

Abstände [pm]		Winkel [$^\circ$]	
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.

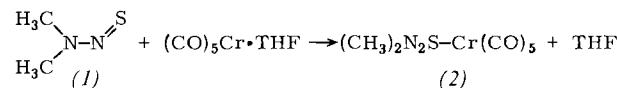
Eingegangen am 5. August 1980 [Z 792]

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

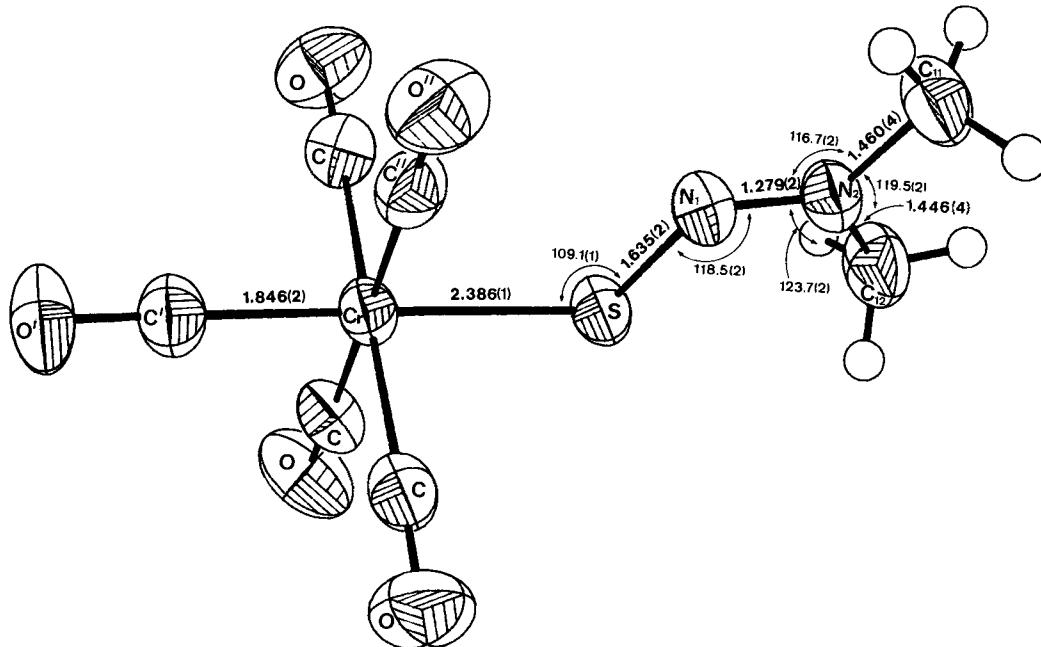


Abb. 1. Molekülgestalt des Komplexes (2) mit Atomabständen [\AA] und Bindungswinkeln [$^\circ$], Standardabweichungen in Klammern. Mittelwerte für 5C—O 1.138(3), Cr—C (*cis*) 1.903(5) \AA , S—Cr—C (*cis*) 89.8(4), S—Cr—C (*trans*) 178.2(1) $^\circ$.

[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. Tschach 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 $[(\text{RR}'\text{SnX}_2)\text{O}]_2$: 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 $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}' = \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{X} = \text{OH}$.

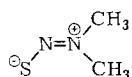
1.846(2) \AA gegenüber dem Mittelwert 1.903(5) \AA für die übrigen Carbonylliganden. Die Atome Cr, S, N₂ und C'' sind innerhalb 0.012 \AA coplanar, und das Koordinationsoktaeder um Cr ist nahzu ideal. Der S—N-Abstand 1.635(2) \AA

[*] 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.

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 Ligan- den lassen sich am besten durch die Grenzstruktur (*1a*) be- schreiben.



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 (CO)₅Cr·THF (7.5 mmol) in 100 ml THF, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt noch 1 h. Das Solvens wird abgezogen und der Rückstand in 25 ml CH₂Cl₂ gelöst. Aus dem nach Filtration und Abkühlen erhaltenen Kristallgemisch wird Cr(CO)₆ durch Vakuumsublimation entfernt. Ausbeute 0.4 g (24%) (2), Zers. ≈ 110°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. Stukens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* 128, 203 (1977); R. Meij, D. J. Stukens, K. Vrieze, *ibid.* 144, 239 (1978).

[2] W. J. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3842 (1966).

[3] Monoklin, P_2/c , $a = 1042.2(3)$, $b = 1250.7(4)$, $c = 954.6(3)$ pm, $\beta = 110.21(2)^\circ$, $Z = 4$; automatisches Diffraktometer (Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.069$ pm), 2387 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, Schweratommethode; $R = 0.049$, $R_w = 0.044$.

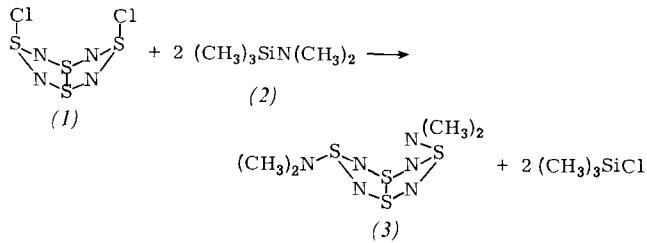
1,5-Bis(dimethylamino)tetraschweifeltetranitrid – ein Käfigmolekül mit einer symmetrischen Stickstoffbrücke^[]**

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 $S_4N_4Cl_2$ (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



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.

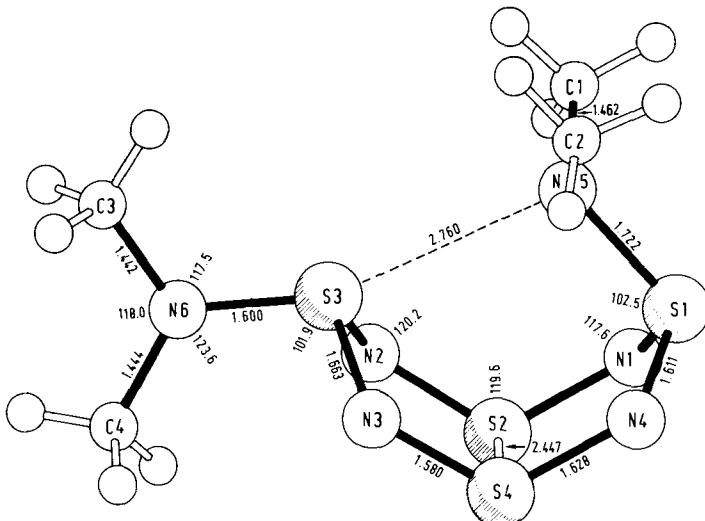


Abb. 1. Molekülstruktur von $S_4N_4[N(CH_3)_2]_2$ (3) mit über die molekulare Spiegelsymmetrie gemittelten Bindungslängen [\AA] und -winkeln [$^\circ$]. Weitere Bindungswinkel sind: Cl—N5—S1 111.8, Cl—N5—C2 112.9, N1—S1—N4 106.5, N2—S3—N3 100.4, N1—S2—S4 92.4, N2—S2—S4 92.0°. Standardabweichungen der ungemittelten Werte: Bindungslängen: S—S 0.002, S—N 0.005–0.008, C—N 0.007–0.013 \AA ; Winkel 0.2–0.7°. – (3) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 7.559(5)$, $b = 8.496(5)$, $c = 9.480(6)$ \AA , $\alpha = 104.19(5)$, $\beta = 93.4(5)$, $\gamma = 103.13(5)^\circ$, $Z = 2$; Diffraktometerdaten: $Cu_K\alpha$ -Strahlung, 1274 beobachtete ($>2\sigma$), absorptionskorrigierte, bei -60°C vermessene Reflexe, $\theta_{\max} = 57.5^\circ$; $R = 0.079$.

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 trigonal-planarer, die andere (mit N5) eine *endo*-Position mit pyramidaler Ligandenanordnung. In den beiden SN_3 -Gruppen sind die Bindungslängen deutlich verschieden. Die Gruppe mit S3 enthält eine kürzere exocyclische und zwei längere endocyclische S—N-Bindungen, die Gruppe mit S1 eine längere exocyclische und zwei kürzere endocyclische S—N-Bindungen. Auch bezüglich der übrigen S—N-Bindungslängen 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 S—N-Bindungslänge im S_4N_4 -Ring (1.62 Å) hat jedoch praktisch die gleiche Größe wie im S_4N_4 -Achtring von $\text{S}_4\text{N}_4^{[1a]}$, $\text{S}_4\text{N}_5^{-[1b]}$, $\text{S}_4\text{N}_5^{+[2a]}$, $\text{S}_4\text{N}_5\text{O}^{-[2b]}$, $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8^{[3]}$, $\text{S}_5\text{N}_6^{[4]}$, $\text{S}_5\text{N}_6(\text{CH}_2)_4^{[5]}$, $\text{S}_5\text{N}_6(\text{CH}_3)_2^{[6a]}$ und $\text{S}_5\text{N}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_5^{[6a]}$, ist aber deutlich größer als in den Lewis-Säure-Addukten von S_4N_4 mit $\text{BF}_3^{[6b]}$, $\text{SO}_3^{[7a]}$, $\text{FSO}_2\text{NCO}^{[7b]}$ und $\text{AsF}_5^{[8]}$ (1.588–1.599 Å).

Die Konformation des S_4N_4 -Rings in (3) entspricht denjenigen von S_4N_4 , jedoch ist eine transanulare S—S-Bindung geöffnet, während die andere um ca. 0.14 Å auf 2.447 Å verkürzt ist. Die geöffnete S—S-Bindung wird un-

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky [†], Dr. M. N. S. Rao, Dipl.-Chem. C. Graf
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Niederurseler 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 S^{IV}N₃-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).