

Journal of Organometallic Chemistry, 194 (1980) 37–43
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ZINN—CHALKOGEN-HETEROCYCLEN

IX *. OCTAMETHYL-1,4-DITELLURA-TETRASTANNINAN, (CH₃)₈Sn₄Te₂, DARSTELLUNG, CHARAKTERISIERUNG UND LICHTINDUZIERT ZERSETZUNG

B. MATHIASCH *

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

(Eingegangen den 14. Januar 1980)

Summary

The preparation of a new six-membered ring compound (CH₃)₈Sn₄Te₂ containing two Sn—Sn bonds isolated by Te is described and its structure established by means of analytical vibrational and NMR spectroscopic data. The well crystallizing yellow compound undergoes light-induced disproportionation reactions showing the generation of dimethylstannylene, which can be trapped either by CH₃I or by the parent compound itself. In the latter case the reaction leads to five-membered rings with Sn₃Te₂- and Sn₄Te-skeletons, respectively.

Zusammenfassung

Die Darstellung einer neuen Sn—Te-Sechsringverbindung (CH₃)₈Sn₄Te₂, die zwei durch Te-Atome getrennte Sn—Sn-Bindungen aufweist, wird beschrieben und deren Struktur durch Analysenwerte, Schwingungs- und Kernresonanzdaten abgesichert.

Die gut kristallisierende gelbe Verbindung erleidet unter Lichteinfluss Disproportionierung, in deren Verlauf Dimethylstannylene auftritt. Dies lässt sich durch CH₃I oder durch die Stammverbindung selbst einfangen, wobei im letzten Fall Fünfringe mit Sn₃Te₂- bzw. Sn₄Te-Skelett gebildet werden.

* VIII. Mitteilung Ref. 1.

Einleitung

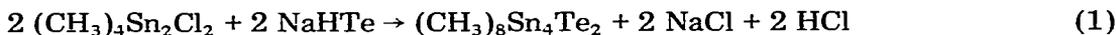
Die Sn—Sn-Bindung an Atome mit freien Elektronenpaaren gebunden erweist sich in Organozinnverbindungen als labil und gibt Anlass zu Verschiebungsreaktionen, in deren Verlauf das Auftreten des reaktiven Stannylens angenommen werden muss. Im Gegensatz zur Situation bei leichteren Gruppe-IV-Metallen gelingt die Erzeugung des Stannylens schon unter milden Bedingungen.

Die Lichtempfindlichkeit der Titelverbindung und verwandter Sn—Te-Ringverbindungen ermöglicht Untersuchungen über die Erzeugung des Dimethylstannylens und dessen Reaktionen mit dem Substrat, die Disproportionierung zur Folge haben. Für den Fall der Reversibilität wird der Ausdruck Stannylenkryptoquelle eingeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung

Die Darstellung der Ringverbindung 2,2,3,3,5,5,6,6-Octamethyl-1,4-ditellura-2,3,5,6-tetrastanninan (I) erfolgt in Anlehnung an die der entsprechenden Schwefel- und Selenverbindung [1,2]. Die dazu erforderliche wässrige Telluridlösung lässt sich aus elementarem Te und NaHTe nach Klayman [3] erhalten.



(I)

Aus Petrolether bildet I bei 250 K gelbe, würfelförmige Kristalle, die sich in Hinblick auf Löslichkeit, Habitus und Schmelzverhalten von denen der zinnärmeren Fünfringverbindung 2,2,4,4,5,5-Hexamethyl-1,3-ditellura-2,4,5-tristannolan [4] stark unterscheiden, die als Nebenprodukt anfällt.

Konstitution

Massenspektren, Elementaranalyse und Kernresonanzdaten sichern die Konstitution der Titelverbindung, Tab. 1. Auffällig gegenüber den im Verhältnis tellurreicheren Verbindungen $(\text{CH}_3)_6\text{Sn}_3\text{Te}_2$ (II) und $(\text{CH}_3)_6\text{Sn}_3\text{Te}_3$ (III) [5] ist der kleine ASIS-Shift von -0.06 ppm gegenüber CDCl_3 als Lösungs-

TABELLE 1

ANALYTISCHE DATEN ZUR KONSTITUTION VON I

Masse, m/e , Ion (rel. Int. %):

852, M , (0.1); 837; $M - \text{CH}_3$, (0.1); 724, $M - \text{Te}$, (0.2);

709, $M - \text{CH}_3\text{Te}$, (0.2); 702, $M - (\text{CH}_3)_2\text{Sn}$, (0.5); ...;

165, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$, (100).

Analyse: Gef.: C, 11.34; H, 2.97. $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Sn}_4\text{Te}_2$ ber.: C, 11.30; H, 2.84%.

$^1\text{H-NMR}$. δ in ppm, J in Hz, Werte bezügl. ^{117}Sn in ():

δ 0.75 ^a; $^2J(^{119}\text{SnCH})$ 46.9 (44.9); $^3J(^{119}\text{SnSnCH})$ 16.8

(16.0); $^3J(^{125}\text{TeSnCH})$ 4.6.

$^{13}\text{C-NMR}$:

δ -4.45 ; $^1J(^{119}\text{SnC})$ 205 (197); $^2J(\text{SnSnC})$ 66.

^a Wert für C_6D_6 -Lösung; in CD_2Cl_2 0.79, in CDCl_3 0.81 ppm.

mittel, der $-0.09/-0.15$ bei II und -0.16 ppm bei III ausmacht. Im Zusammenhang damit ist der Umstand zu sehen, dass I aus benzolischer Lösung ohne Kristallbenzol kristallisiert, die Kristalle von II ein halbes Mol Benzol pro Mol enthalten, und III fast unbegrenzt mit Benzol mischbar ist.

Konformation und Schwingungsspektren

Die Konformation der Titelverbindung lässt sich mit schwingungsspektroskopischen Methoden nicht so klar eingrenzen, wie es bei der heteroanalogen Se-Verbindung der Fall ist [2], da hier wegen ähnlicher Massen der Ringatome eine ausgiebige Kopplung der Ringschwingungen untereinander und mit $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ - bzw. mit Sn-Sn-CH_3 -Deformationsschwingungen zu erwarten ist. Tab. 2 gibt das Schwingungsspektrum von I als Festkörper wieder. Die höchstfrequente Ringvalenzbande bei 202 cm^{-1} dürfte eine asymmetrische Schwingung der Gruppe Sn-Te-Sn enthalten, da sie ebenfalls im Fünfring II und im Sechsring III bei $203/199\text{ cm}^{-1}$ erscheint und jeweils nur IR-intensiv ist. Bei 182 cm^{-1} tritt ihr symmetrisches Gegenstück auf. Zu beachten ist die Umkehr der Intensitätsverhältnisse in IR- und RA-Spektren gegenüber der offenkettigen Vergleichsverbindung $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{Te}$, bei der eine umgekehrte Zuordnung erfolgt [6].

In Systemen, die die Tetramethyldizinnguppe an leichte Atome gebunden enthalten, macht die Sn-Sn -Bindung durch eine intensive Ramanbande im Bereich 200 bis 180 cm^{-1} auf sich aufmerksam, die kein oder nur ein sehr schwaches IR-Pendant hat. Die Bande, für die dieses Intensitätskriterium hier zutrifft, ist die bei 161 cm^{-1} . Für die Frequenzerniedrigung kann die Kopplung mit dem im Ring angrenzenden Sn-Te -Oszillator verantwortlich gemacht werden. Somit ergibt sich bei den drei heteroanalogen Ringverbindungen $(\text{CH}_3)_8\text{Sn}_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ und Te) eine regelmässige Abfolge der Werte $\nu(\text{Sn-Sn})$ von $190, 178$ und 161 cm^{-1} , vgl. [1,2], die jedoch keine direkten Aussagen über die Stärke der Bindung zulässt. In der Näherung als Homocyclus, die wegen ähnlicher Massen der Ringatome nicht allzu grob ist, entsprechen die Frequenzen 202 und 161 cm^{-1} den von Colthup u.a. [7] skizzierten Schwingungen ν_{alt} und ν_{ip} des Sechsrings. Der aus dem Quotienten absuschätzende Ringwinkel ergibt den vernünftigen Wert von 103° .

Zersetzungsreaktion

Die Verbindung I ist mit Abstufungen gut in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und C_6H_6 löslich und unter Licht- und Luftausschluss langlebig, $t_{1/2} = 3000 \pm 300\text{ s}$ bei

TABELLE 2

SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON I ALS FESTKÖRPER, RA = Raman, rel. Intensität in ()

RA:

519 (47), 511 (69), 503 (31), 203 (8), 182 (38), 161 (47),
149 (36(sh)), 132 (60), 112 (54), 96 (25(sh)), 70 (6(sh)),
62 (42), 54 (56), 45 (21), 39 (100)

IR:

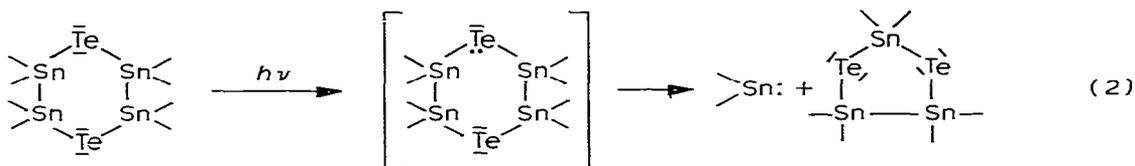
519vs, 408vs, 503(sh), 202s, 193(sh), 181m,
173(sh), 148vw, 135m, 130(sh), 115m, 96w,
72m, 58m, 52m, 45w, 39w

310 K. Unter Lichteinwirkung jedoch, Sonnenlicht, Xe-Bogen, tritt sowohl im Festkörper als auch in Lösung rasche Zersetzung ein. Figur 1 zeigt die Zersetzungsrate anhand von NMR-Messungen in C_6D_6 .

Eine bestrahlte kristalline Probe von I ergibt im Massenspektrum keine Signale des intakten Sechsrings, der höchste m/e -Wert beträgt 724. Sie löst sich um ein Vielfaches besser als die Originalprobe in Benzol.

Figur 2 zeigt 1H -NMR-Spektren einer vollständig durch Bestrahlung mit dem Licht eines Xe-Bogens zersetzten Probe von I in C_6D_6 . Die Analyse von 60, 90 und 250 MHz-Spektren erlaubt die Unterscheidung der Satellitenlinien von Hauptsignalen. Die Zuordnung liefert die Analysenergebnisse der Tab. 3.

Da langwelliges, sichtbares Licht (Glasgefäße) die Zersetzung einleitet, ist anzunehmen, dass der Primärschritt die Entkopplung eines nichtbindenden Elektronenpaares am Telluratome beinhaltet (längstwellige Bande im UV-Spektrum von I), das seinerseits im Sinne einer 1,2-Verschiebung ein β -ständiges Sn-atom angreift und $(CH_3)_2Sn$ freisetzt.



Vergleichbare, jedoch thermisch eingeleitete Reaktionen, führen zur Bildung von Dialkylsilylen und -germylen [8,9]. Sowohl I als auch II reagieren in Gegenwart von Licht und Methyljodid zu III und $(CH_3)_3SnI$ (0.5 ppm, $^2J(SnCH)$ 59 Hz in C_6D_6), im Dunkeln sind beide inert gegenüber CH_3I . Ver-

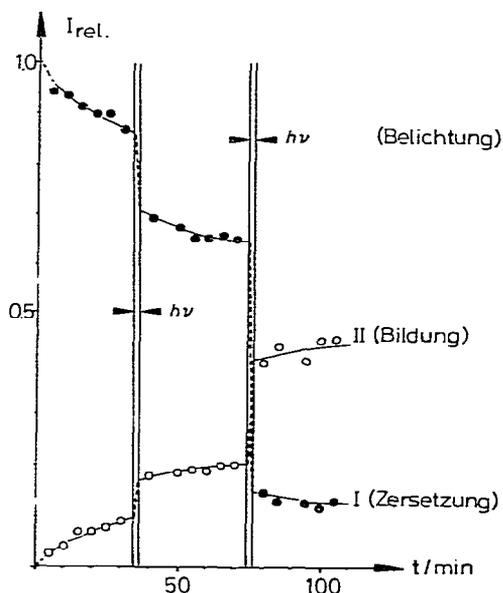


Fig. 1. Zeitlicher Verlauf der Zersetzungsreaktion von I in C_6D_6 bei 303 K. \blacktriangleright \blacktriangleleft Belichtungszeitraum Xe-Bogen 20A, \bullet Abnahme der Signalintensität von I, \circ Zunahme von II.

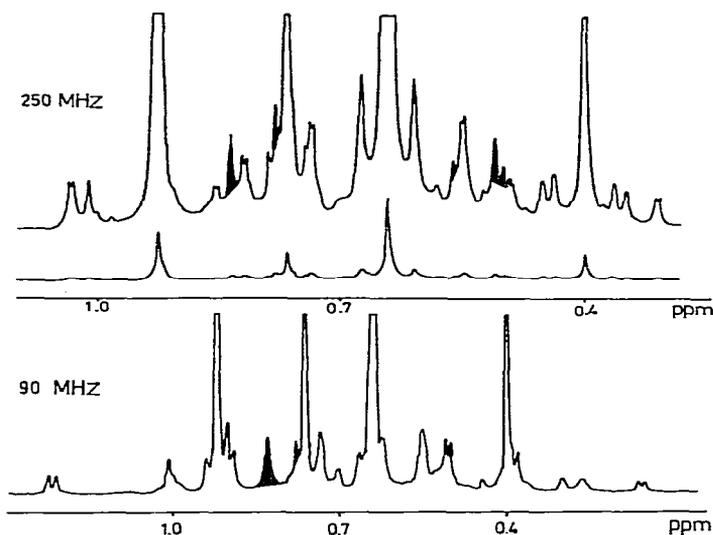


Fig. 2. 90 und 250 MHz-Protonenspektren der Zersetzungsprodukte von I, nicht zugeordnete Signale schwarz.

bindung III, die keine Sn—Sn-Bindungen enthält, reagiert überhaupt nicht mit Methyljodid, also stellt die Sn—Sn-Bindung die Stannylenequelle dar.

Da Verbindungen des Typs II zwar unter Lichteinwirkung Dimethylstannylene erzeugen, sich aber aus ihren Zersetzungsprodukten $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$: und

TABELLE 3

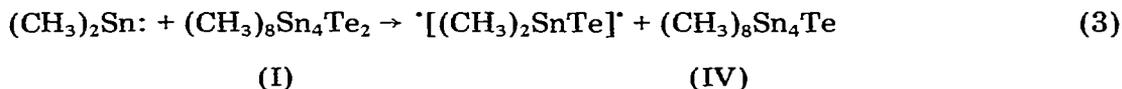
ANALYSE DER PROTONENRESONANZSPEKTREN (60, 90 und 250 MHz) DER ZERSETZUNGS-PRODUKTE VON I IN C_6D_6 (Werte bezüglich ^{117}Sn in (), δ in ppm rel. TMS, J in Hz)

Anteil	Verbindung	Nr.	Parameter
Hauptbestandteil	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{Sn} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{Te} \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{Sn} - \text{Sn} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	II	$\delta(\text{CH}_3^a)$ 0.93 $^2J(\text{SnCH}^a)$ 55 (53) $\delta(\text{CH}_3^b)$ 0.64 $^2J(\text{SnCH}^b)$ 48 (46) $^3J(\text{SnSnCH}^b)$ 16.8
			$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{Te} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{Sn} \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{Sn} - \text{Sn} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $
Spur	$(\text{CH}_3)_6\text{Sn}_3\text{Te}_3$	III	$\delta(\text{CH}_3)$ 1.02

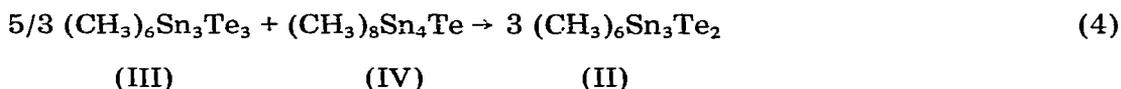
$(\text{CH}_3)_6\text{Sn}_3\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ und Te) regenerieren [4], sind solche Verbindungen als Stannylenekryptoquellen anzusehen, deren Ergiebigkeit erst bei Zusatz eines geeigneten Fängers offensichtlich wird. Das oligomere $((\text{CH}_3)_2\text{Sn})_x$ [10] scheint gleichfalls dieser Gruppe anzugehören.

In Anlehnung an Neumann [11] wird hier das lichterzeugte Dimethylstannylene (Dimethylstannandiyl) als Triplettmolekül formuliert, obwohl ESR-Messungen bisher erfolglos verlaufen sind. Der Radikalbildner AIBN löst die Zersetzungsreaktion nicht aus (310 K), DPPH wirkt oxidierend (Nitrogruppen).

In der Folgereaktion 3 fängt I das gebildete Stannylene ein.

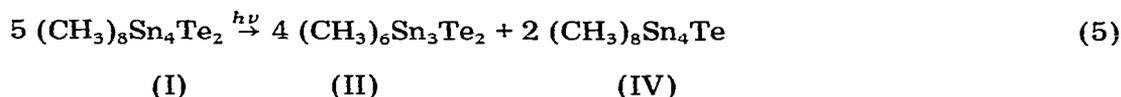


Das intermediäre $[(\text{CH}_3)_2\text{SnTe}]$ trimerisiert zu III. Zugewetztes III verhindert als Stannylenefänger anstelle von I das Entstehen von IV, vgl. Gl. 4, das gleichfalls in Gegenwart von Luftsauerstoff nicht gebildet wird. Da aber in der vollständig zersetzten Probe Verbindung III nur als Spur auftritt und II Hauptbestandteil darstellt, muss weiterhin eine Reaktion 4 zwischen III und IV stattfinden.



Dass Verbindung IV oxidabel ist zeigt ausserdem das synchrone Verschwinden ihrer NMR-Signale 0.76/0.40 ppm bei Belüftung der Zersetzungsprodukte.

Aus den diskutierten Einzelschritten ergibt sich die Bruttogleichung 5 der lichtinduzierten Zersetzung von Octamethyl-1,4-ditelluratetrastanninan.



Da die Ruchreaktion, wenn überhaupt, dann nur langsam erfolgt, lässt sich an Verbindungen des Typs I die Eigenschaft als Stannylenequelle direkt erkennen. Zur gleichen Gruppe gehören die Verbindungen $\text{R}_4\text{Sn}_2\text{X}_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ und H [12,13].

Experimentelles

Darstellung von Octamethyl-1,4-ditelluratetrastanninan

Alle Arbeiten werden unter Vermeidung von grellem Licht und Luftsauerstoff durchgeführt (Ar als Schutzgas). Eine Lösung von 4.5 g $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ (12.2 mmol) in 70 ml entgastem Wasser wird bei 278 K unter Rühren in eine aus 0.93 g NaBH_4 (24.4 mmol) und 1.55 g Te (12.2 mmol) bereitete NaHTe -Lösung im Verlauf von 10 min zugetropft. Der zunächst hellgelbe Niederschlag ballt sich unter Verfärbung nach grünschwarz zusammen, wird durch Absaugen isoliert und im Vakuum bis auf Gewichtskonstanz getrocknet. Dieses Rohprodukt wird 3 mal mit wenig PE 50/70 ausgewaschen, der Rest in Benzol aufgenommen. Der so in Lösung gebrachte Anteil beträgt 95% d.Th. Aus den Waschfraktionen

fallen nach 5 min bei 253 K würfelige Kristalle aus, die zusammen mit der Benzolfraction 1.1 g (21% d.Th.) kristallines, analysenreines $(\text{CH}_3)_8\text{Sn}_4\text{Te}_2$ ergeben, das sich ab 360 K schnell ohne zu schmelzen zersetzt.

Apparatives

IR: IFS 113 (Bruker), Bereich 600 bis 20 cm^{-1} , Probe als Polyäthylenpressling 15/60 mg.

RA: T 800 (Coderg), Bereich 600 bis 20 cm^{-1} , Anregung mit Ar-Laser 514.0 nm, 30 mW, Probe mikrokristallin in rotierender Küvette.

UV: SP 800 A (Leitz-Unicam), Bereich 190 bis 475 nm, Banden bei 245 (2000), 315 (600), 352sh (300) nm ($1\text{ mol}^{-1}\text{ mm}^{-1}$) Probe in Cyclohexan, Quarzküvette, Schichtdicke 1 mm.

NMR: A 60 (Varian), WH 90 (Bruker), WM 250 (Bruker). Zum Erreichen einer hohen Endkonzentration an Zersetzungsprodukten wird die 10-fache Sättigungskonzentration von I mit entgastem C_6D_6 unter Ar abgeschmolzen und durch Bestrahlen in Lösung gebracht.

Bestrahlung: XBO 450 W (Osram), Xe-Hochdrucklampe, 0.5 h.

Literatur

- 1 B. Mathiasch, *Syn. React. Inorg. Metal-org. Chem.*, 7 (1977) 227.
- 2 B. Mathiasch, *J. Organometal. Chem.*, 141 (1977) 189.
- 3 B.L. Klayman und T.S. Griffin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 197.
- 4 B. Mathiasch, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 432 (1977) 269.
- 5 A. Blecher und B. Mathiasch, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 246.
- 6 H. Schumann, R. Mohtachemi, H.J. Kroth und U. Frank, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2049.
- 7 N.B. Colthup, L.H. Daley und S.E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2. Aufl., Academic Press, New York, 1975.
- 8 W.H. Atwell und D.R. Weyenberg, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 594.
- 9 E.J. Bulten und J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P8.
- 10 W.P. Neumann, J. Pedain und R. Sommer, *Liebigs Ann. Chem.*, 694 (1966) 9.
- 11 C. Gugel, W.P. Neumann und P. Seifert, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 2208.
- 12 B. Mathiasch, *Syn. React. Inorg. Metal-org. Chem.*, 8 (1978) 103.
- 13 E.J. Bulten, zitiert in G.J.M. van der Kerk, *Ann. New York Acad. Sci.*, 239 (1974) 244.