

SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS VERHALTEN VON ORGANOZINNVERBINDUNGEN GEGENÜBER FLÜSSIGEM SCHWEFELDIOXID

II*. REAKTIONEN VON ARYLSTANNANEN MIT FLÜSSIGEM SO₂

UDO KUNZE, EKKEHARD LINDNER und JOHNSON KOOLA

Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 21. Februar 1972)

SUMMARY

The behaviour of tetraarylstannanes, R₄Sn (R = C₆H₅CH₂, C₆H₅, *o*-, *m*-, *p*-CH₃C₆H₄), towards SO₂ under various conditions has now been studied in detail. Compared to aliphatic tetraorganostannanes, the variability of the reaction products is much less, so that in nearly all cases only disulfates, R₂Sn(O₂SR)₂, are formed. The aromatic tin(IV) mono-, di- and tri-sulfates are also obtained by metathetical reaction between the corresponding organotin halides and sodium sulfates. A unique feature of triaryltin chlorides, R₃SnCl (R = C₆H₅, *o*-, *m*-, *p*-CH₃C₆H₄), is their disproportionation in liquid SO₂ leading to disulfates, R₂Sn(O₂SR)₂, and dichlorides, R₂SnCl₂. (*p*-CH₃C₆H₄)₂SnCl₂, under more efficient conditions, also accepts SO₂ forming (*p*-CH₃C₆H₄SO₂)₂SnCl₂. The structural investigations of the newly prepared compounds are carried out on the basis of their IR and ¹H NMR spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Verhalten von Tetraarylstannanen, R₄Sn (R = C₆H₅CH₂, C₆H₅, *o*-, *m*-, *p*-CH₃C₆H₄), gegenüber SO₂ unter verschiedenen Bedingungen ist jetzt im einzelnen untersucht worden. Verglichen mit den aliphatischen Tetraorganostannanen ist die Variationsbreite der Reaktionsprodukte wesentlich geringer, so dass in fast allen Fällen nur die Disulfate, R₂Sn(O₂SR)₂, entstehen. Die aromatischen Zinn(IV)-mono-, -di- und -tri-sulfate lassen sich auch durch doppelte Umsetzung der entsprechenden Organozinnhalogenide mit Natriumsulfaten darstellen. Eine Besonderheit der Triarylzinnchloride, R₃SnCl (R = C₆H₅, *o*-, *m*-, *p*-CH₃C₆H₄), ist ihre Disproportionierung in flüssigem SO₂ zu Disulfaten, R₂Sn(O₂SR)₂, und Dichloriden, R₂SnCl₂. (*p*-CH₃C₆H₄)₂SnCl₂ nimmt unter verschärften Bedingungen ebenfalls SO₂ unter Bildung von (*p*-CH₃C₆H₄SO₂)₂SnCl₂ auf. Die Strukturuntersuchungen der neu dargestellten Verbindungen werden mit Hilfe der IR- und ¹H-NMR-Spektren durchgeführt.

* Für I. Mitteilung siehe Ref. 1.

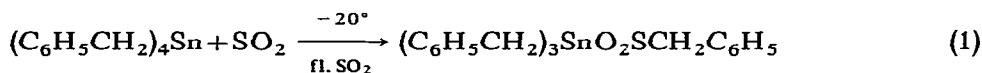
EINLEITUNG

In einer früheren Arbeit¹ untersuchten wir systematisch das Verhalten von Tetraalkylstannanen gegenüber flüssigem Schwefeldioxid in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und -zeit, sowie dem Wassergehalt des verwendeten SO₂. Bei geeigneter Wahl dieser Parameter führen die Reaktionen zur Bildung von Monosulfinen, R₃SnO₂SR, Disulfinen, R₂Sn(O₂SR)₂, Bis(trialkylzinn)sulfaten, (R₃Sn)₂SO₄, Dialkylzinn-sulfaten, R₂SnSO₄, und Dialkylzinn-sulfiten, R₂SnSO₃. In Fortführung dieser Untersuchungen haben wir jetzt auch Arylzinnverbindungen mit flüssigem SO₂ unter den oben angeführten Bedingungen umgesetzt, um den Einfluss aromatischer Substituenten auf die SO₂-Einschiebung in Organostannane zu ermitteln. Obwohl Tetrabenzylzinn und seine Derivate streng genommen nicht zu den Arylstannanen gehören, werden sie wegen ihrer Mittelstellung zwischen aliphatischen und aromatischen Organostannanen und der Strukturisomerie zu den Tolylzinnverbindungen in diesem Zusammenhang ebenfalls behandelt.

RESULTATE UND DISKUSSION

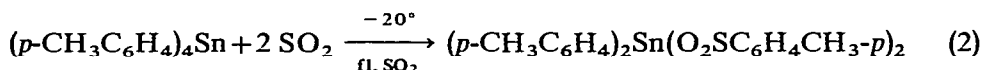
(1) Reaktionen von Tetraarylstannanen mit flüssigem SO₂

Bereits früher² hatten wir festgestellt, dass aromatische Zinnverbindungen bei -20° selbst bei langen Reaktionszeiten kein SO₂ aufnehmen. Dies konnten wir jetzt im Falle von (C₆H₅)₄Sn, (*o*-CH₃C₆H₄)₄Sn und (*m*-CH₃C₆H₄)₄Sn bestätigen. Tetrabenzylzinn verhält sich dagegen in mancher Hinsicht wie ein aliphatisches Stannan: Kondensiert man wasserfreies SO₂ bei tiefen Temperaturen auf (C₆H₅-CH₂)₄Sn, so erhält man gemäss



in geringer Ausbeute das entsprechende farblose, nur in heissem Alkohol lösliche, Tribenzylzinnphenylmethansulfinat (Smp. 233–235°).

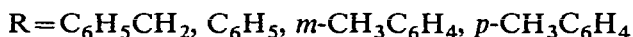
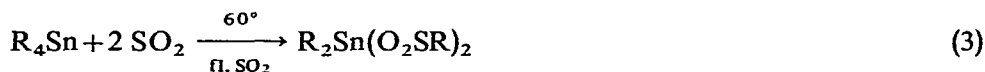
Überraschenderweise reagiert auch Tetra-*p*-tolylzinn bei dieser Temperatur in geringem Masse mit SO₂, jedoch entsprechend



bereits zum Di-*p*-tolylzinnbis(*p*-toluolsulfinat). Die farblose Verbindung schmilzt bei 170–171° und zeigt die für aromatische Disulfinate typische Schwerlöslichkeit. (*p*-CH₃C₆H₄)₄Sn ist somit als reaktionsfähigstes der drei isomeren Tetratolylstannane anzusehen.

Während Tetraphenyl- und Tetra-*o*-tolylstannan bei +20° mit SO₂ noch keine Reaktion eingehen, entstehen aus Tetra-*m*-tolyl- und Tetra-*p*-tolylstannan analog Gl. (2) die Verbindungen Di-*m*-tolylzinnbis(*m*-toluolsulfinat) und Di-*p*-tolylzinnbis(*p*-toluolsulfinat) in hoher Ausbeute. Es ist anzunehmen, dass diese SO₂-Einschiebungen wie beim Tetraphenylstannan³ über die Monosulfinat-Stufe verlaufen, die jedoch sofort weiter SO₂ aufnimmt und in das Disulfinat übergeht. Die Sonderstellung des Tetrabenzylstannans zeigt sich darin, dass unter diesen Bedingungen das Monosulfinat in guter Ausbeute isolierbar ist und erst bei höherer Temperatur (vgl. nächster Abschnitt) zum Disulfinat weiterreagiert.

Infolge der ausgeprägten sterischen Hinderung bleibt die SO₂-Aufnahme bei Tetra-*o*-tolylzinn selbst nach einer Temperaturerhöhung auf 60° noch erschwert. Dagegen beobachtet man jetzt bei Tetrabenzyl-, -phenyl-, -*m*-tolyl- und -*p*-tolylstannan einheitlich die Bildung der entsprechenden, schwerlöslichen Disulfinate:



Es fällt auf, dass die Ausbeuten bei den *m*- und *p*-Tolylverbindungen bereits wieder absinken (vgl. Tabelle 1); die optimale Arbeitstemperatur liegt also offensichtlich bei 20–30°.

Di-*o*-tolylzinnbis(*o*-toluolsulfinat) erhält man erst bei 90°, allerdings nur in 20% Ausbeute. Die anderen Tetratolylstannane sowie Tetraphenylstannan zersetzen sich bereits bei dieser Temperatur. In unverändert hoher Ausbeute lässt sich nur Di-benzylzinnbis(phenylmethansulfinat) isolieren.

TABELLE 1

UMSETZUNGEN VON TETRAARYLSTANNANEN, R₄Sn (R=C₆H₅CH₂, C₆H₅, *o*-, *m*-, *p*-CH₃-C₆H₄^a). MIT FLÜSSIGEM SO₂ BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN

Ausgangs- verbindungen	Reaktionszeit (Tage)	Produkte	Ausbeute (%)	Smp. (°C)
<i>T</i> = -20°				
Bz ₄ Sn	1	Bz ₃ SnO ₂ SBz	5	233–235
Ph ₄ Sn	2	keine Reaktion		
<i>o</i> -To ₄ Sn	3	keine Reaktion		
<i>m</i> -To ₄ Sn	1	keine Reaktion		
<i>p</i> -To ₄ Sn	1	<i>p</i> -To ₂ Sn(O ₂ STo- <i>p</i>) ₂	5	170–171
<i>T</i> = +20°				
Bz ₄ Sn	1	Bz ₃ SnO ₂ SBz	35	233–235
Ph ₄ Sn	2	keine Reaktion		
<i>o</i> -To ₄ Sn	2	keine Reaktion		
<i>m</i> -To ₄ Sn	1	<i>m</i> -To ₂ Sn(O ₂ STo- <i>m</i>) ₂	75	168–169
<i>p</i> -To ₄ Sn	1	<i>p</i> -To ₂ Sn(O ₂ STo- <i>p</i>) ₂	95	170–171
<i>T</i> = 60°				
Bz ₄ Sn	1	Bz ₂ Sn(O ₂ SBz) ₂	72	176
Ph ₄ Sn	2	Ph ₂ Sn(O ₂ SPh) ₂	80	205–206
<i>o</i> -To ₄ Sn	1	keine Reaktion		
<i>m</i> -To ₄ Sn	1	<i>m</i> -To ₂ Sn(O ₂ STo- <i>m</i>) ₂	57	168–169
<i>p</i> -To ₄ Sn	1	<i>p</i> -To ₂ Sn(O ₂ STo- <i>p</i>) ₂	48	170–171
<i>T</i> = 90°				
Bz ₄ Sn	3	Bz ₂ Sn(O ₂ SBz) ₂	74	176
Ph ₄ Sn	3–5	Zersetzung		
<i>o</i> -To ₄ Sn	3	<i>o</i> -To ₂ Sn(O ₂ STo- <i>o</i>) ₂	20	> 300 Zers.
<i>m</i> -To ₄ Sn	1–2	Zersetzung		
<i>p</i> -To ₄ Sn	3	Zersetzung		

^a In dieser Tabelle und in den folgenden werden nachstehende Abkürzungen verwendet: C₆H₅CH₂ = Bz, C₆H₅ = Ph, *o*-CH₃C₆H₄ = *o*-To, *m*-CH₃C₆H₄ = *m*-To, *p*-CH₃C₆H₄ = *p*-To.

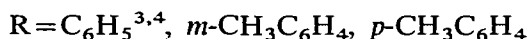
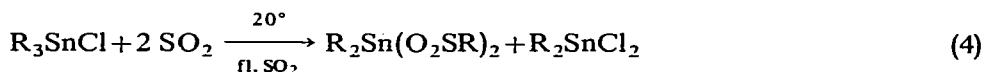
Eine Zusammenstellung sämtlicher durchgeführten Reaktionen mit wasserfreiem SO_2 gibt Tabelle 1.

Aus den vorstehenden Ergebnissen geht eindeutig die sterische Hinderung des *o*-Tolylrestes, sowie die substitutionsbegünstigende Wirkung der *p*-Tolylgruppe hervor. Tetrabenzyl- und Tetra-*m*-tolylzinn sind in ihrer Reaktivität gegenüber SO_2 vergleichbar, wobei sich die Sonderstellung des $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Sn}$ in der Bildung des Monosulfins bei milden Bedingungen zeigt. Besonders bei niedrigen Temperaturen lässt sich daher für Tetraarylstannane, R_4Sn , in der Reihe: $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 < \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2 \approx m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 < \text{C}_6\text{H}_5 < o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ eine Erschwerung der Spaltung der Sn-C-Bindung mit SO_2 feststellen.

Bei der SO_2 -Einschiebung in aliphatische Tetraorganostannane haben wir bezüglich der Reaktionsprodukte eine deutliche Abhängigkeit vom Wassergehalt des verwendeten Schwefeldioxids festgestellt¹. Es lag deshalb nahe, auch aromatische Tetraorganostannane mit wasserhaltigem SO_2 umzusetzen. Die Variationsbreite der Reaktionen erweist sich hier aber als wesentlich geringer. So erhält man bis ca. 60° in allen Fällen die entsprechenden Diarylzinnendisulfinate in geringer Ausbeute, während bei 90° Zersetzung eintritt. Bei den isomeren Tetratolylstannanen könnten auf Grund der IR-Spektren auch Sulfit als Nebenprodukte entstehen, eine Isolierung in analysenreiner Form ist jedoch in keinem Fall gelungen.

(2) Umsetzung von Arylzinnchloriden mit flüssigem SO_2

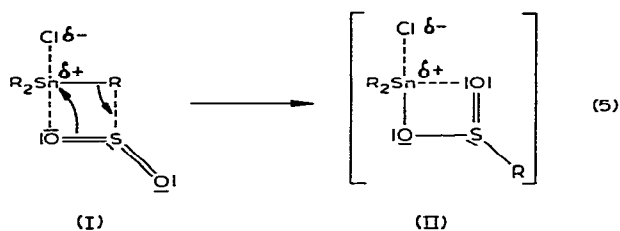
In einer früheren Arbeit³ berichteten wir über die SO_2 -Einschiebung in Triphenylzinnchlorid, welche bei $20\text{--}60^\circ$ zur Bildung von Diphenylzinnbis(benzolsulfinat) und Diphenylzinndichlorid führt, während aliphatische Organozinnhalogenide bekanntlich nicht mit SO_2 reagieren⁴. Dieses Ergebnis wurde inzwischen von Edmondson *et al.*⁵ bestätigt. Wir zeigten nun, dass diese Reaktion keinesfalls auf Triphenylzinnchlorid beschränkt ist. Vielmehr nehmen auch Tri-*m*- und Tri-*p*-tolylzinnchlorid bereits bei 20° SO_2 auf und disproportionieren gemäss



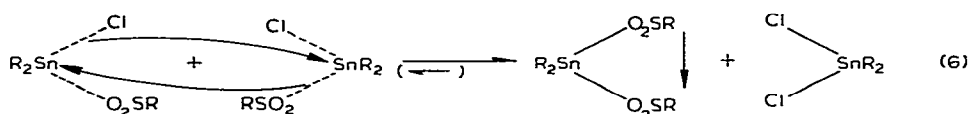
in die entsprechenden Disulfinate und Dichloride. Die Disulfinate können wegen ihrer Schwerlöslichkeit leicht abgetrennt werden; von den Diarylzinnchloriden lässt sich infolge der extrem hohen Löslichkeit in organischen Solvenzien und des niedrigen Schmelzpunkts nur das Diphenylzinndichlorid (Schmp. $37\text{--}38^\circ$) in kristalliner Form isolieren. Es ist auffällig, dass weder Tribenzyl- noch Tri-*o*-tolylzinnchlorid bei Raumtemperatur mit SO_2 reagieren. Während $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{SnCl}$ das für aliphatische Triorganozinnhalogenide charakteristische Verhalten zeigt⁴, dürfte die mangelnde Reaktivität des $(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SnCl}$ wiederum auf sterische Hinderung zurückzuführen sein. Bei 60° tritt nämlich auch hier analog Gl. (4) Disproportionierung unter Bildung des Disulfins und Dichlorids ein.

Obwohl ein ionischer Mechanismus naheliegt, erscheint er wegen der geringen Leitfähigkeit der Triarylzinnhalogenide in flüssigem SO_2 doch fraglich [z.B.: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-SnCl}^4$: $\kappa = 2.3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ für $c = 0.494 \text{ mMol l}^{-1}$ bei -10°]. Da auch kein Zwischenprodukt auftritt und ein Angriff von SO_2 auf die Sn-Cl-Bindung in keinem

Fall beobachtet wurde, verläuft die Reaktion vermutlich über solvatisierte Donor-Akzeptor-Komplexe nach folgendem Schema:

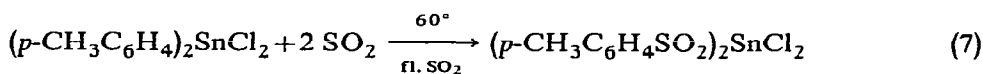


2 Mol des offenbar instabilen Übergangskomplexes (II) disproportionieren nun durch Ligandenaustausch in Disulfinat und Dichlorid, wobei das Gleichgewicht infolge der Schwerlöslichkeit der Diarylzinnbisulfinate nach rechts verschoben wird:

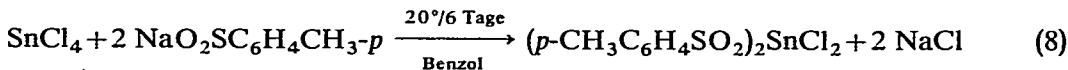


Die Reaktionen gemäss Gl. (4) sind mit den analogen Umsetzungen von Trimethylzinnchlorid mit SO₃ zu Dimethylzinnbis(methansulfonat) und Dimethylzinn-dichlorid zu vergleichen^{6,7}. Eine bevorzugte Bildung der R₂Sn-Stufe beobachtet man auch bei der Einwirkung von Sulfonylchloriden auf Trimethylzinnlithium⁸: CF₃SO₂Cl reagiert mit (CH₃)₃SnLi nur in sehr geringem Masse zu (CH₃)₃SnO₂SCF₃; im wesentlichen entstehen (CH₃)₂SnCl₂ und CF₃SO₂Li. Bei der Einwirkung von SO₂ auf Organoaluminiumchloride bleibt die Al-Cl-Bindung dagegen erhalten⁹. Die Disproportionierungsreaktionen sind offenbar charakteristisch für das Zinn und stellen ein Pendant zu den bekannten Komproportionierungen^{10a} dar.

Ein den Organoaluminiumhalogeniden entsprechendes Verhalten zeigt dagegen das Di-*p*-tolylzinn-dichlorid, das bei höheren Temperaturen innerhalb eines Tages gemäss



in Bis(*p*-toluolsulfinato)zinn-dichlorid übergeht. Die farblose Verbindung ist in organischen Solvenzien gut löslich und schmilzt bei 203–205° unter Zersetzung. Auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen liegen in Lösung Assoziate ($n=2-4$) vor. Die Verbindung lässt sich auch durch Umsetzung von SnCl₄ mit der entsprechenden Menge Natrium-*p*-toluolsulfinat in Benzol darstellen:



Mit Diphenylzinn-dichlorid und flüssigem SO₂ tritt zwar bei 60° auch eine Reaktion ein, jedoch entsteht hier ein Gemisch aus partiell substituiertem und unverändertem Ausgangsprodukt, dessen Trennung ergebnislos verlief. Vermutlich ist die Ursache in der Instabilität des (C₆H₅SO₂)₂SnCl₂ zu suchen, da auch die Darstel-

TABELLE 2

REAKTIONEN VON TRIARYLZINNCHLORIDEN, R_3SnCl ($R = C_6H_5CH_2, C_6H_5, o-, m-, p-CH_3-C_6H_4$), UND DIARYLZINNDICHLORIDEN, R_2SnCl_2 ($R = C_6H_5CH_2, C_6H_5, p-CH_3C_6H_4$), MIT FLÜSSIGEM SO_2

Ausgangs- verbindung	Reaktionszeit (Tage)	Hauptprodukt	Ausbeute (%)	Smp. (°C)
$T = 20^\circ$				
Bz ₃ SnCl	2–4	keine Reaktion		
Ph ₃ SnCl	1	Ph ₂ Sn(O ₂ SPh) ₂	95	205–206
<i>o</i> -To ₃ SnCl	2	keine Reaktion		
<i>m</i> -To ₃ SnCl	1	<i>m</i> -To ₂ Sn(O ₂ STo- <i>m</i>) ₂	75	168–169
<i>p</i> -To ₃ SnCl	1	<i>p</i> -To ₂ Sn(O ₂ STo- <i>p</i>) ₂	80	170–171
Bz ₂ SnCl ₂	2–3	keine Reaktion		
Ph ₂ SnCl ₂	2	keine Reaktion		
<i>p</i> -To ₂ SnCl ₂	1	keine Reaktion		
$T = 60^\circ$				
Bz ₃ SnCl	2	keine Reaktion		
<i>o</i> -To ₃ SnCl	2	<i>o</i> -To ₂ Sn(O ₂ STo- <i>o</i>) ₂	60	> 300 Zers.
Bz ₂ SnCl ₂	3	keine Reaktion		
Ph ₂ SnCl ₂	2	nicht identifz. Gemisch		
<i>p</i> -To ₂ SnCl ₂	2	(<i>p</i> -ToSO ₂) ₂ SnCl ₂	43	203–205

lung aus SnCl₄ und Natriumbenzolsulfinat misslang.

Da die SO₂-Einschiebung in Diarylzindichloride offensichtlich eine beträchtliche Aktivierungsenergie erfordert, macht sie sich bei der Disproportionierung der Triarylzinnchloride normalerweise nicht bemerkbar.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Reaktionen der Arylzinnchloride mit flüssigem SO₂.

Vergleicht man abschliessend die Reaktivität sämtlicher von uns untersuchten Organozinnverbindungen gegenüber SO₂, so fallen vor allem zwei Merkmale auf:

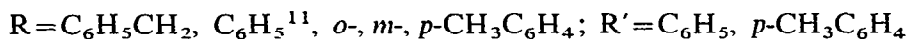
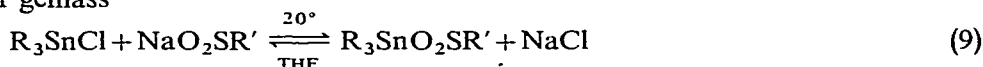
- (1) die durchschnittlich höhere Reaktionsfähigkeit der Tetraalkylstannane;
- (2) die beträchtlich grössere Reaktivität der aromatischen Organozinnhalogenide im Verhältnis zu den aliphatischen.

Die Erklärung für diesen vermeintlichen Widerspruch liegt vermutlich darin, dass aromatische Organozinnverbindungen ganz allgemein leichter mit SO₂ zu reagieren vermögen als aliphatische. Die Bildung des SO₂-Addukts [vgl. (I) in Gl. (5)], welches dann in einer Synchronreaktion zum "Insertion"-Produkt weiterreagiert, ist nämlich durch die mögliche Wechselwirkung zwischen geeigneten freien *d*-Orbitalen des Schwefels und dem π -Elektronensystem des aromatischen Restes energetisch begünstigt^{10b}. So konnte in keinem Fall die Bildung des Monosulfinsats beobachtet werden, vielmehr werden stets 2 Mol SO₂ aufgenommen. Dass Tetraarylstannane dennoch im Mittel schwerer eine Reaktion mit SO₂ eingehen als Tetraalkylstannane, hat wahrscheinlich ausschliesslich sterische Gründe (grossvolumiger aromatischer Rest). Darauf weist auch das Verhalten von Tetraalkylstannanen mit langkettigem oder verzweigtem Rest hin, die ebenfalls vermindertes Reaktionsvermögen gegenüber SO₂ zeigen¹. In den Triarylzinnhalogeniden wird aber die sterische Hinderung vermindert, da diese Verbindungen nur noch drei voluminöse Reste enthalten.

(3) *Umsetzung von Arylzinnchloriden mit Natriumsulfinaten*

Schon früher konnten wir zeigen, dass sich Organozinn-sulfinat auch durch Umsetzung von Organozinnhalogeniden mit Natriumsulfinaten darstellen lassen¹¹. Dieses Verfahren gewinnt vor allem dort Bedeutung, wo es nicht gelingt, die entsprechenden Sulfinat durch SO₂-Einschiebung darzustellen, wie dies bei den Triarylzinnarensulfinaten der Fall ist. Weiterhin ist es nicht möglich, mehr als zwei Moleküle SO₂ in Organozinnverbindungen einzuschieben, d.h. Tri- oder Tetrasulfinato-Komplexe des Zinns müssen ebenfalls auf diese Weise synthetisiert werden.

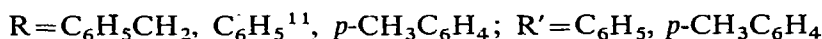
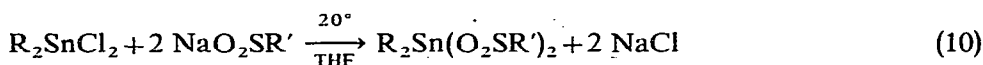
Um auch die aromatischen Monosulfinat des Zinns zu charakterisieren, setzen wir gemäss



Tribenzyl-, Triphenyl- und die isomeren Tritolylzinnchloride mit Natrium-benzol- bzw. -*p*-toluolsulfinat um. Für R = C₆H₅CH₂ und C₆H₅ verlaufen die Reaktionen innerhalb von 1–2 Tagen nahezu quantitativ. Dies ist auf die Schwerlöslichkeit der gebildeten Monosulfinat zurückzuführen, durch die das Gleichgewicht (9) überwiegend nach rechts verschoben wird. Für R = *o*-, *m*-, *p*-CH₃C₆H₄ ist die Reaktion dagegen selbst nach drei Wochen nicht vollständig, die Ausbeute beträgt nie mehr als 10–20%. Das Minimum wird mit 2% bei (*o*-CH₃C₆H₄)₃SnO₂SC₆H₄CH₃-*p* erreicht. Gerade die Bildung dieser Verbindung liefert aber ein interessantes Beispiel für den lösungsmittelabhängigen Verlauf dieses Reaktionstyps: Arbeitet man nämlich nicht in getrocknetem, sondern in wasserhaltigem THF, so steigt die Ausbeute schon nach zweitägiger Reaktion sprunghaft auf 80% an. Dass es sich aber um einen Sonderfall handelt, zeigt die Tatsache, dass die Anwendung dieser Methode auf (*o*-CH₃C₆H₄)₃-SnCl und NaO₂SC₆H₅ zu keiner Verbesserung des Resultats führt.

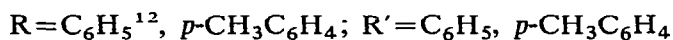
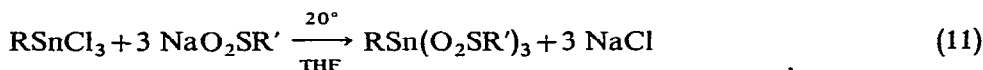
Bis auf ihre ausgeprägtere Löslichkeit in organischen Solvenzien sind die neu dargestellten Tritolylzinnmonosulfinat in ihren physikalischen Eigenschaften den Triphenylzinn-sulfinaten¹¹ an die Seite zu stellen.

Stets in guter Ausbeute verlaufen dagegen die Reaktionen von Diarylzinn-dihalogeniden mit Natriumsulfinaten, die gemäss



zu den schwerlöslichen aromatischen Diorganozinn-disulfinaten führen. Die auf diesem Wege entstandenen Produkte sind mit den—soweit möglich—durch SO₂-Einschiebung dargestellten Verbindungen identisch. Die Eigenschaften dieser Komplexe sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Wie oben schon erwähnt, sind Trisulfinat nur durch Einwirkung von Organozinn-trichloriden auf Natriumsulfinat zugänglich:



Der vollständige Halogenaustausch stösst bei Organozinn-trichloriden stets auf

TABELLE 3

UMSETZUNG VON ARYLZINNCHLORIDEN MIT NATRIUMSULFINATEN, $\text{NaO}_2\text{SR}'$
 ($\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)

Ausgangs- verbindung	Reaktionszeit (Tage)	Reaktionsprodukt	Ausbeute (%)	Smp. (°C)
<i>Monochloride</i>				
Bz_3SnCl	1	$\text{Bz}_3\text{SnO}_2\text{SPh}$	quant.	230
Bz_3SnCl	1	$\text{Bz}_3\text{SnO}_2\text{STo-p}$	quant.	210
$\text{Ph}_3\text{SnCl}^{11}$	2	$\text{Ph}_3\text{SnO}_2\text{SPh}$	81	222–223
$\text{Ph}_3\text{SnCl}^{11}$	2	$\text{Ph}_3\text{SnO}_2\text{STo-p}$	70	218–219
$o\text{-To}_3\text{SnCl}$	21	$o\text{-To}_3\text{SnO}_2\text{SPh}$	14	156–158 u.Z.
$o\text{-To}_3\text{SnCl}$	21	$o\text{-To}_3\text{SnO}_2\text{STo-p}$	2	174–176
$o\text{-To}_3\text{SnCl}$ (THF/ H_2O)	2	$o\text{-To}_3\text{SnO}_2\text{STo-p}$	80	174–176
$m\text{-To}_3\text{SnCl}$	21	$m\text{-To}_3\text{SnO}_2\text{SPh}$	17	144–146
$m\text{-To}_3\text{SnCl}$	21	$m\text{-To}_3\text{SnO}_2\text{STo-p}$	12	234–235 u.Z.
$p\text{-To}_3\text{SnCl}$	21	$p\text{-To}_3\text{SnO}_2\text{SPh}$	15	181–183 u.Z.
$p\text{-To}_3\text{SnCl}$	21	$p\text{-To}_3\text{SnO}_2\text{STo-p}$	11	> 170 Zers.
<i>Dichloride</i>				
Bz_2SnCl_2	1	$\text{Bz}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SPh})_2$	quant.	276
Bz_2SnCl_2	1	$\text{Bz}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{STo-p})_2$	quant.	193
$\text{Ph}_2\text{SnCl}_2^{11}$	2	$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SPh})_2$	75	205–206
$\text{Ph}_2\text{SnCl}_2^{11}$	2	$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{STo-p})_2$	72	199–201
$p\text{-To}_2\text{SnCl}_2$	8	$p\text{-To}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SPh})_2$	65	187–199
$p\text{-To}_2\text{SnCl}_2$	8	$p\text{-To}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{STo-p})_2$	80	174–176
<i>Trichloride</i>				
PhSnCl_3^{12}	2	$\text{PhSn}(\text{O}_2\text{SPh})_3$	80	> 100 Zers.
PhSnCl_3^{12}	2	$\text{PhSn}(\text{O}_2\text{STo-p})_3$	85	> 100 Zers.
$p\text{-ToSnCl}_3$	8	$p\text{-ToSn}(\text{O}_2\text{STo-p})_3$	75	> 100 Zers.

Schwierigkeiten, so dass bei der Umsetzung von $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SnCl}_3$ mit $\text{NaO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ auch nicht annähernd stöchiometrischer Umsatz erfolgt, sondern ein Produkt der ungefähren Zusammensetzung $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ entsteht. Die Eigenschaften des neu dargestellten p -Tolylzintris(p -toluolsulfinats) entsprechen denen der bereits bekannten Trisulfinate¹².

(4) IR- und ¹H-NMR-Spektren

Die in Tabelle 4 angegebenen Frequenzen der asymmetrischen und symmetrischen SO_2 -Valenzschwingungen für aromatische Mono- und Di-sulfinato-Komplexe des vierwertigen Zinns sind mit den schon früher^{3,11} für analoge Verbindungen diskutierten vergleichbar. Die geringe Frequenzdifferenz spricht eindeutig für eine Verknüpfung beider O-Atome mit dem Koordinationszentrum, also für das Vorliegen eines Sulfinato-O,O'-Komplexes. Für die neu dargestellten Mono- und Di-sulfinate kommen daher die bereits in früheren Arbeiten^{1,3,11} beschriebenen Strukturmodelle in Frage.

Die IR-Spektren der homogenen, isomeren Ditolylzinndisulfinate liefern keinen Hinweis darauf, dass bei der SO_2 -Einschiebungsreaktion in die entsprechenden Tetratolylstannane Isomerisierung auftritt, da im "Fingerprint-Gebiet" zwischen

TABELLE 4

SO₂-Valenz- und Deformationsschwingungen (in cm⁻¹) von aromatischen Mono- und Disulfinato-Komplexen des Zinns (fest/KBr bzw. Nujol-Suspension*)

Verbindung	$\nu(\text{SO}_2)^a$		$\delta(\text{SO}_2)^a$
<i>Monosulfinate</i>			
Bz ₃ SnO ₂ SBz	973 sst	965 sch	958 sst
Bz ₃ SnO ₂ SPh	980 st	938 sst	580 s*
Bz ₃ SnO ₂ STo- <i>p</i>	985 st	949 sst	591 m*
α -Ph ₃ SnO ₂ SPh ¹³	979 m	952 st	573 s
β -Ph ₃ SnO ₂ SPh ¹³	976 st	930 sst	930 m
Ph ₃ SnO ₂ STo- <i>p</i> ¹¹	963 st	951 sch	932 sch
<i>o</i> -To ₃ SnO ₂ SPh	965 sst	957 sch	587 m-st*
<i>o</i> -To ₃ SnO ₂ STo- <i>p</i>	987 st	932 sst	591 m
<i>m</i> -To ₃ SnO ₂ SPh		960 sst, b	586 m*
<i>m</i> -To ₃ SnO ₂ STo- <i>p</i>		954 sst, b	590 m
<i>p</i> -To ₃ SnO ₂ SPh		960 sst, b	580 m
<i>p</i> -To ₃ SnO ₂ STo- <i>p</i>		954 sst, b	584 m-st
			580 m
<i>Disulfinate</i>			
Bz ₂ Sn(O ₂ SBz) ₂	970 sch	955 sst	578 s*
Bz ₂ Sn(O ₂ SPh) ₂		947 sst	591 st*
Bz ₂ Sn(O ₂ STo- <i>p</i>) ₂	949 sst	943 sch	581 st*
Ph ₂ Sn(O ₂ SPh) ₂ ¹¹	958 sst	945 sch	936 sst
			598 st*
			587 m-st*
Ph ₂ Sn(O ₂ STo- <i>p</i>) ₂ ¹¹	952 st	940 st	588 st*
<i>o</i> -To ₂ Sn(O ₂ STo- <i>o</i>) ₂	967 st, b	950 sch	590 s, b*
<i>m</i> -To ₂ Sn(O ₂ STo- <i>m</i>) ₂		941 sst, b	597 s-m*
<i>p</i> -To ₂ Sn(O ₂ SPh) ₂		948 sst	603 m-st* ?
			583 m*
<i>p</i> -To ₂ Sn(O ₂ STo- <i>p</i>) ₂		942 sst	590 m*
(<i>p</i> -ToSO ₂) ₂ SnCl ₂	945-920 sst, unaufgelöst		606 s, b*
	$\nu(\text{SnCl}_2)$: 350 m, b*		

^a s, schwach; m, mittel; st, stark; sst, sehr stark; sch, Schulter; b, breit.

etwa 700 und 900 cm⁻¹ jeweils nur das für die *o*-, *m*- und *p*-Substitution charakteristische Absorptionsmuster erscheint. Bei den gemischten Typen entsprechen die IR-Spektren in diesem Gebiet der Erwartung.

Im IR-Spektrum des *p*-Tolylzinntris(*p*-toluolsulfinats) treten im Bereich von 870-1090 cm⁻¹ fünf recht intensive Absorptionen auf, die wahrscheinlich sämtlich SO₂-Valenzschwingungscharakter aufweisen. Die Banden bei 1089 und 1072 cm⁻¹ dürften jedoch überwiegend auf substituentenabhängige Ringschwingungen (*q*-Schwingung nach Whiffen¹⁴) zurückzuführen sein. Im übrigen sind Spektrum und Struktur der genannten Verbindung mit den bereits bekannten Trisulfinate¹² vergleichbar.

Die aus den NMR-Spektren der isomeren Tritolylzinnchloride und einiger Arylzinn-sulfinate erhaltenen Daten sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die chemische Verschiebung der Methylprotonen in den angeführten Verbindungen entspricht der Erwartung. In den verschieden substituierten Komplexen (*o*-CH₃C₆H₄)₃SnO₂SC₆H₄CH₃-*p* und (*m*-CH₃C₆H₄)₃SnO₂SC₆H₄CH₃-*p* dürf-

TABELLE 5

¹H-NMR-DATEN EINIGER TRITOLYLZINNCHLORIDE UND -MONOSULFINATE, SOWIE VON *p*-CH₃C₆H₄Sn(O₂SC₆H₄CH₃-*p*)₃ UND (*p*-CH₃C₆H₄SO₂)₂SnCl₂ (TMS-Standard)

Verbindung	Chem. Verschiebung (τ)		Intensitätsverhältnis (Aromat. : CH ₃ -Protonen)	
	Aromat. Protonen ^a	Methyl- protonen	Ber.	Gef.
<i>o</i> -To ₃ SnCl	2.80	7.65	1.33	1.35
<i>m</i> -To ₃ SnCl	2.77	7.76	1.33	1.33
<i>p</i> -To ₃ SnCl	2.72	7.76	1.33	1.35
<i>o</i> -To ₃ SnO ₂ SPh	2.80	7.74	1.89	1.73
<i>o</i> -To ₃ SnO ₂ STo- <i>p</i>	2.67	7.64	1.33	1.40
		7.69		
<i>m</i> -To ₃ SnO ₂ SPh	3.04	8.02	1.89	1.85
<i>m</i> -To ₃ SnO ₂ STo- <i>p</i>	2.95	8.02	1.33	1.31
		7.86 (sch)		
<i>p</i> -To ₃ SnO ₂ SPh	3.10	7.80	1.89	1.88
<i>p</i> -To ₃ SnO ₂ STo- <i>p</i>	2.85	7.72	1.33	1.33
<i>p</i> -ToSn(O ₂ STo- <i>p</i>) ₃	2.80	7.74	1.33	1.39
(<i>p</i> -ToSO ₂) ₂ SnCl ₂	2.60	7.63	1.33	1.32

^a Mittelwert der Signalgruppe.

ten die Signale bei 7.69 bzw. 7.86 τ der *p*-Tolylgruppe entsprechen, jedoch ist eine eindeutige Zuordnung wegen des geringen Lageunterschiedes und der damit verbundenen teilweisen Überlappung der Peaks nicht möglich. Ebenso kann man mit den verwendeten Geräten nicht zwischen (gleich substituierten) Tolylgruppen am Zinn und Schwefel unterscheiden. Auffällig ist die relativ grosse Verschiebung des CH₃-Signals der *m*-Tolylgruppe (ca. 0.25 ppm) nach höheren Feldern beim Übergang vom Tri-*m*-tolylzinnchlorid zu den entsprechenden Sulfinato-Komplexen. Bei den übrigen Verbindungen bewegt sich die Änderung der chemischen Verschiebung praktisch im Rahmen der Fehlergrenze.

Charakteristisch für sämtliche *o*-Tolylzinnverbindungen ist das Auftreten von zwei symmetrisch zum CH₃-Signal angeordneten Satelliten im Abstand von jeweils etwa 0.05 ppm. Diese sind vermutlich auf einen Kopplungseffekt mit den aktiven Zinnisotopen ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn (*I* = 1/2) zurückzuführen (*J* = 7 Hz).

Die gefundenen Intensitätsverhältnisse von aromatischen und CH₃-Protonen stimmen innerhalb der Messgenauigkeit mit den vorausgerechneten überein und stützen so die angegebene Zusammensetzung der Verbindungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Reaktionen in flüssigem SO₂ werden in dickwandigen Einschlussrohren (2 mm) von ca. 50 ml Inhalt durchgeführt. Wasserfreies SO₂ erhält man durch Trocknen des Gases mit konz. Schwefelsäure und P₄O₁₀. Die Umsetzungen der Arylzinnchloride mit Natriumsulfinaten erfolgen unter Feuchtigkeitsausschluss in absolutem THF bei Raumtemperatur.

(1) Reaktionen von Tetraarylstannanen mit flüssigem SO₂*Allgemeine Vorschrift*

1–3 g (2–6 mMol) des betreffenden Tetraarylstannans werden mit 15–20 ml flüssigem SO₂ unter den angegebenen Bedingungen umgesetzt. Nach beendeter Reaktion dampft man das überschüssige SO₂ ab, nimmt die Reaktionsprodukte mit Äther–Petroläther auf und filtriert (G 3) vom unlöslichen Rückstand.

Tribenzylzinnphenylmethansulfinat wird zur Reinigung in heissem Alkohol gelöst, vom Rückstand abfiltriert und aus dem Filtrat mit Äther–Petroläther wieder ausgefällt. Das schwerlösliche Bis(phenylmethansulfinat) wird mit heissem Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Die übrigen Disulfinate lassen sich durch Waschen mit heissem Toluol und Äther reinigen.

(a) Reaktionen bei –20°

Tribenzylzinnphenylmethansulfinat. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich des IR-Spektrums und des Schmelzpunktes mit dem bei +20° erhaltenem Produkt (s. unten).

Di-p-tolylzinnbis(p-toluolsulfinat). Durch IR-Spektrum und Schmelzpunkt identifiziert.

(b) Reaktionen bei +20°

Tribenzylzinnphenylmethansulfinat. (Gef.: C, 62.52; H, 5.07; S, 6.60. C₂₈H₂₈O₂SSn ber.: C, 61.45; H, 5.16; S, 5.86%.)

Di-m-tolylzinnbis(m-toluolsulfinat). (Gef.: C, 55.62; H, 4.66; S, 10.30. C₂₈H₂₈O₄S₂Sn ber.: C, 55.01; H, 4.62; S, 10.49%.)

Di-p-tolylzinnbis(p-toluolsulfinat). (Gef.: C, 53.92; H, 3.57; S, 10.32. C₂₈H₂₈O₄S₂Sn ber.: C, 55.01; H, 4.62; S, 10.49%.)

(c) Reaktionen bei 60°

Dibenzylzinnbis(phenylmethansulfinat). (Gef.: C, 55.38; H, 4.54; S, 11.15. C₂₈H₂₈O₄S₂Sn ber.: C, 55.01; H, 4.62; S, 10.49%.)

Diphenylzinnbis(benzolsulfinat). (Gef.: C, 51.18; H, 3.56; S, 11.10. C₂₄H₂₀O₄S₂Sn ber.: C, 51.92; H, 3.63; S, 11.55%.)

Di-m-tolylzinnbis(m-toluolsulfinat). (Gef.: C, 53.83; H, 4.71; S, 10.60. C₂₈H₂₈O₄S₂Sn ber.: C, 55.01; H, 4.62; S, 10.49%.)

Di-p-tolylzinnbis(p-toluolsulfinat). (Gef.: C, 53.66; H, 7.00; S, 11.50. C₂₈H₂₈O₄S₂Sn ber.: C, 55.01; H, 4.62; S, 10.49%.)

(d) Reaktionen bei 90°

Dibenzylzinnbis(phenylmethansulfinat). IR-spektroskopisch identifiziert.

Di-o-tolylzinnbis(o-toluolsulfinat). (Gef.: C, 56.20; H, 5.00; S, 10.35. C₂₈H₂₈O₄S₂Sn ber.: C, 55.01; H, 4.62; S, 10.49%.)

(2) Umsetzung von Arylzinnchloriden mit flüssigem SO₂*Allgemeine Vorschrift*

1–3 g (2.5–7.5 mMol) des betreffenden Triarylzinnchlorids bzw. Diarylzinn-

dichlorids werden wie bei (1) mit flüssigem SO_2 umgesetzt.

Die entstehenden Disulfinate werden nach dem Aufnehmen des Rohprodukts mit Äther–Petroläther zur Reinigung mit heissem Toluol und Äther gewaschen und getrocknet. Wegen der extrem hohen Löslichkeit der Diarylzinndichloride in organischen Solvenzien lässt sich nur das Diphenylzinndichlorid durch Einengen des ätherischen Filtrats und Fällen mit Petroläther bei tiefen Temperaturen in kristalliner Form gewinnen.

Das bei der Reaktion von Di-*p*-tolylzinndichlorid mit SO_2 entstehende Produkt wird mit Petroläther aufgenommen und filtriert (G 3). Den Rückstand löst man in Toluol, filtriert erneut und fällt aus dem Filtrat mit Petroläther. Das so erhaltene reine Bis(*p*-toluolsulfinato)zinndichlorid wird filtriert, mit Petroläther und Äther gewaschen und getrocknet.

Die Umsetzung von SnCl_4 mit $\text{NaO}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* wird in wasserfreiem Benzol bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach sechstägiger Reaktionszeit filtriert man vom Ungelösten ab (G 4), engt das Filtrat ein und fällt mit Petroläther. Das so erhaltene Produkt wird wie oben beschrieben gereinigt.

(a) Reaktionen bei 20°

Diphenylzinnbis(benzolsulfinat). (Gef.: C, 52.07; H, 3.81; S, 11.40. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ ber.: C, 51.92; H, 3.63; S, 11.55%)

Diphenylzinndichlorid. (Gef.: C, 42.23; H, 2.97; Cl, 21.20. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Sn}$ ber.: C, 41.92; H, 2.93; Cl, 20.62%)

Di-*m*-tolylzinnbis(*m*-toluolsulfinat). (Gef.: C, 53.80; H, 5.27; S, 10.95. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ ber.: C, 55.01; H, 4.62; S, 10.49%)

Di-*p*-tolylzinnbis(*p*-toluolsulfinat). (Gef.: C, 53.82; H, 4.93; S, 9.43. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ ber.: C, 55.01; H, 4.62; S, 10.49%)

(b) Reaktionen bei 60°

Di-*o*-tolylzinnbis(*o*-toluolsulfinat). (Gef.: C, 54.02; H, 5.65; S, 9.37. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ ber.: C, 55.01; H, 4.62; S, 10.49%)

Bis(*p*-toluolsulfinato)zinndichlorid aus (*p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_2\text{SnCl}_2$ und SO_2 . (Gef.: C, 33.39; H, 3.25; Cl, 13.64; S, 13.65; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol, 1970; in CHCl_3 , 762. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ ber.: C, 33.62; H, 2.82; Cl, 14.18; S, 12.83%; Mol.-Gew., 499.98.)

Bis(*p*-toluolsulfinato)zinndichlorid aus SnCl_4 und $\text{NaO}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*. (Gef.: C, 33.67; H, 2.75; Cl, 14.51; S, 12.57. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ ber.: C, 33.62; H, 2.82; Cl, 14.18; S, 12.83%)

(3) Umsetzung von Arylzinchloriden mit Natriumsulfaten

Allgemeine Vorschrift

2–4 g (5–10 mMol) des betreffenden Organozinchlorids werden in THF gelöst und mit einem geringen Überschuss von Natriumorganosulfat bei Raumtemperatur umgesetzt. Der Rückstand wird filtriert (G 4) und mit THF gewaschen. Die THF-unlöslichen Sulfate (Tribenzyl-, Triphenyl-, Dibenzyl-, Diphenyl-, Di-*p*-tolylzinnsulfate) erhält man durch gründliches Waschen des Rückstands mit Wasser, Alkohol und Äther. Die löslichen Komplexe (Tri-*o*-, -*m*-, -*p*-tolylzinnsulfate, sowie

TABELLE 6

ANALYSENWERTE DER DURCH UMSETZUNG VON ORGANOZINNCHLORIDEN MIT NATRIUMORGANOSULFINATEN ERHALTENEN SULFINATO-KOMPLEXE (Mol.-Gewichte osmometrisch in CHCl₃)

Verbindung	Analysen, gef. (ber.) (%)			Mol.-Gew., gef. (ber.)
	C	H	S	
Bz ₃ SnO ₂ SPh	58.89 (60.75)	4.94 (4.92)	7.32 (6.01)	
Bz ₃ SnO ₂ STo- <i>p</i>	59.24 (61.45)	5.12 (5.16)	6.11 (5.85)	
Ph ₃ SnO ₂ SPh	58.69 (58.81)	4.10 (3.92)	6.53 (6.65)	
Ph ₃ SnO ₂ STo- <i>p</i>	59.44 (59.33)	4.39 (4.37)	6.35 (6.72)	455 ¹³ (505.20)
<i>o</i> -To ₃ SnO ₂ SPh	59.74 (60.75)	5.00 (4.92)	6.80 (6.01)	
<i>o</i> -To ₃ SnO ₂ STo- <i>p</i>	61.66 (61.45)	5.33 (5.16)	6.31 (5.85)	493 (547.20)
<i>m</i> -To ₃ SnO ₂ SPh	58.96 (60.75)	4.68 (4.92)	5.29 (6.01)	453 (533.25)
<i>m</i> -To ₃ SnO ₂ STo- <i>p</i>	59.24 (61.45)	5.25 (5.16)	6.24 (5.85)	489 (547.20)
<i>p</i> -To ₃ SnO ₂ SPh	58.90 (60.75)	5.30 (4.92)	5.85 (6.01)	553 (533.25)
<i>p</i> -To ₃ SnO ₂ STo- <i>p</i>	56.05 (61.45)	4.65 (5.16)	6.38 (5.85)	
Bz ₂ Sn(O ₂ SPh) ₂	53.75 (53.54)	3.70 (4.15)	10.83 (10.99)	
Bz ₂ Sn(O ₂ STo- <i>p</i>) ₂	54.46 (55.01)	4.40 (4.62)	10.86 (10.49)	
Ph ₂ Sn(O ₂ SPh) ₂	52.11 (51.92)	3.50 (3.63)	12.05 (11.55)	
Ph ₂ Sn(O ₂ STo- <i>p</i>) ₂	53.82 (53.54)	4.31 (4.15)	10.62 (10.99)	
<i>p</i> -To ₂ Sn(O ₂ SPh) ₂	53.03 (53.54)	4.03 (4.15)	11.50 (10.99)	
<i>p</i> -To ₂ Sn(O ₂ STo- <i>p</i>) ₂	53.15 (55.01)	4.57 (4.62)	10.30 (10.49)	
PhSn(O ₂ SPh) ₃	46.31 (46.55)	3.53 (3.26)	13.50 (15.53)	
PhSn(O ₂ STo- <i>p</i>) ₃	49.26 (49.03)	4.56 (3.96)	13.00 (14.54)	572 (661.38)
<i>p</i> -ToSn(O ₂ STo- <i>p</i>) ₃	49.01 (49.78)	4.46 (4.18)	14.23 (14.24)	616 (675.38)

Phenyl- und *p*-Tolyl-zinntrisulfinate) lassen sich aus dem Filtrat durch Einengen und Fällen mit Petroläther erhalten.

Die Umsetzung von Tri-*o*-tolylzinnchlorid mit Natrium-*p*-toluolsulfinat in wässrigem THF wird folgendermassen durchgeführt: Man löst die berechnete Menge Natriumsulfinat in der minimalen Menge Wasser und gibt diese Mischung zu der Lösung des Chlorids in THF. Man fügt nun soviel THF hinzu, dass eine klare Lösung

entsteht. Nach ein- bis zwei-tägigem Rühren bei Raumtemperatur kristallisiert das Tri-*o*-tolylzinn-*p*-toluolsulfinat aus. Die Kristalle werden filtriert (G 3), mit Petroläther gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet.

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

(4) IR- und 1H -NMR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 7-Gitterspektographen mit NaCl-Vorzerlegungsprisma vermessen. Für den langwelligen Bereich ($< 700\text{ cm}^{-1}$) verwendeten wir eine CsJ-Austauschoptik.

Die Aufnahme der 1H -NMR-Spektren erfolgte mit den Kernresonanz-Spektrometern C-60 H der Firma JEOL bzw. A-60 A von Varian.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die grosszügige finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Unser Dank gilt ferner dem Katholischen Akademischen Ausländer-Dienst für die Gewährung eines Stipendiums an J.K.

LITERATUR

- 1 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 51.
- 2 E. Lindner, U. Kunze, G. Ritter und A. Haag, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 119.
- 3 E. Lindner und U. Kunze, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) C53.
- 4 U. Kunze, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1970.
- 5 R. C. Edmondson, D. S. Field und M. J. Newlands, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 618.
- 6 L. Sechser, Dissertation, Univ. Würzburg, 1967.
- 7 H. Schmidbaur, L. Sechser und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 77.
- 8 E. Lindner und U. Kunze, unveröffentl. Ergebnisse.
- 9 J. Weidlein, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 947; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 927; *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 63.
- 10 (a) K. A. Kozeschkow, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 62 (1929) 996; 66 (1933) 1661.
(b) C. W. Fong und W. Kitching, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3791.
- 11 E. Lindner, U. Kunze, G. Vitzthum, G. Ritter und A. Haag, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 131.
- 12 E. Lindner, U. Kunze und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 59.
- 13 E. Lindner und U. Kunze, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 7 (1971) 573.
- 14 D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.

J. Organometal. Chem., 40 (1972)