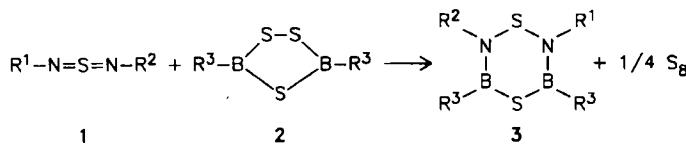


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

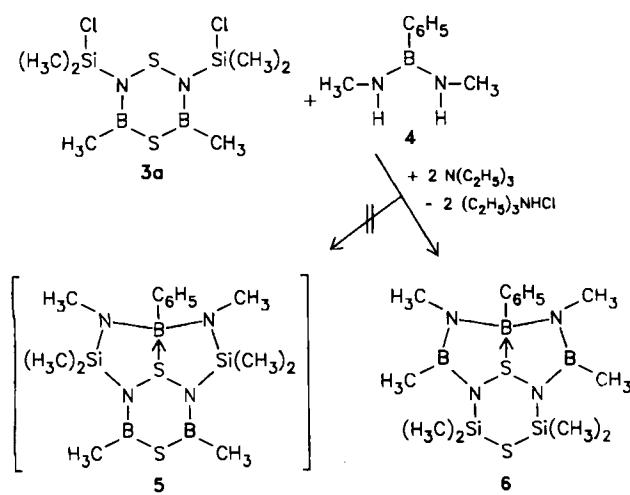
Synthese, Molekül- und Kristallstruktur eines neuen tricyclischen $B_3N_4S_2Si_2$ -Systems**

Von *Carl Habben, Anton Meller, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick**

Acyclische Schwefeldiimide **1** ergeben mit 1,2,4,3,5-Tri-thiaborolanen **2** das cyclische 1,4,2,6,3,5-Dithiadiazadi-borinansystem **3**^[1,2].



Das difunktionelle 2,6-Bis(chlormethylsilyl)-3,5-dimethyl-derivat **3a** reagiert mit Bis(methylamino)phenylboran **4** nicht zum zunächst formulierbaren Produkt **5**, sondern es entsteht das durch Röntgen-Strukturanalyse gesicherte tricyclische System **6**^[3]. Die Struktur **6** (und **5**) wird durch die Koordination von Schwefel an Bor begünstigt; ob **6** ein Umlagerungsprodukt von **5** ist, bleibt unklar.



Das Molekül **6** enthält zwei fast planare Systeme (die beiden Fünfringe mit $Si(CH_3)_2$ - und Methylgruppen), die einen Dachwinkel von 111.4° miteinander bilden. Wenn

die Phenylgruppe ausgenommen wird, hat das Molekül eine Spiegelebene durch C11, B1, S11 und S6 (siehe Abb. 1).

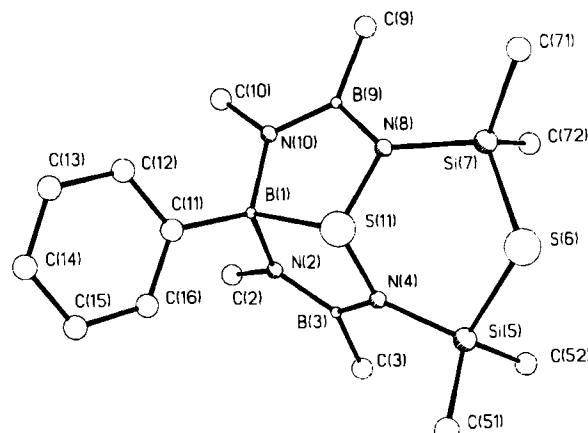


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall (unsystematisch numeriert). Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 715.4(1)$, $b = 1573.3(4)$, $c = 2017.0(5)$ pm, $V = 2.2702$ nm 3 , $Z = 4$, $\mu(Mo_K\alpha) = 0.33$ mm $^{-1}$; $R_w = 0.046$, $R = 0.051$ für 1490 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$; Mo $K\alpha$ -Strahlung, $2\theta_{\max} = 45^\circ$. Wichtige Bindungslängen [pm]: B1-S11 204.4(8), S11-N4 168.1(5), S11-N8 167.8(5), B3-N4 147.6(9), B9-N8 148.1(9), N4-Si5 140.0(9), N10-B9 139.2(9), B1-N2 152.4(9), B1-N10 152.4(9), N4-Si5 174.6(5), N8-Si7 176.3(5), Si5-S6 215.1(3), Si7-S6 214.6(3). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51938, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der B1-S11-Abstand (204.4 pm) entspricht fast dem längsten bisher für tetrakoordiniertes Bor gefundenen (186–207 pm^[4]). Die NS-Abstände (167.8 und 168.1 pm) sind zwar kürzer als in Monocyclen vom Typ **3** (ca. 172 pm^[11]), stimmen aber gut mit denen im bicyclischen Tetraschwefelpentastickstoff-hexafluoroarsenat mit ebenfalls dreifach koordiniertem Schwefel (168–169 pm^[5]) überein. Die BN-Bindungen lassen sich in drei Gruppen einteilen: Einfachbindungen zwischen N2 sowie N10 und dem tetrakoordinierten B1 (152.4 pm), Bindungen mit erheblichem Doppelbindungscharakter, wenn beide Atome Methyl-Substituenten tragen (139.2, 140.0 pm, vgl. 139–144 pm in Borazinen^[6,7]), und die Bindungen B3-N4 und B9-N8 mit dazwischenliegenden Längen (147.6, 148.1 pm).

Im 1H -NMR-Spektrum^[8] ergeben die Si-ständigen Methylgruppen zwei Singulets, wie auch das ^{13}C -NMR-Spektrum^[8] zwischen verschiedenen gebundenen $Si-CH_3$ -Gruppen unterscheidet. ^{11}B -NMR-Signale treten für dreifach koordiniertes Bor^[9] bei $\delta = 35.7$, für vierfach koordiniertes Bor bei $\delta = 13.7$ auf ($CDCl_3/BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ ext., Intensitätsverhältnis ca. 2:1; bei $+60^\circ C$ wurde keine Änderung der chemischen Verschiebungen und Intensitäten beobachtet). Die ^{14}N - und ^{29}Si -NMR-Spektren zeigen jeweils ein verbreitertes (^{14}N : $CDCl_3/H_3CNO_2$ ext., $\delta = -285.7$) bzw. scharfes Singulett (^{29}Si : $CDCl_3/TMS$ int., $\delta = 19.39$). Verbindung **6** sublimiert bei $100^\circ C/2 \cdot 10^{-3}$ mbar. Mehrstündigiges Erhitzen von **6** unter Argon im geschlossenen Rohr auf $150^\circ C$ führt zu teilweiser Zersetzung. Protische Lösungsmittel bauen **6** unter H_2S -Entwicklung ab.

Arbeitsvorschrift

In eine Lösung von 4.24 g (12.8 mmol) **3a** [2] in 150 mL CCl_4 wurde ein Gemisch von 1.90 g (12.8 mmol) **4** und 5.18 g (51 mmol) Triethylamin, gelöst in 50 mL CCl_4 , getropft. Nach 12 h Rückflußkochen, Filtration und Abtren-

[*] Prof. G. M. Sheldrick, Dr. C. Habben, Prof. Dr. A. Meller,

Dr. M. Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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

nung des Solvens sublimierte **6** bei 100°C/2·10⁻³ mbar; farblose Kristalle, Fp=102°C, Ausbeute 33%.

Eingegangen am 4. Februar,
veränderte Fassung am 27. Mai 1986 [Z 1655]

- [1] C. Habben, A. Meller, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 288 (1985) 1.
 - [2] C. Habben, A. Meller, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1022.
 - [3] Systematischer Name von 6: 2,3,5,6,8,8,10,10-Octamethyl-4-phenyl-9,11-dithia-1,3,5,7-tetraaza-8,10-disila-2,4,6-triboratricyclo[5.3.1.0^{4,11}]undecan.
 - [4] H. Nöth, R. Staudigl, *Chem. Ber.* 115 (1982) 813.
 - [5] W. Isenberg, R. Mews, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1388.
 - [6] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. 51, Borverbindungen Teil 17*, Springer, Berlin 1978.
 - [7] H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 692.
 - [8] NMR, Bruker AM 250, ^1H (CDCl₃/TMS int.): δ = 0.38 (s, B-CH₃, 6H), 0.53 (s, Si-CH₃, 6H), 0.61 (s, Si-CH₃, 6H), 2.76 (s, N-CH₃, 6H), 7.25–7.42 (br., C₆H₅, 5H). – ^{13}C (CDCl₃/TMS int.): δ = 1.21 (B-CH₃), 5.30 (Si-CH₃), 6.83 (Si-CH₃), 31.81 (N-CH₃), 127.21–127.85, 133.86–142.81 (B-C/C₆H₅).
 - [9] H. Nöth, B. Wrackmeyer: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin 1978.

Synthese und Kristallstruktur von μ -Thiobis[tris(diethyldithiocarbamato)molybdän(IV)]- Toluol 1:1, einer Verbindung mit der seltenen Mo-S-Mo-Einheit

Von Khalid S. Jasim, Chung Chieh* und Thomas C. W. Mak

Das Interesse an Molybdän-haltigen Enzymen hat intensive Untersuchungen von Schwefel-haltigen Molybdänverbindungen angeregt; häufig wurden Einheiten wie $Mo_2(\mu_2-S)_2$, $Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)_3$ und $Mo_4(\mu_3-S)_4$ in Halogenid-, Cyanid-, Dithiocarbamat(dtc)- und Dithiophosphatkomplexen gefunden^[1-3]. Während es zahlreiche Komplexe mit der Mo-O-Mo-Einheit gibt, z. B. 1^[4], war unseres Wissens nur ein Komplex mit einem Sulfidoliganden bekannt, der zwei Mo^{IV}-Atome verbrückt, und zwar 2^[5].



Wir berichteten bereits darüber, daß eine Lösung von $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ 1 und Tetraethylthiuramdisulfid in Toluol beim längeren Erhitzen unter Rückfluß in inerter Atmosphäre den Cuban-ähnlichen Komplex $3^{[2]}$ bildet, jedoch nach nur 3 h die Verbindung $[\text{Mo}_2(\text{dtc})_6]^{[6]}$ isoliert werden kann. Wenn man diese luftempfindliche Verbindung in Toluol löst und unter Rühren bei 295 K Luft einleitet, entsteht die Titelverbindung 4.



Die IR-, NMR- und UV/VIS-Spektren von **4** unterscheiden sich von denen des Ausgangsmaterials. Die scharfe IR-Bande bei 603 cm^{-1} neben einer starken $\nu(\text{CS})$ -Bande bei 581 cm^{-1} kann in Analogie zur entsprechenden Bande in **2** (620 cm^{-1})^[5] und der μ -Oxo-Bande in **1** (665 cm^{-1})^[4] $\nu_{as}(\text{Mo-S-Mo})$ zugeordnet werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spek-

[*] Prof. Dr. C. Chieh, Dr. K. S. Jasim
Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry
University of Waterloo
Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1
Prof. Dr. T. C. W. Mak
The Chinese University of Hong Kong
Shatin, New Territories

trum von 4 (C_6D_6) ergab, daß alle dtc-Liganden äquivalent sind: $\delta = 0.90$ ($J = 8$ Hz, CH_3), 3.35 (CH_2). 4 weist im UV/VIS-Bereich fünf Banden auf: $\lambda = 526$ w, 461 ($\epsilon = 13840$), 405 (14026), 375 (240), 280 nm (39710). Die beiden schwachen Banden könnten durch d-d-Übergänge, die anderen durch Charge-Transfer zustandekommen.

[Mo(CO)₆] reagiert in Toluol bei 295 K nicht mit Tetraethylthiuramdisulfid. Beim Rückflußerhitzen an Luft entstand [Mo(dtc)₄]. Für die Bildung der Titelverbindung 4 (Hauptprodukt, 60% Ausbeute) scheint die Reaktion über [Mo₂(dtc)₆] wesentlich zu sein. Beim Einleiten von Luft in eine Lösung von [Mo₂(dtc)₆] in Chloroform wurde nicht 4 erhalten, sondern es entstanden die Komplexe 5 und 6^[7], die ebenfalls vollständig charakterisiert werden konnten. Zwischen dem Lösungsmittel Chloroform und den Molybdändithiocarbamaten fanden Redoxreaktionen statt; die Mo-S-Mo-Einheit in 4 bildet sich anscheinend nur im inertten Toluol als Lösungsmittel.



Verbindung **4** ist unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wenig löslich in Benzol und Toluol, aber sehr gut löslich in chlorierten Solventien wie Chloroform. Die durch langsames Eindunsten einer Lösung in Toluol erhaltenen schwarzen Kristalle von **4** wurden an der Luft schnell amorph und verloren ihr Kristallsolvans, doch wiesen die Proben im IR-Spektrum sämtlich Banden des solvatisierenden Toluols auf ($700, 739, 1003 \text{ cm}^{-1}$). Ein frisch hergestellter Kristall blieb in einer 0.5 mm-Lindemann-Glaskapillare in einer Toluol-Atmosphäre während der Dauer einer Röntgen-Strukturanalyse stabil^[8].

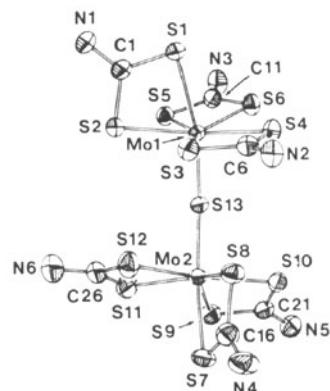


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von $[\text{Mo}_3(\mu\text{-S})(\text{S}_2\text{C}^=\text{N}\text{Et}_2)_6] \cdot \text{C}_2\text{H}_6$ 4 im Kristall; Ethylgruppen und Toluol sind weggelassen. Die Kristalle sind monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.360(4)$, $b = 26.000(7)$, $c = 17.122(5)$ Å, $\beta = 92.42^\circ$, $Z = 4$. Verfeinerung bis $R = 0.063$ mit 8851 beobachteten Mo-Kα-Daten [8].

Abbildung 1 zeigt ausschnittweise die Struktur von 4 im Kristall. Die beiden siebenfach koordinierten Mo^{IV}-Zentren haben die bevorzugte pentagonal-bipyramidale Geometrie. Die Mo-S(dtc)-Bindungslängen betragen 2.496(2)–2.570(2) Å; dabei sind die axialen Bindungen am längsten. Die Mo-S-Mo-Einheit weist Bindungslängen von 2.187(1) und 2.194(1) Å und einen Winkel von 157.2° auf; die Werte für 2 sind 2.173(1) Å (symmetrisch) bzw. 169.5°^[5]. Die kurzen Mo-S-Abstände im Mo-S-Mo-System von 4 sind Mehrfachbindungsanteilen zugeschrieben worden:

$$\sigma[\text{Mo}(d_{z^2}) + S(p_z)] + \pi[\text{Mo}(d_{xz}, d_{yz}) + S(p_x, p_y)]$$