

an C-5 ist in keinem Fall zu beobachten. Dieses Ergebnis schließt eine Wanderung von C-5 unter Retention in den untersuchten Bicyclopenten-Systemen aus, die nach einer semiempirischen MO-Rechnung<sup>[6]</sup> bevorzugt sein sollte. Die beobachtete Stereochemie entspricht einer Inversion an C-5 und erfüllt damit die stereochemischen Voraussetzungen für einen orbitalsymmetrie-kontrollierten Prozeß<sup>[7]</sup>.

Tabelle 1. Kinetische Parameter bei 50 °C.

| Reaktion  | Halbwertszeit<br>[min] | $\Delta G^\ddagger$<br>[kcal/mol] | $\Delta H^\ddagger$<br>[kcal/mol] | $\Delta S^\ddagger$<br>[cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ] |
|---|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|
| (2a) → (5)  | 165                    | 25.2                              |                                   |   |
| (2b) → (5)  | 83                     | 24.7                              |                                   |   |
| (3a) → (6)  | 67                     | 24.5                              | 25.4 ± 0.3                        | 2.3 ± 1.6   |
| (3b) → (6)  | 38                     | 24.2                              | 25.6 ± 0.2                        | 3.7 ± 0.8   |
| Bicyclo[2.1.0]pent-2-en →<br>1,3-Cyclopentadien [a] | 112                    | 24.9                              | 26.3 ± 0.3                        | 4.3 ± 0.9   |

[a] Synthese: J. I. Brauman, D. M. Golden, J. Am. Chem. Soc. 90, 1920 (1968); Trans. Faraday Soc. 65, 464 (1969).

Überraschend ist die geringe Gibbs-Aktivierungsenthalpie der Reaktion (1a) → (2a), die wesentlich kleiner ist als die der „walk“-Umlagerungen der entsprechend substituierten vinylgen Systeme, *cis*-Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien (180 °C,  $\Delta G^\ddagger = 37.1$  kcal/mol)<sup>[8a]</sup> und *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (102.5 °C,  $\Delta G^\ddagger = 28.8$  kcal/mol)<sup>[8b]</sup>. Für die Umlagerung des Bicyclo[6.1.0]nonatriens wird aufgrund des Aktivierungsparameters ein aromatischer Übergangszustand diskutiert. Die um ca. 7 kcal/mol niedrigere Gibbs-Aktivierungsenthalpie von (1a) → (2a) legt somit auch für die Bicyclopenten-Umlagerung einen aromatischen Übergangszustand nahe. Wir vermuten jedoch, daß die geringe Aktivierungsbarriere der Bicyclopenten-Umlagerung nicht allein aus der Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes resultiert, sondern wesentlich auf der hohen Grundzustandsenthalpie des Bicyclopenten-Systems beruht. Für die olefinische Doppelbindung der Stammverbindung Bicyclo[2.1.0]pent-2-en wurde eine um 9 kcal/mol höhere Hydrierwärme (25 °C:  $\Delta H = 42.5$  kcal/mol) als für die Doppelbindung von Bicyclo[2.2.0]hex-2-en und Bicyclo[3.2.0]hept-6-en ermittelt<sup>[9]</sup>. Der zusätzliche Energieinhalt von 9 kcal/mol wird auf eine antiaromatische Destabilisierung des Bicyclo[2.1.0]pent-2-en-Grundzustandes zurückgeführt und muß bei einer Abschätzung der Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes der „walk“-Umlagerung (1a) → (2a) mit berücksichtigt werden.

Eingegangen am 21. März 1979,  
in geänderter Fassung am 15. Juni 1979 [Z 271]

- [1] a) J. A. Bartrop, A. C. Day, R. W. Ward, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 131; Übersicht: J. A. Bartrop, J. D. Coyle: Excited States in Organic Chemistry, Wiley, New York 1975, S. 298ff.; b) J. A. Ross, R. P. Seiders, D. M. Lemal, J. Am. Chem. Soc. 98, 4325 (1976); C. H. Bushweller, J. A. Ross, D. M. Lemal, *ibid.* 99, 629 (1977).
- [2] a) M. C. Flowers, H. M. Frey, J. Am. Chem. Soc. 94, 8636 (1972); b) W. E. Farneth, M. B. D'Amore, J. I. Brauman, *ibid.* 98, 5546 (1976); c) G. D. Andrews, J. E. Baldwin, *ibid.* 99, 4853 (1977), zit. Lit.; d) *ibid.* 99, 4851 (1977).
- [3] (4) und (5) wurden analog der Vorschrift für (6) (H. Müller, G. E. Herberich, Chem. Ber. 104, 2772 (1971)) dargestellt.
- [4] <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>, TMS, -15 °C): (1a):  $\tau = 4.10$  (m, 2-, 3-H), 6.43 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.72 (m, 4-H), 8.44 (s, 1-CH<sub>3</sub>), 8.62 (s, 5-CH<sub>3</sub>); (1b):  $\tau = 4.05$  (m, 2-, 3-H), 6.41 (s, OCH<sub>3</sub>), 8.27 (m, 4-H), 8.50 (s, 1-CH<sub>3</sub>), 8.80 (s, 5-CH<sub>3</sub>); (2a):  $\tau = 4.45$  (m, 3-H), 6.47 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.81 (d, 1-, 4-H), 8.37 (d, 2-CH<sub>3</sub>), 8.52 (s, 5-CH<sub>3</sub>); (2b):  $\tau = 4.45$  (m, 3-H), 6.41 (s, OCH<sub>3</sub>), 8.08 (d, 1-, 4-H), 8.47 (d, 2-CH<sub>3</sub>), 8.86 (s, 5-CH<sub>3</sub>); (3a):  $\tau = 4.01$  (m, 2-, 3-H), 6.40 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.61 (m, 1-, 4-H), 8.41 (s, 5-CH<sub>3</sub>); (3b):  $\tau = 3.97$  (m, 2-, 3-H), 6.37 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.88 (m, 1-, 4-H), 8.83 (s, 5-CH<sub>3</sub>).
- [5] GC: 42 m „Marlophen“-Glaskapillar-Säule (T = 30 °C). Dr. F. Scheidt danken wir für die Anfertigung der GC-Säule.
- [6] W. W. Schoeller, J. Am. Chem. Soc. 97, 1978 (1975).

- [7] R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).
- [8] F.-G. Klärner, Angew. Chem. 86, 270 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 268 (1974); F.-G. Klärner, S. Yaslak, M. Wette, Chem. Ber. 112, 1168 (1979); b) F.-G. Klärner, Angew. Chem. 84, 892 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 832 (1972); F.-G. Klärner, M. Wette, Chem. Ber. 111, 282 (1978).
- [9] W. R. Roth, F.-G. Klärner, H.-W. Lennartz, Chem. Ber., im Druck.

## Eine Carbondisulfidbrücke neuen Typs in einem zweikernigen Cobalt(II)-Komplex

Von Claudio Bianchini, Carlo Mealli, Andrea Meli, Annabella Orlandini und Luigi Sacconi<sup>[\*]</sup>

Die bisher einzige Röntgen-Strukturanalyse<sup>[1]</sup> eines zweikernigen Komplexes mit CS<sub>2</sub>-Brücke hat gezeigt, daß eine Metallodithiocarboxylato-Einheit über die beiden Schwefelatome an das zweite Metallatom gebunden ist. Für analoge Komplexe liegen nur IR- und NMR-Daten vor<sup>[2]</sup>, wonach die CS<sub>2</sub>-Brücke in diesen Fällen mit dem einen Metallatom über das Kohlenstoffatom oder über eine  $\eta^2$ -gebundene C  $\sigma$ -Gruppe verknüpft ist, während das andere Metallatom eine  $\sigma$ -Bindung zu einem Schwefelatom bildet.

Wir haben nun gefunden, daß bei der Reaktion von CS<sub>2</sub> mit Cobalt(II)-tetrafluoroborat, NaBPh<sub>4</sub> und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan, CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (triphos), der diamagnetische Zweikernkomplex [(triphos)Co<sub>2</sub>CS<sub>2</sub>](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (I) entsteht. Seine Struktur wurde an einem Einkristall röntgenographisch aufgeklärt<sup>[3]</sup>. Im komplexen Kation von (I) werden die beiden Co(triphos)-Einheiten durch ein CS<sub>2</sub>-Molekül zusammengehalten. Das eine Cobaltatom ist an eine C=S-Gruppe  $\pi$ -gebunden, das andere bildet zwei  $\sigma$ -Bindungen zu den beiden Schwefelatomen.

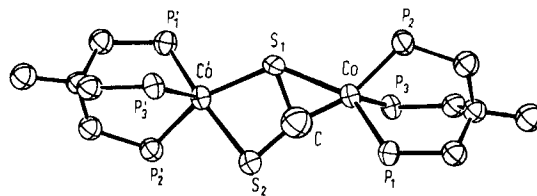


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des inneren Gerüsts des komplexen Kations von (I). Besetzungsparameter für S(1), S(2) und C-Atome auf 0.5 festgelegt. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co—P (Mittelwert) = 2.22(2), Co—S(1) = 2.27(1), Co—S(2) = 2.31(1), Co—S(1)···C = 1.72(5), C···S(1) = 1.75(7), C—S(2) = 1.72(7), S(1)···C—S(2) = 112.2(3.7), S(1)—Co—S(2) = 77.7(5), C—Co—S(2) = 49.3(2.2).

Der S—C—S-Winkel (112.2(3.7)°) ist kleiner als im ein-kernigen Cobalt(0)-Komplex mit triphos und terminal  $\eta^2$ -gebundenem CS<sub>2</sub> (133.8(8)°)<sup>[4]</sup>. Beide C—S-Abstände (C—S(1) = 1.75(7), C—S(2) = 1.72(7) Å) sind einander ähn-

[\*] Prof. Dr. L. Sacconi, Dr. C. Bianchini, Dr. C. Mealli, Dr. A. Meli, Dr. A. Orlandini  
Istituto di Chimica generale e Inorganica dell'Università, Laboratorio CNR  
via J. Nardi 39, I-50132 Firenze (Italien)

lich und länger als im erwähnten Einkernkomplex (1.68(1), 1.62(1) Å). Diese geometrischen Befunde legen einen teilweisen Verlust des Doppelbindungscharakters im CS<sub>2</sub> und einen Übergang von Elektronendichte auf die Cobaltatome nahe. Das Fehlen von C-S-Streckschwingungsbanden im IR-Spektrum scheint diese Ansicht zu stützen. Interessanterweise sind die beiden Co-S-σ-Bindungen etwa gleich lang (Co-S(1)=2.27(1), Co-S(2)=2.31(1) Å); dies zeigt, daß sich trotz Beteiligung von CS<sub>2</sub> an einer π-Bindung die σ-Donorkapazität der beiden Atome nicht stark unterscheidet.

Betrachtet man das CS<sub>2</sub>-Molekül als 6-Elektronen-Donor und zählt man 16 Elektronen von zwei Co<sup>I</sup>-Atomen sowie 12 Elektronen von den Donoratomen der beiden triphos-Liganden hinzu, so ergeben sich insgesamt 34 Valenzelektronen für das zweikernige Komplexbildung. Für solche 34-Elektronen-Spezies wurde eine besondere Stabilität vorausgesagt. Auch der Diamagnetismus des Komplexes läßt sich mit diesen Annahmen erklären.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter N<sub>2</sub>-Schutz und mit sauerstofffreien Lösungsmitteln durchzuführen. In ein erhitztes Gemisch von 1 mmol triphos in 40 ml Aceton und 1 mmol Co(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in 30 ml Butanol leitet man 5 min lang CS<sub>2</sub> ein. Nach Zusatz von 2 mmol NaBPh<sub>4</sub> in 20 ml Ethanol scheiden sich bei langsamem Abdampfen der Lösungsmittel braunschwarze Kristalle ab, die sich aus Aceton/Ethanol umkristallisieren lassen; Ausbeute 50%.

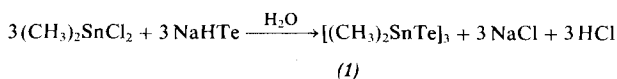
Eingegangen am 16. Mai 1978.  
in geänderter Fassung am 19. Februar 1979 [Z 11a]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] J. M. Lisy, E. D. Dobrzynski, R. J. Angelici, J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. 97, 656 (1975).  
[2] J. E. Ellis, R. W. Fennel, E. A. Flom, Inorg. Chem. 15, 2031 (1976); M. Herberhold, M. Stüb-Fink, C. G. Kreiter, Angew. Chem. 89, 191 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 193 (1977); P. V. Yanoff, Coord. Chem. Rev. 23, 183 (1977); U. Oehmichen, T. G. Southern, H. Le Bozec, P. Dixneuf, J. Organomet. Chem. 156, C29 (1978); H. Werner, K. Leonhard, Ch. Burschka, ibid. 160, 291 (1978); W. P. Fehlhammer, A. Mayr, H. Stolzberg, Angew. Chem. 91, 661 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 626 (1979).  
[3] Automatisches Diffraktometer Philips-PW1100. Kristalldaten: *a* = 18.120(4), *b* = 14.074(4), *c* = 12.705(3) Å, *α* = 91.3(2), *β* = 106.1(3), *γ* = 111.8(3)°, Raumgruppe P1̄, 1 Molekül (I) und 2 Moleküle Aceton in der Elementarzelle. Bestimmung der Struktur mit 4187 Strukturfaktoren [*I* ≥ 3σ(*I*)] und Verfeinerung bis *R* = 0.076. Im Kristall tritt eine statistische Fehlordnung auf, die auf einem Pseudo-Inversionszentrum in der Mitte der Verbindungslinie zwischen den Co-Atomen beruht; in der röntgenographisch beobachteten mittleren Elementarzelle überlappen daher zwei enantiomere Zweikernkationen.  
[4] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, A. Orlandini, L. Sacconi, noch unveröffentlicht.

## 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-cyclotristannatelluran, ein Sn<sub>3</sub>Te<sub>3</sub>-Ring mit C<sub>2</sub>-Symmetrie<sup>[\*\*]</sup>

Von Axel Blecher und Martin Dräger<sup>[\*]</sup>

Dimethylstannan reagiert mit Tellur zur Titelverbindung (I)<sup>[1a]</sup>, die sich jedoch von dem als Nebenprodukt entstehenden Sn<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>-Ring<sup>[1b]</sup> nicht vollständig trennen ließ. Durch Umsetzung von Dichlordimethylstannan mit Natriumhydrogentellurid in wäßriger Lösung konnten wir (I) jetzt rein und kristallin erhalten:



[\*] Prof. Dr. M. Dräger, Dipl.-Chem. A. Blecher  
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität  
Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

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

Hierbei wird NaHTe aus Tellur und NaBH<sub>4</sub> direkt im Reaktionsgemisch erzeugt<sup>[2]</sup>.

(I) kristallisiert aus Petrolether in gelben Nadeln, die bei Raumtemperatur unter Luftausschluß und im Dunkeln mehrere Tage stabil sind. Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[3]</sup> bei 110 K ergab, daß das Molekül in guter Näherung C<sub>2</sub>-Symmetrie besitzt (Abb. 1: zweizählige Achse durch Sn1 und Te2) und

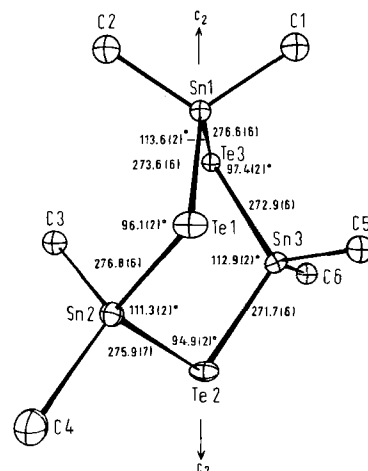


Abb. 1. Enantiomer A von (I) mit Abständen [pm] und Winkeln im Sechsring. Sn-C-Abstände 220(5) pm, Winkel C-Sn-C 113(2) Ringtorsionswinkel [°]:

|                 |         |                 |          |
|-----------------|---------|-----------------|----------|
| Te3-Sn1-Te1-Sn2 | 34.2(2) | Sn3-Te3-Sn1-Te1 | -33.3(2) |
| Sn1-Te1-Sn2-Te2 | 85.9(2) | Te2-Sn3-Te3-Sn1 | 84.1(2)  |
| Te1-Sn2-Te2-Sn3 | 44.5(3) | Sn2-Te2-Sn3-Te3 | -41.2(3) |

so chiral vorliegt. Im Kristall sind beide Enantiomere A und B enthalten; in Lösung gehen sie im Sinne eines Pseudorotationskreislaufes<sup>[4]</sup> ineinander über. Der mittlere Sn-Te-Abstand beträgt 275(2) pm, der mittlere Sn-Te-Sn-Winkel hat den Wert 96(1)° und ist damit deutlich gegenüber den analogen Sn-S-Sn<sup>[5]</sup> und Sn-Se-Sn-Winkeln<sup>[4]</sup> gestauch. Die Koordination am Zinnatom weicht nur wenig vom Tetraeder ab.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Operationen unter Stickstoff und mit N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln: Zu 3.7 g (29 mmol) Te, suspendiert in 25 ml H<sub>2</sub>O, gibt man eine Lösung von 2.3 g (61 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 25 ml H<sub>2</sub>O und erwärmt leicht, wobei sich Te unter heftiger Reaktion löst. In die rote Lösung von NaHTe werden 6.3 g (29 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (gelöst in 25 ml H<sub>2</sub>O) unter Rühren zugetropft. Dabei entsteht ein grün-gelber Niederschlag, der nach 30 min abgetrennt, getrocknet und im Soxhlet-Apparat mit Petrolether (Kp = 50–70 °C) extrahiert wird. Aus der Lösung scheiden sich 5 g (62%) gelbe Kristalle von (I) ab; durch Einengen der Mutterlauge können weitere 1.5 g gewonnen werden.

Eingegangen am 14. Februar 1979 [Z 273]

- [1] a) A. Blecher, B. Mathiasch, Z. Naturforsch. B 33, 246 (1978); b) B. Mathiasch, Z. Anorg. Allg. Chem. 432, 269 (1977).  
[2] D. L. Klayman, T. S. Griffin, J. Am. Chem. Soc. 95, 197 (1973).  
[3] CAD 4-Diffraktometer; 5219 Reflexe (*λ* = 71.069 pm), davon 2321 meßbar schwach (< 2σ). Zelldaten: *a* = 1314.2(3), *b* = 995.6(3), *c* = 4040.5(8) pm, *V* = 5.286 · 10<sup>9</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 12, *ρ*<sub>ber</sub> = 3.12 (110 K), *ρ*<sub>exp</sub> = 2.92 g cm<sup>-3</sup> (300 K), *μ* = 91.0 cm<sup>-1</sup>. Bei Raumgruppe Pnam, *R* = 0.090 (131 verfeinerte Parameter), enthält die asymmetrische Einheit 1.5 Moleküle (½ Molekül statistisch um eine Symmetrieebene angeordnet), bei Raumgruppe Pna2<sub>1</sub>, *R* = 0.063 (221 verfeinerte Parameter), 3 Moleküle. Beide Raumgruppen ergeben die gleiche Struktur mit deutlich niedrigeren Standardabweichungen bei Pnam.  
[4] M. Dräger, A. Blecher, H.-J. Jacobsen, B. Krebs, J. Organomet. Chem. 161, 319 (1978).  
[5] B. Menzies, P. Bleckmann, J. Organomet. Chem. 91, 291 (1975); H.-J. Jacobsen, B. Krebs, ibid. 136, 333 (1977).