

zen der organischen Substrate mit Schwefel).<sup>[19]</sup> Erstaunlicherweise scheint  $S_2Cl_2$  bisher nicht zur Synthese von 1,2-Dithiolen verwendet worden zu sein.

### Experimentelles

**1:** Zu einer Lösung von *N*-Ethylidiisopropylamin (1.0 mL, 5.76 mmol) und DABCO (6.44 g, 57.6 mmol) in Dichlorehthen (100 mL) bei  $-40^{\circ}\text{C}$  wurde tropfenweise Dischweifeldichlorid (4.6 mL, 57.6 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde 15 min bei  $-40^{\circ}\text{C}$  anschließend 3 d bei Raumtemperatur gerührt und danach 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC) gereinigt (Silicagel Merck 60, Petrolether  $\rightarrow$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Ausbeute: 0.78 g (40%). Typische Versuchsvorschrift für die Umsetzung von **2** und **3**: Eine Lösung von **2** (0.19 g, 0.59 mmol) oder **3** (0.18 g, 0.59 mmol) und des Lawesson-Reagens (1 g, 2.47 mmol) in wasserfreiem THF (50 mL) wurde 5 h unter Stickstoff unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wurde dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch MPLC gereinigt. Ausbeute 140 mg (70%); schwarze metallische Nadeln (Petrolether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); Schmp. 202–203 °C (Zersetzung); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 339 (6) [ $M^+$ ], 307 (22) [ $M^+ - S$ ], 274 (9) [ $M^+ - S_2\text{H}$ ], 247 (7) [ $M^+ - S_2 - \text{C}_2\text{H}_5 + 1$ ], 174 (6) [ $M^+ - \text{C}_3\text{S}_3 - \text{C}_2\text{H}_5$ ], 160 (7) [ $M^+ - \text{C}_3\text{S}_3 - \text{NC}_2\text{H}_5$ ], 126 (8) [ $M^+ - \text{C}_3\text{S}_4 - \text{NC}_2\text{H}_5$ ], 112 (23) [ $M^+ - \text{C}_2\text{S}_4 - \text{NC}_2\text{H}_5$ ], 100 (38) [ $M^+ - \text{C}_3\text{S}_5 - \text{NC}_2\text{H}_5$ ], 76 (52) [ $M^+ - \text{C}_3\text{S}_5 - \text{NC}_2\text{H}_5$ ]; HR-MS: ber. 338.8467, gef. 338.8450; IR( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2964, 1551, 1314, 1254, 1057, 1000  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.34 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.11 (q,  $J$  = 7.4 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $[\text{D}_3]\text{Pyridin}$ ):  $\delta$  = 14.12 ( $\text{CH}_3$ , DEPT), 44.07 ( $\text{CH}_2$ , DEPT), 148.65 und 158.75 (quartäre C), 201.55 (C=S); Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NS}$ : C 28.30, H 1.48, N 4.12; gef.: C 28.02, H 1.18, N 3.96.

**2:** Zu einer Lösung von *N*-Ethylidiisopropylamin (10.4 mL, 60 mmol) in THF (100 mL) bei  $-40^{\circ}\text{C}$  wurde tropfenweise Dischweifeldichlorid (4.8 mL, 60 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde 15 min bei  $-40^{\circ}\text{C}$  und anschließend 3 d bei Raumtemperatur gerührt und danach 5.5 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand chromatographiert (MPLC; Silicagel Merck 60, Petrolether  $\rightarrow$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Ausbeute: 1.06 g (82%, bezogen auf 1/15 des Ausgangsmaterials); rote Nadeln; Schmp. (Petrolether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 179–181 °C (Zersetzung); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 323 (4) [ $M^+$ ], 291 (100) [ $M^+ - S$ ], 276 (18) [ $M^+ - S - \text{CH}_3$ ], 263 (13) [ $M^+ - \text{SCO}$ ], 231 (23) [ $M^+ - S_2\text{CO}$ ], 198 (9) [ $M^+ - \text{S}_3 - \text{C}_2\text{H}_5$ ], 160 (11) [ $M^+ - \text{C}_2\text{S}_3 - \text{NC}_2\text{H}_5$ ], 126 (12) [ $M^+ - \text{C}_2\text{S}_4\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$ ], 112 (27) [ $M^+ - \text{C}_2\text{S}_4\text{O} - \text{NC}_2\text{H}_5$ ], 100 (29) [ $M^+ - \text{C}_3\text{S}_4\text{O} - \text{NC}_2\text{H}_5$ ]; HR-MS: ber. 322.8695, gef. 322.8671; IR( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2922, 1660 (C=O), 1633, 1287 (C=S), 1080, 1009  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.33 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.96 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.42 ( $\text{CH}_3$ , DEPT), 42.97 ( $\text{CH}_2$ , DEPT), 137.46, 148.10, 148.18 und 155.24 (quartäre C), 182.29 (C=O), 201.81 (C=S); Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NOS}$ : C 29.72, H 1.55, N 4.33; gef.: C 29.78, H 1.57, N 4.31.

**3:** Triethylamin (0.42 mL, 3.0 mmol) wurde tropfenweise zu einer Lösung von **1** (0.2 g, 0.59 mmol) und Ethylchloroximidoacetat (0.36 g, 2.4 mmol) in wasserfreiem THF (10 mL) bei  $0^{\circ}\text{C}$  gegeben. Das Gemisch wurde 15 min bei  $0^{\circ}\text{C}$  und weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend durch Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch MPLC gereinigt (Silicagel Merck 60, Petrolether  $\rightarrow$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether, 5/1). Ausbeute: 163 mg (90%). Analog wurde aus Triethylamin (0.21 mL, 1.5 mmol), **2** (0.19 g, 0.59 mmol) und Ethylchloroximidoacetat (0.18 g, 1.2 mmol) die Verbindung **3** erhalten. Ausbeute 172 mg (95%); orangefarbene Kristalle; Schmp. (Petrolether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 191–193 °C (Zersetzung); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 307 (75) [ $M^+$ ], 292 (25) [ $M^+ - \text{CH}_3$ ], 279 (62) [ $M^+ - \text{CO}$ ], 251 (32) [ $M^+ - 2\text{CO}$ ], 219 (39) [ $M^+ - 2\text{CO-S}$ ], 191 (27) [ $M^+ - \text{C}_3\text{S}_2\text{O}$ ], 175 (59) [ $M^+ - \text{C}_3\text{S}_3$ ], 159 (48) [ $M^+ - \text{C}_3\text{S}_3\text{O}$ ], 126 (45) [ $M^+ - \text{C}_2\text{S}_4 - \text{C}_2\text{H}_5$ ], 114 (80) [ $M^+ - \text{C}_3\text{S}_4 - \text{C}_2\text{H}_5$ ], 100 (65) [ $M^+ - \text{C}_2\text{S}_4 - \text{NC}_2\text{H}_5$ ], 88 (100) [ $M^+ - \text{C}_3\text{S}_4 - \text{NC}_2\text{H}_5$ ]; HR-MS: ber. 306.8926, gef. 306.8924; IR( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2945, 1676, 1626, 1553, 1145, 1024  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.32 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.80 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.57 ( $\text{CH}_3$ , DEPT), 42.42 ( $\text{CH}_2$ , DEPT), 136.83 und 146.57 (quartäre C), 182.16 (C=O); Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2\text{S}_5$ : C 31.27, H 1.63, N 4.56; gef.: C 31.07, H 1.59, N 4.51.

Eingegangen am 19. August 1996 [Z 9462]

**Stichworte:** Amine · Heterocyclen · Schwefel · Thione

- [1] J. M. Williams, A. J. Schultz, U. Geiser, K. D. Carlson, A. M. Kini, H. H. Wang, W.-K. Kwok, M.-H. Whangbo, J. E. Schirber, *Science* **1991**, *252*, 1501–1508; M. R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 355–390; J. Garin, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1995**, *62*, 249–304; Y. Misaki, N. Higuchi, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1340–1343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1222–1225.
- [2] T. Jørgensen, T. K. Hansen, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 41–51; W. F. Jager, J. C. de Jong, B. de Lange, N. P. M. Huck, A. Meetsma, B. L. Feringa,

*Angew. Chem.* **1995**, *107*, 346–348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 348–350; G. M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn, *ibid.* **1995**, *107*, 1188–1191 bzw. **1995**, *34*, 1119–1122; S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275–284; S. H. Kawai, S. L. Gilat, R. Ponsinet, J.-M. Lehn, *ibid.* **1995**, *1*, 285–293.

- [3] M. J. Plater, C. W. Rees, D. G. Roe, T. Torroba, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 293–294; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 769–774.
- [4] O. A. Rakitin, C. W. Rees, T. Torroba, *Chem. Commun.* **1996**, 427–428.
- [5] O. A. Rakitin, C. W. Rees, D. J. Williams, T. Torroba, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [6] D. J. Williams, Imperial College, London, persönliche Mitteilung.
- [7] F. Boberg, J. Knoop, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *708*, 148–154; R. Huisgen, W. Mack, E. Anneser, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 656–657. Eine neuere Anwendung und wichtige Literaturzitate finden sich in: J. N. Kim, E. K. Ryu, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8283–8284.
- [8] H. W. Pinnick in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 7 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, S. V. Ley), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 221.
- [9] D. M. McKinnon in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), Pergamon, Oxford, **1984**, Kap. 4.31; *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 3 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Elsevier, Oxford, **1996**, Kap. 3.11.

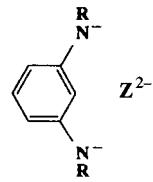
### Ein zweikerniges-Zinn(II)-Amid, ein *meta*-Stannylaminocyclophan, und dessen *ortho*-Stannierungsprodukt, ein dreikerniger Zinn(II)-Cluster\*\*

Holger Braunschweig, Christian Drost, Peter B. Hitchcock, Michael F. Lappert\* und Luc J.-M. Pierssens

Bei der Untersuchung und strukturremischen Charakterisierung von Verbindungen des zweiwertigen Zinns spielen Trimethylsilylamidoliganden wie  $\text{Sn}(\text{NR}_2)_2$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ )<sup>[1]</sup> und  $\text{Sn}(\text{NR}_2)$  ( $2,6\text{-tBu}_2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[2]</sup> eine entscheidende Rolle. Bereits 1994 haben wir uns mit den Liganden 1,4-( $\text{R}\bar{\text{N}}\text{C}_6\text{H}_4\text{H}_2^+$ ) ( $\text{X}^{2-}$ ) und *trans*-1,4-( $\text{R}\bar{\text{N}}\text{C}_6\text{H}_4\text{H}_10$  beschäftigt, die die ersten zweikernigen Verbindungen des zweiwertigen Zinns, 1,4-( $\text{R}_2\text{NSnNR}_2\text{C}_6\text{H}_4$  bzw. *trans*-1,4-( $\text{R}_2\text{NSnNR}_2\text{C}_6\text{H}_{10}$ ), liefern.<sup>[3]</sup> Das 1,2-Isomer  $\text{Y}^{2-}$  des erstgenannten Bisamidoliganden fand bereits Verwendung als Brückenligand in  $[\text{Mg}\{1,2-(\text{RN})_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{OEt}_2)]_2$ <sup>[4]</sup> sowie als Chelatligand in  $\text{M}[1,2-(\text{RN})_2\text{C}_6\text{H}_4]$  ( $\text{M} = \text{Ge}^{[5]}$ ,  $\text{Sn}^{[6]}$ ).

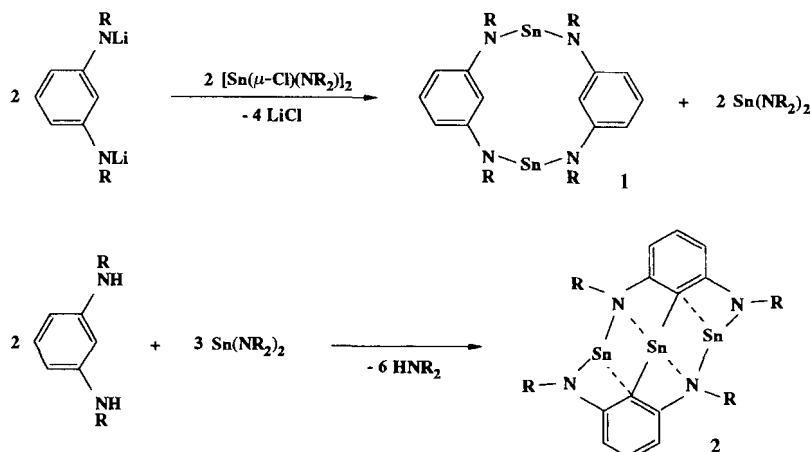
Wir haben uns jetzt mit dem neuen Bisamidoliganden  $\text{Z}^{2-}$  beschäftigt, bei dem es sich um das 1,3-Isomer von  $\text{X}^{2-}$  und  $\text{Y}^{2-}$  handelt ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ). Es ist anzunehmen, daß diese Verbindung eine nützliche Rolle in der Koordinationschemie spielen wird. Wir berichten hier 1) über die Synthese eines neuartigen zweikernigen Zinn(II)-Komplexes, des *meta*-Bis(stannylamino)cyclophans **1**, 2) über den dreikernigen Zinn(II)-Cluster **2** (ein schwach gebundenes Dimer im Kristall), bei dem es sich formal um ein *ortho*-Stannierungs-Derivat von **1** handelt, und 3) über die Strukturen von **1** und **2**, sowohl im kristallinen Zustand als auch gelöst in Benzol.

Die Umsetzung des *N,N'*-Dilithio-Derivates von  $\text{Z}^{2-}$  mit einer äquimolaren Menge an



- [\*] Prof. M. F. Lappert, Dr. H. Braunschweig, Dr. C. Drost, Dr. P. B. Hitchcock, L. J.-M. Pierssens  
The Chemistry Laboratory  
School of Chemistry, Physics and Environmental Science  
University of Sussex  
GB-Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)  
Telefax: Int. +1273/677196  
E-mail: M.F.Lappert@sussex.ac.uk
- [\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Stipendium für H. B.), vom EPSRC (Stipendium für C. D.) und von der Europäischen Union (Stipendium für L. J.-M. P.) gefördert.

$[\text{Sn}(\mu\text{-Cl})(\text{NR}_2)_2]_2$ <sup>[7]</sup> lieferte dunkelrote Kristalle von **1** sowie  $\text{Sn}(\text{NR}_2)_2$ , während durch Reaktion von 1,3-[N(R)H]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (2 mol) mit  $\text{Sn}(\text{NR}_2)_2$  (3 mol) das Dimer **2** in Form orangefarbener Kristalle entstand (Schema 1, Tabelle 1).



Schema 1. Synthese des *m*-Bis(stannylamino)cyclophans **1** und des  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Clusters **2** ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ).

Tabelle 1. Ausgewählte analytische und spektroskopische Daten von **1** und **2** bei 298 K in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (<sup>1</sup>H) oder PhMe/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: <sup>1</sup>H-NMR: 250 MHz; <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)-NMR: 62.86 MHz; <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR: 186.42 MHz; <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR: 99.33 MHz; <sup>15</sup>N-NMR-INEPT (<sup>1</sup>H-NMR): 500 MHz [a].

**1:** Dunkelrot; 66% Ausbeute; Schmp. 120 °C (Zers.); <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 505$ ; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.27$  (s, 18 H, CH<sub>3</sub>, SiMe<sub>3</sub>), 5.56 (t, 1 H, arom. CH,  $^4J = 2.1$  Hz), 6.00 (dd, 2 H, arom. CH,  $^4J = 2.2$ ,  $^3J = 7.7$  Hz), 6.81 (t, 1 H, arom. CH,  $^3J = 7.7$  Hz); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 2.49$  (CH<sub>3</sub>), 107.29 (C3 und C5, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 121.67 (C1, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 148.55 (C2 und C6, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); EI-MS:  $m/z: 738 (M^+, 56\%)$

**2:** Orangefarben; 75% Ausbeute; Schmp. 295 °C (Zers.); Subl. 190 °C (Badtemperatur) bei  $5 \times 10^{-6}$  Torr; <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = -888$  (1 Sn,  $^1J(\text{Sn}, \text{Sn}) = 254$  Hz),  $-501$  (2 Sn,  $^1J(\text{Sn}, \text{Sn}) = 250$ ,  $^1J(\text{Sn}, \text{Sn}) = 600$  Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.33$  (s, 9 H, CH<sub>3</sub>, SiMe<sub>3</sub>), 0.39 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>, SiMe<sub>3</sub>), 6.33 (d, 1 H, arom. CH,  $^3J = 8.2$  Hz), 6.33 (d, 1 H, arom. CH,  $^3J = 7.5$  Hz), 7.23 (t, 1 H, arom. CH,  $^3J = 8$  Hz); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 1.47$  (CH<sub>3</sub>), 3.25 (CH<sub>3</sub>), 109.75, 109.97 (C3 und C5, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 115.63 (C1, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>),  $^1J(\text{C}, \text{Sn}) = 100$ , 198 Hz), 137.76 (C4, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 163.85, 165.03 (C2 und C6, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 0.59$ , 8.05; <sup>15</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = -245.5$ ,  $-234.3$ ; EI-MS:  $m/z: 854 (M^+, 70\%)$

[a] <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR für  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ :  $\delta = +776$  (283 K), für  $[\text{Sn}(\mu\text{-Cl})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ :  $\delta = +138$ .

Zwei <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopische Experimente sollten klären, ob **1** als Intermediat bei der Bildung von **2** aus ZH<sub>2</sub> und  $\text{Sn}(\text{NR}_2)_2$  auftritt. Im ersten Experiment wurde **1** in PhMe/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei Raumtemperatur mit einem Überschuß an  $\text{Sn}(\text{NR}_2)_2$  versetzt. Das NMR-Spektrum zeigte nach 24 h drei Signale: ein bei  $\delta = 774$  zentriertes Quintett für  $\text{Sn}(\text{NR}_2)_2$ , ein Singulett bei  $\delta = 506$  für **1** sowie ein weiteres Singulett bei  $\delta = 586.6$ , das dem Stannyl **3** zugeschrieben wird. Die beiden letztgenannten Signale weisen ähnliche Intensitäten auf. Im zweiten Experiment wurde ZH<sub>2</sub> mit einem Moläquivalent  $\text{Sn}(\text{NR}_2)_2$  unter gleichen Bedingungen versetzt; es wurden die gleichen drei Signale beobachtet, wobei dem Signal

bei  $\delta = 586.1$  ein weiteres bei  $\delta = 596.9$  von ungefähr gleicher Intensität benachbart war. In beiden Experimenten waren die Signale bei  $\delta \approx 590$  zu Quintetts aufgespalten, wie es für eine  $^1J(\text{Sn}, \text{N})$ -Kopplung mit zwei äquivalenten Stickstoffatomen erwartet wird. Wir schließen daraus, daß **3** und nicht **1** ein

Intermediat bei der Bildung von **2** aus ZH<sub>2</sub> und  $\text{Sn}(\text{NR}_2)_2$  ist sowie daß **3** die gezeigte Struktur aufweist und somit in Form zweier Stereoisomere auftreten kann.

Offensichtlich erfordert die Bildung von **2** eine bisher noch nicht beschriebene Stannierung in der 2-Position eines 1,3-Diaminobenzols. Es ist bekannt, daß die Lithiierung eines Aminobenzols in der *ortho*-Position stattfindet, und zwar unter anderem wegen der erhöhten kinetischen Acidität dieser Position als Folge des (−I)-Effektes des elektronegativen Stickstoffatoms; ein N-Stannylsubstituent wie der in **3** übt einen noch größeren (−I)-Effekt aus. Ein zusätzlicher und vielleicht entscheidender Effekt beruht auf der Eigenschaft der benachbarten Stickstoffatome, das Lithiumatom zu komplexieren, wodurch dieses in die 2-Position gelenkt wird; in  $\text{Sn}(\text{NR}_2)_2$  weist das Zinnatom niedrig liegende unbesetzte Orbitale auf und konnte deshalb als Lewis-Säure reagieren.

Im Kristall liegt das *m*-Bis(stannylamino)cyclophan **1** als zentrosymmetrisches Molekül vor (Abb. 1).<sup>[8]</sup> Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle, deren Geometrie im wesentlichen übereinstimmt; im folgenden werden nur Bindungslängen und -winkel eines der beiden Moleküle diskutiert. Die beiden Phenylringe, die über ein Inversionszentrum miteinander verknüpft sind, sind zwangsläufig parallel angeordnet (der Abstand zwischen den Ringebenen beträgt 3.1 Å) und seitlich so gegeneinander versetzt, daß der Winkel zwischen den mittleren Ebenen, die durch die Atome N1-N2-N1'-N2' bzw. C1 bis C6 aufgespannt werden, 74° beträgt. Jedes Zinnatom weist als nächste Nachbarn je

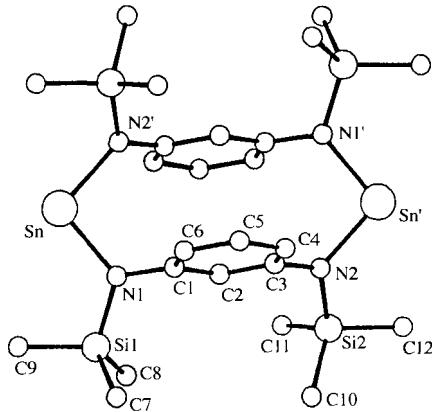


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle: Sn-N1 2.066(7), Sn-N2' 2.069(9), Si1-N1 1.732(9), Si2-N2 1.754(7), N1-C1 1.432(13), N2-C3 1.397(13), N1-Sn-N2' 98.3(3), Sn-N1-C1 120.4(6), Sn-N1-Si1 122.2(5), N1-C1-C2 122.1(8).

zwei Stickstoffatome auf, durch die es V-förmig koordiniert wird; die Sn-N-Bindungslängen betragen 2.066(7) und 2.069(9) Å und die N-Sn-N'-Bindungswinkel 98.3(3)°. Diese Werte ähneln den entsprechenden Bindungslängen und -winkeln von 2.096(1) und 2.088(6) Å bzw. 104.7(2)° in  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ <sup>[1b]</sup> sowie 2.066(6) und 2.082(7) Å bzw. 101.8(3)° in 1,4-(R<sub>2</sub>N-SnR<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.<sup>[3]</sup>

Der dreikernige Cluster **2** weist im kristallinen Zustand ein nahezu gleichseitiges Sn<sub>3</sub>-Dreieck (Abb. 2) als Grundgerüst auf,

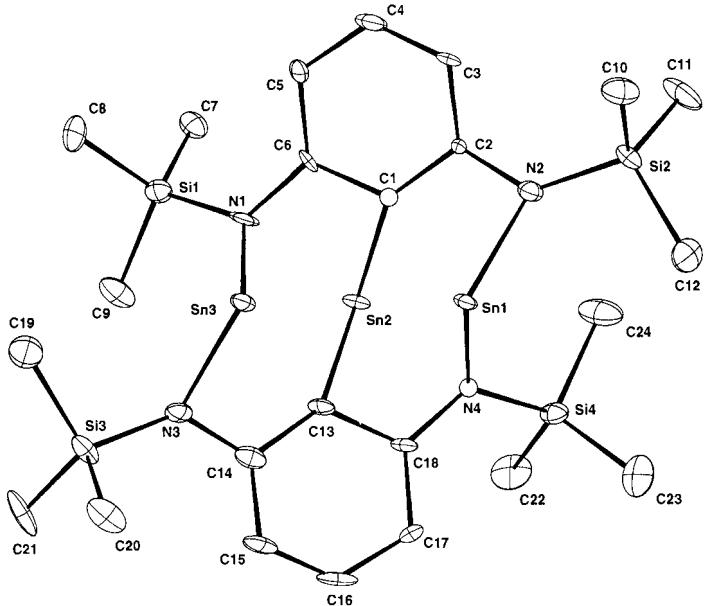


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für eines der beiden unabhängigen Moleküle: Sn1-N2 2.160(13), Sn1-N4 2.212(13), Sn2-N4 2.483(12), Sn1-C1 2.45(2), Sn2-C1 2.31(2), Sn3-C13 2.42(2), C6-C1 1.39(2), C1-C2 1.41(2), C3-C4 1.37(2); N2-Sn1-N4 104.0(5), N2-Sn1-C1 60.6(5), C1-Sn2-C13 98.7(5), N4-Sn1-C1 90.7(5), Sn2-C1-Sn1 87.9(5), N2-C2-C1 114.4(13), C1-C6-N1 114.6(13), N2-C2-C3 125.9(14).

welches mit einer benachbarten  $\text{Sn}_3$ -Einheit eng verbunden ist (Abb. 3). Die Sn-Sn-Abstände ähneln denen 1) im tetraedrischen Zinn (2.810 Å), 2) in polyedrischen Zinnclustern wie Penta[1.1.1]propellanan  $\text{Sn}_5(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_6$  **A** (mittlere Abstände:  $\text{Sn}_{\text{Br}}$ -

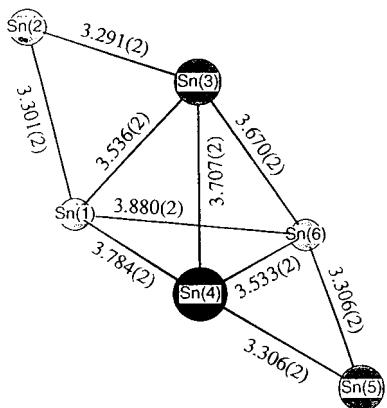


Abb. 3. Sn-Sn-Abstände im  $\text{Sn}_6$ -Gerüst von **(2)**<sub>2</sub>.

$\text{Sn}_{\text{Bk}}$  2.858,  $\text{Sn}_{\text{Bk}}\text{-Sn}_{\text{Bk}}$  3.367 Å (Br = Brücke, Bk = Brückenkopf)<sup>[9]</sup> und 3) im Iminostannylen  $[\text{Sn}(\text{NtBu})_4]$  **B** (3.321 bis 3.348 Å);<sup>[10]</sup> die größeren Abstände in **A** und **B** sowie verwandten Verbindungen werden als nicht- oder schwachbindende Wechselwirkungen aufgefaßt.<sup>[9-11]</sup> Das zentrale Zinnatom Sn2 weist Bindungen zu den jeweils in 2-Position der beiden Phenlenringe befindlichen Kohlenstoffatome C1 und C13 auf; die mittlere Sn-C-Bindungslänge beträgt hier 2.31(2) Å und ähnelt damit dem entsprechenden Mittelwert von 2.261(4) Å in  $\text{Sn}[2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3]_2$ ;<sup>[12]</sup> die beiden Zinnatome Sn1 und Sn3 weisen größere Abstände von 2.44(2) Å zu C1 sowie C13 auf. Die mittleren Bindungslängen Sn1-N2 und Sn3-N3 betragen 2.15(1) Å, die für Sn1-N4 und Sn3-N1 2.22(1) Å. Sn2

steht ebenfalls im engen Kontakt zu N1 und N4 (2.426(14) bzw. 2.483(12) Å).

Während **1** in PhMe/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösungen hochsymmetrisch vorliegt, belegen die <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}- und <sup>15</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (Tabelle 1), daß die beiden Trimethylsilylamidogruppen in **2** magnetisch nicht äquivalent sind. Außerdem zeigen die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (Tabelle 1), daß die Symmetrie des aromatischen Ringes nicht erhalten geblieben ist.

Die hier beschriebenen Reaktionen des Liganden 1,3-(R<sup>1</sup>N)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> zu den außergewöhnlichen Komplexen **1** und **2** sollen auf andere zweiwertige Elemente sowie entsprechende Heterometallverbindungen übertragen werden. Die Metallierung von Arenen wurde bereits für Lithium, Quecksilber(II), Bor (BCl<sub>3</sub>/AlCl<sub>3</sub>), Thallium(III), Blei(IV), Antimon(V) ((SbF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), Tellur(IV) (z.B. TeCl<sub>4</sub> + PhOMe) und einige Edelmetalle<sup>[13]</sup> wie Gold(III) beschrieben. Für Metalle, die in unterschiedlichen Oxidationsstufen auftreten, verläuft diese Reaktion immer über einen Komplex des Metalls in der jeweils höheren Oxidationsstufe; die vorliegende Stannierung mit einem Zinn(II)-Amid zum Dimer **2** ist insofern besonders bemerkenswert und wird für weitere Untersuchungen von Bedeutung sein.

### Experimentelles

1: Eine Lösung von 1,3-[N(SiMe<sub>3</sub>)H]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> [14] (1.6 g, 6.35 mmol) in *n*-Hexan (100 mL) wird unter Rühren mit *n*BuLi (8 mL einer 1.6 M Lösung in *n*-Hexan, 12.69 mmol) versetzt, 1 h unter leichtem Rückfluß erhitzt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wird [Sn(μ-Cl){N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> [7] (4.0 g, 6.35 mmol) hinzugegeben, worauf die Mischung zunächst 12 h bei 25 °C und dann 1 h bei 60 °C gerührt wird. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum auf ca. 40 mL eingeengt. Bei –30 °C erhält man **1** in Form dunkelroter Kristalle (1.50 g, 66%); korrekte Elementaranalyse.

2: Eine Lösung von 1,3-[N(SiMe<sub>3</sub>)H]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> [14] (2.0 g, 7.75 mmol) in *n*-Hexan (70 mL) wird bei 25 °C zu Sn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [1] (5.1 g, 11.6 mmol) in *n*-Hexan (40 mL) getropft. Die Lösung wird 14 h gerührt, im Vakuum eingeengt und der entstandene orangefarbene Feststoff mit Toluol (40 mL) extrahiert. Die etwas trübe Lösung wird filtriert, das Filtrat im Vakuum eingeengt und auf –5 °C gekühlt. Man erhält **2** in Form orangefarbener Kristalle (2.6 g, 75%); korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 29. Juli 1996 [Z 9394]

### Stichworte: Amide · Koordinationschemie · Zinn

- [1] a) D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 895; b) T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *ibid.* **1983**, 639.
- [2] H. Braunschweig, R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1311.
- [3] H. Braunschweig, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Piessens, *Angew. Chem.* **1994**, *104*, 1243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1156.
- [4] A. W. Duff, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Taylor, J. A. Segal, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 271.
- [5] J. Pfeiffer, M. Maringelle, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 245.
- [6] H. Braunschweig, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1922.
- [7] R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, B. S. Jolly, M. F. Lappert, G. A. Lawless, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1302.
- [8] Kristallstrukturdaten von 1 ( $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Si}_4\text{Sn}_2$ ,  $M_r = 738.4$ ): triklin, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 9.814(1)$ ,  $b = 12.101(4)$ ,  $c = 15.288(3)$  Å,  $\alpha = 73.11(2)$ ,  $\beta = 89.57(1)$ ,  $\gamma = 77.65(2)$ °,  $V = 1694.2$  Å<sup>3</sup>,  $F(000) = 744$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.40$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 16.3$  cm<sup>-1</sup>, Kristallabmessungen  $0.5 \times 0.2 \times 0.15$  mm, 5979 unabhängige Reflexe mit  $2 < \theta < 25$ °,  $R1 = 0.063$  für 3532 Reflexe mit  $|F^2| > 2\sigma(F^2)$ ,  $Rw = 0.070$ ,  $S = 1.8$  – Kristallstrukturdaten von 2 ( $\text{C}_{55}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{Si}_6\text{Sn}_6$ ,  $M_r = 1802.2$ ): monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 17.388(9)$ ,  $b = 20.370(7)$ ,  $c = 20.869(9)$  Å,  $\beta = 89.57(1)$ °,  $V = 7357.6$  Å<sup>3</sup>,  $F(000) = 3560$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.63$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2.17$  mm<sup>-1</sup>, Kristallabmessungen  $0.4 \times 0.3 \times 0.25$  mm, 8974 unabhängige Reflexe mit  $2 < \theta < 22$ °,  $R1 = 0.085$  für 6764 Reflexe mit  $|F^2| > 2\sigma(F^2)$ ,  $wR2 = 0.245$  für alle Daten,  $S = 1.036$  – Für **1** und **2**:  $T = 293$  K, Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit Schweratommethode, Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) gegen  $F$  mit Enraf-Nonius-SDP-Programm bzw. gegen  $F^2$  mit SHELLXL-93 mit anisotropen Temperaturparametern für alle Nichtwasserstoffatome. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung be-

schriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-137“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: [tech@chemcrys.cam.ac.uk](mailto:tech@chemcrys.cam.ac.uk)).

- [9] L. R. Sita, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 189.
- [10] M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 3.
- [11] M. S. Gordon, K. A. Nguyen, M. T. Carroll, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1247.
- [12] M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnerring, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1994**, *104*, 1938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1846.
- [13] R. Taylor, *Electrophilic Aromatic Substitution*, Wiley, Chichester, **1990**, Kap. 5.
- [14] J. Nagy, P. Hencsei, E. Zimonyi-Hegedus, *Hung. Period. Polytech. Chem. Eng.* **1974**, *18*(4), 275.

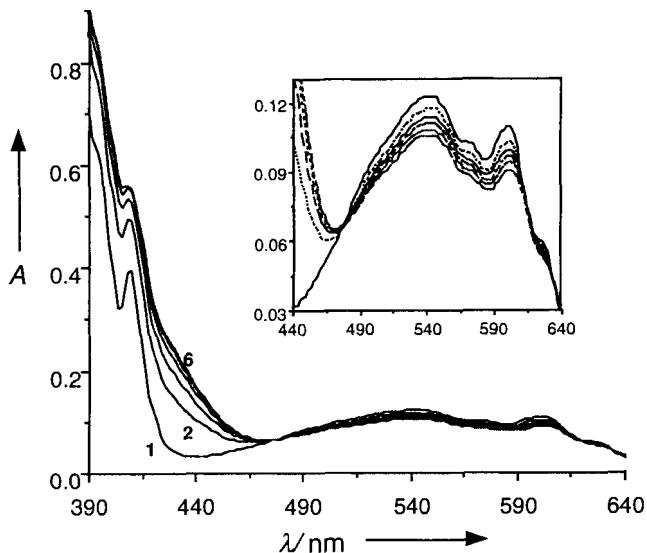
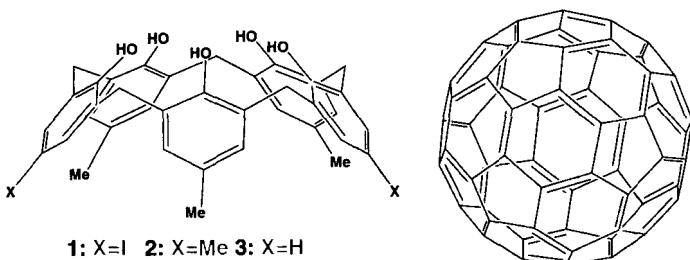


Abb. 1. Absorptionsspektren von  $C_{60}$  ( $1.07 \times 10^{-4}$  mol  $dm^{-3}$ ) in Gegenwart von **1** in  $CS_2$ ; Konzentrationen von **1** für die Kurven (1)–(6) von unten nach oben: 0.0, 1.12, 2.23, 3.35, 4.46,  $5.58 \times 10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$ .

## Ein supramolekularer Komplex von $C_{60}$ mit Calix[5]aren – Struktur im Kristall und in Lösung

Takeharu Haino, Manabu Yanase und Yoshimasa Fukazawa\*

Buckminsterfulleren  $C_{60}$  und verwandte Fullerenen haben zu rasch zunehmenden, regen Forschungsaktivitäten geführt.<sup>[1]</sup> Wegen seiner käfigartigen, ikosaedrischen Struktur ist  $C_{60}$  ein sehr beeindruckendes Molekül, das als schwacher Elektronenacceptor im festen Zustand Clathrate bildet.<sup>[2]</sup> So konnte die selektive Bildung des Clathraten aus  $C_{60}$  und Calix[8]aren hervorragend für die Trennung von  $C_{60}$  und  $C_{70}$  genutzt werden.<sup>[3]</sup> Die Zahl supramolekularer Komplexe von  $C_{60}$  in wässrigen Lösungen ist begrenzt;<sup>[4]</sup> in organischen Lösungsmitteln wurden extrem schwache Charge-Transfer(CT)-Komplexe nachgewiesen.<sup>[5]</sup> Vor kurzem wurde über die Bildung schwacher Einschlußverbindungen aus  $C_{60}$  und Calix[6]arenen berichtet.<sup>[6]</sup> Wegen seiner glatten und dichtgepackten Oberfläche kann  $C_{60}$  sogar in organischen Lösungsmitteln über schwache van-der-Waals-Kräfte gebunden werden, wenn ein geeignetes Wirtmolekül vorliegt. Wir berichten hier über das Bindungsverhalten des Calix[5]arenens **1**<sup>[7]</sup> als Wirtverbindung gegenüber  $C_{60}$  in organischen Lösungsmitteln und stellen die Struktur der Einschlußverbindung im Kristall vor.



Bei Zugabe von **1** zu einer Lösung von  $C_{60}$  wurde eine Farbänderung von violett nach blaßgelb beobachtet; außerdem nahm die Intensität der Schulter zu, die in der Absorptionsbande der Gastverbindung im Bereich 400–470 nm auftritt (Abb. 1). Sowohl der isosbestische Punkt bei 478 nm als auch

die Job-Auftragung sprachen für einen 1:1-Komplex in Lösung.<sup>[8]</sup> Laut Assoziationskonstante des Komplexes (Tabelle 1), die nach der Benesi-Hildebrand-Methode ermittelt wurde, lag in allen Lösungsmitteln der 1:1-Wirt-Gast-Komplex vor. Unseres Wissens ist die Assoziationskonstante des Komplexes  $C_{60} \cdot \mathbf{1}$  mit  $2.1 \pm 0.1 \times 10^3$   $dm^3$   $mol^{-1}$  die größte bekannte in organischen Solventien.

Tabelle 1. Assoziationskonstanten (in  $dm^3$   $mol^{-1}$ ), erhalten aus Titrationen von **1**–**3** mit  $C_{60}$  bei 298 K ( $\lambda = 430$ –440 nm).

	Toluol	Benzol	$CS_2$	<i>o</i> -Dichlorbenzol
<b>1</b>	$2120 \pm 110$	$1840 \pm 130$	$660 \pm 30$	$308 \pm 41$
<b>2</b>	$1673 \pm 70$	$1507 \pm 84$	$600 \pm 3$	$277 \pm 14$
<b>3</b>	$588 \pm 70$	$459 \pm 74$	$284 \pm 70$	$207 \pm 11$

Die Assoziationskonstanten sind lösungsmittelabhängig: Die Löslichkeit der Gastverbindung steigt in der Reihenfolge Benzol, Toluol,  $CS_2$  und *o*-Dichlorbenzol. Die schwach solvatisierte Gastverbindung wird von der Wirtverbindung stark gebunden. Die Gibbs-Energien der Komplexierung wurden gegen die logarithmierten Werte der Löslichkeit [ $mg\ mL^{-1}$ ] der Gastverbindung<sup>[1a]</sup> aufgetragen, wobei sich lineare Abhängigkeiten ergaben (Korrelationskoeffizienten  $R^2$ : **1** 0.943, **2** 0.952, **3** 0.845). Demnach konkurriert in diesen unpolaren Solventien die Komplexbildung mit der Solvatisierung der Gastverbindung.

Die Assoziationskonstanten sind außerdem abhängig von den Substituenten der Wirtverbindungen und nehmen in jedem Lösungsmittel in der Reihenfolge **1** > **2** > **3** ab. Da das Gastmolekül ein schwacher Elektronenacceptor ist, spielen bei der Komplexierung möglicherweise CT-Wechselwirkungen eine Rolle. Um dies zu prüfen, wurden die HOMO-Energien der Wirtmoleküle durch PM3-MO-Rechnungen ermittelt (**1** – 8.819 eV, **2** – 8.843 eV, **3** – 8.875 eV). Die Auftragung der HOMO-Energien gegen die Gibbs-Energien ergab lineare Beziehungen für jedes Lösungsmittel (gemittelter Korrelationskoeffizient für die vier Lösungsmittel:  $R^2 = 0.925 \pm 0.0032$ ).

[\*] Prof. Dr. Y. Fukazawa, Dr. T. Haino, M. Yanase  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Hiroshima University  
1-3-1 Kagamiyama Higashi, Hiroshima-City 739 (Japan)  
E-mail: [fukazawa@sci.hiroshima-u.ac.jp](mailto:fukazawa@sci.hiroshima-u.ac.jp)