

Allyl-Radikalen nachweisen konnten^[10], zeigt, daß die Konformation eines Moleküls an seinem Kalottenmodell nur unzureichend abgelesen werden kann.

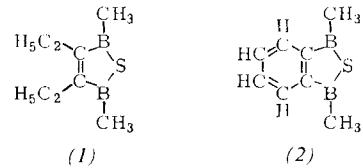
Eingegangen am 29. November 1974 [Z 172]

- [1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- [2] W. Duismann u. Ch. Rüchardt, Chem. Ber. 106, 1083 (1973).
- [3] A. Hudson u. H. A. Hussain, J. Chem. Soc. B 1969, 793.
- [4] K. Schreiner u. A. Berndt, Angew. Chem. 86, 131 (1974); Angew. Chem. internat. Ed. 13, 144 (1974).
- [5] K. Schreiner, A. Berndt u. F. Bär, Mol. Phys. 26, 929 (1973).
- [6] A. Hudson u. R. A. Jackson, Chem. Commun. 1969, 1323.
- [7] H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 24, 632, 764 (1956).
- [8] A. D. McLachlan, Mol. Phys. 1, 233 (1958).
- [9] J. A. Pople u. D. L. Beveridge, J. Chem. Phys. 49, 4725 (1968).
- [10] H. Regenstein, W. Ahrens u. A. Berndt, Tetrahedron, im Druck.

1-5-η-Benzothiadiborolen-tricarbonyleisen – ein Komplex mit fixiertem π-Elektronensystem im Benzolring^[11]

Von Walter Siebert, Gunther Augustin, Roland Full, Carl Krüger und Yi-Hung Tsay^[*]

1,2,5-Thiadiborolene haben sowohl Lewis-Säure- als auch -Base-Charakter. (1)^[2] und (2)^[3] reagieren mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ sowie $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ zu roten Thiadiborolen-carbonyleisen-Komplexen, die aufgrund analytischer und massenspektroskopischer Daten als Tricarbonyleisen-Derivate (1)-Fe(CO)₃ und (2)-Fe(CO)₃ zu formulieren sind. Dies impliziert jedoch für (2)-Fe(CO)₃, daß der „Aromat“ als ungewöhnlicher Zweielektronendonator wirkt, wodurch ein Verlust an π-Elektronendelokalisierung und eine Fixierung der π-Bindungen im anellierten Benzol-Ring auftreten sollte.



Die spektroskopischen Befunde (Tabelle 1) bestätigen die Beteiligung von zwei π-Elektronen des Benzolrings an der Komplexbindung. Aus der starken Hochfeldverschiebung des ¹¹B-NMR-Signals um 51 ppm folgt, daß die Boratome mit der Fe(CO)₃-Gruppe in Wechselwirkung treten, die damit stärker ausgeprägt ist als in den bisher bekannten Thioboran-Metall-Komplexen $\text{B}(\text{SCH}_3)_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ (41 ppm)^[4] und $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ (21 ppm)^[5].

Die IR-Spektren zeigen im ν(CO)-Bereich für die Fe(CO)₃-Gruppe zwei Banden^[9] sowie Veränderungen im Bereich der C=C-Schwingungen beim Übergang vom freien Liganden zum Komplex. Im ¹H-NMR-Spektrum tritt eine Verschiebung aller Signale nach höherem Feld auf, was eine erhöhte Elektronendichte am Bor sowie eine Abschwächung des aromatischen Charakters des Benzolrings signalisiert. Infolge von Relaxationseffekten lassen sich die beiden an der Komplexbindung beteiligten C-Atome sowie das der CH_3-B -Gruppe ¹³C-

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. G. Augustin und cand. stud. ref. R. Full

Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahmberge

Dr. C. Krüger und Dr. Y.-H. Tsay
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Lembkestraße 5

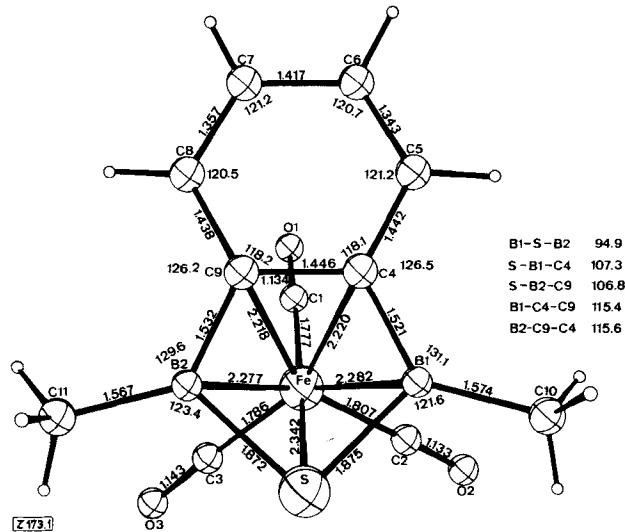
Tabelle 1. Spektroskopische Daten von (1) und (1)-Fe(CO)₃ sowie (2) und (2)-Fe(CO)₃.

(1)	(1)-Fe(CO) ₃	(2)	(2)-Fe(CO) ₃
¹ H-NMR, δ [ppm] gegen TMS			
(in CCl_4)			
-0.95 (S, 6)	-0.83 (S, 6)	-1.31 (S, 6)	-1.14 (S, 6)
-0.90 (Tr, 6)	-1.17 (Tr, 6)	-7.46 (M, 2)	-7.12 (M, 2)
-2.20 (Qu, 4)	-2.10 (M, 4)	-7.63 (M, 2)	-7.33 (M, 2)
(J = 7.6 Hz)	(J = 7.6 Hz)		
¹¹ B-NMR, δ [ppm] gegen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$			
(in CCl_4)			
-66.2	-27.8	-77.2	-26.4
IR, ν(CO) [cm^{-1}] in C_2Cl_4			
	2068 (st), 1997 (sst)		2060 (st)
	1990 (sst)		1984 (sst)

NMR-spektroskopisch nicht erfassen. Die übrigen C-Atome erfahren eine geringe Hochfeldverschiebung; die ¹³C-Resonanzen für die CO-Gruppen fallen zu einem Signal zusammen: -211.1 bzw. -210.4 ppm bei (2)-Fe(CO)₃ bzw. (1)-Fe(CO)₃ (gegen TMS in CDCl_3).

Unsere aus den spektroskopischen Daten abgeleitete Strukturvorstellung eines pentahapto-Thiadiborolen-tricarbonyleisen-Komplexes wird durch die Röntgen-Strukturanalyse von (2)-Fe(CO)₃ (Abb. 1) bestätigt.

Kristalldaten: $a = 9.221(3)$, $b = 9.322(2)$, $c = 9.529(2)\text{\AA}$; $\alpha = 69.66(2)$, $\beta = 72.08(2)$, $\gamma = 60.71(3)$ °; $Z = 2$; $d_{ber} = 1.507 \text{ g/cm}^3$; Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$. Aus 2848 gemessenen Strukturamplituden (763 unbeobachtet; Nonius-CAD-4-Diffraktometer) einschließlich der Wasserstoffatome bis zum R-Wert 0.0262 ($R_w = 0.0364$) verfeinert^[6].



Die Bindungsabstände im Ringsystem belegen eindeutig die Fixierung des π-Elektronensystems als Cyclohexatrien unter Ausbildung einer langen π-Bindung zum Eisen. In Abbildung 2 ist eine Differenzfouriersynthese durch die beste Ebene ($\pm 0.02 \text{ \AA}$) des Thiadiborolen-Rings wiedergegeben, wobei die Fourier-Koeffizienten nach einer Verfeinerung aller Atome außer Wasserstoff mit 1468 Reflexen ($\sin \theta/\lambda = 0.5$, $R = 0.0305$, $\lambda_{Mo} = 0.71069 \text{ \AA}$) erhalten wurden. Die π-Elektronendichten sind in Einklang mit den gefundenen Bindungsabständen. Von besonderem Interesse ist das Auftreten von π-Elektronendich-

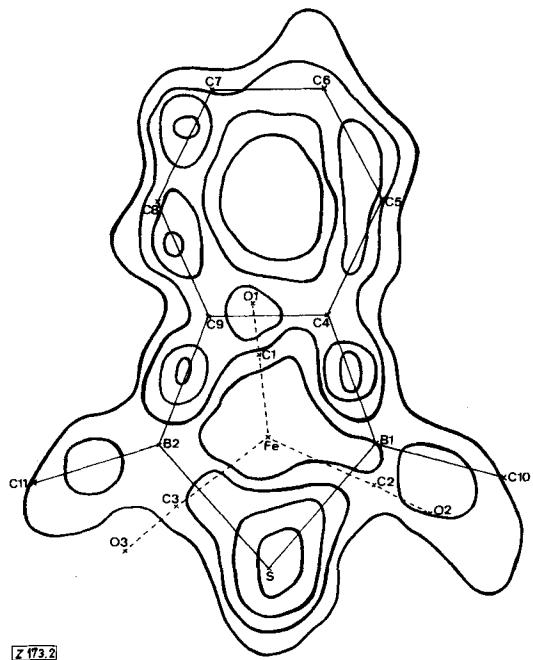


Abb. 2. π -Elektronendichten in Benzo-1,2,5-thiadiborolen-tricarbonyleisen. Konturen bei 0.1 eÅ^{-3} .

ten in den Bindungen B1—C4 und B2—C9. Die relativ langen B—S-Bindungsabstände (1.874 Å) übertreffen die B—S-Abstände in Trithiadiborolanen^[7] (1.803 Å) und Borthiinen^[8] (1.807 Å). Erwartungsgemäß befindet sich eine CO-Gruppe am Eisen in *trans*-Stellung zum Schwefel.

Arbeitsvorschrift:

(2) wird mit Dodecacarbonyltrieisen in siedendem Toluol im Molverhältnis 1:1 umgesetzt (1.5 h). Nach Abziehen des Lösungsmittels wird bei $50^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$ das tiefrote Produkt sublimiert und aus Pentan bei -10°C umkristallisiert. Ausbeute 67 %, Fp = $82\text{--}84^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 2. Dezember,
in veränderter Form am 20. Dezember 1974 [Z 173]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 54677-51-9 / (2): 51926-30-8 / (1) · Fe(CO)₃: 54688-79-8 / (2) · Fe(CO)₃: 54688-80-1.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (1) und (2).

	(1)	(2)
Phasenübergänge	rote Flüssigkeit	farblose Kristalle
	Kp = $55\text{--}57^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$	Kp = $110^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$
	Fp = 5°C	Fp = 162°C
	$-22.0 \text{ Hz (1.0); } -72.5 \text{ Hz (3.0)}$	$-23.5 \text{ Hz (1.0); } -80.0 \text{ Hz (3.0)}$
¹ H-NMR in Benzol, TMS intern (in Klammern Integrationen)		
Hochauflösende Massenspektrometrie (PKF als Standard)	²⁸ SiN ₂ C ₉ H ₂₁ ¹²⁰ Sn (M — CH ₃) gef. 305.0482 ber. 305.0496	²⁸ Si ₂ N ₄ C ₂₀ H ₄₈ ¹²⁰ Sn (M) gef. 520.2431 ber. 520.2439
Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol)	324	515

[1] Diborverbindungen als Liganden in Metall-Komplexen, I. Mitteilung.
[2] W. Siebert u. R. Full, unveröffentlicht; W. Siebert, Chem. Ztg. Chem. App. 98, 479 (1974).

[3] B. Asgarouldadi, R. Full, K.-J. Schaper u. W. Siebert, Chem. Ber. 107, 34 (1974).

[4] H. Nöth u. U. Schuchardt, J. Organometal. Chem. 24, 435 (1970).

[5] U. Schuchardt, Dissertation, Universität München 1973; W. Erl u. H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 103, 3563 (1970).

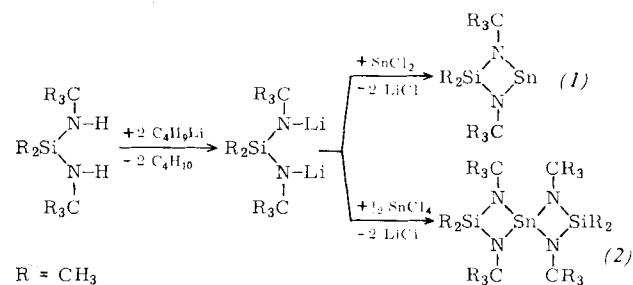
- [6] Zur Meß- und Rechenmethodik vgl. C. Krüger, Angew. Chem. 84, 412 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 387 (1972); D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts u. Y.-H. Tsay, Chem. Ber. 107, 3706 (1974).
- [7] H. M. Seip, R. Seip u. W. Siebert, Acta Chem. Scand. 27, 15 (1973); A. Almenningen, H. M. Seip u. P. Vassbotn, ibid. 27, 21 (1973).
- [8] W. Schwarz, H. D. Hausen, H. Hess, M. Mandl, W. Schmelzer u. B. Krebs, Acta Crystallogr. B 29, 2029 (1973); W. Schwarz, H. D. Hausen u. H. Hess, Z. Naturforsch. 29 b, 596 (1974).
- [9] In CCl₄; in C₂Cl₄ zeigt (1) · Fe(CO)₃ drei Banden.

Cyclische Stickstoffderivate des vier- und zweiwertigen Zinns

Von Michael Veith^[*]

Während viergliedrige Silicium-Stickstoff-Ringe (Cyclodisilazane) schon länger bekannt sind^[1, 2], konnten entsprechende Zinn-Stickstoff-Ringe (Cyclodistannazane) erst vor kurzem synthetisiert werden^[3]. Im folgenden wird über Darstellung und Charakterisierung viergliedriger Heterocyclen berichtet, die neben Silicium- und Stickstoffatomen auch Zinnatome – entweder in der Wertigkeitsstufe 4 oder in der Wertigkeitsstufe 2 – enthalten. Im zweiten Fall liegt somit das erste cyclische Stickstoffderivat eines Elements der IV. Hauptgruppe im zweibindigen Zustand vor^[7].

Zur Darstellung des 1,3-Di-tert.-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidins (1) sowie auch der Spiroverbindung (2) wird Dimethyl-N,N'-bis(tert.-butyl)silazan^[4] nach folgendem Reaktionsschema umgesetzt:



Die Struktur der so erhaltenen Heterocyclen ergibt sich aus den ¹H-NMR-Spektren, die für die Verbindungen (1) und (2) jeweils nur zwei Signale im Intensitätsverhältnis 3:1 zeigen, aus den physikalischen Daten und aus den mit

hochauflösender Massenspektrometrie bestimmten Molekulargewichten und Summenformeln (Tabelle 1).

Als chemischer Nachweis der Verbindung (1) sei unter ihren vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten die Umsetzung zu (2) herangezogen.

[*] Dr. M. Veith

Institut für Anorganische Chemie der Universität
75 Karlsruhe 1, Englerstraße 11