

Decamethyl-7-thia-hexasilanorbornan (CH₃)₁₀Si₆S**

Von Wiesław Wojnowski, Bogusław Dręzewski, 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 (CH₃)₁₀Si₆S **1**^[5] entsteht in einer überraschend einfachen und übersichtlichen Reaktion aus 1,4-Dichlordecamethyl-cyclohexasilan und H₂S unter HCl-Eliminierung. **1** kristallisiert in farblosen Nadeln, welche sehr hydrolyseempfindlich sind und oberhalb 240°C thermisch zersetzt werden, ohne zu schmelzen. IR-Messungen mußten in CS₂ ausgeführt werden, da **1** sogar mit CCl₄ reagiert.

1 hat mit geringfügigen Abweichungen die Symmetrie mm2-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-S-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: *d*1* = 217.8, *d*2* = 235.6, *d*3* = 235.5 und *d**(Si-C) = 188.1–189.0 pm.

Die Bindungswinkel (Abb. 1) zeigen einige bemerkenswerte Abweichungen vom Tetraederwinkel. Der Winkel an der S-Brücke α1 = 94.9° ist sehr klein, aber auch die anderen endocyclischen Winkel α2 und α3 an den Si-Atomen sind stark verkleinert. Dagegen zeigen α4, α5, α7 und α11 erhebliche Aufweitungen. Solche Deformationen sollten einerseits durch die Topologie des Bicyclus und die sterischen Effekte zwischen den CH₃-Substituenten bedingt

sein. Andererseits ist bezüglich α1 auch an Valenzeffekte zu denken. Verwendet man einen einfachen Modellbaukasten mit idealen Tetraedern als Zentren und biegsamen Bindungen als „Analogrechner“ 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-

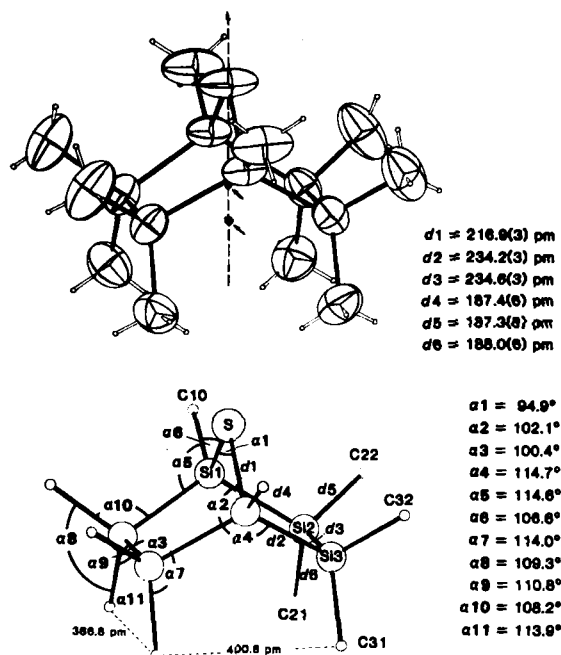


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall mit thermischen Schwingungsellipsoiden (oben) und den mittleren Bindungslängen *d*1–*d*6 sowie Bindungswinkeln α1–α11 (unten). Die Lage der zweizähligen Achse (gestrichelt), des Massenschwerpunkts (•) und des Schwingungszentrums (o7) sind gekennzeichnet (Pfeil). 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; MoKα-Strahlung; 1230 Reflexe (1178 mit *F* > 3 σ(*F*)); *R*₁₀₀ = 0.150; *R*_{minis} = 0.032. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 523, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

rasches Resultat: α1* ≈ 96, α2* ≈ 104, α3* ≈ 100, α4* ≈ α5* ≈ 109, α6* ≈ 115, sowie α7*–α11* = 109.5°. Die kleinen endocyclischen Winkel α1–α3 ergeben sich also allein aus der Ringspannung des Bicyclus. Die beobachteten Winkel α4 und α5 (115°), α6 (107°), α7 und α11 (114°) enthalten offensichtlich die eigentlich beachtenswerten Deformationen. So werden durch die Vergrößerung von α4 und α7 bzw. α11 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 α5 und α6 resultieren vom Einschnenken der Methylgruppe mit C10 in Richtung auf den freien Raum beim S-Atom.

Arbeitsvorschrift

Durch Umsetzung von Dodecamethylcyclohexasilan Me₁₂Si₆ [8] mit SbCl₅ in CCl₄ [9] im Molverhältnis 1 : 4 entstehen gleiche Teile von 1,4-Dichlordecamethylcyclohexasilan und Monochlor-undecamethylcyclohexasilan. 10 g dieser Mischung wurden zusammen mit 3.4 mL Triethylamin in 200 mL Pentan gelöst, und es wurde H₂S durch die Lösung geleitet. Nach 6 h ist die Reaktion zu **1** beendet (gaschromatographische Kontrolle). Nach Filtration von Et₃NHCl und Abdampfen der Hälfte des Pentans kristallisiert **1** bei 6°C (Ausbeute 30%).

[*] 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. Dręzewski, Dr. A. Herman
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechnika Gdańska, PL-80.952 Gdańsk (Polen)

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

Eingegangen am 29. Juli 1985 [Z 1404]

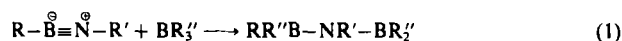
- [1] W. Wojnowski, M. Wojnowski, H. G. von Schnering, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
 [2] W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 519 (1984) 134.
 [3] W. Wojnowski, K. Peters, M. C. Böhm, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 523 (1985) 169.
 [4] *Chem. Abstr.*; CAS ONLINE.
 [5] ^{29}Si -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. Matienzo, *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

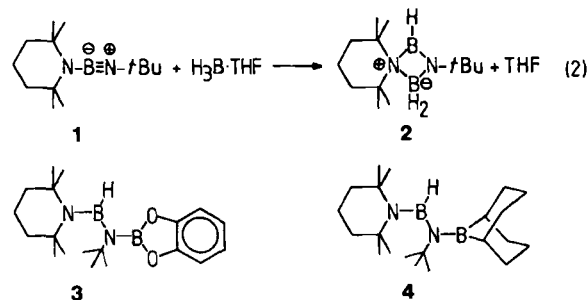
Von Detlef Männig, Heinrich Nöth*, Manfred Schwartz, Siegfried Weber und Ulrich Wietelmann

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].



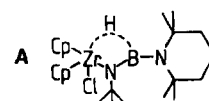
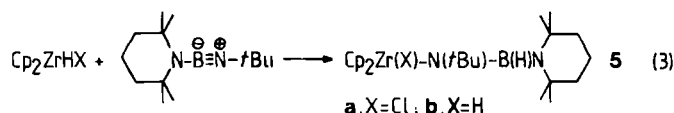
Alkine unterliegen einer *cis*-Hydrometallierung^[5]. Die Hydrometallierung von Iminoboranen haben wir nun am Beispiel von *tert*-Butylimino-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boran **1**^[6] untersucht^[7]. Verwendet man $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{THF}$ (THF = Tetrahydrofuran), so erhält man nach Gleichung (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 Aminoboranen (40–100 kJ/mol)^[11]. Damit **2** entsteht, ist eine Rotation um die zentrale BN-Bindung eines *cis*-Hydroborierungsprodukts erforderlich.

[*] 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
 Meiserstraße 1, D-8000 München 2

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**: $\delta = 16.8$; $\text{HB}(\text{NR}_2)_2$: $\delta = 26\text{--}28$; $\text{RB}(\text{NR}_2)\text{NRLi}$: $\delta = 25$). Die IR-Spektren enthalten keine Valenzschwingungsbanden terminaler BH-Bindungen. Mittelstarke Banden im Bereich $1865\text{--}1910\text{ cm}^{-1}$ 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 Zirkonium-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).

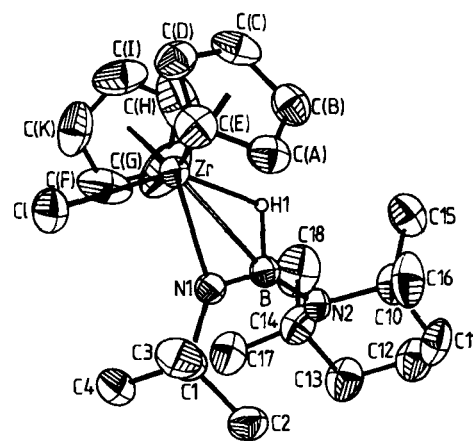


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von **5a** [13]. C-gebundene Wasserstoff-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å bzw. $^\circ$), Standardabweichungen in Klammern: Zr–Cl 2.551(1), Zr–N1 2.211(2), Zr–H1 1.96(2), Zr–B 2.627(2), B–N1 1.360(3), 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_x–Zr–C_y 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 $(\text{CH}_3)_2\text{NBCL}_2$ ^[14], 1.33 Å in $(\text{R}_2\text{N})_2\text{B}^{\oplus}$ ^[15]). Die ZrN-Bindung ist nur geringfügig länger als in Verbindungen von Zr^{IV} mit sp^2 -hybridisierten N-Atomen (2.070 Å in $[\text{ClZr}\{\text{N}(\text{SiR}_3)_2\}_3]$