J. organomet. Chem. **11**, 125 (1968).

3) O. J. Scherer, Angew. Chem. **81**, 879 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 861 (1969).

4) H. Schmidbaur und G. Kammel, Chem. Ber. **102**, 4128 (1969).

5) T. A. George, K. Jones und M. F. Lappert, J. chem. Soc. [London] A **1965**, 2157.

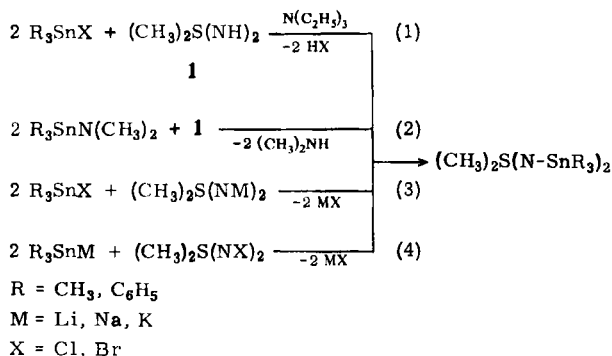
6) G. Chandra, T. A. George und M. F. Lappert, Chem. Commun. **1967**, 116.

7) T. A. George und M. F. Lappert, J. organomet. Chem. **1968**, 14, 327.

Als „Modell-Imid“ zur Synthese solcher Verbindungen sollte nun das *S,S*-Dimethylsulfodiimid<sup>8)</sup> (**1**) dienen. Dieses Imid bot den Vorteil der leichten Handhabung und schien als bifunktionelle Verbindung zur Herstellung neuartiger Cyclostannazane besonders geeignet zu sein. Darüber hinaus interessierte uns das Verhalten der beiden Zinn-Stickstoff-Funktionen gegenüber Hetero-Kumulenen wie CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>.

### Darstellung

Die Knüpfung der Sn—N-Bindung kann nach zahlreichen Verfahren erfolgen<sup>9)</sup>, deren Anwendbarkeit sowohl von der Art der Zinn- als auch von der Wahl der Stickstoff-Komponente abhängt. Zur Synthese *N*-substituierter Alkyl- und Arylzinn-Derivate von **1** boten sich die vier nachstehenden Reaktionen an.



Das bereits bei der Kondensation von **1** mit Chlorsilanen in Gegenwart von Triäthylamin als Hilfsbase erfolgreich angewandte Verfahren (1)<sup>10)</sup> führte lediglich bei der Verwendung monofunktioneller Arylzinnhalogenide zu befriedigenden Ergebnissen. Polyfunktionelle Arylzinnhalogenide ergaben ausschließlich uneinheitliche, polymere Produkte. Die Reaktion von **1** mit den Alkylzinnhalogeniden (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCl und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> liefert die stabilen, gut kristallisierenden 1:1-Addukte **2a** und **b**, aus denen mit N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> keine HCl-Abspaltung erfolgt. Analoge Verbindungen entstehen auch mit Methylzinntrichlorid und Zinntetrachlorid.

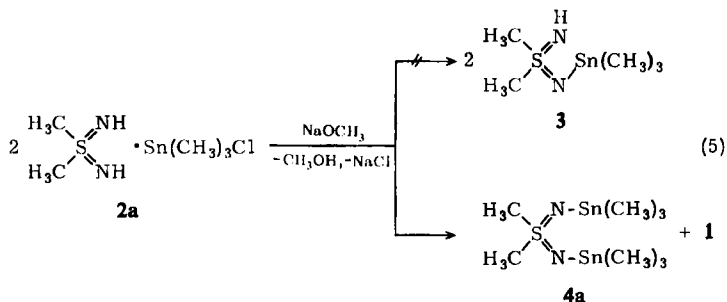
		Schmp. bzw. Zers.-P.
<b>2a</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S(NH) <sub>2</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnCl	121—122°
<b>b</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S(NH) <sub>2</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	165—168°
<b>c</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S(NH) <sub>2</sub> · (CH <sub>3</sub> )SnCl <sub>3</sub>	108—111°
<b>d</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S(NH) <sub>2</sub> · SnCl <sub>4</sub>	170—180°

Die Dehydrohalogenierung der Komplexe **2a—d** gelingt mit stärkeren Basen wie Alkalialkoholaten oder -amiden, führt jedoch nur bei **2a** zu definierten Verbindungen. Überraschend entsteht hierbei nicht das Monosubstitutionsprodukt **3**, sondern neben **1** ausschließlich *N,N'*-Bis(trimethylstannyl)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid (**4a**).

<sup>8)</sup> R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **99**, 3108 (1966).

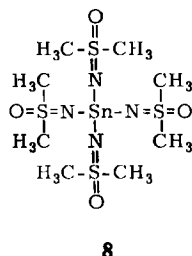
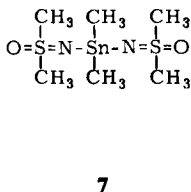
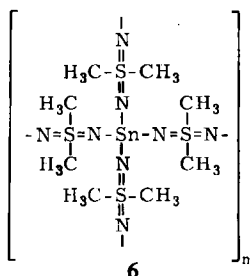
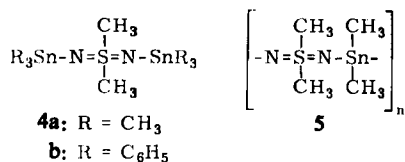
<sup>9)</sup> K. Jones und M. F. Lappert, Organometallic Chem. Rev. **1**, 67—92 (1966).

<sup>10)</sup> R. Appel, H. O. Hoppen und L. Siekmann, Chem. Ber. **101**, 2861 (1968).



Versuche, die Zinn-Stickstoff-Bindung mit dem leicht zugänglichen *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid<sup>11)</sup> und Alkylzinn-Alkalimetall-Verbindungen zu synthetisieren<sup>12)</sup> (Gl. 4) schlugen ebenso fehl wie das von *Schmidbaur*<sup>4)</sup> erfolgreich bei der Darstellung von *N*-Stannyl-*S,S*-dimethyl-sulfoximiden angewandte Verfahren nach Gl. (3). Das nur schwer zu handhabende Dikaliumsalz von **1** besitzt reaktionsfähige Methylgruppen<sup>13)</sup>, so daß neben Sn—N- auch Sn—C-Bindungen geknüpft werden können.

Als universelle Methode zur Darstellung verschiedener Zinnderivate von **1** erwies sich die Umamidierung von Alkylzinnamiden  $\text{R}_n\text{Sn}(\text{NR}_2)_{4-n}$ , die in ausgezeichneter Ausbeute **4a** sowie die polymeren Verbindungen **5** und **6** liefert (Gl. 2). Auf diese Weise erhält man auch noch die entsprechenden Derivate **7** und **8** des *S,S*-Dimethyl-sulfoximids, die nach Gl. (3) nicht mehr zu gewinnen sind<sup>4)</sup>.



<sup>11)</sup> R. Appel und D. Hänssgen, Chem. Ber. **103**, 3733 (1970).

<sup>12)</sup> J. Lorberth, J. organomet. Chem. **19**, 435 (1969).

<sup>13)</sup> R. Appel und B. Ross, Chem. Ber. **102**, 1020 (1969).

## Eigenschaften und Struktur

Die Komplexverbindungen **2a–d** sind farblose, kristalline Substanzen mit nur geringer Löslichkeit in polaren und unpolaren Lösungsmitteln. Der Ersatz der *Sn*-Methylgruppen durch Chlor vermindert einerseits die Flüchtigkeit und erhöht andererseits die Hydrolyseempfindlichkeit. Während z.B. die leicht sublimierbaren Verbindungen **2a** und **b** auch nach mehrstündigem Kochen in Alkoholen unverändert zurückgewonnen werden, erleiden **2c** und **d** Solvolyse. Wie  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, wird das Absinken der Flüchtigkeit in der Reihenfolge **2a** > **2b** > **2c** > **2d** durch den Anstieg heteropolarer Bindungsanteile bewirkt, der auf die zunehmende Azidifizierung der NH-Protonen zurückzuführen ist (Tab. 1).

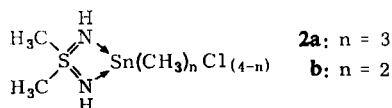
Tab. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **1** und **2a–d** in Hz<sup>a)</sup>

Verb.	$\delta\text{CH}_3\text{Sn}$	$J\ ^1\text{HC}^{117/119}\text{Sn}$	$\delta\text{SCH}_3$	$\delta\text{NH}$
<b>1</b>	—	—	—176	—150
<b>2a</b>	—32	68/71	—181	—186
<b>b</b>	—61	98/102	—203	—344
<b>c</b>	—65	108/113	—214 <sup>b)</sup>	—404
<b>d</b>	—	—	—212 <sup>b)</sup>	—415

a) Aufgenommen in DMSO- $d_6$  bei 60 MHz gegen TMS als internen Standard.

b) Verbreiterung der Signale durch Solvolysereaktionen mit DMSO- $d_6$ .

Kryoskopische Molgewichtsbestimmungen bei den Verbb. **2a** und **b** sowie das Massenspektrum von **2a** weisen auf einen monomeren Bau der Moleküle hin, die unter Zugrundelegung der Koordinationszahl 6 am Zinn als Vierring-Komplexe aufgefaßt werden können.



Die Verbindungen **4–8** sind farblose kristalline Feststoffe, die leicht hydrolysieren. Ihre Löslichkeit nimmt mit steigendem Molgewicht ab. So ist die polymere Verbindung **6** in keinem gebräuchlichen Lösungsmittel unzersetzt löslich.

Unverständlich war zunächst, daß aus **1** und polyfunktionellen Arylzinnhalogeniden bzw. polyfunktionellen Alkylzinnamiden ausschließlich Polymere entstehen, während z.B. bei der Reaktion von **1** mit bifunktionellen Alkyl- und Arylsiliciumchloriden bzw. Silazanen bevorzugt Achtringbildung eintritt<sup>10)</sup>. Ebenso überraschte die Beobachtung, daß bei der Umsetzung von monofunktionellen Arylzinnchloriden bzw. Alkylzinnamiden auch in Gegenwart größerer Mengen **1** ausschließlich *N,N'*-disubstituierte Derivate isoliert wurden.

Eine Deutung dieser Befunde lieferten  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen. Nach diesen erfolgen zwischen **1** und seinen *N*-substituierten Aryl- und Alkylzinn-derivaten Redistributionsreaktionen. Hierdurch erklärt sich zwanglos das Auftreten von Polymeren, die infolge ihrer Schwerlöslichkeit ausfallen und dem Reaktionsgemisch entzogen werden. Ähnliche Verhältnisse finden wir bei der Reaktion von **1** mit Triarylzinnchloriden und Trialkylzinnamiden vor. Bei der Aufarbeitung durch fraktionierte Kristallisation fällt schwerlösliches **1** aus, wodurch das Gleichgewicht zugunsten der gut löslichen disubstituierten Verbindungen **4a** und **b** verschoben wird.



- <sup>14)</sup> *M. J. Janssen, J. G. A. Luijten und G. J. M. van der Kerk*, J. Organomet. Chem. **1**, 286 (1964).
- <sup>15)</sup> *G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten und M. J. Janssen*, Chimia [Aarau, Schweiz] **16**, 10 (1962).
- <sup>16)</sup> *J. G. A. Luijten, M. J. Janssen und G. J. M. van der Kerk*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **81**, 202 (1962).
- <sup>17)</sup> *W. F. Edgell und C. H. Ward*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1169 (1954).
- <sup>18)</sup> *K. A. Kocheshkov*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1661 (1933).
- <sup>19)</sup> *K. Jones und M. F. Lappert*, J. chem. Soc. [London] **A** **1965**, 1944.

Massenspektrum (A.E.I.-Massenspektrometer Ms 9): Molekülpeak  $m/e$  288, entsprechend  $C_5H_{17}^{35}ClN_2S^{116}Sn^+$ .

$(CH_3)_2S(NH)_2 \cdot Sn(CH_3)_2Cl_2$  (**2b**): 0.92 g (10 mMol) **1** in wenig Acetonitril werden unter Rühren zu 2.2 g (10 mMol) Dimethylzinndichlorid gegeben. Es fallen 3.0 g (97%) **2b** in Form von farblosen glänzenden Kristallen aus. Schmp. 165–168° (aus Acetonitril).

$C_4H_{14}Cl_2N_2SSn$  (311.6) Ber. C 15.40 H 4.40 Cl 22.79 N 8.99 Sn 38.09  
Gef. C 15.87 H 4.47 Cl 22.6 N 8.84 Sn 37.8

Mol.-Gew. 310 (kryoskop. in Nitrobenzol)

$(CH_3)_2S(NH)_2 \cdot Sn(CH_3)Cl_3$  (**2c**): Zu einer Lösung von 6.0 g (25 mMol) Methylzinntrichlorid in 100 ccm Dichlormethan tropft man bei 0° 1.84 g (20 mMol) **1** in 50 ccm Dichlormethan. Man filtriert und trocknet den Rückstand bei 60°/0.1 Torr. Ausb. 6.46 g (100%). Weißes Pulver, Schmp. 108–111° (Zers.).

$C_3H_{11}Cl_3N_2SSn$  (332.2) Ber. Cl 32.10 Sn 36.80 Gef. Cl 32.3 Sn 36.7

$(CH_3)_2S(NH)_2 \cdot SnCl_4$  (**2d**): 2.86 g (30 mMol) **1** in 50 ccm Dichlormethan werden bei –20° zu einer Lösung von 15.6 g (60 mMol) Zinntetrachlorid in 300 ccm Dichlormethan getropft. Innerhalb 2 Stdn. läßt man auf Raumtemp. kommen, filtriert und trocknet den Rückstand 12 Stdn. bei 40°/0.1 Torr. Ausb. 10.5 g (100%), weißes Pulver. Zers. zwischen 170 und 180°.

$C_2H_8Cl_4N_2SSn$  (352.5) Ber. Cl 40.28 Sn 33.67 Gef. Cl 40.2 Sn 33.5

*N,N'*-Bis(trimethylstannyl)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid (**4a**): Zu 0.92 g (10 mMol) **1** gibt man aus einer Injektionsspritze langsam 4.6 g (22 mMol) Dimethylamino-trimethylstannan, wobei sich **1** unter Aufschäumen löst. Man hält 2 Stdn. bei 60–70° und fraktioniert anschließend. Bei 90°/0.5 Torr gehen 3.85 g (93%) analysenreines **4a** über. Farblose Kristalle, Schmp. 25–28°. Gut löslich in polaren und unpolaren Lösungsmitteln.

$C_8H_{24}N_2SSn_2$  (417.4) Ber. C 23.00 H 5.75 N 6.71 Sn 56.88  
Gef. C 22.91 H 5.84 N 6.75 Sn 56.5

Mol.-Gew. 429 (kryoskop. in Benzol)

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta SCH_3$  –180 Hz;  $\delta Sn(CH_3)_3$  –19 Hz;  $J^1HC^{117/119}Sn$ : 54/58 Hz.

*N,N'*-Bis(triphenylstannyl)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid (**4b**): 0.92 g (10 mMol) **1** werden in 10 ccm Benzol suspendiert und 10.0 ccm Triäthylamin hinzugegeben. Dazu tropft man 7.7 g (20 mMol) Triphenylzinnschlorid in 150 ccm Benzol. Nach 12 Stdn. filtriert man vom ausgefallenen  $N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$  (1.36 g, 100%) und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Der Rückstand wird zweimal aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält so 4.7 g (60%) farblose, glänzende Kristalle, Schmp. 169°. **4b** löst sich gut in Benzol, Halogenkohlenwasserstoffen, wenig in Petroläther.

$C_{38}H_{36}N_2SSn_2$  (789.6) Ber. C 57.75 H 4.59 N 3.55 S 4.05 Sn 30.06  
Gef. C 57.84 H 4.64 N 3.73 S 3.93 Sn 29.5

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta SCH_3$  –172 Hz;  $Sn(C_6H_5)_3$  –436 bis –500 Hz (Multipllett).

IR (KBr):  $\nu_{max}$  = 1160/cm;  $\nu_{SN}$  = 1090/cm.

*Polyn*-*N*-dimethylstannyl-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid (**5**): Eine Lösung von 0.92 g (10 mMol) **1** in Dichlormethan und 2.93 g (10 mMol) Bis(diäthylamino)-dimethylstannan werden unter Rühren in aliquoten Mengen zu 50 ccm Dichlormethan gegeben. Die homogene Lösung wird 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend zur Trockne eingedampft. Es ver-

bleiben 2.35 g (100%) **5**. Weißes Pulver, mäßig löslich in partiell halogenierten Kohlenwasserstoffen. Schmp. 220° (Zers.) (aus Dichlormethan/Benzol).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta\text{SCH}_3$  – 181 Hz;  $\delta\text{SnCH}_3$  – 25 Hz;  $J^1\text{HC}^{117/119}\text{Sn}$  62/65 Hz.

$[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SSn}]_n$  (238.7)<sub>n</sub> Ber. C 20.11 H 5.03 N 11.73 S 13.41 Sn 49.73

Gef. C 20.05 H 5.31 N 11.37 S 12.69 Sn 50.1

*Polymeres Stannan 6*: 0.50 g (5.4 mMol) **1** werden in 10 ccm Dichlormethan gemeinsam mit 0.80 g (2.7 mMol) Tetrakis(dimethylamino)-stannan zu 10 ccm Dichlormethan getropft. Nach 1 Stde. dampft man zur Trockne ein und versetzt den Rückstand mit 10 ccm Dichlormethan. Nach kurzem Stehenlassen dekantiert man, trocknet den Rückstand 2 Stdn. bei 100°/0.1 Torr und erhält 0.82 g (100%) verunreinigtes **6** als weißes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. **6** zersetzt sich zwischen 220 und 250° unter Braunfärbung.

$[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2\text{Sn}]_n$  (298.7)<sub>n</sub> Ber. C 16.07 H 4.02 Sn 39.43 Gef. C 16.12 H 4.90 Sn 39.5

*Bis(oxodimethylsulfuranylidenamino)-dimethylstannan (7)*: 1.86 g (20 mMol) *S,S*-Dimethylsulfoximid und 2.93 g (10 mMol) Bis(dimethylamino)-dimethylstannan werden bei Raumtemp. in Benzol zur Reaktion gebracht. Man kocht 1 Stde. unter Rückfluß und sublimiert den Rückstand nach Abdampfen des Lösungsmittels bei 140°/0.5 Torr. Ausb. 3.2 g (100%) farblose Kristalle, Schmp. 117–122°; gut löslich in vielen polaren und unpolaren Lösungsmitteln.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Sn}$  (332.7) Ber. C 21.64 H 5.41 N 8.42 S 19.24 Sn 35.68

Gef. C 22.09 H 5.68 N 8.27 S 18.89 Sn 35.2

Mol.-Gew. 348 (kryoskop. in Benzol)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta\text{SCH}_3$  – 177 Hz;  $\delta\text{SnCH}_3$  – 32 Hz;  $J^1\text{HC}^{117/119}\text{Sn}$  64/67 Hz.

*Tetrakis(oxodimethylsulfuranylidenamino)-stannan (8)*: Zu einer Lösung von 1.86 g (20 mMol) *S,S*-Dimethylsulfoximid in wenig Dichlormethan gibt man aus einer Injektionspritze langsam 1.47 g (5 mMol) Tetrakis(dimethylamino)-stannan. Man erwärmt zunächst auf 60°, bis das Lösungsmittel abgedampft ist, und steigert dann die Temp. auf 120°. Nach dem Abkühlen werden erneut einige ccm Dichlormethan zugegeben, und die Temp. wird langsam auf 140° erhöht. Die letzten Spuren Lösungsmittel werden i. Ölpumpenvak. entfernt. Man erhält 2.43 g (100%) rohes **8**, das durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Benzol rein erhalten wird. Farblose Kristalle, Schmp. 220–222°; löslich in Halogenkohlenwasserstoffen, insbesondere in Dichlormethan.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4\text{Sn}$  (486.7) Ber. C 19.72 H 4.93 N 11.51 Sn 24.39

Gef. C 19.44 H 5.07 N 11.34 Sn 24.6

Mol.-Gew. 500 (kryoskop. in Nitrobenzol)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta\text{SCH}_3$  – 185 Hz.

*N-Trimethylstannyl-S,S,N',N'-tetramethyl-sulfodiimidium-jodid (9a)*: 4.17 g (10 mMol) **4a** werden bei 0° zu 20 ccm Methyljodid gegeben. Man rührt 2 Stdn. bei Raumtemp. und fällt **9a** durch Zugabe von Benzol aus. Ausb. 3.8 g (93%) farblose Kristalle, Schmp. 95–100° (aus Acetonitril/Äther); gut löslich in polaren Lösungsmitteln.

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{N}_2\text{SSnJ}$  (410.6) Ber. C 20.46 H 5.11 J 30.91 N 6.82 S 7.79 Sn 28.91

Gef. C 20.64 H 5.25 J 31.4 N 6.91 S 7.50 Sn 28.75

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta\text{SCH}_3$  – 217 Hz;  $\delta\text{NCH}_3$  – 176 Hz;  $\delta\text{SnCH}_3$  – 48 Hz;  $J^1\text{HC}^{117/119}\text{Sn}$  59/62 Hz.

IR (KBr): 1280/cm.



*N*-Trimethylstannyloxycarbonyl-*N'*-trimethylstannyl-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid (**10**): Eine Lösung von 4.17 g (10 mMol) **4a** in Dichlormethan wird langsam mit getrocknetem CO<sub>2</sub> gesättigt. Nach wenigen Min. scheidet sich farbloses **10** ab. Man erhält nach Trocknen 4.5 g (98%) weißes Pulver, Schmp. 120–122° (Zers.). Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur mäßig löslich. In Alkoholen erfolgt Solvolyse.

C<sub>9</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SSn<sub>2</sub> (461.4) Ber. C 23.41 H 5.20 N 6.07 S 6.94 Sn 51.44  
Gef. C 22.62 H 5.34 N 5.90 S 6.81 Sn 51.04

IR (CHCl<sub>3</sub>): CO 1680/cm.

*N*-Trimethylstannylmercaptiothiocarbonyl-*N'*-trimethylstannyl-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid (**11**): 4.17 g (10 mMol) **4a** werden bei –50° zu 15 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben. Man läßt auf Raumtemp. kommen. Nach 1 Stde. wird das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält so quantitativ (4.9 g) **11** in farblosen Nadeln vom Schmp. 105–108° (aus CS<sub>2</sub>); die Verbindung löst sich gut in polaren und unpolaren Lösungsmitteln.

C<sub>9</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> (493.4) Ber. C 21.89 H 4.86 N 5.67 S 19.46 Sn 48.12  
Gef. C 21.94 H 5.02 N 5.59 S 19.35 Sn 48.7  
Mol.-Gew. 515 (kryoskop. in Benzol)

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δSCH<sub>3</sub> –158 Hz; δNSnCH<sub>3</sub> –30 Hz; δSSnCH<sub>3</sub> –27 Hz;  
*J*<sup>1</sup>HC<sup>117/119</sup>Sn(NSnCH<sub>3</sub>) 57/60 Hz; *J*<sup>1</sup>HC<sup>117/119</sup>Sn(SSnCH<sub>3</sub>) 57/60 Hz.

*N*-Trimethylstannyloxysulfinyl-*N'*-trimethylstannyl-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid (**12**): In die Lösung von 4.17 g (10 mMol) **4a** in Dichlormethan wird bei 0° SO<sub>2</sub> bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung trübt sich zunächst, dann scheidet sich **12** als schwere ölige Phase ab. Man dekantiert, wäscht einmal mit kaltem Dichlormethan und trocknet bei 0°/0.1 Torr, wobei **12** glasartig erstarrt. Schmp. 55–60° unter Entwicklung von SO<sub>2</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (481.5) Ber. S 13.29 (gesamt) S 6.65 (oxidimetr. mit KMnO<sub>4</sub>) Sn 49.30  
Gef. S 13.45 (gesamt) S 6.40 (oxidimetr. mit KMnO<sub>4</sub>) Sn 48.8

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δSCH<sub>3</sub> –197 und –190 Hz (relat. Int. 1:1); δSnCH<sub>3</sub> –25 Hz;  
*J*<sup>1</sup>HC<sup>117/119</sup>Sn 66/69 Hz.

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(SO) 940/cm.

[171/72]