

MAX SCHMIDT und HERBERT SCHUMANN

Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit Chalkogenen, III¹⁾

Reaktionen von Zinntetraphenyl und Zinntetrabutyl mit Selen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 15. September 1962)

Zinntetraphenyl reagiert bei ca. 200° mit elementarem Selen unter Bildung von Triphenylzinn-selenophenol und Diphenylselenid. Aus Zinntetrabutyl und Selen entsteht unter den gleichen Bedingungen neben Dibutylselen ringförmiges, trimeres Dibutylzinnseleinid.

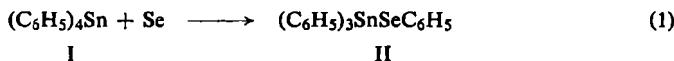
Vor kurzem konnten wir zeigen, daß Zinntetraphenyl (I), wohl unter dem Einfluß des bei höheren Temperaturen als polares Lösungsmittel wirkenden elementaren Schwefels, in der Lage ist, Phenylanionen abzuspalten; diese spalten dann ihrerseits durch einen nucleophilen Angriff Schwefel-Schwefel-Bindungen auf, wobei über verschiedene, auf anderen Wegen synthetisierbare Zwischenstufen in guten Ausbeuten ringförmiges trimeres Diphenylzinnssulfid entsteht²⁾. Wir haben daraufhin auch das Verhalten des genauso wie Schwefel im elementaren Zustand jeweils mit zwei gleichen Nachbarn in unverzweigten Strukturen verbundenen Selens gegenüber zinnorganischen Verbindungen untersucht.

UMSETZUNGEN VON ZINNTETRA-PHENYL (I) MIT SELEN

Erhitzt man I mit zwei Äquivv. Selen im Bombenrohr auf 190–210°, so wandelt sich das Reaktionsgemisch im Verlauf von ca. 60 Stdn. in eine gelbe Flüssigkeit um, in der sich etwas schwarzes Selen befindet. Aus dem Produkt kann Diphenylselenid abdestilliert werden. Bei dem bis auf wenig unumgesetztes I, Selen und kleine Mengen gebildeten Zinnselenids benzollöslichen Rückstand handelt es sich um Triphenylzinn-selenophenol (II).

II ist gegen Luft und gegen Wasser beständig. Es ist gut löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Methylenchlorid und Dimethylformamid, dagegen nur schlecht in Diäthyläther und Tetrahydrofuran. Im Gegensatz zu seinem Schwefelanalogon²⁾ reagiert es unter den gewählten Bedingungen nicht weiter mit Selen. Oberhalb von 220° zersetzt es sich unter Abspaltung von Diphenylselenid und Bildung phenylhaltiger Zinnselenide.

Die nach der Summengleichung

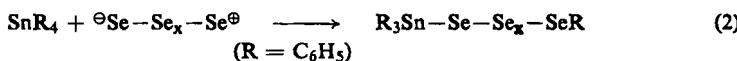


verlaufende Bildung von II deuten wir in Analogie zu der beim Schwefel aufgefundenen Reaktion²⁾ als einen nucleophilen Abbau von Selenketten. Zunächst reagiert

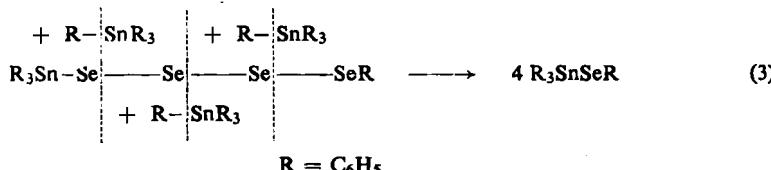
¹⁾ II. Mitteil.: M. SCHMIDT und H. SCHUMANN, Chem. Ber. 96, 462 [1963].

²⁾ M. SCHMIDT, H. J. DERSIN und H. SCHUMANN, Chem. Ber. 95, 1428 [1962].

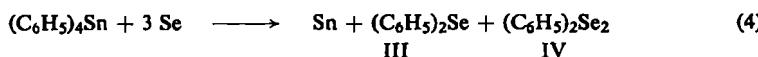
I mit den polaren Enden der bei der herrschenden Reaktionstemperatur zumindest teilweise offenen Selenketten nach



Das so gebildete unsymmetrisch substituierte Polyselenan wird dann von den Phenylanionen des polarisierten I weiter abgebaut zu II, z. B. (mit x = 2) nach



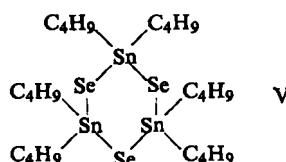
Während die II entsprechende Schwefelverbindung, das Triphenylzinn-thiophenol, unter den herrschenden Bedingungen nicht isoliert werden kann, weil es selbst wieder Phenylanionen abspaltet und dadurch wieder Schwefelketten abbaut zum ebenfalls unbeständigen Diphenylzinn-bis-thiophenol (das unter Diphenylsulfidabspaltung in das beständige trimere Diphenylzinnsulfid übergeht²⁾), bleibt die Reaktion bei der Verwendung von Selen auf der Stufe II stehen. Setzt man I mit mehr Selen (ca. 3 Äquiv.) bei etwas höheren Temperaturen um (240°), so sind überhaupt keine zinnorganischen Verbindungen mehr faßbar. Neben metallischem Zinn lassen sich in sehr guten Ausbeuten praktisch nur noch Diphenylselenid (III) und Diphenyldiselen (IV) isolieren:



Erhitzt man ein Gemisch von I mit Selen noch stärker, so findet man oberhalb von 270° neben III auch noch Selenwasserstoff und geringe Mengen von Selenanthren.

UMSETZUNG VON ZINNTETRABUTYL MIT SELEN

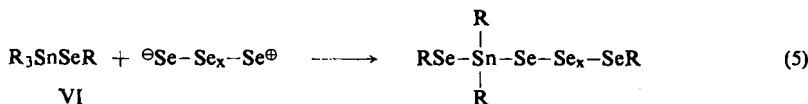
Erwärmst man Zinntetrabutyl unter Röhren zusammen mit elementarem Selen auf 190–210°, so entsteht eine unangenehm riechende, dunkle Flüssigkeit, die sich durch mehrfache Destillation über eine Vakuummantelkolonne in ihre Bestandteile zerlegen läßt. Dibutylselenid (VIII), Dibutyldiselen und schließlich nicht umgesetztes Zinntetrabutyl können so abgetrennt werden. Der Destillationsrückstand zersetzt sich oberhalb von 215° unter Bildung von Selen und VIII. Er kann aber nach Lösen in Benzol, Filtrieren, Abdestillieren des Lösungsmittels und längeres Erhitzen auf 150° im Vakuum (zur Entfernung letzter Reste von Benzol und VIII) gereinigt werden.



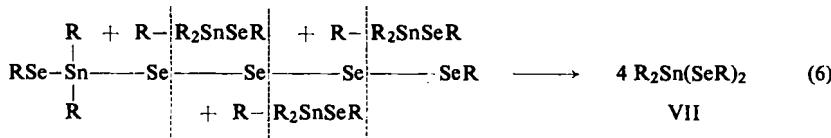
Das gelbe, hochviskose, widerlich riechende Öl konnte als trimeres Dibutylzinn-selenid (V) identifiziert werden.

V ist gegen Luft und Wasser überraschend beständig. Erst beim Kochen mit Säuren wird es unter Selenabscheidung zersetzt. Oberhalb von 215° zerfällt es unter Abspaltung von **VIII**.

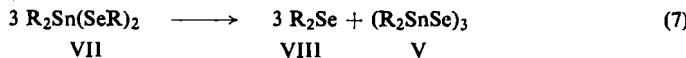
Im Gegensatz zu I reagiert Zinntetrabutyl nach diesen Ergebnissen mit Selen in gleicher Weise wie I und Zinntetrabutyl mit elementarem Schwefel²⁾, d. h. der Abbau nach Gl. (2) und (3) geht mit $R = C_4H_9$ weiter nach



und für $x = 2$



Das dabei gebildete Diphenyl-bis-selenophenol (VII) ist wie sein Schwefelanalogon²⁾ unter den herrschenden Reaktionsbedingungen nicht beständig, sondern spaltet spontan VIII ab unter Bildung von V:



Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen ebenso zu Dank verpflichtet wie der FARBWERKE HOECHST AG, WERK GENDORF, für die kostenlose Überlassung von Zinntetraphenyl und Zinntetrabutyl.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Triphenylzinn-selenophenol*: 43 g (0.1 Mol) *Zinntetraphenyl* und 16 g (0.2 Mol) *rotes Selen* werden in einem dickwandigen Glasrohr unter Vak. abgeschmolzen. Das Bombenrohr wird dann 60 Stdn. in einem elektrischen Ofen auf 190–210° erhitzt. Der Inhalt verwandelt sich zum größten Teil in eine gelbe ölige Flüssigkeit, in der nur noch vereinzelte Kristalle von nicht umgesetztem *Zinntetraphenyl* und etwas schwarzes *Selen* schwimmen.

Das Reaktionsprodukt wird in kaltem Benzol aufgenommen. Nach dem Absaugen von ungelöstem Zinntetraphenyl und Selen erhält man eine klare gelbe Lösung. Aus ihr wird erst das Benzol abgezogen und danach das gebildete *Diphenylselen* i. Vak. (1 Torr) abdestilliert. Nach Anreiben mit Äther kristallisiert aus dem Rückstand im Kühlschrank bei -4° das *Triphenylzinnsephenol* in farblosen Nadeln. Nach einmaliger Umkristallisation aus Äthanol ist es analysenrein. Schmp. $87-88^{\circ}$. Ausb. 24 g (47.1% d. Th.).

C₂₄H₂₀SeSn (506.1) Ber. C 56.90 H 4.00 Se 15.65 Sn 23.45
 Gef. C 57.07 H 3.98 Se 15.63 Sn 23.55
 Mol.-Gew. 482.5 (kryoskop. in Benzol)

2. *Diphenyldiselen (IV)*: 43 g (0.1 Mol) *Zinn-tetraphenyl* werden mit 24 g (0.3 Mol) *rotem Selen* in einem Bombenrohr unter Vak. abgeschmolzen. Das Rohr wird anschließend 6 Stdn. im elektrischen Ofen auf 240° erhitzt.

Nach dem Abkühlen zeigte sich im Inneren des Rohres ein Zinnspiegel. Man löst in Benzol und filtriert von ungelöstem Zinntetraphenyl und Zinn ab. Aus der klaren Lösung erhält man nach Abziehen des Benzols beim Destillieren i. Vak. erst *Diphenylselen* (III) bei 168°/14 Torr. Der Rückstand ergibt nach Anreiben mit wenig Äther farblose Kristalle, die bei 66—67° schmelzen und sich als *Diphenyldiselen* (IV) erweisen. Ausb. 23.2 g (49.6 % d. Th., bez. auf Se). Organozinnseleneide wurden keine gefunden.

3. *Selenanthren*: 32.5 g (75 mMol) *Zinntetraphenyl* und 12 g (150 mMol) *schwarzes Selen* werden, in einem Bombenrohr unter Vak. abgeschmolzen, anschließend in einem elektrischen Ofen 8 Stdn. auf 270—310° erhitzt. Nach dem Abkühlen hat sich die Innenwand des Rohres vollständig mit einem silbrigen Zinnspiegel überzogen. Beim Öffnen ist knoblauchartiger Geruch nach Selenwasserstoff festzustellen. Der Inhalt wird in Benzol gelöst und von ungelöstem Zinn und Zinntetraphenyl und Zinnselenid abgesaugt. Nach Abziehen des Benzols aus der Lösung kann man beträchtliche Mengen Diphenylselen abdestillieren. Aus dem Rückstand sind 200 mg *Selenanthren* in gelblichen Kristallen vom Schmp. 180—181° erhältlich.

4. *Trimeres Dibutylzinnselen* (V): In einem Kolben erhitzt man eine Mischung von 70 g (0.2 Mol) *Zinntetrabutyl* mit 32 g (0.4 Mol) *schwarzem Selen* unter Rühren mit einem Magnetrührer 16 Stdn. auf 190—210°. Schon nach kurzer Zeit tritt Dunkelfärbung ein. Nach Beendigung der Reaktion hat sich der größte Teil des Selens gelöst. Nun destilliert man das Reaktionsprodukt aus dem Reaktionskolben über eine gut trennende Vakuummantelkolonne. Bei 1 Torr geht als erste Frakt. bei 38—40° eine farblose Flüssigkeit über, die sich nach Analysen als *Di-n-butylselenid* (VIII) erweist. Zwischen 88 und 90° destilliert Dibutylselen als gelbe Flüssigkeit. Als letzte Frakt. erhält man von 136—139° nicht umgesetztes Tetrabutylzinn zurück.

Erhitzt man den Kolben nun noch weiter, so beginnt oberhalb von 215° plötzlich wieder eine farblose Flüssigkeit zu destillieren, die als Dibutylselenid erkannt wird. Der Rückstand zersetzt sich im Kolben. Er wird deshalb nach dem Abkühlen in Benzol aufgenommen und von ungelöstem Selen und Zinnselenid abgesaugt. Die klare, übelriechende Lösung erhitzt man nun 20 Stdn. i. Hochvak. auf 150°. Dadurch wird der Rückstand von den letzten Spuren Benzol, Dibutylselenid und Tetrabutylzinn befreit. Ausb. 42 g *trimeres Dibutylzinnselen* (V).

VIII: $C_8H_{18}Se$ (193.2) Ber. C 49.80 H 9.40 Se 40.80
 Gef. C 50.10 H 9.45 Se 40.80

V: $C_{24}H_{54}Sn_3Se_3$ (935.7) Ber. C 30.80 H 5.82 Se 25.33 Sn 38.05
 Gef. C 32.01 H 6.06 Se 25.50 Sn 38.20
 Mol.-Gew. 982.0 (kryoskop. in Benzol)