

Intramolekular koordinierte Organozinn-telluride: stabil oder labil?*

Marek Bouška, Libor Dostál, Zdeňka Padělková, Antonín Lyčka, Sonja Herres-Pawlis,*
Klaus Jurkschat* und Roman Jambor*

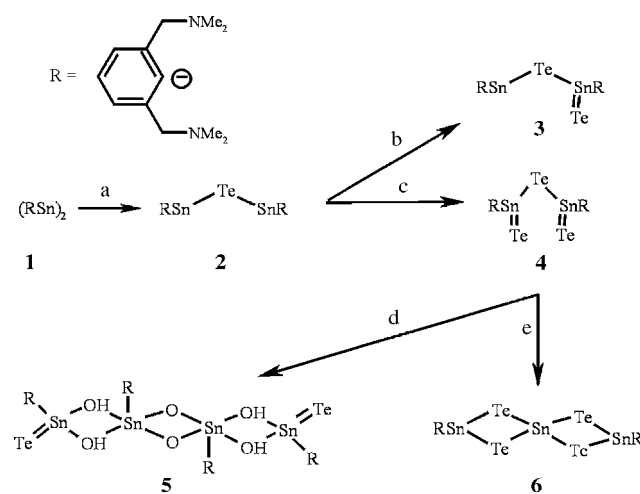
Das zunehmende Interesse an der Chemie von Organozinnchalkogeniden ist das Resultat ihrer fesselnden chemischen und physikalischen Eigenschaften und den damit verbundenen potenziellen technischen Anwendungen, z. B. als Halbleiter oder in der nichtlinearen Optik.^[1] Es sind einige dimere und trimere Tri- und Diorganozinnchalkogeniden bekannt, in denen die Chalkogenatome die verbrückenden Positionen besetzen. Ferner gibt es wenige Beispiele von Organozinnchalkogeniden, die terminale Sn=E-Bindungen enthalten (E = S, Se, Te).^[2]

In den letzten Jahren haben Monoorganozinnchalkogenide besondere Aufmerksamkeit erfahren. Besonders populär sind dabei Zinnesquichalkogenide der allgemeinen Formel [(RSn)₄E₆]. Sie weisen eine Käfigstruktur auf und enthalten sowohl nichtreaktive (R = Alkyl, Aryl, CF₃, C₆F₅) als auch funktionalisierte organische Substituenten (R = CH₂CH₂COOH, CH(CH₂COOH)₂).^[3] Diese Verbindungen liegen als Adamantan- oder Doppeldecker-Strukturen vor (Schema S1). Dehnen und Mitarbeiter haben gezeigt, dass

anionogene Zinnchalkogenidpolymere [(RSn)₂E₃²⁻]_∞ mit funktionalisierten organischen Substituenten ebenfalls zugänglich sind.^[4] Monoorganoelementchalkogenide der Elemente der 14. Gruppe der allgemeinen Formel R₂M₂E₃ (R = organische Gruppe; E = S, Se, Te) zeigen [1.1.1]Propellan-Struktur, was sowohl durch theoretische Rechnungen^[5] vorausgesagt als auch experimentell^[6] bewiesen wurde (Schema S1). Kürzlich wurde auch über Verbindungen der Zusammensetzung R₂Sn₂Te₅ mit sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten berichtet.^[7] Alle diese Verbindungen enthalten jedoch einfach gebundene Chalkogenatome in den verbrückenden Positionen, und die meisten Untersuchungen sind auf Sulfide und Selenide beschränkt (Schema S1). Die entsprechenden Tellurverbindungen wurden bisher nicht detailliert untersucht. Sie sind gewöhnlich thermisch instabil und empfindlich gegen Licht.

Kürzlich haben wir über die Organozinn(I)-Verbindung [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃Sn]₂ (**1**) berichtet und gezeigt, dass die Verwendung von intramolekular koordinierenden Zangenliganden ein alternatives Konzept zum Einsatz von sterisch anspruchsvollen Substituenten für die Stabilisierung von reaktiven Distanninderivaten darstellt.^[8] Die Oxidation von **1** mit elementarem Schwefel oder Selen lieferte die neuartigen Monoorganozinnchalkogenide [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃Sn]₂E, [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃Sn(Se)]₂Se bzw. [(2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃)₂Sn₂S₇].^[9]

Im Rahmen systematischer Studien zur Reaktivität des Distannins **1** berichten wir hier über seine Reaktion mit elementarem Tellur unter schrittweiser Oxidation des Zinn(I)-Atoms (Schema 1).



Schema 1. Synthese der Verbindungen **2–6**. a) Te, 4 h, Hexan; b) Te, 24 h, Hexan; c) Te, 24 h, Toluol; d) + Wasser aus Toluol; e) *hν*, C₆D₆.

[*] M. Bouška, Dr. L. Dostál, Z. Padělková, Dr. R. Jambor
Department of General and Inorganic Chemistry
Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice
Čs. legií 565, 53210 Pardubice (Tschechische Republik)
E-Mail: roman.jambor@upce.cz

Prof. Dr. S. Herres-Pawlis, Prof. Dr. K. Jurkschat
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Fakultät Chemie der TU Dortmund
44221 Dortmund (Deutschland)
E-Mail: klaus.jurkschat@tu-dortmund.de

Prof. Dr. A. Lyčka
Research Institute for Organic Chemistry
VUOS a.s. 53210 Pardubice (Tschechische Republik)

Prof. Dr. S. Herres-Pawlis
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5, 81377 München (Deutschland)
E-Mail: sonja.herres-pawlis@cup.uni-muenchen.de

[**] Wir danken dem Bildungsministerium der Tschechischen Republik (Project-Nr. VZ0021627501) und der Forschungsagentur der Tschechischen Republik (Projekt-Nr. GA207/10/0130) für die Unterstützung dieser Arbeit. R.J. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für ein Forschungsstipendium. S.H.-P. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (MoSGrid, 01IG09006) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Schema S1 mit verschiedenen Strukturmotiven, Schema S2 mit dem Austausch des terminalen Telluratoms von **3** und Schema S3 mit dem Zersetzungsprozess von **4**; Abbildung S1 mit dem Übergangszustand (**3TS**) und Abbildung S2 mit der thermischen Zersetzung von **4** und **6**; Details der Rechnungen an **2–6**, zusätzliche Daten zur NBO-Analyse und kristallografische Details) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201107666> zu finden.

Die Zugabe von elementarem Tellur zu einer tiefroten Lösung von **1** in *n*-Hexan führte zum sofortigen Farbumschlag der Lösung nach Schwachgelb. Aus dieser Lösung wurde das Bis[organozinn(II)]tellurid [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃Sn]₂Te (**2**) als gelber kristalliner Feststoff in 78 % Ausbeute erhalten. Die Molekülstruktur von **2** ist in Abbildung 1 gezeigt.

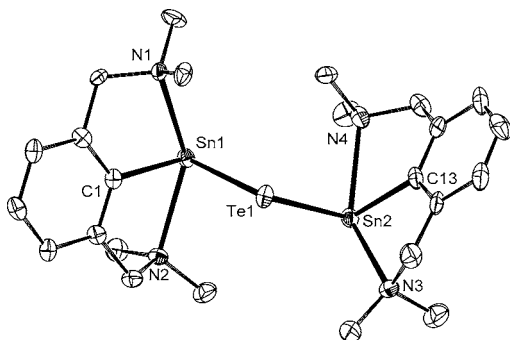


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** (Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Sn1-Te1 2.8218(7), Sn2-Te1 2.8334(8); Sn1-Te1-Sn2 95.32(2), Te1-Sn1-C1 95.1(2), Te1-Sn2-C13 95.0(2).

Die Verbindung **2** ist das erste strukturell charakterisierte Tellurid eines niedervalenten Elements der Gruppe 14. Die Sn1-Te1- und Sn2-Te1-Bindungslängen sind ähnlich (2.8218(7) bzw. 2.8334(8) Å) und fallen in den für Sn-Te-Einfachbindungen erwarteten Bereich (Summe der Kovalenzradien Sn,Te = 2.77 Å).^[10] Die Winkel C1-Sn1-Te1 (95.1(2)°) und C13-Sn2-Te1 (95.0(2)°) sind sehr ähnlich zu den C-Sn-E-Winkeln (95.0(3)°) in den Organozinn(II)-Chalkogeniden^[9] und deuten auf ähnlichen s-Charakter des freien Elektronenpaares in diesen Verbindungen hin.

Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum von **2** in C₆D₆ zeigt eine Resonanz bei δ = 67.8 ppm. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt je ein Singulett für die NCH₂-Methylen- und die NCH₃-Methylprotonen (δ = 3.56 bzw. 2.42 ppm). Die Verlängerung der Reaktionszeit auf 24 h ergab eine rote Lösung, aus der die neuartige Verbindung [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃(Te)Sn(μ-Te)-SnC₆H₃(CH₂NMe₂)₂-2,6] (**3**) in 69 % Ausbeute isoliert wurde. Diese Verbindung enthält Zinnatome in den Oxidationsstufen +II und +IV. Die Molekülstruktur von **3** ist in Abbildung 2 gezeigt.

Die Sn1-Te1- und Sn2-Te1-Bindungslängen sind ähnlich (2.8974(3) bzw. 2.7270(3) Å) und entsprechen dem für eine Sn-Te-Einfachbindung erwarteten Wert (Summe der Kovalenzradien Sn,Te = 2.77 Å).^[10] Der Sn2-Te2-Abstand (2.6110(4) Å) ist vergleichbar mit den in Diarylzinn-telluronen gefunden Bindungslängen für terminale Sn-Te-Bindungen (2.5705(6)–2.618(1) Å).^[11] Der C1-Sn1-Te1-Winkel (93.79(9)°) ähnelt dem in Verbindung **2** gefundenen Wert. Der C13-Sn2-Te1-Winkel von 105.2(1)° weist auf die Abwesenheit des freien Elektronenpaares an Sn2 hin.

Die ¹H-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren von **3** in C₆D₆ zeigen jeweils einen Satz von Signalen, was angesichts der unsymmetrischen Struktur im Festzustand zunächst überraschte. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei δ =

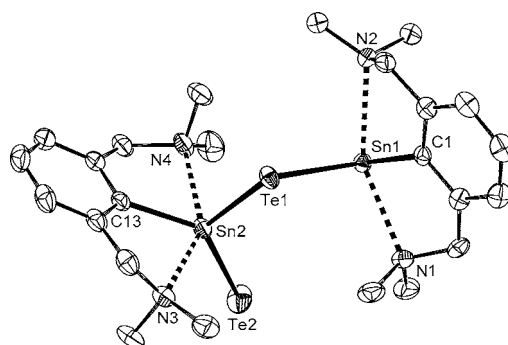


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3** (Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Sn1-Te1 2.8974(3), Sn2-Te2 2.6110(4), Sn2-Te1 2.7270(3); Sn1-Te1-Sn2 95.95(1), Te1-Sn1-C1 93.79(9), Te1-Sn2-C13 105.2(1).

3.14 ppm für die NCH₂-Methylenprotonen und ein Singulett bei δ = 2.17 ppm für die NCH₃-Methylprotonen. Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum wurde eine Resonanz bei δ = −131.0 ppm und im ¹²⁵Te-NMR-Spektrum eine Resonanz bei δ = −743.6 ppm gefunden. Diese Beobachtungen belegen den schnellen Austausch der terminalen Telluratome (siehe Schema S2).

Die aus DFT-Rechnungen ermittelte Struktur ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem in der Röntgenbeugungsanalyse ermittelten Daten (siehe die Hintergrundinformationen). In Übereinstimmung mit der Struktur wurden unterschiedliche Ladungen an den Zinnatomen (+0.770 an Sn1 und +1.102 an Sn2) sowie an den Telluratomen gefunden (−0.554 an Te1 und −0.640 an Te2). Der Sn2-Te2-Wiberg-Bindungsindex beträgt 1.345 und verdeutlicht die Rückbindung vom terminalen Tellur- zum Zinnatom. Zusätzlich wird eine Te-Te-Wechselwirkung mit einem Wiberg-Bindungsindex von 0.172 beobachtet. Diese Wechselwirkung stützt die Vermutung, dass der in Lösung beobachtete Austausch der Telluratome über einen symmetrischen Übergangszustand mit einem Sn₂Te₂-Vierring verläuft. DFT-Rechnungen ergeben in der Tat einen symmetrischen Übergangszustand für **3TS** (Abbildung S1).

Die berechneten Sn-Te-Abstände betragen 2.766 und 3.307 Å. Der Übergangszustand zeigt eine um etwa 20 kcal mol^{−1} höhere Energie als die Minimumstruktur von **3**. Dieser Wert kann als die Obergrenze für den Übergangszustand betrachtet werden. Die N-Donoratome tragen beträchtlich zur Stabilisierung von Verbindung **3** bei. Die Stabilisierung des formalen Sn^{II}-Atoms beträgt 23 kcal mol^{−1}, während das formale Sn^{IV}-Atom mit 28 kcal mol^{−1} pro Donoratom stabilisiert wird.

Die vollständige Oxidation des Bis[organozinn(II)]tellurids **2** mit elementarem Tellur in Toluol führte nach 24 h Reaktionszeit mit 71 % Ausbeute zum Organozinn(IV)-Tellurid [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃Sn(Te)]₂Te (**4**). Die Identität von **4** in Lösung wurde durch ¹¹⁹Sn- und ¹²⁵Te-NMR-Spektroskopie bestätigt. Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum in C₆D₆ zeigt eine Resonanz bei δ = −84.6 ppm mit einer ¹J(¹¹⁹Sn, ¹²⁵Te)-Kopplung von 7418 Hz. Diese große Kopplungskonstante ist mit der Präsenz eines terminal gebundenen Telluratoms vereinbar.^[11] Das ¹²⁵Te-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei δ = −764.1

und -1349.5 ppm [$J(^{125}\text{Te}, ^{119}\text{Sn}) = 7418$ Hz]. Das erste Signal wird dem verbrückenden und das zweite Signal dem terminalen Telluratome zugeordnet.

Es wurden DFT-Rechnungen zu Verbindung **4** durchgeführt (siehe die Hintergrundinformationen). Die Ladung an den Zinnatomen beträgt jeweils $+1.106$ und die an den terminalen Telluratomen -0.632 . Beide terminalen Telluratome geben zusätzlich Elektronendichte zu den Zinnatomen und stärken die Sn-Te-Bindungen, sodass Bindungsordnungen von $1.380/1.379$ berechnet werden können. Die pro N-Donoratom geleistete Stabilisierung beträgt etwa 26 kcal mol $^{-1}$. Für eine Modellverbindung, die keine intramolekular koordinierenden Dimethylaminomethyl-Substituenten enthält, zeigen die Rechnungen eine Verkürzung der Sn-Te-Bindungslängen an (siehe die Hintergrundinformationen).

Die Verbindung **4** ist in Lösung sehr empfindlich und reagiert unter Hydrolyse mit Spuren von Feuchtigkeit zur Verbindung **5**. Die Molekülstruktur von **5** ist in Abbildung 3 gezeigt. Die Struktur von **5** ist charakterisiert durch ein zentrales $\{\text{Sn}_4\text{O}_6\}$ -Gerüst, das durch Oxido/Hydroxido-Verbrückungen

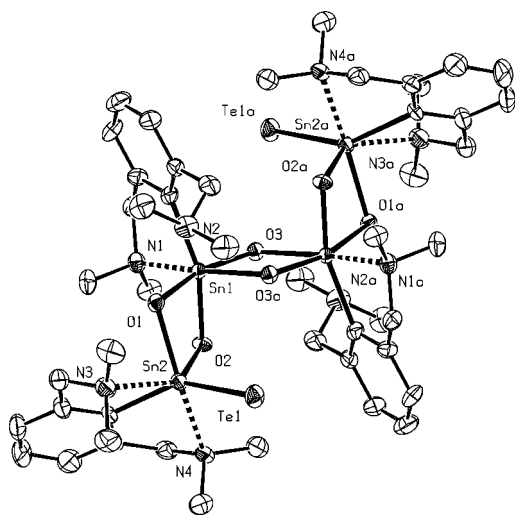


Abbildung 3. Molekülstruktur von **5** (Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

aus den chemisch unterschiedlichen Einheiten $\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Sn}(\text{OH})\text{O}\}$ und $\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Sn}(\text{OH})\text{Te}\}$ gebildet wird. Die beiden Organostannonsäure-Moleküle $\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Sn}(\text{OH})\text{O}\}$ bilden dabei den inneren und die beiden Organozinnhydroxidotellurid-Moleküle $\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Sn}(\text{OH})\text{Te}\}$ den äußeren Teil des $\{\text{Sn}_4\text{O}_6\}$ -Gerüsts.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **5** in C_6D_6 zeigt zwei Signale bei $\delta = -424.0$ und -444.4 ppm. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei AX-Spinsysteme für die NCH_2 -Methylenprotonen bei $\delta_{\text{A}} = 2.88$ ppm und $\delta_{\text{X}} = 5.55$ ppm sowie $\delta_{\text{A}} = 3.02$ ppm und $\delta_{\text{X}} = 4.17$ ppm. Dieses ist in Übereinstimmung mit der Struktur im Festkörper.

Die Verbindung **4** ist redox-instabil. Eine tiefrote Lösung von **4** in C_6D_6 wurde in einem NMR-Röhrchen abgeschmolzen. Wurde die Lösung zwei Wochen an Licht aufbewahrt oder zwei Tage auf 40°C erwärmt, so veränderte sie ihre

Farbe nach Tiefviolett. Aus dieser violetten Lösung wurden Einkristalle erhalten und als die neuartige Verbindung $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Sn}(\mu\text{-Te})_2]\text{Sn}$ (**6**) identifiziert, die sowohl Organozinn- als auch anorganische Zinnfragmente enthält. Die Molekülstruktur von **6** ist in Abbildung 4a gezeigt.

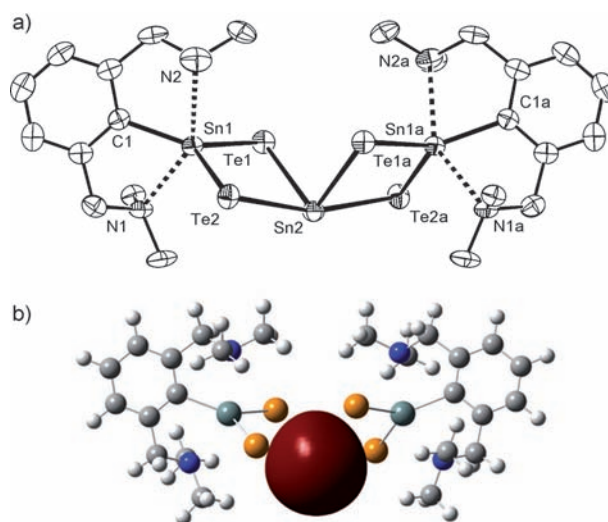


Abbildung 4. a) Molekülstruktur von **6** (Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [$^\circ$]: Sn1-Te1 2.6926(5), Sn2-Te1 2.8979(5), Sn2-Te2 3.2162(4), Sn1-Te2 2.6633(5); Te1-Sn1-Te2 107.23(2), Sn1-Te2-Sn2 78.39(2). b) Darstellung des freien Elektronenpaares am zentralen Sn^{II} -Atom (rot).

Das zentrale Sn2 -Atom ist von vier Telluratomen koordiniert. Die Sn2-Te1 - und Sn2-Te2 -Abstände sind sehr unterschiedlich (2.8979(5) bzw. 3.2162(4) Å). Während ersterer dem erwarteten Wert einer Sn-Te-Einfachbindung entspricht, ist der letztere deutlich größer als die Summe der Kovalenzradien von Zinn (1.40 Å) und Tellur (1.37 Å)^[10] und kann als intramolekulare $\text{Te} \rightarrow \text{Sn}$ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung interpretiert werden. Die Sn1/Sn1a -Atome sind fünffach koordiniert durch Te1 , Te2/Te1a , Te2a , C1/C1a , N1 , N2/N1a , N(2a) und trigonal-bipyramidal konfiguriert. Die Stickstoffatome besetzen die axialen und die Kohlenstoff- und Telluratome die äquatorialen Positionen. Die Sn1/Sn1a-Te1 -Bindungen (2.6926(5) bzw. 2.6633(5) Å) sind kürzer als die Sn2-Te1 und Sn2-Te2 -Bindungen (2.8979(5) bzw. 3.2162(4) Å) und vergleichbar mit terminalen Sn-Te-Bindungen.^[11] Die Existenz unterschiedlicher Sn-Te-Bindungen in **6** ist ein direkter Gegensatz zu strukturell ähnlichem Spirobis(ditelluradistanetan), in welchem die Sn-Te-Abstände (2.7445(13)–2.7661(13) Å) nahezu gleich sind und zwei Sn_2Te_2 -Vierringe mit kovalenten Sn-Te-Bindungen definieren.^[10f]

Die Identität der Verbindung **6** in Lösung wurde durch NMR-Spektroskopie bestätigt. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt zwei Resonanzen gleicher Intensität bei $\delta = -294.4$ und -295.0 ppm, die den terminalen Zinnatomen Sn1/Sn1a zugeordnet wurden, und eine Resonanz bei $\delta = -379.3$ ppm, die dem zentralen Zinnatom Sn2 zugeordnet wurde. Offensichtlich ist die im Festkörper beobachtete symmetrische Struktur in Lösung durch Schwächung der intramolekularen $\text{Te} \rightarrow \text{Sn}$ -Wechselwirkung aufgehoben.

Im ^{125}Te -NMR-Spektrum wurde ein Signal bei $\delta = -394.9$ ppm mit einer $^1J(^{125}\text{Te}, ^{119}\text{Sn})$ -Kopplung von 4142 Hz beobachtet, d. h., die Telluratome sind auf der entsprechenden NMR-Zeitskala äquivalent. Durch sein dynamisches Verhalten in Lösung unterscheidet sich **6** von dem Spirobis(ditelluradistannetan), dessen starre Struktur das Auftreten von drei ^{119}Sn -NMR-Signalen ($\delta = -149$, -384 , -387 ppm) und vier ^{125}Te -NMR-Signalen ($\delta = 762.9$, 765.0 , 766.0 , 771.3 ppm) in den entsprechenden Spektren bewirkt.^[10]

Die Verbindung **6** kann formal als Insertionsprodukt von in situ erzeugtem Zinn(II)-tellurid, SnTe , in eine der beiden Sn-Te-Bindungen von $[\text{2,6-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Sn(Te)}]_2\text{Te}$ (**4**) beschrieben werden. Das Zinn(II)-tellurid stammt aus der Reduktion eines Teils von **4** und folglich muss es auch ein Oxidationsprodukt geben. Um letzteres zu identifizieren, wurde die Reaktionslösung mit ^{125}Te -NMR-Spektroskopie untersucht. Das Spektrum zeigte neben der Resonanz für **6** zwei Signale bei $\delta = 300.0$ und 350.0 ppm, deren Verschiebung typisch ist für intramolekular koordinierte Organotellur(II)-Verbindungen.^[12] Die Signale wurden unter Vorbehalt den Verbindungen $[\text{2,6-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Te}$ und $[\text{2,6-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Te}]_2$ zugeordnet. Diese Beobachtungen zeigen, dass **4** in der Tat redox-instabil ist, in Organotellur(II)- und Organotellur(I)-Verbindungen sowie SnTe zerfällt, welches seinerseits mit verbliebenem **4** zu **6** reagiert (Schema S3). Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, dass eine alternative Synthese von **4** durch die Reaktion der Monoorganozinn(IV)-Verbindung $\text{2,6-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-SnCl}_2$ mit Lithiumtellurid, Li_2Te , ein Rohprodukt ähnlicher Zusammensetzung ergab.

Erhitzen von **4** für zwei Stunden im Vakuum auf 350°C führte zur vollständigen Zersetzung unter Bildung von SnTe und elementarem Tellur (siehe das Pulverdiffraktogramm in Abbildung S2). Zum besseren Verständnis der Bindungsverhältnisse in **6** wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Basierend auf den Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde die Geometrie von **6** vollständig und in sehr guter Übereinstimmung optimiert. Die NBO-Analyse zeigt am zentralen Zinnatom ein freies Elektronenpaar mit 95 % s-Charakter an (Abbildung 4b). Die Sn1/Sn1a-Te -Wiberg-Bindungsindizes liegen im Bereich von 1.000–1.155 und weisen auf deutlich verstärkte Sn-Te-Bindungen hin. Die Sn2-Te1/Te1a -Bindungsordnung beträgt dagegen nur 0.715 und stimmt mit einer normalen Einfachbindung überein. Schließlich beträgt die Sn2-Te2/Te2a -Wiberg-Bindungsordnung nur 0.387. Sie unterstützt damit die Interpretation dieser Bindung als eine $\text{Te} \rightarrow \text{Sn}$ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung. Wie in **4** beträgt die N-Donor-Stabilisierung von **6** etwa 26 kcal mol^{-1} pro Donoratom.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass das Distannin **1** mit elementarem Tellur schrittweise oxidiert werden kann. Das elementare Tellur inseriert in die Sn-Sn-Bindung unter Bildung des Bis{organozinn(II)}tellurids $[\text{2,6-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Sn}]_2\text{Te}$ (**2**). Die weitere Oxidation ist langsam und kann sehr leicht gesteuert werden. Sie führt zu der Verbindung $[\text{2,6-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{Te})\text{Sn}(\mu\text{-Te})\text{SnC}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]_2$ (**3**), die Zinnatome sowohl in den Oxidationsstufen + II und + IV enthält, und zum finalen Oxidationsprodukt $[\text{2,6-$

$(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Sn(Te)}]_2\text{Te}$ (**4**). Die letztere Verbindung ist das erste intramolekular koordinierte Organotritellurostannonsäureanhydrid mit zwei terminalen Sn-Te-Bindungen. In Lösung ist die Verbindung thermodynamisch instabil und zerfällt unter Bildung der Verbindung **6**, die formal als Komplex von **4** mit Zinn(II)tellurid, SnTe , betrachtet werden kann. DFT-Rechnungen zu **3**, **4** und **6** belegen hohe positive Ladungen an den Zinnatomen und negative Ladungen an den terminalen Telluratomen. Folglich können die terminalen Sn-Te-Bindungen als formale Einfachbindungen interpretiert werden, bei denen die Bindungsordnung erhöht ist aufgrund starker elektrostatischer Wechselwirkung zwischen Sn^+ und Te^- . Der N,C,N-Chelatligand $[\text{2,6-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$ trägt in diesem Zusammenhang entscheidend zur Stabilisierung der positiven Ladung am Zinnatom durch starke $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ -Koordination bei.

Experimentelles

Alle Operationen wurden unter Ausschluss von Luft und, falls nicht anders erwähnt, unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt. Die ^1H -, ^{13}C -, ^{119}Sn - und ^{125}Te -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-Avance-500-Spektrometer gemessen und die chemischen Verschiebungen gegenüber bekannten Standards referenziert (SiMe_4 , SnMe_4 , TeMe_2). Die Verbindungen **1**^[8a] und $\text{2,6-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SnCl}_2$ ^[13] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

2: Zu einer magnetisch gerührten Lösung von **1** (0.20 g, 0.3 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) wurde bei Raumtemperatur Tellurpulver (0.20 g, 1.6 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde weitere 4 h gerührt, wobei die Farbe von Tiefrot nach Farblos umschlug. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat auf ein Volumen von etwa 5 mL eingengt. Die konzentrierte Lösung wurde 12 h im Kühlschrank aufbewahrt. Es resultierten gelbe Kristalle von **2** (0.188 g, 78 % Ausbeute) mit $\text{Fp.} = 146\text{--}148^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (500.18 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 2.42$ (br s, 12 H, NCH_3), 3.56 (s, 4 H, CH_2), 7.05 (d, 2 H, ArH), 7.17 ppm (t, 1 H, ArH). ^{13}C -NMR (125.77 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 46.9$ (NCH_3), 67.1 (CH_2N), 124.7 (C (3,5)), 127.4, (C(4)), 146.4 (C(2,6)), 168.7 ppm (C(1)). ^{119}Sn -NMR (186.49 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 67.8$ ppm. ^{125}Te -NMR (157.84 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$) kein Signal beobachtet.

3: Zu einer magnetisch gerührten Lösung von **1** (0.20 g, 0.3 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) wurde bei Raumtemperatur Tellurpulver (0.20 g, 1.6 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde weitere 24 h gerührt, wobei die Farbe von Tiefrot nach Orange umschlug. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat auf ein Volumen von etwa 8 mL eingengt. Die konzentrierte Lösung wurde 12 h im Kühlschrank aufbewahrt. Es resultierten orangefarbene Kristalle von **3** (0.195 g, 69 % Ausbeute) mit $\text{Fp.} = 160^\circ\text{C}$ (Zersetzung). ^1H -NMR (500.18 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C): $\delta = 2.17$ (s, 12 H, NCH_3), 3.14 (s, 4 H, CH_2), 6.61 (d, 2 H, ArH), 6.82 ppm (t, 1 H, ArH). ^{13}C -NMR (125.77 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C): $\delta = 46.6$ (NCH_3), 65.5 (CH_2N), 124.8 (C3,5), 127.9, (C4), 137.4 (C2,6), 145.1 ppm (C1). ^{119}Sn -NMR (186.49 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C): $\delta = -131$ ppm. ^{125}Te -NMR (157.84 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C): $\delta = -743.6$ ppm.

4: Zu einer magnetisch gerührten Lösung von **1** (0.25 g, 0.4 mmol) in Toluol (20 mL) wurde bei Raumtemperatur Tellurpulver (0.25 g, 1.9 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h gerührt und anschließend filtriert. Das tiefrote Filtrat wurde auf ein Volumen von etwa 5 mL konzentriert und über Nacht bei -20°C aufbewahrt. Es resultierten dunkelrote Kristalle von **4** (0.29 g, 71 % Ausbeute) mit einem Schmelzpunkt von 205°C (Zersetzung). ^1H -NMR (500.18 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 2.45$ (s, 12 H, NCH_3), 3.38 (s, 4 H, CH_2), 6.95 (d, 2 H, ArH), 7.33 ppm (t, 1 H, ArH). ^{13}C -NMR (125.77 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 46.4$ (NCH_3), 64.4 (CH_2N),

124.7 (C3,5), 128.2, (C4), 138.9 (C1), 144.3 ppm (C2,6). ^{119}Sn -NMR (186.49 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = -84.6$ ppm ($^1J(^{119}\text{Sn}, ^{125}\text{Te}) = 7418$ Hz). ^{125}Te -NMR (157.84 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = -764.1$ und -1349.5 ppm ($^1J(^{125}\text{Te}, ^{119}\text{Sn}) = 7418$ Hz).

5: Verbindung **4** (0.1 g, 0.11 mmol) wurde in 5 mL wasserhaltigem Toluol gelöst. Es bildete sich ein schwarzer Niederschlag. Dieser wurde durch Filtration entfernt, und das orangefarbene Filtrat wurde drei Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Es bildeten sich farblose Kristalle von **5** (10.5 mg, 12% Ausbeute) mit einem Schmelzpunkt von 75 °C (Zersetzung).

^1H -NMR (500.18 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = 1.15$ (6H, d, NCH_3), 2.22 (6H, s, NCH_3), 2.38 (6H, s, NCH_3), 2.63 (6H, s, NCH_3), 2.88 (2H, AX-System, CH_2N), 5.55 (2H, AX-System, CH_2N), 3.02 (2H, AX-System, CH_2N), 4.17 (2H, AX-System, CH_2N), 6.78–7.26 (6H, m, ArH), 11.82 (2H, s, SnOH), 11.84 ppm (2H, s, SnOH). ^{119}Sn -NMR (186.49 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = -424$, -444 ppm. ^{125}Te -NMR (C_6D_6 , 157.84 MHz): kein Signal gefunden.

6: Eine Lösung von **4** (0.05 g, 0.05 mmol) in C_6D_6 wurde in ein mit einem Young-Hahn versehenes NMR-Röhrchen gefüllt und zwei Wochen sichtbarem Licht ausgesetzt. Die Lösung färbte sich dunkelviolett, und es bildeten sich Einkristalle, die als Verbindung **6** identifiziert wurden.

Alternative Synthese für **6**: Zu einer magnetisch gerührten Lösung von Li_2Te , hergestellt aus Te (0.11 g, 0.93 mmol) und 1M LiEt_3H -Lösung (1.73 mL), in THF (20 mL) wurde bei Raumtemperatur 2,6-(Me_2NCH_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SnCl}_2$ (0.34 g, 0.57 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h gerührt und anschließend filtriert. Das dunkelviolette Filtrat wurde auf ein Volumen von etwa 5 mL eingengt und über Nacht bei -20°C aufbewahrt. Es resultierten dunkelviolette Kristalle von **6** (0.15 g, 43% Ausbeute) mit einem Schmelzpunkt von 223–226 °C. ^1H -NMR (500.18 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25 °C): $\delta = 2.48$ (s, 12H, NCH_3), 4.38 (bs, 4H, CH_2), 6.96 (d, 2H, ArH), 7.09 ppm (t, 1H, ArH). ^{13}C -NMR (125.77 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25 °C): $\delta = 45.8$ (NCH_3), 62.4 (CH_2N), 124.8 (C3,5), 127.4 (C4), 143.1 ppm (C2,6); Signal für C1 nicht gefunden. ^{119}Sn -NMR (186.49 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25 °C): $\delta = -294.4$, -295.0 und -379.3 ppm. ^{125}Te -NMR (157.84 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25 °C): $\delta = -394.9$ ppm ($^1J(^{125}\text{Te}, ^{119}\text{Sn}) = 4142$ Hz).

Kristallographie: Die Messungen an gelben Kristallen von **2** ($0.56 \times 0.21 \times 0.18$ mm 3), orangefarbenen Kristallen von **3** ($0.30 \times 0.14 \times 0.13$ mm 3), farblosen Kristallen von **5** ($0.14 \times 0.10 \times 0.10$ mm 3) und roten Kristallen von **6** ($0.22 \times 0.16 \times 0.08$ mm 3) wurden mit einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer bei 150(1) K durchgeführt. Kristalldaten für **2**: $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{TeSn}_2$, $M = 747.56$ g mol $^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 6.7710(5)$, $b = 45.553(3)$, $c = 9.5530(5)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 108.255(5)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2798.2(3)$ Å 3 , $Z = 4$, $\mu = 2.824$ mm $^{-1}$, 23782 unabhängige Reflexe ($\theta_{\min} = 2.14$, $\theta_{\max} = 27.50$), 5846 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.042$, wR_2 (alle Daten) = 0.0692. Kristalldaten für **3**: $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Te}_2\text{Sn}_2 \cdot 0.13 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $M = 884.18$ g mol $^{-1}$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 12.1250(8)$, $b = 18.2339(15)$, $c = 27.8581(15)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 6159.0(7)$ Å 3 , $Z = 8$, $\mu = 3.498$ mm $^{-1}$, 67649 unabhängige Reflexe ($\theta_{\min} = 1.75$, $\theta_{\max} = 27.49$), 7042 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.0394$, wR_2 (alle Daten) = 0.0551. Kristalldaten für **5**: $\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_6\text{Te}_2\text{Sn}_4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$, $M = 1779.43$ g mol $^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 14.6871(12)$, $b = 13.3910(12)$, $c = 21.0689(14)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 120.95(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 3554.1(9)$ Å 3 , $Z = 2$, $\mu = 2.245$ mm $^{-1}$, 34982 unabhängige Reflexe ($\theta_{\min} = 2.14$, $\theta_{\max} = 27.50$), 8097 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.0408$, wR_2 (alle Daten) = 0.0785. Kristalldaten für **6**: $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Te}_4\text{Sn}_3$, $M = 1249.05$ g mol $^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 24.8331(6)$, $b = 9.2740(2)$, $c = 14.9088(12)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.093(7)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 3428.5(3)$ Å 3 , $Z = 4$, $\mu = 5.524$ mm $^{-1}$, 14391 unabhängige Reflexe ($\theta_{\min} = 2.14$, $\theta_{\max} = 27.50$), 3922 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.0330$, wR_2 (alle Daten) = 0.0785; CCDC-847113 (**6**), -847114 (**2**), -847115 (**3**) und -847116 (**5**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung.

Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 31. Oktober 2011,
veränderte Fassung am 28. Dezember 2011
Online veröffentlicht am 29. Februar 2012

Stichwörter: ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie · Dichtefunktionaltheorie · Einkristallröntgenstrukturanalyse · Intramolekulare Koordination · Organozinnverbindungen

- [1] a) J. Llanos, C. Mujica, V. Sanchez, O. Pena, *J. Solid State Chem.* **2003**, 173, 78; b) U. Simon, F. Schueth, S. Schunk, X. Wang, F. Liebau, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1121; c) C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 13; d) R. L. Gitzendanner, F. L. Di Salvo, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2623; e) J. B. Parise, Y. Ko, J. Rijssenbeek, D. M. Nellis, K. Tan, S. Koch, *Chem. Commun.* **1994**, 527; f) R. R. Chianelli, T. A. Pecoraro, T. R. Halber, W. H. Pan, E. I. Stiefel, *J. Catal.* **1984**, 86, 226.
- [2] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3877; b) N. Tokitoh, R. Okazaki, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, 47, 121; c) R. Okazaki, N. Tokitoh, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 625; d) N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 1665; e) J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 44, 113; f) M. C. Kuchta, G. Parkin, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 323; weitere Beispiele: g) N. Tokitoh, T. Sadahiro, K. Hatano, T. Sasaki, N. Takeda, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **2002**, 34; h) N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2337; i) Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8542; j) L. W. Pineda, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5534; k) W.-P. Leung, W.-H. Kwok, Z.-Y. Zhou, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2000**, 19, 296; l) T. Chivers, G. Schatte, *Chem. Commun.* **2004**, 2264; m) T. Chivers, T. J. Clark, M. Krahn, M. Parvez, G. Schatte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1857; n) M. Saito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11124; o) M. Saito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15572; p) P. B. Hitchcock, J. Hu, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Dalton Trans.* **2004**, 4193.
- [3] Ausgewählte Beispiele: a) M. Unno, Y. Kawai, H. Shioyama, H. Matsumoto, *Organometallics* **1997**, 16, 4428; b) Z. Hassanzadeh Fard, L. Xiong, Ch. Müller, M. Holynska, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 6595; c) W. Ando, T. Kadowaki, Y. Kabe, M. Ishii, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 59; d) K. Wraage, T. Pape, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, H. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 869; e) Z. Hassanzadeh Fard, M. R. Halvagar, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2848; f) Z. Hassanzadeh Fard, C. Müller, T. Harmening, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4507; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4441.
- [4] Z. Hassanzadeh Fard, M. Holynska, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5748.
- [5] a) S. Nagase, T. Kudo, T. Kurakake, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1063; b) S. Nagase, *Polyhedron* **1991**, 10, 1299; c) M. S. Gordon, K. A. Nguyen, M. T. Carroll, *Polyhedron* **1991**, 10, 1247; d) K. A. Nguyen, M. T. Carroll, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7924; e) N. Sandström, H. Ottosson, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5067.
- [6] a) H. Yoshida, Y. Takahara, T. Erata, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1098; b) W. Ando, S. Watanabe, N. Choi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1683; c) N. Choi, K. Asano, W. Ando, *Organometallics* **1995**, 14, 3146.

- [7] M. Saito, H. Hashimoto, T. Tajima, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2010**, 66, m885.
- [8] a) R. Jambor, B. Kašná, K. N. Kirschner, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1650; b) S. Khan, R. Michel, J. M. Dieterich, R. A. F. Mata, H. W. Roesky, J. P. Demers, A. Lange, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17889.
- [9] a) M. Bouška, L. Dostál, A. Růžicka, L. Beneš, R. Jambor, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 450; b) M. Bouška, L. Dostál, F. De Proft, A. Růžicka, A. Lyčka, R. Jambor, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 455; jüngere Reaktivitätsstudien zu Sn^I-Verbindungen: c) Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, J. C. Fetting, P. P. Power, *Science* **2009**, 325, 1668; d) O. T. Summerscales, X. Wang, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4788.
- [10] a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, A. V. Protchenko, P. G. H. Uiterweerd, *Dalton Trans.* **2009**, 4578; b) H. Bera, H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Hammond, A. Oechsner, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12092; c) M. C. Janzen, H. A. Jenkins, L. M. Rendina, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2123; d) H. Lange, U. Herzog, U. Böhme, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 660, 43; e) H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Gruss, J. Köhler, K. Radacki, *Organometallics* **2011**, 30, 305; f) T. Tajima, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4291; g) P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 186.
- [11] a) T. Tajima, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Organometallics* **2006**, 25, 3552; b) W.-P. Leung, W.-H. Kwok, L. T. C. Law, Z.-Y. Zhou, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1996**, 505; c) T. Chivers, D. J. Eisler, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6686; d) T. Chivers, G. Schatte, *Chem. Commun.* **2001**, 2264.
- [12] a) J. Beckmann, J. Bolsinger, A. Duthie, *Organometallics* **2009**, 28, 4610; b) H. Fujihara, H. Mima, N. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10153; c) B. K. Sarma, D. Manna, M. Minoura, G. Muges, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5364.
- [13] M. Bouška, L. Dostál, R. Jirásko, A. Růžicka, R. Jambor, *Organometallics* **2009**, 28, 4258.