

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 42m (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] (∠ NSiN' = 88°, ∠ 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	∠ SiNSn	95.2°
Si—N	1.727 (7) Å	∠ NSiN	93.4°
C—N	1.469 (7) Å	∠ 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 / SnCl₂: 7772-99-8 / SnCl₄: 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. Hännsgen 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. I. Wheatley, J. Chem. Soc. 1962, 1721.

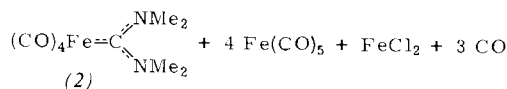
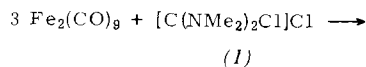
[7] Anmerkung bei der Korrektur (14. 3. 1975): Fünf- bis siebengliedrige Heterocyklen mit zweiwertigem Zinn wurden vor kurzem beschrieben: C. D. Schaeffer u. J. J. Zuckerman, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7160 (1974).

Synthese von Bis(dimethylamino)carben-tetracarbonyl-eisen

Von Wolfgang Petz^[*]

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

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 Hydridocarbonylmetallaten 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.

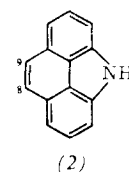
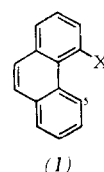
[2] K. Öfele u. C. G. Kreiter, Chem. Ber. 105, 529 (1972).

[3] K. Öfele, 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 Carb-



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

[*] Prof. Dr. R. Kreher und Dipl.-Ing. W. Köhler
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Petersenstraße 15