

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], Vierer-^[5b] oder Ketten^[5c] vor. Die Sn—O-Abstände sind etwa so groß wie bei vergleichbaren Verbindungen mit eindeutig vierbindigem Zinn, z. B. $\text{Ph}_3\text{Sn—O—SnPh}_3$ (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.

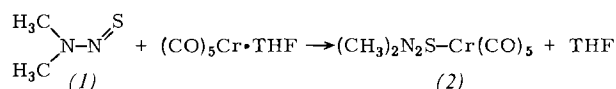
Eingegangen am 5. August 1980 [Z 792]

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

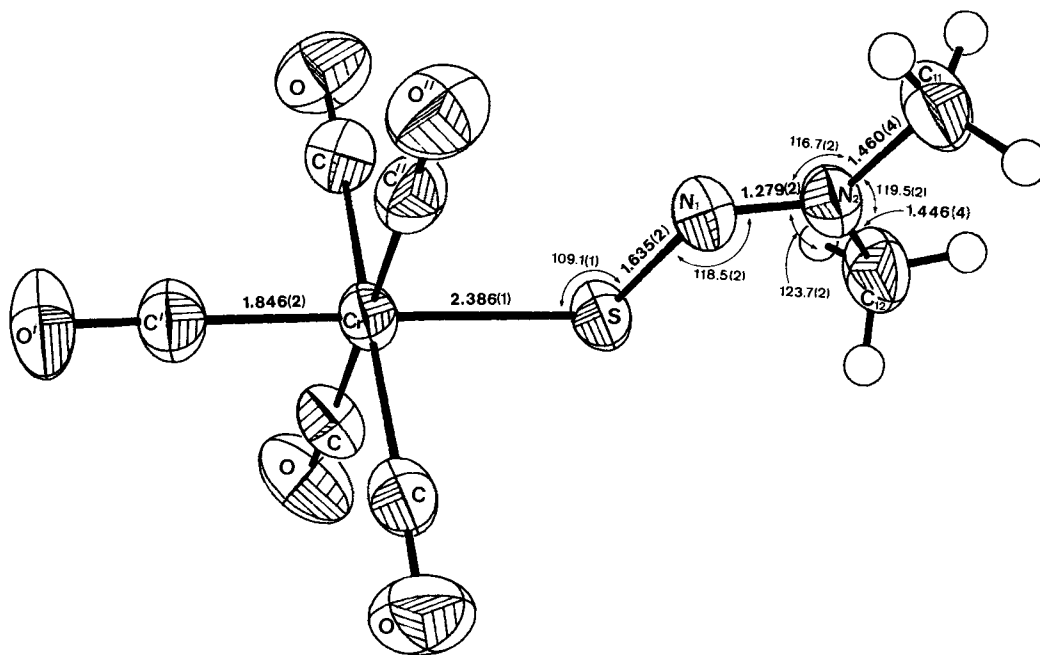


Abb. 1. Molekülgestalt des Komplexes (2) mit Atomabständen [Å] und Bindungswinkeln [°], Standardabweichungen in Klammern. Mittelwerte für 5C—O 1.138(3), Cr—C (*cis*) 1.903(5) Å, S—Cr—C (*cis*) 89.8(4), S—Cr—C (*trans*) 178.2(1)°.

- [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 $(\text{RR}'\text{SnX})_2\text{O}$: P. G. Harrison, M. J. Begley, K. C. Molloy, J. Organomet. Chem. 186, 213 (1980); R = R' = CH_3 , X = Cl; H. Puff, E. Friedrichs, F. Visel, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck; R = R' = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, X = Cl und R = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, R' = $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, X = OH.

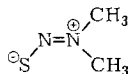
1.846(2) Å gegenüber dem Mittelwert 1.903(5) Å für die übrigen Carbonylliganden. Die Atome Cr, S, N2 und C'' sind innerhalb 0.012 Å coplanar, und das Koordinationsoktaeder um Cr ist nahezu ideal. Der S—N-Abstand 1.635(2) Å

[*] 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
 Tammanstraße 4, D-3400 Göttingen

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

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

entspricht einer Einfachbindung, während die N—N-Bindung (1.279(2) Å) im Vergleich zu Hydrazinderivaten (1.45 Å) deutlich verkürzt ist. Die Bindungsverhältnisse im Liganden lassen sich am besten durch die Grenzstruktur (1a) beschreiben.



Im Massenspektrum von (2) erscheint bei $m/z = 282$ das Molekülion mit einer relativen Intensität von 37%. Die Fragmentierung erfolgt unter schrittweiser Abspaltung der CO-Gruppen, so daß $\text{Cr}[\text{SNN}(\text{CH}_3)_2]^+$ bei $m/z = 142$ sogar mit einer relativen Intensität von 100% auftritt.

Arbeitsvorschrift

Zu 0.57 g (6.3 mmol) (1) gibt man bei ca. -15°C eine Lösung von $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{THF}$ (7.5 mmol) in 100 ml THF, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 1 h. Das Solvens wird abgezogen und der Rückstand in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst. Aus dem nach Filtration und Abkühlen erhaltenen Kristallgemisch wird $\text{Cr}(\text{CO})_6$ durch Vakuumsublimation entfernt. Ausbeute 0.4 g (24%) (2), Zers. $\approx 110^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 22. Mai 1980 [Z 793 a]

- [1] B. Buß, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 91, 253 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 253 (1979); M. W. Bishop, J. Chatt, J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1; R. Meij, T. A. M. Kaandorp, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* 128, 203 (1977); R. Meij, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *ibid.* 144, 239 (1978).
 [2] W. J. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3842 (1966).
 [3] Monoklin, $P2_1/c$, $a = 1042.2(3)$, $b = 1250.7(4)$, $c = 954.6(3)$ pm, $\beta = 110.21(2)^\circ$, $Z = 4$; automatisches Diffraktometer (MoK α , $\lambda = 71.069$ pm), 2387 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, Schweratommethode; $R = 0.049$, $R_w = 0.044$.

1,5-Bis(dimethylamino)tetraschwefeltetranitrid – ein Käfigmolekül mit einer symmetrischen Stickstoffbrücke^[**]

Von Herbert W. Roesky, M. N. S. Rao, Cornelia Graf, Alfred Gieren und Erich Hädicke^[*]

Professor Marianne Baudler zum 60. Geburtstag gewidmet

„Substitutionsprodukte“ von S_4N_4 mit Aminogruppen waren nicht bekannt. Wir fanden, daß $\text{S}_4\text{N}_4\text{Cl}_2$ (1) mit Dimethyl(trimethylsilyl)amin (2) im Molverhältnis 1:2 zum Dimethylaminoderivat (3) reagiert.

(3) konnte als blaßgelbe, durchsichtige Kristalle in guter Ausbeute isoliert werden. Als Nebenprodukt entsteht

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky^[+], Dr. M. N. S. Rao, Dipl.-Chem. C. Graf Anorganisch-chemisches Institut der Universität Niederrurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Dr. habil. A. Gieren

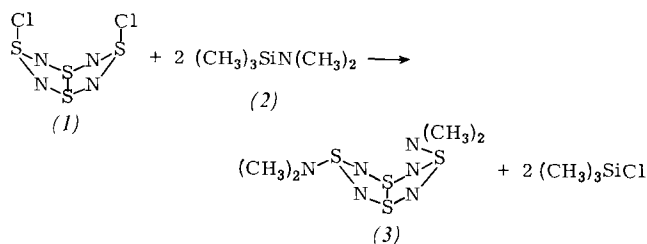
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforschung I Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

Dr. E. Hädicke

Ammoniaklaboratorium der BASF AG, D-6700 Ludwigshafen

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

[**] Strukturuntersuchungen an $\text{S}^{\text{IV}}\text{N}_3$ -Gruppierungen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 4. Mitteilung: A. Gieren, B. Dederer, I. Abelein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 465, 191 (1980).



S_4N_4 . Die Kristalle von (3) und ihre Lösungen in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 färben sich bei Raumtemperatur unter Zersetzung rot. Bei 0°C sind die Kristalle monatelang haltbar.

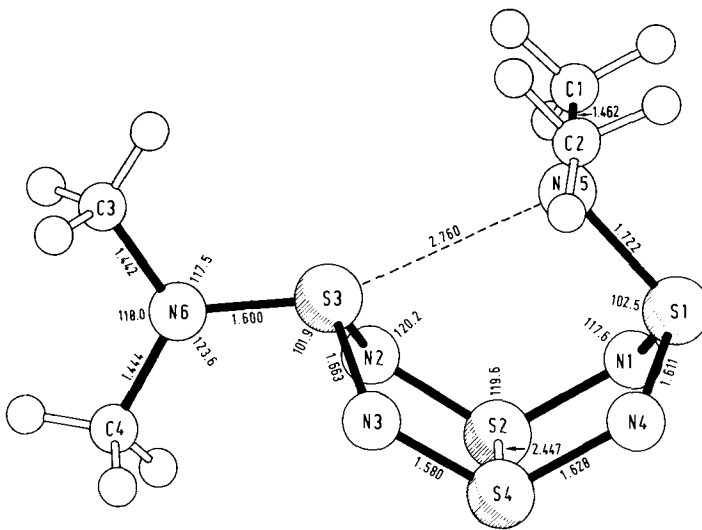


Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{S}_4\text{N}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (3) mit über die molekulare Spiegelsymmetrie gemittelten Bindungslängen [Å] und -winkeln [$^\circ$]. Weitere Bindungswinkel sind: $\text{Cl}-\text{N}5-\text{S}1$ 111.8 , $\text{Cl}-\text{N}5-\text{C}2$ 112.9 , $\text{N}1-\text{S}1-\text{N}4$ 106.5 , $\text{N}2-\text{S}3-\text{N}3$ 100.4 , $\text{N}1-\text{S}2-\text{S}4$ 92.4 , $\text{N}2-\text{S}2-\text{S}4$ 92.0° . Standardabweichungen der ungemittelten Werte: Bindungslängen: $\text{S}-\text{S}$ 0.002 , $\text{S}-\text{N}$ $0.005-0.008$, $\text{C}-\text{N}$ $0.007-0.013$ Å; Winkel $0.2-0.7^\circ$. – (3) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 7.559(5)$, $b = 8.496(5)$, $c = 9.480(6)$ Å, $\alpha = 104.19(5)$, $\beta = 93.4(5)$, $\gamma = 103.13(5)^\circ$, $Z = 2$; Diffraktometerdaten: $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, 1274 beobachtete ($I > 2\sigma$), absorptionskorrigierte, bei -60°C vermessene Reflexe, $\Theta_{\text{max}} = 57.5^\circ$; $R = 0.079$.

Das Molekül (3) (Abb. 1) weist statt der möglichen C_{2v} -Symmetrie nur C_s -Symmetrie auf. Die beiden $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen sind stereochemisch nicht äquivalent: eine (mit N6) besetzt eine *exo*-Position am S_4N_4 -Ring mit trigonalplanarer, die andere (mit N5) eine *endo*-Position mit pyramidalen Ligandenanordnung. In den beiden SN_3 -Gruppen sind die Bindungslängen deutlich verschieden. Die Gruppe mit S3 enthält eine kürzere exocyclische und zwei längere endocyclische $\text{S}-\text{N}$ -Bindungen, die Gruppe mit S1 eine längere exocyclische und zwei kürzere endocyclische $\text{S}-\text{N}$ -Bindungen. Auch bezüglich der übrigen $\text{S}-\text{N}$ -Bindungen ist die C_{2v} -Symmetrie durchbrochen. Die von S2 (und S4) ausgehenden Bindungen nach N1 und N2 (bzw. N4 und N3) sind unterschiedlich lang. Die mittlere $\text{S}-\text{N}$ -Bindungslänge im S_4N_4 -Ring (1.62 Å) hat jedoch praktisch die gleiche Größe wie im S_4N_4 -Achtring von S_4N_4 ^[1a], S_4N_5 ^[1b], S_4N_5^+ ^[2a], $\text{S}_4\text{N}_5\text{O}^-$ ^[2b], $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ^[3], S_5N_6 ^[4], $\text{S}_5\text{N}_6(\text{CH}_2)_4$ ^[5], $\text{S}_5\text{N}_6(\text{CH}_3)_2$ ^[6a] und $\text{S}_5\text{N}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ^[6a], ist aber deutlich größer als in den Lewis-Säure-Addukten von S_4N_4 mit BF_3 ^[6b], SO_3 ^[7a], FSO_2NCO ^[7b] und AsF_5 ^[8] (1.588–1.599 Å).

Die Konformation des S_4N_4 -Rings in (3) entspricht derjenigen von S_4N_4 , jedoch ist eine transannuläre $\text{S}-\text{S}$ -Bindung geöffnet, während die andere um ca. 0.14 Å auf 2.447 Å verkürzt ist. Die geöffnete $\text{S}-\text{S}$ -Bindung wird un-