

## ZINN-CHALKOGEN-HETEROCYCLEN

### VII \* . 2,2,3,3,5,5,6,6-OCTAMETHYL-1,4-DISELENA-2,3,5,6-TETRASTANNINAN, EIN ZINNREICHER HETEROCYCLUS

B. MATHIASCH

*Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Joh.-Gutenberg-Universität,  
Joh.-Joachim Becher-Weg 24, D-6500 Mainz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 22. Juni 1977)

#### Summary

A new tin-rich heterocyclic compound is obtained by the reaction of tetramethyl-1,2-dichlorodistannane with sodium selenide in aqueous solution. The molecular conformation of the compound is described as a tin-selenium six-membered ring containing two tin-tin bonds. Spectroscopic data are given. The chair conformation is excluded by vibrational analysis data.

#### Zusammenfassung

Ein neuer zinnreicher Heterocyclus geht aus der Reaktion von Tetramethyl-1,2-dichlordistannan mit Natriumselenid in wässriger Lösung hervor. Die Molekel der Verbindung wird als Zinn-Selen-Sechsring beschrieben, der zwei Zinn-Zinn-Bindungen enthält. Spektroskopische Daten werden mitgeteilt. Die Konformation als Sessel wird durch Schwingungsanalyse ausgeschlossen.

---

#### Einleitung

Die Verbindung Tetramethyl-1,2-dichlordistannan [1] erwies sich zur Synthese zinnreicher Heterocyclen geeignet [2]. Die gute Wasserlöslichkeit der Ausgangsverbindung erlaubt es, die wohlbekannte Präparation von Trichalkogenatristanninanen [3,4] auf die Darstellung der Titelverbindung zu übertragen. Ein ganz entscheidender Vorteil ist die schlechte Löslichkeit des erhaltenen Tetra-stanninans in Wasser, die die an der heteroanalogen Schwefelverbindung in Lösung beobachtete Disproportionierungsreaktion [2] verlangsamt.

---

\* VI. Mitteilung siehe Ref. [10].

Formal betrachtet stellt die Titelverbindung ein Tetramethyldizinn-selenid dar. Diese Nomenklatur sollte mit Rücksicht auf den hohen s-Gehalt in der Zinn-Selen-Bindung [5] nicht gewählt werden.

### Ergebnisse und Diskussion

Tetramethyl-1,2-dichlordistannan und Natriumselenid reagieren in wässriger Lösung glatt zu einem schwerlöslichen Produkt gemäss Gl. 1.



Für  $n = 1$  sollte der Sn—Sn—Se-Dreiring zu erwarten sein, der jedoch durch das Massenspektrum, Tab. 1, widerlegt ist, das für  $n = 2$  spricht. Die dampfdruck-osmometrische Molmassenbestimmung in Benzol am Schwefelanalogen ergab eindeutig  $n = 2$  [2].

Bemerkenswert ist das Auftreten von Bruchstückionen  $\text{Me}_7\text{Sn}_3$  ( $P - \text{Me}$ ) und  $\text{Me}_3\text{Sn}_2\text{Se}_2$ , vgl. Tab. 1, die für eine Disproportionierungsreaktion sprechen, die ausführlich am 2,2,3,3,5,5,6,6-Octamethyl-1,4-dithia-2,3,5,6-tetrastanninan dis-

TABELLE 1

MASSENSPEKTRUM VON 2,2,3,3,5,5,6,6-OCTAMETHYL-1,4-DISELENA-2,3,5,6-TETRASTANNINAN (340 K, 70 eV)

<i>m/e</i>	Relative Intensität	Bruttoformel	Kurzbezeichnung
754	0.6	$\text{Me}_8\text{Sn}_4\text{Se}_2$	<i>M</i>
739	9.7	$\text{Me}_7\text{Sn}_4\text{Se}_2$	<i>M - Me</i>
709	0.1	$\text{Me}_5\text{Sn}_4\text{Se}_2$	<i>M - 3 Me</i>
674	3.0	$\text{Me}_3\text{Sn}_4\text{Se}$	<i>N</i>
659	4.5	$\text{Me}_7\text{Sn}_4\text{Se}$	<i>N - Me</i>
644	0.4	$\text{Me}_6\text{Sn}_4\text{Se}$	<i>N - 2 Me</i>
629	0.4	$\text{Me}_5\text{Sn}_4\text{Se}$	<i>N - 3 Me</i>
604	39	$\text{Me}_6\text{Sn}_3\text{Se}_2$	<i>O</i>
589	70	$\text{Me}_5\text{Sn}_3\text{Se}_2$	<i>O - Me</i>
559	4.0	$\text{Me}_3\text{Sn}_3\text{Se}_2$	<i>O - 3 Me</i>
544	1.1	$\text{Me}_2\text{Sn}_3\text{Se}_2$	<i>O - 4 Me</i>
529	7.0	$\text{MeSn}_3\text{Se}_2$	<i>O - 5 Me</i>
514	8.6	$\text{Sn}_3\text{Se}_2$	<i>O - 6 Me</i>
461	17	$\text{Me}_7\text{Sn}_3$	<i>P - Me</i>
441	4.1	$\text{Me}_3\text{Sn}_2\text{Se}_2$	
406	38	$\text{Me}_6\text{Sn}_2\text{Se}$	<i>Q</i>
391	100	$\text{Me}_5\text{Sn}_2\text{Se}$	<i>Q - Me</i>
361	24	$\text{Me}_3\text{Sn}_2\text{Se}$	<i>Q - 3 Me</i>
331	39	$\text{MeSn}_2\text{Se}$	<i>Q - 5 Me</i>
316	35	$\text{Sn}_2\text{Se}$	<i>Q - 6 Me</i>
268	1.3	$\text{Me}_2\text{Sn}_2$	<i>R - 4 Me</i>
253	4.8	$\text{MeSn}_2$	<i>R - 5 Me</i>
243	22	$\text{Me}_3\text{SnSe}$	<i>S</i>
213	27	$\text{MeSnSe}$	<i>S - 2 Me</i>
198	17	$\text{SnSe}$	<i>S - 3 Me</i>
183	1.3	$\text{Me}_2\text{Se}$	
165	67	$\text{Me}_3\text{Sn}$	
150	49	$\text{Me}_2\text{Sn}$	
135	3.2	$\text{MeSn}$	
120	35	$\text{Sn}$	

TABELLE 2

GEMESSENE FREQUENZWERTE AUS IR- UND RAMANSPEKTREN (RE) DER SCHWINGUNGEN DER 14 SCHWEREN ATOME IN 2,2,3,3,5,5,6,6-OCTAMETHYL-1,4-DISELENA-2,3,5,6-TETRA-STANNINAN

IR: 524m, 518m, 515s, 503s (br), 250(sh), 245vs (br), 231vw, 219s, 177w  $\text{cm}^{-1}$

RE: 530(2) (sh), 524(4), 517(6), 513(10), 508(2), 502(2), 255(2) (sh), 251(2), 235(5) (sh), 230(8), 217(5), 178(10)  $\text{cm}^{-1}$

kutiert wurde [2]. Weiterhin fällt die hohe Ausbeute an Ionen auf, die vom Hexamethyl-1,3-diselenatristannolan  $\text{Me}_6\text{Sn}_3\text{Se}_2$  abgeleitet werden können. Dieser Fünfring, der bei der Darstellung als Nebenprodukt anfällt, zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus, vgl. auch [6].

Das PMR-Spektrum zeigt durch seine Parameter  $\delta(\text{CH}_3)$  0.67 ppm,  $^2J(\text{SnCH})$  48.9 (46.8 für  $^{117}\text{Sn}$ ) und  $^3J(\text{SnSnCH})$  15.8 Hz die Äquivalenz der acht Methylgruppen und damit die 1,4-Stellung der Selenatome im Ring.

Das Schwingungsspektrum im Bereich  $>550 \text{ cm}^{-1}$  ist wenig signifikant. Die höchste Frequenz  $\nu(\text{SnC}_2)$  bei  $530 \text{ cm}^{-1}$  ist um etwa  $10 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber der von Hexamethyltriselenatristanninan ( $\text{Me}_6\text{Sn}_3\text{Se}_3$ ) [7,8] nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Frequenzverringerng ist allgemein bei Verknüpfung der  $\text{Me}_2\text{Sn}$ -Gruppe mit elektropositiven Bindungspartnern zu beobachten und korreliert mit  $^2J(\text{SnCH})$  [9].

Tab. 2 gibt die in IR- und Ramanspektren gefundenen Frequenzwerte  $<550 \text{ cm}^{-1}$  für 2,2,3,3,5,5,6,6-Octamethyl-1,4-diselena-2,3,5,6-tetrastanninan wieder.

Durch gruppentheoretische Überlegungen lässt sich die Frage nach der Konformation des Sechsrings eingrenzend lösen. Nimmt die Molekel die Konformation eines reinen Sessels an, sollte ihre Symmetrie durch die Punktgruppe  $C_{2h}$  beschrieben werden können, für die Wanne ergibt sich  $C_{2v}$ . Die Darstellung der Normalkoordinaten ohne Berücksichtigung der H-Atome in beiden Fällen ist in Tab. 3 gegeben.

Es sind maximal 8  $\text{SnC}_2$ -Valenzschwingungen zu erwarten. Im Fall von  $C_{2h}$ -Symmetrie sollten 4 Ramanfrequenzen 4 davon verschiedenen IR-Frequenzen gegenüberstehen, gefunden werden 6 Banden im Ramanspektrum, die mit 4 IR-Banden koinzidieren. Es liegt also nahe,  $C_{2h}$  als Punktgruppe der Symmetrieeigenschaften von Octamethyl-1,4-diselenatetrastanninan abzulehnen.

TABELLE 3

DARSTELLUNG DER NORMALKOORDINATEN DER SCHWEREN ATOME IN OCTAMETHYL-1,4-DISELENATETRASTANNINAN UNTER  $C_{2h}$ - (Sessel) UND  $C_{2v}$ - (Wanne) SYMMETRIE

	Punktgruppen	
	$C_{2h}$	$C_{2v}$
Darstellung	$10a_g + 9a_u + 8b_g + 9b_u$	$10a_1 + 9a_2 + 9b_1 + 8b_2$
Ringatome	$4a_g + 3a_u + 2b_g + 3b_u$	$4a_1 + 3a_2 + 3b_1 + 2b_2$
Ringvalenz	$2a_g + 2a_u + b_g + b_u$	$2a_1 + a_2 + 2b_1 + b_2$
SnC-Valenz	$2a_g + 2a_u + 2b_g + 2b_u$	$2a_1 + 2a_2 + 2b_1 + 2b_2$
IR-Verbot	g-Schwingungen	$a_2$ -Schwingungen
RE-Verbot	u-Schwingungen	keines

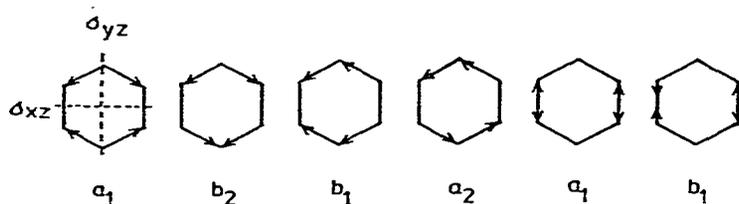


Fig. 1. Schematische Darstellung der Ringvalenzschwingungen in Octamethyl-1,4-diselenatetrastannian, Se-Atome in  $\sigma_{yz}$  beide einseitig ausserhalb der Papierebene.

Im Gebiet der Ringschwingungen ( $\nu(\text{Sn—Se})$  255 bis 217  $\text{cm}^{-1}$  und  $\nu(\text{Sn—Sn})$  bei 178  $\text{cm}^{-1}$ ) werden unter  $C_{2h}$ -Symmetrie 3 Ramanbanden und 3 davon verschiedene IR-Banden gefordert. Zu beobachten sind 6 im Ramanspektrum und 5 im IR-Spektrum, vgl. Tab. 2. Dies sind genau die Anzahlen, die unter der Symmetrie  $C_{2v}$  zu erwarten sind. Eine schematische Darstellung dieser Ringschwingungen ist in Fig. 1 gegeben.

Dieses zufällig so glatte Ergebnis bezüglich  $C_{2v}$ -Symmetrie sollte nicht überbewertet werden. Wichtig jedoch ist, dass die für  $C_{2h}$  geforderte Anzahl von Ringvalenzschwingungen bei weitem übertroffen wird sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum. Damit scheiden Symmetrien mit einem Inversionszentrum aus, darunter fällt die Konformation als reiner Sessel. Die Wanne als Konformation der Molekel von 2,2,3,3,5,5,6,6-Octamethyl-1,4-diselena-2,3,5,6-tetrastannian erscheint nach den Ergebnissen hier als plausibel.

## Experimentelles

3.7 g  $\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$  (10 mmol) [1] werden in 50 ml vom Sauerstoff befreitem Wasser gelöst und in eine wässrige Lösung von 10 mmol  $\text{Na}_2\text{Se}$  unter Rühren bei 280 K getropft. Es fällt ein grau-bräunlicher Niederschlag, der nach Absaugen, Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen im Vakuum 3.68 g entsprechend 97% d.Th. ausmacht und fast vollständig in Benzol löslich ist. Das PMR-Spektrum dieser benzolischen Lösung zeigt 56% mol/mol Octamethyl-1,4-diselena-tetrastannian neben 44% Hexamethyl-1,3-diselenatristannolan, so dass sich die Ausbeute auf 54% d.Th. beläuft.

Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Temperaturintervall 273 bis 240 K. Es scheiden sich farblose würfelförmige Kristalle aus mit einem Fp. von 370.5 K.

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas vorgenommen, da Lösungen des Produkts stark oxidabel sind.

Analytische Daten: Gef.: C, 12.9; H, 3.26; Sn, 62.5.  $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Se}_2\text{Sn}_4$  ber.: C, 12.8; H, 3.21; Sn, 63.1%.

Massenspektrum: CH7, Tiegeltemperatur 340 K, Ionisierung 70 eV. Schwingungsspektren: Ramanspektrometer T 800, Anregung Ar 488.0 nm, 100 mW, IR-Spektrometer PE 180, Polyäthylenpressling 15 mg Substanz auf 70 mg PÄ. Protonenresonanz: A60 (60 MHz).

## Dank

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. F. Huber, Universität Dortmund für die Messungen im Fernen IR.

## Literatur

- 1 B. Mathiasch, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 13 (1977) 13.
- 2 B. Mathiasch, *Syn. React. Inorg. Metal-org. Chem.*, 7 (1977) 227.
- 3 W.T. Reichle, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 4634.
- 4 H. Kriegsmann und H. Hoffmann, *Z. Chem.*, 3 (1963) 268.
- 5 B. Mathiasch, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 13 (1977) 11.
- 6 B. Mathiasch, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 432 (1977) 269.
- 7 H. Kriegsmann, H. Hoffmann und H. Geissler, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 359 (1968) 24.
- 8 B. Mathiasch und A. Blecher, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 84 (1975) 1045.
- 9 T.L. Brown und G.L. Morgan, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 736.
- 10 B. Mathiasch, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 13 (1977) 271.