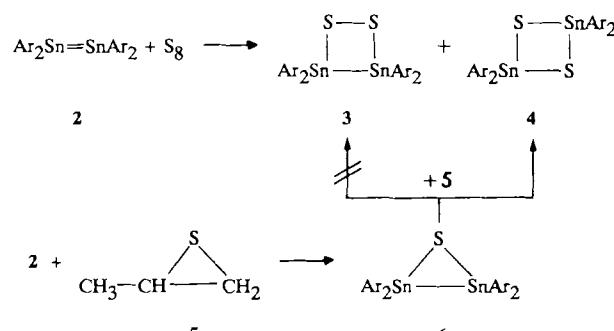


- sche Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55337, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] H. Puff, D. Hänsgen, N. Beckermann, A. Roloff, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.* 373 (1989) 37.
- [9] Etwas kürzere Zinn-Zinn-Bindungen 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. Weidenbrück, *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. Krakau, *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.

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



Schema 1. Ar = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂.

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

Von Annemarie Schäfer, Manfred Weidenbrück*, 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 Synthesebausteine für Verbindungen erwiesen, die auf anderen Wegen kaum zugänglich sind. So reagieren beispielsweise Disilene R₂Si=SiR₂ und Digermene R₂Ge=GeR₂ mit den schwereren Chalcogenen glatt zu Dreiringsystemen, den Thia-[¹¹], Selena- und Telluradisiliranen [²²] bzw. den Thia-[¹³], Selena-[^{3,4}] und Telluradigermiranen [¹⁵].

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)cyclotristannann **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 Sn₂X-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 Dithiadistannetane sprechen. Das farblose Isomer konnte als das schon bekannte 1,3-Dithiadistannetan **4** [⁸], das gelbe Isomer als das 1,2-Dithiadistannetan **3** identifi-

Die Röntgenstrukturanalyse von **3** [⁹] (Abb. 1) sichert diesen Vorschlag und zeigt zusätzlich einige unerwartete Details auf. Der Sn₂S₂-Vierring ist gefaltet mit einem Interplanarwinkel zwischen den aus Sn-Sn'-S und Sn-Sn'-S' gebildeten Ebenen von 22°. Das Molekül hat kristallographisch C₂-

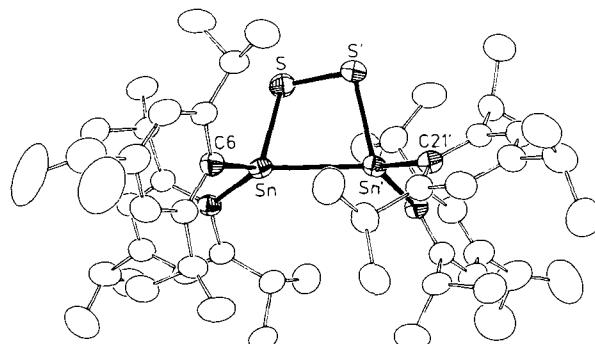


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, ohne Wasserstoffatome). Symmetrieklasse Atome sind durch Striche gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Sn-Sn' 288.9(1), Sn-S 248.0(1), S-S' 209.1(3), Sn-C6 218.9(4), Sn-C21 217.9(4); 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 C₂-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 [²¹] beobachtet und im Zusammenhang mit den kurzen Si-Si-Abständen als Hinweis auf π-Komplexe zwischen dem Disilan und Chalcogenatomen diskutiert. Ein ähnliches Bindungsmodell ist für **3** jedoch auszuschließen, da innerhalb des Rings 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. Weidenbrück, Dr. A. Schäfer, Dipl.-Chem. W. Saak,

Prof. Dr. S. Pohl

Fachbereich Chemie der Universität

Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

Prof. Dr. H. Marsmann

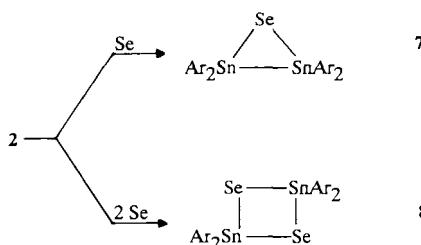
Fachbereich Chemie der Universität-Gesamthochschule, Paderborn

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

Das durch die Einwirkung von Schwefel auf **2** nicht zugängliche Thiadistanniran **6** wird hingegen glatt bei der Umsetzung von **2** mit Methylthiiran **5** erhalten (siehe Schema 1). Die Konstitution von **6** ist durch die Elementaranalyse, das Massenspektrum und das ^{119}Sn -NMR-Spektrum gesichert, in dem die $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$ -Kopplung von 5745 Hz wie bei **3** das Vorliegen einer Zinn-Zinn-Bindung belegt. Zudem führt die erneute Reaktion von **5** mit **6** durch Schwefelinsertion in die Zinn-Zinn-Bindung ausschließlich zu **4**.

Die letztgenannte Umsetzung macht zusammen mit anderen Befunden folgenden Vorschlag für die Bildung von **3** und **4** plausibel: Bei der Addition eines S_2 -Fragments an **2** entsteht unmittelbar **3**, während intermediär gebildetes **6** bei der Heterogenreaktion mit Schwefel spontan in **4** überführt wird. Die Vermutung, **4** könnte aus **3** durch eine Folge von Cycloreversion und Cycloaddition gebildet werden, lässt sich experimentell nicht verifizieren, da **3** auch nach mehrtägigem Erhitzen unverändert bleibt. Ebenso ist die Annahme, daß durch Fragmentierung von **2** zunächst Stannylene (Stannan-diyale) gebildet werden, die mit Schwefel über Stannathione, Ar_2SnS , die Ringe **3** und **4** liefern, wohl auszuschließen. In diesem Fall sollte ähnlich wie bei der Umsetzung von **5** mit **6** ausschließlich der thermodynamisch begünstigte Ring **4** entstehen.

Die Mittelstellung im Reaktionsverhalten von Selen zwischen dem von Schwefel und Tellur äußert sich in dessen Umsetzung mit **2** (Schema 2), aus der auch bei einem Selenunderschluß stets das Selenadistanniran **7** und das 1,3-Diselenadistannetan **8** nebeneinander entstehen. Der Aufbau beider Ringe ist durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten gesichert. Charakteristisch für **7** ist erneut das



Schema 2. $\text{Ar} = 2,4,6-i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$.

^{119}Sn -NMR-Spektrum, das eine $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$ -Kopplung von 4873 Hz zeigt und damit die Zinn-Zinn-Bindung in **7** belegt.

Experimentelles

3 und **4**: Zu 2.00 g (1.27 mmol) **1** in 50 mL Toluol werden bei 90°C 0.15 g (4.70 mmol) Schwefel gegeben und das Gemisch 0.5 h bei dieser Temperatur belassen, wobei ein Farbwechsel von Rot nach Gelb eintritt. Toluol wird durch *n*-Pentan ersetzt, nicht umgesetzter Schwefel abfiltriert. HPLC dieser Lösung zeigt an, daß bei nahezu quantitativem Umsatz 55% **3** und 45% **4** vorliegen. Durch fraktionierende Kristallisation aus *n*-Pentan werden zunächst 0.75 g (35%) gelbe Kristalle von **3**, $\text{Fp} = 232\text{--}234^\circ\text{C}$, isoliert. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.16$ (m, 72 H), 2.71 (sept, 4 H), 3.52 (sehr breit, 8 H), 7.06 (s, $^4\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 20$ Hz, 8 H); ^{13}C -NMR (75.44 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.23, 22.67, 24.06, 25.44, 34.53, 38.70, 122.78, 150.76, 154.43$; ^{119}Sn -NMR (93.23 MHz, C_6D_6 , gegen Me_4Sn): $\delta = 121.5$, ($^1\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 4666$ Hz); MS (CI, Isobutan): m/z 1115 (M^+ + 1.23%); UV/VIS: λ_{\max} [nm] (ϵ) = 391 (756). Aus wenig *n*-Pentan werden anschließend 0.40 g (19%) farbloses **4**, $\text{Fp} = 234\text{--}236^\circ\text{C}$, isoliert. ^1H -NMR: $\delta = 1.14$ (d, 24 H), 1.22 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7$ Hz, 48 H), 2.69 (sept, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7$ Hz, 4 H), 3.92 (m, breit, 8 H), 7.06 (s, $^4\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 28.3$ Hz, 8 H); ^{13}C -NMR: $\delta = 24.02, 25.17, 34.55, 37.05, 122.57, 142.56, 150.96, 155.06$; ^{119}Sn -NMR: $\delta = -46.9$, ($^2\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 174$ Hz).

6: Die Zugabe von 0.14 g (1.90 mmol) **5** in 7 mL Toluol zu 2.00 g (1.27 mmol) **1** in 50 mL Toluol bei 90°C führt zu einer spontanen Farbänderung von Rot nach Gelb. Toluol wird gegen *n*-Pentan ausgetauscht und schwerlösliche Produkte werden abfiltriert. Aus ca. 5 mL *n*-Pentan kristallisieren 1.2 g (58%) hellgelbe Kristalle von **6**, $\text{Fp} = 169\text{--}172^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.22$ (m, 72 H), 2.72 (sept, 4 H), 3.77 (sehr breit, 4 H), 3.90 (sehr breit, 4 H),

7.06 (s, $^4\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 24.4$ Hz, 8 H); ^{13}C -NMR (75.44 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.08, 24.57, 25.18, 25.64, 34.55, 37.04, 39.13$ (breit), 122.35, 150.62, 155.08 (breit), 155.30 (breit); ^{119}Sn -NMR (93.23 MHz, C_6D_6 , gegen Me_4Sn): $\delta = -309$, ($^1\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 5745$ Hz); UV/VIS: λ_{\max} [nm] (ϵ) = 340 (12320). Die unter den gleichen Bedingungen vorgenommene erneute Umsetzung von **6** mit **5** ergibt fast ausschließlich **4**, jedoch kein **3** (HPLC-, NMR-Analyse).

7: 2.00 g (1.27 mmol) **1** und 0.20 g (2.53 mmol) Selen werden in 50 mL Toluol ca. 1 h auf 90°C erhitzt, bis die tiefrote Farbe von **2** verschwunden ist. Toluol wird durch *n*-Pentan ersetzt und nicht umgesetztes Selen wird abfiltriert. Bei der fraktionierenden Kristallisation aus *n*-Pentan resultieren zunächst Gemische aus **7** und **8**, dann fallen 0.50 g (23%) hellgelbe Kristalle von **7** aus, $\text{Fp} = 158\text{--}162^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.17$ (m, 72 H), 2.72 (sept, 4 H), 3.69 (sehr breit, 8 H), 7.06 (s, $^4\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 21.9$ Hz, 8 H); ^{13}C -NMR (75.44 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.09, 24.58, 25.19, 25.77, 34.53, 39.83$ (breit), 122.33, 150.56, 155.34; ^{119}Sn -NMR (93.23 MHz, C_6D_6 , gegen Me_4Sn): $\delta = -393$, ($^1\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 4873$ Hz); ^{77}Se -NMR (47.67 MHz, C_6D_6 , gegen Me_2Se): $\delta = -378$, ($^1\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{77}\text{Se}) = 432/413$ Hz); UV/VIS: λ_{\max} [nm] (ϵ) = 345 (6790).

8: 2.00 g (1.27 mmol) **1** und 0.31 g (3.90 mmol) Selen werden in 40 mL Toluol 15 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung analog **7**. Kristallisation aus *n*-Pentan ergibt 2.1 g (91%) farbloses **8**, $\text{Fp} = 243\text{--}245^\circ\text{C}$. ^1H -NMR: $\delta = 1.15$ (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 6$ Hz, 24 H), 1.22 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 6$ Hz, 48 H), 2.71 (sept, 4 H), 3.97 (m, 8 H), 7.04 (s, $^4\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 28$ Hz, 8 H); ^{13}C -NMR: $\delta = 24.06, 25.20, 34.56, 37.01, 122.56, 140.16, 150.87, 154.89$; ^{119}Sn -NMR: $\delta = -253$, ($^2\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 318$ Hz); ^{77}Se -NMR: $\delta = 84$, ($^1\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{77}\text{Se}) = 868/831$ Hz).

Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte C,H,S(Se)-Analysen.

Eingegangen am 25. März 1991 [Z 4533]

CAS-Registry-Nummern:

1, 98526-67-1; **3**, 134391-62-1; **3** · 0.5 Pentan, 134391-63-2; **4**, 126857-71-4; **5**, 1072-43-1; **6**, 126857-72-5; **7**, 134391-64-3; **8**, 134391-65-4.

- [1] R. West, D. J. De Young, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4942.
- [2] R. P.-K. Tan, G. R. Gillette, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **10** (1991) 546.
- [3] T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *Organometallics* **7** (1988) 2015.
- [4] S. Batcheller, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 3383.
- [5] T. Tsumuraya, Y. Kabe, W. Ando, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1159.
- [6] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6390.
- [7] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **103** (1991) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 834.
- [8] P. Brown, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1621.
- [9] **3** · 0.5 Pentan: Monoklin, Raumgruppe $C2/c, a = 1542.0(1)$, $b = 2715.8(2)$, $c = 1675.4(1)$ pm; $\beta = 104.93(2)$, $V = 6779 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $\rho_{ber} = 1.163$ g cm $^{-3}$. 5563 unabhängige Reflexe, beobachtet ($J > 2\sigma(J)$) 4596, Zahl der Variablen 305, $R = 0.046$, $R_w = 0.045$. Programme: G. M. Sheldrick, SHEXL-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, Cambridge 1976; G. M. Sheldrick, SHEXL-86, Göttingen 1986; Zeichnung: C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-538; Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1976. Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsmummer CSD-55363, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, G. R. Gillette, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6865.
- [11] K. C. Nicolaou, C.-K. Kwang, M. E. Duggan, P. J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3801.

1,2,3-Triphospha-4-silabicyclo[1.1.0]butane aus aktivierten, stabilen Phosphasilenen und weißem Phosphor **

Von Matthias Drieß*

Bicyclo[1.1.0]butane, deren Ring-C-Atome durch Silicium und/oder Elemente der 15. Gruppe vollständig ersetzt wur-

[*] Dr. M. Drieß

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

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