

Decamethyl-7-thia-hexasilanorbornan ($\text{CH}_3\text{Si}_6\text{S}$)^{**}

Von Wiesław Wojnowski, Bogusław Dręczewski,
Aleksander Herman, Karl Peters, Eva-Maria Peters und
Hans Georg von Schnering*

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften von Silicium-Schwefel-Verbindungen haben wir in letzter Zeit intensiv untersucht^[1-3]. Dafür erschienen Polysilan-Schwefel-Systeme besonders günstig, lassen sich in diesen Systemen doch die Eigenschaften der Polysilane mit denen der Silathiane verbinden. Über solche Substanzen war bisher nichts bekannt, obgleich in den letzten Jahren das Interesse sowohl an acyclischen und cyclischen Polysilanen als auch an der Si-S-Chemie sprunghaft gestiegen ist (3400 bzw. 1850 Verbindungen, allerdings nur mit 28 bzw. elf Strukturanalysen^[4]).

1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-Decamethyl-7-thia-1,2,3,4,5,6-hexasilanorbornan ($\text{CH}_3\text{Si}_6\text{S}$)¹^[5] entsteht in einer überraschend einfachen und übersichtlichen Reaktion aus 1,4-Dichlormethylcyclohexasilan und H_2S unter HCl -Eliminierung. **1** kristallisiert in farblosen Nadeln, welche sehr hydrolyseempfindlich sind und oberhalb 240°C thermisch zerstellt werden, ohne zu schmelzen. IR-Messungen müssen in CS_2 ausgeführt werden, da **1** sogar mit CCl_4 reagiert.

1 hat mit geringfügigen Abweichungen die Symmetrie $\text{mm}2\text{-C}_{2v}$. Bei der Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) fällt sofort die Größe und Orientierung der Ellipsoide der thermischen Schwingungen auf, die auf den ersten Blick für eine separate Schwingung in der Si-Si-Einheit sprechen. Die Analyse im Modell eines starren Körpers^[6] lehrt allerdings, daß sich das gesamte Molekül wie ein starrer Körper bewegt, was für die Beurteilung der Bindungslängen merkliche Konsequenzen hat. Läßt man die Schwingung zunächst außer acht, dann ergeben sich die in Abbildung 1 aufgeführten Abstände und Winkel. Die mittleren Si-S- bzw. Si-Si-Bindungslängen (216.9 bzw. 234.2 und 234.6 pm) liegen im üblichen Bereich. Das gilt auch für die Abstände Si-C (187.4, 187.3, 188.0 pm), die von der Stellung der Substituenten im Molekül nicht signifikant beeinflußt sind. Die auffälligen Ellipsoide sämtlicher Atome lassen sich gemeinsam im Modell eines starren Körpers sehr gut beschreiben ($R=0.07$), die der Atome des Ringsystems sogar hervorragend ($R=0.03$). Das Molekül schwingt im Kristall um ein Zentrum auf der zweizähligen Achse (Abb. 1), welches nicht mit dem Massenschwerpunkt zusammenfällt. Die maximalen Werte der Librations- bzw. Translationskomponenten der Bewegung betragen 5.4° bzw. 26 pm. Die schwingungskorrigierten Bindungen sind um etwa 1 pm länger: $d1^*=217.8$, $d2^*=235.6$, $d3^*=235.5$ und $d^*(\text{Si}-\text{C})=188.1-189.0$ pm.

Die Bindungswinkel (Abb. 1) zeigen einige bemerkenswerte Abweichungen vom Tetraederwinkel. Der Winkel an der S-Brücke $\alpha 1=94.9^\circ$ ist sehr klein, aber auch die anderen endocyclischen Winkel $\alpha 2$ und $\alpha 3$ an den Si-Atomen sind stark verkleinert. Dagegen zeigen $\alpha 4$, $\alpha 5$, $\alpha 7$ und $\alpha 11$ erhebliche Aufweitungen. Solche Deformationen sollten einerseits durch die Topologie des Bicyclus und die sterischen Effekte zwischen den CH_3 -Substituenten bedingt

sein. Andererseits ist bezüglich $\alpha 1$ auch an Valenzeffekte zu denken. Verwendet man einen einfachen Modellbaukasten mit idealen Tetraedern als Zentren und biegsamen Bindungen als „Analgrechner“ SMAC (Struktur-Modell-Analog-Computer)^[7] und mißt die resultierenden Abstände zwischen den Tetraederzentren, so erhält man für die Winkel α^* zwischen den verbindenden Vektoren ein über-

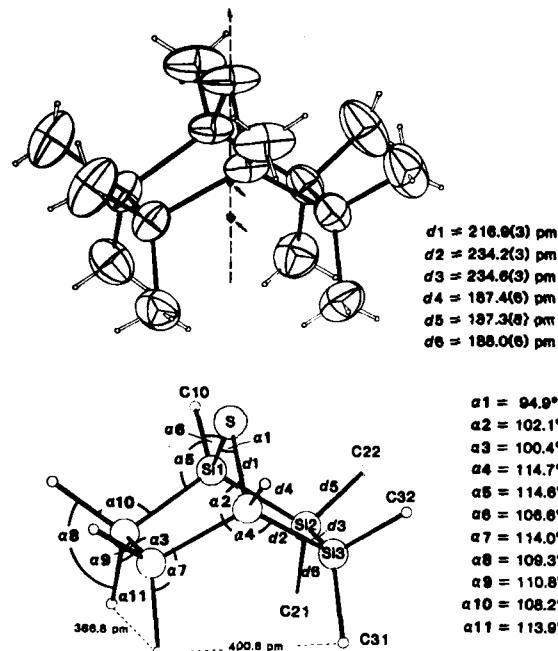


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall mit thermischen Schwingungsellipsoiden (oben) und den mittleren Bindungslängen $d1-d6$ sowie Bindungswinkel $\alpha 1-\alpha 11$ (unten). Die Lage der zweizähligen Achse (gestrichelt), des Massenschwerpunkts (•) und des Schwingungszentrums (○) sind gekennzeichnet (Pfeil). Die Lage der H-Atome ist im oberen Teil angegeben. — *Kristallographische Daten*: Fdd2, $a=1835.6(12)$, $b=3231.9(20)$, $c=727.3(3)$ pm, $Z=8$. Syntex-P1-Diffraktometer; MoK_α -Strahlung; 1230 Reflexe (1178 mit $F>3\sigma(F)$); $R_{\text{f},\text{0}}=0.150$; $R_{\text{uniso}}=0.032$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51523, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

raschendes Resultat: $\alpha 1^*\approx 96$, $\alpha 2^*\approx 104$, $\alpha 3^*\approx 100$, $\alpha 4^*\approx\alpha 5^*\approx 109$, $\alpha 6^*\approx 115$, sowie $\alpha 7^*-\alpha 11^*=109.5^\circ$. Die kleinen endocyclischen Winkel $\alpha 1-\alpha 3$ ergeben sich also allein aus der Ringspannung des Bicyclus. Die beobachteten Winkel $\alpha 4$ und $\alpha 5$ (115°), $\alpha 6$ (107°), $\alpha 7$ und $\alpha 11$ (114°) enthalten offensichtlich die eigentlich beachtenswerten Deformationen. So werden durch die Vergrößerung von $\alpha 4$ und $\alpha 7$ bzw. $\alpha 11$ die van-der-Waals-Abstände zwischen den Methylgruppen C21-C31 von 339 auf 401 pm bzw. von 360 auf 387 pm vergrößert. Die Veränderungen bei $\alpha 5$ und $\alpha 6$ resultieren vom Einschwenken der Methylgruppe mit C10 in Richtung auf den freien Raum beim S-Atom.

Arbeitsvorschrift

Durch Umsetzung von Dodecamethylcyclohexasilan $\text{Me}_{12}\text{Si}_6$ [8] mit SbCl_3 in CCl_4 [9] im Molverhältnis 1:4 entstehen gleiche Teile von 1,4-Dichlormethylcyclohexasilan und Monochlor-undecamethylcyclohexasilan. 10 g dieser Mischung wurden zusammen mit 3.4 mL Triethylamin in 200 mL Pentan gelöst, und es wurde H_2S durch die Lösung geleitet. Nach 6 h ist die Reaktion zu **1** beendet (gaschromatographische Kontrolle). Nach Filtration von Et_3NHCl und Abdampfen der Hälfte des Pentans kristallisiert **1** bei 6°C (Ausbeute 30%).

Eingegangen am 29. Juli 1985 [Z 1404]

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. K. Peters, E.-M. Peters
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Prof. Dr. W. Wojnowski, Mgr. B. Dręczewski, Dr. A. Herman
Instytut Chemii i Technologii Nieroganicznej
Politechnika Gdańsk, PL-80.952 Gdańsk (Polen)

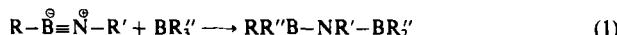
[**] Beiträge zur Chemie der Silicium-Schwefel-Verbindungen, 37. Mitteilung. – 36. Mitteilung: [1].

- [1] W. Wojnowski, M. Wojnowski, H. G. von Schnering, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
 - [2] W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 519 (1984) 134.
 - [3] W. Wojnowski, K. Peters, M. C. Böhm, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 523 (1985) 169.
 - [4] *Chem. Abstr.*: CAS ONLINE.
 - [5] ²⁹Si-NMR: $\delta = -39.70, -7.62$ ($\approx 2:1$). MS (relative Intensität [%]): *m/z* 350 (50, M^+), 335 (19, $M - \text{CH}_3$), 277 (54, $M - \text{CH}_3 - 6\text{ch}_3\text{Si}$), 245 (4, $M - \text{CH}_3 - 6\text{ch}_3\text{Si}$), 73 (100, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).
 - [6] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 93.
 - [7] H. G. von Schnering, unveröffentlicht.
 - [8] R. West, L. Brough, W. Wojnowski, *Inorg. Synth.* 19 (1979) 265.
 - [9] T. J. Pinnavaia, L. J. Matienko, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1981) 3982; E. Carberry, T. Keene, J. Johnson, *ibid.* 37 (1975) 839.

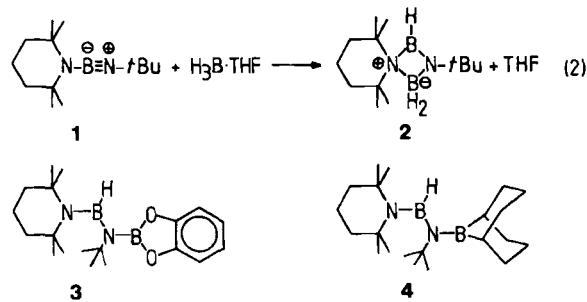
Hydroborierung und Hydrozirconierung von *tert*-Butylimino-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boran

**Von Detlef Männig, Heinrich Nöth*, Manfred Schwartz,
Siegfried Weber und Ulrich Wielmann**
Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Iminoborane^[1-3] verhalten sich chemisch in vielfacher Hinsicht wie die isoelektronischen Alkine: Sie oligo- oder polymerisieren^[2], addieren HX ^[3] und bilden Komplexe mit Übergangsmetallen^[4]. Die Polarität der BN-Bindungen verleiht ihnen erhöhte Reaktivität. Beispiel hierfür ist die rasch nach Gleichung (1) ablaufende Organoborierung zu Diborylaminen^[1].

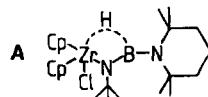
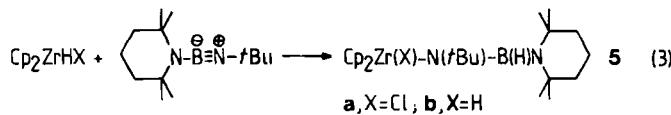


Alkine unterliegen einer *cis*-Hydrometallierung^[5]. Die Hydrometallierung von Iminoboranen haben wir nun am Beispiel von *tert*-Butylimino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboran 1^[6] untersucht^[7]. Verwendet man H₃B-THF (THF = Tetrahydrofuran), so erhält man nach Gleichung (2) bei -65°C und bei großer Verdünnung das Vierring-Diborylamin 2 als Hauptprodukt^[8]. Im Gegensatz dazu führt die Hydroborierung mit 1,3,2-Benzodioxaborol und mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan zu den BN-Kettenverbindungen 3^[9] bzw. 4^[10], da elektronische, vor allem aber sterische Effekte den Ringschluß unterbinden.



Ob die Hydroborierung von **1** wie bei den Alkinen stereospezifisch durch *cis*-Addition^[5] verläuft, ließ sich in den drei Beispielen durch NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktionen bei tiefer Temperatur nicht belegen. Grund dafür ist, daß die Rotationsbarriere der CC-Doppelbindung deutlich höher ist als die der BN-Bindung von Ami-noboranen (40–100 kJ/mol)^[11]. Damit **2** entsteht, ist eine Rotation um die zentrale BN-Bindung eines *cis*-Hydrobo-rierungsprodukts erforderlich.

Während die NMR-Daten von **2-4** den vorgeschlagenen Konstitutionen entsprechen, zeigten die beiden nach Gleichung (3) ($Cp = Cyclopentadienyl$) erhaltenen Hydrozirconierungsprodukte **5a, b**^[12] ^{11}B -NMR-Signale, die mit einem *N*-metallierten Bis(amino)boran nicht vereinbar sind (**5a**: $\delta = 21.5$; **5b**: $\delta = 16.8$; $HB(NR_2)_2$: $\delta = 26-28$; $RB(NR_2)NRLi$: $\delta = 25$). Die IR-Spektren enthalten keine Valenzschwingungsbanden terminaler BH-Bindungen. Mittelstarke Banden im Bereich $1865-1910\text{ cm}^{-1}$ legen Hydrid-Brücken nahe. Hierauf baut der Strukturvorschlag **A** auf (für **5b**: Cl durch H ersetzt)



Eine Röntgen-Strukturanalyse von **5a** bestätigt den Strukturvorschlag **A** (vgl. Abb. 1). Das Zirconium-Atom ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, wenn man die Zentren C_x und C_y der η^5 -gebundenen Cp-Liganden und die Atome H1, Cl und N1 betrachtet. Jeder Cp-Ring weist zwei längere und drei kürzere CC-Abstände auf. Die thermischen Parameter des Rings C(F)–C(K) legen eine Fehlordnung nahe; seine CC-Bindungen sind im Durchschnitt kürzer (1.352(9) Å) und mit größeren Standardabweichungen behaftet als die CC-Bindungen des Cp-Rings C(A)–C(E) (1.395(4) Å).

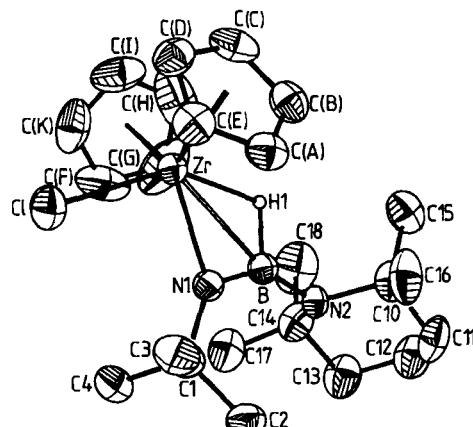


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Moleküstruktur von **5a** [13]. C-gebundene Wasserstoff-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungsängen und -winkel (\AA) bzw. [$^\circ$], Standardabweichungen in Klammern: Zr-Cl 2.551(1), Zr-N1 2.21(2), Zr-H1 1.96(2), Zr-B 2.627(2), B-N1 1.360(3), B-N2 1.459(4), B-H1 1.25(2), N1-C1 1.497(3), N2-C10 1.499(4), N2-C14 1.493(4); Cl-Zr-H1 146.3(6), Cl-Zr-B 119.4(2), Cl-Zr-N1 88.7(1), Zr-N1-B 91.5(2), Zr-N1-C1 137.8(2), C1-N1-B 130.5(2), N1-B-N2 140.3(3), N1-B-H1 102.3(9), N2-B-H 117.4(9), B-N2-C10 115.9(2), B-N2-C14 120.1(3), C10-N2-C14 117.7(2), B-H1-Zr 107.7(12); C_x-Zr-Cl 99.8, C_y-Zr-Cl 98.3, C-Zr-C 122.3, C_x-Zr-N1 114.1, C_y-Zr-N1 120.6, (C_x, C_y: Zentren der Cp-Ringe).

Charakteristisch für **5a** ist ein ZrHBN-Vierringsystem. Mit 1.360 Å liegt eine kurze BN-Bindung vor, die als Doppelbindung anzusehen ist (1.37 Å in $(CH_3)_2NBCl_2^{[14]}$, 1.33 Å in $(R_2N)_2B^{[15]}$). Die ZrN-Bindung ist nur geringfügig länger als in Verbindungen von Zr^{IV} mit sp^2 -hybridisierten N-Atomen (2.070 Å in $[Cl]Zr[N(SiR_3)_2]_3$).

[*] Prof. Dr. H. Nöth, M. Sc. D. Männig, Dipl.-Chem. M. Schwartz,
Dr. S. Weber, Dipl.-Chem. U. Wietelmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meisnerstraße 1, D-8000 München 2