

ABBAU VON SELEN UND TELLUR MIT LITHIUMTRIPHENYLSTANNAN¹

HERBERT SCHUMANN, KARL FRIEDRICH THOM UND MAX SCHMIDT

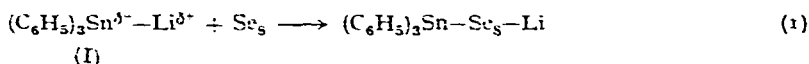
Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg (Deutschland)

(Eingegangen den 19. März 1964)

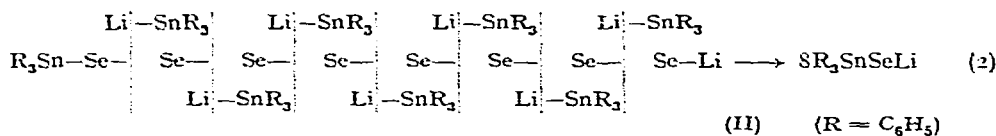
Vor kurzem konnten wir zeigen, dass elementarer Schwefel von Lithiumtriphenylstannan in glatter Reaktion zu Lithiumtriphenylzinnsulfid abgebaut wird². Diese sehr reaktionsfähige Verbindung konnte zur Synthese neuer Organozinnerivate durch Umsetzung mit Organometallhalogeniden herangezogen werden. Nachdem es bereits früher gelungen war, mit Zinnorganischen Verbindungen auch Selen³ und Tellur⁴ abzubauen, untersuchten wir auch die Möglichkeiten zur Synthese von Lithiumtriphenylzinnselenid und -tellurid.

ABBAU VON SELEN MIT LITHIUMTRIPHENYLSTANNAN

Versetzt man eine Lösung von Lithiumtriphenylstannan (I) in Tetrahydrofuran unter Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoffatmosphäre mit rotem Selen im Verhältnis 1:1, dann löst sich das Selen in kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung. Das Gemisch färbt sich braun. Nach 1 1/2-stdg. Rühren verläuft der Colortest⁵ negativ. Es liegt also keine Sn-Li-Bindung in einem Molekül des Reaktionsgemisches mehr vor. (I) hat danach vollständig mit Selen reagiert. In Analogie zur bereits beschriebenen Umsetzung von (I) mit Schwefel² nehmen wir an, dass sich in erster Stufe ein Lithiumtriphenylzinnoktaselenid bildet:



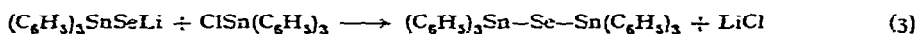
Dieses wird von weiterem (I) stufenweise abgebaut unter Bildung von 8 Molekülen Lithiumtriphenylzinnselenid (II):



Versuche, (II) zu isolieren, führten nicht zum Erfolg. Der Beweis für sein Vorliegen in der Reaktionslösung gelang aber durch Umsetzung mit Triphenylchlorstannan, Triphenylbromgerman und Diphenyldichlorstannan.

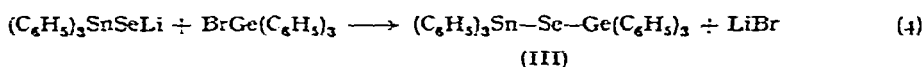
Als sehr reaktionsfähige Verbindung eignet sich (II) ausgezeichnet als Ausgangsmaterial für die Synthese neuer Zinnorganischer Selenverbindungen. Die folgenden drei Umsetzungen sollen als Beispiele dafür dienen.

Nach



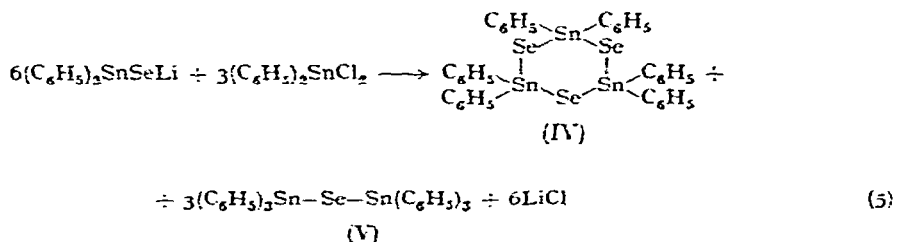
erhält man bei der Umsetzung von Triphenylchlorstannan mit einer Tetrahydrofuranlösung von (II) Bis(triphenylzinn)selenid⁶ in guten Ausbeuten.

Mit Triphenylbromgerman reagiert (II) analog nach:

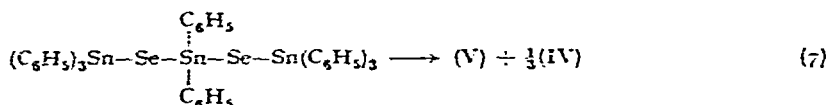
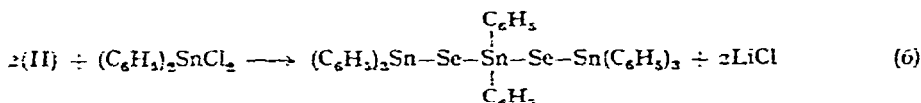


unter Bildung von Triphenylzinntriphenylgermaniumselenid (III). Das gelbe (III) schmilzt bei 144° (aus Isopropanol) und wird von verdünnten Säuren beim Kochen unter Selenwasserstoffentwicklung und Selenausscheidung bei Luftzutritt zersetzt.

Tropft man eine Lösung von Diphenyldichlorstannan in Tetrahydrofuran zur Reaktionslösung von (II), rührt zwei Stunden unter Stickstoff, und arbeitet das Reaktionsgemisch mit selektiven Lösungsmitteln auf, so gelingt es, trimeres Diphenylzinnselelid (IV) und Bis(triphenylzinn)selenid (V) zu isolieren:



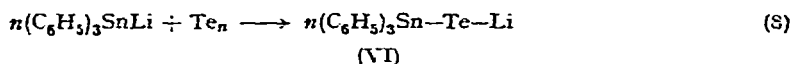
In erster Stufe wird wohl Diphenylzinnbis(triphenylzinnselelid) entstanden sein, das sich unter Bildung von (IV) und (V) disproportioniert:



(IV) erhält man in 50% Ausbeute in Form hydrolysebeständiger farbloser Kristalle vom Schmp. $176-177^\circ$ (aus Isopropanol). Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt das gegen Wasser beständige (IV) langsam unter Selenabscheidung.

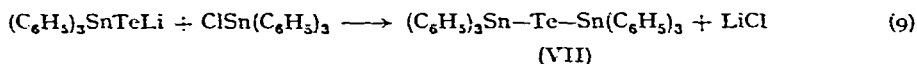
ABBAU VON TELLUR MIT LITHIUMTRIPHENYLSTANNAN

In gleicher Weise wie gelber Schwefel und rotes Selen lässt sich auch das schwarze Tellur von (I) stufenweise abbauen. Beim Eintragen einer äquivalenten Menge Tellur in eine Tetrahydrofuranlösung von (I) färbt sich die Lösung unter schwachem Erwärmen hellgrau. Nach zweistündigem Rühren verläuft der Colortest negativ. Es ist über die intermediäre Bildung von Lithiumtriphenylzinnpolytellurid und stufenweisen Abbau dieser Verbindung durch weiteres (I) schliesslich Lithiumtriphenylzinn-tellurid (VI) entstanden:



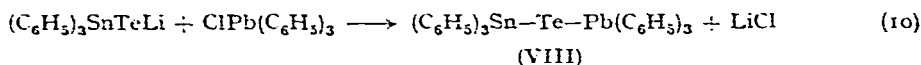
Die Isolierung von (VI) gelang nicht. Beim Stehen an Luft war schon nach kurzer Zeit Tellurabscheidung zu beobachten.

Setzt man die erhaltene Lösung von (VI) jedoch sofort mit der äquivalenten Menge Triphenylchlorstannan um, so gelingt es, Bis(triphenylzinn)tellurid (VII) als erste Zinnorganische Tellurverbindung in 60% Ausbeute zu isolieren:



(VII) erhält man beim Umkristallisieren unter Stickstoff aus Diäthyläther in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 149–150°. An Luft bildet es sofort unter Tellurabscheidung Bis(triphenylzinn)oxid.

Erstaunlich stabil gegen Luft und Wasser ist hingegen Triphenylzinntriphenylbleitellurid (VIII), das man durch Umsetzung von (VI) mit Triphenylchlorplumban in Tetrahydrofuran erhält:



Es kristallisiert aus Benzol–Hexan in Form gelber Kristalle, die sich oberhalb 136° unter Tellurabscheidung zersetzen.

Über die IR-Spektren der neuen Verbindungen im Bereich von 250–4000 cm⁻¹ wird zusammenfassend an anderer Stelle berichtet.

EXPERIMENTELLES

 1). *Lithiumtriphenylzinn-selenid bzw. Lithiumtriphenylzinn-tellurid*

Triphenylchlorstannan (6.15 g, 16 mMol) werden in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und in Stickstoffatmosphäre zu einer gut gerührten Mischung von 0.62 g (80 mMol) Lithium in 20 ml Tetrahydrofuran getropft. Die Reaktionsmischung erwärmt sich leicht. Es entsteht nach 2-stdg. Rühren eine dunkelgrüne Lösung, die positiven Colortest ergibt. Die Lösung wird anschliessend in Stickstoffatmosphäre zur Entfernung von ausgeschiedenem Lithiumchlorid und überschüssigem Lithium über Glaswolle filtriert. (I) wird nicht isoliert.

TABELLE I
DARSTELLUNG VON (V), (VI), (VII) UND (VIII)

R_3SnXI	Organometall- halogenverd.	Kopplungs- verb.	Ausbeute in g (%)	Schmp. °C	Umkristallisa- tionsmedium	C ber. gef.	H ber. gef.	Se ber. gef.	Ve ber. gef.	Molgew. (Osmometr.)
$(C_4H_9)_3SnSeLi$	$(C_4H_9)_3SnCl$	(V)	6,5 (54)	148	Äthanol	55,51 55,55	3,88 3,49	10,13 9,74	---	779,0 762,2
$(C_4H_9)_3SnSeLi$	$(C_4H_9)_3GeBr$	(VI)	4,6 (41)	144	Isopropanol	59,00 59,93	4,13 4,13	10,77 10,50	---	732,9 758,0
$(C_6H_5)_3SnTeLi$	$(C_6H_5)_3SnCl$	(VII)	7,5 (50)	149-150	Dihydroäther	52,25 54,90	3,65 3,64	---	15,42 15,38	847,65 810,0
$(C_6H_5)_3SnTeLi$	$(C_6H_5)_3PbCl$	(VIII)	3,8 (27)	136 Zl	Benzol-Hexan	47,09 47,29	3,29 3,30	---	13,89 13,72	918,3 943,0

In diese erhaltene Lösung werden, ebenfalls wieder in Stickstoffatmosphäre, bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren 1.22 g (16 mMol) rotes Selen bzw. 2 g (16 mMol) Tellur eingetragen. Nach zweistdg. Rühren verfärbt sich die Lösung im Falle des Selens gelbbraun, im Falle des Tellurs hellgrau. Der Colortest verläuft nun in beiden Fällen negativ. Eine Isolierung der Reaktionsprodukte wird nicht vorgenommen. Die erhaltenen Lösungen werden in dieser Form in die weiteren Reaktionen eingesetzt.

2). *Bis(triphenylzinn)selenid (V)*, *Triphenylzinntriphenylgermaniumselenid (III)*,
Bis(triphenylzinn)tellurid (VII) und *Triphenylzinntriphenylbleitellurid (VIII)*

Man tropft 16 mMol Triphenylchlorstannan, Triphenylbromgerman bzw. Triphenylchlorplumban, gelöst in 10 ml Tetrahydrofuran, unter Stickstoff langsam zu einer nach Versuch 1 bereiteten Lösung von (II) bzw. (III). Zur Beschleunigung der Umsetzung erwärmt man kurze Zeit mit einem Fön. Nach zweistdg. Rühren verdünnt man mit 150 ml trockenem Benzol und saugt durch eine Umkehrfritte unter Stickstoff ab. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand zur Reinigung umkristallisiert. Die Mengenverhältnisse, Ausbeuten, und Analysen gehen aus Tabelle 1 hervor.

3). *(II) und Diphenyldichlorstannan*

Zu einer nach Versuch 1) bereiteten Lösung von 16 mMol (II) lässt man unter kräftigem Rühren unter Stickstoff langsam eine Lösung von 2.46 g (8 mMol) Diphenyldichlorstannan in 10 ml Tetrahydrofuran zutropfen. Im Laufe von zwei Stdn. hellt sich die Farbe der Reaktionslösung deutlich auf. Sie erwärmt sich leicht. Anschliessend wird restliches (II) mit wässriger Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und die Lösung zweimal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird aus der abgetrennten ätherischen Phase abgezogen und der Rückstand in Äthanol aufgenommen. Ungelöst bleiben 3.4 g (54.6% d.Th.) (V) in Form farbloser Kristalle (Schmp. 148–149°). Der beim Eindampfen des Äthanol erhaltene Rückstand wird aus Isopropanol umkristallisiert. Man erhält 1.8 g (64.2% d.Th.) (IV) als farblose Kristalle (Schmp. 176–177°). (Gef.: C, 55.91; H, 3.72; Se, 10.18; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 792.4. $C_{36}H_{30}SeSn_2$ ber.: C, 55.51; H, 3.88; Se, 10.13%; Mol.-Gew., 779.0.) (Gef.: C, 40.58; H, 3.06; Se, 22.13; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 1043.0. $C_{36}H_{30}Se_3Sn_3$ ber.: C, 40.97; H, 2.87; Se, 22.44%; Mol.-Gew., 1055.6.)

DANK

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie ebenso, wie der Farbwerke Höchst AG, Werk Gendorf, für kostenlose Überlassung von Triphenylchlorstannan.

ZUSAMMENFASSUNG

Lithiumtriphenylstannan reagiert mit Selen und Tellur unter Bildung von $(C_6H_5)_3SnSeLi$ (II) bzw. $(C_6H_5)_3SnTeLi$ (VI), die in Substanz nicht isolierbar sind. (II) reagiert mit $(C_6H_5)_3SnCl$ und $(C_6H_5)_3GeBr$ zu $(C_6H_5)_3SnSeSn(C_6H_5)_3$ (V) bzw.

$(C_6H_5)_3SnSeGe(C_6H_5)_3$ (III), mit $(C_6H_5)_2SnCl_2$ zu $[(C_6H_5)_2SnSe]_3$ neben (V). (VI) liefert mit $(C_6H_5)_3SnCl$ und $(C_6H_5)_3PbCl$ $(C_6H_5)_3SnTeSn(C_6H_5)_3$ (VII) bzw. $(C_6H_5)_3SnTePb(C_6H_5)_3$ (VIII).

SUMMARY

Triphenylstannyl lithium reacts with selenium and tellurium, forming $(C_6H_5)_3SnSeLi$ (II) and $(C_6H_5)_3SnTeLi$ (VI), respectively. They cannot be isolated as such. With $(C_6H_5)_3GeBr$ and $(C_6H_5)_3SnCl$, (II) forms $(C_6H_5)_3Sn-Se-Ge(C_6H_5)_3$ (III) and $(C_6H_5)_3Sn-Se-Sn(C_6H_5)_3$ (V), respectively, with $(C_6H_5)_2SnCl_2$ $[(C_6H_5)_2SnSe]_3$ (IV) and (V). The reaction of (VI) with $(C_6H_5)_3SnCl$ and $(C_6H_5)_3PbCl$ yields $(C_6H_5)_3Sn-Te-Sn(C_6H_5)_3$ (VII) and $(C_6H_5)_3Sn-Te-Pb(C_6H_5)_3$ (VIII).

LITERATUR

- 1 H. SCHUMANN, K. F. THOM UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.* 75 (1963) 138.
- 2 H. SCHUMANN, K. F. THOM UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 167.
- 3 M. SCHMIDT UND H. SCHUMANN, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 780.
- 4 M. SCHMIDT UND H. SCHUMANN, *Z. Naturforsch.*, 19b (1964) 74.
- 5 H. GILMAN UND F. SCHULZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 2002.
- 6 M. SCHMIDT UND H. RUF, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 64.

J. Organometal. Chem., 2 (1964) 361-366