

ist, ist es grünlich-gelb und wird praktisch verlustfrei durch Sublimation bei $300^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ mbar gereinigt; $\text{Fp} > 270^{\circ}\text{C}$. **1** ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1745 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{v}(\text{C}=\text{O})$, vs). – EI-MS: m/z 326 (M^{+} , 24%), 162 (1/2 M^{+} , 100), 134 ([1/2 M^{+} – CO], 17); FI-MS: m/z 326 (M^{+}), korrekte Isotopenverteilung für $\text{C}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_3$. – ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid, 50°C): $\delta = 145.9, 135.5, 131.9, 116.8$.

4: In einem 300mL-Monel-Zylinder werden 5 g Tetrabutylammoniumbromid und 53 mL Oxalylbromid in 150 mL Dichlormethan gelöst und anschließend 8 g Dicyan und 8 g HBr-Gas einkondensiert. Diese Mischung wird 3 d gerührt, wobei die Temperatur schrittweise von 70 auf 140°C erhöht wird. Anschließend wird der Autoklav entspannt und die braune Reaktionslösung im Vakuum zur Trockne eingeengt. Aus dem Abdampfrückstand sublimiert bei $100\text{--}130^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ mbar **4**. Ausbeute: ca. 45 g weiße Kristalle (73% bezogen auf Dicyan). Falls nötig, kann **4** durch Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ oder Säulenfiltration (40 g Produkt auf 80 g SiO_2 (0.060–0.200 mm), Eluieren mit CHCl_3) weiter gereinigt werden; $\text{Fp} = 150\text{--}151^{\circ}\text{C}$. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1348$ (m), 1270 (vs), 1195 (w), 1140 (s), 1035 (s), 515 (m), 468 cm^{-1} (m). – EI-MS: m/z 396 (M^{+} , 100%), 315 ($[M^{+}\text{-- Br}]$, 50). – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 25°C): $\delta = 139.6$.

Eingegangen am 6. Mai 1988 [Z 2747]

- [1] H. W. Roesky, N. Amin, G. Remmers, A. Gieren, U. Riemann, B. Dederer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 223; D. Günther, D. Bosse, *ibid.* 92 (1980) 138 bzw. 19 (1980) 138; H. W. Roesky, K. Keller, J. W. Bats, *ibid.* 95 (1983) 904 bzw. 22 (1983) 881; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1323.
- [2] Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. VII/4, Thieme, Stuttgart 1968, S. 264ff.
- [3] A. H. Gulbenk, US-Pat. 3471496 (1966), Dow Chemical Co.; *Chem. Abstr.* 71 (1969) P 124 489b.
- [4] a) Y. C. Tong, *J. Heterocycl. Chem.* 12 (1975) 1127; b) Y. Yamashita, K. Saito, T. Suzuki, C. Kabuto, T. Mukai, T. Miyashi, *Angew. Chem.* 100 (1988) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 434.
- [5] a) K. H. Büchel, H. Erdmann, *Chem. Ber.* 109 (1976) 1625; b) J. J. Baldwin, P. K. Lumma, F. C. Novello, G. S. Ponticello, J. M. Sprague, D. E. Duggan, *J. Med. Chem.* 20 (1977) 1189; c) A. W. Lutz, S. DeLorenzo, *J. Heterocycl. Chem.* 4 (1967) 399.

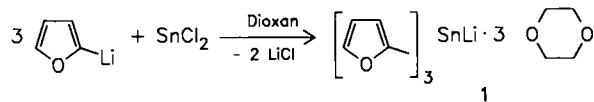
Festkörperstruktur eines Lithiumtriorganostannats

Von Michael Veith*, Cornelius Ruloff, Volker Huch und Fritz Töllner

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Übertragung von Triorganostannylgruppen auf elektrophile Zentren werden seit vielen Jahren Lithiumtriorganostannate verwendet^[1,2]. Während es an Methoden zu ihrer Synthese nicht mangelt^[3], scheiterten direkte Strukturuntersuchungen bisher, weil die Verbindungen weder isolierbar noch kristallisierbar waren. Besonders im Zusammenhang mit mechanistischen Fragen gibt es kontroverse Diskussionen, ob z. B. das Lithiumatom direkt an das Zinnatom gebunden ist oder ein Ionenpaar vorliegt^[3] oder wann man mit diesen unterschiedlichen Strukturen rechnen muß. Unsere Erfahrungen auf dem Gebiet der Metallalkoxystannate nutzend^[4], ist es uns nun gelungen, Lithiumtris(α -furyl)stannat **1** als erste Verbindung dieser Art kristallin zu erhalten und durch Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen.

Zur Synthese von **1** verwendeten wir α -Furyllithium^[5] und Zinn(II)-chlorid. Das in farblosen Kristallplättchen anfallende **1** enthält formal noch drei Dioxanmoleküle pro Lithiumatom.



* Prof. Dr. M. Veith, Dipl.-Chem. C. Ruloff, Dr. V. Huch, Dr. F. Töllner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken

Die Dioxanmoleküle sind unterschiedlich stark gebunden. Unter reduziertem Druck und bei leicht erhöhter Temperatur (10^{-3} Torr, 50°C) lassen sich zwei dieser Moleküle aus der Verbindung abspalten (Elementaranalyse des verbleibenden Produktes). In Tabelle 1 sind die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten der Wasserstoffatome des Furylrestes von **1** sowie die Kenngrößen der Elementarzelle von **1** zusammengestellt.

Tabelle 1. Einige ^1H -NMR-, Kristall- und Strukturparameter von **1**.



^1H -NMR (nur Furyl-Bereich, $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$): $\delta = 6.25$ (dd, $J(\text{H}_a, \text{H}_c) = 1.6$ Hz, 1H, $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=$), 6.33 (d, $J(\text{H}_a, \text{H}_b) = 2.9$ Hz, 1H, $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=$), 7.71 (d, $J(\text{H}_a, \text{H}_c) = 0.5$ Hz, 1H, $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=$)

Triklin, Raumgruppe: $P\bar{1}$, $a = 1089(1)$, $b = 1372(1)$, $c = 1974(3)$ pm, $\alpha = 102.5(1)$, $\beta = 104.6(1)$, $\gamma = 91.25(8)^{\circ}$, $V = 2775 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$; 7037 Reflexe im Bereich $3^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$, davon 2603 als „nicht beobachtet“ eingestuft ($F_0 < 4 \cdot \sigma_{F_0}$), 445 Parameter. $R = 0.073$, $R_s = 0.084$

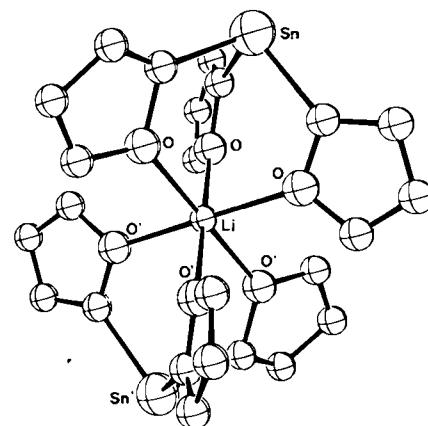
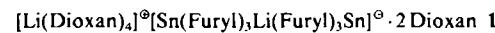


Abb. 1. Struktur des Anions $[\text{Sn}(\text{Furyl})_3\text{Li}(\text{Furyl})_3\text{Sn}]^{\ominus}$ von **1**. Bei den unbeschrifteten Atomen handelt es sich um C-Atome. Im Kation $[\text{Li}(\text{Dioxan})_4]^{\oplus}$ findet man folgende Li-O-Abstände: 186(3), 193(3), 193(3) und 194(3) pm. Einige gemittelte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] im Anion: Sn-C 218.8(9), Li-O_{eq} 209.6(9), Li-O_{ax} 229(1), C₆-C_B 136(1), C_B-C_Y 141(1), C_Y-C₆ 131(1), C_a-O 141(1), C₆-O 138(1); C-Sn-C 96(2), O-Li-O 87-93.

In Abbildung 1 ist als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[6] das zentrosymmetrische Anion von **1** gezeichnet. Verbindung **1** ist demnach nicht als einfaches Tris(furyl)lithiumstannat zu formulieren, sondern als ein Ionenpaar aus einem von vier Dioxaneinheiten koordinierten Lithium-Ion und einem komplexen Anion. Das Anion entsteht formal durch Reaktion eines Lithium-Ions mit zwei Tris(furyl)stannat-Ionen. Zwei kristallographisch unabhängige, aber strukturell sehr ähnliche Anionen befinden sich mit ihren Inversionszentren auf den Positionen 0, 0, 0 und 0, 0, 0,5 der Elementarzelle, während das Kation eine allgemeine Lage einnimmt. Ohne Wechselwirkung mit Metallatomen füllen zwei Dioxanmoleküle den Kristall noch zusätzlich auf, so daß man folgende allgemeine Formel für die kristallisierte Verbindung **1** angeben kann:



Die Zinnatome haben die für dreifach koordinierte Zinn(II)-Atome typische pyramidale Umgebung^[7] mit C-Sn-C-Winkel nahe an 90° . Während das Lithiumatom im Kation $[\text{Li}(\text{Dioxan})_4]^{\oplus}$ fast ideal tetraedrisch koordiniert ist, hat es im Anion eine verzerrt oktaedrische Umgebung von Sauerstoffatomen der Furylgruppen. Vier Abstände zu den „äquatorialen“ Sauerstoffatomen (Mittelwert 209.6(9)

pm) lassen sich von den beiden „axialen“ (229(1) pm) gut unterscheiden, so daß man die Koordinationsfigur um das Lithiumatom auch als quadratisch-planar mit zusätzlicher axialer Wechselwirkung beschreiben kann. Wir führen die beobachtete Verzerrung um das Lithiumatom im Anion von **1** nicht auf elektronische, sondern auf sterische Effekte zurück: Einerseits streben Lithium-Ionen normalerweise tetraedrische Koordination an (mit einem Li-O-Erwartungswert von 190–195 pm)^[8] und andererseits ist der Abstand der Sauerstoffatome untereinander durch die spezielle Anordnung in den Tris(furyl)stannat-Ionen vorgegeben. Der einzige mögliche Ausweg hieraus scheint der in der Struktur gefundene Kompromiß zu sein.

Arbeitsvorschrift

Eine Suspension von 1.26 g (6.6 mmol) SnCl_3 in 40 mL Et_2O wird bei -50°C rasch mit einer Lösung von 20 mmol Furyllithium [5] in 50 mL Et_2O versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch 8 h gerührt und von LiCl abfiltriert. Nach Abdampfen der flüchtigen Bestandteile verbleiben blaßgelbe Kristalle, die aus 30 mL Dioxan umkristallisiert werden; 1 bildet farblose Plättchen. Ausbeute: 1.76 g (45%).

Eingegangen am 16. Mai 1988 [Z 2762]

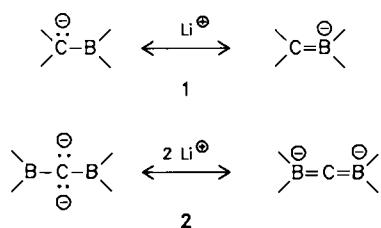
- [1] M. Pereyre, J. P. Quintard, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 2401.
- [2] A. S. Alnajjar, G. F. Smith, H. G. Kuivila, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1271.
- [3] M. Pereyre, J. P. Quintard, A. Rahm: *Tin in Organic Synthesis*, Butterworth, London 1987.
- [4] M. Veith, R. Rösler, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 1071.
- [5] V. Ramanathan, R. Levine, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1216.
- [6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53159, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* 104 (1982) 1.
- [8] P. Hubberstey, *Coord. Chem. Rev.* 66 (1985) 1.

Ein monomeres Diboryldilithiomethan mit 1,3-Diborataallen-Struktur**

Von Monika Pilz, Jürgen Allwohn, Ralf Hunold, Werner Massa und Armin Berndt*

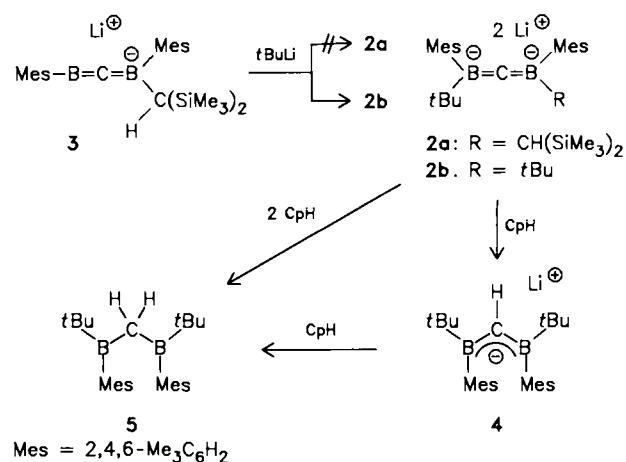
Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Boryllithioalkane^[1] sind borstabilisierte^[2] Carbanionen mit Borataalken-Struktur **1**^[3]. Mit **2b** stellen wir das erste Diboryldilithiomethan mit Daten vor, die seine 1,3-Diborataallen-Struktur **2**^[4] belegen.



Beim Versuch, durch Addition von *tert*-Butyllithium an **3**^[5] das 1,3-Diborataallen **2a** herzustellen, erhielten wir das 1,3-Diborataallen **2b**, das eine zweite *tert*-Butylgruppe

anstelle der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe des Edukts enthält. Das Dilithiumsalz **2b** kristallisiert mit zwei Ethermolekülen aus der Pentan-Lösung des komplexen Reaktionsgemisches in Form gelber Quader aus (Ausbeute: 50%).



2b läßt sich mit einem Äquivalent Cyclopentadien (CpH) in die monoprotonierte Form **4** umwandeln, die sich mit einem weiteren Äquivalent CpH zu **5** protonieren läßt, das auch aus **2b** und CpH im Überschuß zugänglich ist. **2b** reagiert also wie ein Dilithiomethan.

Tabelle 1. Einige physikalische und spektroskopische Daten von **2b**, **4** und **5**. Spektren in $[\text{D}_6]\text{THF}$ (**2b**, **4**) und CDCl_3 (**5**).

2b: gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 148^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 50%. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.80$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.07, 2.21 (je s, je 6 H, σ - CH_3), 2.50 (s, 6 H, p - CH_3), 6.63 (s, 4 H, m -H); $^{13}\text{C-NMR}$ (-40°C): $\delta = 21.2$ (2 C, p - CH_3), 25.1, 26.1 (je 2 C, σ - CH_3), 34.5 (6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 127.9, 128.0 (je 2 C, m -C), 134.2 (2 C, p -C), 140.8, 142.6 (je 2 C, σ -C), 149.2 (br., 2 C, i -C), 180.2 (br., 1 C, CB_3); $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 32$ ($v_{1/2} = 595$ Hz)

4: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.75$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.88 (s, 18 H, σ - und p - CH_3), 4.56 (s, 1 H, CHB_3), 5.92 (s, 4 H, m -H); $^{13}\text{C-NMR}$ (-40°C): $\delta = 21.6$ (q, 2 C, p - CH_3), 25.0 (q, 4 C, σ - CH_3), 33.0 (q, 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 99.7 (d, 1 C, CHB_2), $^{1}J_{\text{C}-\text{H}} = 107.3$ Hz, 125.0 (d, 4 C, m -C), 129.5 (s, 2 C, p -C), 136.2 (s, 4 C, σ -C), 154.4 (s, 2 C, i -C); $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 61$ ($v_{1/2} = 1071$ Hz)

5: farblose Kristalle, $\text{Fp} = 57^\circ\text{C}$, Ausbeute: NMR-spektroskopisch quantitativ. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.09$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.84 (s, 12 H, σ - CH_3), 2.31 (s, 6 H, p - CH_3), 2.54 (s, 2 H, CH_2B_2), 6.65 (s, 4 H, m -H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 21.1$ (q, 2 C, p - CH_3), 22.6 (q, 4 C, σ - CH_3), 28.6 (q, 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.6 (br. s, 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.6 (br. t, 1 C, CH_2B_2), $^{1}J_{\text{C}-\text{H}} = 99.3$ Hz, 127.1 (d, 4 C, m -C), 134.8 (s, 4 C, σ -C), 135.6 (s, 2 C, p -C), 144.0 (br. s, 2 C, i -C); $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 88$ ($v_{1/2} = 952$ Hz)

Die Strukturen **2b**, **4** und **5** ergeben sich aus den ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektren (Tabelle 1); die Struktur von **2b** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse untermauert. Das an zwei Boratome gebundene C-Atom von **2b** ist mit $\delta(^{13}\text{C}) = 180$ gegenüber den entsprechenden in **3** (127) und **4** (100) stark entschirmt; die Boratome sind mit $\delta(^{11}\text{B}) = 32$ (3: 41 und 54, 4: 61) deutlich abgeschirmt. Abschirmung der Enden und Entschirzung des Zentrums sind charakteristische Eigenschaften von Allenen^[6]. In Tetra-*tert*-butylallen beträgt die Verschiebung des zentralen C-Atoms $\delta = 199.2$ ^[7]. Die (lineare) Chiralität von **2b** gibt sich in unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der diastereotopen *ortho*- und *meta*-C-Atome und *ortho*-Methylgruppen in den ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren zu erkennen.

Aus der Röntgenstrukturanalyse^[8] von **2b** (Abb. 1) geht eine leicht deformierte 1,3-Diborataallen-Struktur mit C_2 -Achse durch das zentrale C-Atom C1 hervor. Der B-C1-B'-Bindungswinkel beträgt 168° , wobei die Boratome vom Schwerpunkt der Lithium-Ionen weggewinkelt sind. Die

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Priv.-Doz. Dr. W. Massa, M. Pilz, J. Allwohn, Dr. R. Hunold
Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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