

MAX SCHMIDT und HEINZ RUF

Über die Umsetzung von Natriumselenid mit Triphenylchlorstannan und Dimethyldichlorstannan

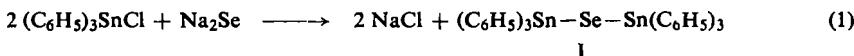
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 15. September 1962)

Aus Natriumselenid und Triphenylchlorstannan wird neben Natriumchlorid in sehr guten Ausbeuten Bis-triphenylzinn-selenid gebildet. Die Umsetzung von Dimethyldichlorstannan mit Natriumselenid führt zum ringförmigen trimeren Dimethylzinnseleinid.

BIS-TRIPHENYLZINN-SELENID (I)

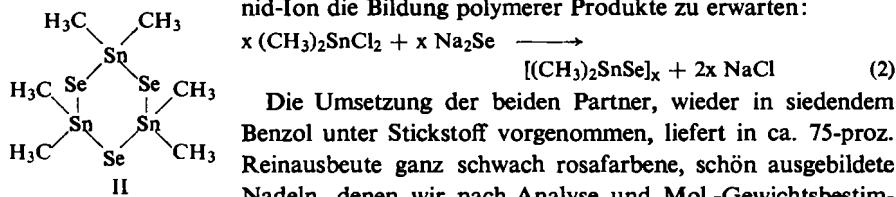
Triphenylchlorstannan, gelöst in siedendem Benzol, reagiert innerhalb kurzer Zeit praktisch quantitativ mit einer benzolischen Suspension von Natriumselenid (wegen der Oxydationsempfindlichkeit des Selenids müssen alle Versuche unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt werden) nach



I, das durch Abdestillieren des Benzols aus der nach Abfiltrieren vom gebildeten Natriumchlorid klaren Lösung als blaßrosafarbene Substanz anfällt, bildet aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 148,5°. Die geruchlose Verbindung ist an Luft völlig beständig. Überraschend ist auch ihre Stabilität gegenüber Wasser, in dem sie nicht löslich ist. Selbst in kochendem Wasser wird keine Zersetzung beobachtet.

TRIMERES DIMETHYLZINNSELENID (II)

Im Gegensatz zum monofunktionellen Triphenylchlorstannan ist bei der Reaktion des bifunktionellen Dimethyldichlorstannans mit dem ebenfalls bifunktionellen Selenid-Ion die Bildung polymerer Produkte zu erwarten:



Die Umsetzung der beiden Partner, wieder in siedendem Benzol unter Stickstoff vorgenommen, liefert in ca. 75-proz. Reinausbeute ganz schwach rosafarbene, schön ausgebildete Nadeln, denen wir nach Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung die Konstitution II zuschreiben.

II ist, wie I, geruchlos und auffallend beständig. Selbst in kochendem Wasser tritt keine merkliche Veränderung ein.

Der FARBWERKE HOECHST AG, WERK GENDORF, danken wir für die kostenlose Überlassung der zinnorganischen Ausgangsmaterialien ebenso wie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Natriumselenid wurde nach W. KLEMM und Mitarbb.¹⁾ aus den Elementen in flüssigem Ammoniak hergestellt.

Bis-triphenylzinn-selenid (I): Zu 6.2 g *Natriumselenid*, unter Stickstoffatmosphäre mit dem Rührmagneten fein pulverisiert, gab man 40 ccm absol. Benzol. Dieser benzol. Aufschlammung tropfte man dann eine Lösung von 38.1 g (2 Moläquiv.) *Triphenylchlorzinn* (Schmp. 106°) in 80 ccm absol. Benzol aus einem Tropftrichter zu, wobei gut gerührt und im Wasserbad unter Rückfluß gekocht werden mußte. Nach beendetem Zutropfen (45 Min.) hatte das benzolische Medium gelbe Farbe angenommen. Nach dem Erkalten wurde durch eine Glasfritte filtriert und das auf dem Filter verbliebene Natriumchlorid mit frischem Benzol gut ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate hinterließen, auf dem Dampfbad i. Wasserstrahlvak. eingedampft, eine blaßrosafarbene Substanz, gut löslich in Benzol, schlecht in Äthanol. Aus Äthanol kamen 35 g (90 %) farblose Kristalle mit Schmp. 148.5°, die an der Luft äußerst beständig sind. In Wasser verändern sie sich nicht und sind völlig geruchlos.

$C_{36}H_{30}SeSn_2$ (778.0) Ber. C 55.5 H 3.8 Se 10.2 Sn 30.5

Gef. C 55.7 H 3.7 Se 10.0 Sn 29.5

Mol.-Gew. 742 (kryoskop. in Benzol)

Trimeres Dimethylzinnseleinid (II): Zu 6 g *Natriumselenid*, versetzt mit 30 ccm absol. Benzol, ließ man unter Rühren eine Lösung von 10.5 g (1 Moläquiv.) *Dimethyldichlorzinn* (Schmp. 107°) in 60 ccm absol. Benzol tropfen. Die Reaktion setzte ohne Wärmezufuhr ein, das Reaktionsmedium färbte sich schnell rosa und dann braunrot. Nachdem alles Dimethyldichlorzinn zugegeben war, wurde noch weitere 30 Min. unter Rückfluß gekocht und danach abgekühlt. Bei der Filtration blieb rosa gefärbtes Natriumchlorid im Filter zurück, das benzol. Filtrat war gelb. Nach Auswaschen des Natriumchlorids mit frischem Benzol wurden die vereinigten Filtrate auf dem Dampfbad destilliert, das restliche Benzol i. Wasserstrahlvak. bei 110° abgezogen. Die hinterbleibende rotbraune Substanz lieferte aus Methanol sehr schwach rosa-farbene Nadeln vom Schmp. 119°. Ausb. 8 g (73.3 %). Die geruchlose Substanz ist an der Luft und in Wasser beständig.

$C_6H_{18}Se_2Sn_3$ (682.0) Ber. C 10.5 H 2.6 Se 34.7 Sn 52.2

Gef. C 10.6 H 2.4 Se 32.3 Sn 51.6

Mol.-Gew. 641 (kryoskop. in Benzol)

¹⁾ W. KLEMM, H. SODOMANN und P. LANGMESSER, Z. anorg. allg. Chem. 241, 281 [1939].