

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 Dodecacarbonyltriessen 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, 334 (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).

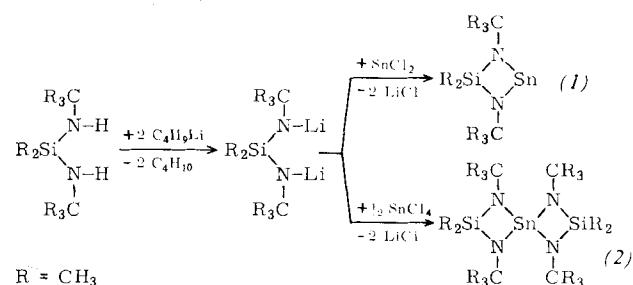
- [6] Zur Meß- und Rechenmethodik vgl. C. Krüger, Angew. Chem. 84, 412 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 387 (1972); D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts u. Y.-H. Tsay, Chem. Ber. 107, 3706 (1974).
- [7] H. M. Seip, R. Seip u. W. Siebert, Acta Chem. Scand. 27, 15 (1973); A. Almenningen, H. M. 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:



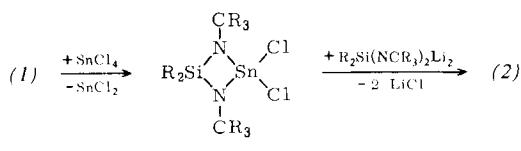
Die Struktur der so erhaltenen Heterocyclen ergibt sich aus den ¹H-NMR-Spektren, die für die Verbindungen (1) und (2) jeweils nur zwei Signale im Intensitätsverhältnis 3:1 zeigen, aus den physikalischen Daten und aus den mit

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



R = CH₃

Man erhält (2) dabei in fast quantitativer Ausbeute. Diese Umsetzung ermöglicht auch, Spiroverbindungen des Typs (2) mit verschiedenartigen Liganden darzustellen.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] der Verbindung (2) bestätigt die nach chemischen Gesichtspunkten erwartete Spirostruktur. Das Molekül besitzt im Kristall die Symmetrie 2(C₂), hat aber darüber hinaus annähernd $\bar{4}2m$ (D_{2d})-Symmetrie. Die viergliedrigen Ringe sind zueinander senkrecht angeordnet, die Vierringe selbst weitgehend planar. Die N—C-Bindungen sind nur wenige Grad zu diesen Ringebenen geneigt, so daß dem Stickstoff eine planare Umgebung zukommt. Bemerkenswert an den Abständen und Winkeln (Tabelle 2 gibt eine Auswahl) ist der sehr spitze Winkel am Zinn, wodurch der NSiN'- und der SiNSn-Winkel größer ist als in der vergleichbaren Struktur des Tetramethyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)cyclodisilazans^[6] (\neq NSiN' = 88°, \neq SiNSi = 92°).

Tabelle 2. Charakteristische Bindungslängen und -winkel im Molekül (2) (angegeben sind die Mittelwerte chemisch gleichwertiger Abstände, die Abweichungen in Klammern sind dem letzten Stellenwert zuzuordnen).

Sn—N	2.033 (5) Å	\neq SiNSn	95.2°
Si—N	1.727 (7) Å	\neq NSiN	93.4°
C—N	1.469 (7) Å	\neq NSnN	76.3°

Arbeitsvorschrift:

Zu 0.05 mol (bzw. 0.025 mol) SnCl_n (n=2 bzw. 4), in 50 ml Diäthyläther aufgeschlemmt (n=2) oder unter Kühlung gelöst (n=4), wird eine Lösung des Dilithiumsalzes von Dimethyl-N,N'-bis(tert.-butyl)silazan (0.05 mol in Hexan) während 1 h zugetropft. Das Gemisch erwärmt sich leicht und färbt sich rot (n=2) bzw. gelblich (n=4). Nach 4 h Rühren wird von LiCl abfiltriert, und die Lösungsmittel werden abgezogen. Im Falle der Verbindung (1) wird der Rückstand fraktionierend destilliert, zur Isolierung der Verbindung (2) wird der Rückstand in Äther aufgenommen und bei -20°C kristallisiert. Ausbeuten: (1) 12.0 g (74%), (2) 9.9 g (76%).

Eingegangen am 23. Dezember 1974 [Z 174]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 54724-62-8 / (2): 54677-67-7 / (CH₃)₃CNLiSi(CH₃)₂NLiC(CH₃)₃: 54677-64-4 / Sn Cl₂: 7772-99-8 / Sn Cl₄: 7646-78-8.

[1] W. Fink, Chem. Ber. 96, 1071 (1963).

[2] K. Lienhard u. E. G. Rochow, Z. Anorg. Allg. Chem. 331, 316 (1964).

[3] D. Hänsgen u. I. Pohl, Angew. Chem. 86, 676 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 607 (1974).

[4] W. Fink, Helv. Chim. Acta 47, 498 (1964).

[5] M. Veith, unveröffentlichte Ergebnisse. Röntgenbeugung an einem Einkristall. Raumgruppe C₂/c; Z=4. 1804 Reflexe; R-Wert: 5.0 %.

[6] P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. 1962, 1721.

[7] Anmerkung bei der Korrektur (14. 3. 1975): Fünf- bis siebengliedrige Heterocyclen mit zweiwertigem Zinn wurden vor kurzem beschrieben: C. D. Schaeffer u. J. J. Zuckerman, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7160 (1974).

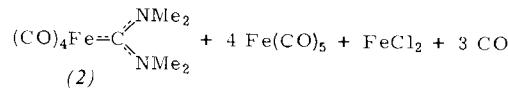
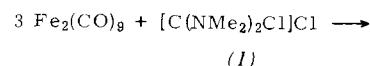
Synthese von Bis(dimethylamino)carben-tetracarbonyleisen

Von Wolfgang Petz^[*]

Die „Halogenacceptoreigenschaft“ von Enneacarbonyldeisen wurde zur Darstellung zahlreicher Komplexe genutzt, deren

[*] Doz. Dr. W. Petz
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahmberge

Liganden im freien Zustand nicht existenzfähig sind. Wir haben Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (1) mit Fe₂(CO)₉ umgesetzt und dabei den Carbenkomplex (2) erhalten.



Komplexe mit zwei Stickstoffatomen am Carbenkohlenstoff sind bisher durch Spaltung elektronenreicher Olefine mit Pentacarbonyleisen^[1] oder durch Wasserstoffabspaltung aus Hydridocarbonylmethallaten und C-H-aciden heterocyclischen Kationen^[2, 3] synthetisiert worden. Die hier beschriebene Methode erweitert die Möglichkeiten zur Synthese dieser Stoffklasse.

Da das ¹H-NMR-Spektrum von (2) sowohl bei 20°C in Benzol als auch bei -70°C in [D₈]-Toluol nur ein Signal bei τ=7.31 zeigt, kann man auf Äquivalenz aller Methylgruppen schließen. Dagegen befinden sich die Methylgruppen von (CO)₄FeC(NHMe)₂ in unterschiedlicher chemischer Umgebung^[2]. Das massenspektroskopische Fragmentierungsschema bestätigt die für (2) vorgeschlagene Struktur.

Arbeitsvorschrift

Eine Suspension von Fe₂(CO)₉ (8.40 g, 23 mmol) und (1) (3.95 g, 23 mmol) in ca. 80 ml Benzol wird unter sorgfältigem Luftausschluß 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird über eine G3-Fritte filtriert und im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Es bleibt ein dunkelrotes Öl zurück, das mit 50 ml wasserfreiem Pentan extrahiert wird. Durch Abkühlen des Extraktes auf -60°C erhält man hellgelbe Kristalle, die bei 12°C zu einem gelben Öl schmelzen. Ausbeute: 1.18 g (58%) (2).

Eingegangen am 27. Januar 1975 [Z 175]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 13829-06-6 / (2): 54688-85-6 / Fe₂(CO)₉: 15321-51-4.

[1] B. Cetinkaya, P. Dixneuf u. M. F. Lappert, J. C. S. Dalton 1974, 1827.

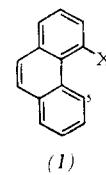
[2] K. Öfsele u. C. G. Kreiter, Chem. Ber. 105, 529 (1972).

[3] K. Öfsele, Angew. Chem. 81, 936 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 916 (1969).

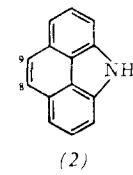
Ein neuer Zugang zum 4H-Benzo[def]carbazol^[1]

Von Richard Kreher und Wilfried Köhler^[*]

4H-Benzo[def]carbazol (2) ist als tetracyclisches Hetaren mit integriertem Isoindol-System thermisch bemerkenswert stabil^[3]. Um das systematische Studium der chemischen Eigenschaften und den Aufbau von homologen def-anellierten Carbazolen zu ermöglichen, haben wir einen neuen Zugang gefunden.



(1)



(2)

[*] Prof. Dr. R. Kreher und Dipl.-Ing. W. Köhler

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Petersenstraße 15