

## Darstellung und Strukturen von cyclischen Tristanna-dichalkogen-Verbindungen

Heinrich Puff\*, Brigitte Breuer, Willi Schuh, Rolf Sievers und René Zimmer

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1  
 D-5300 Bonn (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 13. März 1987)

### Abstract

Cyclic tin chalcogen compounds with tin–tin bonds  $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_3\text{Y}_2$  ( $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) have been prepared starting with  $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4$  or  $(t\text{-Bu}_2\text{SnY})_2$ . X-Ray analysis shows planar five-membered tin-sulfur rings and tin-selenium rings. The structure of the tellurium compound consists of puckered molecules with  $C_2$  symmetry and a somewhat shorter tin–tin bond.

### Zusammenfassung

Ausgehend von  $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4$  oder  $(t\text{-Bu}_2\text{SnY})_2$  wurden cyclische Zinn-Chalkogen-Verbindungen mit Zinn–Zinn-Bindungen  $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_3\text{Y}_2$  ( $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) dargestellt. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass planare Zinn-Schwefel- bzw. Zinn-Selen-Fünfringe vorliegen. Die Struktur der Tellurverbindung besteht aus gewellten Molekülen mit  $C_2$ -Symmetrie und etwas kürzeren Zinn–Zinn-Bindungen.

### Einleitung

In den cyclischen Diorganylstannanen  $(\text{R}_2\text{Sn})_n$  kann man dem Zinn formal die Oxidationszahl +2 zuordnen, in den Diorganylzinnchalkogeniden  $(\text{R}_2\text{SnY})_n$  die Oxidationszahl +4. Wie frühere Untersuchungen [1] zeigten, gibt es andere ringförmige Verbindungen mit Zinn–Zinn-Bindungen, bei denen die mittlere Oxidationsstufe des Zinns dazwischen liegt:  $(\text{R}_2\text{Sn})_4\text{Y} + 2.5$ ;  $(\text{R}_2\text{Sn})_4\text{Y}_2 + 3$ ;  $(\text{R}_2\text{Sn})_3\text{Y}_2 + 3.33$ . Aus der letztgenannten Gruppe der 1,1,2,2,4,4-Tetraorganyl-1,2,4-tristanna-3,5-dichalkogena-cyclopentane, auf die bereits früher hingewiesen wurde [2], sollen hier die drei Vertreter mit  $\text{R} = t\text{-Bu}$  und  $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  behandelt werden. Eine entsprechende Verbindung mit  $\text{R} = \text{Me}$  und  $\text{Y} = \text{Se}$  wurde von Dräger [3] beschrieben.

## Darstellung und Eigenschaften

Die Verbindungen können sowohl durch Oxidation von Octa-*t*-butyl-cyclo-tetra-stannan mit der stöchiometrischen Menge\* elementaren Chalkogens (Gl. 1)



oder durch Reduktion von Di-*t*-butyl-zinnchalkogeniden  $(\text{t-Bu}_2\text{SnY})_2$  (Y = S, Se) mit einem typischen Reduktionsmittel wie Lithiumaluminiumhydrid dargestellt werden. Auch bei der Umsetzung von Octa-*t*-butyl-tetrazinn-diiodid  $\text{I}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$  oder Tetra-*t*-butyl-dizinn-diiodid  $\text{I}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_2\text{I}$  mit Natriumchalkogeniden bilden sich die hier behandelten Fünfringverbindungen. Die Schwefel- und die Selenverbindung bilden lange sechseckige farblose Säulen, die sich gut in unpolaren oder wenig polaren Lösungsmitteln lösen. In kaltem Aceton sind sie fast unlöslich, so dass sie damit von Nebenprodukten abgetrennt werden können. Dagegen tritt in heissem Aceton Zersetzung zu den dimeren Diorganyl-zinnchalkogeniden  $(\text{t-Bu}_2\text{SnY})_2$  [2] ein. Gegen Luft und Wasser sind die Kristalle stabil.

Die Tellurverbindung bildet kompakte vierseitige hellgelbe Prismen, wobei die Farbe zwischen der des blassgelben  $(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4\text{Te}$  [1] und der des tiefgelben  $(\text{t-Bu}_2\text{SnTe})_2$  liegt. Die Löslichkeit ist besser als die der analogen Schwefel- und Selenverbindungen. Das Tellurid ist instabil gegenüber Luftsauerstoff, vor allem in gelöster Form; es kommt zur Abscheidung von elementarem Tellur.

Alle drei Fünfringverbindungen zersetzen sich bei der Sublimation sowie beim Schmelzen bei etwa 210–230 °C zu  $(\text{t-Bu}_2\text{SnY})_2$ .

## Strukturbestimmung

Einkristalle wurden durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Aceton erhalten. Aus anderen Lösungsmitteln wie Chloroform erwies sich die Züchtung als schwierig; die Kristalle sahen zwar äusserlich gut aus, zeigten jedoch bei den Röntgenaufnahmen Gitterstörungen, vor allem das Selenid. Die Schwefel- und die Selenverbindung kristallisieren hexagonal, worauf schon die Vermessung der Kristallflächen einen Hinweis gegeben hatte, die Tellurverbindung monoklin. Die Elementarzellen wurden anhand von 25 ausgewählten Reflexen auf einem Vierkreisdiffraktometer bestimmt, die Zahl der Formeleinheiten pro Zelle aufgrund raumchemischer Betrachtungen [4] abgeschätzt. Die Intensitäten der Reflexe wurden bei –80 °C gemessen.

Die Schwefel- und die Selenverbindung zeigen bereits in den Elementarzellen eine gewisse Verwandtschaft: Die *a*-Achsen sind beinahe gleich, die *c*-Achse von  $(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_3\text{Se}_2$  ist fast genau dreimal so gross wie die der Schwefelverbindung; die Pulverdiffraktogramme beider Verbindungen ähneln sich sehr. Die Auslöschungsbedingung (00*l* nur mit *l* = 2*n* vorhanden) bei der Schwefelverbindung ist für die Raumgruppen  $P6_3$ ,  $P6_3/m$  und  $P6_322$  charakteristisch; aus der Patterson-Synthese und den weiteren Rechnungen ergab sich, dass die Raumgruppe  $P6_3/m$  gewählt werden musste. Für die Selenverbindung mit rhomboedrischer Symmetrie standen

\* Bei einem Unterschuss an Chalkogen bilden sich Fünfringe  $(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4\text{Y}$ , bei einem Überschuss Vierringe  $(\text{t-Bu}_2\text{SnY})_2$ .

Tabelle 1  
Kristallographische Daten

	(t-Bu <sub>2</sub> Sn) <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	(t-Bu <sub>2</sub> Sn) <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	(t-Bu <sub>2</sub> Sn) <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>
Kristallabmessungen (mm)	0.08 × 0.08 × 0.17	0.15 × 0.15 × 0.25	0.2 × 0.25 × 0.3
Messtemperatur (K)	185	185	185
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	P6 <sub>3</sub> /m (176)	R $\bar{3}$ (148)	C2 (5)
Elementarzelle			
<i>a</i> (pm)	1842.5(3)	1865.4(3)	1738.0(10)
<i>b</i> (pm)			1206.2(9)
<i>c</i> (pm)	1687.4(4)	5030.0(12)	1777.8(9)
β (°)			114.30(5)
<i>V</i> (nm <sup>3</sup> )	4.961	15.158	3.397
Formeleinheiten			
je Zelle	6	18	4
Dichte <sub>röntg.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.53	1.69	1.87
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	762.88	856.68	953.96
Absorption μ (cm <sup>-1</sup> )	22.03	41.57	36.06
Bereich θ	< 21°	< 25°	< 26°
Reflexe			
gemessen	2217	5925	3897
davon verwendet	960	3115	3413
mit σ( <i>I</i> )/ <i>I</i> <	0.2	0.5	0.5
verfeinerte Parameter	81	163	142
<i>R</i> -Wert (ungew.)	0.058	0.108	0.047

Tabelle 2

Atomkoordinaten und isotrope (*U*) bzw. anisotrope (*U<sub>ij</sub>*)<sup>a</sup> Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von (t-Bu<sub>2</sub>Sn)<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
Sn(1)	-0.09504(18)	0.60308(18)	0.25	
Sn(2)	0.06409(17)	0.60866(18)	0.25	
Sn(3)	0.09417(18)	0.83349(17)	0.25	
S(1)	-0.0573(7)	0.7497(7)	0.25	
S(2)	0.1667(7)	0.7556(7)	0.25	
C(10)	-0.1728(17)	0.5541(17)	0.1429(18)	0.048(8)
C(11)	-0.2474(26)	0.5666(26)	0.1524(28)	0.097(13)
C(12)	-0.1244(27)	0.6003(27)	0.0723(28)	0.104(13)
C(13)	-0.2142(25)	0.4547(26)	0.1346(29)	0.098(13)
C(20)	0.0934(19)	0.5597(19)	0.1408(19)	0.057(8)
C(21)	0.1866(29)	0.5809(28)	0.1426(30)	0.103(13)
C(22)	0.0333(31)	0.4719(31)	0.1268(34)	0.124(17)
C(23)	0.0971(22)	0.6122(24)	0.0760(28)	0.083(12)
C(30)	0.1319(21)	0.9052(22)	0.3600(22)	0.072(10)
C(31)	0.0981(22)	0.9666(21)	0.3629(24)	0.073(10)
C(32)	0.0912(23)	0.8430(21)	0.4300(21)	0.077(10)

Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
Sn(1)	0.041(2)	0.034(2)	0.056(2)	0	0	0.018(1)
Sn(2)	0.042(2)	0.036(2)	0.052(2)	0	0	0.022(1)
Sn(3)	0.033(2)	0.035(2)	0.053(2)	0	0	0.018(1)
Sn(4)	0.036(6)	0.023(6)	0.123(11)	0	0	0.013(5)
Sn(5)	0.026(6)	0.046(7)	0.115(11)	0	0	0.018(5)

<sup>a</sup>  $\exp[-2\pi^2(h^2U_{11}a^{*2} + k^2U_{22}b^{*2} + l^2U_{33}c^{*2} + 2klU_{23}b^*c^* + 2hlU_{13}a^*c^* + 2hkU_{12}a^*b^*)]$ ; *U<sub>ij</sub>* in 10<sup>4</sup> pm<sup>2</sup>.

Tabelle 3

Atomkoordinaten und isotrope ( $U$ ) bzw. anisotrope ( $U_{ij}$ )<sup>a</sup> Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von (t-Bu<sub>2</sub>Sn)<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>

Atom	$x$	$y$	$z$	$U$	$f^b$	
Sn(1)	0.72896(16)	0.60513(15)	0.08300(6)		0.832(5)	
Sn(2)	0.73348(14)	0.76149(18)	0.08311(7)		0.832(5)	
Sn(3)	0.49720(15)	0.57160(15)	0.08331(6)		0.832(5)	
Se(1)	0.57730(27)	0.49617(27)	0.07997(12)		0.832(5)	
Se(2)	0.58476(23)	0.72778(31)	0.08539(13)		0.832(5)	
Sn(11)	0.72896(16)	0.60513(15)	0.75062(66)	0.04(1)	0.084(3)	
Sn(21)	0.73348(14)	0.76149(18)	0.74982(82)	0.06(1)	0.084(3)	
Sn(31)	0.49720(15)	0.57160(15)	0.74976(90)	0.08(1)	0.084(3)	
Se(11)	0.57730(27)	0.49617(27)	0.7562(16)	0.08(3)	0.084(3)	
Se(210)	0.58476(23)	0.72778(31)	0.7477(15)	0.10(2)	0.084(3)	
Sn(12)	0.72896(16)	0.60513(15)	0.4169(13)	0.09(2)	0.084(3)	
Sn(22)	0.73348(14)	0.76149(18)	0.4199(10)	0.10(1)	0.084(3)	
Sn(32)	0.49720(15)	0.57160(15)	0.41781(66)	0.05(1)	0.084(3)	
Se(12)	0.57730(27)	0.49617(27)	0.4200(10)	0.06(1)	0.084(3)	
Se(22)	0.58476(23)	0.72778(31)	0.4224(14)	0.08(2)	0.084(3)	
C(10)	0.7769(22)	0.5713(22)	0.0472(8)	0.04(1)	0.832(5) <sup>c</sup>	
C(11)	0.7463(28)	0.5957(28)	0.0229(10)	0.07(1)		
C(12)	0.7506(28)	0.4834(29)	0.0483(10)	0.07(1)		
C(13)	0.8724(30)	0.6228(30)	0.0473(10)	0.08(1)		
C(15)	0.7673(23)	0.5672(23)	0.1205(8)	0.05(2)		
C(16)	0.7168(25)	0.5680(25)	0.1431(9)	0.06(1)		
C(17)	0.8591(33)	0.6385(33)	0.1264(11)	0.09(2)		
C(18)	0.7683(30)	0.4906(30)	0.1180(10)	0.07(1)		
C(20)	0.7872(23)	0.8393(23)	0.1203(8)	0.05(1)		
C(21)	0.7513(30)	0.7907(30)	0.1436(10)	0.08(1)		
C(22)	0.7644(26)	0.9088(26)	0.1187(9)	0.06(1)		
C(23)	0.8808(29)	0.8849(29)	0.1208(10)	0.07(1)		
C(25)	0.7770(22)	0.8382(22)	0.0462(8)	0.04(1)		
C(26)	0.7273(30)	0.7915(30)	0.0234(10)	0.08(1)		
C(27)	0.8709(36)	0.8612(36)	0.0405(11)	0.10(2)		
C(28)	0.7816(30)	0.9168(30)	0.0493(10)	0.08(1)		
C(30)	0.4278(21)	0.5327(21)	0.1202(7)	0.04(2)		
C(31)	0.4951(28)	0.5655(27)	0.1438(10)	0.07(1)		
C(32)	0.3757(31)	0.4404(31)	0.1202(10)	0.08(2)		
C(33)	0.3731(29)	0.5720(29)	0.1241(10)	0.07(1)		
C(35)	0.4262(23)	0.5379(23)	0.0467(8)	0.05(2)		
C(36)	0.4891(34)	0.5864(33)	0.0241(11)	0.09(2)		
C(37)	0.3627(26)	0.5680(26)	0.0470(9)	0.06(1)		
C(38)	0.3843(30)	0.4473(30)	0.0431(10)	0.08(1)		
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sn(1)	0.026(2)	0.041(2)	0.051(2)	0.001(1)	-0.002(1)	0.024(1)
Sn(2)	0.026(1)	0.030(1)	0.059(2)	0.004(1)	-0.001(1)	0.011(1)
Sn(3)	0.024(1)	0.028(1)	0.064(2)	-0.003(1)	-0.003(1)	0.012(1)
Se(1)	0.033(2)	0.033(2)	0.123(5)	-0.011(3)	-0.012(3)	0.020(2)
Se(2)	0.030(2)	0.033(2)	0.121(5)	-0.004(3)	-0.004(2)	0.018(2)

<sup>a</sup> S. Anmerkung zu Tabelle 2. <sup>b</sup> Verfeinerte Besetzungsfaktoren. <sup>c</sup> Gilt für alle C-Atome.

fünf Raumgruppen zur Auswahl; die folgenden Strukturrechnungen zeigten, dass die Gruppe  $R\bar{3}$  die richtige war. Für die Tellurverbindung ergab sich aus der Auslöschungsbedingung ( $hkl$  nur mit  $h+k=2n$  vorhanden) und der Auswertung der Pattersonsynthese eindeutig die Raumgruppe  $C2$ .

Tabelle 4

Atomkoordinaten und isotrope ( $U$ ) bzw. anisotrope ( $U_{ij}$ )<sup>a</sup> Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von  $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_3\text{Te}_2$

Atom	$x$	$y$	$z$	$U$		
<b>Molekül A</b>						
Sn(1)	0.08618(7)	0.16550(16)	0.01241(7)			
Sn(3)	0.0	0.5	0.0			
Te(1)	0.14518(7)	0.37687(17)	0.06210(8)			
C(10)	0.1704(11)	0.0569(17)	0.1158(11)	0.039(4)		
C(11)	0.1613(16)	0.0871(23)	0.1953(15)	0.066(7)		
C(12)	0.2628(18)	0.0705(27)	0.1287(18)	0.082(8)		
C(13)	0.1392(19)	-0.0662(29)	0.1002(18)	0.088(9)		
C(15)	0.1081(10)	0.1347(15)	-0.1027(10)	0.035(4)		
C(16)	0.0500(14)	0.2162(20)	-0.1661(14)	0.055(5)		
C(17)	0.0916(14)	0.0130(21)	-0.1273(14)	0.060(6)		
C(18)	0.1998(13)	0.1682(22)	-0.0839(13)	0.057(5)		
C(30)	-0.0099(10)	0.6008(16)	-0.1057(10)	0.034(4)		
C(31)	0.0045(12)	0.5251(18)	-0.1695(12)	0.046(5)		
C(32)	0.0539(12)	0.6944(17)	-0.0789(11)	0.043(4)		
C(33)	-0.1011(11)	0.6445(19)	-0.1487(11)	0.044(4)		
<b>Molekül B</b>						
Sn(1)	0.07909(7)	-0.05712(15)	0.49444(7)			
Sn(3)	0.0	0.27559(19)	0.5			
Te(1)	0.09351(8)	0.15195(17)	0.43901(7)			
C(10)	0.1913(13)	-0.0815(18)	0.6113(12)	0.047(5)		
C(11)	0.1826(14)	-0.0046(21)	0.6773(14)	0.059(6)		
C(12)	0.2715(17)	-0.0448(26)	0.6014(16)	0.075(7)		
C(13)	0.1955(19)	-0.2048(28)	0.6386(18)	0.081(8)		
C(15)	0.0818(12)	-0.1717(18)	0.3945(12)	0.043(4)		
C(16)	0.0212(16)	-0.1346(26)	0.3133(16)	0.075(7)		
C(17)	0.0640(20)	-0.2885(30)	0.4105(20)	0.093(10)		
C(18)	0.1743(19)	-0.1629(28)	0.3980(18)	0.086(9)		
C(30)	-0.0818(11)	0.3744(18)	0.3934(11)	0.041(4)		
C(31)	-0.1503(13)	0.3026(19)	0.3328(13)	0.051(5)		
C(32)	-0.0265(12)	0.4223(18)	0.3497(12)	0.048(5)		
C(33)	-0.1193(13)	0.4728(19)	0.4238(13)	0.052(5)		
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Molekül A</b>						
Sn(1)	0.0293(5)	0.0245(6)	0.0303(5)	-0.0003(5)	0.0147(4)	0.0020(5)
Sn(3)	0.0335(8)	0.0231(8)	0.0293(8)	0	0.0168(7)	0
Te(1)	0.0305(6)	0.0277(6)	0.0507(7)	-0.0034(6)	0.0138(5)	-0.0010(6)
<b>Molekül B</b>						
Sn(1)	0.0312(6)	0.0264(6)	0.0310(5)	0.0016(5)	0.0165(5)	0.0037(6)
Sn(3)	0.0420(9)	0.0232(8)	0.0296(8)	0	0.0204(7)	0
Te(1)	0.0506(7)	0.0285(6)	0.0454(6)	0.0021(6)	0.0337(6)	0.0000(6)

<sup>a</sup> S. Anmerkung zu Tabelle 2.

Die Lagen der Zinn- und der Chalkogenatome wurden nach Patterson bestimmt, die der Kohlenstoffatome aus Differenzfourier-Synthesen ermittelt. Auf die Festlegung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Die Verfeinerungsrechnungen wurden mit voller Matrix und anisotropen Temperaturfaktoren für die Zinn- und die Chalkogenatome sowie isotropen Temperaturfaktoren für die Kohlenstoffatome durchgeführt.

Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt, Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren in Tab. 2, 3 und 4.

## Diskussion

Die Strukturbestimmung ergab, dass wie erwartet jeweils Fünfringsysteme mit Zinn-Zinn-Bindungen vorliegen. Der Zinn-Chalkogen-Ring ist bei der Schwefelverbindung (Fig. 1) vollkommen, bei der Selenverbindung fast planar; die Selenatome weichen nur um 13 bzw. 11 pm von der Ebene der drei Zinnatome nach oben und unten ab. Dagegen ist bei der Tellurverbindung (Fig. 2) das Ringgerüst deutlich gewellt, die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle (A bzw. B) besitzen twist-Form mit  $C_2$ -Symmetrie, wobei die Telluratome einen Abstand von 70 pm (Molekül A) bzw. 86 pm (Molekül B) von der Ebene der Zinnatome zeigen. Die Bestimmung der Konformation mit Hilfe von Ringtorsionswinkeln (Fig. 3) ergibt ebenfalls die twist-Form für beide Moleküle, wobei das eine nach "rechts", das andere nach "links" verdrillt ist. Die unterschiedlichen Konformationen der drei Verbindungen zeigen sich auch in der Stellung der Organylreste: Sie stehen bei der Schwefel- und der Selenverbindung isoklin, bei der Tellurverbindung sind sie gegeneinander um einen Winkel von etwa  $30^\circ$  versetzt.

Die Methylverbindung  $(Me_2Sn)_3Se_2$  [3] besitzt envelope-Form, bei der ein Selenatom aus der Ebene der übrigen Ringatome herausragt.

Die Zinn-Zinn-Bindungen (Tab. 5) sind in den ebenen Ringen der Schwefel- und der Selen-Verbindung mit 288.2 bzw. 287.5 pm so lang wie in anderen *t*-Butyl-Zinn-Verbindungen:  $(t-Bu_2Sn)_4$  (288.7 pm) [5],  $(t-Bu_2Sn)_4Y$  (286.4–289.8 pm) [1]. Dagegen beträgt in  $(t-Bu_2Sn)_3Te_2$  dieser Abstand nur 283.6 bzw. 284.3 pm: Durch den grossen Raumbedarf der *t*-Butylgruppen wird offenbar bei  $(t-Bu_2Sn)_3S_2$  und

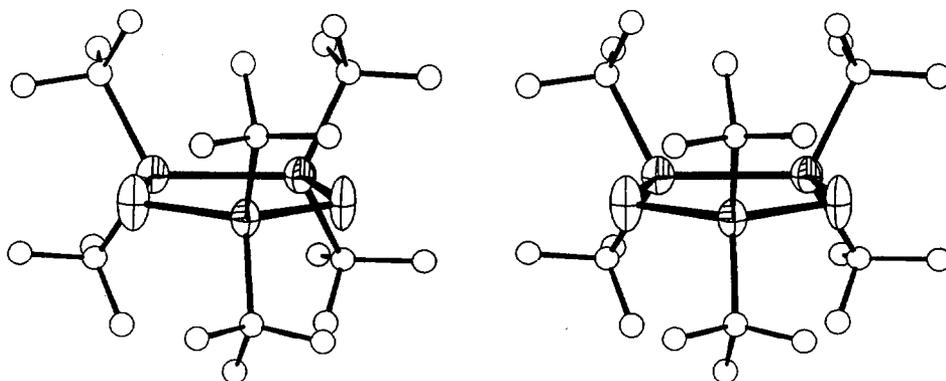


Fig. 1. Molekülstruktur von  $(t-Bu_2Sn)_3S_2$ , Stereobild. 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Sn und S.

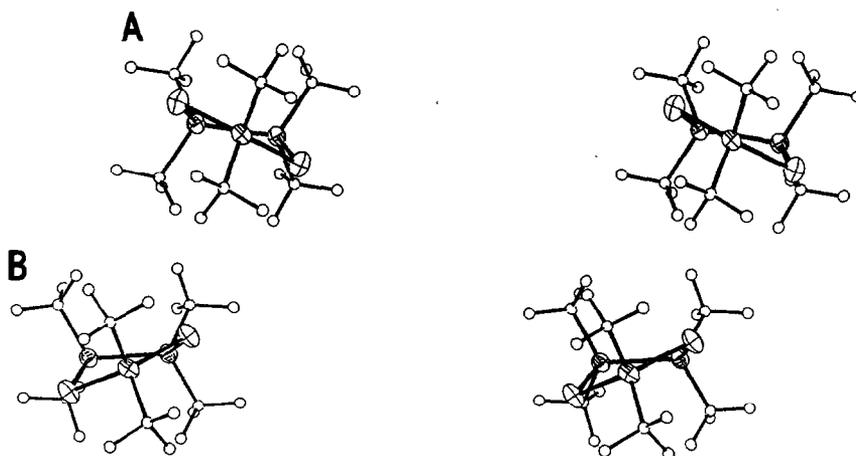


Fig. 2. Struktur der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **A** und **B** von  $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_3\text{Te}_2$ . Stereobild. 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Sn und Te.

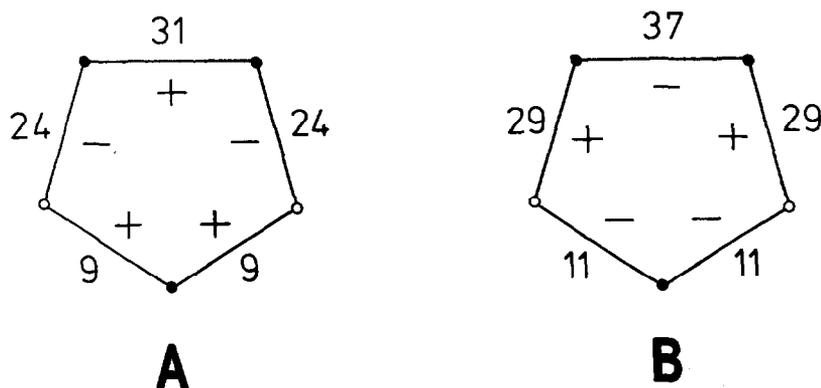


Fig. 3. Ringtorsionswinkel der beiden Moleküle **A** und **B** von  $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_3\text{Te}_2$ .

$(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_3\text{Se}_2$  eine ebene Konformation erzwungen, verbunden mit einem grossen Zinn-Zinn-Abstand. Bei der Tellurverbindung ist wegen der grösseren Zinn-Chalkogen-Abstände eine Vertwistung des Ringes möglich, wodurch die organischen Reste einander ausweichen können; es resultiert ein kleinerer Zinn-Zinn-Abstand. Die abweichende Konformation des Zinn-Tellur-Ringes beeinflusst auch den Winkel  $\text{Y-Sn-Y}$ :  $115.3^\circ$  für  $\text{Y} = \text{S}$ ,  $115.1^\circ$  für  $\text{Y} = \text{Se}$  und  $114.0$  bzw.  $114.3^\circ$  für  $\text{Y} = \text{Te}$ . Ein ebener Zinn-Tellur-Ring würde bei sonst gleichen Abständen und Winkeln etwa  $117^\circ$  erfordern.

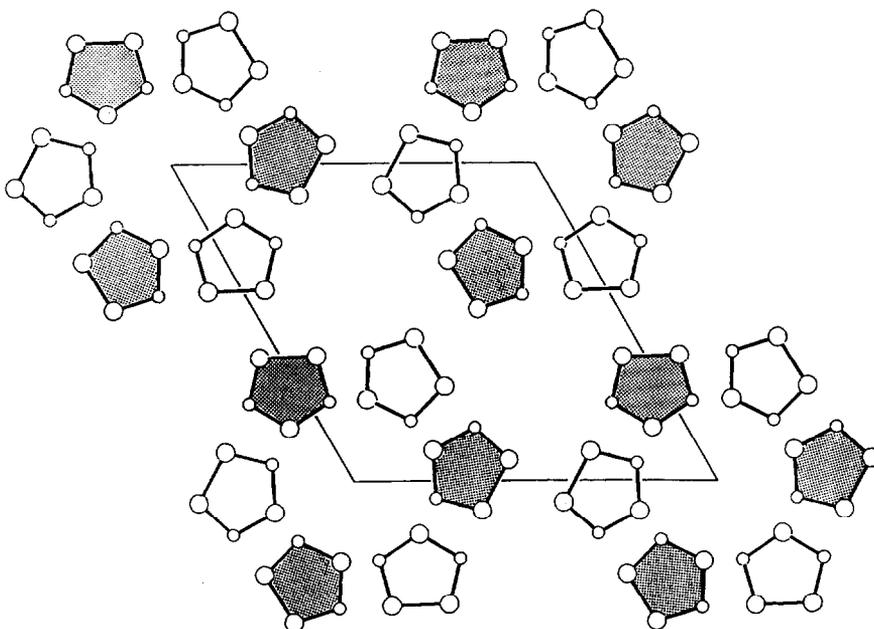
### Packung

Bei  $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_3\text{S}_2$  und  $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_3\text{Se}_2$  liegen die Fünfringe auf Schichten senkrecht zu den dreizähligen Achsen. In der Schwefelverbindung (Fig. 4) enthält die Elementarzelle zwei Schichten bei  $z = 1/4$  und  $z = 3/4$ , die durch ein Symmetriezentrum im Ursprungspunkt ineinander überführbar sind. Bei dem Selenid wechseln sich sechs unterschiedliche Schichten ab: A,C und E, bzw. B,D und F entstehen jeweils

Tabelle 5

Bindungsabstände (pm) und Winkel (°)

	(t-Bu <sub>2</sub> Sn) <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	(t-Bu <sub>2</sub> Sn) <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	(t-Bu <sub>2</sub> Sn) <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>	
			Molekül A	Molekül B
Sn(1)–Sn(2)	288.2(5)	287.5(4)	284.3(2)	283.6(2)
Sn(1)–Y(1)	243(1)	253.1(5)	275.4(3)	275.6(3)
Sn(2)–Y(2)	240(1)	252.2(5)		
Sn(3)–Y(1)	242(1)	251.9(4)	273.8(1)	273.7(2)
Sn(3)–Y(2)	240(1)	253.1(5)		
Sn(1)–C(10)	220(3)	224(4)	224(2)	221(2)
Sn(1)–C(15)		225(4)	226(2)	227(2)
Sn(2)–C(20)	223(4)	227(4)		
Sn(2)–C(25)		223(4)		
Sn(3)–C(30)	218(3)	217(4)	219(2)	219(2)
Sn(3)–C(35)		217(4)		
C–C <sup>a</sup>	152(5)	151(6)	154(2)	154(4)
Sn(2)–Sn(1)–Y(1)	103.9(3)	105.6(1)	106.2(1)	105.0(1)
Sn(1)–Sn(2)–Y(2)	104.7(4)	106.0(1)		
Y(1)–Sn(3)–Y(2)	115.3(4)	115.1(2)	114.3(1)	114.0(1)
Sn(1)–Y(1)–Sn(3)	107.9(6)	106.5(2)	102.3(4)	101.6(7)
Sn(2)–Y(2)–Sn(3)	108.3(5)	106.3(2)		
C(10)–Sn(1)–C(15)	110(1)	111(1)	110(1)	111(1)
C(20)–Sn(2)–C(25)	111(1)	112(1)		
C(30)–Sn(3)–C(35)	117(1)	117(1)	112(1)	114(1)
C–C–C <sup>a</sup>	109(4)	110(3)	110(4)	110(1)

<sup>a</sup> Mittelwert.Fig. 4. (t-Bu<sub>2</sub>Sn)<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: Projektion der Zinn-Schwefel-Fünfringe mit  $z = 1/4$  (unschraffiert) und  $z = 3/4$  (schraffiert) auf die  $a$ - $b$ -Ebene.

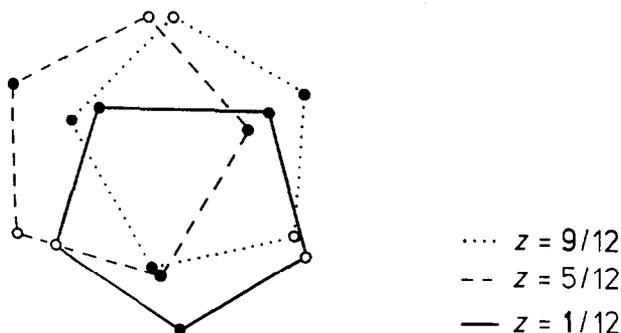


Fig. 5.  $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_3\text{Se}_2$ : Zusammenhang der Restmaxima in der Schicht  $z = 1/12$  mit den Lagen der Zinn- und Selen-Atome in den Schichten  $z = 5/12$  und  $z = 9/12$ .

durch die Rhomboederbedingung ( $\pm 1/3, \pm 2/3, \pm 2/3$ ). Je zwei Schichten (A und F, C und D, E und B) liegen symmetrisch zu dem Inversionszentrum und verhalten sich dadurch zueinander wie die beiden Schichten der Schwefel-Verbindung.

Die *t*-Butylgruppen füllen die Zwischenräume zwischen den Ringgerüsten aus und stellen so allein den Kontakt zu Nachbarschichten her. Dadurch ist offenbar die Richtwirkung der Schichten aufeinander nur gering, was bei der Selenverbindung zu Fehlordnungen im Kristall führt. Dies zeigte sich bei der Strukturbestimmung in einem schlechten *R*-Wert (0.14) und einer hohen ResteElektronendichte (ca.  $5 \text{ e}/\text{Å}^3$ ) infolge zusätzlicher Maxima in der Differenzfourier-Synthese. Diese Restmaxima lagen nun gerade an den Stellen, die in den durch die Rhomboederbedingung verknüpften beiden anderen Schichten von den Zinn- und den Selenatomen eingenommen werden (Fig. 5). Damit war ein Hinweis gegeben, dass offensichtlich die Schichten selber intakt bleiben, dass aber die Abfolge der Schichten teilweise gestört ist. Aus den Intensitäten der Restmaxima konnte ein Anteil von etwa 10% der beiden anderen Schichten berechnet werden. Daraufhin wurde in die Verfeinerungsrechnungen für die ursprüngliche Schicht eine Besetzung von 0.8, für die beiden überlagerten Schichten mit  $z + 1/3$  und  $z + 2/3$  von jeweils 0.1 (nur Zinn- und Selenatome) eingegeben. Die *z*-Parameter, die Besetzungsfaktoren und die Temperaturfaktoren wurden freigegeben. Der *R*-Wert verbesserte sich auf 0.108, die ResteElektronendichte auf  $1.7 \text{ e}/\text{Å}^3$ , definierte Restmaxima verschwanden. Die Standardabweichungen und die  $F_0 - F_c$ -Differenzen wurden günstiger, vor allem für die 00*l*-Reflexe. Die *z*-Parameter der zusätzlichen Atome sowie die gewählten Besetzungsfaktoren wurden kaum verändert.

Die Tellur-Verbindung, die nichtebene Moleküle besitzt, bildet keine Schichten aus, die Struktur ist völlig geordnet.

## Experimentelles

### Darstellung

Zur oxidativen Darstellung nach Gl. 1 wird zu einer Lösung von 3 g  $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4$  in 70 ml Toluol in der Siedehitze eine Lösung (bzw. Aufschlämmung) von 0.27 g Schwefel in 50 ml Toluol getropft. Anschliessend wird noch 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die nicht umgesetzten Stoffe abfiltriert und das

Filtrat zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit Aceton aufgenommen und fraktioniert kristallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 50%.

Die Darstellung der Selen- und der Tellurverbindung erfolgt analog, allerdings unter Ausschluss von Sauerstoff.

Bei der Darstellung nach dem reduzierenden Verfahren wird zu einer Lösung von 3 g  $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$  in 70 ml THF langsam eine Suspension von 0.5 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml THF unter Erwärmen zugetropft. Anschliessend wird 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit wenig Wasser hydrolysiert. Ausgefallenes Aluminiumhydroxid wird abfiltriert und mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt und eingedampft. Der Rückstand wird aus Aceton fraktioniert kristallisiert. Die Ausbeute beträgt ca. 20%. Die Reduktion von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnSe})_2$  verläuft analog, allerdings mit geringeren Ausbeuten.

#### Analysen:

$(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_3\text{S}_2$ . Gef.: C, 37.74; H, 6.63; S, 8.36.  $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Sn}_3\text{S}_2$  ber.: C, 37.78; H, 7.13; S, 8.40%.

$(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_3\text{Se}_2$ . Gef.: C, 33.89; H, 6.48; Se, 18.20.  $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Sn}_3\text{Se}_2$  ber.: C, 33.65; H, 6.35; Se, 18.43%.

$(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_3\text{Te}_2$ . Gef.: C, 30.24; H, 5.78; Te, 26.50.  $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Sn}_3\text{Te}_2$  ber.: C, 30.22; H, 5.71; Te, 26.75%.

In den Massenspektren wurde jeweils das Molekölion beobachtet.

#### Strukturbestimmung

Die Röntgenreflexe wurden auf dem automatischen Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Fa. Enraf-Nonius) mit  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung und Graphitmonochromator vermessen. Die Rechnungen wurden auf den Anlagen 370/168 bzw. 3081K des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn durchgeführt; dabei wurden die Programmsysteme XRAY [6], SHELX [7], ORTEP [8] und KPLOT [9] verwendet.

#### Dank

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

#### Literatur

- 1 H. Puff, A. Bongartz, W. Schuh und R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.*, 248 (1983) 61.
- 2 H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt und R. Zimmer, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 547.
- 3 M. Dräger und B. Mattiasch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 470 (1980) 45.
- 4 W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934; Angleichung der Werte für metallorganische Verbindungen: W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 5 H. Puff, Ch. Bach, H. Reuter und W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 17.
- 6 J.M. Stewart (Hrsg.), XRAY (Version 1976), Technical Report (TR-446) of the Computer Science Center, University of Maryland, USA.
- 7 G.M. Sheldrick, SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 8 C.K. Johnson, ORTEP: A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1970.
- 9 R. Hundt, KPLOT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen, Bonn 1979.