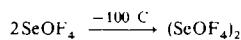


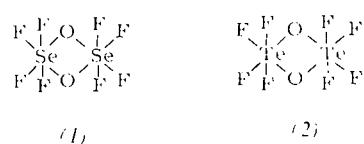
Diselendioxidoktafluorid und Ditellurdioxidoktafluorid

Von Konrad Seppelt [*]

Vor kurzem wurde Selenoxidtetrafluorid als instabiles Molekül nachgewiesen, das oberhalb -100°C polymerisiert^[1]. Aus dem Polymerisat lässt sich eine einheitliche Fraktion (bis zu 70%) abtrennen, wofür aufgrund der Flüchtigkeit ($K_p = 65$, $F_p = -12^{\circ}\text{C}$) nur die Oligomere $(\text{SeOF}_4)_2$ oder $(\text{SeOF}_4)_3$ infrage kommen. Dampfdichtebestimmung (Mol-Gew.: gef. 343.8, ber. 341.9) und Massenspektrum [75 eV; m/c = 325 ($\text{Se}_2\text{O}_2\text{F}_7^+$ 0.6%), 172 (SeOF_4^+ 19%), 153 (SeOF_3^- 100%), 137 (SeF_3^+ 26%), 134 (SeOF_2^+ 7%), 118 (SeF_2^- 7%), 115 (SeOF^+ 15%)] entscheiden für das Dimere (1).



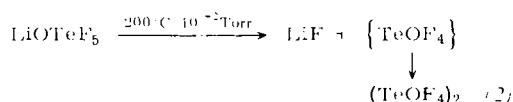
Einem Molekül dieser Summenformel kommt die Struktur eines viergliedrigen Rings zu.



Diese Struktur wird durch das ^{19}F -NMR-Spektrum gestützt, das ein hochauflöstes A_2B_2 -Muster zeigt ($\delta_{\text{A}} = -55.5$, $\delta_{\text{B}} = -93.3$ ppm; $J_{\text{AB}} = 228$, $J_{^{77}\text{SeA}} = 1398$, $J_{^{77}\text{SeB}} = 1306$ Hz; CFCl_3 als externer Standard). Danach befinden sich in jeder Molekülhälfte zwei Fluoratome in der Vicerringebene sowie je eines ober- und unterhalb davon.

Es sollte im Schwingungsspektrum beobachtbar sein, daß das Molekül ein Symmetriezentrum besitzt (Symmetric D_{2h}). Tatsächlich findet man trotz der großen Zahl von IR- und Raman-Banden nur eine, vermutlich zufällige, Koinzidenz [IR, gasförmig (cm⁻¹): 760 sst, 732 sst, 705 m, 670 s, 627 m, 559 s, 497 m, 431 m, 407 st, 352 m und 268 s. Raman, flüssig (cm⁻¹): 774 m p, 722 sst p, 651 Sch p, 647 st p, 634 s dp, 620 s dp, 472 st p, 430 m dp, 425 Sch dp, 314 s dp, 288 st p, 254 Sch dp, 249 st p, 194 s dp, 162 m p, 150 Sch dp, 102 st p].

Bei der Vakuumpyrolyse von Lithium-pentafluoro-orthotellurat^[2] war kein TeOF₄ nachweisbar; wohl aber bildet sich auch hier das zu (1) analoge, ebenfalls farblose Ditellurdioxid-octafluorid (2), Kp=77.5, Fp=28°C.



Den Strukturbeweis erbrachten wiederum die Molekulargewichtsbestimmung (gef. 429.7, ber. 439.2), das Massenspektrum [75 eV; m/e = 444 ($\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_8^+$ 18%), 425 ($\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_7^-$ 54%), 409 (Te_2OF_7^- 37%), 222 (TeOF_4^+ 5%), 203 (TeOF_3^- 34%), 187 (TeF_3^- 100%), 168 (TeF_2^- 17%), 165 (TeOF^+ 15%), 149 (TeF^+ 10%)], das ^{19}F -NMR-Spektrum ($\Delta_2\text{B}_2$ -Typ; $\delta_{\text{A}} = 53.5$, $\delta_{\text{B}} = 25.6$ ppm; $J_{\text{AB}} = 188.5$, $J_{125\text{TeA}} = 3700$, $J_{125\text{TeB}} = 3600$ Hz) und die Schwingungsspektren [IR (cm^{-1}): 736 st, 719 sst, 698 st, 660 m, 641 st, 635 m, 405 st, 330 st, 308 st, 285

[*] Dr. K. Seppelt [**]

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7

[**] Herrn Dr. R. Geist danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

m und 269 st. Raman (cm^{-1}): 749 m p, 710 s dp, 680 sst p, 656 st p, 606 s p, 589 s dp, 357 m p, 336 m dp, 236 st p, 192 st p, 145 s p].

Die Hydrolyseunempfindlichkeit von (1) ist ein Zeichen für die gute sterische Abschirmung des Selens durch seine oktaedrische Umgebung. Hingegen ist (2) empfindlich gegen Hydrolyse. Besonders schnell reagiert (2) mit Fluorid-Donoren wie KF unter Bildung höherer Polymere (TeOF_4)_n.

Die hier erörterte Ringstruktur ist für Oxidfluoride ungewöhnlich und unseres Wissens neu. Ähnliche Strukturen wurden bisher nur an Ionen beobachtet, z.B. $\text{J}_2\text{O}_{10}\text{H}_2^{+}$ ^[13] und $\text{As}_2\text{O}_2\text{F}_8^{-}$ ^[14]. Die Dimerisation von SeOF_4 sowie des hypothetischen TeOF_4 unter koordinativer Absättigung (zum Oktaeder) zeigt, wie wenig günstig die fünfflächige Koordination ist, und daß selbst viergliedrige Ringsysteme trotz gespannter Valenzwinkel eine bevorzugte Anordnung für die Moleküle ergeben. Dabei müssen insbesondere für die *cis*-Anordnung im O_2SeF_4 (O_2TeF_4)-System, die auch bei $(\text{F}_5\text{SO})_2\text{SF}_4$ gefunden wird^[5], elektronische Gründe verantwortlich sein, denn die *trans*-Anordnung führte zu einer sterisch ungehinderten Konfiguration. Der Abstand der beiden Se- bzw. Te-Atome in (1) und (2) ist etwa 30 % kleiner als es van-der-Waals-Abstände erlauben würden und andererseits nur etwa 20 % größer als in einer Chalkogen-Chalkogen-Einfachbindung. Dieser Abschätzung wurde ein plausibler Winkel am Sauerstoff (100°) zugrunde gelegt. Dennoch erscheint eine Interchalkogenwechselwirkung (Se ... Se bzw. Te ... Te) mangels verfügbarer Elektronen wenig wahrscheinlich.

Eingegangen am 19. Oktober 1973 [Z 952 b]

[1] K. Seppelt, Angew. Chem. 86, 103 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 1 (1974).

[2] K. Sappelt, Z. Anorg. Allg. Chem. im Druck

[3] H. Siebert u. H. Wegener, Angew. Chem. 77, 507 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 523 (1965).

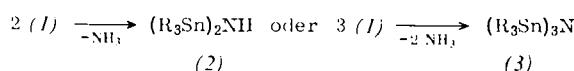
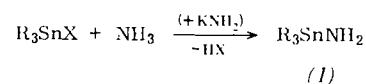
[4] H. Dunken u. W. Haase, Z. Chem. 3, 433 (1963); 4, 156, 183 (1964).

[5] G. J. Morris & G. H. Cady, J. Amer. Chem. Soc., 85, 900 (1963).

Tri-tert.-butylstannylamin und Tri-tert.-butylstannyl- *N*-deuterioamin, die ersten primären Stannylamine

Von Hans-Jürgen Götz^[*]

Während die primären Amine R_3SiNH_2 ($R = CH_3, C_2H_5$)^[1] und R_3GeNH_2 ($R = C_6H_5$)^[2] schon länger bekannt sind, gelang es bisher nicht, ein homologes Stannylyamin R_3SnNH_2 (1) darzustellen. Die Umsetzung von Trialkylzinnhalogeniden^[3] oder Trialkylphenylzinn^[4] (Alkyl = $CH_3, C_2H_5, C_3H_7, i-C_3H_7, i-C_4H_9$, Neopentyl und C_6H_{11}) in flüssigem NH_3 mit KNH_2 oder $LiNH_2$ führt stets zu den sekundären (2) oder tertiären



X = Halogen, C₆H₅:

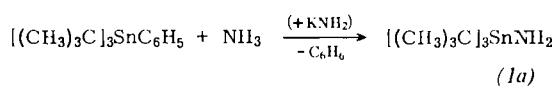
(2), R = C₃H₇, i-C₃H₇, i-C₄H₉, Neopentyl, C₆H₁₁

(3), R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇

[*] Dr. H.-J. Götze
Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität
463 Bochum, Postfach 2148

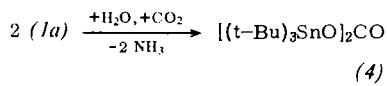
Stannylaminen (3), wobei das wahrscheinlich zunächst entstehende primäre Amin (1) unter Ammoniakabspaltung kondensiert.

Hingegen konnte bei der entsprechenden Reaktion von Tri-tert.-butylphenylzinn bei 0°C nun erstmalig Tri-tert.-butylstannylamin (1a) isoliert werden.



Nebenprodukte des Typs (2) oder (3) wurden nicht beobachtet. Offenbar verhindern die sperrigen tert.-Butylgruppen eine Kondensation von (1a). Auf analoge Weise gelingt die Synthese von Tri-tert.-butylstannyl-N-deuteroamin (1b) mit KND_2 in ND_3 .

Die primären Stannylamine (1a) und (1b) sind farblose Flüssigkeiten, die schon durch Spuren Feuchtigkeit rasch zu Tri-tert.-butylzinnhydroxid neben wenig Hexa-tert.-butyldistannoxyd hydrolysiert werden; bei 100°C verläuft die Hydrolyse quantitativ zum Distannoxyd. Mit CO_2 reagieren beide zu Bis(tert.-butylstannyl)carbonat (4), wenn die Umsetzung mit einer Hydrolyse einhergeht.



Im Gegensatz zum Verhalten anderer Stannylamine^[5] wird die Sn—N-Bindung in (1a) und (1b) durch CCl_4 nicht gespalten.

Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen (1a) und (1b) wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung sowie Massen- und Schwingungsspektren (Tabelle 1) gesichert. Massenspektrum von (1a) (Auswahl): m/e(rel. Intensität) = 250(5.8%), $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnNH}_2$, 194(3.6%) $\text{C}_4\text{H}_9(\text{H})\text{SnNH}_2$, 177(4.5%) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}$, 136(8.4%) SnNH_2 ,

120(1.6%) Sn. Die Fragmente sind hier nur für ^{120}Sn angegeben. Das Molekül-Ion $m/e=307$ für $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnNH}_2$ wurde nicht beobachtet.

Tabelle 1. IR- und Raman-Daten der primären Stannylamine (1a) und (1b) in cm^{-1} [a, b].

	$(\text{t-Bu})_3\text{SnNH}_2$		$(\text{t-Bu})_3\text{SnND}_2$	
	IR	Raman	IR	Raman
$\nu_{as}\text{NH}_2(\text{D}_2)$	3380 s	3385 ss (dp?)	2479 s	2482 ss (dp?)
$\nu_s\text{NH}_2(\text{D}_2)$	3326 s	3327 s (p)	2433 s	2436 s (p)
$\delta\text{NH}_2(\text{D}_2)$	1573 m	—	1118 m	—
$\nu\text{Sn}-\text{N}$	564 m	567 m (p)	527 st	530 s (Sch) (p)

[a] IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer Mod. 325.

[b] Raman-Spektren: Cary 82 (Varian).

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten unter rigorosem Feuchtigkeits- und CO_2 -Ausschluß (Schutzgas Ar): 4.25 g (0.012 mol) $(\text{t-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}^{[6]}$ in 30 ml Diäthyläther werden in einer Zweischenkel-Druckapparatur^[4] mit 2.0 g (0.036 mol) KNH_2 in 50 ml flüssigem NH_3 bei 0°C umgesetzt. Während der Reaktion (ca. 24 h) wird das Gemisch häufig geschüttelt. Nach Abziehen von NH_3 und Äther erhält man durch Vakuumdestillation des Rohprodukts (1a) als farblose Flüssigkeit, $K_p=53\text{--}54^\circ\text{C}/0.15\text{ Torr}$; Ausb.: 2.2 g (62%). (1b) ist analog mit KND_2 in ND_3 darstellbar: $K_p=60\text{--}61^\circ\text{C}/0.2\text{ Torr}$.

Eingegangen am 27. September 1973 [Z 951]

- [1] H. Bürger, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1, 11 (1965); N. Wiberg u. W. Uhlenbrock, Chem. Ber. 104, 2643 (1971).
- [2] C. A. Kraus u. C. B. Wooster, J. Amer. Chem. Soc. 52, 372 (1930).
- [3] K. Sisido u. S. Kozima, J. Org. Chem. 29, 907 (1964); R. E. Highsmith u. H. H. Sisler, Inorg. Chem. 8, 996 (1969).
- [4] O. Schmitz-Dumont, H.-J. Götzte u. H. Götzte, Z. Anorg. Allg. Chem. 366, 180 (1969); H.-J. Götzte, J. Organometal. Chem. 47, C 25 (1973).
- [5] A. Marchand, C. Lemerle u. M.-T. Forel, J. Organometal. Chem. 42, 353 (1972).
- [6] H.-J. Götzte, Chem. Ber. 105, 1775 (1972).

RUNDSCHEAUF

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die biologische Wirkung von Vitamin E und Selen diskutieren A. T. Diplock und J. A. Lucy anhand von Versuchen an Rattenleber. Vitamin E verhindert offenbar die Oxidation von selenidhaltigen Nichthäm-Eisenproteinen der Mitochondrien und des endoplasmatischen Reticulums, die für Detoxifikationsvorgänge verantwortlich sind. An Molekülmodellen lässt sich zeigen, daß Vitamin E mit hochungesättigten Lipiden, die aus der Nahrung stammen, innerhalb der Zellmembran spezifische Komplexe bilden könnte. Vitamin-E-freie Membranen sind in vivo sehr empfindlich gegen Phospholipasen, in vitro gegen

Dialursäure und Wasserstoffperoxid, was wohl auf ihre hohe Permeabilität zurückgeht. [The Biochemical Modes of Action of Vitamin E and Selenium: a Hypothesis. FEBS Lett. 29, 205–210 (1973); 37 Zitate]

[Rd 677 –R]

Den Stoffwechsel von Hormonen, Medikamenten und anderen Substanzen im Darm bespricht K. Hartala. Diese Stoffe können durch nichtsynthetische Reaktionen wie Oxidation, Reduktion und Hydrolyse oder durch synthetische Reaktionen, etwa durch Konjugation mit anderen Resten, für die Zwecke des Körpers modifiziert werden. Besondere Abschnitte sind der Aktivität der intestinalen Mikroorganismenflora, dem Steroidstoffwechsel und der Adaptationsfähigkeit des Darms gewidmet. [Metabolism of Hormones, Drugs and Other Substances by the Gut. Physiol. Rev. 53, 496–534 (1973); 372 Zitate]

[Rd 673 –R]