

Nach bisherigen Erkenntnissen reagiert Dicyan mit Metallzentren zum einen unter Bildung von end-on-Komplexen, zum anderen unter oxidativer Addition^[4,5]. Bei der Reaktion von Dicyan im Überschuß mit dem Silbersalz 1

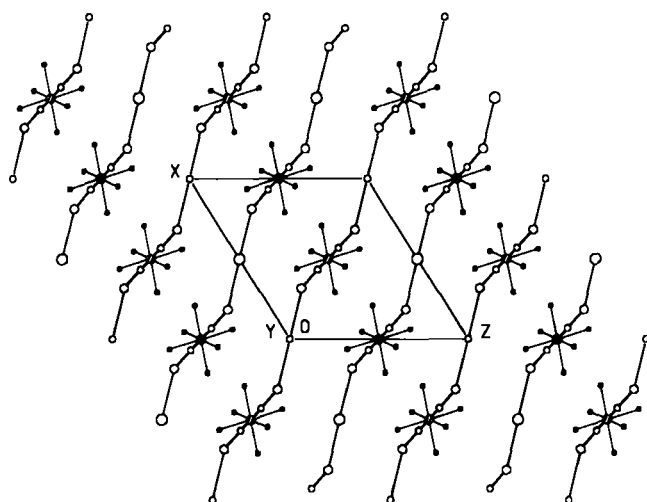
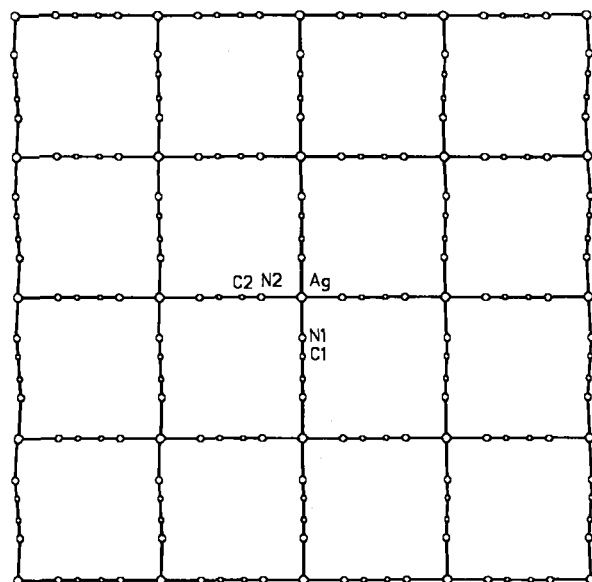
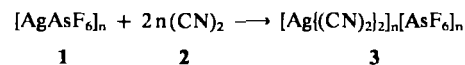


Abb. 1. Oben: Perspektivische Abbildung des schichtpolymeren Kations von 3 im Kristall. $C2/m$, $a = 866.5(4)$, $b = 836.3(3)$, $c = 819.8(4)$ pm, $\beta = 122.06(3)^\circ$, $Z = 2$ (Monomer), $T = -40^\circ\text{C}$. M_{ox} , $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$, $R = 0.039$, $R_w = 0.043$ für 550 absorptionskorrigierte Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$. Alle Atome des Kations liegen auf speziellen Lagen; Ag auf $0,0,0$, C1 und N1 auf $x,0,z$, C2 und N2 auf $0,y,0$. Die Verfeinerung wurde durch Pseudosymmetrie (alle Reflexe mit ungeradem l sind schwach) und Unordnung des Anions erschwert. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Ag–N1 239.9(6), Ag–N2 236.4(7), N1–C1 113.8(9), N2–C2 112.8(10), C1–C1' 138.0(12), C2–C2' 137.9(14); Ag–N1–C1 152.3(9), N1–C1–C1' 177.9(14), alle anderen Winkel 90 oder 180° . (C1' und C2' sind durch Inversionssymmetrie erzeugte äquivalente Atome.) Die Umorientierungsmatrix $0 \ -1 \ 0 / -1 \ 0 \ 0 / -1 \ 0 \ -2$ generiert eine scheinbar F-zentrierte orthorhombische Zelle ($a' = 836.3$, $b' = 866.5$, $c' = 1389.7$ pm), die aber nur eine monokline Laue-Symmetrie aufweist. Unten: Projektion der Struktur von 3 entlang der b -Achse. (N2 und C2 liegen auf dieser Achse und sind deshalb nur undeutlich zu erkennen.) Die Schichten sind durch den Ag–N1–C1-Winkel von 152.3° deutlich gewellt. Nur eine Orientierung des ungeordneten Anions ist abgebildet. Das As-Atom liegt auf $0,0,\frac{1}{2}$, die F-Atome liegen jedoch auf allgemeinen Lagen. Kreise: groß Ag, mittelgroß N, klein C; schraffierte Kreise As; schwarze Punkte F. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 252, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

in flüssigem SO_2 konnten wir unseres Wissens erstmalig einen durch Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse gesicherten Dicyanokomplex isolieren^[6].



3 ist farblos, hydrolyseempfindlich und zersetzt sich bei 176°C . 2 bleibt bei der Umsetzung als lineare Einheit erhalten und befindet sich in 3 als Brückenligand zwischen Silberatomen. Dieser Aufbau ermöglicht eine polymere Netzstruktur, in der jedes Silberatom quadratisch-planar von vier Stickstoffatomen umgeben ist (Abb. 1). Nur ein weiteres Beispiel dieser Koordinationsgeometrie, in $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, ist bei Silber(I) bekannt^[7]. Schwache Kontakte zu Fluoratomen (276 pm), die aber kaum als kovalente Wechselwirkungen angesehen werden können, vervollständigen eine verzerrt oktaedrische Koordination am Metall. Die oben erwähnte Synthese von 1,2,4-Thiadiazol-3,5-dicarbonitril^[3] wird durch diese Untersuchungen plausibler, weil die planare Koordination des Silbers mit den Dicyanmolekülen auch Koordinationen zu Schwefel ermöglicht. Wie die Übertragung des Schwefels zum Dicyanmolekül erfolgt, ist noch nicht geklärt.

Eingegangen am 28. Januar,
in veränderter Fassung am 15. Februar 1985 [Z 1148]

- [1] H. W. Roesky, H. Hofmann, *Chem.-Ztg.* 108 (1984) 231.
- [2] G. Weddigen (BBC AG), DOS 3 127688 (14. Juli 1981, 3. Febr. 1983); *Chem. Abstr.* 98 (1983) P142984n.
- [3] H. W. Roesky, K. Keller, J. W. Bats, *Angew. Chem.* 95 (1983) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 881; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1323.
- [4] B. Corain, M. Basato, A. Warsone, *Chim. Ind.* 61 (1979) 567.
- [5] B. Corain, *Coord. Chem. Rev.* 47 (1982) 165.
- [6] Zu 1.31 g (4.4 mmol) 1 in einem Druckgefäß werden bei -78°C 20 mL flüssiges SO_2 kondensiert. Anschließend erwärmt man langsam unter Rühren auf Raumtemperatur, um 1 in SO_2 homogen zu lösen. Danach kühlt man wieder auf -78°C ab und kondensiert 1.38 g (26.5 mmol) 2 zur gefrorenen Lösung. Nach dem Auftauen läßt man 2 h bei Raumtemperatur rühren. Es bildet sich ein heller, kristalliner Niederschlag, der mäßig in SO_2 löslich ist. Nach der Filtration werden SO_2 und überschüssiges 2 langsam abgezogen. Dabei scheiden sich glasklare Kristalle von 3 ab, die sehr hydrolyseempfindlich sind. Ausbeute an 3: 0.37 g (21%); IR (Nujol): $\nu = 2200, 2125, 695$ und 380 cm^{-1} (CN-Streckschwingung von gasförmigem 2 bei 2157 cm^{-1}). Starke Raman-Banden bei 2356, 872, 688, 510 und 370 cm^{-1} .
- [7] F. M. Chang, M. Jansen, *Angew. Chem.* 96 (1984) 902; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 906.

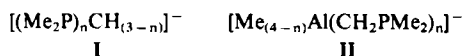
Synthese, dynamisches Verhalten und Struktur von $[\text{Sn}(\text{C}(\text{PMe}_2)_3)_2]$, einem homoleptischen Tetraphosphanzinn(II)-Komplex mit pseudo-trigonal-bipyramidaler Struktur**

Von Hans Heinz Karsch*, Armin Appelt und Gerhard Müller

Komplexe von Hauptgruppenelementen, deren Koordinationssphäre nur oder überwiegend von Phosphanliganden gebildet wird, sind im Gegensatz zu entsprechenden Übergangsmetallkomplexen selten. Mit anionischen Phosphanliganden, z.B. Phosphinomethaniden I oder Phosphinomethylaluminaten II

[*] Priv.-Doz. Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. A. Appelt, Dr. G. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

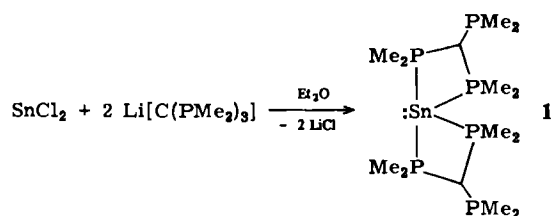
[**] Phosphankomplexe von Hauptgruppenelementen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 3. Mitteilung: [1b].



konnten jedoch Phosphanlithiumkomplexe erhalten werden^[1,2]. Weitere derartige Hauptgruppenmetallkomplexe waren nicht bekannt. Um zu überprüfen, ob auch andere Hauptgruppenmetalle von anionischen Phosphanliganden komplexiert werden, haben wir versucht, einen Komplex aus I mit Sn^{II} als Komplexzentrum herzustellen. Sn^{II} erschien uns aus folgenden Gründen besonders geeignet:

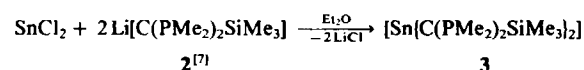
- Das Phosphinomethanid- Sn^{II} -System kann mit dem analogen Silylmethanid- Sn^{II} -System^[3] verglichen werden, bei dem eine Koordination über das Carbanion stattfindet.
- Einfache, molekulare Koordinationsverbindungen von Sn^{II} sind selten^[4].
- Homoleptische Phosphan- Sn^{II} -Komplexe wurden bisher nicht isoliert^[5]; Strukturdaten molekularer P- Sn^{II} -Verbindungen sind unseres Wissens nicht bekannt.

Die Reaktion von SnCl_2 mit Li I in Diethylether führt nur für $n=3$ zum isolierbaren, bei Raumtemperatur stabilen Sn^{II} -Komplex 1^[6] (84% Ausbeute).



Die NMR-Spektren von 1 sind mit einer pseudotrigonal-bipyramidalen (ψ -tbp) Struktur dann in Einklang, wenn man bei -80°C eine rasche Pseudorotation annimmt, die die Atome in axialer und äquatorialer Position innerhalb des tbp-Gerüsts vertauscht. Darüber hinaus wird bei Raumtemperatur ein weiterer dynamischer Prozeß sichtbar: Alle P-Atome äquilibrieren ($\Delta G_{20^\circ\text{C}}^\ddagger = 12.7 \text{ kcal/mol}$). Dabei wird aber die ^{119}Sn - ^{31}P -Kopplung nicht gelöscht, ihr Wert bei 30°C entspricht dem „gewichteten Mittel“ aus den Tieftemperaturwerten. Auch der $\delta^{31}\text{P}$ -Wert bei 30°C entspricht einem solchen Mittelwert der Tieftemperaturwerte; $\delta^{119}\text{Sn}$ bleibt konstant. Eine tiefergreifende Änderung der Koordinationsgeometrie mit der Temperatur ist – soweit NMR-spektroskopisch beobachtbar – also auszuschließen. Das dynamische Verhalten wäre durch Einbeziehung des Carbanions und/oder der freien Phosphinogruppen in die Koordinationssphäre von Zinn erklärbar.

Weitere Information über den Äquilibrierungsprozeß läßt sich durch den Ersatz der freien Phosphinogruppen in 1 durch die SiMe_3 -Gruppe gewinnen.



Die NMR-Spektren von 3^[8], das zwei Anionen von 2 als Liganden enthält, entsprechen bei 30°C den Tieftemperspektren von 1, so daß 3 – mit Ausnahme der auch hier anzunehmenden Pseudorotation – kein fluktuierendes System in Lösung ist. Damit ist klar, daß das dynamische Verhalten von 1 durch die nicht koordinierenden Phosphinogruppen initiiert wird, wobei für den Übergangszustand nur eine kurze Lebensdauer anzunehmen ist.

Eine Röntgen-Strukturanalyse^[9] beweist das Vorliegen einer ψ -tbp-Grundstruktur im Kristall (Abb. 1). Das Sn^{2+} -Ion ist als Spirozentrum zweier viergliedriger Ringe von jeweils zwei P-Atomen der beiden zweizähligen Tris(phosphino)methanid-Ionen koordiniert. Eine äquatoriale Koordinationsstelle von Sn (verzerrte tbp-Geometrie) ist unbesetzt und macht eine Orientierung des freien Elektronenpaares von Sn^{II} in diese Richtung wahrscheinlich. Sowohl die Bindungswinkel an Sn als auch die gegenüber den äquatorialen Sn-P1/P4-Bindungen deutlich längeren axialen Sn-P2/P5-Bindungen schließen eine tetragonal-pyramidale Sn-Koordination eindeutig aus (ähnliche Bindungsgeometrien bei vielfach koordiniertem Sn^{II} werden auch von Liganden mit O-Donoratomen erzeugt^[4]). Formal sind in 1 fünf (Sn, C1, C2, P3, P6) nichtbindende Elektronenpaare zu berücksichtigen, deren Wechselwirkung in der gefundenen Anordnung offensichtlich minimal ist.

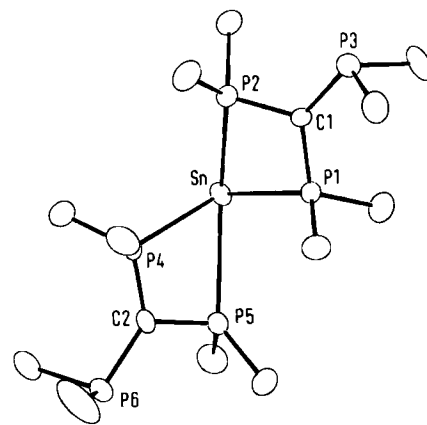


Abb. 1. Molekülstruktur von 1 (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Sn-P1 2.602(2), Sn-P2 2.790(2), Sn-P4 2.598(2), Sn-P5 2.839(2), C1-P1 1.733(6), C1-P2 1.754(6), C1-P3 1.792(6), C2-P4 1.735(6), C2-P5 1.765(6), C2-P6 1.791(6), Sn-C1 3.265(4), Sn-C2 3.313(4); P1-Sn-P2 62.9(1), P4-Sn-P5 62.8(1), P2-Sn-P4 95.1(1), P1-Sn-P4 105.9(1), P2-Sn-P5 142.5(1), Winkelsumme an C1/C2 359.7/360.0.

Mit 1 liegt nach Li I^[2] nun ein weiterer, strukturell charakterisierter Hauptgruppenmetallkomplex des Tris(dimethylphosphino)methanid-Ions vor. Im Gegensatz zu Li I findet bei 1 die Koordination der Liganden ausschließlich über P-Atome statt, während die exakt planar koordinierten carbanionoiden Zentren C1 und C2 überraschenderweise koordinativ unbeanspruchst bleiben. Eine Wechselwirkung mit dem Sn-Zentrum wird weder intra- noch intermolekular beobachtet.

Eingegangen am 10. Dezember 1984 [Z 1105]

- [1] a) H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1415; b) *Organometallics*, im Druck.
- [2] a) H. H. Karsch, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 569; b) H. H. Karsch, L. Weber, D. Wewers, R. Boese, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1518.
- [3] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2268.
- [4] a) M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* 104 (1982) 1; b) V. I. Shiryayev, Y. F. Mironov, *Russ. Chem. Rev.* 52 (1983) 184.
- [5] a) Aus $\text{Sn}(\text{SbF}_6)_2$ und tertiären Bis- und Trisphosphanen entstehen in Nitromethan vermutlich $[(\text{Phosphan})_n\text{Sn}]^{2+}$ -Komplexe ($n=3, 4$?) mit teils unbekannter Struktur (NMR): P. A. W. Dean, D. D. Phillips, L. Polensak, *Can. J. Chem.* 59 (1981) 50; P. A. W. Dean, *ibid.* 61 (1983) 1795; b) Addukte der Art R_3PSnX_2 sind mit vier Beispielen ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{R}=\text{tBu}, \text{NMe}_2$) belegt: W.-W. du Mont, B. Neudert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 441 (1978) 86; c) Dimeres Zinn(II)-bisphosphid $[(\text{tBu}_2\text{P})_2\text{Sn}]_2$, mit dreifacher

Sn-P-Koordination: W.-W. du Mont, H.-J. Kroth, *Angew. Chem.* 89 (1977) 832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 792.

[6] Gelbe, luftempfindliche Kristalle (Pentan), Zers. >69°C; EI-MS (20°C): m/z 510 (^{120}Sn : M^+). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, -80°C): A_2X_2 (A_2 : XX'); $\delta\text{P}(A) = -17.2$ („t“, $J = 13.7$ Hz); $\delta\text{P}(X) = 41.5$ („quin“, $J = 13.7$ Hz). - (+30°C): $\delta\text{P} = -25.4$ (s). - ^{119}Sn -NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, -80°C): $\delta\text{Sn} = -258.0$ (quin, t, $J = 776, 102$ Hz). - +30°C: -258.9 (sept, $J = 551$ Hz).

[7] H. H. Karsch, A. Appelt, unveröffentlicht.

[8] Gelbe, luftempfindliche Kristalle (Pentan), Fp = 93–94°C. - NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 30°C): $\delta^{31}\text{P} = -22.7$ (s); $\delta^{119}\text{Sn} = -175.4$ (quin, $J = 737$ Hz). - (-30°C): keine wesentliche Änderung.

[9] $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{P}_2\text{Sn}$, $M = 508.98$, P_2 ; $a = 6.540(2)$, $b = 16.338(6)$, $c = 11.720(4)$ Å, $\beta = 98.15(3)^\circ$, $V = 1239.64$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.363$ g/cm³ für $Z = 2$ bei $T = -35^\circ\text{C}$. 4327 unabhängige Reflexe, davon 162 unbeobachtet ($I < 2.0\sigma(I)$), $+h$, $+k$, $\pm l$ und Friedel-Reflexe, $(\sin \theta / \lambda)_{\text{max.}} = 0.593$ Å⁻¹, $F(000) = 520$, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, ω -Scan, Syntex P2). Empirische Absorptionskorrektur ($\mu(\text{MoK}_\alpha) = 14.11$ cm⁻¹), basierend auf ψ -Scans von sechs Reflexen; Lösung durch Patterson-Methoden; $R = 0.038$, $R_w = 0.043$, $w = k/\sigma^2(F_o)$, $k = 1.72$ im letzten Cyclus (Nicht-H-Atome anisotrop, H-Atome konstant, 189 Parameter, 1 Block, SHELX 76); $\Delta\rho_{(\text{fin.})} = +1.69/-2.09$ e/Å³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51179, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Zur Aggregation lithierter Bicyclobutan-Derivate in Lösung**

Von Arnulf-Dieter Schlüter*, Helmut Huber und Günter Szeimies

Der Aggregationsgrad von Organolithium-Verbindungen in Lösung läßt sich durch die Bestimmung des ^{13}C - ^6Li -NMR-Kopplungsmusters leicht ermitteln^[1]. Besonders Fraenkel et al.^[2a] und Seebach et al.^[2b] gewannen aus Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektren monolithierter Verbindungen eine Fülle struktureller Information. Wir berichten über das Aggregationsverhalten der mono- und dilithiierten Bicyclobutan-Derivate 1b–4b bzw. 5c in Tetrahydro-

furan (THF)^[3]. 5c ist, wie das noch nicht zweifelsfrei nachgewiesene 1,2-Dilithioethan^[4], ein gesättigter, vicinal dilithierter Kohlenwasserstoff.

Die Bicyclobutane 1a–4a wurden mit einem Moläquivalent $n\text{Bu}^6\text{Li}$ ^[2b] an C-1 in Ether bei 20°C lithiiert. Nach Entfernen des Solvens^[5] stellte man mit dem öligen oder pulverigen Rückstand eine ca. 3M Lösung des „Anions“ in THF/[D₆]Benzol her. Im Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum wurde ab -45°C das Auftreten einer Kopplungsfeinstruktur beobachtet; basisliniengetrennte Multipletts ergaben sich durchweg ab -60°C. In allen Fällen erhielt man für das Signal des ^6Li -tragenden C-Atoms ein Quintett mit der Intensitätsverteilung 1:2:3:2:1 und einer ^{13}C - ^6Li -Kopplungskonstante von ca. 10 Hz (1b: 10.1; 2b: 10.3^[6]; 3b: 9.4; 4b: 9.6; Fehler: ± 0.6 Hz). Wie das durch die Akkumulation von nur 300 Pulsen erhaltene C-1-Signal von 4b in Abbildung 1a zeigt, ließ sich auch bei natürlicher Kohlenstoff-Isotopenverteilung ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis erreichen.

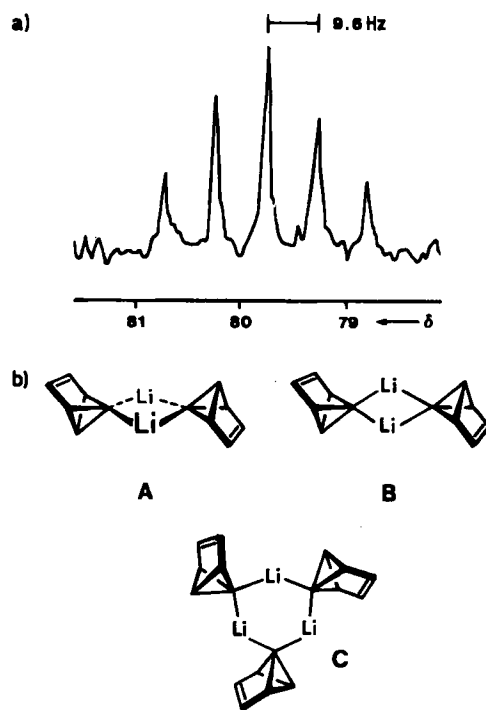
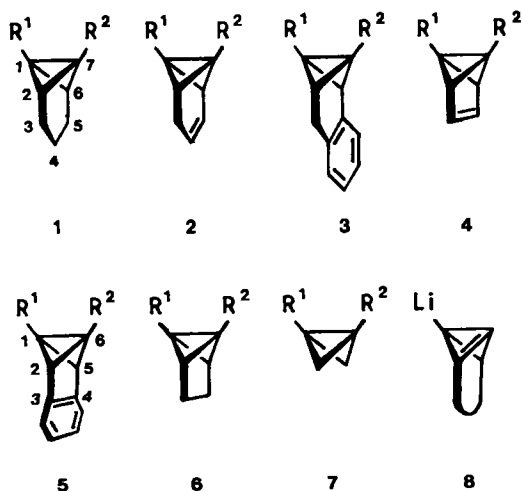


Abb. 1. a) Das C-1-Signal von ^6Li -Lithiobenzvalen 4b im ^{13}C -NMR-Spektrum bei -76°C nach 300 Pulsen; ca. 3M in THF. b) Einige mit dem Kopplungsmuster konsistente Aggregate. Struktur B wird favorisiert.



1-7	a	b	c	d	e
R^1	H	^6Li	Li	D	SiMe_3
R^2	H	H	Li	D	SiMe_3

[*] Dr. A.-D. Schlüter, H. Huber, Prof. Dr. G. Szeimies
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsstraße 23, D-8000 München 2

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

7b liegt im festen Zustand^[7] und in Lösung^[2b] als Dimer vor. Es ist aufgrund der NMR-Daten vernünftig, auch für 1b–4b dimere Strukturen wie A oder B in Abbildung 1b anzunehmen. Trimere des Typs C (Abb. 1b) oder Oligomere mit größeren Ringen können aber nicht ausgeschlossen werden. Bemerkenswert ist, daß alle bisher untersuchten Brückenkopf-lithiierten Bicyclobutan-Modelle den gleichen Aggregationsgrad bevorzugen.

Als nächstes versuchten wir, Bicyclobutane an beiden Brückenkopfpositionen zu lithieren^[8] und Informationen über den Aggregationszustand der Produkte zu erhalten. Die Eliminierung von Lithiumhydrid aus 1,ω-Dilithioalkanen ($\omega = 1-n$)^[9], ein ungelöstes Problem bei der Synthese von 1,2-Dilithioethan^[10], sollte bei den doppelt metallierten Bicyclobutanen nicht auftreten, da durch LiH-Abspaltung hochgespannte Olefine vom Typ 8 entstünden. Tatsächlich ließen sich die Kohlenwasserstoffe 1a–6a mit je-