

SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS VERHALTEN VON ORGANOZINNVERBINDUNGEN GEGENÜBER FLÜSSIGEM SCHWEFELDIOXID

III*. SO₂-DISPROPORTIONIERUNG BEI EINSCHIEBUNGSREAKTIONEN AN TETRAALKYLSTANNANEN

UDO KUNZE, EKKEHARD LINDNER UND JOHNSON KOOLA
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen (Deutschland)
(Eingegangen den 6. November 1972)

SUMMARY

When liquid SO₂ is allowed to react with the tetraalkyltin compounds (CH₃)₄-Sn and (C₂H₅)₄Sn at 60°, disproportionation of sulfur takes place resulting in the formation of the corresponding bis(trialkyltin) sulfates, [R₃Sn]₂SO₄, and alkanethio-sulfonic acid S-alkyl esters, RSO₂SR (R = CH₃, C₂H₅). The course of the reaction is discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

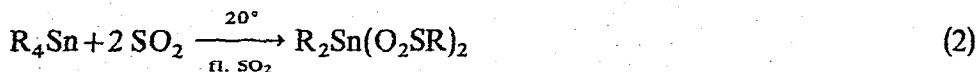
Lässt man bei +60° flüssiges SO₂ auf die Tetraalkylstannane (CH₃)₄Sn und (C₂H₅)₄Sn einwirken, so erfolgt eine Disproportionierung des Schwefels unter Bildung des entsprechenden Bis(trialkylzinn)sulfats [R₃Sn]₂SO₄ und des Alkanthiosulfonsäure-S-alkylesters RSO₂SR (R = CH₃, C₂H₅). Der Reaktionsablauf wird diskutiert.

EINLEITUNG

In den letzten Jahren erschien eine Reihe von Arbeiten, die sich mit dem Verhalten von Tetraorganozinn-Verbindungen gegenüber flüssigem SO₂ befasst haben¹⁻⁶. Im eigenen Arbeitskreis untersuchten wir speziell die Reaktionen von Tetraalkyl-^{3,5} und Tetraarylstannanen¹ mit flüssigem SO₂ in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, der Reaktionszeit und dem Wassergehalt des Schwefeldioxids. Dabei fanden wir, dass sich im Temperaturbereich von -20 bis +20° mit trockenem SO₂ im Verlaufe von 1-2 Tagen im wesentlichen Mono- und Disulfinate bilden:



* Für II. Mitteilung siehe Ref. 1.

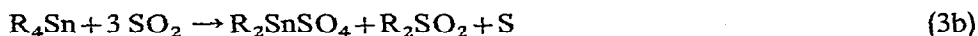


(R = Alkylrest)

Erhöht man jedoch die Reaktionstemperatur auf $60^{03.5}$ oder sogar auf 90^{05} , so beobachtet man bei den Tetraalkylverbindungen einen komplizierteren Reaktionsverlauf: Während sich im Falle von $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ bei 60° ausschliesslich $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$ bildet, erhält man bei der Einwirkung von SO_2 auf $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ mehrere Produkte, nämlich $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$. Beide Male entsteht jedoch ein Oxydationsprodukt, und zwar das entsprechende Bis(trialkylzinn)sulfat. Das dazu gehörende Reduktionsprodukt konnte dagegen bisher noch nicht charakterisiert werden. In dieser Arbeit berichten wir nun über die erfolgreiche Isolierung dieser Verbindung, wobei der Reaktionsverlauf diskutiert wird.

RESULTATE UND DISKUSSION

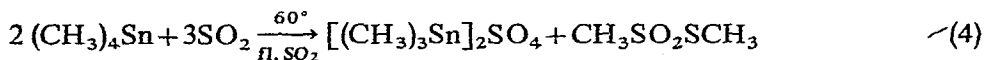
In einer früheren Veröffentlichung⁵ vermuteten wir, dass bei der Reaktion von Tetraalkylstannanen mit flüssigem SO_2 neben dem entsprechenden Oxydationsprodukt, Bis(trialkylzinn)sulfat, ganz allgemein Schwefel als Reduktionsprodukt auftritt:



(R = Alkylrest)

Der einwandfreie Nachweis von elementarem Schwefel für $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ schien die Annahme zu stützen.

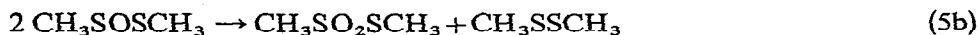
Zur Prüfung dieser Hypothese setzten wir jetzt $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ wiederholt mit flüssigem SO_2 bei 60° um und untersuchten die entstehenden Reaktionsprodukte. Hierbei stellte sich heraus, dass sich neben dem Oxydationsprodukt $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$ in fast quantitativer Ausbeute jeweils der Methanthiosulfonsäure-S-methylester als Reduktionsprodukt bildet:



Eine bei der Einwirkung von SO_2 auf $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ primäre Bildung von Sauerstoff und Methanthiosulfinsäure-S-methylester



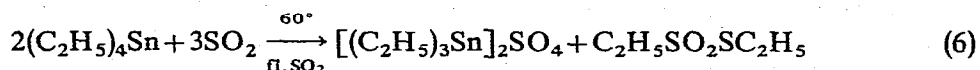
und Disproportionierung⁷ des letzteren zu Methanthiosulfonsäure-S-methylester und Dimethyldisulfid gemäss



konnte ausgeschlossen werden, weil sich bei der wiederholten gaschromatographischen Untersuchung der Reaktionsprodukte kein Sauerstoff nachweisen liess.

In ähnlicher Weise verhält sich Tetraäthylzinn. Neben den schon früher festgestellten Reaktionsprodukten $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ und

$[(C_2H_5)_3Sn]_2SO_4$ wurde ebenfalls ein Reduktionsprodukt, nämlich der entsprechende Athanthiosulfonsäure-S-äthylester, isoliert:



Die nach Gl. (4) und (6) erhaltenen Ester RSO₂SR (R = CH₃⁸, C₂H₅⁹) sind bereits beschrieben worden. Zum Vergleich wurde CH₃SO₂SCH₃ nach einer bekannten Methode⁸ dargestellt. Die Identität beider Verbindungen ergab sich durch die Elementaranalyse, das IR-Spektrum¹⁰ und das ¹H-NMR-Spektrum^{11,12}.

In Tabelle 1 sind einige charakteristische IR-Frequenzen der Thioester zusammengestellt.

Die SO₂-Valenzschwingungen liegen in dem für Sulfone zu erwartenden Bereich. Die entsprechenden ¹H-NMR-Daten gehen aus Tabelle 2 hervor.

Für die α₁- und α₂-Methylenprotonen des Thioesters C₂H₅SO₂SC₂H₅ beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum erwartungsgemäss zwei nahe beieinanderliegende Quartetts, die sich teilweise überlagern. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung ist aber wesentlich geringer als im Methylester CH₃SO₂SCH₃. Die β₁- und β₂-Methylprotonen erscheinen dagegen nur als ein Triplett, die chemische Verschiebung ist also für beide Methylgruppen gleich.

Ein Vergleich der Tetraorganozinn-Verbindungen zeigt, dass nur solche

TABELLE 1

EINIGE CHARAKTERISTISCHE IR-FREQUENZEN (in cm⁻¹) DER THIOESTER RSO₂SR (R = CH₃, C₂H₅) (FILMSPEKTRUM)

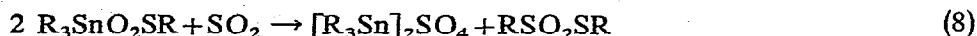
	$\nu_{as}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$	$\nu(CS)$	$\delta(SO_2)$
R = CH ₃	1335 sst 1310 sst	1141 sst	752 st	495 sst
R = C ₂ H ₅	1325 sst	1133 sst	712 m-st	495 sst

TABELLE 2

VERGLEICHENDE ZUSAMMENSTELLUNG DER KOPPLUNGSKONSTANTEN UND CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN (TMS-STANDARD) DER THIOESTER, RSO₂SR (R = CH₃, C₂H₅)

	CH ₃ -SO ₂ S-CH ₃		CH ₃ -CH ₂ -SO ₂ S-CH ₂ -CH ₃			
	1	2	β ₁	α ₁	α ₂	β ₂
Kopplungs- konstante J(Hz)	$J(H_{\alpha_1}, H_{\beta_1})$ 8; $J(H_{\alpha_2}, H_{\beta_2})$ 8					
Chem. Ver- schiebung (in τ-Werten)	6.71	7.31	8.58	6.56	6.87	8.58

Tetraorganostannane ein Sulfat zu bilden vermögen, die auch ein Monosulfinat liefern. So erhält man z.B. aus Arylzinnverbindungen durch SO_2 -Einschiebung weder Monosulfinat noch Sulfat. Sowohl im Monosulfinat als auch im Sulfat liegt eine R_3Sn -Einheit vor. Diese Tatsachen führten uns zunächst zu der Vermutung, dass die Sulfatbildung über die Stufe des Monosulfinats verläuft:



Zur Überprüfung liessen wir $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ zwei Tage bei -30° mit flüssigem SO_2 reagieren. Aus dem Reaktionsprodukt wurde quantitativ $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ isoliert. Das IR-Spektrum zeigt keine Bande bei 1100 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4)$), wie sie für die SO_4^{2-} -Gruppe charakteristisch ist. Das so erhaltene Monosulfinat wurde nun bei 60° einen weiteren Tag mit flüssigem SO_2 umgesetzt. Die Umwandlung in das Sulfat war indessen unvollständig; das Reaktionsprodukt bestand aus einem Gemisch aus $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$ und $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SCH}_3$. Eine ähnliche Beobachtung machten wir bei der analogen Reaktion von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ mit SO_2 bei 60° .

Aus diesem Befund kann man schliessen, dass die Bildung des Bis(trimethylzinn)sulfats auf zwei verschiedenen Wegen erfolgt, je nachdem, ob man von Tetramethylzinn oder Trimethylzinn-methansulfinat ausgeht. Im Falle des Tetraäthylzinns lässt sich dies jedoch nicht mit Bestimmtheit sagen; hier wäre sogar der Reaktionsverlauf über das Monosulfinat möglich, da die Ausbeuten unabhängig vom Ausgangsprodukt (Tetraäthylzinn oder Triäthylzinnsulfinat) etwa gleich hoch sind.

Die Bildung des Bis(trimethylzinn)sulfats aus $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ verläuft möglicherweise nach einem radikalischen Mechanismus. Höppner und Lassmann¹³ zeigten nämlich, dass bei der Röntgenbestrahlung von Tetraalkylstannanen nur $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$, nicht aber $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$, ein R_3Sn -Radikal zu bilden vermag, wie aus den ESR-Spektren hervorgeht. Zur Aufklärung des Mechanismus sind weitere Untersuchungen im Gange.

EXPERIMENTELLES

Alle Reaktionen wurden in Einschlussrohren von etwa 50 ml Inhalt durchgeführt. Wasserfreies SO_2 erhält man durch Trocknen des Gases mit konz. Schwefelsäure und P_4O_{10} . Die Darstellung der Tetraalkylstannane erfolgte nach bekannten Methoden^{14,15}.

(1) Reaktion von $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ mit flüssigem SO_2 bei 60°

13.1 g (73.5 mMol) $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ werden mit 20–25 ml flüssigem SO_2 bei 60° einen Tag umgesetzt. Nach dem Entfernen des überschüssigen SO_2 wäscht man den Rückstand gründlich mit Äther. Das ätherunlösliche Produkt erweist sich aufgrund der Analyse und des IR-Spektrums als Bis(trimethylzinn)sulfat. Ausb. 97%. Beim Einengen des ätherischen Filtrats entsteht ein gelbes Öl, aus dem man durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck den farblosen, viskosen Methanthiosulfonsäure-S-methylester in 92% Ausb. erhält.

Bis(trimethylzinn)sulfat. (Gef.: C, 17.01; H, 4.37; S, 7.57. $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_4\text{SSn}_2$ ber.: C, 17.01; H, 4.28; S, 7.57%.)

Methanthiosulfonsäure-S-methylester. (Gef.: C, 19.87; H, 5.84; S, 50.30. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2$ ber.: C, 19.03; H, 4.79; S, 50.80%.)

(2) *Reaktion von (CH₃)₄Sn mit flüssigem SO₂ bei -30°*

5 g (CH₃)₄Sn (28 mMol) werden mit flüssigem SO₂ zwei Tage bei -30° umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird wie oben aufgearbeitet und ergibt quantitativ (CH₃)₃SnO₂SCH₃.

(3) *Reaktion von (CH₃)₃SnO₂SCH₃ mit flüssigem SO₂ bei 60°*

5 g (20.6 mMol) (CH₃)₃SnO₂SCH₃ werden bei 60° einen Tag mit flüssigem SO₂ umgesetzt, dann arbeitet man das Reaktionsgemisch wie vorstehend beschrieben auf. Der Rückstand erweist sich als Gemisch aus [(CH₃)₃Sn]₂SO₄ und nicht umgesetztem (CH₃)₃SnO₂SCH₃; aus dem ätherischen Filtrat erhält man den Ester CH₃SO₂SCH₃. Die Reaktionsprodukte wurden IR-spektroskopisch identifiziert.

(4) *Reaktion von (C₂H₅)₄Sn mit flüssigem SO₂ bei 60°*

10 g (42.7 mMol) (C₂H₅)₄Sn werden mit flüssigem SO₂ einen Tag bei 60° umgesetzt. Nach dem Entfernen des überschüssigen SO₂ wird das Produkt gründlich mit Äther gewaschen. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch aus (C₂H₅)₂Sn(O₂SC₂H₅)₂ und [(C₂H₅)₃Sn]₂SO₄. Das ätherische Filtrat ergibt nach dem Einengen ein zähes, gelbes Öl, in dem sich aufgrund des IR-Spektrums die Komponenten (C₂H₅)₃SnO₂SC₂H₅ und C₂H₅SO₂SC₂H₅ nachweisen lassen. Der Äthanthiosulfonsäure-S-äthylester wird vom Monosulfinat durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck abgetrennt; eine quantitative Trennung gelang jedoch nicht.

Äthanthiosulfonsäure-S-äthylester. (Gef.: C, 31.49; H, 6.11; S, 39.43. C₄H₁₀O₂S₂ ber.: C, 31.13; H, 6.54; S, 41.58%.)

(5) *IR- und ¹H-NMR-Spektren*

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 12-Gitterspektrometer vermessen.

Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgte mit den Kernresonanz-Spektrometern A-60 A von Varian (60 MHz) bzw. HFX 90 von Bruker (90 MHz).

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.*, 40 (1972) 327.
- 2 G. Vitzthum, U. Kunze, E. Lindner, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P38.
- 3 E. Lindner, U. Kunze, G. Ritter und A. Haag, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 119.
- 4 C. W. Fong und W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 95; 22 (1970) 107.
- 5 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 51.
- 6 W. Kitching, C. W. Fong und A. W. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 767.
- 7 La V.D. Small, J. H. Bailey und C. J. Cavallito, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1710.
- 8 P. Allen Jr. und J. W. Brook, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 1019.

- 9 La V.D. Small, J. H. Bailey und C. J. Cavallito, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3565.
- 10 I. B. Douglass und B. S. Farah, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 973.
- 11 I. B. Douglass, F. J. Ward und R. V. Norton, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 324.
- 12 G. R. Petit, I. B. Douglass und R. A. Hill, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2357.
- 13 K. Höppner und G. Lassmann, *Z. Naturforsch. A*, 23 (1968) 1758.
- 14 W. F. Edgell und C. H. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1169.
- 15 G. J. M. van der Kerk und J. G. A. Luijten, *Org. Synth.*, 36 (1956) 86.