

Präparative, spektroskopische und strukturelle Untersuchungen an Organyl-IVb-Element-Seleninsäure-Derivaten

Ulrich Ansonge, Ekkehard Lindner* und Joachim Strähle

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

Eingegangen am 16. Dezember 1977

Durch Umsetzung verschiedener Triorganyl-IVb-Elementhalogenide R_3EX ($X = Cl, Br$) mit Natrium- oder Silberseleninaten $R'SeO_2M$ erhält man die Seleninsäurederivate R_3EO_2SeR' [$E = Pb$ (1), Sn (2), Ge (3), Si (4), C (5); $R = CH_3, C_6H_5$; $R' = CH_3$ (a, d), C_2H_5 (b, e), C_6H_5 (c, f)]. Die Blei- und Zinnverbindungen 1 und 2 liegen als polymere Seleninato-*O, O'*-Komplexe mit der Koordinationszahl 5 vor. Während es sich bei den Germanium- und Silicium-Derivaten 3 und 4 um Ester handelt, in denen die Ge- und Si-Atome über nur ein *O*-Atom an die $R'SeO_2^-$ -Liganden gebunden sind, ist $(C_6H_5)_3CSe(O)_2C_6H_5$ (5f) ein Selenon. Die IR-, Raman-, 1H -, ^{77}Se -, ^{13}C -NMR- und Mößbauer-Spektren werden diskutiert. $(CH_3)_3SnO_2SeCH_3$ (2a) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 8$.

Preparative, Spectroscopic, and Structural Investigations on Organyl IVb-Element Seleninic Acid Derivatives

The seleninic acid derivatives R_3EO_2SeR' [$E = Pb$ (1), Sn (2), Ge (3), Si (4), C (5); $R = CH_3, C_6H_5$; $R' = CH_3$ (a, d), C_2H_5 (b, e), C_6H_5 (c, f)] are obtained by reaction of triorganyl IVb-element halides R_3EX ($X = Cl, Br$) with sodium or silver seleninates $R'SeO_2M$. The lead and tin compounds 1 and 2 exist as polymeric seleninato-*O, O'* complexes with the coordination number 5. While the germanium and silicium derivatives 3 and 4 are esters, in which the Ge and Si atoms are linked by only one *O*-atom to the $R'SeO_2^-$ ligands, $(C_6H_5)_3CSe(O)_2C_6H_5$ (5f) is a selenone. The IR, Raman, 1H , ^{77}Se , ^{13}C NMR, and Mößbauer spectra are discussed. $(CH_3)_3SnO_2SeCH_3$ (2a) crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$ with $Z = 8$.

Die zu RSO_2^- homologen $RSeO_2^-$ -Anionen gehören zu den ambivalenten Liganden. An Koordinationszentren können sie prinzipiell über Selen (*Se*), Sauerstoff (*O* bzw. *O, O'*) oder Selen und Sauerstoff (*Se, O*) gebunden sein. Im Gegensatz zu den in den letzten Jahren auf breiter Basis durchgeführten Untersuchungen auf dem Gebiet der Sulfinato-Komplexe¹⁾ sind Seleninato-Komplexe noch recht wenig bekannt. Mit Ausnahme einiger Silberverbindungen²⁻⁴⁾ sind Übergangsmetall-Derivate erst vor relativ kurzer Zeit beschrieben worden⁵⁻⁸⁾. Von Hauptgruppenelementen existieren im wesentlichen nur

¹⁾ G. Vitthum und E. Lindner, *Angew. Chem.* **83**, 315 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 315 (1971).

²⁾ C. L. Jackson, *Liebigs Ann. Chem.* **179**, 1 (1875).

³⁾ C. L. Jackson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **7**, 1277 (1876).

⁴⁾ R. Paetzold und E. Rönsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **338**, 195 (1965).

⁵⁾ D. De Filippo und G. Verani, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 2203 (1974).

⁶⁾ C. Preti, G. Tosi, D. De Filippo und G. Verani, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10**, 541 (1974).

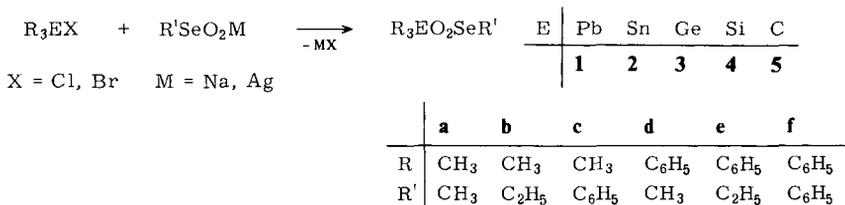
⁷⁾ E. Bertelli, C. Petri und G. Tosi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 1421 (1975).

⁸⁾ C. Preti und G. Tosi, *Spectrochim. Acta, Part A* **31**, 1139 (1975).

einige aliphatische und aromatische Alkali-⁹⁻¹¹⁾, Erdalkali-²⁾ und Bleiseleninate^{2, 12)}. Deshalb lag es nahe, das Verhalten von $RSeO_2^-$ -Liganden gegenüber Organyl-IVb-Element-Verbindungen einmal systematisch zu untersuchen. Letztere sollten sich in besonderer Weise dazu eignen, da mit Kohlenstoff und Silicium Nichtmetalle, mit Germanium ein „Halbmetall“ und mit Zinn und Blei Metalle vorliegen und dadurch verschiedene Verknüpfungen an die $RSeO_2^-$ -Anionen zu erwarten sind. Vor allem erscheint ein Vergleich mit den Eigenschaften und Strukturen entsprechender Sulfinsäure-Derivate von Interesse. Während es sich im Falle von Blei¹³⁾ und Zinn¹⁴⁾ um Sulfinato-*O,O'*-Komplexe handelt, treten beim Germanium und Silicium¹⁵⁾ ausschließlich *O*-verknüpfte Sulfinsäureester auf.

Resultate und Diskussion

Mit Ausnahme von $(CH_3)_3PbO_2SeR'$ (**1a, b**) und $(CH_3)_3SiO_2SeCH_3$ (**4a**) lassen sich die farblosen Seleninsäure-Derivate R_3EO_2SeR' (**1–5**) aus Triorganyl-IVb-Element-halogeniden mit entsprechenden Natrium- oder Silberseleminaten in polaren Solventien gewinnen. Für die Darstellung von $(CH_3)_3GeO_2SeCH_3$ (**3a**) eignet sich als Reaktionsmedium nur CCl_4 . SeO_2 -Einschiebungen in E–C-Bindungen gelingen dagegen in keinem Falle.



Während sich **2a–c**, **3a** und **3f–5f** in polaren organischen Solventien leicht lösen, sind die insgesamt stabileren Phenylverbindungen **1d–f**, **2d–f** in allen Mitteln schwerlöslich. **1c** löst sich nur in Wasser. Zwischen **2** und **3** liegt ein deutlicher Sprung in den Eigenschaften. So verhalten sich **1** und **2** gegenüber Luftsauerstoff, Wasser und Wärme weitgehend resistent, die monomeren Verbindungen **3**, **4** sind dagegen extrem hydrolyseempfindlich, **3a** zersetzt sich bei Raumtemperatur rasch. Die wäßrigen Lösungen von **2a–c** reagieren schwach sauer und zeigen Leitfähigkeit. Dissoziation in $[(CH_3)_3Sn]^+$ - und $[R'SeO_2]^-$ -Ionen ist hierbei anzunehmen¹⁶⁾.

Die Trimethylderivate **1c**, **2a, c**, **3a** und **2b** zeigen in den ¹H-NMR-Spektren je zwei bzw. drei Signalgruppen (vgl. Tab. 1) mit den erwarteten Flächenverhältnissen. Das

⁹⁾ R. Paetzold, H.-D. Schuhmann und A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. **305**, 78 (1960).

¹⁰⁾ S. Detoni und M. D. Hadzi, J. Chim. Phys. **53**, 760 (1956).

¹¹⁾ D. De Filippo, F. Momicchioli, A. Rastelli, C. Preti und G. Verani, J. Chem. Soc. B **1971**, 1065.

¹²⁾ H. J. Backer und W. van Dam, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **49**, 479 (1930); **54**, 531 (1935).

¹³⁾ U. Stahlberg, R. Gelius und R. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. **355**, 230 (1967); C. W. Fong und W. Kitching, J. Organomet. Chem. **21**, 365 (1970).

¹⁴⁾ U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, J. Organomet. Chem. **38**, 51 (1972); R. Hengel, U. Kunze und J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. **423**, 35 (1976).

¹⁵⁾ E. Lindner und K. Schardt, J. Organomet. Chem. **81**, 145 (1974).

¹⁶⁾ E. Lindner, U. Kunze, G. Ritter und A. Haag, J. Organomet. Chem. **24**, 119 (1970).

Singulett bei höherem Feld entspricht den stärker abgeschirmten Protonen der an Blei, Zinn und Germanium¹⁵⁾ gebundenen Methylreste und ist im Falle von Zinn (**2a–c**) und Blei (**1c**) von je zwei schwachen Dubletts bzw. einem Dublett umgeben, die auf Kopplung mit den Isotopen ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn¹⁷⁾ bzw. ²⁰⁷Pb zurückzuführen sind. Das Signal bei tieferem Feld rührt von den Protonen der an das Selen gebundenen Alkyl- bzw. Phenylgruppen her. Wegen des NMR-aktiven ⁷⁷Se-Isotops ist dieses in den Spektren von **2a**, **3a** von zwei schwachen Signalen mit einer Kopplungskonstanten von 14 Hz umgeben.

Tab. 1. ¹H-, ¹³C-^{{1}H}- und ⁷⁷Se-^{{1}H}-NMR-Spektren der Verbindungen (CH₃)₃EO₂SeR' [**1c** (in D₂O), **2a–c** (in CDCl₃) und **3a** (in CCl₄)]

Verb.	Chem. Verschiebungen δ				⁷⁷ Se ^{c)}	Kopplungs-konst. (Hz)	
	(CH ₃) ₃ E	CH ₂	¹ H/ ¹³ C ^{b)} CH ₃	C ₆ H ₅		² J _{HCE}	
						²⁰⁷ Pb	
1c ^{a)}	1.47			7.7		78	
						¹¹⁷ Sn ¹¹⁹ Sn	
2a	0.56/2.9		2.42/44.1		–133.4	66.5	69.5
2b	0.51/2.8	2.50/51.4	1.20/5.9		–118.2	67.4	69.4
2c	0.56/2.9			7.5/149.0 (C-1)	–148.9	66.0	69.0
				126.0 (C-2, -6)			
				129.2 (C-3, -5)			
				131.6 (C-4)			
3a	0.50		2.56				

^{a)} Int. Standard Natrium-3-(trimethylsilyl)propansulfonat.

^{b)} Int. Standard TMS.

^{c)} Ext. Standard H₂SeO₃.

Die Signale für die Se-C- und Sn-C-Atome erscheinen in den ¹³C-^{{1}H}-NMR-Spektren (vgl. Tab. 1) von **2a–c** bei tiefstem bzw. höchstem Feld. Innerhalb des Phenylrestes in **2c** ist die Beeinflussung am substituierten C-Atom am größten, wobei gegenüber Benzol eine Tieffeldverschiebung beobachtet wird. Fast unverändert treten die *meta*-C-Atome auf, wogegen für diejenigen in *ortho*-Position eine Verschiebung zu höherem und für das C-Atom in *para*-Stellung zu tieferem Feld gefunden wird.

In den IR- und Raman-Spektren von **1c–f** und **2a–f** beobachtet man zwischen 815 und 710 cm⁻¹ zwei auf SeO₂-Valenzschwingungen zurückzuführende Banden (vgl. Tab. 2), deren Lage und Frequenzdifferenzen auf eine Verknüpfung der R'SeO₂-Liganden über beide Sauerstoffatome an die Blei- und Zinnatome hindeuten (Seleninato-O, O'). Im Gegensatz zu Literaturangaben^{10, 11)} wird jeweils die kürzerwellige Bande ν_s(SeO₂) zugeschrieben⁹⁾, da sie in den Raman-Spektren stets mit höherer Intensität erscheint als ν_{as}(SeO₂). In den IR-Spektren sind die Intensitätsverhältnisse häufig gerade umgekehrt. In enger Nachbarschaft zu ν_s- und ν_{as}(SeO₂) liegen die Banden für die Aromatenschwingungen γ(C–H)(f) und Φ(C–C)(v)¹⁸⁾ sowie ν(C–Se).

¹⁷⁾ J. Lorberth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **11**, 111 (1968).

¹⁸⁾ D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. **1956**, 1350; J. R. Scherer, Spectrochim. Acta **21**, 321 (1965).

Tab. 2. Einige charakteristische Schwingungen (cm^{-1}) der Triorganyl-IVb-Element-seleninate **1c–f**, **2a–f**, **3a–f**, **4f** und **5f**, **5f**
(IR: fest/KBr; Raman: Festkörper)

Verb.	$\nu_4(\text{SeO}_2),$ $\nu(\text{Se=O})$		$\gamma(\text{C-H})$ (f)		$\nu_{\text{as}}(\text{SeO}_2),$ $\nu_{\text{as}}(\text{SeOE})$		$\Phi(\text{C-O})$ (v)		$\nu(\text{C-Se})$	
	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
1c	798 sst		746 sst		735 sst		692 st		668 m	667 ss
1d	803 m–st	805 m	737 st		749 sst	747 ss	691 m		570 s	578 m
1e^{a)}	800 m–st	815 m	748 sst		755 sst	763 ss	696 st		533 s	535 m
1f	792 m–st	808 m	742 sst		750 sst	747 sch	695 m–st		670 s	674 m
			731 m–st	733 ss						
2a	802 m	790 m			711 sst				582 s–m	581 m
2b	806 st	802 m–st			712 sst				550 m	562 st
	795 st									
2c	803 sst	797 s–m	743 sst	749 ss	718 sst	722 ss	690 st		668 m	672 s–m
2d	807 m–st	810 m	740 st–sst	741 ss	750 sst	749 ss	700 st–sst		580 s	582 s–m
2e	808 m	820 m	746 sst		746 st		700 st		538 ss	542 m
									560 ss	
									565 ss	
2f	797 m–st	813 m	745 sst		753 sst	750 ss	700 st		664 s	658 m
							691 m–st			
3a^{b)}	889 st				724 sst				575	} + $\nu_4(\text{GeC}_3)$
									565	
3f	862 sst	852 st			736 sst					
4f	836 sst	842 s			742 st	757 ss				
5f	891 st	890 m–st			980 st	978 s				

a) Nujol-Suspension.

b) In CCl_4 .

Je zwei Banden [$\nu(\text{Se}=\text{O})$ bzw. $\nu_{\text{as}}(\text{SeOE})$] zwischen 890 und 730 cm^{-1} in den IR- und Raman-Spektren von **3a**, **f** und **4f** sprechen infolge ihrer Lage und erheblichen Frequenzdifferenzen eindeutig für eine esterartige Bindung der $\text{R}'\text{SeO}_2^-$ -Liganden über ein Sauerstoffatom an Germanium und Silicium (Seleninato-O)¹⁰⁾ (vgl. Tab. 2). $\nu_s(\text{SeOGe})$ absorbiert im IR-Spektrum von **3a** bei 501 cm^{-1} (in CCl_4).

In Übereinstimmung mit planaren EC_3 -Einheiten (lokale D_{3h} -Symmetrie) tritt $\nu_{\text{as}}(\text{EC}_3)$ ^{19, 20)} in allen IR- und Raman-Spektren der Trimethylblei- und -zinnseleinatate **1c** und **2a–c** auf, während $\nu_s(\text{EC}_3)$ nur in den Raman-Spektren (als sehr intensive Bande) erscheint (vgl. Tab. 3). Im IR-Spektrum von **3a** findet man dagegen für ν_{as} - und $\nu_s(\text{GeC}_3)$ je eine Absorption entsprechend einer pyramidalen Anordnung (lokale C_{3v} -Symmetrie, $E + A_1$) der GeC_3 -Gruppe¹⁵⁾.

Tab. 3. ν_{as} - und $\nu_s(\text{EC}_3)$ (cm^{-1}) in den IR- und Raman-Spektren von **1c**, **2a–c** und **3a** (IR: fest/KBr; Raman: Festkörper)

Verb.	$\nu_{\text{as}}(\text{EC}_3)$		$\nu_s(\text{EC}_3)$	
	IR	Ra	IR	Ra
1c	495 sch	501 m		473 sst
2a	545 st	548 m		514 sst
2b	555 sch	562 st		520 sst
2c	549 st	553 m		516 sst
3a^{a)}	618 st		575 m 565 sch	+ $\nu(\text{C–Se})$

^{a)} In CCl_4 .

Bei **5f** liegen ν_{as} - und $\nu_s(\text{SeO}_2)$ in dem für Selenone zu erwartenden Bereich²¹⁾ und sehr viel höher als im $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2^-$ -Anion [$\nu_{\text{as}}(\text{SeO}_2) = 769$, $\nu_s(\text{SeO}_2) = 783\text{ cm}^{-1}$, Nujol-Suspension]²²⁾. **5f** ist deshalb als Phenyl(triphenylmethyl)selenon zu bezeichnen.

Das sich aus den Mößbauer-Spektren von **2a**, **f** ergebende Verhältnis der Quadrupol-aufspaltung ΔE (3.24 bzw. 3.16 mm/s) zur Isomerieverschiebung δ (1.25 bzw. 1.22 mm/s) beträgt 2.58 bzw. 2.59 und läßt auf Zinn mit der Koordinationszahl fünf schließen²³⁾.

Zur Klärung der Struktur- und Bindungsverhältnisse der Triorganylblei- und -zinnseleinatate **1**, **2** wurde am Beispiel von **2a** eine *Kristallstrukturbestimmung* durchgeführt. Die Verbrückung zweier Sn- durch die beiden O-Atome eines $\text{CH}_3\text{SeO}_2^-$ -Liganden führt ähnlich wie bei dem Schwefelanalogen $[(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3]_n$ ¹⁴⁾ zu einer polymeren Struktur von **2a** (vgl. Abb. 1). Die Elementarzelle enthält zwei symmetrieeunabhängige $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SeCH}_3$ -Ketten, welche sich in ihren geometrischen Abmessungen kaum unterscheiden. **2a** bildet Zickzack-Ketten in Richtung der *b*-Achse, wobei die CH_3Se -Gruppen alternierend herausragen. Die Länge der *b*-Achse entspricht dabei zwei Formeleinheiten. Die O–Sn–O- und C–Sn–C-Winkel weichen von 180 bzw. 120° nur wenig ab (vgl. Tab. 4). Mit den beiden O- und den drei mit Zinn in einer Ebene liegenden C-Atomen erhält Zinn eine trigonal-bipyramidale Umgebung (KZ = 5).

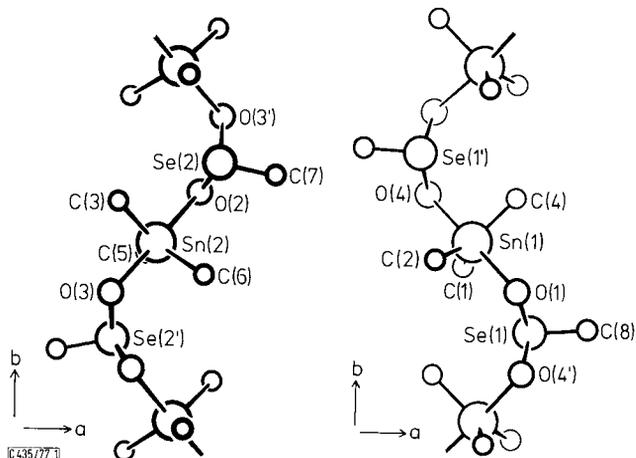
¹⁹⁾ E. Amberger und R. Hönigschmid-Grossich, Chem. Ber. **98**, 3795 (1965).

²⁰⁾ W. F. Edgell und C. H. Ward, J. Mol. Spectrosc. **8**, 343 (1962).

²¹⁾ S. Dostal, Z. Zak und M. Cernik, Chem. Ber. **104**, 2044 (1971).

²²⁾ U. Ansorge, Dissertation, Univ. Tübingen 1977.

²³⁾ R. H. Herber, H. A. Stöckler und W. T. Reichle, J. Chem. Phys. **42**, 2447 (1965).

Abb. 1. Ausschnitt aus den beiden symmetrieunabhängigen Ketten von **2a** längs [001]Tab. 4. Abstände und Bindungswinkel in **2a**. Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte

Abstände in pm			
Sn (1) - O (1)	223 (2)	Sn (2) - O (2)	226 (2)
Sn (1) - O (4)	224 (2)	Sn (2) - O (3)	228 (2)
Sn (1) - C (1)	221 (3)	Sn (2) - C (3)	220 (4)
Sn (1) - C (2)	211 (4)	Sn (2) - C (5)	216 (4)
Sn (1) - C (4)	211 (4)	Sn (2) - C (6)	220 (3)
Se (1) - O (1)	168 (2)	Se (2) - O (2)	167 (2)
Se (1') - O (4)	176 (2)	Se (2') - O (3)	168 (2)
Se (1) - C (8)	192 (3)	Se (2) - C (7)	191 (4)
Winkel in Grad			
O (1) - Sn (1) - O (4)	179,4 (8)	O (2) - Sn (2) - O (3)	177,8 (7)
O (1) - Sn (1) - C (1)	92,2 (10)	O (2) - Sn (2) - C (3)	91,7 (12)
O (1) - Sn (1) - C (2)	92,7 (12)	O (2) - Sn (2) - C (5)	88,8 (11)
O (1) - Sn (1) - C (4)	88,7 (12)	O (2) - Sn (2) - C (6)	89,7 (10)
O (4) - Sn (1) - C (1)	87,2 (10)	O (3) - Sn (2) - C (3)	87,2 (12)
O (4) - Sn (1) - C (2)	87,8 (12)	O (3) - Sn (2) - C (5)	90,1 (12)
O (4) - Sn (1) - C (4)	91,6 (12)	O (3) - Sn (2) - C (6)	92,5 (11)
C (1) - Sn (1) - C (2)	121,4 (14)	C (3) - Sn (2) - C (5)	120,4 (15)
C (2) - Sn (1) - C (4)	114,5 (15)	C (3) - Sn (2) - C (6)	116,4 (14)
C (4) - Sn (1) - C (1)	123,9 (14)	C (5) - Sn (2) - C (6)	123,2 (13)
Sn (1) - O (1) - Se (1)	129,6 (10)	Sn (2) - O (2) - Se (2)	122,7 (10)
Sn (1) - O (4) - Se (1')	120,4 (3)	Sn (2) - O (3) - Se (2')	122,7 (1)
O (1) - Se (1) - O (4')	105,0 (10)	O (2) - Se (2) - O (3')	104,4 (10)
O (1) - Se (1) - C (8)	99,7 (13)	O (2) - Se (2) - C (7)	102,4 (13)
O (4') - Se (1) - C (8)	98,9 (13)	O (3') - Se (2) - C (7)	96,5 (14)

Tab. 5. Atomparameter von **2a**

	x	y	z	$U \cdot 10^3$ [pm^2]
Sn (1)	0,9906 (3)	0,5420 (2)	0,2398 (2)	51 (2)
Sn (2)	0,4657 (2)	0,5299 (2)	0,2200 (2)	45 (3)
Se (1)	1,2005 (4)	0,2919 (3)	0,3194 (3)	43 (4)
Se (2)	0,6874 (4)	0,7590 (3)	0,3745 (3)	45 (4)
O (1)	1,1529 (23)	0,4082 (18)	0,3501 (15)	47 (25)
O (2)	0,6183 (23)	0,6737 (17)	0,2671 (16)	60 (26)
O (3)	0,3048 (25)	0,3886 (18)	0,1667 (19)	65 (29)
O (4)	0,8281 (24)	0,6755 (18)	0,1278 (19)	60 (28)
C (1)	0,9581 (37)	0,4746 (31)	0,0974 (28)	51 (9)
C (2)	0,8579 (43)	0,4921 (36)	0,2722 (33)	70 (12)
C (3)	0,3264 (47)	0,6451 (39)	0,2216 (36)	79 (13)
C (4)	1,1435 (42)	0,6675 (35)	0,3469 (32)	66 (11)
C (5)	0,4321 (42)	0,5066 (35)	0,0725 (31)	64 (11)
C (6)	0,6363 (37)	0,4425 (32)	0,3748 (28)	52 (10)
C (7)	0,8870 (41)	0,7261 (34)	0,4673 (32)	62 (11)
C (8)	1,4046 (38)	0,3024 (33)	0,4312 (29)	55 (10)

C 435/77.Tab. 5

Die Sn–O-Abstände (vgl. Tab. 4) sind gegenüber der Summe der Kovalenzradien (218 pm) geringfügig länger, während die Sn–C-Bindungen mit der erwarteten Sn–C-Einfachbindung (217 pm)²⁴⁾ übereinstimmen. Die verzerrt pyramidale Anordnung am Selen ist ähnlich derjenigen von SeO₂²⁵⁾ und H₂SeO₃²⁶⁾. Während die Se–O-Abstände in **2a** sich zwischen einer Einfach- und Doppelbindung (183²⁷⁾ bzw. 161 pm²⁸⁾) bewegen, sind die Se–C-Abstände mit der Summe der kovalenten Bindungsradien (194 pm) vergleichbar.

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

Herrn Prof. Dr. P. Gülich, Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz, sind wir für die Aufnahmen der Mößbauer-Spektren zu Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten in Schlenk-Gefäßen unter Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer gereinigten N₂-Atmosphäre. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N₂-gesättigt. Im Falle der Germanium- und Silicium-Verbindungen wurden die Gefäße vor der Reaktion mit (CH₃)₃SiCl desaktiviert; Umsetzungen mit Silberseleninaten wurden in lichtgeschützten Apparaturen durchgeführt. – ¹H-NMR-Spektren: A 60 A der Fa. Varian. – ¹³C-PFT-NMR-Spektren: NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 60 (Meßfrequenz

²⁴⁾ L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 217, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

²⁵⁾ J. D. Mc Cullough, J. Am. Chem. Soc. **59**, 789 (1937).

²⁶⁾ A. F. Wells und M. Baily, J. Chem. Soc. **1949**, 1282.

²⁷⁾ L. Pauling und M. L. Huggins, Z. Kristallogr. **87**, 205 (1934).

²⁸⁾ K. J. Palmer und N. Elliot, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1309 (1938).

15.08 MHz). – ^{77}Se -NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell HFX 90 (Meßfrequenz 17.20 MHz). – IR-Spektren: Spektrometer IFS 114c der Fa. Bruker; Beckman IR 12. – Raman-Spektren: Coderg PH 1 (Spectra Physics Argon-Laser; Erregerlinie 514.5 nm; Energie 40–400 mW). – Mößbauer-Spektren: Detektor für die 23.9-keV- γ -Quanten von ^{119}Sn : NaI(Tl)-Szintillationszähler. Impulspeicherung: 400-Kanalanalysator (Intertechnique), nach Multiscaling-Methode betrieben. Quelle: $\text{Ba}^{119}\text{SnO}_3$, ca. 3 mCi (293.3 K) der Fa. Amersham-Buchler, Absorber 80 K. – Kristallstruktur von **2a**: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische Mo- K_α -Strahlung). – Massenspektren: Spektrometer MS 9 AEI Scientific Apparatus (70 eV, Ionenquelle 140–240°C). – Mikroelementaranalyse: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – Leitfähigkeiten: Universal-Digitalmeter DIGI 610 mit LF 610 E der Fa. WTW, Weilheim.

1. (*Benzolseleninato-O,O'*)trimethylblei (**1c**): 660 mg (2 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$ und 590 mg (2 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{Ag}$ werden in 50 ml Wasser und 10 ml Aceton gerührt. Nach 1 h filtriert man von AgBr (D4), versetzt mit Aceton und läßt auskristallisieren. Zers.-P. 124°C, Ausb. 200 mg (23%).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{PbSe}$ (440.4) Ber. C 24.54 H 3.20 O 7.26 Se 17.93 Pb 47.05
Gef. C 24.50 H 3.07 O 7.77 Se 17.72 Pb 46.54

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{EO}_2\text{SeR}'$ (**1d–f**, **2d–f**): Zu einer Lösung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{ECl}$ (E = Pb, Sn) in 50 ml THF gibt man stöchiometrische Mengen des Natriumseleninats. Der aus der bei Raumtemp. gerührten Reaktionsmischung ausfallende Niederschlag wird abfiltriert (D4), mit THF gewaschen und getrocknet. Zur Entfernung von NaCl und nicht umgesetztem Ausgangsprodukt wäscht man gründlich mit Wasser, Ethanol und Ether und trocknet über P_4O_{10} .

2. (*Methanseleninato-O,O'*)triphenylblei (**1d**): Einwaage 460 mg (3.1 mmol) $\text{CH}_3\text{SeO}_2\text{Na}$ und 1.47 g (3.1 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCl}$. Reaktionsdauer 22 h. Zers.-P. 218°C, Ausb. 1.2 g (69%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{PbSe}$ (564.5) Ber. C 40.43 H 3.21 O 5.67 Se 13.99 Pb 36.70
Gef. C 40.43 H 3.06 O 6.29 Se 13.51 Pb 36.42
Molmasse 566 (MS, bez. auf ^{208}Pb , ^{80}Se)

3. (*Ethanseleninato-O,O'*)triphenylblei (**1e**): Einwaage 490 mg (3 mmol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeO}_2\text{Na}$ und 1.42 g (3 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCl}$. Reaktionsdauer 24 h. Zers.-P. 198–200°C, Ausb. 1.4 g (81%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{PbSe}$ (578.5) Ber. C 41.52 H 3.48 O 5.53 Pb 35.81
Gef. C 41.72 H 3.58 O 6.13 Pb 35.39

4. (*Benzolseleninato-O,O'*)triphenylblei (**1f**): Einwaage 270 mg (1.3 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{Na}$ und 620 mg (1.3 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCl}$. Reaktionsdauer 23 h. Zers.-P. 226–228°C, Ausb. 770 mg (94%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{PbSe}$ (626.6) Ber. C 46.00 H 3.22 O 5.11 Pb 33.07
Gef. C 45.90 H 3.30 O 5.54 Pb 32.71
Molmasse 628 (MS, bez. auf ^{208}Pb , ^{80}Se)

5. (*Methanseleninato-O,O'*)triphenylzinn (**2d**): Einwaage 1.2 g (8.1 mmol) $\text{CH}_3\text{SeO}_2\text{Na}$ und 3.1 g (8.1 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$. Reaktionsdauer 21 h. Zers.-P. 213°C, Ausb. 3.4 g (88%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{SeSn}$ (476.0) Ber. C 47.94 H 3.81 O 6.72 Se 16.59
Gef. C 47.95 H 3.88 O 7.30 Se 16.13
Molmasse 478 (MS, bez. auf ^{120}Sn , ^{80}Se)

6. (*Ethanseleninato-O,O'*)triphenylzinn (**2e**): Einwaage 1.14 g (7 mmol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeO}_2\text{Na}$ und 2.7 g (7 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$. Reaktionsdauer 24 h. Zers.-P. 206°C, Ausb. 2.9 g (85%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{SeSn}$ (490.0) Ber. C 49.02 H 4.11 O 6.53 Se 16.11
Gef. C 49.28 H 4.20 O 7.36 Se 15.37

7. (*Benzolseleninato-O,O'*)triphenylzinn (**2f**): Einwaage 1.1 g (5.2 mmol) $C_6H_5SeO_2Na$ und 2.0 g (5.2 mmol) $(C_6H_5)_3SnCl$. Reaktionsdauer 48 h. Zers.-P. $240^\circ C$, Ausb. 1.8 g (64%).

$C_{24}H_{20}O_2SeSn$ (538.1) Ber. C 53.57 H 3.75 O 5.95 Se 14.67
Gef. C 53.41 H 4.02 O 6.43 Se 14.21
Molmasse 540 (MS, bez. auf ^{120}Sn , ^{80}Se)

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Verbindungen (CH_3)₃SnO₂SeR' (**2a–c**): 5–10 mmol des Seleninats werden in 40 ml $CHCl_3$ aufgeschlämmt. Hierzu tropft man die äquivalente Menge $(CH_3)_3SnCl$, gelöst in 10 ml $CHCl_3$, und rührt 12 h. Nach Filtrieren (D4) wird das Solvens eingengt und der Rückstand mit Petrolether versetzt; dann läßt man bei $-40^\circ C$ auskristallisieren. Umkristallisiert wird aus $CHCl_3$ /Petrolether ($60-90^\circ C$).

8. (*Methanseleninato-O,O'*)trimethylzinn (**2a**)

a) Aus CH_3SeO_2Na und $(CH_3)_3SnCl$: Einwaage 1.0 g (6.7 mmol) CH_3SeO_2Na und 1.33 g (6.7 mmol) $(CH_3)_3SnCl$. Schmp. $132-134^\circ C$. Ausb. 1.3 g (65%). – IR (fest/KBr): 3005 s, 2990 s, 2927 s, 1405 s, 1395 s, 1258 ss, 1192 s, 1189 s, 885 s, 871 ss, 774 st (CH_3); 428 st [$v_{as}(SnO_2)$]; (Polyethylen): 347 m, 333 sch, 303 cm^{-1} m [$\delta(CSeO_2)$]. – Leitfähigkeit (Wasser): $V = 438\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\mu = 35.5\text{ cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\Omega^{-1}$.

$C_4H_{12}O_2SeSn$ (289.8) Ber. C 16.57 H 4.17 O 11.04 Se 27.25 Sn 40.96
a) Gef. C 16.47 H 4.16 O 10.80 Se 27.83 Sn 40.37
b) Gef. C 16.57 H 4.18 Se 27.10

b) Aus CH_3SeO_2Ag und $(CH_3)_3SnCl$: Einwaage 2.0 g (8.5 mmol) CH_3SeO_2Ag und 1.7 g (8.5 mmol) $(CH_3)_3SnCl$. Schmp. $134^\circ C$, Ausb. 2.2 g (76%).

9. (*Ethanseleninato-O,O'*)trimethylzinn (**2b**): Einwaage 1.26 g (7.7 mmol) $C_2H_5SeO_2Na$ und 1.54 g (7.7 mmol) $(CH_3)_3SnCl$. Schmp. $88-89^\circ C$. Ausb. 1.75 g (75%). – Leitfähigkeit (Wasser): $V = 347\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\mu = 31.5\text{ cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\Omega^{-1}$. – IR (Nujol): 419 cm^{-1} m–st [$v_{as}(SnO_2)$].

$C_5H_{14}O_2SeSn$ (303.8) Ber. C 19.77 H 4.65 O 10.53 Se 25.99 Sn 39.07
Gef. C 20.10 H 4.66 O 9.81 Se 25.18 Sn 39.73

10. (*Benzolseleninato-O,O'*)trimethylzinn (**2c**): Einwaage 900 mg (4.2 mmol) $C_6H_5SeO_2Na$ und 850 mg (4.2 mmol) $(CH_3)_3SnCl$. Schmp. $105^\circ C$, Ausb. 900 mg (62%). – Leitfähigkeit (Wasser): $V = 382\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\mu = 34.8\text{ cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\Omega^{-1}$. – IR (Nujol): 418 cm^{-1} m [$v_{as}(SnO_2)$].

$C_9H_{14}O_2SeSn$ (351.9) Ber. C 30.72 H 4.01 Se 22.44 Sn 33.73
Gef. C 30.71 H 3.89 Se 22.18 Sn 32.96

11. (*Methanseleninato-O*)trimethylgermanium (**3a**): 4.0 g (17.1 mmol) CH_3SeO_2Ag (über P_4O_{10} getrocknet!) schlämmt man in 50 ml CCl_4 auf und rührt ca. 10 min. Zu dieser Suspension läßt man langsam unter stetem Rühren bei Raumtemp. 2.53 g (16.5 mmol) $(CH_3)_3GeCl$, gelöst in 20 ml CCl_4 , tropfen. Nach 6 h wird filtriert (D4, Fritte mit Glaswatte dicht belegt) und das Filtrat i. Vak. eingengt, wobei das in CCl_4 und Benzol leicht lösliche **3a** zurückbleibt. Ausb. 4.0 g (100%). – IR (CCl_4): 2985 m, 2915 m, 1406 m, 1289 m, 1245 m–st, 836 m–st, 765 st (CH_3); 335 cm^{-1} , s [$\delta(CSeO_2)$].

$C_4H_{12}GeO_2Se$ (243.7) Ber. C 19.72 H 4.96 Se 32.40 Gef. C 18.27 H 4.80 Se 31.97

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen $(C_6H_5)_3EO_2SeC_6H_5$ (**3f–5f**): Eine Lösung von $(C_6H_5)_3EX$ (E = Ge, Si, C; X = Cl, Br) in 50 ml THF wird mit der stöchiometrischen Menge $C_6H_5SeO_2Ag$ versetzt und 2 h gerührt. Nach Filtrieren (D4, Fritte mit Glaswatte dicht belegt) engt man das Filtrat i. Vak. ein. Mit Petrolether ($60-90^\circ C$) scheiden sich bei $-40^\circ C$ farblose Kristalle ab.

12. (*Benzolseleninato-O*)triphenylgermanium (**3f**): Einwaage 3.0 g (7.8 mmol) $(C_6H_5)_3GeBr$ und 2.3 g (7.8 mmol) $C_6H_5SeO_2Ag$. Schmp. 92–93°C, Ausb. 2.8 g (73%).

$C_{24}H_{20}GeO_2Se$ (492.0) Ber. C 58.59 H 4.09 Se 16.05 Gef. C 58.37 H 4.23 Se 15.38
Molmasse 494 (MS, bez. auf ^{74}Ge , ^{80}Se)

13. (*Benzolseleninato-O*)triphenylsilicium (**4f**): Einwaage 1.27 g (4.3 mmol) $(C_6H_5)_3SiCl$ und 1.27 g (4.3 mmol) $C_6H_5SeO_2Ag$. Schmp. 91°C, Ausb. 1.2 g (62%).

$C_{24}H_{20}O_2SeSi$ (447.5) Ber. C 64.42 H 4.51 Se 17.65 Gef. C 64.59 H 4.71 Se 16.93
Molmasse 448 (MS, bez. auf ^{28}Si , ^{80}Se)

14. *Phenyl(triphenylmethyl)selenon* (**5f**): Einwaage 2.5 g (9 mmol) $(C_6H_5)_3CCl$ und 2.66 g (9 mmol) $C_6H_5SeO_2Ag$. Reaktionsdauer 4 h. Schmp. 106–107°C, Ausb. 3.4 g (88%).

$C_{25}H_{20}O_2Se$ (431.4) Ber. C 69.90 H 4.67 Se 18.30
Gef. C 69.21 H 4.94 Se 18.07 Molmasse 407 (kryoskop. in Campher)

15. *Kristallstruktur von 2a*: Einkristalle erhält man durch Umkristallisieren von **2a** aus Chloroform. Untersucht wurde ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen $0.2 \times 0.2 \times 0.3$ mm. **2a** kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 1238(1)$, $b = 1169(1)$, $c = 1619(1)$ pm, $\beta = 130.92(5)^\circ$, $Z = 8$, $d_{exp.} = 2.10$ g/cm³, $d_{ber.} = 2.17$ g/cm³. Zur Auswertung der Struktur wurden die Intensitäten von 1309 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu einem Θ -Wert von 10° registriert. Ihre Lösung gelang mit einer Patterson-Synthese, aus der die Lage eines Zinnatoms bestimmt wurde. Die Lage des zweiten Zinnatoms und die Selen-, Sauerstoff- und Kohlenstoffpositionen ließen sich in mehreren Differenz-Fourier-Synthesen ermitteln. Mit Einheitsgewichten und nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für die Sn-, Se- und O-Atome konvergierte der R -Wert in einer abschließenden Verfeinerungsrechnung zu 0.078. Die Strukturfaktoren wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome²⁹⁾ und den in Tab. 5 angegebenen Atomparametern berechnet. Eine Liste der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren sowie der anisotropen Temperaturfaktoren findet sich in Lit.²²⁾. Die Rechnungen wurden mit dem Programm-System ShelX 76³⁰⁾ auf der Datenverarbeitungsanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Tübingen durchgeführt.

²⁹⁾ D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.*, Sect. A **24**, 321 (1968).

³⁰⁾ G. Sheldrick, Universität Cambridge 1976.