

Journal of Organometallic Chemistry, 379 (1989) 235–245
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20323

Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen an Di-t-butylzinn–Chalkogen-Vierringverbindungen

Heinrich Puff *, Georg Bertram, Bettina Ebeling, Manfred Franken,
 Rudolf Gattermayer, Rudolf Hundt, Willi Schuh und René Zimmer

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

(Eingegangen den 1. August 1989)

Abstract

Di-t-butyltin chalcogenides $(t\text{-Bu}_2\text{SnY})_2$ ($Y = \text{S, Se, Te}$) have been synthesized and have been characterized by X-ray crystallography and NMR spectroscopy. All compounds form planar four-membered tin–chalcogen rings but show different crystal packings. A correlation of the chemical shifts $\delta(^{119}\text{Sn})$ with the electronegativities of the chalcogenes is given.

Zusammenfassung

Di-t-butylzinn-Chalkogenide $(t\text{-Bu}_2\text{SnY})_2$ ($Y = \text{S, Se, Te}$) wurden dargestellt und durch Röntgenstrukturanalyse und Kernresonanz-Spektroskopie untersucht. Alle Verbindungen bilden ebene Zinn–Chalkogen-Vierringe, besitzen aber im Kristall voneinander verschiedene Packungen. Für die chemischen Verschiebungen $\delta(^{119}\text{Sn})$ wird eine Korrelation mit den Elektronegativitäten der Chalkogene angegeben.

Einleitung

Die ersten röntgenographischen Strukturuntersuchungen an Diorganylzinn-Chalkogeniden $(R_2\text{SnY})_n$ hatten ergeben, dass Trimere, also Sechsringsysteme vorlagen:

R = Ph	Me	Me	Me	Ph
Y = S	S	Se	Te	Te
[1]	[2–4]	[5]	[6]	[7]

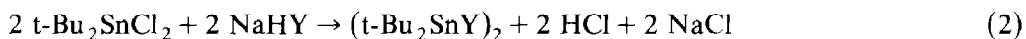
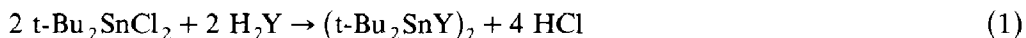
Wir hatten dann erstmals bei Di-t-butylzinn-sulfid, -selenid und -tellurid viergliedrige Zinn–Chalkogenringe gefunden [2,8,9] und kurz darüber berichtet [10]. Im folgenden teilen wir die Ergebnisse weiterer röntgenographischer sowie spektrosko-

pischer Untersuchungen mit, wobei die Spektren der analogen t-Amyl-Verbindungen ebenfalls berücksichtigt werden.

Darstellung und Eigenschaften

Die Verbindungen konnten auf mehreren Wegen dargestellt werden:

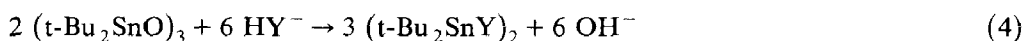
1. Durch Umsetzung von Di-t-butylzinn-dihalogeniden mit Chalkogenwasserstoff (Gl. 1) oder mit Natriumchalkogenid (Gl. 2).



2. Durch Spaltung von Octa-t-butyl-cyclo-tetrastannan [11] mit elementarem Chalkogen (Gl. 3).



3. Durch Reaktion von Di-t-butylzinn-oxid [12] mit Chalkogenidionen (Gl. 4).



Die Darstellung der Selen- und der Tellurverbindung musste unter Luftausschluss erfolgen.

Di-t-butylzinn-sulfid, -selenid und -tellurid sind unlöslich in Wasser, lösen sich gut in vielen organischen Lösungsmitteln und können aus Aceton oder Toluol umkristallisiert werden, wobei die Schwefelverbindung lange farblose Nadeln bildet, das Selenid schwach gelbliche quadratische Blättchen und das Tellurid gelbe quadratische Pyramidenstümpfe.

Bei genauerer Untersuchung zeigte sich, dass von $(\text{t-Bu}_2\text{SnS})_2$ zwei Modifikationen existieren, von denen die eine – sie kristallisiert, wie die Röntgenstrukturanalyse zeigte, monoklin – Nadeln mit sechseckigem Querschnitt bildet, die andere (trikline) solche mit rhombischem. Bei schnellem Umkristallisieren aus heisser Acetonlösung bildet sich die trikline Form, bei tieferer Temperatur kristallisiert langsam das monokline α - $(\text{t-Bu}_2\text{SnS})_2$ aus. Erhitzt man letzteres, geht es, wie Guinier-Aufnahmen zeigten, bei etwa 85°C in die trikline β -Modifikation über, die dann bei 197°C schmilzt. Die Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ bei Temperaturen unterhalb 85°C konnte nicht beobachtet werden; wurde jedoch die β -Modifikation etwa eine Woche unter höherem Druck (150 kp cm^{-2}) gehalten, so konnte anschliessend im Pulverdiffraktogramm die monokline α -Form nachgewiesen werden. Der Schmelzpunkt der Selenverbindung (230°C) liegt etwas höher als der des Sulfids; das Tellurid zersetzt sich ab 250°C ebenso wie die anderen Verbindungen, wobei unter Abspaltung der t-Butylgruppen Zinn(II)-chalkogenid gebildet wird.

Durch Luftsauerstoff wird $(\text{t-Bu}_2\text{SnTe})_2$ zersetzt, besonders schnell in Lösung; die Selenverbindung wird in Lösung langsam angegriffen, das Sulfid ist stabil. Bei intensiver Lichteinwirkung zersetzen sich alle drei unter Dunkelfärbung, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit vom Sulfid zum Tellurid zunimmt.

Die dimeren Verbindungen reagieren in einigen Fällen wie die trimeren Diorganylzinn-Chalkogenide, z. B. katalysiert Di-t-butylzinn-sulfid wie $(\text{Me}_2\text{SnS})_3$ die Oxidation organischer Stoffe mit KMnO_4 [13]. Andere Reaktionen laufen anscheinend träger ab: So werden zwischen trimeren Diorganylzinn-Verbindungen $(\text{R}_2\text{SnY})_3$ und $(\text{R}_2\text{SnY}')_3$ mit unterschiedlichen Chalkogenatomen diese in Lösung

schnell ausgetauscht [14]; bei den Vierringen findet ein Austausch zu R_4Sn_2YY' erst nach längerem Erhitzen statt. Bei der Einwirkung von Diorganylzinn-dichloriden auf $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$ kommt es nicht wie mit dem trimeren Dimethylzinn-sulfid zur Bildung von offenkettigen Chlorosulfiden [8].

Mit starken Reduktionsmitteln wie LiAlH_4 oder NaBH_4 erhält man aus Di-*t*-butylzinn-sulfid die Fünfring-Verbindung $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_3\text{S}_2$ [15].

Die dampfdruckosmometrische Bestimmung der Molmassen zeigte bei allen Verbindungen, dass sie dimer vorliegen. In den Massenspektren wurden die entsprechenden Molekülpeaks gefunden.

Strukturbestimmung

Die Gitterkonstanten wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer aus ausgewählten Reflexen bestimmt, die Zahl der Formeleinheiten teils aus der pyknometrisch gemessenen Dichte ermittelt, teils aus raumchemischen Überlegungen [16] abgeschätzt.

Bei den monoklinen Verbindungen ergab sich aus den Auslöschungen ($h0l$ nur mit $l = 2n$, $0k0$ nur mit $k = 2n$ vorhanden) eindeutig die Raumgruppe $P2_1/c$.

Die Lagen der Schweratome wurden durch Pattersonsynthesen, die der Kohlenstoffatome durch Differenz-Fouriersynthesen bestimmt. Die Positionen der Was-

Tabelle 1
Kristallstrukturdaten

	$(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$		$(t\text{-Bu}_2\text{SnSe})_2$	$(t\text{-Bu}_2\text{SnTe})_2$
	α	β		
Messtemperatur (K)	293	293	293	190
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)	$P\bar{1}$ (2)	$P2_1/c$ (14)	$P2_1/c$ (14)
Elementarzelle				
a (pm)	632.3(2)	639.7(3)	877.3(3)	868.9(8)
b (pm)	1650.0(3)	920.1(2)	1225.8(4)	1247.1(5)
c (pm)	1211.7(2)	1064.4(4)	1201.4(4)	1203.1(4)
α (°)		99.23(3)		
β (°)	114.94(2)	98.59(4)	114.84(2)	114.07(2)
γ (°)		107.78(3)		
V (nm ³)	1.146	0.576	1.172	1.190
Formeleinheiten				
je Zelle	2	1	2	2
Molmasse (g mol ⁻¹)	530.01	530.01	623.80	721.08
Dichte _{r0} (g cm ⁻³)	1.54	1.53	1.77	2.01
Absorption μ (cm ⁻¹)	21.8	21.7	49.9	41.8
Bereich $\theta <$	40°	25°	40°	25°
Reflexe				
gemessen	1366	2019	1229	2331
davon verwendet	729	1271	545	1990
mit $\sigma(I)/I <$	0.2	0.5	0.2	0.5
verfeinerte				
Parameter	51	51	51	51
R-Wert	0.037	0.062	0.034	0.052

Tabelle 2

Atomkoordinaten und isotrope (U) bzw. anisotrope (U_{ij})^a Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen der monoklinen α -Modifikation von (t-Bu₂SnS)₂

Atom	x	y	z	U
Sn(1)	0.05079(21)	0.06656(6)	-0.08874(9)	
S(1)	-0.2803(8)	0.0425(2)	-0.0392(4)	
C(10)	-0.0608(29)	0.0387(9)	-0.2818(13)	0.050(4)
C(11)	-0.1708(33)	-0.0456(11)	-0.3065(16)	0.080(6)
C(12)	-0.2511(37)	0.1025(13)	-0.3547(18)	0.092(7)
C(13)	0.1474(34)	0.0449(11)	-0.3160(16)	0.076(6)
C(15)	0.1850(31)	0.1915(10)	-0.0278(14)	0.058(4)
C(16)	0.3739(37)	0.1854(13)	0.1057(19)	0.093(7)
C(17)	0.3015(35)	0.2240(11)	-0.1065(17)	0.077(6)
C(18)	-0.0238(43)	0.2436(15)	-0.0389(20)	0.108(8)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sn(1)	0.054(1)	0.035(1)	0.039(1)	0.001(1)	0.025(1)	-0.006(1)
S(1)	0.048(3)	0.052(3)	0.059(3)	0.011(2)	0.028(2)	0.005(2)

^a $\exp[-2\pi^2(h^2U_{11}a^{*2} + k^2U_{22}b^{*2} + l^2U_{33}c^{*2} + 2klU_{23}b^{*}c^{*} + 2hlU_{13}a^{*}c^{*} + 2hkU_{12}a^{*}b^{*})]$; U_{ij} in 10^4 pm².

serstoffatome wurden nicht ermittelt. In den Verfeinerungsrechnungen wurden für die Zinn- und Chalkogenatome anisotrope, für die Kohlenstoffatome isotrope Temperaturfaktoren verwendet.

Die Kristallstrukturdaten sind in Tab. 1, die Atomkoordinaten in Tab. 2 bis 5 zusammengestellt. Tabelle 6 enthält einige Angaben über Abstände und Winkel.

Diskussion

Die Di-t-butylzinn-Chalkogenide bilden ebene viergliedrige Zinn-Chalkogen-Ringe (Fig. 1), Symmetrie D_{2h} , mit einem kristallographischen Symmetriezentrum in

Tabelle 3

Atomkoordinaten und isotrope (U) bzw. anisotrope (U_{ij})^a Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen der triklinen β -Modifikation von (t-Bu₂SnS)₂

Atom	x	y	z	U
Sn(1)	0.16762(21)	0.02852(14)	0.14275(11)	
S(1)	0.2157(7)	-0.0249(6)	-0.0783(4)	
C(10)	0.1534(28)	-0.1714(19)	0.2352(16)	0.074(4)
C(11)	0.0175(40)	-0.3229(28)	0.1360(23)	0.124(8)
C(12)	0.3960(35)	-0.1736(24)	0.2819(20)	0.104(6)
C(13)	0.0554(41)	-0.1443(28)	0.3595(23)	0.126(8)
C(15)	0.3676(28)	0.2631(19)	0.2570(16)	0.074(4)
C(16)	0.4439(43)	0.3717(29)	0.1625(25)	0.136(8)
C(17)	0.2295(43)	0.3268(30)	0.3396(25)	0.137(9)
C(18)	0.5920(40)	0.2608(27)	0.3417(22)	0.120(7)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sn(1)	0.073(1)	0.064(1)	0.049(1)	0.010(1)	0.009(1)	0.020(1)
S(1)	0.075(3)	0.095(3)	0.057(2)	0.013(2)	0.019(2)	0.031(1)

^a S. Anmerkung zu Tabelle 2.

Tabelle 4

Atomkoordinaten und isotrope (U) bzw. anisotrope (U_{ij})^a Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von (t-Bu₂SnSe)₂

Atom	x	y	z	U		
Sn(1)	0.14807(17)	0.02872(12)	0.14095(12)			
Se(1)	-0.11061(27)	0.13524(17)	-0.00140(20)			
C(10)	0.1220(25)	-0.0210(19)	0.3066(18)	0.071(6)		
C(11)	0.1273(40)	0.0748(27)	0.3811(29)	0.143(11)		
C(12)	-0.0399(30)	-0.0870(20)	0.2708(22)	0.098(8)		
C(13)	0.2710(33)	-0.0997(22)	0.3791(24)	0.111(9)		
C(15)	0.3788(25)	0.1148(16)	0.1715(19)	0.063(6)		
C(16)	0.3765(32)	0.1461(22)	0.0471(24)	0.112(9)		
C(17)	0.4020(35)	0.2139(25)	0.2528(26)	0.129(10)		
C(18)	0.5272(31)	0.0391(23)	0.2291(23)	0.111(8)		

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sn(1)	0.052(1)	0.050(1)	0.043(1)	-0.003(1)	0.013(1)	-0.000(1)
Se(1)	0.070(2)	0.051(1)	0.064(2)	-0.008(1)	0.014(1)	0.016(1)

^a S. Anmerkung zu Tabelle 2.

Tabelle 5

Atomkoordinaten und isotrope (U) bzw. anisotrope (U_{ij})^a Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von (t-Bu₂SnTe)₂

Atom	x	y	z	U		
Sn(1)	0.15747(9)	0.03314(6)	0.14499(6)			
Te(1)	-0.12610(9)	0.14524(6)	-0.00246(7)			
C(10)	0.1340(15)	-0.0172(10)	0.3129(11)	0.040(3)		
C(11)	0.1429(26)	0.0843(17)	0.3884(19)	0.090(6)		
C(12)	-0.0285(17)	-0.0812(11)	0.2777(12)	0.049(3)		
C(13)	0.2850(21)	-0.0926(14)	0.3835(15)	0.066(4)		
C(15)	0.3867(14)	0.1229(9)	0.1666(10)	0.033(2)		
C(16)	0.3750(19)	0.1491(13)	0.0410(14)	0.058(4)		
C(17)	0.3946(22)	0.2269(15)	0.2380(16)	0.072(5)		
C(18)	0.5397(19)	0.0523(13)	0.2357(14)	0.060(4)		

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sn(1)	0.027(1)	0.024(1)	0.034(1)	-0.001(1)	0.015(1)	-0.000(1)
Te(1)	0.027(1)	0.019(1)	0.040(1)	-0.005(1)	0.012(1)	0.008(1)

^a S. Anmerkung zu Tabelle 2.

Tabelle 6

Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) in den Di-t-butylzinn-Chalkogeniden

	(t-Bu ₂ SnS) ₂		(t-Bu ₂ SnSe) ₂	(t-Bu ₂ SnTe) ₂
	monoklin	triklin		
Sn(1)–Y(1)	244.2(4)	241.0(4)	255.3(2)	275.8(1)
Sn(1)–Y(1')	241.9(4)	243.4(4)	254.9(2)	275.4(1)
Sn(1)–C(10)	219(1)	221(2)	218(2)	220(1)
Sn(1)–C(15)	223(1)	219(2)	217(2)	221(1)
C–C ^a	154(1)	155(3)	152(3)	153(2)
Y(1)–Sn(1)–Y(2)	93.8(1)	93.8(1)	97.5(1)	100.0(1)
Sn(1)–Y(1)–Sn(1')	86.2(1)	86.2(1)	82.5(1)	80.0(1)
C(10)–Sn(1)–C(15)	117.0(6)	118.0(6)	115.4(8)	117.0(4)
C–C–C ^a	111(2)	110(3)	109(2)	111(2)

^a Mittelwerte.

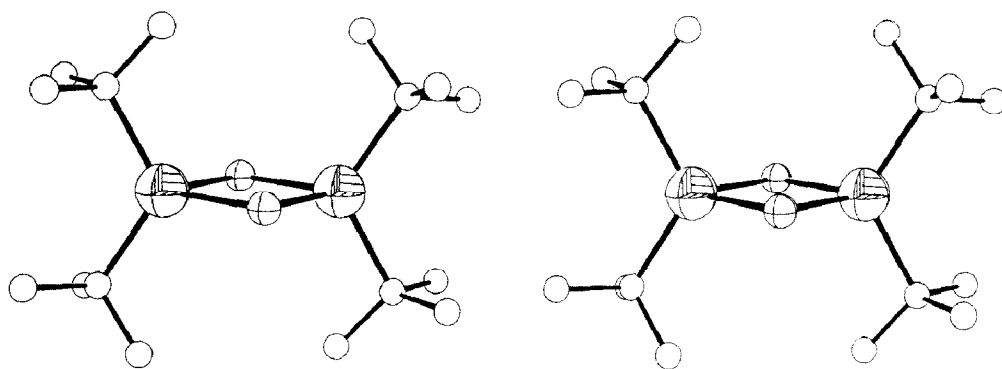


Fig. 1. Molekülstruktur (Stereobild) von α -(t - Bu_2SnS) $_2$.

der Mitte. Die Winkel an den Zinnatomen (Tab. 6) sind dabei grösser als 90° , die an den Chalkogenatomen kleiner; bei den analog aufgebauten Zinn-Stickstoff-Vierringen (t - $\text{Bu}_2\text{SnN-t-Bu}$) $_2$ und (t - $\text{Bu}_2\text{SnNSO}_2\text{Me}$) $_2$ [17] liegen die Verhältnisse genau umgekehrt: $\angle\text{Sn-N-Sn}$ 98.0 – 98.3° bzw. 103.3° , $\angle\text{N-Sn-N}$ 81.7 – 82.0° bzw. 76.7° .

Die kleinen Winkel an den Chalkogenatomen, die vom Schwefel zum Tellur abnehmen (86.2 bis 80.0°), sind sehr auffallend; der Unterschied zu den grössten analogen Winkeln in den Verbindungen (t - Bu_2Sn) $_4\text{Y}$ [18] (mit einem Fünfring) beträgt etwa 30° . Aufgrund dieser kleinen Winkel Sn-Y-Sn in den Vierringen rücken die Zinnatome relativ nahe zusammen, die $\text{Sn} \cdots \text{Sn}$ -Abstände betragen nur 331 bis 354 pm, verglichen mit 374 bis 392 pm in den gewellten Sechsringen (R_2SnY) $_3$. Trotzdem kommt es kaum zu einer sterischen Behinderung, da die t -Butylgruppen wegen der isoklinen Anordnung nach aussen abstehen, während in den Sechsringen grosse Organylreste in axialer Stellung sich gegenseitig je nach Verdrillung des Ringes stark abstossen können.

Zwischen den beiden an dasselbe Zinnatom gebundenen t -Butylresten ist allerdings eine gewisse Abstossung anzunehmen, da die Winkel C-Sn-C mit 115.4° bis 118.0° merklich grösser sind als der Tetraederwinkel.

Im Kristallgitter liegen eindeutig isolierte Moleküle vor, wie die intermolekularen Abstände zeigen. Bei α -(t - Bu_2SnS) $_2$ (Fig. 2) und β -(t - Bu_2SnS) $_2$ (Fig. 3) erkennt man bandartige Anordnungen von Vierringen, die jeweils in einer Ebene liegen und deren Kanten parallel zueinander stehen; die Banebenen liegen bei der β -Form alle

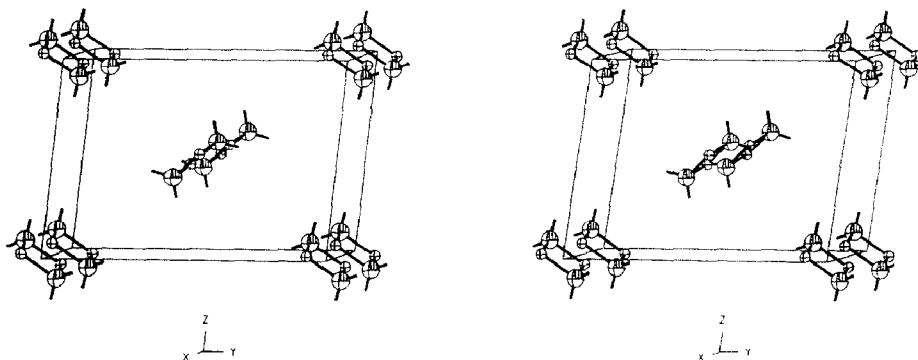


Fig. 2. Anordnung der Sn-S -Vierringe im Kristallgitter von α -(t - Bu_2SnS) $_2$ (Stereobild).



Fig. 3. Anordnung der Sn-S-Vierringe im Kristallgitter von β -(t-Bu₂SnS)₂ (Stereobild).

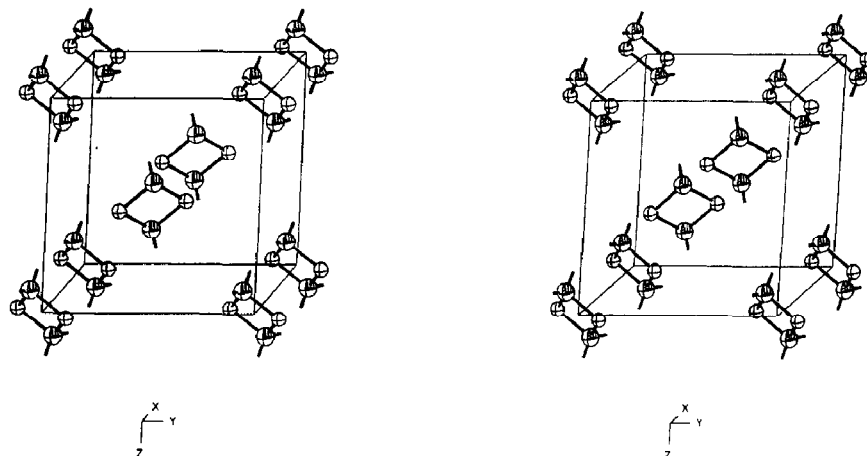


Fig. 4. Anordnung der Sn-Se-Vierringe im Kristallgitter von (t-Bu₂SnSe)₂ (Stereobild). Die Verbindung (t-Bu₂SnTe)₂ ist dazu isotyp.

in einer Richtung, bei der α -Modifikation unterscheidet man zwei verschiedene Ausrichtungen, wobei die Ebenen annähernd senkrecht zueinander stehen. Die Moleküle der miteinander isotypen Verbindungen (t-Bu₂SnSe)₂ und (t-Bu₂SnTe)₂ zeigen (Fig. 4) eine andere Anordnung: Hier stehen die Vierringe zwar auch mit ihren Kanten parallel zueinander, sie liegen aber nicht mehr in der Bandebene, sondern bilden einen Winkel von etwa 60° mit ihr.

Die kürzesten intermolekularen Zinn-Chalkogen-Abstände zwischen den Molekülen, die innerhalb einer bandartigen Anordnung liegen, sind bei den beiden Sulfid-Modifikationen mit 403 (α) bzw. 411 pm (β) kleiner als beim Selenid (658 pm) und beim Tellurid (655 pm) mit den aus der Bandebene gekippten Ringen.

Es sei darauf hingewiesen, dass mit den angegebenen bandartigen Molekülanordnungen offensichtlich keinerlei intermolekulare Wechselwirkungen verknüpft sind.

NMR-Spektroskopie

Von den *t*-Butyl- und den analogen *t*-Amyl-Verbindungen* wurden ¹H-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-Kernresonanzmessungen durchgeführt (Tab. 7 und 8). Danach liegen die Moleküle auch in Lösung als Vierringe vor.

* Die *t*-Amylverbindungen (t-Am₂SnS)₂, (t-Am₂SnSe)₂ und (t-Am₂SnTe)₂ wurden auf analoge Weise dargestellt wie die Di-*t*-butylzinn-Chalkogenide. Röntgenstrukturanalysen wurden nicht durchgeführt.

Tabelle 7

Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungen (Hz) von $(t\text{-Bu}_2\text{SnY})_2$ (C_1 : primäre Kohlenstoffatome, C_2 : quartäre Kohlenstoffatome)

	$(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$	$(t\text{-Bu}_2\text{SnSe})_2$	$(t\text{-Bu}_2\text{SnTe})_2$
$\delta(^{119}\text{Sn})$	124.0	51.2	-125.2
$^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$	114	37	29
$^1J(^{119}\text{Sn}-\text{Y})$		923	2117
$\delta(^{13}\text{C}), C_1$	30.1	30.0	30.0
$\delta(^{13}\text{C}), C_2$	39.3	37.0	31.1
$^1J(^{119}/^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$	363/346	333/319	289/279
$^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$	6	8	11
$\delta(^1\text{H})$	1.42	1.38	1.30
$^3J(^{119}/^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$	96.5/92.3	96.5/92.0	96.1/92.0

Tabelle 8

Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungen (Hz) von $(t\text{-Am}_2\text{SnY})_2$ (C_1 : primäre Kohlenstoffatome (Ethylgruppe), C_2 : primäre Kohlenstoffatome (Methylgruppe), C_3 : sekundäre Kohlenstoffatome, C_4 : quartäre Kohlenstoffatome)

	$(t\text{-Am}_2\text{SnS})_2$	$(t\text{-Am}_2\text{SnSe})_2$	$(t\text{-Am}_2\text{SnTe})_2$
$\delta(^{119}\text{Sn})$	141.4	64.5	-122.2
$^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$	122	57	37
$^1J(^{119}\text{Sn}-\text{Y})$		911	2090
$\delta(^{13}\text{C}), C_1$	11.6	11.2	10.8
$\delta(^{13}\text{C}), C_2$	27.5	27.4	27.5
$\delta(^{13}\text{C}), C_3$	36.2	36.0	35.5
$\delta(^{13}\text{C}), C_4$	46.0	43.4	37.2
$^1J(^{119}/^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$	353/337	324/309	282/269
$^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}), C_2$	-	-	8
$^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}), C_3$	10	12	14
$\delta(^1\text{H}), C_1$	1.0	1.0	1.0
$\delta(^1\text{H}), C_2$	1.44	1.41	1.34
$\delta(^1\text{H}), C_3$	1.8	1.8	1.8
$^3J(^{119}/^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$	96.4/92.2	95.3/91.3	97.9/93.5

Tabelle 9

$\delta(^{119}\text{Sn})$ -Verschiebungen (ppm) und Elektronegativitäten x_Y (Paulingsche Werte)

Y	Y'	$\delta(^{119}\text{Sn})$	x_Y
S	S	124.0	2.5
S	Se	89.1	2.45
Se	Se	51.2	2.4
S	Te	9.6	2.3
Se	Te	-32.0	2.25
Te	Te	-125.2	2.1

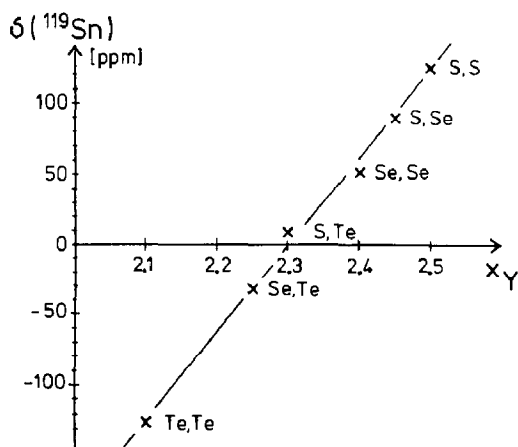


Fig. 5. Chemische Verschiebung δ in Abhängigkeit von den Paulingschen Elektronegativitäten x_Y . Für die gemischten Verbindungen $t\text{-Bu}_4\text{Sn}_2\text{YY}'$ wurden die Werte von x_Y und $x_{Y'}$ gemittelt.

Im Festkörper-NMR-Spektrum der beiden $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$ -Modifikation tritt jeweils ein ^{119}Sn -Signal auf: mkl. 116.2 ppm [19a], trkl. 118.3 ppm. Bei der von R.K. Harris und A. Sebald [19b] untersuchten Probe lagen offenbar beide Modifikation nebeneinander vor.

Bei Verbindungen mit der Gruppierung Sn-O-Sn existiert eine lineare Abhängigkeit zwischen der $^2J(\text{Sn-Sn})$ -Kopplung und dem Winkel am Sauerstoff [19a]. Bei den hier untersuchten Vierringen ist zwar ebenfalls eine Abnahme der Kopplungskonstanten mit kleiner werdendem Winkel am Chalkogenatom zu beobachten, also vom Sulfid zum Tellurid; wahrscheinlich spielen aber noch andere Faktoren eine Rolle, weil bei den Sechsringen $(\text{R}_2\text{SnY})_3$ diese Kopplung einen entgegengesetzten Gang zeigt.

Dagegen lässt sich der Einfluss der Chalkogenatome auf die chemischen Verschiebungen und auch auf die Kopplung $^1J(\text{Sn-C})$ mit den Elektronegativitäten erfassen. So existieren gute lineare Abhängigkeiten zwischen den ^{119}Sn -Verschiebungen und den Paulingschen Werten [20] sowohl bei den t-Butyl- (Korrelation $r = 0.99896$) als auch bei den t-Amyl-Verbindungen ($r = 0.99898$).

Um den Einfluss der Chalkogenatome genauer zu untersuchen, haben wir durch Reaktion von jeweils zwei Di-t-butylzinn-Chalkogeniden $(t\text{-Bu}_2\text{SnY})_2$ und $(t\text{-Bu}_2\text{SnY}')_2$ gemischte Vierringe $t\text{-Bu}_4\text{Sn}_2\text{YY}'$ mit verschiedenen Chalkogenatomen dargestellt und die ^{119}Sn -Kernresonanz gemessen (Tab. 9, Fig. 5). Die Korrelation ($r = 0.99745$) zeigt, dass die chemischen Verschiebungen eindeutig linear von den Elektronegativitätswerten abhängen.

Experimentelles

Darstellung

Zu einer Lösung von 3 g R_2SnCl_2 ($\text{R} = t\text{-Butyl, t-Amyl}$) in wenig Aceton wird langsam eine äquimolekulare Natriumchalkogenid-Lösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Die Darstellung der Selen- und der Tellurverbindungen erfolgt unter Inertbedingungen, entweder wie vorstehend angegeben oder in wasserfreiem Medium durch Reaktion mit Chalkogenwasserstoff bzw. Natriumchalkogenid.

Die gemischten Chalkogenid $t\text{-Bu}_4\text{Sn}_2\text{YY}'$ wurden durch mehrstündiges Erhitzen der Verbindungen $t\text{-Bu}_4\text{Sn}_2\text{Y}_2$ und $t\text{-Bu}_4\text{Sn}_2\text{Y}'_2$ in Benzol am Rückfluss erhalten.

Analysen: $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$ gef. ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Sn}_2\text{S}_2$ ber.): C, 36.10 (36.22); H, 6.68 (6.79); S, 12.00% (12.07%).

$(t\text{-Bu}_2\text{SnSe})_2$ gef. ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Sn}_2\text{Se}_2$ ber.): C, 30.35 (30.77); H, 5.52 (5.77); Se, 24.92% (25.32%).

$(t\text{-Bu}_2\text{SnTe})_2$ gef. ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Sn}_2\text{Te}_2$ ber.): C, 26.93 (26.64); H, 5.09 (4.99); Te, 35.79% (35.41%).

$(t\text{-Am}_2\text{SnS})_2$ gef. ($\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{Sn}_2\text{S}_2$ ber.): C, 41.02 (41.00); H, 7.62 (7.52); S, 10.84% (10.93%).

$(t\text{-Am}_2\text{SnSe})_2$ gef. ($\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{Sn}_2\text{Se}_2$ ber.): 35.39 (35.33); H, 6.48 (6.48); Se, 23.58% (23.26%).

$(t\text{-Am}_2\text{SnTe})_2$ gef. ($\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{Sn}_2\text{Te}_2$ ber.): C, 31.05 (30.85); H, 5.72 (5.66); Te, 32.55% (32.90%).

NMR-Messungen

Die Kernresonanzspektren wurden mit dem Gerät WH90 der Fa. Bruker aufgenommen (^1H 90 MHz, ^{13}C 22.63 MHz, ^{119}Sn 33.54 MHz, Proben temperatur 305 K, gesättigte Lösungen in CDCl_3). Als interner Standard wurde Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C) bzw. Tetramethylstannan (^{119}Sn) verwendet. Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden nicht bestimmt.

Schwingungsspektren

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4000 bis 200 cm^{-1} mit den Geräten 325 und 457 der Fa. Perkin Elmer, im Bereich von 600 bis 33 cm^{-1} mit einem Fourier-FIR-Spektrometer der Fa. Bruker (KI-Presslinge oder Nujol-Aufschlammung) aufgenommen, Raman-Spektren mit dem Laser-Spektrometer LRT 800 der Fa. Coderg bei 514.5 oder 647 nm (als Festkörper oder in Benzol).

Die im langwelligen Bereich gemessenen Banden bzw. Linien sind für die *t*-Butylverbindungen zusammen mit einer versuchsweisen Zuordnung in Tab. 10 angegeben.

Tabelle 10

Schwingungsspektren der Verbindungen $(t\text{-Bu}_2\text{SnY})_2$ im langwelligen Bereich. Angabe der Intensitäten nach Siebert

		$(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$	$(t\text{-Bu}_2\text{SnSe})_2$	$(t\text{-Bu}_2\text{SnTe})_2$
Sn-C	IR	509vw	509vw	506vw
	IR	499vw		
	Ra	500ms,p	498m	502mw
Sn-Y	IR	347s	257s	183ms
	IR	316vs	193vs	157s
	Ra	364vs,p	212vs	174vs
	Ra	300ms,dp	195m	166m
Ring	IR	138m	102m	88w
	Ra	140m,p	122mw	113mw

Im Gegensatz zu den trimeren Diorganylzinn-Chalkogeniden ist hier in den IR-Spektren die Zinn-Chalkogen-Schwingung mit der kleineren Wellenzahl die intensivere.

Strukturbestimmung

Die Röntgenreflexe wurden auf dem automatischen Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Fa. Enraf-Nonius) mit Mo-K α -Strahlung und Graphitmonochromator vermessen. Die Rechnungen wurden auf der Anlage IBM-3081K des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn mit den Programmsystemen X-RAY [21] und SHELX-76 [22] sowie den Programmen ORTEP [23] und KPLOT [24] ausgeführt.

Dank

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

Literatur

- 1 H. Schumann, Z. Anorg. Allg. Chem., 354 (1967) 192.
- 2 R. Hundt, Dissertation, Bonn 1973.
- 3 B. Menzebach und P. Bleckmann, J. Organomet. Chem., 91 (1975) 291.
- 4 H.-J. Jacobsen und B. Krebs, J. Organomet. Chem., 136 (1977) 333.
- 5 M. Dräger, A. Blecher, H.-J. Jacobsen und B. Krebs, J. Organomet. Chem., 161 (1978) 319.
- 6 A. Blecher und M. Dräger, Angew. Chem., 91 (1979) 740.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18 (1979) 677.
- 7 H. Dorweiler, Diplomarbeit, Bonn 1982.
- 8 R. Zimmer, Dissertation, Bonn 1974.
- 9 R. Gattermayer, Dissertation, Bonn 1974.
- 10 H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt und R. Zimmer, Angew. Chem., 89 (1977) 556; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 547.
- 11 H. Puff, Ch. Bach, W. Schuh und R. Zimmer, J. Organomet. Chem., 312 (1986) 313.
- 12 H. Puff, W. Schuh, R. Sievers und R. Zimmer, Angew. Chem., 93 (1981) 622; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 20 (1981) 591; H. Puff, W. Schuh, R. Sievers, W. Wald und R. Zimmer, J. Organomet. Chem., 260 (1984) 271.
- 13 W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 14 A. Blecher, B. Mathiasch und T.N. Mitchell, J. Organomet. Chem., 184 (1980) 175.
- 15 H. Puff, B. Breuer, W. Schuh, R. Sievers und R. Zimmer, J. Organomet. Chem., 332 (1987) 279.
- 16 W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934; Angleichung der Werte für metallorganische Verbindungen: W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 17 H. Puff, D. Hänssgen, N. Beckermann, A. Roloff und W. Schuh, J. Organomet. Chem., 373 (1989) 37.
- 18 H. Puff, A. Bongartz, W. Schuh und R. Zimmer, J. Organomet. Chem., 248 (1983) 61.
- 19 (a) T.P. Lockhart, H. Puff, W. Schuh, H. Reuter und T.N. Mitchell, J. Organomet. Chem., 366 (1989) 61; (b) R.K. Harris und A. Sebald, Magn. Reson. Chem., 27 (1989) 81.
- 20 L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- 21 J.M. Stewart (Ed.), XRAY (Version 1976), Technical Report (TR-446) of the Computer Science Center, University of Maryland, USA.
- 22 G.M. Sheldrick, SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 23 C.K. Johnson, ORTEP: A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.
- 24 R. Hundt, KPLOT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen, Bonn 1979.