

SPIROVERKNÜPFTE DIORGANYLZINN-CHALKOGENIDE MIT UNTERSCHIEDLICHER KONFORMATION

HEINRICH PUFF*, EDMUND FRIEDRICH, RUDOLF HUNDT und RENÉ ZIMMER

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Strasse 1, D-5300 Bonn 1
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den. 1. Juli 1983)

Summary

The non-planarity of the Sn_3Y_3 rings in octaorganylspirobis(cyclotristannachalkogenans) leads to an interesting conformational isomerism of these compounds. X-ray structure analysis shows that the *t*-butyl-substituted spirobis(cyclotristannathian) has molecular symmetry D_2 , whereas the isopropyl-substituted compound adopts S_4 -conformation.

Octaisopropylspirobis(cyclotristannaselenan) crystallizes isotypically to the sulphur compound. As ^{13}C and ^{119}Sn NMR spectra indicate, there is an equilibrium between the two forms in solution.

Zusammenfassung

Die Nicht-Planarität der Sn_3Y_3 -Ringe in Octa-organyl-spiro-bis(cyclotristannachalkogenanen) führt zu einer interessanten Konformationsisomerie dieser Verbindungen. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, hat das *t*-butyl-substituierte Spiro-bis(cyclotristannathian) die Molekülsymmetrie D_2 , während die analoge isopropylsubstituierte Verbindung S_4 -Konformation einnimmt. Octa-isopropyl-bis(cyclotristannaselenan) kristallisiert isotyp zur Schwefelverbindung. Nach ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren liegt in Lösung ein Gleichgewicht zwischen den beiden Formen vor.

Einleitung

Während spiroverknüpfte Diorganyl-siloxane schon seit längerem bekannt sind, fehlen in der Literatur Hinweise auf analoge Spiro-Diorganyl-zinnchalkogenide. Die Röntgenstrukturanalyse von Octamethyl-spiro-bis(cyclotrisiloxan) [1] zeigte, dass die beiden über ein gemeinsames Siliciumatom verknüpften Si_3O_3 -Ringe eben sind und einen Interplanarwinkel von 90° miteinander bilden. Da die entsprechenden Sechsringe Sn_3Y_3 bei den trimeren Diorganyl-zinnchalkogeniden gewellt-vertwistet gebaut

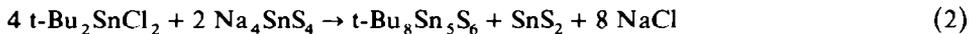
sind [2], waren je nach dem Vertwistungssinn der beiden Ringe unterschiedliche Konformationen zu erwarten. Wir haben daher die Verbindungen Octa-*t*-butyl-spiro-bis(cyclotristannathian) ($(t\text{-Bu}_4\text{Sn}_2\text{S}_3)_2\text{Sn}(t\text{-Bu}_4\text{Sn}_2\text{S}_3)$), Octa-isopropyl-spiro-bis(cyclotristannathian) ($(i\text{-Pr}_4\text{Sn}_2\text{S}_3)_2\text{Sn}(i\text{-Pr}_4\text{Sn}_2\text{S}_3)$) und Octa-isopropyl-spiro-bis(cyclotristannaselenan) ($(i\text{-Pr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_3)_2\text{Sn}(i\text{-Pr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_3)$) dargestellt und ihre Struktur bestimmt.

Darstellung

Octa-*t*-butyl-spiro-bis(cyclotristannathian) bildete sich bei dem Versuch, durch Umsetzung von Di-*t*-butylzinn-sulfid [3] mit elementarem Schwefel im Bombenrohr den Sn_2S_2 -Vierring zu erweitern [4]:



Geht man von einem bereits vierfach mit Chalkogen koordinierten Zinnatom aus, z.B. in Natriumtetrathioostannat, so kann man Spiroverbindungen erhalten durch Umsetzung entweder mit Di-*t*-butylzinn-dichlorid

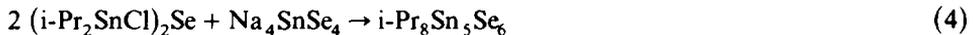


oder mit 1,3-Dichloro-tetraisopropyl-distannathian [5]



Bei der *t*-Butylverbindung gibt es die letztere Möglichkeit nicht, da Dichloro-tetra-*t*-butyl-distannathian bisher noch nicht dargestellt werden konnte.

In Analogie zu Reaktion 3 wurde Natriumtetraselenaostannat (wasserfrei aus Na_4Sn [6] und Selen in flüssigem Ammoniak gewonnen) mit 1,3-Dichloro-tetraisopropyl-distannaselenan umgesetzt:



Das so gebildete Octa-isopropyl-spiro-bis(cyclotristannaselenan) ist wie die genannten Schwefelverbindungen gegen Luft und Röntgenstrahlen stabil.

Strukturbestimmung

Die drei untersuchten Verbindungen wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α -Strahlung bei Raumtemperatur vermessen. Die Elementarzellen sind zusammen mit weiteren kristallographischen Daten in Tab. 1 angegeben. Die Molekülvolumina konnten mit Hilfe der Biltzschens Inkrementenmethode [7] abgeschätzt werden; die Elementarzelle enthielt bei allen Verbindungen vier Moleküle.

Octa-t-butyl-spiro-bis(cyclotristannathian)

Nach Transformation auf eine C-zentrierte monokline Elementarzelle ergaben sich die systematischen Auslöschungsbedingungen: hkl nur für $h + k = 2n$, $h0l$ nur für $l = 2n$ vorhanden. Dies entspricht der Raumgruppe $C2/c$. Die Schwerpunkte der vier Moleküle der Elementarzelle, d.h. die Spiroatome, müssen dann auf speziellen Lagen sitzen, wofür nur diejenigen auf den zweizähligen Achsen in Frage kommen, da nur diese mit einem tetraedrisch koordinierten Zinnatom verträglich sind. Mit diesen Vorgaben machte die Auswertung der Patterson-Synthese keine Schwierigkeiten.

TABELLE 1
KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

	t-Bu ₃ Sn ₅ S ₆	i-Pr ₃ Sn ₅ S ₆	i-Pr ₃ Sn ₅ Se ₆
Kristall- abmessungen (mm)	0.10 × 0.10 × 0.18	0.15 × 0.13 × 0.11	0.25 × 0.20 × 0.18
Kristallsystem	monoklin	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	C2/c (Nr.15)	I ₄ /a (Nr.88)	I ₄ /a (Nr.88)
Elementarzelle			
a (pm)	2653.1(7)	1777.4(5)	1787.9(3)
b (pm)	1207.3(3)	1777.8(6)	1787.9(4)
c (pm)	1667.6(5)	1325.3(2)	1360.7(2)
β (°)	105.77(2)		
V (nm ³)	5.340	4.188	4.350
Formeleinheiten			
je Zelle	4	4	4
Molmasse (g mol ⁻¹)	1242.9	1130.6	1411.9
Dichte (röntg.) (g cm ⁻³)	1.54	1.74	2.16
Absorption μ (cm ⁻¹)	25.48	31.55	75.43
Bereiche (°)	0 < θ < 27.5	0 < θ < 25	0 < θ < 23
unabhängige Reflexe			
gemessen	2830	1458	1662
davon	2311	605	1405
mit σ(I)/I <	0.4	0.4	2.0
Parameter (ver- feinert)	67	42	42
R-Wert (ungew.)	0.069	0.046	0.056 ^a

^a Absorptionskorrigiert.

Octa-isopropyl-spiro-bis(cyclotristannathian)

Präzessions-Filmaufnahmen der Schichten *hk0* und *hk1* zeigten eindeutig die Laue-Symmetrie *4/m*. Damit und mit den Auslöschungsbedingungen (*hkl* nur mit $h + k + l = 2n$, *hk0* nur mit $h = 2n$ vorhanden) war nur die Raumgruppe *I* *4*₁/*a* vereinbar. Die Spiroatome der vier Moleküle in der Elementarzelle mussten demnach auf speziellen Lagen angeordnet werden. Unter Berücksichtigung der tetraedrischen Koordination dieser Atome kamen nur die Wyckoff-Positionen mit der Symmetrie $\bar{4}$ in Frage; daraus ergab sich eine Ausrichtungen der Moleküle parallel zur *c*-Achse. Da alle Reflexe mit $l = 4n + 2$ sehr schwach sind, müssen die übrigen Zinnatome bei $z = (0.125 \pm 0.25)$ liegen. Eine Pattersonsynthese lieferte mit diesen Annahmen die genaue Orientierung der Moleküle und die Lagen der noch fehlenden Zinn- und Schwefelatome.

Octa-isopropyl-spiro-bis(cyclotristannaselenan)

Da wir wegen der Ähnlichkeit von Kristallhabitus und Gitterkonstanten mit denen des Stannathians Isotypie vermuteten, wurden als Ausgangswerte für die Verfeinerung die Daten der letztgenannten Verbindung übernommen. Allerdings wurde hier durch die numerische Korrektur mit dem Programm SHELX76 [8] die Absorption berücksichtigt: Die Begrenzungsflächen des Kristalls sowie ihr Abstand

von einem gemeinsamen Bezugspunkt wurden genau ausgemessen und dem Programm mitgeteilt. Dieses verwendete 2084 Stützpunkte, um die Weglängen durch den Kristall für die einzelnen Beugungsreflexe abzuschätzen. Der Einfluss der Absorptionskorrektur war am "Merge-R-Wert" zu erkennen; dieser ist ein Mass für die Übereinstimmung der Intensitäten symmetrie-äquivalenter Reflexe. Er betrug 0.047 vor, 0.022 nach der Absorptionskorrektur und 0.014 nach einer vom Programm durchgeführten Optimierung des eingegebenen Wertes für die Kristallgrösse auf etwa 80% des Anfangswertes.

Bei allen drei Verbindungen wurden die Zinn- und Chalkogenpositionen anisotrop, die Kohlenstofflagen isotrop verfeinert.

Die Atomparameter sind in Tab. 2 bis 4, die Bindungsabstände und Winkel in Fig. 1 zusammengestellt.

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN, ISOTROPE (U) UND ANISOTROPE (U_{ij}) TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^4 \text{ pm}^2$) MIT STANDARDABWEICHUNGEN^a VON t-Bu₈Sn₅S₆

Atom	x	y	z	U		
Sn(1)	0.0	0.8876(1)	0.25			
Sn(2)	0.1077(1)	0.7226(2)	0.4145(2)			
Sn(3)	0.1297(1)	1.0362(2)	0.3728(2)			
S(1)	0.1677(4)	0.8762(9)	0.4510(7)			
S(2)	0.0728(4)	0.9948(8)	0.2367(6)			
S(3)	0.0164(4)	0.7788(8)	0.3718(6)			
C(10)	0.1292(11)	0.6232(25)	0.3188(18)	0.090(15)		
C(11)	0.0850(13)	0.5350(29)	0.2842(21)	0.130(21)		
C(12)	0.1781(13)	0.5613(27)	0.3643(21)	0.131(17)		
C(13)	0.1401(12)	0.6919(26)	0.2511(20)	0.110(15)		
C(20)	0.1090(11)	0.6455(23)	0.5328(18)	0.090(11)		
C(21)	0.0803(15)	0.5310(33)	0.5178(23)	0.153(19)		
C(22)	0.0805(12)	0.7178(27)	0.5832(19)	0.114(14)		
C(23)	0.1670(13)	0.6310(27)	0.5857(20)	0.125(18)		
C(30)	0.0904(11)	1.1313(25)	0.4451(18)	0.095(11)		
C(31)	0.1302(14)	1.1830(30)	0.5173(23)	0.150(18)		
C(32)	0.0493(11)	1.0656(23)	0.4729(18)	0.108(13)		
C(33)	0.0625(14)	1.2307(30)	0.3953(22)	0.177(25)		
C(40)	0.1966(12)	1.1111(26)	0.3355(19)	0.105(14)		
C(41)	0.2109(13)	1.0357(29)	0.2746(21)	0.144(17)		
C(42)	0.2444(11)	1.1182(24)	0.4164(18)	0.104(13)		
C(43)	0.1818(14)	1.2246(31)	0.2980(22)	0.153(15)		

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sn(1)	0.064(2)	0.057(1)	0.069(2)	0.0	0.014(1)	0.0
Sn(2)	0.084(2)	0.056(2)	0.071(2)	0.016(1)	0.014(1)	0.003(1)
Sn(3)	0.062(2)	0.058(2)	0.085(2)	-0.003(1)	0.008(1)	-0.004(1)
S(1)	0.088(7)	0.084(5)	0.108(7)	0.001(5)	-0.011(5)	0.015(5)
S(2)	0.072(5)	0.087(6)	0.075(6)	-0.012(4)	0.010(4)	0.007(4)
S(3)	0.069(5)	0.073(5)	0.086(6)	0.012(4)	0.018(4)	0.005(4)

^a Parameter ohne Angabe von Standardabweichungen wurden aus Gründen der Raumgruppensymmetrie nicht verfeinert.

TABELLE 3

ATOMKOORDINATEN, ISOTROPE (U) UND ANISOTROPE (U_{ij}) TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^4 \text{ pm}^2$) MIT STANDARDABWEICHUNGEN ^a VON $i\text{-Pr}_6\text{Sn}_5\text{S}_6$

Atom	x	y	z	U
Sn(1)	0.0	0.25	0.125	
Sn(2)	0.1057(1)	0.2481(1)	0.3743(1)	
S(1)	0.0	0.25	0.4861(7)	
S(2)	0.0818(4)	0.3248(4)	0.2263(5)	
C(10)	0.1275(15)	0.1264(15)	0.3305(21)	0.110(8)
C(11)	0.1260(22)	0.0798(22)	0.4318(30)	0.176(15)
C(12)	0.2035(21)	0.1267(20)	0.2827(28)	0.164(14)
C(20)	0.1931(14)	0.3086(15)	0.4591(20)	0.100(8)
C(21)	0.1977(18)	0.2747(18)	0.5647(24)	0.144(11)
C(22)	0.1784(18)	0.3911(18)	0.4579(24)	0.139(12)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sn(1)	0.071(3)	0.071(3)	0.051(2)	0.0	0.0	0.0
Sn(2)	0.075(1)	0.090(1)	0.062(1)	0.001(1)	-0.003(1)	-0.005(1)
S(1)	0.082(7)	0.203(13)	0.064(6)	0.005(9)	0.0	0.0
S(2)	0.104(5)	0.086(5)	0.064(4)	-0.022(4)	-0.012(4)	0.005(4)

^a s. Anmerkung zu Tab. 2.

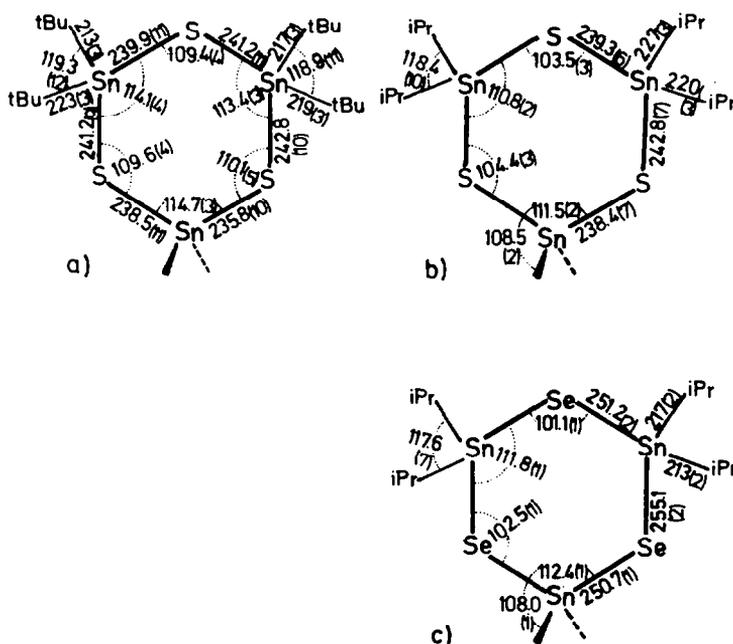


Fig. 1. Bindungsabstände und -winkel in Octa-t-butyl-spiro-bis(cyclo-triannathian) (a), Octa-isopropyl-spiro-bis(cyclo-triannathian) (b) und Octa-isopropyl-spiro-bis(cyclo-tannaselenan) (c); es ist jeweils eine Molekülhälfte gezeichnet. Standardabweichung der letzten angegebenen Stelle in Klammern.

TABELLE 4

ATOMKOORDINATEN, ISOTROPE (U) UND ANISOTROPE (U_{ij}) TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^4 \text{ pm}^2$) MIT STANDARDABWEICHUNGEN^a VON $i\text{-Pr}_3\text{Sn}_2\text{Se}_6$

Atom	x	y	z	U		
Sn(1)	0.0	0.25	0.125			
Sn(2)	0.1083(1)	0.2473(1)	0.3777(1)			
Se(1)	0.0	0.25	0.4952(2)			
Se(2)	0.0851(1)	0.3296(1)	0.2276(1)			
C(10)	0.1280(10)	0.1320(9)	0.3364(15)	0.102(5)		
C(11)	0.1256(18)	0.0815(12)	0.4226(24)	0.163(9)		
C(12)	0.1977(14)	0.1269(13)	0.2771(22)	0.164(9)		
C(20)	0.1945(10)	0.3036(10)	0.4561(12)	0.104(5)		
C(21)	0.2013(12)	0.2732(18)	0.5607(13)	0.141(8)		
C(22)	0.1850(12)	0.3837(13)	0.4601(17)	0.137(7)		

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sn(1)	0.064(1)	0.064(1)	0.042(1)	0.0	0.0	0.0
Sn(2)	0.067(1)	0.086(1)	0.053(1)	0.001(1)	-0.004(1)	-0.003(1)
Se(1)	0.075(1)	0.243(4)	0.054(1)	0.005(2)	0.0	0.0
Se(2)	0.100(1)	0.075(1)	0.069(1)	-0.024(1)	-0.018(1)	0.007(1)

^a s. Anmerkung zu Tab. 2.

Diskussion der Strukturen

Die Röntgenstrukturanalysen bestätigen, dass Spiroverbindungen vorliegen: Ein nahezu ideal tetraedrisch koordiniertes Zinnatom gehört gleichzeitig zwei verschiedenen Sn_3Y_3 -Sechsringen an. Diese sind wie bei allen bisher bekannten trimeren Diorganylzinnchalkogeniden mit $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ [2] gewellt mit C_2 -Symmetrie im Ring (twist-Konformation).

Die Vertwistung kann man sich vorstellen als eine Drehung der Ebene der drei Zinnatome eines Sechsrings gegen die Ebene der drei Chalkogenatome. Ein Vergleich der beiden Drehungen in den durch ein Spiroatom verknüpften Sechsringen zeigt, dass sie bei der *t*-butylsubstituierten Verbindung in gleichem Sinn, bei der isopropylsubstituierten in entgegengesetztem Sinn verlaufen (Fig. 2; dort sind auch die Drehwinkel angegeben).

Daraus ergeben sich Molekülkonformationen mit den Symmetrien D_2 (*t*-Bu) bzw. S_4 (*i*-Pr). Die erstere ist nicht kristallographisch gefordert und daher in der Raumgruppe $C2/c$ nur näherungsweise erfüllt; die maximale Abweichung der gefundenen Lagen gegenüber den nach D_2 zu erwartenden betrug bei den Ringatomen 27.6 pm. Bei der Verbindung Octamethyl-spiro-bis(cyclotrisiloxan), die in Fig. 2 ebenfalls aufgenommen wurde, liegt keine Vertwistung vor, die Molekülsymmetrie ist daher D_{2d} . Die Symmetrierniedrigung beim Übergang vom Spirosiloxan (mit planaren Ringen) zu den vertwisteten Sn_3Y_3 -Sechsringen ist auch an den Raumgruppen zu erkennen: $C2/c$ und $I4_1/a$ lassen sich als Untergruppen von $I4_1/amd$ auffassen.

Ein Grund für die unterschiedlichen Molekülsymmetrien ist wahrscheinlich die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter. Beim Isopropyl-spirostannathian zeigt

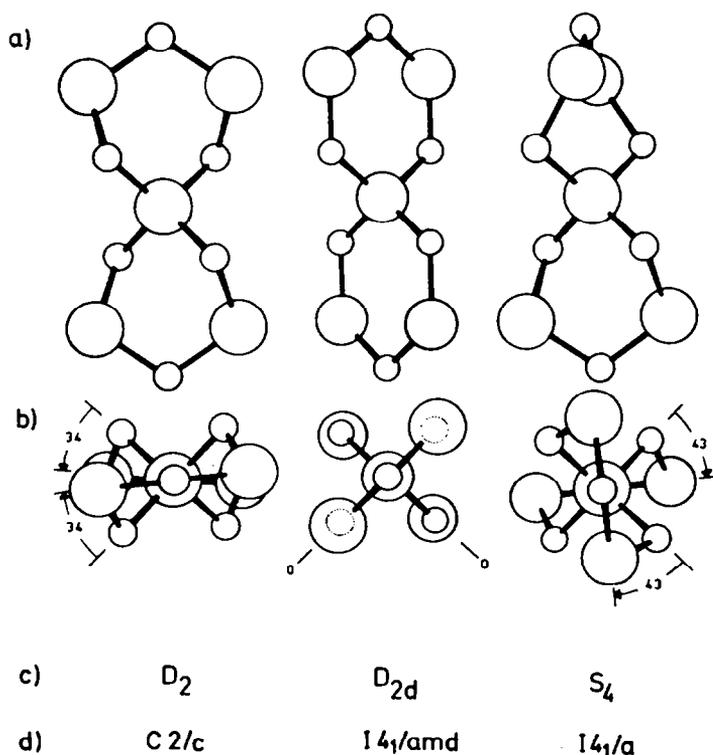


Fig. 2. Konformationen von *t*-butyl- (links) und isopropyl- (rechts) -substituierten Spiro-stannachalkogenanen sowie von Octamethyl-spiro-bis(cyclosiloxan) (Mitte). Ansicht (a) senkrecht zur, (b) in Richtung der Molekülachse; Vertwistungswinkel der Sechsringe in Grad. (c) Molekülsymmetrie, (d) Raumgruppe.

die Projektion der Elementarzelle entlang der vierzähligen Achse (Fig. 3), dass sich die Isopropylreste optimal der tetragonalen Symmetrie anpassen können. Bei der *t*-Butylverbindung ist dies wegen der zusätzlichen Methylgruppe nicht möglich.

Der Abstand der vier Chalkogenatome zum Spirozinnatom ist bei allen drei untersuchten Verbindungen auffällig kurz; ähnliches lässt sich aber auch bei anderen Substanzen mit einer SnS_4 - oder $SnSe_4$ -Gruppe beobachten [9]. Diese Verkürzung spricht für einen höheren *s*-Orbitalanteil in den Spirobindungen, was durch die NMR-Daten erhärtet wird (s.u.).

Bemerkenswert ist, dass in den hier beschriebenen Verbindungen Zinn-Chalkogen-Sechsringe auftreten, während in den Nichtspiro-Diorganylzinnchalkogeniden $(R_2SnS)_n$ bei Substitution mit *t*-Butyl Vierringe [3], mit Isopropyl polymere Zinn-Chalkogen-Ketten [10] als stabile Molekülformen gefunden wurden. So führt die Reaktion von $t-Bu_2SnCl_2$ mit Na_2S zu $(t-Bu_2SnS)_2$ [3], mit Na_4SnS_4 dagegen zu den hier beschriebenen Spiroverbindungen mit Sechsringen*.

Eine intermolekulare Assoziation wie bei 1,1-Spiro-bis(1-stanna-2,5-dithiolan) [11] konnte bei keiner der untersuchten Verbindungen gefunden werden.

* Spiroverbindungen mit Zinn-Silicium-Stückstoff-Vierringen sind von Veith [12] dargestellt worden.

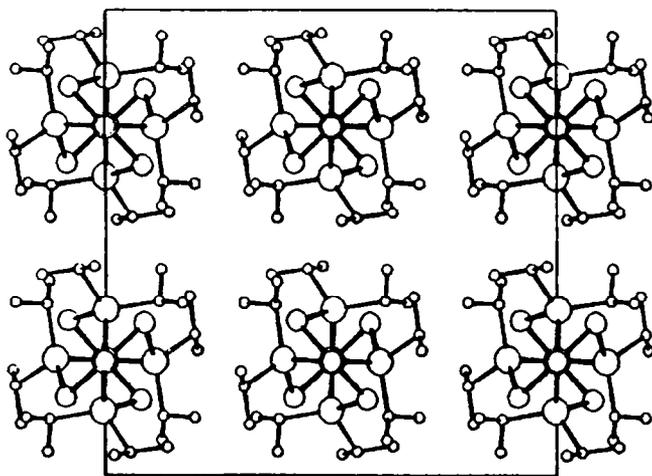


Fig. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Octa-isopropylspiro-bis(cyclostannathian), Blick entlang der *c*-Achse [001].

Kernresonanz-Daten

In Tab. 5 sind chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der untersuchten Verbindungen zusammengestellt.

Bei den trimeren Diorganylzinn-chalkogeniden $(R_2SnY)_3$ hatten wir – trotz Nichtäquivalenz der Zinnatome im festen Zustand – nur ein ^{119}Sn -NMR-Signal in Lösung beobachtet (s. auch [13]). Daraus muss man schliessen, dass bei Zimmer-temperatur durch eine Art Pseudorotation die Ringe dauernd ihre Konformation

TABELLE 5

KERNRESONANZ-DATEN

	$t\text{-Bu}_8Sn_5S_6$	$i\text{-Pr}_8Sn_5S_6$	$i\text{-Pr}_8Sn_5Se_6$	$Sn(SeCH_3)_4$ [16]
^{119}Sn : Verschiebungen gegen $Sn(CH_3)_4$ (ppm)				
Sn(1) Spiro	84.1	89.9	- 320	- 80.5
Sn(2) Ring	108.4	116.4	87.1	
Kopplungen $^2J(^{119}Sn-^{117}Sn)$ (Hz)				
Sn(1)–Sn(2)	333	282	296	
Sn(2)–Sn(2')	108	131	149	
^{77}Se : Verschiebungen gegen $Se(CH_3)_2$ (ppm)				
Se(a) am Spiro-Zinn			- 151	- 127.3
Se(b)			- 499	
Kopplungen $^1J(^{119}Sn-^{77}Se)$ (Hz)				
Sn(1)–Se(a)			1535(± 4)	1520(± 10)
Sn(2)–Se(a)			1236(± 1)	
Sn(2)–Se(b)			1339(± 1)	

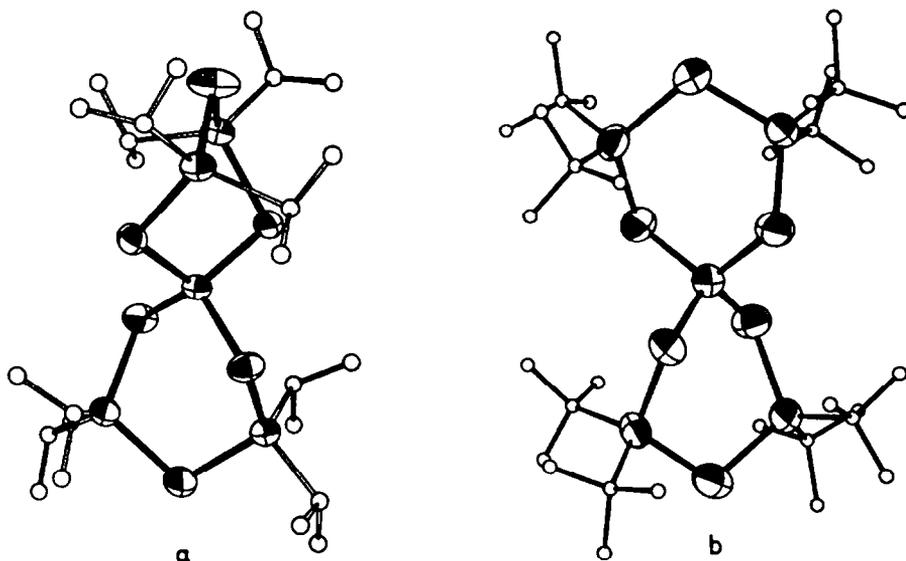


Fig. 4. Molekülstruktur von Octa-isopropyl- (a) und Octa-t-butyl- (b) -spiro-bis(cyclostannathian). Für die Zinn- und Schwefelatome sind die thermischen Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit $> 50\%$ eingezeichnet.

wechsell. Bei den Spiroverbindungen beobachten wir zwei Signale; eines ist eindeutig dem Spirozinnatom zuzuordnen, das andere (vierfache Intensität) den restlichen Zinnatomen. Wir nehmen daher auch hier einen Konformationswechsel in Lösung an. Eine gewisse Beweglichkeit des Ringgerüsts bereits im festen Zustand zeigt sich in den relativ grossen Temperaturfaktoren der dem Spirozinn gegenüberstehenden Chalkogenatome (Fig. 4); die Schwingung erfolgt senkrecht zur Ebene der Sn–Y–Sn-Bindungen.

Beim Isopropyl-spirostannaselenan zeigen die Sn–Se-Kopplungskonstanten im ^{119}Sn -Spektrum eine den Bindungslängen analoge Tendenz: Der kurzen Spirozinn–Selen-Bindung entspricht die grösste Kopplungskonstante (hoher *s*-Anteil, s.o.)

Experimentelles

Octa-t-butyl-spiro-bis(cyclotristannathian)

2.96 g (5 mmol) $\text{Na}_4\text{SnS}_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ [9a] werden in 50 ml Benzol aufgeschlämmt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 3.05 g (10 mmol) $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ [14], ebenfalls in 50 ml Benzol, versetzt. Wenn das Zutropfen beendet ist, wird der ausgefallene Niederschlag (NaCl) abfiltriert. Das Filtrat wird auf wenige Milliliter eingengt und mit Aceton versetzt, wobei das Stannathian ausfällt und aus Benzol/Aceton umkristallisiert werden kann. Ausbeute 45%, farblose Säulen, Schmelzpunkt 220°C . Analysenwerte gef. (ber.): C, 30.99 (30.93); H, 5.96 (5.84); Sn, 47.8 (47.75); S, 15.25% (15.48%).

Nach einem anderen Verfahren werden äquimolare Mengen $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$ [3] und Schwefel im Bombenrohr eine Stunde auf 190°C erhitzt. Die Ausbeute beträgt hier 90%.

Octa-isopropyl-spiro-bis(cyclotristannathian)

Zu 2.96 g (5 mmol) $\text{Na}_4\text{SnS}_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, in 50 ml Wasser gelöst, wird eine Lösung von 5.13 g (10 mmol) 1,3-Dichloro-tetraisopropyl-distannathian [15] in 50 ml Methylenchlorid unter intensivem Rühren zugetropft. Nach etwa einer halben Stunde wird die organische Phase abgetrennt und mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgedampft, der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute 15–20%, farblose Oktaeder, Schmelzpunkt 132°C . Analysenwerte gef. (ber.): C, 26.02 (25.50); H, 5.05 (4.99); Sn, 52.2 (52.49); S, 16.4% (17.02%).

Octa-isopropyl-spiro-bis(cyclotristannaselenan)

8 g (38 mmol) gepulvertes Na_4Sn [6] werden in 200 ml flüssigem Ammoniak gelöst; nach etwa zwei Minuten werden unter Schutzgas (N_2) und guter Kühlung vorsichtig 10 g (127 mmol) Selen zugefügt. Das nach Abdampfen des Ammoniaks verbleibende Rohprodukt (Na_4SnSe_4) kann ohne weitere Aufarbeitung verwendet werden.

Unter Schutzgas werden 5.6 g des Rohproduktes in abgekochtem Wasser gelöst; dazu lässt man langsam eine Lösung von 5.6 g (10 mmol) 1,3-Dichloro-tetraisopropyl-distannaselenan [15] in 50 ml Methylenchlorid zutropfen und zwar unter intensivem Rühren, damit ein guter Austausch zwischen den beiden Phasen erfolgen kann. Nach 10 Minuten werden erneut 2.5 g des Rohproduktes (Na_4SnSe_4) zugegeben, nach weiteren 10 Minuten nochmals 2.5 g. Die organische Phase wird abgetrennt und mit MgSO_4 getrocknet. Die nach Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Spiroverbindung wird aus Heptan umkristallisiert. Ausbeute 12%, bezogen auf 1,3-Dichloro-tetraisopropyl-distannaselenan. Gelbe Oktaeder, Schmelzpunkt 139°C . Analysenwerte gef. (ber.): C, 20.61 (20.42); H, 4.05 (4.00); Sn, 42.3 (42.03); Se, 33.2% (33.55%).

Kernresonanz-Messungen

^{119}Sn - (33.54 MHz) und ^{77}Se - (17.16 MHz) -Spektren wurden bei 305 K in konz. Lösungen (CDCl_3) auf einem Spektrometer Bruker WH 90 aufgenommen.

Strukturuntersuchungen

Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM 370/168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn ausgeführt. Dabei wurden die Programmsysteme XRAY76 [17] und SHELX76 [8] verwendet. Die Zeichnungen wurden mit Hilfe der Programme ORTEP [18] und KPLOTT [19] erstellt.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W.L. Roth und D. Harker, Acta Crystallogr., 1 (1948) 34.
- 2 (a) H.J. Jacobsen und B. Krebs, J. Organomet. Chem., 136 (1977) 333; (b) M. Dräger, H. Blecher, H.J. Jacobsen und B. Krebs, J. Organomet. Chem., 161 (1978) 313; (c) A. Blecher und M. Dräger, Angew. Chem., 91 (1979) 740; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18 (1979) 677.

- 3 H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt und R. Zimmer, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 547.
- 4 W. Hoffmeister, Staatsexamensarbeit, Bonn 1976.
- 5 G. Steinhoff, Staatsexamensarbeit, Bonn 1978.
- 6 P. Lebeau, *C.R. Acad. Sci.*, 130 (1900) 502.
- 7 W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig, 1934; Angleichung der Werte für zinnorg. Verbindungen: W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 8 SHELX76, A Computer Program for Crystal Structure Determination, G.M. Sheldrick, University of Cambridge, 1976.
- 9 (a) W. Schiwy, S. Pohl und B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 402 (1973) 77 (Na_4SnS_4); (b) B. Krebs und W.U. Hürter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 462 (1980) 143 (Na_4SnSe_4).
- 10 H. Puff, A. Bongartz, R. Sievers und R. Zimmer, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 939.
- 11 R.H. Herber und M.F. Leaky, in J.J. Zuckerman (Ed.), *Organotin Compounds: New Chemistry and Applications*, American Chemical Society, Washington D.C., 1976, p. 163.
- 12 M. Veith, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 287; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 263.
- 13 A. Blecher, B. Mathiasch und T.N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) 175.
- 14 C.V. Chu und J.D. Murray, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 36.
- 15 E. Friedrichs, Dissertation, Bonn 1983; A. Fingerhuth-Spindler, Staatsexamenarbeit, Bonn 1982; S. Moldenhauer, Staatsexamenarbeit, Bonn 1983; s. auch: A.G. Davies und P.G. Harrison, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 19.
- 16 J.D. Kennedy und W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2134.
- 17 XRAY76, J.M. Stewart (Ed.), Technical Report (TR-446) of the Computer Science Center, University of Maryland USA.
- 18 ORTEP, C.K. Johnson, Oak Ridge USA, 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.
- 19 KPLOT, Programm zum Zeichnen von Kugelstabmodellen, R. Hundt, Bonn 1974.