

qualitativ nachweisen. Durch Oxidation von $[(C_6H_5)_3Sn]_2E$ ($E = S, Se$) mit SeO_2 entsteht zunächst das Stannoxan $[(C_6H_5)_3Sn]_2O$, das dann unter SeO_2 -Insertion zu **1c** weiterreagiert.

Im Gegensatz zu $(C_2H_5)_3SnOH$ und $(C_6H_5)_3SnOH$ setzt sich auch Trimethylzinnhydroxid mit SeO_2 um. In Abhängigkeit vom stöchiometrischen Verhältnis (1:1 oder 2:1) bildet sich entweder der farblose „Halbester“ der Selenigen Säure $(CH_3)_3SnOSe(O)OH$ (**2a**) oder **1a** [Gl. (2)]. **2a** reagiert in wäßriger Lösung sauer, der pH-Wert einer 10^{-2} M Lösung beträgt 3,9.

Im IR-Spektrum von **1a** (Nujol-Suspension) fallen $\nu(Se=O)$ und $\rho(CH_3)$ bei 788 cm^{-1} (st) zusammen. Bei **1a** können auf Grund ihrer hohen Intensitäten zwei Banden [712 (sst), 700 cm^{-1} (sst)] und bei **2a** kann eine Absorption (vgl. Tab. 1) $\nu_{as}(SeOSn)$ zugeordnet werden; sie sind gegenüber $\nu_3(E)^{8)}$ von SeO_3^{2-} langwellig verschoben, was in beiden Fällen eindeutig für $Se-O-Sn$ -Bindungen spricht. Das Auftreten von ν_{as-} und $\nu_s(SnC_3)$ in den IR-Spektren von **1a** [550 (st), 512 cm^{-1} (m-st)] und **2a** (Tab. 1) weist auf trigonal-pyramidale Anordnung der $(CH_3)_3Sn$ -Gruppen hin (C_{3v} -Lokalsymmetrie). Bei der Butylverbindung **1b** läßt sich mit Sicherheit die Bande bei 730 cm^{-1} für $\nu_{as}(SeOSn)$ festlegen. Das Schwingungsspektrum von **1c** ist bereits bekannt⁷⁾. Die analytischen und spektroskopischen Daten von **1a–c** sind mit einem für die entsprechenden Sulfite gefundenen Strukturmodell⁹⁾ in Einklang.

Tab. 1. Einige IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) von **2a** (IR: fest/KBr; Raman: Festkörper)

$\nu(OH)$ IR		$\delta(OH)$ IR		$\nu(Se=O)$ IR Ra		$\nu_{as}(SeOSn)$ IR Ra	
3200–2800 (breit)		1650–1630 (breit)		865 st	865 s – m	740 sst	737 ss
2380 (breit)				860 sch			
$\nu(Se-OH)$ IR Ra		$\nu_{as}(SnC_3)$ IR Ra		$\nu_s(SnC_3)$ IR Ra		$\nu_s(SeOSn)$ IR	
667 st	663 sch	560 sch	557 m	522 s	525 sst	460 m	
638 st	644 s	552 st				435 st	

Bei **2a** sind die IR-Absorptionen von ν_{as-} und $\nu_s(CH_3)$ von einer breiten OH-Bande überlagert. Eine weitere $\nu(OH)$ -Bande beobachtet man langwellig verschoben bei 2380 cm^{-1} (vgl. Tab. 1). Die Aufspaltung von $\nu(Se=O)$ und $\nu(Se-OH)$, welche auch bei $C_2H_5OSe(O)OH$ gefunden wurde, ist auf Assoziate durch Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen¹⁰⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Lösungsmittel waren getrocknet. – IR-Spektren: Beckman IR 12. – Raman-Spektren: Coderg PH 1 (Spectra Physics Argon-Laser; Erregerlinie 514,5 nm; Energie 400 mW). – Massen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer. – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104.

1. Bis(trimethylzinn)selenit (**1a**)

a) Aus $[(CH_3)_3Sn]_2O$ und SeO_2 : Zu 1,5 g (4,7 mmol) $[(CH_3)_3Sn]_2O$ gibt man unter Rühren langsam 480 mg (4,47 mmol) SeO_2 , wobei sich die Mischung unter Abscheidung von **1a** erwärmt.

⁸⁾ K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2. Aufl., S. 94, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1970.

⁹⁾ U. Kunze und H.-P. Völker, Chem. Ber. **107**, 3818 (1974).

¹⁰⁾ R. Paetzold, H.-D. Schuhmann und A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. **305**, 88 (1960).

Nach Abkühlen auf 20°C wird 1 h mit 40 ml Wasser gerührt, filtriert (D3), über P₄O₁₀ getrocknet und aus CHCl₃ umkristallisiert. Schmp. 136–137°C, Ausb. 1.5 g (76%).

C₆H₁₈O₃SeSn₂ (446.6) Ber. C 15.85 H 3.99 Se 17.68

a) Gef. C 15.67 H 4.20 Se 17.34

b) Gef. C 15.74 H 4.28 Se 17.41

Molmasse 468 (osmometr. in CHCl₃)

b) Aus (CH₃)₃SnOH und SeO₂: 4.5 g (24.9 mmol) (CH₃)₃SnOH werden in 50 ml CHCl₃ mit 1.38 g (12.4 mmol) SeO₂ versetzt. Nach 30 min Rühren beginnt **1a** auszufallen, die Reaktion ist nach 24 h beendet. **1a** wird abfiltriert (D3) und aus CHCl₃ umkristallisiert. Ausb. 5.0 g (90%).

2. Bis(tributylzinn)selenit (**1b**): 3.0 g (5 mmol) [(n-C₄H₉)₃Sn]₂O und 560 mg (5 mmol) SeO₂ werden in 30 ml Benzol gerührt, wobei sich die Lösung erwärmt. Nach dem Abreagieren von SeO₂ wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, filtriert (D3) und das Benzol i. Vak. entfernt. Ausb. quantitativ.

C₂₄H₅₄O₃SeSn₂ (707.0) Ber. C 40.77 H 7.69 Se 11.17

Gef. C 41.10 H 7.70 Se 10.82

Molmasse 700 (osmometr. in CHCl₃)

3. Bis(triphenylzinn)selenit (**1c**)

a) Aus [(C₆H₅)₃Sn]₂O und SeO₂: 1.0 g (1.39 mmol) [(C₆H₅)₃Sn]₂O, gelöst in 40 ml THF, und 1.55 g (1.39 mmol) SeO₂ werden 5 d gerührt. Danach wird **1c** abfiltriert (D3), je zweimal mit 10 ml THF und Diethylether gewaschen und aus CHCl₃/Petrolether (60–90°C) umkristallisiert. Schmp. 196–197°C (Lit.⁸⁾ 199–200°C), Ausb. 1.0 g (87%).

C₃₆H₃₀O₃SeSn₂ (827.0) Ber. C 52.29 H 3.66 O 5.82 Se 9.55

a) Gef. C 52.19 H 3.70 O 6.19

b) Gef. C 51.94 H 3.62 Se 9.32

c) Gef. C 52.03 H 3.59 Se 9.14

b) Aus [(C₆H₅)₃Sn]₂S und SeO₂: 3.0 g (4.1 mmol) [(C₆H₅)₃Sn]₂S werden in 50 ml Benzol gelöst und mit 680 mg (6.15 mmol) SeO₂ versetzt, wobei Orangefärbung eintritt. Nach 12 h wird von S und Se filtriert (D4), das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und **1c** mehrmals aus CHCl₃/Petrolether (60–90°C) umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (35%).

c) Aus [(C₆H₅)₃Sn]₂Se und SeO₂: Zur gerührten Lösung von 1.0 g (1.28 mmol) [(C₆H₅)₃Sn]₂Se in 50 ml Benzol gibt man 210 mg (1.93 mmol) SeO₂, wobei unter Rotfärbung Selen ausfällt. Nach 10 h erhitzt man 1 h unter Rückfluß, wobei rotes Selen in körniges, graues Selen übergeht. Nach Filtrieren (D4) wird das Benzol i. Vak. entfernt und **1c** zweimal aus CHCl₃/Petrolether (60–90°C) umkristallisiert. Ausb. 600 mg (57%).

4. (Trimethylzinn)hydrogenselenit (**2a**): Zu einer gerührten Lösung von 3.0 g (16.6 mmol) (CH₃)₃SnOH in 50 ml CHCl₃ gibt man 1.84 g (16.6 mmol) SeO₂. In dem Maße wie SeO₂ abreagiert, entsteht **2a**. Nach 6 h wird filtriert (D4) und **2a** i. Hochvak. getrocknet. Zers.-P. 155°C, Ausb. 4.5 g (93%). – IR (KBr): 3005 st, 2925 st, 1405 s, 1265 s, 1205 m, 1201 m, 1192 m, 807 st-sst, 785 cm⁻¹ sch (CH₃).

C₃H₁₀O₃SeSn (291.8) Ber. C 12.35 H 3.45 Se 27.06 Gef. C 11.92 H 3.35 Se 26.47

[442/77]