

TRIMETHYLZINN-TETRAFLUOROTELLURATE(VI): DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON CIS- UND TRANS-(Me<sub>3</sub>SnO)<sub>2</sub>TeF<sub>4</sub> UND CIS- UND TRANS-Me<sub>3</sub>SnOTeF<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>

W. TÖTSCH und F. SLADKY

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Austria)

SUMMARY

Interaction of tetramethyltin with cis- and trans-(HO)<sub>2</sub>TeF<sub>4</sub> and cis- and trans-HOTeF<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> yields cis- and trans-(Me<sub>3</sub>SnO)<sub>2</sub>TeF<sub>4</sub> and cis- and trans-Me<sub>3</sub>SnOTeF<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>, respectively. The compounds have been characterized in apolar and polar solvents by <sup>125</sup>Te-, <sup>119</sup>Sn-, <sup>19</sup>F- and <sup>1</sup>H-n.m.r. spectroscopy. In the solid and in apolar solvents tin appears to be fourfold coordinated, in polar solvents the coordination number is five.

INHALTSÜBERSICHT

Cis- und trans-(HO)<sub>2</sub>TeF<sub>4</sub> und cis- und trans-HOTeF<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> reagieren mit Tetramethylzinn unter Bildung von cis- und trans-(Me<sub>3</sub>SnO)<sub>2</sub>TeF<sub>4</sub> und cis- und trans-Me<sub>3</sub>SnOTeF<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>. Die Verbindungen wurden in apolaren und polaren Lösungsmitteln <sup>125</sup>Te-, <sup>119</sup>Sn-, <sup>19</sup>F- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert. In der festen Phase und in apolaren Lösungsmitteln ist Zinn vierfach koordiniert, in polaren Lösungsmitteln beträgt die Koordinationszahl fünf.

EINFÜHRUNG

Der ausgeprägteste, strukturbildende Faktor in Triorganylzinn-Verbindungen, Me<sub>3</sub>SnX ist das Bestreben des Zinns, seine Koordinationszahl auf fünf zu erhöhen. Dies kann er-

ein. 1 bis 4 sind in Anbetracht ihres hohen Molekulargewichtes verhältnismäßig niedrig schmelzende, farblose Festsubstanzen, die ohne Zersetzung oder Isomerisierung im Ölpumpenvakuum sublimierbar sind. An feuchter Luft tritt rasche Hydrolyse unter Bildung von  $\text{Me}_3\text{SnOH}$  ein.

Zur Ermittlung der Koordinationszahl des Zinns in den Trimethylzinn-tetrafluorotelluraten(VI) standen im Rahmen dieser Arbeit mehrere spektroskopische Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Bei Vorliegen von vierfach koordiniertem Zinn, wie etwa in  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  sind für das dann pyramidale  $\text{SnC}_3$ -Gerüst sowohl die asymmetrische wie auch die symmetrische  $\text{SnC}_3$ -Valenzschwingung IR-aktiv. Weist das  $\text{SnC}_3$ -Gerüst hingegen planare Struktur auf, wie etwa in  $\text{Me}_3\text{SnCl.L}$  oder  $\text{Me}_3\text{SnF}$  so ist nur mehr die asymmetrische  $\text{SnC}_3$ -Valenzschwingung symmetrieerlaubt [7]. Bei 1 bis 4 treten im IR-Spektrum der festen Phase jeweils beide  $\text{SnC}_3$ -Valenzschwingungen auf, woraus auf das Vorliegen einer molekularen Struktur für diese Verbindungen mit vierfach koordiniertem Zinn geschlossen werden kann:

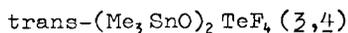
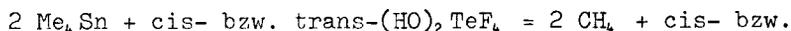
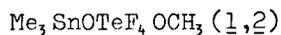
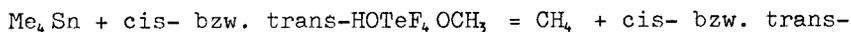
Verbindung	Schmp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\nu_{\text{asym}} \text{SnC}_3$	$\nu_{\text{sym}} \text{SnC}_3$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<u>1</u> cis- $\text{Me}_3\text{SnOTeF}_4\text{OCH}_3$	58	555(m)	515(schw)
<u>2</u> trans- $\text{Me}_3\text{SnOTeF}_4\text{OCH}_3$	68	545(m)	518(schw)
<u>3</u> cis- $(\text{Me}_3\text{SnO})_2\text{TeF}_4$	118	549(m)	515(schw)
<u>4</u> trans- $(\text{Me}_3\text{SnO})_2\text{TeF}_4$	142	559(m)	512(schw)

Für die Aufklärung des Verhaltens der Trimethylzinn-tetrafluorotellurate in Lösung sind vor allem die chemische Verschiebung  $\delta^{119}\text{Sn}$  und die Kopplungskonstanten  $^2J(^{119}\text{SnH})$  von Interesse. Bei Erhöhung der Koordinationszahl des Zinns von vier auf fünf nimmt die Abschirmung im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR durchwegs um etwa 100 ppm zu [8]. Andererseits liegt  $^2J(^{119}\text{SnH})$  [9] für vierfach koordinierte Trimethylzinn-Verbindungen im engen Bereich von etwa 57 bis 60 Hz und für Fünffachkoordination von etwa 64 bis 70 Hz. Die entsprechenden Meßdaten

reicht werden in Abhängigkeit von der Gruppierung X, entweder durch intramolekulare Chelatbildung oder durch intermolekulare Assoziation. Speziell wenn es sich bei X um Anionen starker Oxosäuren handelt, liegen durchwegs verbrückte Kettenstrukturen vor [1]. Eine der ersten Trimethylzinn-Verbindungen mit teilfluorierten Substituenten sind die von Schmeißer et al. [2] dargestellten Trimethylzinn-perfluoroalkansulfonate. Weitere derartige Verbindungen mit X = OPOF<sub>2</sub> [3], OSO<sub>2</sub>F [4] und OTeF<sub>5</sub> [5] wurden in der Folge erhalten. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, von den kürzlich erstmalig dargestellten Fluoro-orthotellursäuren cis- und trans-(HO)<sub>2</sub>TeF<sub>4</sub> und cis- und trans-HOTeF<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> [6] ausgehend, die entsprechenden Trimethylzinn-Verbindungen zu synthetisieren und das Koordinationsverhalten des Zinns in diesen Verbindungen näher zu untersuchen. Bei ähnlichen Untersuchungen an Trimethylzinn-pentafluorotellurat(VI), Me<sub>3</sub>SnOTeF<sub>5</sub> [5] ergaben sich Hinweise, daß es sich dabei um die bislang einzige derartige Verbindung mit nur vierfach koordinierten Zinn in der festen Phase handeln dürfte. Sowohl Sauerstoff wie auch Fluor erwiesen sich in dieser Verbindung als unfähig zur Ausbildung von inter- bzw. intramolekularer Verbrückung.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Darstellung der Titelverbindungen erfolgt durchwegs durch Umsetzung der entsprechenden Säuren mit Tetramethylzinn:



Die Reaktionen verlaufen in allen Fällen bei Raumtemp. quantitativ. Eine Solvolyse weiterer Methylgruppen tritt nicht für 1, 2 und 4 belegen eindeutig das Vorliegen von vierfach

koordiniertem Zinn auch in apolaren Lösungsmitteln wie Chloroform und Methylenchlorid und die Zunahme der Koordinationszahl auf fünf bei Zugabe von Acetonitril, unter Bildung von  $\text{Me}_3\text{SnX}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ :

Verbindung	$\delta^{119}\text{Sn}(\text{ppm rel. Me}_4\text{Sn})$		$^2\text{J}(^{119}\text{SnH}) [\text{Hz}]$	
	$\text{CHCl}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CHCl}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_3\text{CN}$
<u>1</u>	236.7	115.9	59	65
<u>2</u>	237.3	142.4	58	66
<u>4</u>	212.3	117.5	59	67

Anomales Verhalten in diesem Zusammenhang weist 3 auf. Eine extreme Verbreiterung der Banden im  $^{125}\text{Te}$ -,  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum sowohl in polaren wie auch apolaren Lösungsmitteln deutet auf Austauschprozesse hin, möglicherweise hervorgerufen durch partielle Abdissoziation eines  $\text{Me}_3\text{Sn}^+$ -Kations aufgrund sterischer Hinderung der cis-ständigen Trimethylzinn-Gruppen.

Die  $^{125}\text{Te}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Daten sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt:

<u>Lsg. in <math>\text{CHCl}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2</math></u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>4</u>
$\delta^{125}\text{Te}(\text{ppm rel. Me}_2\text{Te})$	625.8(A <sub>2</sub> BCX)	619.4(A <sub>4</sub> X)	614.0
$^1\text{J}(^{125}\text{TeF}) [\text{Hz}]$	3235(A), 3371(B) 3397(C)	3553	3415
$^3\text{J}(^{125}\text{TeH}) [\text{Hz}]$	120	147	-
<u>Lsg. in <math>\text{CH}_3\text{CN}</math></u>			
$\delta^{125}\text{Te}$	625.4(A <sub>2</sub> BCX)	616.6(A <sub>4</sub> X)	612.0
$^1\text{J}(^{125}\text{TeF}) [\text{Hz}]$	3363(A), 3247(B) 3120(C)	3552	3424
$^3\text{J}(^{125}\text{TeH}) [\text{Hz}]$	110	148	-

<u>Lsg.in CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>4</u>
$\delta F$ (ppm rel.CFCl <sub>3</sub> )	-46.5q(A), -44.3q(B) -31.9s(C) (A <sub>2</sub> BC)	-46.6q(A <sub>4</sub> )	-29.0q(A <sub>4</sub> )
$^2J$ (FF) [Hz]	158(AB), 150(AC) 173(BC)	-	-
$^4J$ (HF) [Hz]	1.3	1.9	-
<u>Lsg.in CH<sub>3</sub>CN</u>			
$\delta F$	-45.7q(A), -41.0q(B) -31.8(C) (A <sub>2</sub> BC)	-46.3q(A <sub>4</sub> )	-28.0q(A <sub>4</sub> )
$^2J$ (FF) [Hz]	156(AB), 145(AC) 172(BC)	-	-
$^4J$ (HF) [Hz]	1.4	1.9	-

Die  $^{125}\text{Te}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Daten zeigen im Gegensatz zum  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektrum nur geringfügige Änderungen beim Übergang von apolaren zu polaren Lösungsmitteln. Die Erklärung dafür dürfte eine bereits weitgehende Polarisierung der Sn-O Bindungen im Sinne der Ausbildung einer ionischen Struktur sein, die durch Erhöhung der Koordinationszahl am Zinn nur mehr unwesentlich zunimmt.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Tetrafluoro-orthotellursäuren wurden nach Literaturvorschrift dargestellt [6]. NMR-Spektren: Geräte EM-360L der Fa. Varian und WP-80 der Fa. Bruker, Angaben der Chem. Verschiebungen für alle Kerne Hochfeld-negativ, Tieffeld-positiv. Massenspektren (70 eV): Gerät CH-7 der Fa. Varian. IR-Spektren (Nujol-Verreibung bzw. KBr-Preßlinge): Geräte 180 und 457 der Fa. Perkin-Elmer. CH-Analysen: Gerät EA 415-0 der Fa. Heraeus.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Trimethylzinn-tetrafluorotellurate(VI)

Auf eine eingewogene Menge der jeweiligen Tetrafluororthotellursäure wird ein Überschuß an Tetramethylzinn aufkondensiert und anwärmen gelassen. Bei Raumtemp. setzt eine ruhige Entwicklung von Methan ein, die unter Rühren nach 2 Stunden und kurzem Erwärmen auf 40 °C beendet ist. Nach Abkondensieren von überschüssigem Tetramethylzinn verbleiben die entsprechenden Verbindungen in praktisch quantitativer Ausbeute:

	Einwaage, g(mmol)	Ausbeute, g(mmol)	%d. Theorie
cis-HOTeF <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	4.0407(16.06)	6.6769(16.12) <u>1</u>	100
trans-HOTeF <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	1.1019(4.38)	1.7390(4.197) <u>2</u>	96
cis-(HO) <sub>2</sub> TeF <sub>4</sub>	0.3652(1.54)	0.8414(1.495) <u>3</u>	97
trans-(HO) <sub>2</sub> TeF <sub>4</sub>	2.1161(8.91)	5.0155(8.91) <u>4</u>	100

Trimethylzinn-methoxo-cis-tetrafluorotellurat(VI), 1

IR[cm<sup>-1</sup>]: 270 w, 324 s, 339 sh, 438 m, 515 w, 555 m, 572 m, 613 m, 640 s, 776 s, 840 m, 990 s.

<sup>1</sup>H-NMR: 0.72(SnMe), 4.0(OMe)(CH<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>), 0.51(SnMe)(CH<sub>3</sub> CN).

Analyse: C 11.6, H 3.0, ber. C 11.6, H 2.9.

MS, m/e(%): 403(17) M<sup>+</sup>-Me, 372(1) M<sup>+</sup>-Me-OMe, 357(4) M<sup>+</sup>-2Me-O  
323(2) SnOTeF<sub>4</sub><sup>+</sup>, 169(100) Me<sub>2</sub> SnF<sup>+</sup>.

Trimethylzinn-methoxo-trans-terafuorotellurat(VI), 2

IR[cm<sup>-1</sup>]: 320 s, 340 s, 360 sh, 375 m, 518 w, 545 m, 578 m, 600 sh, 610 s, 635 s, 840 m, 1010 s.

<sup>1</sup>H-NMR: 0.66(SnMe), 4.0(OMe)(CH<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>), 0.64(SnMe)(CH<sub>3</sub> CN).

Analyse: C 11.8, H 2.6

MS, m/e(%): 417(1) M<sup>+</sup>-H, 403(10) M<sup>+</sup>-Me, 372(1) M<sup>+</sup>-Me-OMe,  
357(1) M<sup>+</sup>-2Me-OMe, 323(1) SnOTeF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 169(100)  
Me<sub>2</sub> SnF<sup>+</sup>.

Bis(trimethylzinn)cis-tetrafluorotellurat(VI),  
cis-(Me<sub>3</sub>SnO)<sub>2</sub>TeF<sub>4</sub>, 3

IR[cm<sup>-1</sup>]: 340 m, 390 w, 515 w, 549 m, 620 s, 645 s, 760 s,  
 780 s, 830 sh.

<sup>1</sup>H-NMR: 0.64(CHCl<sub>3</sub>), 0.60(CH<sub>3</sub>CN). <sup>19</sup>F-NMR: A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, -33.2, -23.7  
 (CHCl<sub>3</sub>). <sup>125</sup>Te-NMR: 622(CHCl<sub>3</sub>). <sup>119</sup>Sn-NMR: 211(CHCl<sub>3</sub>).

Analyse: C 13.1, H 3.1, ber. C 12.8, H 3.2.

MS, m/e(%): 553(1) M<sup>+</sup>-Me, 365(1) Me<sub>3</sub>SnOTeF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 353(2) Me<sub>2</sub>SnOTeF<sub>3</sub><sup>+</sup>  
 169(100) Me<sub>2</sub>SnF<sup>+</sup>.

Bis(trimethylzinn)trans-tetrafluorotellurat(VI), 4

IR[cm<sup>-1</sup>]: 273 w, 333 s, 455 m, 512 w, 559 m, 545 m, 602 s,  
 634 s, 740 sh, 777 s, 840 s.

<sup>1</sup>H-NMR: 0.67(CHCl<sub>3</sub>), 0.58(CH<sub>3</sub>CN).

Analyse: C 12.8, H 3.2.

MS, m/e(%): 553(1) M<sup>+</sup>-Me, 365(1) Me<sub>3</sub>SnOTeF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 353(2) Me<sub>2</sub>SnOTeF<sub>3</sub><sup>+</sup>  
 300(1) MeSnOTeF<sup>+</sup>, 169(100) Me<sub>2</sub>SnF<sup>+</sup>.

LITERATUR

- 1 J.A.Zubieta und J.J.Zuckerman, in S.J.Lippard (Editor),  
 Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 24, J.Wiley, New York,  
 1978, p. 251.
- 2 M.Schmeißer, P.Sartori und B.Lippsmeier, Chem.Ber., 103  
 (1970)868.
- 3 H.W.Roesky und H.Wiezer, Chem.Ber., 104(1971)2258.
- 4 P.A.Yeats, J.R.Sams und F.Aubke, Inorg.Chem., 10(1971)1877.
- 5 F.Sladky und H.Kropshofer, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1973,  
 600.
- 6 W.Tötsch und F.Sladky, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1980,927.
- 7 V.S.Petrosyan, N.S.Yashina und O.A.Reutov, in F.G.A.Stone,  
 R.West (Editors), Advances in Organometallic Chemistry,  
 Vol. 14, Academic Press, New York, 1976, p. 63.
- 8 A.G.Davies, P.G.Harrison, J.D.Kennedy, R.J.Puddephatt,  
 T.N.Mitchell und W.McFarlane, J.Chem.Soc.(A), 1969,1136.
- 9 P.B.Simons und W.A.G.Graham, J.Organometal.Chem., 10(1967)  
 457.