

EBERHARD AMBERGER und MARIA-REGINA KULA

Zinn(II)-boranat

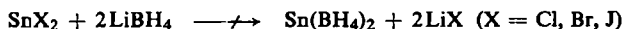
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. April 1963)

Durch Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran wurde Zinn(II)-boranat, $\text{Sn}(\text{BH}_4)_2$, als erstes Boranat der IV. Hauptgruppe hergestellt. Bei der Umsetzung von Zinn(IV)-methoxid mit Diboran bildet sich nicht Zinn(IV)-boranat, sondern Zinn(II)-boranat, Wasserstoff und Monostannan. Die Reaktion von Zinn(II)-halogeniden mit Lithiumboranat führt zu halogenhaltigen Produkten, jedoch nicht zu reinem Zinn(II)-boranat. $\text{Sn}(\text{BH}_4)_2$ ist eine gelbe, bei -65° im Hochvakuum nicht flüchtige, etwas ätherlösliche Substanz. Es ist bis -65° beständig.

Boranate der Elemente der IV. Hauptgruppe konnten bisher nicht isoliert werden. Ein Versuch in dieser Richtung erschien am aussichtsreichsten beim 2-wertigen Zinn, denn dieses ist gegenüber 4-wertigem Zinn weniger elektronegativer ($\text{Sn}^{\text{IV}} = 1.8$; $\text{Sn}^{\text{II}} = 1.71^{1,2}$), außerdem besitzt es den größeren Ionenradius ($\text{Sn}^{\text{IV}} = 0.71$; $\text{Sn}^{\text{II}} = 1.10 \text{ \AA}$) bei halber Ladung und wirkt daher nicht so stark polarisierend. Beide Eigenschaften erhöhen die Stabilität eines Boranates. Sn^{II} -Verbindungen sind beständig, so daß sich die Ausgangsverbindungen relativ einfach gewinnen lassen.

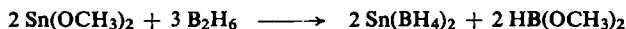
Bei der Umsetzung von Zinn(II)-halogeniden mit Lithiumboranat in Diäthyläther oder Tetrahydrofuran nach der Gleichung



wurden gelbe bis rote Substanzen erhalten. Sie zersetzten sich zwischen -60 und -30° unter Gasentwicklung und Zinnabscheidung. In verschiedenen Ansätzen hergestellte Produkte enthielten jedoch stets wechselnde Mengen Halogen. Es ist deshalb ein Reaktionsverlauf anzunehmen, der unter Erhöhung der Koordinationszahl am Zinn zu Komplexen mit verschiedenen Halogengehalten führt:



Wird jedoch zur Darstellung von Zinn(II)-boranat Diboran nucleophil substituiert, so entstehen keine Anionenkomplexe³⁾. Bei der Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran bei -78° bildet sich Zinn(II)-boranat:



Da Zinn(II)-boranat nur bis -65° beständig ist, kommen als Reaktionsmedium nur tiefschmelzende, bei -65° flüchtige Lösungsmittel in Frage. Sie durften darüber

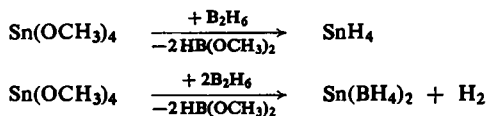
¹⁾ R. S. DRAGO, J. inorg. nuclear Chem. 15, 237 [1960].

²⁾ W. GORDY und J. O. THOMAS, J. chem. Physics 24, 439 [1956].

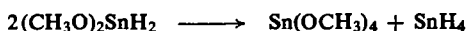
³⁾ H. J. SCHLESINGER, H. C. BROWN, H. R. HOEKSTRA und L. R. RAPP, J. Amer. chem. Soc. 75, 199 [1953]; O. KLENOT, 17. IUPAC-Kongreß München 1959, Kurzreferat A 212.

hinaus bei -65° keine schwer flüchtigen Additionsverbindungen mit überschüssigem Diboran^{4,5)} bilden. Von den drei Reaktionsmedien Diäthyläther, Dimethyläther und Tetrahydrofuran erfüllt nur Diäthyläther diese Forderungen. In ihm ist Zinn(II)-methoxid unlöslich, Zinn(II)-boranat schwer löslich und Diboran mäßig löslich. Die (heterogene) Reaktion verläuft daher nicht vollständig, so daß nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels, des überschüssigen Diborans und des Dimethoxyborins ein Gemisch aus Zinn(II)-methoxid und Zinn(II)-boranat zurückbleibt. Aus diesem Rückstand läßt sich Zinn(II)-boranat bei -78° mit Dimethyläther extrahieren.

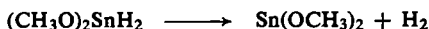
Bei der Umsetzung von Zinn(IV)-methoxid mit Diboran wurde nicht nur das erwartete Monostannan⁶⁾ erhalten, sondern auch Wasserstoff und Zinn(II)-boranat in guter Ausbeute:



Bei dieser Reaktion sind Methoxystannane als Zwischenprodukte zu erwarten. Diese können z. B. wie die Methoxysilane disproportionieren⁷⁾. Dabei wird das Ausgangsmaterial zurückgebildet, und es entsteht Monostannan:

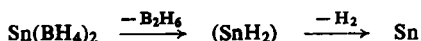


Dimethoxystannan kann aber auch unter Wasserstoffabspaltung in Zinn(II)-methoxid übergehen, ein Zerfall, der der Zersetzung von Dichlorstannan gleicht⁸⁾:



So gebildetes Zinn(II)-methoxid reagiert dann mit überschüssigem Diboran weiter zu Zinn(II)-boranat. Die quantitative Umsetzung zu Zinn(II)-boranat muß auf das zunächst monomer vorliegende (lösliche?) Zinn(II)-methoxid zurückgeführt werden, das sehr viel schneller reagiert als das in den vorher beschriebenen Versuchen verwendete polymere Produkt.

Zinn(II)-boranat ist eine gelbe, feste, im Hochvakuum bis -65° nicht flüchtige Verbindung. Die Löslichkeit in Diäthyläther bei -78° beträgt $0.00134 \text{ mMol/ccm} = 0.198 \text{ mg/ccm}$. Unterhalb -65 bis -63° ist Zinn(II)-boranat sowohl in Lösung als auch in Substanz beständig; im angegebenen Temperaturbereich zerfällt es in Zinn, Diboran und Wasserstoff. Das als Zwischenstufe erwartete (monomere) Zinndihydrid ließ sich nicht gewinnen:



Bei raschem Erwärmen auf Raumtemperatur zerfällt Zinn(II)-boranat (meist explosionsartig) in die Elemente.

4) B. RICE, J. A. LIVASY und G. W. SCHAEFFER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2750 [1955].

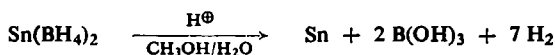
5) H. J. SCHLESINGER und A. B. BURG, J. Amer. chem. Soc. **60**, 290 [1938].

6) vgl. A. AMBERGER und M.-R. KULA, Chem. Ber. **96**, 2560 [1963], folgende Mitteil.

7) O. KLEINOT, 17. IUPAC-Kongreß München 1959, Kurzreferat A 220.

8) E. AMBERGER, Angew. Chem. **72**, 78 [1960].

Mit $2n$ H_2SO_4 setzt sich Zinn(II)-boranat zu elementarem Zinn, Borsäure und Wasserstoff um:



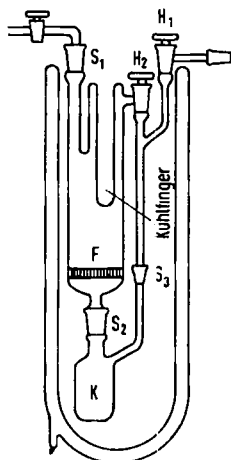
Diese Reaktion wurde zur Analyse des Zinn(II)-boranats benutzt. Dabei müssen Zinn, Bor und Wasserstoff der Gleichung entsprechend im Molverhältnis 1:2:7 gefunden werden.

Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die großzügige Gewährung einer Studienbeihilfe, Herrn DIETER SCHMID für die Überlassung von Zinn-tetrakis-diäthylamid.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsverbindungen: Zinn(II)-methoxid wurde nach der in einer folgenden Mitteilung⁹⁾ beschriebenen Vorschrift dargestellt. Ein stetiger Strom von Diboran wurde durch Zutropfen von Bortrifluorid-ätherat zu Lithiumboranat erzielt. In einer an den Entwicklerkolben sich anschließenden Schlangenfalle (-60°) wurde vom Diboranstrom mitgerissenes Bortrifluorid-ätherat zurückgehalten. Zinn(IV)-methoxid war nach I. M. THOMAS¹⁰⁾ durch Methanolyse von Zinn-tetrakis-diäthylamid erhältlich.

Zinn(II)-boranat durch Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran: In die Apparatur brachte man unter Durchleiten von trockenem, gereinigtem Stickstoff etwa 3–5 m Mol Zinn(II)-methoxid durch den Schliff S_1 auf die Fritte. Der gesamte Apparat wurde in ein



Apparat zur Darstellung und Extraktion von $\text{Sn}(\text{BH}_4)_2$

Kühlbad aus Methanol/ CO_2 (-78°) gesenkt, danach Hahn H_2 geschlossen und mit Lithiumalanat getrockneter Diäthyläther (25 bzw. 30 ccm) möglichst rasch durch S_1 eingefüllt. Der von unten auf die Fritte drückende Stickstoff verhinderte dabei ein Abfließen des Lösungsmittels. Nach Abkühlen des Äthers auf -78° wurde dem Stickstoff Diboran zugemischt. Der Gasstrom wirbelte die Suspension des Methoxids über der Fritte ständig auf, so daß schon nach wenigen Min. an der Gelbfärbung des Äthers das Eintreten der Reaktion zu beobachten war. Nach etwa 8 Stdn. wurde die Diboranentwicklung beendet und die Ätherlösung in das Kölbchen K gesaugt. Auf der Fritte hinterblieb eine gelbe Substanz. Über den Hahn H_1 wurden bei -78° i. Hochvak. überschüss. Diboran, Dimethoxyborin sowie Diäthyläther entfernt und darauf etwa 20 ccm Dimethyläther in den Extraktionsapparat einkondensiert. Bei geschlossenem Hahn H_1 und geöffnetem Hahn H_2 ließ sich der Dimethyläther durch Füllen des Kühlfingers mit jeweils wenig flüssigem Stickstoff im Kreislauf destillieren. Der abtropfende Dimethyläther sammelte sich auf der Fritte und floß nach Erreichen einer gewissen Schichthöhe in das Kölbchen K ab.

Nach der Extraktion wurde das Lösungsmittel i. Hochvak. abdestilliert und dann das Kühlbad soweit gesenkt, daß der Schliff S_2 gerade aus der Badflüssigkeit herausragte. Der im darüberstehenden Teil befindliche Zinn(II)-boranat-Rest erwärmte sich dadurch und ver-

⁹⁾ E. AMBERGER und M.-R. KULA, Chem. Ber. 96, 2562 [1963].

¹⁰⁾ Canadian J. Chem. 39, 1386 [1961].

puffte. Anschließend wurde das Kölbchen K, in welchem sich das feste, gelbe *Zinn(II)-boranat* (Ausb. 0.75 mMol = 25 Mol-%) befand, im Stickstoffstrom abgenommen (-78°), mit einem Tropftrichter versehen und mit der Hochvakuumapparatur verbunden. Zur Analyse ließ man in das evakuierte Kölbchen bei -78 bis -50° ein Gemisch aus $2n$ H_2SO_4 und Methanol eintropfen.

Analysenwerte von Zinn(II)-boranat

- Probe 1: Gef. H_2 2.63 mMol B 0.737 mMol
für $Sn(BH_4)_2$ ber. Verhältnis $H_2 : B = 3.50 : 1$
gef. Verhältnis $H_2 : B = 3.57 : 1$
- Probe 2: Gef. H_2 2.63 mMol B 0.765 mMol
für $Sn(BH_4)_2$ ber. Verhältnis $H_2 : B = 3.50 : 1$
gef. Verhältnis $H_2 : B = 3.44 : 1$
- Probe 3: Gef. H_2 0.286 mMol Sn 0.0411 mMol
für $Sn(BH_4)_2$ ber. Verhältnis $H_2 : Sn = 7.00 : 1$
gef. Verhältnis $H_2 : Sn = 6.95 : 1$
- Probe 4: Gef. H_2 5.05 mMol B 1.507 mMol Sn 0.731 mMol
für $Sn(BH_4)_2$ ber. Verhältnis $H_2 : B : Sn = 7.00 : 2.00 : 1$
gef. Verhältnis $H_2 : B : Sn = 6.90 : 2.06 : 1$

Umsetzung von Zinn(IV)-methoxid mit Diboran: 1.02 g (2.60 mMol) *Zinn-tetrakis-diäthylamid* wurden in der Hochvakuumapparatur mit überschüss. Methanol zu Zinn(IV)-methoxid umgesetzt. Nach vollständigem Entfernen von Methanol und Diäthylamin wurden 5 ccm *n*-Pentan aufkondensiert, das Zinn(IV)-methoxid darin aufgeschlämmt und auf die entstehende, wieder eingefrorene Suspension überschüss., ätherfreies Diboran kondensiert. Danach wurde 15 Stdn. bei -78° magnetisch gerührt. Bei dieser Reaktion bildeten sich 1.502 mMol *Wasserstoff*. Nachdem i. Hochvak. alles bei -78° Flüchtige (SnH_4 , B_2H_6 , $HB(OCH_3)_2$, Pentan) abgezogen war, verblieb festes, gelbes *Zinn(II)-boranat* als Rückstand. Es wurde mit Methanol zersetzt und analysiert.

Gef. H_2 10.17 mMol B 3.00 mMol
für $Sn(BH_4)_2$ ber. Verhältnis $H_2 : B = 3.50 : 1$
gef. Verhältnis $H_2 : B = 3.39 : 1$

Ausb. 1.50 mMol, entspr. 57% des eingesetzten Zinns (99%, bez. auf den gefundenen Reduktionswasserstoff). *Monostannan* war aus dem Destillat durch Fraktionierung i. Hochvak. erhältlich. Es wurden 0.72 mMol isoliert, entspr. 26% des eingesetzten Zinns. Die Ausb. an *Monostannan* war nicht quantitativ, da es sich vor der Bestimmung teilweise zersetzte.

Löslichkeit von $Sn(BH_4)_2$ in Diäthyläther: *Zinn(II)-boranat* wurde durch Umsetzung von *Zinn(II)-methoxid* mit *Diboran* in 30 ccm Diäthyläther hergestellt, die Lösung in das Kölbchen gesaugt und alles Flüchtige i. Hochvak. abdestilliert. Zur Analyse wurde die Substanz ohne weitere Extraktion, wie oben beschrieben, zersetzt und der gebildete Wasserstoff gemessen. Versuch 1: 0.286 mMol $H_2/30$ ccm; Versuch 2: 0.276 mMol $H_2/30$ ccm.

Daraus errechnet sich ein Mittelwert von 0.00134 mMol/ccm, entspr. 0.198 ± 0.005 mg $Sn(BH_4)_2$ /ccm Diäthyläther bei -78° .