

sions-Aufnahmen bestimmt. Für 43 Reflexe der hk0-Projektion und für 30 Reflexe der h0l-Projektion konnten die Vorzeichen mit Hilfe der Harker-Kasper-Ungleichungen festgelegt und danach über eine Reihe von sukzessiven Fourierprojektionen die Ausgangsparameter für eine dreidimensionale Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate gewonnen werden, wobei die Schwefelatome anisotrop und die Kohlenstoffatome isotrop behandelt wurden. Die Wasserstoffatome blieben unberücksichtigt. Unter diesen Bedingungen konvergierte der R-Wert bei 0.129. Im letzten Cyclus der Verfeinerung war die Veränderung aller Atomparameter kleiner als die Hälfte der entsprechenden Standardabweichung. In Abbildung 1 sind die gefundenen Bindungslängen und Bindungswinkel des 1,2,3,4-Tetrathiadekalins eingetragen.

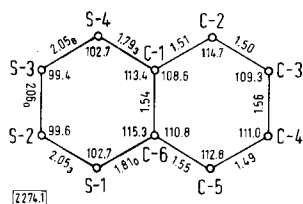


Abb. 1. Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) im 1,2,3,4-Tetrathiadekalin. Standardabweichung der Bindungslängen und Bindungswinkel:  $\sigma_{S-S}$ : 0.008 Å;  $\sigma_{S-C}$ : 0.020 bis 0.023 Å;  $\sigma_{C-C}$ : 0.025 bis 0.033 Å;  $\sigma_{S-S-S}$ : 0.3°;  $\sigma_{S-S-C}$ ,  $\sigma_{S-C-C}$ ,  $\sigma_{C-C-C}$ : 0.7 bis 1.8°.

1,2,3,4-Tetrathiadekalin liegt in einer Sessel-Sessel-Konformation vor. Die Stellung der an C-1 und C-6 gebundenen Schwefelatome ist transäquatorial bezüglich des Cyclohexanrings. Die intermolekularen Abstände der Schwefel-Kohlenstoff-Gerüste sind alle größer als 3.8 Å, so daß wesentliche Einflüsse der Kristallpackung auf die Molekelkonformation auszuschließen sind.

Die Abweichungen von der zweizähligen Symmetrieachse der Molekel sind nicht signifikant. Alle Bindungslängen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den in der Literatur angegebenen Werten für die entsprechenden Einfachbindungen überein. Die relativ kleinen Bindungswinkel der Schwefelatome besonders an S-2 und S-3 sind durch den Einbau der beiden Kohlenstoffatome C-1 und C-6 im Schwefelring zu erklären. Auffallend sind die Diederwinkel (C-6)–(S-1)–(S-2)–(S-3) = 66.1°, (S-1)–(S-2)–(S-3)–(S-4) = 69.1° und (S-2)–(S-3)–(S-4)–(C-1) = 68.3°, die signifikant kleiner sind als die entsprechenden Winkel im  $S_6$ -Schwefel. Überträgt man die Betrachtungen von Pauling<sup>[3]</sup>, der die Differenz der Bindungsenthalpien der Schwefel-Schwefel-Bindung im Cyclohexa- und Cyclooctaschwefel in erster Näherung auf die unterschiedlichen Diederwinkel zurückführte, auf den vier Schwefelatome enthaltenden Sechsring im 1,2,3,4-Tetrathiadekalin, so kann bei einem mittleren Diederwinkel von 68° eine gegenüber dem Cyclooctaschwefel um 1.9 kcal/mol größere Bindungsenthalpie pro S–S-Bindung berechnet werden.

Eingegangen am 3. September 1970 [Z 274]

[\*] Prof. Dr. F. Fehér, Dr. A. Klaeren und Prof. Dr. K.-H. Linke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

[\*\*] Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt.

[\*\*\*] Beiträge zur Chemie des Schwefels, 102. Mitteilung. – 101. Mitteilung: F. Lemmer, F. Fehér, A. Gieren, S. Hecht-fischer u. W. Hoppe, Angew. Chem. 82, 319 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 313 (1970).

[1] F. Fehér u. B. Degen, Angew. Chem. 79, 689 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 703 (1967).

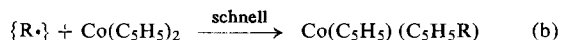
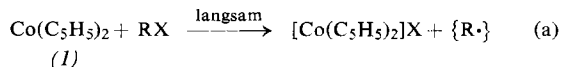
[2] E. R. Howells, D. C. Phillips u. D. Rogers, Acta crystallogr. 3, 210 (1950).

[3] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 131.

## Radikaladditionen an Dicyclopentadienyl-kobalt<sup>[1]</sup> [\*\*]

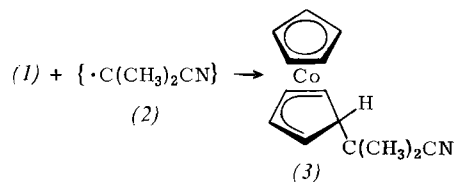
Von Gerhard E. Herberich und Johann Schwarzer<sup>[\*]</sup>

Für die Reaktion von Dicyclopentadienylkobalt (1) mit organischen Halogeniden<sup>[2–4]</sup> ist ein Zweistufen-Radikalmechanismus vorgeschlagen worden<sup>[3]</sup>, bei dem (1) zugleich als Einelektronen-Donor [Gl. (a)] und als Radikalfänger [Gl. (b)] fungiert:



R =  $\text{CCl}_3$  [2],  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  [3],  $\text{CH}_2\text{J}$  [4],  $\text{CHBr}_2$  [4] u. a.  
X = Cl, Br, J

Wir haben die Addition eines Radikals an (1) direkt nachweisen können. Bei der thermischen Zersetzung eines Überschusses von Azoisobutyronitril (AIBN) in siedendem Toluol in Gegenwart von (1) bildet sich praktisch quantitativ Cyclopentadienyl[5-exo-(1-cyan-1-methyläthyl)-cyclopentadien]kobalt (3). Es sind rote, luftbeständige Prismen,  $\text{Fp} = 93\text{--}94^\circ\text{C}$ ;  $\nu_{\text{CN}} = 2230\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\tau = 5.02$  ( $\text{H}_{(2)}$ ,  $\text{H}_{(3)}$ ; „Triplet“),  $\tau = 5.54$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ; Singulett),  $\tau = 7.32$  ( $\text{H}_{(\text{endo})}$ ; Triplet),  $\tau = 7.46$  ( $\text{H}_{(1)}$ ,  $\text{H}_{(4)}$ ; „Quartett“),  $\tau = 9.39$  (2  $\text{CH}_3$ ; Singulett); vgl. [2,4]. Wie die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von (3) zeigen, erfolgt die Addition stereospezifisch.



Die mechanistische Alternative einer primären Einelektronen-Übertragung von (1) auf (2) mit anschließender nucleophiler Addition von  $[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}]^-$  an  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  kann ausgeschlossen werden, da (3) auch in n-Butanol bei  $100^\circ\text{C}$  in sehr guten Ausbeuten erhalten wird.

Bei der Thermolyse von AIBN in Styrol werden nur 50% der gebildeten Radikale (2) in die Polymerketten eingebaut<sup>[5]</sup>; der hohe Dimerisierungsanteil wird einem Käfig-Effekt zugeschrieben. Zersetzt man dagegen AIBN in Gegenwart eines geringen Überschusses von (1) in verdünnter benzolischer Lösung, so erhält man über 80% des Additionsproduktes (3). Diese Befunde stützen den angeführten Mechanismus und machen wahrscheinlich, daß (1) nach Gl. (b) eine Vielfalt von C-Radikalen addieren kann.

[\*] Doz. Dr. G. E. Herberich und Dipl.-Chem. J. Schwarzer  
Anorganisch-chemisches Laboratorium  
Technische Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert.

[1] Untersuchungen zur Reaktivität organometallischer Komplexe, VII. Mitteilung. – VI. Mitteilung: G. E. Herberich u. R. Michelbrink, Chem. Ber., im Druck.

[2] M. L. H. Green, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1959, 3753.

[3] G. E. Herberich u. E. Bauer, J. organometallic Chem. 16, 301 (1969).

[4] G. E. Herberich, E. Bauer u. J. Schwarzer, J. organometallic Chem. 17, 445 (1969).

[5] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Makromolekulare Chemie 58, 188 (1962).

[6] Berechnet nach Angaben in G. Henrici-Olivé u. S. Olivé: Polymerisation. Verlag Chemie, Weinheim 1969.

#### Arbeitsvorschriften:

Unter strengem O<sub>2</sub>-Ausschluß wird eine Lösung von 148 mg (0.90 mmol) AIBN und 249 mg (1.32 mmol) Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in 5 ml wasserfreiem Toluol 15 min (Ölbadtemperatur 130 °C) zum Sieden erhitzt (ca. 97 % Zersetzung des AIBN<sup>[6]</sup>). Man kühlt rasch ab, filtriert über eine G4-Fritte und entfernt das Lösungsmittel sowie organische Verunreinigungen bei 20 °C im Hochvakuum. Sublimation im Hochvakuum ergibt 330 mg analysenreines (3). Ausbeute 97 %, bezogen auf (1).

Eine Lösung von 117 mg (0.71 mmol) AIBN und 327 mg (1.73 mmol) Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in 20 ml Benzol wird 15 Std. unter Rückfluß erhitzt (> 99 % Zersetzung des AIBN<sup>[6]</sup>). Man extrahiert das überschüssige Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit wäßriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und trocknet die Benzolphase mit CaCl<sub>2</sub>. Weitere Aufarbeitung wie beschrieben ergibt 297 mg (3). Ausbeute 81 %, bezogen auf AIBN.

Eingegangen am 3. September 1970 [Z 276]

### Hexathiodigermanate und -distannate: Ein neuer Typ dimerer Tetraeder-Ionen

Von Bernt Krebs, Siegfried Pohl und Willy Schiwy<sup>[\*]</sup>

Über die Natur der aus wäßriger Lösung entstehenden Thiogermanate(IV) bestehen bisher nur sich widersprechende Angaben<sup>[1]</sup>. Die Charakterisierung definierter Phasen ist durch das Auftreten verschiedener Hydratstufen erschwert. Formal analog zu den nach Hochtemperaturmethoden darstellbaren wasserfreien Thiogermanaten und ternären Sulfiden<sup>[2]</sup> wurden wasserhaltige Salze mit der Zusammensetzung M<sub>4</sub>GeS<sub>4</sub>, M<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> und M<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (jeweils · x H<sub>2</sub>O) wahrscheinlich gemacht (M<sup>I</sup> = Alkalimetall)<sup>[1]</sup>; über den strukturellen Aufbau der Thiogermanat-Ionen ist mit Ausnahme des tetraedrischen GeS<sub>4</sub><sup>4-</sup> (z. B. <sup>[3,6]</sup>) nichts bekannt.

Wir konnten durch Auflösen von GeS<sub>2</sub> in einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Sulfids und anschließende Ausfällung der extrem leicht wasserlöslichen Salze mit einem großen Aceton-Überschuß (vgl. <sup>[1a]</sup>) bei konstant gehaltenem pH (7 bis 8) definierte Alkalimetallsalze des Ions Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> herstellen. Durch Änderung des Verhältnisses M<sub>2</sub>S : GeS<sub>2</sub> und des pH lassen sich auch höhere Glieder (Ge<sub>n</sub>Sn<sub>2n+2</sub>)<sup>4-</sup> darstellen.

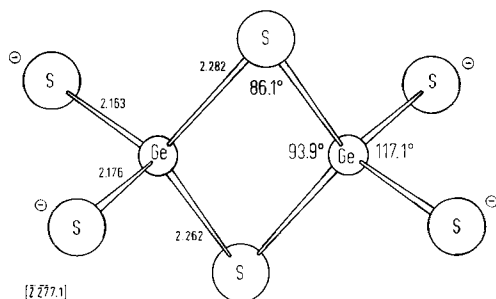


Abb. 1. Konstitution der Ionen Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> und Sn<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup>; Bindungsabstände (in Å) und -winkel für Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> in festem Na<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O.

Na<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O (1) wurde durch Analyse, Schwingungsspektren und eine vollständige Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Danach enthalten „Trithiogermanate“ („Metathiogermanate“) dimere isolierte Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup>-Anionen mit der in Abb. 1 wiedergegebenen Struktur. Diese unerwartete und für Thio- und Oxoanionen neue Struktur über Kanten verknüpfter Tetraeder entspricht dem Aufbau z. B. von Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (in der Gasphase), Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> und der Thiohalogenide (SCX<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und (SSiX<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (X = Halogen). Im Bereich der Sulfide ist nur das Kettenpolymere SiS<sub>2</sub>

nach diesem Verknüpfungsprinzip aufgebaut, nicht jedoch GeS<sub>2</sub><sup>[2]</sup>.

(1) kristallisiert triklin (P $\bar{1}$ ) mit a = 9.978(6) Å, b = 7.020(5) Å, c = 9.601(6) Å, α = 108.41(4)°, β = 92.39(4)°, γ = 91.69(4)°, d<sub>exp.</sub> = 1.80, d<sub>rönt.</sub> = 1.778 g · cm<sup>-3</sup>, Z = 1. Das Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup>-Ion hat in (1) exakte C<sub>i</sub>-Symmetrie, Abweichungen von D<sub>2h</sub> sind sehr gering. Die endständigen Bindungen haben deutliche π-Anteile, während die Brücken-Ge—S-Bindungen etwa Einfachbindungen entsprechen (Summe der Kovalenzradien 2.26 Å). Die Bindungswinkel S(endst.)—Ge—S(Brücke) liegen zwischen 110.1 und 111.8°. Das Festkörper-Ramanspektrum, in dem bei D<sub>2h</sub>-Symmetrie 9 der 18 Grundschnwingungen aktiv sein sollten, zeigt Linien bei 457 (rel. Int. 8), 452 (Sch. 4), 402 (1), 378 (1), 350 (10), 221 (1), 191 (5), 180 (2), 143 (8), 101 (1), 81 (1), 58 (1) cm<sup>-1</sup>.

Die von Schwarz und Giese<sup>[1a]</sup> beschriebenen „Thiopyrogermanate“ sind nicht als einheitliche Phasen existent. Sie bestehen aus Mischungen M<sub>4</sub>GeS<sub>4</sub> und M<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.

Es ist besonders bemerkenswert, daß auch das bisher strukturell nicht charakterisierte und als Metathiostannat Sn<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> bezeichnete formal entsprechende Ion des Zinns die Konstitution eines Hexathiodistannats(IV) Sn<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> mit der in Abb. 1 angegebenen Struktur hat. Wir stellten das von Jelley<sup>[4]</sup> auf komplizierterem Wege isolierte Na-Salz in analoger Weise wie das Thiogermanat her (pH = 8 bis 9). Li, K, Rb und Cs bilden ähnliche Salze mit verschiedenen Wassergehalten.

Na<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O (nicht 16 H<sub>2</sub>O<sup>[4]</sup>) ist isotyp mit (1) und kristallisiert mit a = 10.114(6) Å, b = 7.027(5) Å, c = 9.801(6) Å, α = 108.30(4)°, β = 92.18(4)°, γ = 91.11(4)°, d<sub>exp.</sub> = 1.97, d<sub>rönt.</sub> = 1.945 g · cm<sup>-3</sup>. Die Bindungsverhältnisse im Sn<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup>-Ion ähneln weitgehend denen im Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup>. Raman-Spektrum: 391 (4), 377 (8), 341 (10), 281 (4), 190 (1), 178 (2), 151 (1), 136 (2), 118 (1), 96 (1), 59 (6), 44 (1) cm<sup>-1</sup>.

Eine Röntgenstrukturanalyse des Orthothiostannats Na<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> · 14 H<sub>2</sub>O (2)<sup>[5]</sup> (nicht 18 H<sub>2</sub>O<sup>[4]</sup>) zeigt, daß hier ebenfalls tetraedrisch koordiniertes Sn in Form isolierter SnS<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Ionen vorliegt (d<sub>Sn—S</sub> = 2.380 Å) in Analogie zu PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>, AsS<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SbS<sub>4</sub><sup>3-</sup> und GeS<sub>4</sub><sup>4-</sup> sowie zu SnS<sub>4</sub>-Baugruppen in ternären und quaternären Sulfiden<sup>[6]</sup>. Das Salz (2) kristallisiert monoklin (C2/c) mit a = 8.622(5) Å, b = 23.534(12) Å, c = 11.347(7) Å, β = 110.53(4)°, d<sub>exp.</sub> = 1.84, d<sub>rönt.</sub> = 1.835 g · cm<sup>-3</sup>, Z = 4.

Im Gegensatz zu bisherigen Annahmen<sup>[4]</sup> ist also in festen wasserhaltigen Thiostannaten oktaedrische 6-Koordination [etwa als Sn(OH)<sub>3</sub>(SH)<sub>3</sub>] instabil. Wie Raman-Spektren zeigen, liegt jedoch in wäßriger Lösung in Abhängigkeit vom pH ein Gleichgewicht verschiedener (möglicherweise auch oktaedrisch koordinierter) Spezies vor.

Eingegangen am 4. September 1970 [Z 277]

[\*] Priv.-Doz. Dr. B. Krebs, cand. chem. S. Pohl und cand. chem. W. Schiwy  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] a) R. Schwarz u. H. Giese, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 778 (1930); b) H. H. Willard u. C. W. Zuehlke, J. Amer. chem. Soc. 65, 1887 (1943); c) N. N. Sevryukov, G. E. Salikova u. V. P. Dolganev, Ž. neorg. Chim. (engl. Übers.) 14, 13 (1969); d) vgl. dazu H. Behrens u. J. Ostermeier, Chem. Ber. 95, 487 (1962).

[2] Ausführliche Literaturangaben: B. Krebs u. S. Pohl, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[3] H. Hahn u. Ch. de Lorent, Naturwissenschaften 45, 621 (1958); A. Hardy, G. Perez u. J. Serment, Bull. Soc. chim. France 1965, 2638; E. Parthé, K. Yvon u. R. H. Deitch, Acta crystallogr. B 25, 1164 (1969); M. Ribes u. M. Maurin, Revue Chim. minér. 7, 75 (1970).

[4] E. E. Jelley, J. chem. Soc. (London) 1933, 1580.

[5] B. Krebs u. W. Schiwy, unveröffentlicht.

[6] E. Parthé: Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures. Gordon and Breach, New York 1964; H. Hahn, W. Klingen, P. Ness u. H. Schulze, Naturwissenschaften 53, 18 (1966).