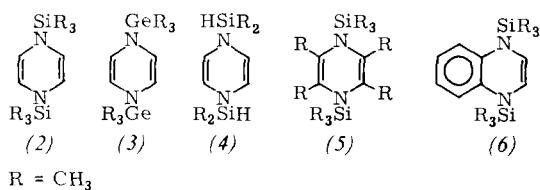


Durch reduktive Silylierung von Pyrazin ist 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin (2) zugänglich^[3], das im Gegensatz zu hochsubstituierten organischen Derivaten von (1) eine beträchtliche Konjugation aller acht π -Elektronen aufweist^[4] und als Modellverbindung für (1) gelten kann^[5]. Die Photoelektronen(PE)-Spektren von (2) und von vier weiteren 1,4-Dihydropyrazin-Derivaten (3)–(6)^[6] liefern Informationen über die Radikalkation-Zustände der Verbindungen; um diese Zustände zu beschreiben, lassen sich vorteilhaft Molekülorbitale verwenden^[7].



In Tabelle 1 sind die jeweils ersten drei Ionisierungsenergien der Verbindungen (2)–(6) zusammen mit ihrer Orbitalzuordnung angegeben.

Tabelle 1. PE-spektroskopisch ermittelte vertikale Ionisierungsenergien IE_{1-3} [eV] der 1,4-Dihydropyrazin-Derivate (2)–(6).

Verb.	IE_1^*	IE_2^*	IE_3^*
(2)	6.16 $b_{3u}(\pi^{\pm})$ [a]	9.5 $b_{1g}(\pi_s)$	9.5 $b_{2g}(\pi_A)$
(3)	5.87 $b_{3u}(\pi^{\pm})$	9.15 $b_{1g}(\pi_s)$	9.50 $b_{2g}(\pi_A)$
(4)	6.33 $b_{3u}(\pi^{\pm})$	9.7 $b_{1g}(\pi_S)$	9.7 $b_{2g}(\pi_A)$
(5)	6.48 $b_{3u}(\pi^{\pm})$	8.10 $b_{2g}(\pi_A)$	8.70 $b_{1g}(\pi_S)$
(6)	6.50 b_1	8.25 a_2	9.00 b_1

[a] Zur Orbitalkennzeichnung wurden die für eine planare Struktur gültigen Symmetriegruppen D_{2h} für (2)–(5) und C_{2v} für (6) verwendet; Koordinaten in Anlehnung an [8].

Aus den PE-Daten wird ersichtlich:

1) Die Verbindungen (2)–(6) sind außerordentlich elektronenreich^[9]; ihre Ionisationspotentiale sind denen von Tetrakis(dialkylamino)ethenen oder Phosphor-Yliden ähnlich^[10]. Besonders bemerkenswert ist das Trimethylgermyl-Derivat (3), das eine extrem niedrige erste Ionisierung (5.87 eV (!)) hat (Abb. 1).

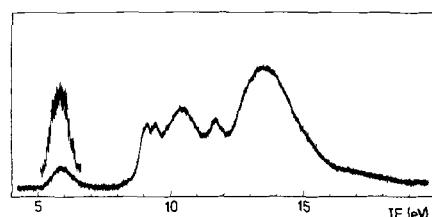


Abb. 1. He(I)-PE-Spektrum von (3) im Bereich von 4 bis 20 eV, erste Bande verstärkt ($R = \text{CH}_3$).

2) Variation der N-Substituenten in (2)–(4) führt zu charakteristischen Verschiebungen der Ionisierungsenergien und ermöglicht dadurch die Orbitalzuordnung der einzelnen Radikalkation-Zustände. Während eine Ionisierung bei etwa 9.6 eV nahezu konstant bleibt, und der zugehörige Zustand $\tilde{B} = ^2\text{B}_{2g}$ sich daher durch den Molekülorbitaltyp $\pi_A^{[1,8]}$ beschreiben lässt, verringern sich in der Reihenfolge (4) > (2) > (3), d. h. mit abnehmender „Elektronegativität“ der Stickstoff-Zentren die ersten beiden Ionisierungsenergien in etwa gleichem Maße; diesen Zuständen $\tilde{X} = ^2\text{B}_{3u}$ und $\tilde{A} = ^2\text{B}_{1g}$ können somit Molekülorbitale vom Typ $\pi_S^{[1,8]}$ und $\pi_A^{[1,8]}$ zugeordnet werden.

3) Vier Methylgruppen in 2,3,5,6-Position bewirken unerwarteterweise keine Erniedrigung^[11], sondern eine Erhöhung der ersten Ionisierungsenergie von (5) relativ zu (2); offenbar wird der CH_3 -Elektronendonator-Effekt durch Verminderung der cyclischen Konjugation aufgrund starker sterischer Wechselwirkungen mehr als kompensiert^[4]. Benzoanellierung wie im Chinoxalin-Derivat (6) erhöht ebenfalls das Ionisationspotential relativ zu (2); neben räumlichen Wechselwirkungen kann hier auch die Senkung des antibindenden, besetzten Molekülorbitals^[11] durch Ladungsdelokalisierung in den ankondensierten Ring eine Rolle spielen^[9].

Eingegangen am 27. August 1980 [Z 791b]

- [1] A. Streitwieser, Jr.: *Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1961, S. 275f.; vgl. auch die Korrelationsdiagramme in E. Heilbronner, H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 165 und 204.
- [2] a) B. L. Barton, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 41, 1455 (1964); b) A. S. Chia, R. F. Trimble, J. Phys. Chem. 65, 863 (1961).
- [3] R. A. Sulzbach, A. F. M. Iqbal, Angew. Chem. 83, 145 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 127 (1971).
- [4] W. Kaim, Angew. Chem. 93, 620 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 6/7 (1981).
- [5] Über das Radikalkation (2)⁺ wurde berichtet: W. Kaim, Angew. Chem. 92, 940 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 911 (1980).
- [6] Die Verbindungen wurden durch reduktive Metallierung von 1,4-Diazinen hergestellt (¹H-NMR in CDCl_3/TMS): (3): hellrote Kristalle, $F_p = 85^\circ\text{C}$; $\delta = 0.30$ (s, 18 H), 4.58 (s, 4 H); (4): gelbe Flüssigkeit, $K_p = 50^\circ\text{C}/0.05$ Torr; $\delta = 0.12$ (d, 12 H), 4.22 (sept, 2 H), 4.64 (s, 4 H), $^3J_{\text{HSiCH}} = 3.2$ Hz; (5): farblose Kristalle, $F_p = 62^\circ\text{C}$; $\delta = 0.14$ (s, 18 H), 1.69 (s, 12 H); (6): gelbe Flüssigkeit, $K_p = 80^\circ\text{C}/0.005$ Torr; $\delta = 0.25$ (s, 18 H), 5.28 (s, 2 H), 6.52 (m, 4 H).
- [7] H. Bock, Angew. Chem. 89, 631 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 613 (1977).
- [8] R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung, Angew. Chem. 82, 878 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 901 (1970).
- [9] Vgl. PE-spektroskopische Untersuchungen an 5,10-Dihydrophenazinen: H. J. Haink, J. R. Huber, Chem. Ber. 108, 1118 (1975).
- [10] a) B. Cetinkaya, G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert, J. B. Pedley, Chem. Commun. 1971, 1370; b) K. A. Ostoja Starzewski, H. Bock, J. Am. Chem. Soc. 98, 8486 (1967).
- [11] Vgl. z. B. H. Bock, W. Kaim, Chem. Ber. 111, 3552 (1978).

Ein Diorganozinn-oxid mit planarem Zinn-Chalkogen-Sechsring^[**]

Von Heinrich Puff, Willi Schuh, Rolf Sievers und René Zimmer^[*]

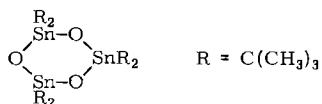
Professor Rolf Appel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Eigenschaften der meisten Diorganozinn-oxide weisen auf polymere Strukturen hin^[1]. Bei Di-*tert*-butylzinn-oxid wurden zwar durch Molekulargewichtsbestimmung in Lösung Trimere nachgewiesen^[2], aufgrund der Schwerlöslichkeit ihrer Präparate nehmen Chu und Murray für den Festkörper jedoch eine polymere Struktur an.

Wir konnten durch Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ mit Natriumlauge in siedendem Toluol eine Form des Di-*tert*-butylzinn-oxids erhalten, die auch in der Kälte gut in organischen Lösungsmitteln löslich und daher offensichtlich niedermolekular ist. Die Verbindung kristallisiert hexagonal, Raumgruppe $\text{R}\bar{3}\text{c-D}_3\text{d}$, $a = 1035$, $c = 5144$ pm^[3]. Die Elementarzelle enthält sechs Moleküle $(t\text{Bu}_2\text{SnO})_3$. Wie die Röntgen-Strukturanalyse^[4] ($R = 0.045$) zeigte, sind Zinn- und Sauerstoffatome zu einem ebenen Sechsring verknüpft.

[*] Prof. Dr. H. Puff, Dr. R. Sievers, Dr. R. Zimmer, W. Schuh
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Abstände [pm]		Winkel [°]	
Sn—O	196	O—Sn—O	106.9
Sn—C	219	Sn—O—Sn	133.1
		C—Sn—C	119.9

Eine solche planare Anordnung konnte bei Diorganozinn-Chalkogen-Verbindungen bisher nicht nachgewiesen werden; bei den analogen Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen liegen entweder gewellte Sechsringe^[5a], Vierringe^[5b] oder Ketten^[5c] vor. Die Sn—O-Abstände sind etwa so groß wie bei vergleichbaren Verbindungen mit eindeutig vierbindigem Zinn, z. B. $\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{O}-\text{SnPh}_3$ (195 bis 196 pm)^[6]. Eine Assoziation der Moleküle unter Erhöhung der Bindungszahlen von Zinn und Sauerstoff wird hier im Gegensatz zu anderen SnO-Verbindungen^[7] nicht beobachtet; der kürzeste intermolekulare Sn—O-Abstand beträgt 644 pm.

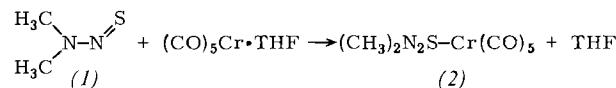
Eingegangen am 5. August 1980 [Z 792]

Koordinierung von Dimethyl(thionitroso)amin an Pentacarbonylchrom über das Schwefelatom^[**]

Von *Herbert W. Roesky, Ralf Emmert, William Clegg, Wilhelm Isenberg und George M. Sheldrick^[*]*

Professor Josef Goubeau zum 80. Geburtstag gewidmet

In allen bisher bekannten Komplexen acyclischer Schwefel-Stickstoff-Verbindungen sind diese Liganden über Stickstoffatome an Metall koordiniert^[1]. Das instabile Dimethyl(thionitroso)amin (1)^[2] – hergestellt aus Dimethylhydrazin und Schwefel – bildet in Tetrahydrofuran (THF) mit $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{THF}$ den 1:1-Komplex (2), den wir



als rubinrote, bei Raumtemperatur beständige Kristalle isolierten. Wie die Röntgen-Strukturanalyse^[3] ergab, ist in (2) der SN-Ligand über das Schwefelatom gebunden (Abb. 1).

Für die CO-Gruppe in *trans*-Stellung zum Schwefelatom findet man eine Verkürzung des Cr—C-Abstandes auf

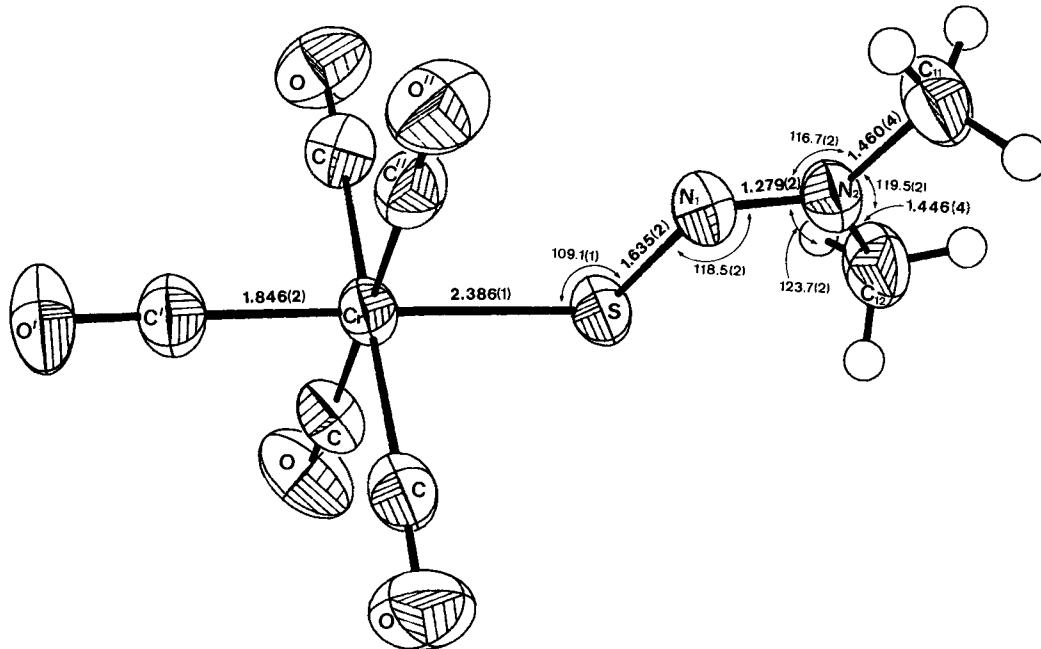


Abb. 1. Molekülgestalt des Komplexes (2) mit Atomabständen [Å] und Bindungswinkeln [°], Standardabweichungen in Klammern. Mittelwerte für 5C—O 1.138(3), Cr—C (*cis*) 1.903(5) Å, S—Cr—C (*cis*) 89.8(4), S—Cr—C (*trans*) 178.2(1)°.

[1] W. P. Neumann: Die Organische Chemie des Zinns, F. Enke Verlag, Stuttgart 1967, S. 133.

[2] C. K. Chu, J. D. Murray, J. Chem. Soc. A 1971, 360.

[3] Die gleiche Verbindung wurde von A. Tzschach und M. Dräger erhalten (persönliche Mitteilung).

[4] Messungen bei -85°C ; Vierkreisdiffraktometer CAD 4, Programmsystem X-RAY 76, Rechenanlage IBM/370-168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn.

[5] Vgl. a) A. Blecher, M. Dräger, Angew. Chem. 91, 740 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 677 (1979); und zit. Lit. – b) H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt, R. Zimmer, *ibid.* 89, 556 (1977) bzw. 16, 547 (1977); – c) H. Puff, A. Bongartz, R. Sievers, R. Zimmer, *ibid.* 90, 995 (1978) bzw. 17, 939 (1978).

[6] C. Glidewell, D. Liles, Acta Crystallogr. B 34, 1693 (1978).

[7] Verbindungen des Typs $[(\text{RR}'\text{SnX}_2)_2\text{O}]_2$: P. G. Harrison, M. J. Begley, K. C. Molloy, J. Organomet. Chem. 186, 213 (1980): $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{Cl}$; H. Puff, E. Friedrichs, F. Visel, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck; $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{X} = \text{Cl}$ und $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}' = \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{X} = \text{OH}$.

1.846(2) Å gegenüber dem Mittelwert 1.903(5) Å für die übrigen Carbonylliganden. Die Atome Cr, S, N₂ und C'' sind innerhalb 0.012 Å coplanar, und das Koordinationsoktaeder um Cr ist nahzu ideal. Der S—N-Abstand 1.635(2) Å

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky [+], cand. chem. R. Emmert
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Prof. Dr. G. M. Sheldrick, Dr. W. Clegg, Dipl.-Chem. W. Isenberg
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[+] Korrespondenzautor. Neue Adresse: Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG unterstützt.