

Systematische Untersuchungen über das Verhalten von
Organozinn-Verbindungen gegenüber flüssigem Schwefeldioxid, VIII¹⁾

Reaktionsweisen von Bis(triorganozinn)- und Diorganozinn-sulfiden in flüssigem SO₂

Udo Kunze* und Rolf Hengel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 29. Dezember 1975

Die Bis(trialkylzinn)-sulfide **1a–c** reagieren in flüssigem SO₂ bei tiefer Temperatur zu Bis(trialkylzinn)-thiosulfonaten **2a–c** und schwefelärmeren Produkten. Bei höheren Temperaturen erfolgt vorwiegend Oxidation zu Bis(trialkylzinn)-sulfaten **4a–c**; als Nebenprodukte können Dialkylzinn-sulfite **5** und -sulfate **6** entstehen. Bis(triphenylzinn)-sulfid (**1d**) liefert dagegen unabhängig von den Reaktionsbedingungen das Disulfinat **8d** und Diphenylzinn-sulfid (**9d**) als Endprodukte. Die Dialkylzinn-sulfide **9a, b** reagieren mit SO₂ bei Raumtemperatur zu den Insertionsprodukten **10a, b** und bei 60°C zu den Sulfiten **5a, b**. Die Schwingungsspektren der neu dargestellten Verbindungen werden diskutiert.

Systematic Investigations on the Behaviour of Organotin Compounds towards Liquid Sulfur Dioxide, VIII¹⁾

Reactions of Bis(triorganotin) and Diorganotin Sulfides in Liquid SO₂

At low temperature, bis(trialkyltin) sulfides **1a–c** react in liquid SO₂ to yield bis(trialkyltin) thiosulfonates **2a–c** and products containing less sulfur. At higher temperatures, mainly oxidation to bis(trialkyltin) sulfates **4a–c** takes place; as by-products dialkyltin sulfites **5** and sulfates **6** may result. In contrast, bis(triphenyltin) sulfide (**1d**) yields the disulfinate **8d** and diphenyltin sulfide (**9d**) independently of conditions. The dialkyltin sulfides **9a, b** react with SO₂ at room temperature to yield insertion products **10a, b** and at 60°C to form sulfites **5a, b**. The vibrational spectra of the newly prepared compounds are discussed.

Das Reaktionsverhalten zinnorganischer Verbindungen in flüssigem Schwefeldioxid läßt sich in drei Kategorien einteilen²⁾:

1. Insertion, 2. Disproportionierung, 3. Solvolyse.

Die Insertion^{1–7)} in eine Sn–X-Bindung (X = C, O, N) stellt die typische Reaktion unter milden Bedingungen (–30°C < T < +20°C) dar, während man Solvolyseer-

¹⁾ VII. Mitteil.: U. Kunze und H. P. Völker, Chem. Ber. 107, 3818 (1974).

²⁾ U. Kunze, Habilitationsschrift, Univ. Tübingen 1975.

³⁾ C. W. Fong und W. Kitching, J. Organomet. Chem. 22, 95 (1970); 22, 107 (1970); 59, 213 (1973); C. J. Moore und W. Kitching, ebenda 59, 225 (1973).

⁴⁾ U. Kunze, E. Lindner und J. D. Koola, J. Organomet. Chem. 38, 51 (1972); 40, 327 (1972); 57, 319 (1973); J. D. Koola und U. Kunze, ebenda 77, 325 (1974).

⁵⁾ U. Kunze und J. D. Koola, J. Organomet. Chem. 80, 281 (1974).

⁶⁾ A. J. Bloodworth, A. G. Davies und S. C. Vasishtha, J. Chem. Soc. C 1967, 1309; A. G. Davies und J. D. Kennedy, ebenda 1968, 2630.

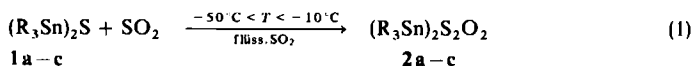
⁷⁾ T. A. George, K. Jones und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. 1965, 2157; P. G. Harrison, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1972, 130.

scheinungen^{1,2,4,8)} im allgemeinen erst bei höheren Temperaturen ($T \geq 60^\circ\text{C}$) beobachtet. Die Disproportionierung der R_3Sn -Stufe in R_4Sn - und R_2Sn -Einheiten erfolgt vorwiegend im mittleren Temperaturbereich ($20^\circ\text{C} < T < 60^\circ\text{C}$) und wurde an Triarylzinnhalogeniden^{2,4)} und Bis(triorganozinn)-oxiden^{1,2)} (Stannoxanen) nachgewiesen.

Die Zinn-Schwefel-Bindung ist im Vergleich zu den oben genannten relativ stabil^{9,10)}. So entstehen Organozinn-sulfide häufig als Endprodukte bei der Spaltung reaktiverer Zinn-Element-Bindungen mit schwefelhaltigen Molekülen^{6,11,12)}. Das Verhalten von Organozinn-Schwefel-Verbindungen gegenüber Schwefeldioxid wurde noch nicht beschrieben. Im folgenden berichten wir daher über die Reaktionen einiger Bis(triorganozinn)- und Diorganozinn-sulfide in flüssigem SO_2 .

I. Umsetzung von Bis(triorganozinn)-sulfiden mit SO_2 bei tiefer Temperatur

Die aliphatischen Bis(triorganozinn)-sulfide **1a–c** erweisen sich schon bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes von SO_2 (-10°C) als sehr reaktive Verbindungen, wie die spontane Gelbfärbung des Reaktionsgemisches beim Aufkondensieren des Schwefeldioxids anzeigt. Nach 2–3 Stunden ist die Umsetzung vollständig. Im Gegensatz zu den entsprechenden Stannoxanen¹⁾ verlaufen die Reaktionen der Sulfide **1a–c** nicht einheitlich. Zwar liegt in jedem Fall ein primärer elektrophiler Angriff des SO_2 -Moleküls auf das Schwefelatom des Bis(triorganozinn)-sulfids **1** zugrunde, der zur Bildung der Einschleppungsprodukte **2a–c** führt, die Stabilität dieser Verbindungen ist aber unterschiedlich.



	R	Mittlere Ausb. (%) an 2
a	CH_3	(nicht in reiner Form isoliert)
b	C_2H_5	20
c	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	60
d	C_6H_5	keine Reaktion

$\text{R}_3\text{SnSO}_2\text{SnR}_3$	$(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{SO}_4$
3a–c	4a–c

Die Äthylverbindung **2b** läßt sich auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit in organischen Solventien abtrennen. Sie ist nur in Alkohol und Wasser löslich, wobei leicht Hydrolyse und Oxidation zum Bis(triäthylzinn)-sulfat (**4b**) eintritt. Die stabilste Verbindung dieser Reihe, **2c**, ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und fällt zunächst ölig an, läßt sich aber aus Petroläther bei tiefer Temperatur kristallin abscheiden. Elementaranalyse und Molekülmassebestimmung bestätigen die angegebene Zusammensetzung.

Für die Struktur von **2a–c** kommen von den theoretisch denkbaren Isomeren nur I und II in Betracht:

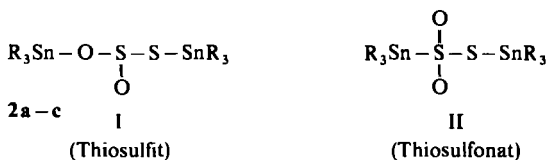
⁸⁾ U. Kunze, E. Lindner und J. D. Koola, J. Organomet. Chem. **55**, 267 (1973).

⁹⁾ W. P. Neumann, Die organische Chemie des Zinns, 1. Aufl., S. 140, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1967.

¹⁰⁾ K. Itoh, K. Matsuzaki und Y. Ishii, J. Chem. Soc. C **1968**, 2709.

¹¹⁾ W. T. Reichle, Inorg. Chem. **1**, 650 (1962).

¹²⁾ R. F. Dalton und K. Jones, J. Chem. Soc. A **1970**, 590.



Struktur I entspricht dem primären Insertionsprodukt. Die IR-Spektren (s. Abschn. IV) weisen aber eher auf II hin, da die kurzwelligste S—O-Absorption bei etwa 1200 cm^{-1} erscheint. In Organozinn-sulfiten liegen die S—O-Frequenzen wesentlich niedriger ($\leq 1000\text{ cm}^{-1}$)¹⁾. Die chemischen Eigenschaften von **2a—c** sprechen gegen ein Isomeren-gemisch. Auch die analogen organischen Verbindungen $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_2$ bevorzugen die stabilere Thiosulfonat-Form^{8, 13, 14)}.

Als weitere Reaktionsprodukte von **1a—c** entstehen unter Schwefelabscheidung nicht eindeutig definierte, thermisch instabile und oxidationsempfindliche Öle in wechselnder Ausbeute. Auf Grund der analytischen und IR-spektroskopischen Daten schlagen wir für diese Verbindungen eine Sulfonstruktur, $\text{R}_3\text{SnSO}_2\text{SnR}_3$ (**3a—c**), vor.

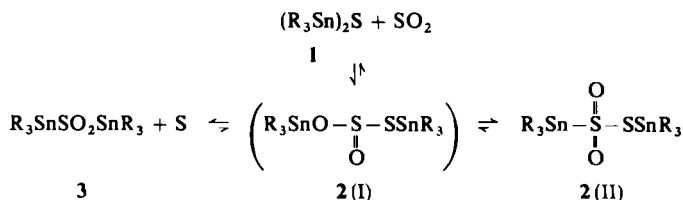
Wegen der geringen Löslichkeit von **2b** ließ sich **3b** am besten charakterisieren: Aus Aceton erhält man ein farbloses, nicht kristallisierbares oder destillierbares Öl, das unter Kühlung und Inertatmosphäre einige Zeit haltbar ist. Das IR-Spektrum ist durch zwei intensive S—O-Absorptionen bei 1132 und 1010 cm^{-1} (Filmspektrum) gekennzeichnet. An der Luft oder beim Erwärmen beobachtet man die Bildung von Bis(triäthylzinn)-sulfat (**4b**), das im ersten Fall durch Oxidation (Gl. 2), im zweiten vermutlich durch Disproportionierung (Gl. 3) entsteht:



Mit flüssigem SO_2 setzt sich **3b** bei höheren Temperaturen zu **4b** und Schwefel um:



Die Vorgänge bei tiefer Temperatur lassen sich also durch Schema 1 darstellen.



Schema 1. Reaktionsverhalten der Bis(trialkylzinn)-sulfide **1a—c** bei tiefer Temperatur

Derartige Umlagerungen $2(\text{I}) \rightarrow 2(\text{II})$ sind nicht ungewöhnlich für Einschlebung-reaktionen: So wurde bei der SO_2 -Insertion in Übergangsmetallderivate die primäre Bildung des O-Sulfinats MOS(O)R nachgewiesen, das sich allmählich in das stabilere S-

¹³⁾ J. Cymerman und J. B. Willis, J. Chem. Soc. **1951**, 1332.

¹⁴⁾ G. R. Pettit, I. B. Douglass und R. A. Hill, Can. J. Chem. **42**, 2357 (1964); I. B. Douglass, F. J. Ward und R. V. Norton, J. Org. Chem. **32**, 324 (1967).

Isomere $\text{MS(O)}_2\text{R}$ umlagert¹⁵⁾. Auch die leichte Umwandlung von Alkylsulfiten in die entsprechenden Sulfonate¹⁶⁾ wäre in diesem Zusammenhang zu erwähnen. Allerdings konnte **2(I)** bisher nicht isoliert werden.

Thermolyse von 2b und 2c: Die Thiosulfonate **2a–c** sind thermisch instabil und gehen beim Erhitzen in die Bis(trialkylzinn)-sulfate **4a–c** über. Aus **2c** entstehen zusätzlich Dibutylzinn-sulfid (**5c**) und -sulfat (**6c**). Das Erstaunliche ist jedoch, daß die Oxidation auch unter Luftausschluß stattfindet. Der Reaktionsverlauf ist noch völlig ungeklärt. Die Thermolyse von **2b** im Hochvakuum wurde quantitativ untersucht. Es ergab sich, daß 68 % der eingesetzten Menge in **4b** (Sublimation bei 160–180°C) und der Rest in **1b** übergingen. Außerdem wurden 55 Mol-% SO_2 freigesetzt. Eine thermogravimetrische Messung unter Normaldruck und Schutzgasatmosphäre bestätigte dieses Resultat.

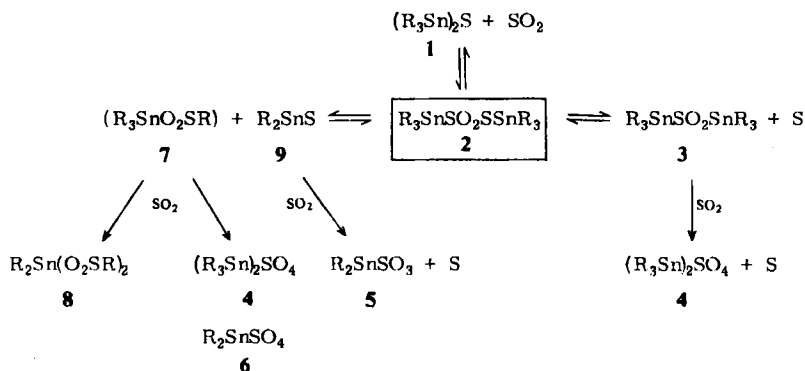
II. Umsetzungen von Bis(triorganozinn)-sulfiden bei höheren Temperaturen

Bei Raumtemperatur verlaufen die Umsetzungen von **1a–c** mit SO_2 im wesentlichen analog den Tieftemperaturreaktionen. Unter diesen Bedingungen geht auch Bis(triphenylzinn)-sulfid (**1d**) eine Reaktion ein und bildet in 50proz. Ausbeute Diphenylzinn-bis(benzolsulfonat) (**8d**). Das erwartete Primärprodukt **2d** wurde nicht gefunden.

Bei 60°C lassen sich die Thiosulfonate **2a–c** nicht mehr nachweisen, statt dessen entstehen Sulfate und Sulfite in unterschiedlicher Ausbeute (Tab. 1). **1d** liefert quantitativ das Disulfinat **8d** und Diphenylzinn-sulfid (**9d**).

Tab. 1. Ausbeuten bei der Umsetzung von **1a–d** mit flüssigem SO_2 bei 60°C

Ausgangs- produkt	$(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{SO}_4$ 4	R_2SnSO_3 5	Ausbeute (%) an R_2SnSO_4 6	$\text{R}_3\text{SnO}_2\text{SR}$ 7	$\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR})_2$ 8
1a	100	—	—	—	—
1b	65	20	—	—	—
1c	75	—	30	—	—
1d	—	—	—	—	100



Schema 2. Reaktionsverhalten der Bis(triorganozinn)-sulfide **1a–d** bei 60°C

¹⁵⁾ S. E. Jacobson, P. Reich-Rohrwig und A. Wojcicki, Inorg. Chm. **12**, 717 (1973).

¹⁶⁾ A. Simon, R. Paetzold und H. Kriegsmann, Chem. Ber. **89**, 883 (1956).

Die Vielfalt des Reaktionsgeschehens wirkt auf den ersten Blick verwirrend, läßt sich aber leicht verstehen, wenn man Schema 1 entsprechend erweitert (Schema 2).

Das Einschiebungprodukt **2** nimmt eine zentrale Stellung ein, Reaktionsrichtung und -ausmaß sind jedoch für jeden Organorest **a**–**d** verschieden. Für **a** liegt das Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite, bei **d** ist es genau umgekehrt. Für **b** und **c** sind offenbar beide Reaktionswege möglich.

Die Oxidation von Organozinn-sulfiden zu -sulfaten gelingt auch mit anderen Oxidationsmitteln, wie für verschiedene Butylzinn-sulfide gezeigt wurde¹⁷⁾ (vgl. auch Lit.¹⁸⁾). Die Spaltung des primären Insertionsprodukts **2** in **7** und **9** entspricht der Disproportionierung von Stannoxanen zu Monosulfaten und Diorganozinn-oxiden¹⁾. Dialkylzinn-sulfide **9a**–**c** werden bei höherer Temperatur zu Sulfiten **5a**–**c** oxidiert (s. Abschn. III). Zur Oxidation des Monosulfats **7**, das selbst nicht nachgewiesen wurde, zu den Sulfaten **4** und **6** siehe Lit.¹⁾.

Wie qualitative Versuche ergaben, setzt sich **2b** mit SO₂ bei 60°C nur etwa zur Hälfte zum Sulfat **4b** um, der Rest bleibt unverändert. Mit **2c** erhält man neben dem Hauptprodukt **4c** etwas **5c** und **6c**, womit Schema 2 bestätigt wird.

Da die Reaktionsprodukte bereits bekannt und eingehend untersucht worden sind, wird auf die Literatur^{1–4)} verwiesen.

III. Umsetzung von Diorganozinn-sulfiden mit SO₂

Diorganozinn-sulfide **9** lassen sich einfach durch „Verschwefelung“ der entsprechenden Oxide darstellen. Die Reaktion mit Kohlendisulfid als Schwefellieferant¹¹⁾ ist der Umsetzung mit Natrium- oder Ammoniumsulfid⁹⁾ vorzuziehen, da sie einheitlicher und in besserer Ausbeute verläuft. **9** kommt in mehreren Modifikationen vor: So erhält man z. B. polymeres **9b** (Schmp. 147–150°C) aus Diäthylzinn-oxid und Natriumsulfid, während die Verbindung aus CS₂ trimer anfällt (Schmp. 24°C). Das Trimere (Cyclotristannatritthian) geht bei längerem Stehenlassen oder Erwärmen in die polymere Form über, **9a** und **9d** verhalten sich ähnlich¹⁹⁾. Der Einfachheit halber sollen die Diorganozinn-sulfide **9** im folgenden mit der Bruttoformel R₂SnS bezeichnet werden, da ihre Reaktivität kaum von der Modifikation beeinflusst wird.

Bei Temperaturen unterhalb von 0°C verhalten sich die Diorganozinn-sulfide **9** in flüssigem Schwefeldioxid inert. Erst bei Raumtemperatur findet mit **9a** und **9b** eine Umsetzung statt, während **9d** unverändert zurückgewonnen wird (**9c** wurde nicht untersucht). Wie die IR-Spektren (s. Abschn. IV) zeigen, erfolgt zwar überwiegend die Bildung des Insertionsprodukts **10**, das aber auch bei verkürzter Reaktionszeit etwas mit den Folgeprodukten **5** und Schwefel verunreinigt ist. Die Trennung von **5** und **10** ist nicht möglich, da beide in allen Solventien schwerlöslich sind.

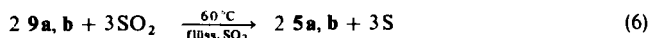
$\text{R}_2\text{SnS} + \text{SO}_2 \xrightarrow[\text{flüss. SO}_2]{20^\circ\text{C}}$		$\text{R}_2\text{SnS}_2\text{O}_2$	
9a, b		10a, b	
	R	Ausb. (%) an 10 (in Klammern Zeit)	
a	CH ₃	60 (6 h)	75 (20 h)
b	C ₂ H ₅	20 (2 h)	70 (20 h)

¹⁷⁾ C. H. Stapfer und R. D. Dworkin, Inorg. Chem. **9**, 421 (1970).

¹⁸⁾ C. H. Stapfer und R. H. Herber, J. Organomet. Chem. **35**, 111 (1972).

¹⁹⁾ B. Menzebach und P. Bleckmann, J. Organomet. Chem. **91**, 291 (1975).

Bei 60°C verläuft die Sulfitbildung quantitativ (6), Weiteroxidation zu den Sulfaten **6a**, **b** wurde nicht beobachtet (vgl. Lit.¹⁾).



Wie schon für **1d** gezeigt wurde, sind die aromatischen Organozinn-sulfide weniger reaktionsfähig. **9d** setzt sich erst bei 60°C zu **5d** um (Ausbeute 20%). Verlängerung der Reaktionszeit oder Temperaturerhöhung führen zu Zersetzungsprodukten ungeklärter Natur.

IV. Infrarotspektren der neu dargestellten Verbindungen

a) Reaktionsprodukte der Bis(triorganozinn)-sulfide

In Tab. 2 sind die Gruppenfrequenzen der Bis(triorganozinn)-thiosulfonate **2b**, **c** zusammengestellt. Auf die Schwingungszuordnung der Kohlenwasserstoffreste wurde verzichtet, da diese trivial ist und der einschlägigen Literatur^{1, 20–22)} entnommen werden kann.

Tab. 2. Gruppenfrequenzen der Bis(triorganozinn)-thiosulfonate **2b**, **c** (in cm^{-1})

2b fest/KBr	fest/KBr	2c Nujol- Suspension	Lösung in n-Hexan ^{a)}	Zuordnung
1220 sst	1177 sst	1180 st	1127 st	} $\nu(\text{S}-\text{O})$
1027 sst	1012 sst	1018 st	1003 st	
922 st	924 sst	930 st	950 m – st	
633 s – m				} $\delta(\text{SO})$
608 m – st	633 st	635 st	630 m – st	
525 m	595 sch	595 sch	595 sch	} $\nu(\text{Sn}-\text{C})$
488 ss	515 s – m	524 m	525 s	

a) Ausgeblendet.

Die Insertionsprodukte **2b**, **c** zeigen im Bereich 1220–920 cm^{-1} drei charakteristische intensive Absorptionen, die der S_2O_2 -Gruppierung zuzuordnen sind. Wie bereits erwähnt, kommen von den theoretisch möglichen Isomeren nur I und II in Frage (s. Abschn. I). In allen bekannten Sulfito-Komplexen tritt die kurzweiligste S–O-Frequenz bei 1100 (*S*-Sulfite) bzw. 1000 cm^{-1} (*O*-Sulfite) auf^{1, 23)}. Die S–O-Absorptionen von Sulfoxid-Komplexen liegen im gleichen Bereich²⁴⁾. Daher ist Struktur I unwahrscheinlich. Das Spektrum läßt sich besser mit der Form II in Einklang bringen, denn die beiden kurzweiligen Frequenzen erscheinen im gleichen Gebiet wie bei Sulfinato-*S*-Komplexen²⁵⁾.

²⁰⁾ H. Kriegsmann, H. Hoffmann und H. Geissler, Z. Anorg. Allg. Chem. **341**, 24 (1965).

²¹⁾ D. H. Lohmann, J. Organomet. Chem. **4**, 382 (1963).

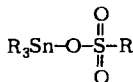
²²⁾ H. Geissler und H. Kriegsmann, J. Organomet. Chem. **11**, 85 (1968).

²³⁾ K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2. Aufl., S. 177, Verlag Wiley-Interscience, New York 1969.

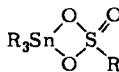
²⁴⁾ I. c. ²³⁾, S. 210.

²⁵⁾ G. Vitzthum und E. Lindner, Angew. Chem. **83**, 315 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 315 (1971).

Einen Zugang zur Interpretation des IR-Spektrums bietet der Vergleich mit den Triorganozinn-sulfonaten (III). Für Trimethylzinn-methansulfonat wird in der Literatur²⁶⁾ (vgl. auch l. c.²⁷⁾) folgende Zuordnung der SO_3 -Einheit (Lokalsymmetrie C_s) angegeben (in cm^{-1}): 1266 st und 1254 sst: $\nu_1(A'')$, 1112 sst: $\nu_2(A')$, 1035 st: $\nu_3(A')$.



III



IV

ν_1 und ν_2 entsprechen überwiegend ν_{as} und $\nu_s(\text{O}=\text{S}=\text{O})$, ν_3 der $\text{S}-\text{O}$ -Einfachbindung. Gegenüber den Dialkylsulfonaten²⁸⁾ sind die $\text{S}-\text{O}$ -Frequenzen langwellig verschoben, da auch Struktur IV berücksichtigt werden muß. Beim Übergang von III nach II wird durch die zweite R_3Sn -Gruppe eine weitere langwellige Verschiebung der $\text{S}-\text{O}$ -Absorptionen bewirkt. Die vollständige Analyse des Spektrums ist gegenwärtig noch nicht möglich, da zu wenig Vergleichsmaterial zur Verfügung steht.

b) Reaktionsprodukte der Diorganozinn-sulfide

Tab. 3. Gruppenfrequenzen der Insertionsprodukte **10a**, **b** (fest/KBr, Nujol-Suspension*) in cm^{-1}

10a	10b	Zuordnung
	974 st	?
959 sst, b	920 sst, b	} $\nu(\text{S}-\text{O})$
869 st	822 sst, b	
632 m	630 m	$\delta(\text{SO})$
564 s-m	527 s	$\nu_{as}(\text{SnC}_2)$
522 s	496 s-m	$\nu_s(\text{SnC}_2)$
446 s	443 s	$\delta'(\text{SO})$
365 m*	343 m*	$\nu(\text{Sn}-\text{S})$

Die IR-Spektren von **10a**, **b** sind wesentlich einfacher zu interpretieren. Aus der langwelligen Lage der $\nu(\text{S}-\text{O})$ folgt eindeutig eine Thiosulfat-Verknüpfung (I), da in allen bekannten Organozinn-sulfiten die $\text{S}-\text{O}$ -Valenzfrequenzen unterhalb von 1000 cm^{-1} erscheinen. Durch die Substitution eines O-Atoms der SO_3 -Gruppe mit Schwefel ist eine langwellige Verschiebung zu erwarten, die besonders bei **10b** deutlich sichtbar wird. Es findet also keine Isomerisierung des primären Insertionsprodukts statt, das Molekülgerüst des Sulfids **9** bleibt erhalten.

Herrn W. Hädrich danken wir für seine Mitarbeit, besonders bei der thermogravimetrischen Messung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die großzügige finanzielle Förderung dieser Arbeit.

²⁶⁾ P. A. Yeats, J. R. Sams und F. Aubke, Inorg. Chem. **10**, 1877 (1971).

²⁷⁾ H. Schmidbaur, L. Sechser und M. Schmidt, J. Organomet. Chem. **15**, 77 (1968).

²⁸⁾ A. Simon, H. Kriegsmann und H. Dutz, Chem. Ber. **89**, 2378 (1956).

Experimenteller Teil

Die Reaktionen bei tiefer Temperatur wurden im Schlenkrohr unter N_2 -Atmosphäre und Kühlung mit einem Gemisch aus Äthanol und flüssigem Stickstoff durchgeführt. Für Temperaturen oberhalb des Siedepunkts von SO_2 ($-10^\circ C$) wurden Einschlußrohre von etwa 50 ml Inhalt verwendet. Das Schwefeldioxid leitet man zur Reinigung durch zwei Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure und zwei U-Rohre mit Diphosphorpentoxid und trocknet durch Kondensieren über P_4O_{10} /Molekülsieb nach. Die Lösungsmittel wurden getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt.

Die Darstellung der Organozinn-sulfide **1** und **9** erfolgte durch Umsetzung der entsprechenden Oxide mit Kohlendisulfid¹¹⁾. Dabei setzen sich die Stannoxane bereits in siedendem CS_2 quantitativ um, während zur Synthese der Diorganozinn-sulfide **9** Temperaturen um $100^\circ C$ erforderlich sind (Einschlußrohr). Nach Abziehen des Lösungsmittels reinigt man die Sulfide durch Destillation i. Hochvak. bzw. durch Umkristallisieren aus Äthanol (bei den Phenylverbindungen **1d** und **9d** unter Zusatz von etwas Benzol).

Als Reaktionsprodukt entstandener Schwefel wurde IR-spektroskopisch oder analytisch auf seine Reinheit geprüft.

Die IR-Spektren wurden mit den Spektralphotometern IR 12 und 4250 von Beckman aufgenommen (Meßbereich: $4000-200\text{ cm}^{-1}$).

Die thermogravimetrische Messung erfolgte mit einer Thermowaage der Firma Netzsch, Modell 429.

I. Umsetzung von Bis(triorganozinn)-sulfiden mit SO_2 bei tiefer Temperatur

Man legt das betr. Sulfid **1** in einem Schlenkrohr vor (**1c** in 10 ml Äther gelöst), kühlt auf etwa $-50^\circ C$ ab und kondensiert unter kräftigem Rühren 20–25 ml SO_2 auf. Spontane Gelbfärbung und Schwefelabscheidung zeigen den Reaktionsbeginn an. Nach 2–3 h ist die Umsetzung vollständig. Verlängerung der Reaktionszeit oder Temperaturerhöhung verändern die Ausbeute nicht wesentlich. Nach dem Abdampfen des überschüssigen SO_2 nimmt man das Produkt mit Aceton auf und verarbeitet es je nach Organorest unterschiedlich (s. unten). Äther als Lösungsmittel ist nicht zu empfehlen, weil das Reaktionsprodukt in schlecht filtrierbarer Form anfällt.

a) *Umsetzung von 1a*: Die Suspension des Reaktionsprodukts in Aceton wird filtriert (D 3) und der Rückstand mehrmals gewaschen. Es bleibt elementarer Schwefel zurück, der zur Reinigung in CS_2 gelöst und nach dem Einengen der Lösung mit Aceton gefällt wird. Aus dem ursprünglichen Acetonfiltrat scheiden sich beim Eindampfen noch geringe Mengen Schwefel ab, die abfiltriert werden. Um das Reaktionsprodukt schwefelfrei zu erhalten, muß man die Prozedur mehrmals wiederholen. Zum Schluß dampft man bei $60^\circ C$ i. Hochvak. zur Trockene ein. Man erhält eine harzartige Masse, die sich nicht zur Kristallisation bringen läßt und nur in völlig trockenem Zustand pulverisierbar ist. An der Luft zerfließt das Produkt und wird zum Sulfat **4a** oxidiert.

Bis(trimethylzinn)-thiosulfonat (2a): Ansatz 1.6 g (4.5 mmol) **1a**, Ausb. 1.9 g (wahrscheinlich im Gemisch mit **3a**).

IR (fest/KBr): 3000 s, 2920 s–m, 1400 ss, b, 1210 sch, 1194 sst, b, 1142 sst, b, 1019 sst, 945 m, 783 sst, 637 sst, 545 st, 511 cm^{-1} s.

$C_6H_{18}O_2S_2Sn_2$ (423.7) Ber. C 17.02 H 4.27 S 15.13 Gef. C 17.12 H 4.31 S 14.72

Schwefel: Ausb. 95 mg (3.0 mmol S).

b) *Umsetzung von 1b*: Nach dem Filtrieren (D 4) der Acetonsuspension werden Rückstand und Filtrat getrennt aufgearbeitet. *Rückstand*: Der trockene Rückstand wird zur Entfernung des Schwefels dreimal mit kleinen Portionen CS_2 digeriert, abfiltriert (D 4), nochmals mit Aceton gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Man erhält **2b** in analysenreiner Form. *Filtrat*: Das ursprüngliche Acetonfiltrat wird wie unter a) beschrieben weiterverarbeitet. Wegen der Zersetzlichkeit von

3b soll die Badtemp. beim Trocknen 50°C nicht übersteigen. Es entsteht ein klares, farbloses Öl, dessen Analysenwerte (s. unten) der Zusammensetzung **3b** entsprechen. Beim Erwärmen oder an der Luft wird Bis(triäthylzinn)-sulfat (**4b**) abgeschieden.

Bis(triäthylzinn)-thiosulfonat (2b): Ansatz 3.0 g (6.7 mmol) **1b**, Ausb. 0.8 g (23%), Zers.-P. 130°C. IR (fest/KBr): 2970 st, 2955 st, 2925 sch, 2880 st, 1462 s – m, 1423 s, 1380 s – m, 1220 sst, 1027 sst, 922 st, 678 st, 608 m – st, 525 m, 488 cm⁻¹ ss.

$C_{12}H_{30}O_2S_2Sn_2$ (507.9) Ber. C 28.38 H 5.95 S 12.63 Gef. C 28.24 H 5.71 S 12.23

„*Bis(triäthylzinn)-sulfon*“ (**3b**): Ausb. 1.6 g (50%).

IR (Filmsp.): 1465 m (δCH), 1422 s – m (δCH), 1380 m (δCH), 1235, 1195 m – st (?), 1132 st (ν_{as}SO₂), 1010 st (ν_sSO₂), 960, 925 m – st (?), 680 st (ρCH₂), 637 st (δSO₂), 526 m – st (ν_{as}SnC₃), 490 s (ν_sSnC₃), 370 m (ν_{as}SnSSn), 319 cm⁻¹ ss (ν_sSnSSn).

$C_{12}H_{30}O_2SSn_2$ (475.8) Ber. C 30.29 H 6.36 S 6.74 Gef. C 29.43 H 6.20 S 6.90

Schwefel: Ausb. 100 mg (3.1 mmol S).

c) *Umsetzung von 1c*: Die Acetonsuspension wird filtriert (D 3), wobei als einziges unlösliches Produkt Schwefel zurückbleibt. Das Filtrat wird, wie unter a) beschrieben, weiterbehandelt. Den öligen Rückstand löst man in wenig Petroläther (PÄ) und kühlt mit flüss. Stickstoff ab. Durch Anreiben mit einem Glasstab erhält man kristallines **2c**, das rasch abfiltriert (D 3) und mit kleinen Portionen eiskaltem PÄ gewaschen wird. Anschließend wird **2c** nochmals aus PÄ umgefällt und i. Vak. getrocknet. Aus den PÄ-Filtraten bleiben nach dem Eindampfen geringe Mengen Öl zurück, dessen IR-Spektrum sich kaum von **2c** unterscheidet.

Bis(tributylzinn)-thiosulfonat (2c): Ansatz 2.5 g (4.1 mmol) **1c**, Ausb. 1.6 g (58%), Schmp. 88°C.

IR (fest/KBr, Nujol-Susp. *): 2960 sst, 2920 sst, 2870 st, 2855 st, 1463 st, 1415 s, 1375 m, 1249 s (?), 1177 sst, b, 1079 m, 1012 sst, 961 m, 924 sst, 875 m – st, 864 st, 697 m, 672 st, 633 st, 595 sch, 515 s – m, 415 s* (?), 375 cm⁻¹ s*.

$C_{24}H_{54}O_2S_2Sn_2$ (676.2) Ber. C 42.63 H 8.05 S 9.48

Gef. C 42.27 H 7.58 S 8.30 Mol.-Masse 681 (osmometr. in CHCl₃)

Schwefel: Ausb. 40 mg (1.25 mmol S).

d) *Umsetzung von 1d*: Keine Reaktion (Filtrat und Rückstand identisch mit **1d**).

Thermolyse von **2b**

a) *Sublimationsversuch*: 121.5 mg (0.24 mmol) **2b** werden i. Hochvak. 2 h auf 180°C erhitzt und die entweichenden Gase in einer Kühlfalle (Kühlung mit flüss. Stickstoff) ausgefroren. Das Ausgangsmaterial sublimiert praktisch vollständig ab; geringe Reste sind mit dem Sublimat identisch (IR-Spektrum!). Außerdem scheiden sich am Sublimationsfinger (Wasserkühlung) Tröpfchen von **1b** ab. Das Sublimat wird mit Äther aufgenommen und filtriert. Als Rückstand bleiben nach dem Trocknen 83.0 mg (68.3%) **4b**, aus dem Filtrat erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels **1b** (IR-spektroskop. identifiziert). Das kondensierte SO₂ ergibt nach der Oxidation mit H₂O₂ und Fällern mit BaCl₂-Lösung 30.7 mg BaSO₄, entspr. 8.43 mg SO₂. Es werden also 0.13 mmol (55 Mol-%) SO₂ freigesetzt. Aus der Differenz **2b** – **4b** errechnet sich die entstandene Menge **1b** zu 31.7 Mol-%, entspr. 33.7 mg.

Bis(triäthylzinn)-sulfat (4b):

$C_{12}H_{30}O_4SSn_2$ (507.8) Ber. C 28.38 H 5.95 S 6.31 Gef. C 28.87 H 6.16 S 6.45

Bis(triäthylzinn)-sulfid (1b):

IR (Filmsp.): 2960 sst, 2950 sst, 2915 sst, 2880 sst, 1466 st, 1422 m, 1378 m – st, 1232 s – m, 1187 m – st, 1015 st, b, 959 m, 672 st, 665 st, 511 st, 488 m, 371 st, 321 m, 268 cm⁻¹ s – m.

b) *Thermogravimetrische Messung*: **2b** wurde unter N₂-Atmosphäre mit einer Geschwindigkeit von 2°C/min von 25 auf 550°C aufgeheizt und die Massenänderung linear und differentiell registriert (Abszissenmaßstab: 1 cm = 4 mg). Eingesetzte Menge: 21.1 mg (0.0415 mmol) **2b**. Massenverlust im Bereich 120–170°C: 1.4 mg (0.0219 mmol) SO₂, entspr. 53 Mol-%, Maximum bei 155°C. Massenverlust im Bereich 170–300°C: 5.8 mg (0.013 mmol) **1b**, entspr. 31.5 Mol-%, Maximum bei 275°C (Sdp. von **1b**). Einwaage – Gesamtverlust = 13.9 mg (0.0274 mmol) **4b**, entspr. 66.0 Mol-%.

II. Umsetzung von Bis(triorganozinn)-sulfiden bei höheren Temperaturen

1. *Umsetzungen bei Raumtemperatur*: Die Reaktionen werden im Einschlußrohr durchgeführt, Reaktionszeit 1 Tag. Präparation der Reaktanden und Aufarbeitung der Produkte erfolgen wie in Abschn. I beschrieben, Abweichungen sind unten angegeben.

a) *Umsetzung von 1a*: Als acetonunlösliche Komponente erhält man neben Schwefel noch Bis(trimethylzinn)-sulfat (**4a**), das durch mehrmaliges Waschen mit CS₂ gereinigt wird.

Bis(trimethylzinn)-sulfat (4a): Ansatz 1.0 g (2.8 mmol) **1a**, Ausb. 0.1 g (7%).

IR (fest/KBr): 1123 sst, b, 787 m–st, 622 m–st, 546 m, 514 cm⁻¹ s.

Bis(trimethylzinn)-thiosulfonat (2a): Ausb. 1.1 g (90%).

IR (fest/KBr): 1195 st, 1135 sst, 1022 st, 950 m, 784 sst, 641 st, 550 st, 517 cm⁻¹ s.

C₆H₁₈O₂S₂Sn₂ (423.7) Ber. C 17.02 H 4.27 S 15.13 Gef. C 17.81 H 4.16 S 15.57

Schwefel: Ausb. 110 mg (3.4 mmol S).

b) *Umsetzung von 1b*: Der acetonunlösliche Rückstand enthält nach dem Waschen mit CS₂ ein Gemisch aus **2b** und **5b**, das sich durch Digerieren mit 20 ml Äthanol trennen läßt. **5b** bleibt ungelöst, **2b** gewinnt man durch Einengen der Lösung und Fällern mit Äther zurück.

Bis(triäthylzinn)-thiosulfonat (2b): Ansatz 1.5 g (3.4 mmol) **1b**, Ausb. 0.25 g (15%).

IR (fest/KBr): 1215 st, 1024 st, 919 st, b, 676 cm⁻¹ st.

C₁₂H₃₀O₂S₂Sn₂ (507.9) Ber. C 28.38 H 5.95 S 12.63 Gef. C 28.00 H 5.74 S 12.90

„*Bis(triäthylzinn)-sulfon*“ (**3b**): Ausb. 0.8 g (50%).

IR (Filmsp.): 1519 m, 1458 m, 1422 s–m, 1378 s–m, 1234 m–st, 1194 m, 1133 st, 1014 st, b, 939 st, 780 s, 678 cm⁻¹ st.

Diäthylzinn-sulfit (5b): Ausb. 0.1 g (12%).

IR (fest/KBr): 1445 s–m, 1418 s–m, 1379 s, 1225 sch, 1188 s–m, 1012 sch, 970 st, 875 sst, b, 690 cm⁻¹ st.

Schwefel: Ausb. 80 mg (2.5 mmol S).

c) *Umsetzung von 1c*

Bis(tributylzinn)-thiosulfonat (2c): Ansatz 1.8 g (3.0 mmol) **1c**, Ausb. 1.1 g (54%).

IR (fest/KBr): 1177 st, 1079 m, 1012 sst, 961 sch, 924 sst, 875 sch, 864 st, 697 sch, 672 m–st, 633 st, 515 cm⁻¹ s–m.

Schwefel: Ausb. 40 mg (1.25 mmol S).

d) *Umsetzung von 1d*: Das Reaktionsprodukt wird mit Äther aufgenommen und filtriert (D 3). Der Rückstand **8d** wird mehrmals mit Aceton und Äther gewaschen. Das Filtrat enthält **9d** neben nicht umgesetztem Ausgangsprodukt und wurde nicht weiter aufgearbeitet.

Diphenylzinn-bis(benzolsulfonat) (8d): Ansatz 1.0 g (1.4 mmol) **1d**, Ausb. 0.4 g (52%).

IR (fest/KBr): 1477 s–m, 1443 m, 1430 m–st, 1076 s–m, 1023 s–m, 999 s–m, 942 sst, b, 753 m, 734 m–st, 698 st, 688 m–st, 591 m–st, 458 cm⁻¹ m.

2. *Umsetzungen bei 60°C*: Die Umsetzungen werden im Einschlußrohr durchgeführt, die Reaktionszeit beträgt 1 Tag. Auch hier hat sich das Aufnehmen der Produkte mit Aceton bewährt.

a) *Umsetzung von 1a*: Die Suspension der Reaktionsprodukte in Aceton wird filtriert (D 3) und der Rückstand mehrmals mit Aceton gewaschen. Zur Entfernung des Schwefels digeriert man dreimal mit kleinen Portionen CS₂. Es bleibt **4a** zurück, das aus Äthanol umkristallisiert wird. Das ursprüngliche Acetonfiltrat enthält geringe Mengen **4a** und Schwefel und wird verworfen.

Bis(trimethylzinn)-sulfat (4a): Ansatz 1.6 g (4.5 mmol) **1a**, Ausb. 1.9 g (quantitat.).

IR (fest/KBr): 2995 s, 2920 s, 1395 ss, 1115 sst, b, 983 s, 782 st, 619 s, 542 m–st, 511 cm^{–1} s.

C₆H₁₈O₄SSn₂ (423.7) Ber. C 17.01 H 4.28 S 7.57 Gef. C 17.63 H 4.18 S 7.25

Schwefel: Ausb. 200 mg (6.3 mmol S).

b) *Umsetzung von 1b*: Das Acetonfiltrat wird verworfen, der Rückstand viermal mit je 5 ml CS₂ extrahiert und getrocknet. Das IR-Spektrum zeigt ein Gemisch aus **4b** und **5b**. Die Trennung gelingt mit Wasser oder mit siedendem Äthanol, letztere Methode ist zu bevorzugen, da die Produkte reiner anfallen. **5b** bleibt nach fünfminütigem Kochen in ca. 50 ml Äthanol ungelöst, **4b** erhält man durch Einengen des Filtrats und Zusatz von Äther.

Bis(triäthylzinn)-sulfat (4b): Ansatz 2.2 g (5.0 mmol) **1b**, Ausb. 1.6 g (65%).

IR (fest/KBr): 1460 s, 1420 ss, 1380 s, 1235 ss, 1145 sch, 1118 sst, 1019 s, 960 s, 680 cm^{–1} m.

C₁₂H₃₀O₄SSn₂ (507.8) Ber. C 28.38 H 5.95 S 6.31 Gef. C 26.45 H 5.68 S 5.53

Diäthylzinn-sulfit (5b): Ausb. 0.25 g (20%).

IR (fest/KBr): 1187 s, 970 sch, 875 sst, b, 690 cm^{–1} st.

C₄H₁₀O₃SSn (256.8) Ber. C 18.70 H 3.92 S 12.48 Gef. C 18.53 H 3.90 S 11.74

Schwefel: Ausb. 100 mg (3.1 mmol S).

c) *Umsetzung von 1c*: Das Acetonfiltrat enthält **4c** neben etwas Schwefel, der durch mehrmaliges Umlösen entfernt wird. **4c** bleibt nach dem Trocknen bei 60°C i. Hochvak. als farbloses, sehr viskoses Öl zurück, das sich nicht zur Kristallisation bringen ließ. Der Acetonrückstand besteht aus **6c** und Schwefel, der durch mehrfaches Waschen mit CS₂ abgetrennt wird. Das schwerlösliche **6c** reinigt man durch kurzes Auskochen mit Äthanol.

Bis(tributylzinn)-sulfat (4c): Ansatz 1.9 g (3.1 mmol) **1c**, Ausb. 1.5 g (75%).

IR (Filmsp.): 1468 m–st, 1420 s, 1380 m, 1244 m, 1093 sst, b, 1025 m–st, 964 m, 880 m, 871 m, 701 m, 678 m, 615 cm^{–1} st.

C₂₄H₅₄O₄SSn₂ (676.1) Ber. C 42.63 H 8.05 S 4.74 Gef. C 42.07 H 8.18 S 4.98

Dibutylzinn-sulfat (6c): Ausb. 0.3 g (30%).

IR (fest/KBr): 1464 s–m, 1417 ss, 1377 s, 1207 m, 1105 sst, b, 1075 st, b, 1033 sch, 1023 m–st, 970 sch, 880 m, 854 sch, 688 m, 654 s–m, 617 s, 589 cm^{–1} m–st.

C₈H₁₈O₄SSn (329.0) Ber. C 29.21 H 5.52 S 9.75 Gef. C 29.93 H 5.62 S 9.97

Schwefel: Ausb. 180 mg (5.6 mmol S).

d) *Umsetzung von 1d*: Die Reaktionsprodukte werden in Äther aufgenommen und filtriert (D 3). Der Rückstand **8d** wird mit Aceton und Äther gewaschen und getrocknet. Aus dem Filtrat erhält man **9d**, das durch Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol gereinigt wird.

Diphenylzinn-bis(benzolsulfinat) (8d): Ansatz 1.5 g (2.05 mmol) **1d**, Ausb. 1.1 g (quantitat.), Schmp. 224°C (Lit.¹⁾ 220–222°C).

IR (fest/KBr): 1476 s, 1441 s–m, 1428 s–m, 1085 s, b, 1021 s, 997 s, 938 sst, b, 751 s–m, 731 s–m, 693 m, 684 sch, 587 m, 453 cm^{–1} s.

C₂₄H₂₀O₄S₂Sn (555.2) Ber. C 51.92 H 3.63 S 11.55 Gef. C 51.69 H 3.38 S 12.35

Diphenylzinn-sulfid (9d): Ausb. 0.5 g (84 %), Schmp. 176–178°C (Lit.¹¹⁾ 181–184°C).

IR (fest/KBr, Nujol-Susp.*): 1483 m, 1436 st, 1074 m, 1023 s–m, 1000 m–st, 730 st, 698 st, 445 m–st, 370 st*, 341 cm⁻¹ s–m*.

C₁₂H₁₀SSn (305.5) Ber. C 47.26 H 3.30 S 10.51 Gef. C 47.66 H 3.96 S 10.36

III. Umsetzung von Diorganozinn-sulfiden mit SO₂

Da bei Temperaturen unterhalb von 0°C keine oder nur geringe Reaktivität beobachtet wurde, beschränken sich die Versuche auf Raumtemp. und 60°C. Das betr. Diorganozinn-sulfid **9** wird im Einschlußrohr mit 15–20 ml flüss. SO₂ in der angegebenen Zeitspanne umgesetzt. Nach dem Abdampfen des Schwefeldioxids nimmt man das Reaktionsprodukt mit Aceton auf und filtriert (D 3). Im Filtrat findet man neben nicht umgesetztem Ausgangsprodukt geringe Mengen Nebenprodukte. Da sowohl die primären Insertionsprodukte **10** als auch die Sulfite **5** schwerlöslich sind, verbleibt als einzige Reinigungsmethode gründliches Waschen mit Aceton und CS₂. Diphenylzinn-sulfid (**9d**) reagiert erst bei 60°C mit SO₂.

1. Umsetzungen bei Raumtemperatur

Dimethylzinn-thiosulfit (10a): Ansatz 0.47 g (2.60 mmol) **9a**, Reaktionszeit 6 h, Ausb. 0.4 g (63 %).

IR (fest/KBr, Nujol-Susp.*): 3020 ss, 2930 s, 1405 ss, b, 1197 s, 959 sst, b, 869 st, 782 sst, b, 632 m, 564 s–m, 522 s, 446 s, 365 cm⁻¹ m*.

C₂H₆O₂S₂Sn (244.9) Ber. C 9.80 H 2.49 S 26.17 Gef. C 10.19 H 2.57 S 24.79

Diäthylzinn-thiosulfit (10b): Ansatz 0.84 g (4.02 mmol) **9b**, Reaktionszeit 2 h, Ausb. 0.25 g (23 %).

10b läßt sich auch bei kurzer Reaktionszeit nicht analysenrein darstellen, ist aber auf Grund seines IR-Spektrums, das sich deutlich von anderen Äthylzinn-sulfiten unterscheidet, gut zu charakterisieren.

IR (fest/KBr, Nujol-Susp.*): 2972 m, 2948 m, 2920 m, 2865 m, 1448 s–m, 1418 s–m, 1372 s, 1229 s, 1190 m–st, 1005 sch, 974 st, 920 sst, b, 822 sst, b, 678 st, 630 m, 527 s, 496 s–m, 443 s, 343 cm⁻¹ m*.

C₄H₁₀O₂S₂Sn (272.9) Ber. C 17.59 H 3.70 S 23.49 Gef. C 19.48 H 4.12 S 21.25

2. Umsetzungen bei 60°C

Dimethylzinn-sulfit (5a): Ansatz 0.65 g (3.6 mmol) **9a**, Reaktionszeit 1 d, Ausb. 0.8 g (quantitat.).

IR (fest/KBr): 3015 ss, 2933 s, 1405 ss, 1263 ss?, 1203 s, 983 sch, 903 sst, b, 786 sst, 653 m–st, 590 s?, 562 s, 524 s, 442 cm⁻¹ s.

C₂H₆O₃SSn (228.8) Ber. C 10.50 H 2.64 S 14.01 Gef. C 10.11 H 2.44 S 13.74

Schwefel: Ausb. 110 mg (3.4 mmol S).

Diäthylzinn-sulfit (5b): Ansatz 1.0 g (4.8 mmol) **9b**, Reaktionszeit 1 d, Ausb. 1.1 g (90 %).

IR (fest/KBr): 2978 sch, 2960 m, 2930 m, 2870 m, 1452 s–m, 1421 s–m, 1375 s, 1231 s, 1192 m, 977 st, 887 sst, b, 683 st, 644 m, 517 s, 498 m, 441 cm⁻¹ s.

C₄H₁₀O₃SSn (256.8) Ber. C 18.70 H 3.92 S 12.48 Gef. C 18.95 H 4.22 S 12.30

Schwefel: Ausb. 125 mg (3.9 mmol S).

Diphenylzinn-sulfit (5d): Ansatz 0.4 g (1.3 mmol) **9d**, Reaktionszeit 15 h, Ausb. 0.1 g (20 %).

IR (fest/KBr): 1476 m, 1440 s (Verunr.), 1424 st, 1295 s, b (Verunr.), 1070 m, 1019 m–st, 995 st, 954 st, b, 750 s (Verunr.), 725 st, 691 st, 441 cm⁻¹ m.

C₁₂H₁₀O₃SSn (352.8) Ber. C 40.82 H 2.86 S 9.09 Gef. C 41.23 H 2.74 S 7.34