

nach unserem Wissen strukturell charakterisiert. Wir haben daher eine Röntgenstrukturanalyse von **3a** durchgeführt^[11].

Kristallines **3a** besteht aus eindimensional verknüpften Koordinationspolymeren mit fast symmetrisch verbrückenden Mesityltellurolatoliganden und tetraedrisch koordiniertem Cadmium (Abb. 1 links). Die durchschnittliche Cd-Te-Bindungslänge von 2.837 Å weicht nur wenig von dem Cd-Te-Abstand von 2.80 Å in CdTe ab (Zinkblende-Typ). Die verhältnismäßig offene, eindimensional-lineare Struktur ist bedingt durch die sterisch anspruchsvollen Mesityl-Substituenten, die eine Annäherung der einzelnen $[\text{Cd}(\mu\text{-Te})_2]_\infty$ -Ketten verhindern (Abb. 1 rechts). Wie kürzlich gezeigt wurde, hängen die Strukturen von Arylthiolatocadmiumkomplexen $[\{\text{Cd}(\text{SAr})_2\}_n]$ stark vom Raumbedarf der Arylgruppen ab. So sind dreidimensional verknüpfte Gitter von Adamantan-artigen Käfigen (Ar = Ph^[14]) und makrocyclische Netzwerke im Falle von *ortho*-Substituenten (Ar = 2-MeC₆H₄^[15]) ebenso bekannt wie die völlige Fragmentierung polymerer Strukturen und Bildung molekularer Einheiten im Fall extremer sterischer Abschirmung^[11, 9]. **3a** nimmt in diesem Zusammenhang eine Mittelstellung ein^[16].

Experimentelles

2a: Alle Experimente wurden unter Argon mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln ausgeführt. Unter Rühren wurde zu einer Lösung von Dimethyltellurid^[17] (0.543 g, 1.10 mmol) in 10 mL THF bei –78 °C mit einer Kanüle eine 1 M Lösung von LiBHET₃ in THF (2.4 mL, 2.4 mmol) zugegeben. Die Farbe schlug innerhalb einer Minute von tiefrot nach hellgelb um. Das Gemisch wurde 15 min gerührt, das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 40 mL Petrolether (K_p = 40–60 °C) verrührt und auf –78 °C gekühlt. HBF₄ · Et₂O wurde injiziert (0.80 g, 4.97 mmol) und das Gemisch langsam auf –20 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde gerührt, bis sich das Lithiumtellurolat gelöst hatte. Die Lösung wurde filtriert und im Vakuum bei –20 °C konzentriert. Das Produkt wurde nach Abkühlung auf –78 °C als farblos-erhaltener Feststoff erhalten, der sich oberhalb von –30 °C rosa färbte und > 0 °C unter Gasentwicklung und Abscheidung von elementarem Tellur zersetzte. Die Rohausbeute war nahezu quantitativ. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃, 0 °C): δ = –2.68 (s, Te-H), 2.16 (s, 3 H, *p*-Me), 2.26 (s, 6 H, *o*-Me), 6.80 (s, 2 H). ¹³C-NMR (CDCl₃, –40 °C): δ = 20.6 (*p*-Me), 28.8 (*o*-Me), 126.7 (Te-C), 127.7 (*m*-C), 136.5 (*p*-C), 141.6 (*o*-C). Bei Zugabe von HBF₄ · Et₂O in THF als Lösungsmittel trat auch bei –78 °C sofortige Zersetzung auf.

2b: $[\{2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te}\}_2] \cdot \text{Zu}$ $[\{2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{MgBr}\}]$, hergestellt aus $[\{2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}\}]$ (20 g, 70.6 mmol) in 100 mL THF (100 % Ausbeute nach 2 h Rückfluß), wurde bei –50 °C unter schnellem Rühren feingepulvertes Tellur gegeben (9.0 g, 70 mmol). Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und bis zur vollständigen Auflösung des Tellurs gerührt. Die hellgrüne Lösung wurde mit Sauerstoff oxidiert und in 200 mL 2 M HCl gegossen. Das rotviolette Produkt wurde mit Petrolether extrahiert (3 × 200 mL) und aus Ethanol umkristallisiert, F_p = 91–93 °C (18.5 g, 80 %). Das Tellurol **2b** wurde wie für **2a** angegeben aus $[\{2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te}\}_2]$ erhalten. Die hohe Löslichkeit von **2b** ließ eine Umkristallisation nicht zu. Die Verbindung färbte sich bei –30 °C langsam braun und zersetzte sich schnell bei 5 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, –20 °C): δ = –2.95 (s, Te-H), 1.60 (d, 18 H, *o*- und *p*-CHMe₂), 2.80 (Septett, 1 H, *p*-CHMe₂), 3.28 (Septett, 2 H, *o*-CHMe₂), 6.95 (s, 2 H). ¹³C-NMR (CDCl₃, –40 °C): δ = 23.8 (*o*-CHMe₂), 24.1 (*p*-CHMe₂), 34.0 (*p*-CHMe₂), 39.5 (*o*-CHMe₂), 113.2 (Te-C), 121.3 (*m*-C), 148.8 (*p*-C), 152.6 (*o*-C).

2c: Aus $[\{2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te}\}_2]$ ^[18] wie für **2a** beschrieben. Das farblose kristalline Produkt wird bei –40 °C rosafarben und zersetzt sich zunehmend bei weiterem Erwärmen. ¹H-NMR (CDCl₃, –20 °C): δ = –1.25 (s, 1 H, Te-H), 1.24 (s, 9 H, *p*-tBu), 1.58 (s, 18 H, *o*-tBu), 7.40 (s, 2 H). ¹³C-NMR (CDCl₃, –40 °C): δ = 31.5 (*p*-CMe₃), 32.6 (*o*-CMe₃), 34.8 (*p*-CMe₃), 39.0 (*o*-CMe₃), 119.6 (Te-C), 122.7 (*m*-C), 149.1 (*p*-C), 154.4 (*o*-C).

3a: Zu einer Lösung von **2a** (2.20 mmol) in Petrolether (K_p = 40–60 °C) wurde bei –20 °C eine Lösung von $[\text{Cd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (0.47 g, 1.08 mmol) in 40 mL Petrolether injiziert. Das Gemisch wurde 20 min gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und filtriert. Der Rückstand wurde mit 20 mL Petrolether gewaschen und aus DMF umkristallisiert. Gelbe Kristalle (0.372 g, 0.54 mmol, 50 %). Korrekte Elementaranalyse. ¹H-NMR (C₅D₅N): δ = 2.13 (s, 3 H, *p*-Me), 2.30 (s, 6 H, *o*-Me), 6.72 (s, 2 H).

Eingegangen am 15. Februar 1991 [Z 4444]

- [2] H. Gysling in S. Patai, Z. Rappoport, *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Bd. 1, Wiley, Chichester 1986, S. 650.
- [3] J. E. Drake, R. T. Hemmings, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1879.
- [4] $[\text{C}_6\text{H}_2\text{Bu}_3\text{TeLi}(\text{THF})_3]$ ist bekannt: W. W. Du Mont, R. Hensel, S. Kubiniok, L. Lange, T. Severengiz, *Phosphorus Sulfur* 38 (1988) 85. Die Strukturen von $[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{TeNa}(\text{TMEDA})_2]$ und $[\text{C}_6\text{H}_2\text{Pr}_3\text{TeK}(\{18\}\text{Krone-6})]$ wurden kürzlich bestimmt: P. J. Bonasia, J. Arnold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990 1299.
- [5] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, G. M. Sheldrick, *Trans. Faraday Soc.* 1969, 1409.
- [6] W. A. Herrmann, C. Hecht, E. Herdtweck, H. J. Kneuper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 132.
- [7] H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* 3 (1965) 113.
- [8] $[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{TeSn}(\text{nBu})_3]$ wurde aus ArTeLi und *n*Bu₃SnCl in THF als gelbes Öl erhalten, ca. 100 %. ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): δ = 0.3–1.5 (m, 27 H, Bu), 1.90 (s, 3 H, *p*-Me), 2.43 (s, 6 H, *o*-Me), 6.73 (s, 2 H).
- [9] M. Bochmann, K. J. Webb, M. Mazid, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [10] I. D. Sadekov, G. M. Abakarov, S. G. Kuren, A. D. Garnovski, V. I. Minikin, *Zh. Obshch. Khim.* 56 (1986) 2168 (*Chem. Abstr.* 106, 60224t); M. L. Steigerwald, C. R. Sprinkle, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7200; S. M. Stuczynski, J. G. Brennan, M. L. Steigerwald, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4431; J. Kischkewitz, D. Naumann, *Z. Allg. Anorg. Chem.* 547 (1987) 167.
- [11] **3a:** Kristalle aus Dimethylformamid. Röntgenmessungen wurden mit einem Enraf-Nonius-FAST-TV-Area-Detector-Diffraktometer und MoK_α-Strahlung durchgeführt (Graphitmonochromator), Elementarzelle und Intensitätswerte wurden erhalten unter Verwendung der „Small Molecule“-Version der SADONL Software [12]. Datenvermessung bis zu $(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}} = 0.65$, 4772 Reflexe, davon 1632 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.069$). Die Strukturlösung nach der Schweratommethode, Verfeinerung mit Full-Matrix-Least-Squares-Methode, Absorptionskorrektur nach DIFABS [13]. Tetragonal, Raumgruppe *P*4₂, *a* = *b* = 15.945, *c* = 7.594 Å, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber}} = 2.085 \text{ g cm}^{-3}$, *R* = 0.057. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] J. W. Pflugrath, A. Messerschmidt, *The MADNES System*, Version 11.9 (1989), modifiziert für kleine Moleküle von B. Schierbeck, Enraf-Nonius, Delft.
- [13] N. Walter, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.
- [14] D. C. Craig, I. G. Dance, R. G. Garbutt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 165; I. G. Dance, R. G. Garbutt, D. C. Craig, M. L. Scudder, T. D. Bailey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1164; I. G. Dance, R. G. Garbutt, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4057.
- [15] I. G. Dance, R. G. Garbutt, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1571.
- [16] Bisher bekannte Beispiele für eindimensionale Cadmiumthiolat-Ketten haben oktaedrisch oder dodekaedrisch koordinierte Metallzentren: I. G. Dance, M. L. Scudder, R. Secomb, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1794; E. Dübler, E. Gyr, *ibid.* 27 (1988) 1466; M. B. Hursthouse, O. Z. F. Khan, M. Mazid, M. Motevalli, P. O'Brien, *Polyhedron* 9 (1990) 541.
- [17] M. Akiba, M. V. Lakshminantham, K. Y. Jen, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 4819.
- [18] L. Lange, W. W. DuMont, *J. Organomet. Chem.* 286 (1985) C1; W. W. DuMont, L. Lange, H. H. Karsch, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* 121 (1988) 11.

Synthese und Struktur eines Azadistanniridins**

Von Hansjörg Grützmaker* und Hans Pritzkow

Dreigliedrige Ringe mit zwei Silicium- oder Germaniumatomen und einem Heteroatom Y als Ringbaustein sind bekannt und haben bemerkenswerte Strukturen^[1]. Wir berichten hier über Synthese und Struktur des ersten Azadistanniridins.

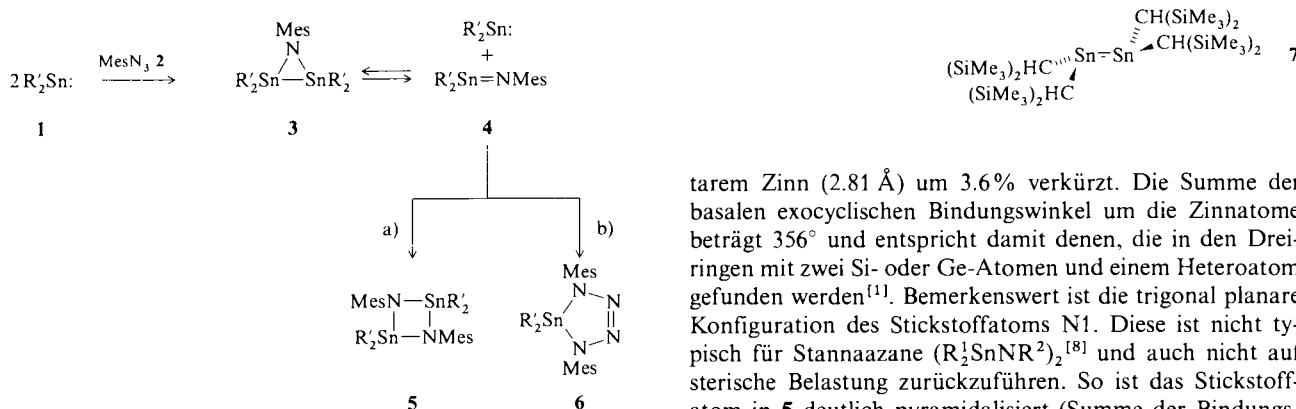
Die Reaktion von Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]-stannyllen **1**, das auch im Festzustand monomer vorliegt^[2],

[*] Dr. H. Grützmaker, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von Prof. G. Huttner, Prof. W. Sundermeyer, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung gefördert. Wir danken einem der Gutachter für wertvolle Hinweise.

[1] M. Bochmann, K. Webb, M. Harman, M. B. Hursthouse, *Angew. Chem.* 102 (1990) 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 638; M. Bochmann, K. J. Webb, *Abstr. 5th Int. Conf. Metalorg. Vapour Phase Epitaxy*, Aachen 1990, S. 205; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 204 (1991) 149.

mit Mesitylazid **2**^[3] im Molverhältnis 2.5:1 führt unter spontan einsetzender Stickstoffentwicklung in guter Ausbeute zum Azadistanniridin **3**^[4]. Dieses kristallisiert aus der Reaktionslösung in Form ziegelroter, großer Kristalle, die in organischen Solventien nicht unzersetzt gelöst werden können (Schema 1).



Schema 1. $R' = 2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$, Mes = Mesityl, a) Reaktion von **1** mit **2** bei Molverhältnis 2.5:1 oder warmes Toluol auf **3**; b) Reaktion von **1** mit **2** bei Molverhältnis 1:3.5.

Wird die Reaktion von **1** mit **2** in C_6D_6 ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch verfolgt, so kann zunächst neben dem Signal von **1** ($\delta = 682$) nur ein weiteres für **3** bei $\delta = -194$ detektiert werden. Nach einigen Stunden bei Raumtemperatur nimmt die Intensität des Signals von **1** relativ zu **3** wieder zu und als zweites Produkt der Cycloreversion beginnt das Diazadistannetidin **5** zu kristallisieren.

Gibt man zu Kristallen von **3** warmes Toluol (ca. 60°C), so tritt ebenfalls unter Farbbänderung von rot nach gelb [2 + 1]-Cycloreversion^[5] zum Stannylen **1** und Stannanimin **4** ein, das in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Wiberg und Vasisht^[6] zu **5** dimerisiert. Bei der Umsetzung von **1** mit **2** im Verhältnis 1:3.5 wird das Stannanimin **4** nahezu quantitativ durch **2** in einer [2 + 3]-Cycloaddition zu **6** abgefangen^[6].

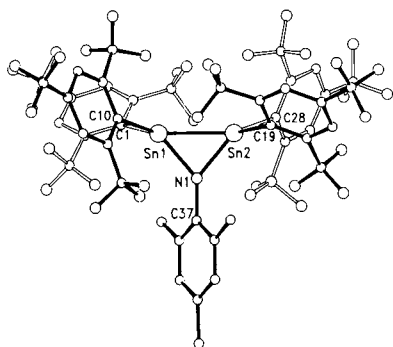


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1-Sn2 2.709(2), Sn1-N1 2.079(11), Sn2-N1 2.074(16), Sn1-C1 2.305(8), Sn1-C10 2.316(9), Sn2-C19 2.301(10), Sn2-C28 2.306(12); Sn1-N1-Sn2 81.4(4), Sn1-N1-C37 138.9(12), Sn2-N1-C37 139.7(10), Sn2-Sn1-N1 49.2(4), Sn2-Sn1-C1 125.3(3), Sn2-Sn1-C10 128.9(3), C1-Sn1-C10 101.6(3), Sn1-Sn2-N1 49.4(3), Sn1-Sn2-C19 125.2(3), Sn1-Sn2-C28 129.6(3), C19-Sn2-C28 101.3(4).

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[7] von **3** ist in Abbildung 1 gezeigt. Die Zinn-Stickstoff-Bindungslängen

sind im typischen Bereich von sterisch belasteten cyclischen Zinn-Stickstoff-Verbindungen^[8], die Zinn-Zinn-Bindung in **3** (2.709 Å) ist dagegen sehr kurz^[9]; gegenüber derjenigen in Distannen **7**^[10] (2.768 Å, formale Sn-Sn-Doppelbindung) ist sie signifikant, gegenüber tetraedrisch umgebenem, elemen-

tares Zinn (2.81 Å) um 3.6% verkürzt. Die Summe der basalen exocyclischen Bindungswinkel um die Zinnatome beträgt 356° und entspricht damit denen, die in den Dreiringen mit zwei Si- oder Ge-Atomen und einem Heteroatom gefunden werden^[11]. Bemerkenswert ist die trigonal planare Konfiguration des Stickstoffatoms N1. Diese ist nicht typisch für Stannaazane (R_2SnNR_2)^[8] und auch nicht auf sterische Belastung zurückzuführen. So ist das Stickstoffatom in **5** deutlich pyramidalisiert (Summe der Bindungswinkel 353°). Die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung ist um 21.5° gegen die Ringebeine abgewinkelt, obwohl im Vierring im Vergleich zum Dreiring eine geometrisch bedingte Drängung der Substituenten auftritt^[11]. Diese strukturellen Charakteristika können erklärt werden, wenn die Dreiringe als π -Donor-Acceptor-Komplexe im Sinne des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells verstanden werden^[12] oder aber gebogene Bindungen zur Molekülbeschreibung herangezogen werden^[13].

Eingegangen am 15. März 1991 [Z 4504]

CAS-Registry-Nummern:

1, 131079-28-2; **2**, 14213-00-4; **3**, 134311-22-1.

- [1] a) Si-Si-C: S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7776; b) Si-Si-N: G. R. Gillette, R. West, *J. Organomet. Chem.* **394** (1990) 45; c) Si-Si-O: H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, G. R. Gillette, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6865; d) Si-Si-S: R. West, D. J. De Young, K. J. Haller, *ibid.* **107** (1985) 4942; e) Si-Si-Se und Si-Si-Te: R. Peng-Koon Tan, G. R. Gillette, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **10** (1991) 546; f) Ge-Ge-C und Ge-Ge-N: T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *ibid.* **9** (1990) 2061; g) Ge-Ge-S: T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *ibid.* **7** (1988) 2015; h) Ge-Ge-Te: T. Tsumuraya, Y. Kabe, W. Ando, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1159.

[2] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Organometallics* **10** (1991) 23.

[3] I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **91** (1958) 2330.

[4] Experimentelles: Alle Reaktionen werden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln und Apparaturen durchgeführt. 2 g (3 mmol) **1** werden in 10 mL *n*-Hexan gelöst und 0.19 g (1.2 mmol) **2** mit einer Spritze zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich rot, Stickstoffentwicklung ist beobachtbar. Nach ca. 1 h beginnt **3** auszukristallisieren und es wird nach 24 h abfiltriert; Ausbeute 75–80%. **3**: Fp = 137°C , die Schmelze entfärbt sich. ^{19}F -NMR (C_6D_6 , 84.25 MHz): $\delta = -57.4$ (breit, 24 F, *ortho*- CF_3), -63.3 (s, 12 F, *para*- CF_3); ^1H -NMR (C_6D_6 , 89.55 MHz): $\delta = 1.79 - 2.21$ (m, 9 H, CH_3), $7.53 - 8.25$ (m, 10 H, arom. H); MS (70 eV): m/z (%) 815 ($\text{R}'_2\text{Sn}=\text{NMes}$, 2.4), 682 ($\text{R}'_2\text{Sn}$, 6), 663 ($\text{R}'_2\text{Sn}-\text{F}$, 3), 401 ($\text{R}'\text{Sn}$, 36), 262 ($\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_8$, 6), 243 ($\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_7$, 100).

[5] J. Barrau, J. Escudie, J. Satgé, *Chem. Rev.* **90** (1990) 283, zit. Lit.

[6] N. Wiberg, S.-K. Vasisht, *Angew. Chem.* **103** (1991) 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 93.

[7] **3**: Kristalle verzwilligt, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.981(13)$, $b = 14.170(13)$, $c = 15.032(13)$ Å, $\alpha = 73.26(7)$, $\beta = 80.54(7)$, $\gamma = 64.85(6)^\circ$, $V = 2578$ Å³, $Z = 2$. 11 214 gemessene Reflexe, davon 5850 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, ω -scan). Zur Strukturbestimmung konnten wegen der Zwillingsbildung nur 2867 beobachtete Reflexe verwendet werden. Verfeinerung: Sn und teilweise F-Atome anisotrop, C, N isotrop. Die *para*- CF_3 -Gruppen sind fehlgeordnet und wurden jeweils durch zwei starre Gruppen angepaßt (isotrop); die Phenylringe wurden als starre Gruppen isotrop verfeinert. $R = 0.074$, $R_w = 0.083$ (407 Parameter). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-techni-

sche Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55337, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

- [8] H. Puff, D. Hänsgen, N. Beckermann, A. Roloff, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.* 373 (1989) 37.
- [9] Etwas kürzere Zinn-Zinn-Bindungen werden in fünffach koordinierten Acetat-verbrückten Stannanen gefunden. Eine vergleichende Übersicht geben: H. Puff, B. Breuer, G. Gehrke-Brinkmann, P. Kind, H. Reuter, W. Schuh, W. Wald, G. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* 363 (1989) 265.
- [10] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2387.
- [11] Einzelheiten zur Struktur von **5** sowie eine ausführliche Diskussion der Reaktivität von **3**, **5** und **6** erfolgt in größerem Zusammenhang.
- [12] R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6577; D. Cremer, E. Kraka, *ibid.* 107 (1985) 3800; D. Cremer, J. Gauss, E. Cremer, *THEOCHEM.* 46 (1988) 531.
- [13] J. A. Boatz, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3025.

Thiadistanniran, 1,2-Dithiadistannetan und Selenadistanniran, kleine Ringe mit Zinn-Zinn-Bindung**

Von Annemarie Schäfer, Manfred Weidenbruch*, Wolfgang Saak, Siegfried Pohl und Heinrich Marsmann

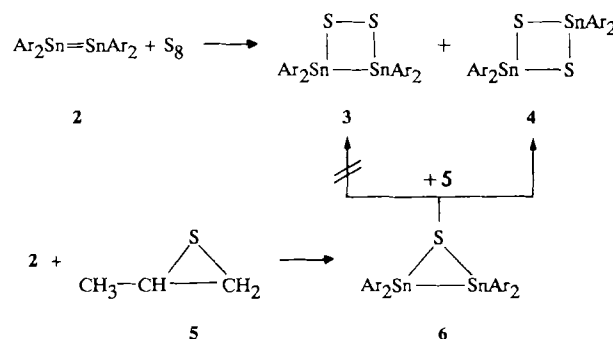
Professor Peter Sartori zum 60. Geburtstag gewidmet

Die zumeist erst im letzten Jahrzehnt isolierten Moleküle mit Mehrfachbindungen zwischen schwereren Hauptgruppenelementen haben sich als ausgezeichnete Synthesbausteine für Verbindungen erwiesen, die auf anderen Wegen kaum zugänglich sind. So reagieren beispielsweise Disilene $R_2Si=SiR_2$ und Digermene $R_2Ge=GeR_2$ mit den schwereren Chalcogenen glatt zu Dreiringsystemen, den Thia-^[1], Selen- und Telluradisiliranen^[2] bzw. den Thia-^[3], Selen-^[3, 4] und Telluradigermiranen^[5].

Erstaunlicherweise waren bisher keine Additionen an die Zinn-Zinn-Doppelbindung bekannt, obgleich Masamune und Sita bereits 1985^[6] die formale Rückreaktion nachweisen konnten, da beim Erhitzen von Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)cyclotristannan **1** das in Lösung stabile Distannan **2** gebildet wird. Allerdings war **1** nur über einen mehrstufigen Syntheseweg in geringer Ausbeute zugänglich^[6]. Kürzlich konnten wir zeigen, daß **1** durch Einwirkung von 2,4,6-Triisopropylphenylmagnesiumbromid auf Zinn(II)-chlorid in einem Schritt und in guter Ausbeute erhalten wird. Zudem lieferte die Umsetzung von **2** mit Tellur ein Telluradistanniran, den ersten Dreiring mit Sn_2X -Gerüst^[7].

Anders verläuft die Reaktion von **2** mit Schwefel, da erst bei einem Verhältnis der Edukte von eins zu zwei die Umsetzung – erkennbar am Verschwinden der tiefroten Farbe von **2** – abgeschlossen ist. Isoliert werden zwei Produkte, deren Elementaranalysen und Massenspektren für das Vorliegen isomerer Dithiadistannetan sprechen. Das farblose Isomer konnte als das schon bekannte 1,3-Dithiadistannetan **4**^[8], das gelbe Isomer als das 1,2-Dithiadistannetan **3** identifiziert werden.

Die 1,2-Konstitution von **3** wird beispielsweise durch das ^{119}Sn -NMR-Spektrum belegt, das eine $^1J(^{119}Sn, ^{117}Sn)$ -Kopplung von 4667 Hz aufweist, die typisch für Moleküle mit Zinn-Zinn-Bindung ist.



Schema 1. Ar = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂.

Die Röntgenstrukturanalyse von **3**^[9] (Abb. 1) sichert diesen Vorschlag und zeigt zusätzlich einige unerwartete Details auf. Der Sn_2S_2 -Vierring ist gefaltet mit einem Interplanarwinkel zwischen den aus $Sn-Sn'-S$ und $Sn-Sn'-S'$ gebildeten Ebenen von 22°. Das Molekül hat kristallographisch C_2 -

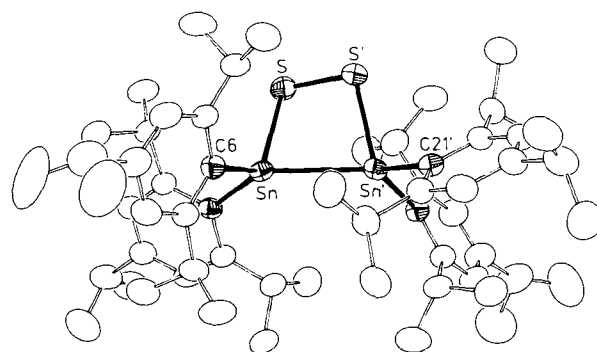


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit, ohne Wasserstoffatome). Symmetrieäquivalente Atome sind durch Striche gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Sn-Sn' 288.9(1), Sn-S 248.0(1), S-S' 209.1(3), Sn-C6 218.9(4), Sn-C21 217.9(4); Sn-S-S' 95.8(1), S-Sn-Sn' 78.2(1); Torsionswinkel (Mittel der Winkel zwischen den gegenüberliegenden Ebenen aus C6-Sn-Sn'/C21-Sn-Sn' und C6'-Sn'-Sn'/C21'-Sn-Sn') 0.7.

Symmetrie, wobei die C_2 -Achse durch die Mitte der S-S- und Sn-Sn-Bindungen verläuft. Besonders interessant ist die Koordinationssphäre der Zinnatome, die durch die beiden C-Atome der Arylgruppen und das jeweils andere Zinnatom (Winkelsummen von jeweils 354°) nahezu planar umgeben sind. Ein ähnliches Phänomen wurde beispielsweise bei den Oxa-^[10], Thia-^[11] und Selenadisiliranen^[12] beobachtet und im Zusammenhang mit den kurzen Si-Si-Abständen als Hinweis auf π -Komplexe zwischen dem Disilen und Chalcogenatomen diskutiert. Ein ähnliches Bindungsmodell ist für **3** jedoch auszuschließen, da innerhalb des Ringes alle Bindungen gegenüber den üblichen Abständen gedehnt sind.

Die leichte Bildung von **3** ist insofern überraschend, da die analogen Ringsysteme mit den schwereren Elementen der 4. Hauptgruppe bisher unbekannt waren. Auch in der organischen Chemie wurden 1,2-Dithietane lange Zeit lediglich als Reaktionsintermediate angesehen, ehe vor wenigen Jahren der erste Vierring dieser Art als Teil eines polycyclischen Systems isoliert wurde^[11].

[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dr. A. Schäfer, Dipl.-Chem. W. Saak, Prof. Dr. S. Pohl

Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, W-2900 Oldenburg

Prof. Dr. H. Marsmann
Fachbereich Chemie der Universität-Gesamthochschule, Paderborn

[**] Verbindungen des Germaniums und Zinns, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 7. Mitteilung: M. Weidenbruch, J. Schlaefke, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.