

Dieter Hänssgen und Rolf Appel

Über Stannyl-iminosulfurane

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 23. Mai 1972)



Zinnchloride der Zusammensetzung $(CH_3)_nSnCl_{(4-n)}$ ($n = 0, 1, 2$ oder 3) reagieren mit *S,S*-Dimethyl-sulfodiimid (**1**) unter Bildung der 1:1-Komplexe $(CH_3)_2S(NH)_2 \cdot Sn(CH_3)_nCl_{(4-n)}$ (**2a–d**). Die Umamidierung von Zinndialkylamiden $(CH_3)_nSn(NR_2)_{(4-n)}$ ($n = 0, 2$ oder 3) mit **1** liefert *N,N'*-Bis(trimethylstannylyl)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid (**4a**) sowie die polymeren Stannane **5** und **6**. Gegenüber CO_2 , CS_2 und SO_2 wirkt **4a** nur monofunktional. In einer Einschiebungsreaktion entstehen hierbei die Carbamat-, Dithiocarbamat- und Amidoschwefigsäure-Derivate **10**, **11** und **12**. Die Eigenschaften dieser neuen Verbindungen werden mitgeteilt und ihre Strukturen mit Hilfe chemischer und 1H -NMR-spektroskopischer Befunde diskutiert.

On Stannyliminosulfuranes

Tin chlorides of the type $(CH_3)_nSnCl_{(4-n)}$ ($n = 0, 1, 2$, or 3) react with *S,S*-dimethylsulfo-diimide (**1**) to form the 1:1 complexes $(CH_3)_2S(NH)_2 \cdot Sn(CH_3)_nCl_{(4-n)}$ (**2a–d**). Trans-amidation of tin dialkylamides $(CH_3)_nSn(NR_2)_{(4-n)}$ ($n = 0, 2$, or 3) with **1** yielded *N,N'*-bis(trimethylstannylyl)-*S,S*-dimethylsulfo-diimide (**4a**) and the polymeric stannanes **5** and **6**. **4a** is only monofunctional towards CO_2 , CS_2 and 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 1H n.m.r. spectroscopic analysis.



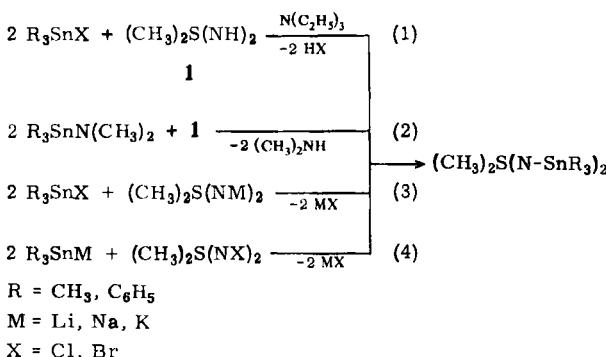
In der Chemie der kovalenten Zinn-Stickstoff-Verbindungen sind bislang nur wenige Vertreter bekannt, die sich von den Nichtmetallimiden der 5. und 6. Hauptgruppe ableiten^{1–4)}. Auch über die Reaktionen dieser Verbindungen haben wir nur geringe Kenntnisse. Während z.B. das Verhalten einfacher Alkylamino-stannane gegenüber ungesättigten Systemen durch *Lappert, Jones* und Mitarb. eingehend studiert wurde^{5,6,7)}, 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*-Dimethylsulfodiimid⁸⁾ (**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 CO₂, CS₂ und SO₂.

Darstellung

Die Knüpfung der Sn—N-Bindung kann nach zahlreichen Verfahren erfolgen⁹⁾, 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)¹⁰⁾ führte lediglich bei der Verwendung monofunktioneller Arylzinnhalogenide zu befriedigenden Ergebnissen. Polyfunktionelle Arylzinnhalogenide ergaben ausschließlich uneinheitliche, polymere Produkte. Die Reaktion von **1** mit den Alkyldinzinnhalogeniden (CH₃)₃SnCl und (CH₃)₂SnCl₂ liefert die stabilen, gut kristallisierenden 1:1-Addukte **2a** und **b**, aus denen mit N(C₂H₅)₃ keine HCl-Abspaltung erfolgt. Analoge Verbindungen entstehen auch mit Methylzinntrichlorid und Zinntetrachlorid.

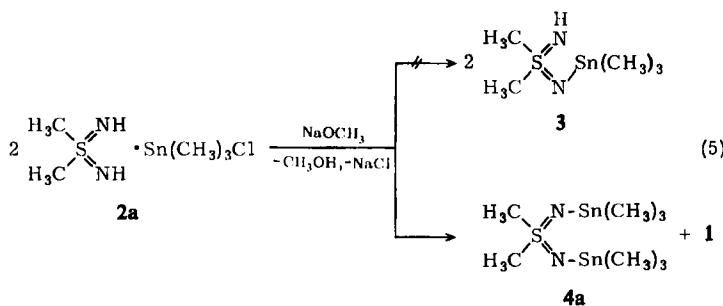
		Schmp. bzw. Zers.-P.
2a	(CH ₃) ₂ S(NH) ₂ · (CH ₃) ₃ SnCl	121—122°
b	(CH ₃) ₂ S(NH) ₂ · (CH ₃) ₂ SnCl ₂	165—168°
c	(CH ₃) ₂ S(NH) ₂ · (CH ₃)SnCl ₃	108—111°
d	(CH ₃) ₂ S(NH) ₂ · SnCl ₄	170—180°

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(trimethylstannylyl)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid (**4a**).

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

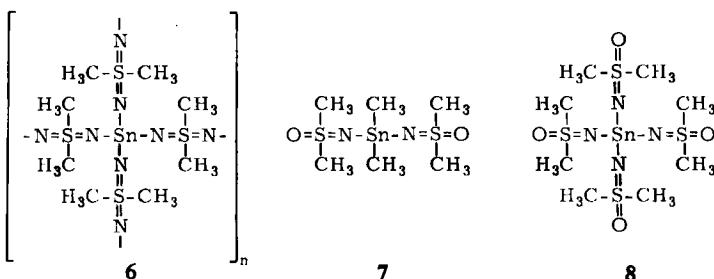
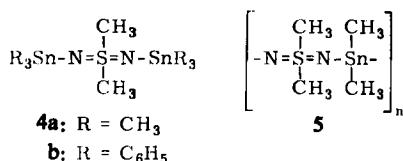
9) K. Jones und M. F. Lappert, Organometallic Chem. Rev. **1**, 67—92 (1966).

10) 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-sulfodiimid¹¹⁾ und Alkylzinn-Alkalimetall-Verbindungen zu synthetisieren¹²⁾ (Gl. 4) schlugen ebenso fehl wie das von Schmidbaur⁴⁾ 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 Methylgruppen¹³⁾, 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 $R_nSn(NR_2)_{4-n}$, die in ausgezeichneter Ausbeute 4a sowie die polymeren Verbindungen 5 und 6 liefern (Gl. 2). Auf diese Weise erhält man auch noch die entsprechenden Derivate 7 und 8 des *S,S*-Dimethylsulfoximids, die nach Gl. (3) nicht mehr zu gewinnen sind⁴⁾.



11) R. Appel und D. Hänsgen, Chem. Ber. **103**, 3733 (1970).

12) J. Lorberth, J. organomet. Chem. **19**, 435 (1969).

13) 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 ¹H-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).

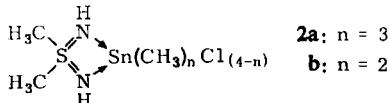
Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **1** und **2a**–**d** in Hz^{a)}

Verb.	δ CH ₃ Sn	J ¹ HC ^{117/119} Sn	δ SCH ₃	δ NH
1	—	—	—	—
2a	–32	68/71	–176	–150
b	–61	98/102	–181	–186
c	–65	108/113	–203	–344
d	—	—	–214 ^{b)} –212 ^{b)}	–404 –415

^{a)} Aufgenommen in DMSO-d₆ bei 60 MHz gegen TMS als internen Standard.

^{b)} Verbreiterung der Signale durch Solvolysereaktionen mit DMSO-d₆.

Kryoskopische Molgewichtsbestimmungen bei den Verb. **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 unzersetzlich 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 eintritt¹⁰⁾. 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 ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen. Nach diesen erfolgen zwischen **1** und seinen *N*-substituierten Aryl- und Alkylzinn-derivaten Redistributionsreaktionen. Hierdurch erklärt sich zwangslässig 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.

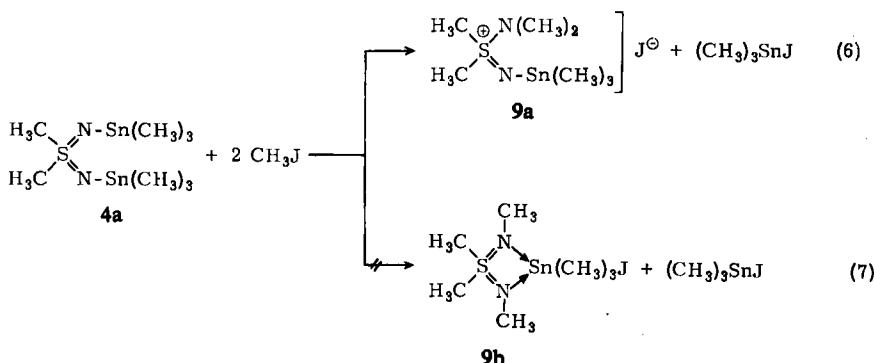
Reaktionen

In ihrem chemischen Verhalten gleichen die bis-stannylsubstituierten Derivate von **1** den einfachen Trialkyl- und Triarylstannylaminen. Die Reaktivität der beiden Sn–N-Funktionen wird hauptsächlich durch zwei Faktoren bestimmt:

Arylstannyl-substituierte Derivate von **1** zeigen geringere Reaktivität als die entsprechenden Alkylstannylderivate.

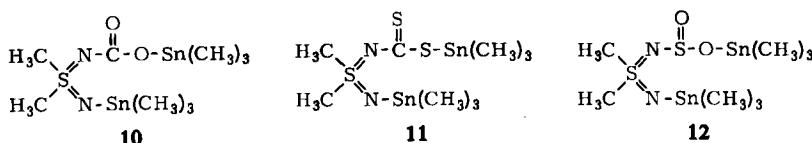
Tritt durch eine Monosubstitution einer Sn–N-Funktion eine Positivierung der Sulfodiimid-Gruppierung ein und ist gleichzeitig ein Elektronendonator vorhanden, wird die Zweitsubstitution erschwert oder unterbleibt.

Das *N,N'*-Bis(triphenylstannyl)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid (4b) hydrolysiert nur langsam, eine Reaktion mit Alkylhalogeniden wird nicht beobachtet. Wesentlich reaktiver ist die analoge Alkylverbindung 4a. Schon durch Luftfeuchtigkeit erfolgt rasche Hydrolyse, wobei 1 und Trimethylzinnhydroxid entstehen. Die Umsetzung von 4a mit überschüssigem Methyljodid verläuft schwach exotherm und liefert neben einem Mol Trimethylzinnjodid das Sulfoniumsalz 9a.

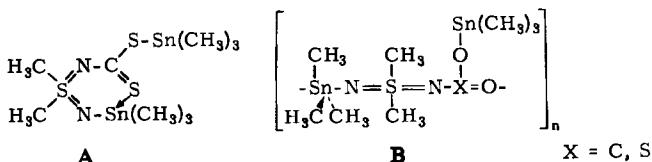


Die ebenfalls zu diskutierende — spektroskopisch nicht unterscheidbare — Struktur **9b**, bei der das *N,N'*-S,S-Tetramethyl-sulfodiimid mit einem Molekül Trimethyl-zinnjodid komplexiert ist, konnte auf chemischem Wege widerlegt werden. Beim Vorliegen einer Verbindung vom Typ **9b** hätte sich bei der salzauren Hydrolyse u.a. ausschließlich Monomethylammoniumchlorid bilden müssen. Diese Verbindung ist nicht nachweisbar. Stattdessen entsteht neben Ammoniumchlorid noch Dimethylammoniumchlorid.

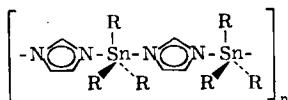
Mit den Heterokumulen CO₂, CS₂ und SO₂ reagiert **4a** in der für Stannylamine charakteristischen Weise unter Bildung von Carbamat-(**10**), Dithiocarbamat-(**11**) und Amidoschwefigsäure(**12**)-Derivaten.



Interessant ist hierbei, daß ausschließlich Monosubstitution eintritt. Wir erklären die verminderte Reaktivität der zweiten N–Sn-Funktion durch eine Pentakoordination am Zinn, die im monomeren CS_2 -Addukt **11** intramolekular und bei den nicht-flüchtigen, schwerlöslichen, vermutlich polymeren Verbindungen **10** und **12** intermolekular im Sinne der Strukturen **A** und **B** möglich ist.



Diese Stabilisierung der Zinn-Stickstoff-Bindung durch Pentakoordination wird häufig beobachtet, z. B. bei den assoziierten *N*-Trialkylstannyl-imidazolen^{14,15,16}, in denen die 1,3-ständigen N-Atome sowohl negativer Ligand als auch Donatoratome sind.



Beschreibung der Versuche

Die Herstellung und Handhabung der durchweg hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte unter mit P_4O_{10} getrocknetem Argon. IR-Spektren wurden mit den Spektrometern der Fa. Perkin Elmer (Typ 337 und 325), 1H -NMR-Spektren mit dem Varian A 60a-Gerät bei 60 MHz gegen TMS als internen Standard aufgenommen.

Ausgangsmaterialien

Methylzinnchloride wurden durch Komproportionierung aus Tetramethylzinn und Zinnpentachlorid^{17,18)}, Methyl- und Äthylaminostannane nach Jones und Lappert¹⁹⁾ aus Lithiumdialkylamiden und Methylzinnchloriden, Dimethylsulfodiimid durch Chloraminierung von Dimethylsulfid⁸⁾ erhalten.

Darstellung der S,S-Dimethyl-sulfodiimid-Zinn(IV)-Komplexe **2a–d**

(CH₃)₂S(NH₂)₂·Sn(CH₃)₃Cl (2a): Man erhitzt 0.92 g (10 mMol) *S,S*-Dimethyl-sulfo-diimid (1) in 75 ccm Benzol zum Sieden und tropft unter Rühren 2.0 g (10 mMol) Trimethyl-zinnchlorid in 75 ccm Benzol hinzu. Nach dem Erkalten filtriert man und sublimiert den Rückstand bei 80–100° i. Vak.; Ausb. 2.6 g (89%) farblose verfilzte Nadeln, Schmp. 121 bis 122°.

C₅H₁₇ClN₂SSn (291.2) Ber. C 20.60 H 5.84 Cl 12.19 N 9.61 Sn 40.76
 Gef. C 20.86 H 5.73 Cl 12.35 N 9.11 Sn 40.8
 Mol.-Gew. 292 (kryoskop. in Nitrobenzol)

14) *M. J. Janssen, J. G. A. Luijten und G. J. M. van der Kerk*, *J. Organomet. Chem.* **1**, 286 (1964).

15) *G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten und M. J. Janssen, Chimia [Aarau, Schweiz] 16, 10 (1962).*

¹⁶⁾ *J. G. A. Luijten, M. J. Janssen und G. J. M. van der Kerk*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 202 (1962).

17) *W. F. Edgell und C. H. Ward, J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1169 (1954).

18) *K. A. Kocheshkov*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1661 (1933).

19) *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) Dimethylzinn dichlorid gegeben. Es fallen 3.0 g (97%) **2b** in Form von farblosen glänzenden Kristallen aus. Schmp. 165–168° (aus Acetonitril).

$C_8H_{14}Cl_2N_2SSn$ (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.).

$C_8H_{11}Cl_3N_2SSn$ (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) Zinntrichlorid 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°.

$C_8H_8Cl_4N_2SSn$ (352.5) Ber. Cl 40.28 Sn 33.67 Gef. Cl 40.2 Sn 33.5

N,N'-Bis(trimethylstannylyl)-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 (CDCl₃): δSCH₃ – 180 Hz; δSn(CH₃)₃ – 19 Hz; $J^{1H}C^{117/119}Sn$: 54/58 Hz.

N,N'-Bis(triphenylstannylyl)-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) Triphenylzinnchlorid 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 (CDCl₃): δSCH₃ – 172 Hz; Sn(C₆H₅) – 436 bis – 500 Hz (Multiplett).

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

Poly-N-dimethylstannylyl-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).

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δSCH₃ – 181 Hz; δSnCH₃ – 25 Hz; J¹HC¹¹⁷/¹¹⁹Sn 62/65 Hz.

[C₄H₁₂N₂SSn]_n (238.7)_n 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.

[C₄H₁₂N₄S₂Sn]_n (298.7)_n 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.

C₆H₁₈N₂O₂S₂Sn (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)

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δSCH₃ – 177 Hz; δSnCH₃ – 32 Hz; J¹HC¹¹⁷/¹¹⁹Sn 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.

C₈H₂₄N₄O₄S₄Sn (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)

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δSCH₃ – 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 röhrt 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.

C₇H₂₁N₂SSnJ (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

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δSCH₃ – 217 Hz; δNCH₃ – 176 Hz; δSnCH₃ – 48 Hz; J¹HC¹¹⁷/¹¹⁹Sn 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_2 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.

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{SSn}_2$ (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_3): CO 1680/cm.

N-Trimethylstannylmercaptothiocarbonyl-*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_2); die Verbindung löst sich gut in polaren und unpolaren Lösungsmitteln.

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_3\text{Sn}_2$ (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)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δSCH_3 –158 Hz; δNSnCH_3 –30 Hz; δSSnCH_3 –27 Hz;
 $J^{1\text{H}}\text{C}^{117/119}\text{Sn}(\text{NSnCH}_3)$ 57/60 Hz; $J^{1\text{H}}\text{C}^{117/119}\text{Sn}(\text{SSnCH}_3)$ 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_2 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_2 .

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Sn}_2$ (481.5) Ber. S 13.29 (gesamt) S 6.65 (oxidimetr. mit KMnO_4) Sn 49.30
Gef. S 13.45 (gesamt) S 6.40 (oxidimetr. mit KMnO_4) Sn 48.8

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δSCH_3 –197 und –190 Hz (relat. Int. 1:1); δSnCH_3 –25 Hz;
 $J^{1\text{H}}\text{C}^{117/119}\text{Sn}$ 66/69 Hz.

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{SO})$ 940/cm.

[171/72]