

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 semi-empirischen MO-Rechnung^[6] bevorzugt sein sollte. Die beobachtete Stereochemie entspricht einer Inversion an C-5 und erfüllt damit die stereochemischen Voraussetzungen für einen orbitalsymmetrie-kontrollierten Prozeß^[7].

[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. Wetle, *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. Wetle, *Chem. Ber.* 111, 282 (1978).

[9] W. R. Roth, F.-G. Klärner, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.*, im Druck.

Tabelle 1. Kinetische Parameter bei 50 °C.

Reaktion	Halbwertszeit [min]	ΔG^\ddagger [kcal/mol]	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]
(2a) \rightarrow (5)	165	25.2		
(2b) \rightarrow (5)	83	24.7		
(3a) \rightarrow (6)	67	24.5	25.4 ± 0.3	2.3 ± 1.6
(3b) \rightarrow (6)	38	24.2	25.6 ± 0.2	3.7 ± 0.8
Bicyclo[2.1.0]pent-2-en \rightarrow 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) \rightarrow (2a), die wesentlich kleiner ist als die der „walk“-Umlagerungen der entsprechend substituierten vinylogen Systeme, *cis*-Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien (180 °C, $\Delta G^\ddagger = 37.1$ kcal/mol)^[8a] und *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (102.5 °C, $\Delta G^\ddagger = 28.8$ kcal/mol)^[8b]. 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) \rightarrow (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^[9]. Der zusätzliche Energieinhalt von 9 kcal/mol wird auf eine anti-aromatische Destabilisierung des Bicyclo[2.1.0]pent-2-en-Grundzustandes zurückgeführt und muß bei einer Abschätzung der Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes der „walk“-Umlagerung (1a) \rightarrow (2a) mit berücksichtigt werden.

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

[1] a) J. A. Barltrop, A. C. Day, R. W. Ward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 131; Übersicht: J. A. Barltrop, 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. Bushwell, 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] ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, -15 °C): (1a): $\tau = 4.10$ (m, 2-, 3-H), 6.43 (s, OCH₃), 7.72 (m, 4-H), 8.44 (s, 1-CH₃), 8.62 (s, 5-CH₃); (1b): $\tau = 4.05$ (m, 2-, 3-H), 6.41 (s, OCH₃), 8.27 (m, 4-H), 8.50 (s, 1-CH₃), 8.80 (s, 5-CH₃); (2a): $\tau = 4.45$ (m, 3-H), 6.47 (s, OCH₃), 7.81 (d, 1-, 4-H), 8.37 (d, 2-CH₃), 8.52 (s, 5-CH₃); (2b): $\tau = 4.45$ (m, 3-H), 6.41 (s, OCH₃), 8.08 (d, 1-, 4-H), 8.47 (d, 2-CH₃), 8.86 (s, 5-CH₃); (3a): $\tau = 4.01$ (m, 2-, 3-H), 6.40 (s, OCH₃), 7.61 (m, 1-, 4-H), 8.41 (s, 5-CH₃); (3b): $\tau = 3.97$ (m, 2-, 3-H), 6.37 (s, OCH₃), 7.88 (m, 1-, 4-H), 8.83 (s, 5-CH₃).

[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).

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

Von Claudio Bianchini, Carlo Mealli, Andrea Meli, Annabella Orlandini und Luigi Sacconi^{1)*}

Die bisher einzige Röntgen-Strukturanalyse^[1] eines zweikernigen Komplexes mit CS₂-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^[2], wonach die CS₂-Brücke in diesen Fällen mit dem einen Metallatom über das Kohlenstoffatom oder über eine η^2 -gebundene C-S-Gruppe verknüpft ist, während das andere Metallatom eine σ -Bindung zu einem Schwefelatom bildet.

Wir haben nun gefunden, daß bei der Reaktion von CS₂ mit Cobalt(II)-tetrafluoroborat, NaBPh₄ und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan, CH₃C(CH₂PPh₂)₃ (triphos), der diamagnetische Zweikernkomplex $\{(\text{triphos})\text{Co}\}_{2-}\text{CS}_2\}(\text{BPh}_4)_2$ (1) entsteht. Seine Struktur wurde an einem Einkristall röntgenographisch aufgeklärt^[3]. Im komplexen Kation von (1) werden die beiden Co(triphos)-Einheiten durch ein CS₂-Molekül zusammengehalten. Das eine Cobaltatom ist an eine C=S-Gruppe π -gebunden, das andere bildet zwei σ -Bindungen zu den beiden Schwefelatomen.

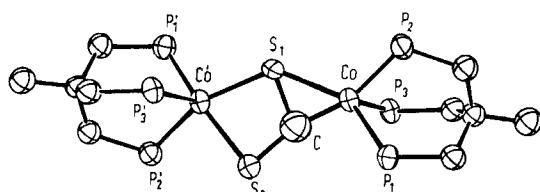


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des inneren Gerüstes des komplexen Kations von (1). Besetzungsparameter für S(1), S(2) und C-Atome auf 0.5 festgelegt. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co—P (Mittelwert) = 2.22(2), Co—S(1) = 2.27(1), Co—S(2) = 2.31(1), Co—S(1) = 2.29(1), Co—C = 1.72(5), C—S(1) = 1.75(7), 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 einkernigen Cobalt(0)-Komplex mit triphos und terminal η^2 -gebundenem CS₂ (133.8(8)°)^[4]. Beide C—S-Abstände (C—S(1) = 1.75(7), C—S(2) = 1.72(7) Å) sind einander ähnlich.

[*] 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_2 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_2 an einer π -Bindung die σ -Donorkapazität der beiden Atome nicht stark unterscheidet.

Betrachtet man das CS_2 -Molekül als 6-Elektronen-Donor und zählt man 16 Elektronen von zwei Co^1 -Atomen sowie 12 Elektronen von den Donoratomen der beiden triphos-Liganzen hinzu, so ergeben sich insgesamt 34 Valenzelektronen für das zweikernige Komplexkation. 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_2 -Schutz und mit sauerstofffreien Lösungsmitteln durchzuführen. In ein erhitztes Gemisch von 1 mmol triphos in 40 ml Aceton und 1 mmol $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 30 ml Butanol leitet man 5 min lang CS_2 ein. Nach Zusatz von 2 mmol NaBPh_4 in 20 ml Ethanol scheiden sich bei langsamem Abdampfen der Lösungsmittel braunschwarze Kristalle ab, die sich aus Aceton/Ethanol umkristallisieren lassen; Ausbeute 50%.

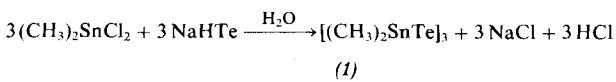
Eingegangen am 16. Mai 1978.
in geänderter Fassung am 19. Februar 1979 [Z 11a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [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. Süß-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. Stolzenberg, 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, $\alpha=91.3(2)$, $\beta=106.1(3)$, $\gamma=111.8(3)^\circ$. Raumgruppe $\overline{P}1$. 1 Molekül (1) und 2 Moleküle Aceton in der Elementarzelle. Bestimmung der Struktur mit 4187 Strukturfaktoren [$I \geq 3\sigma(I)$] und Verfeinerung bis $R=0.076$. Im Kristall tritt eine statistische Fehlordnung auf, die auf einem Pseudo-Inversionszentrum in der Mitte der Verbindungsline 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. Saccioni, noch unveröffentlicht.

2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-cyclotristannatelluran, ein Sn_3Te_3 -Ring mit C_2 -Symmetrie^{**}

Von Axel Blecher und Martin Dräger^[*]

Dimethylstannan reagiert mit Tellur zur Titelverbindung (1)^[1a], die sich jedoch von dem als Nebenprodukt entstehenden Sn_3Te_2 -Ring^[1b] nicht vollständig trennen ließ. Durch Umsetzung von Dichlordimethylstannan mit Natriumhydrogentellurid in wäßriger Lösung konnten wir (1) 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_4 direkt im Reaktionsgemisch erzeugt^[2].

(1) kristallisiert aus Petrolether in gelben Nadeln, die bei Raumtemperatur unter Luftausschluß und im Dunkeln mehrere Tage stabil sind. Die Röntgen-Strukturanalyse^[3] bei 110 K ergab, daß das Molekül in guter Näherung C_2 -Symmetrie besitzt (Abb. 1: zweizählige Achse durch Sn1 und Te2) und

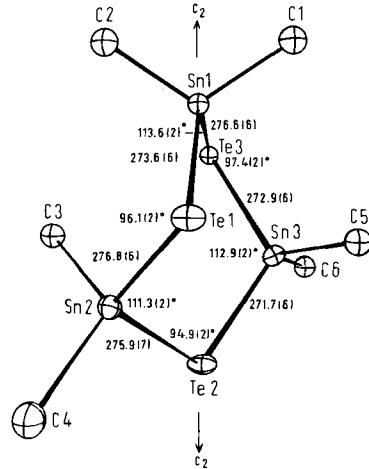


Abb. 1. Enantiomer A von (1) mit Abständen [pm] und Winkeln im Sechsring. Sn–C-Abstände 220(5) pm. Winkel C–Sn–C 113(2)° Ringtorsionswinkel [°]:

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^[4] 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^[5] und Sn–Se–Sn-Winkel^[4] gestaucht. Die Koordination am Zinnatom weicht nur wenig vom Tetraeder ab.

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen unter Stickstoff und mit N_2 -gesättigten Lösungsmitteln: Zu 3.7 g (29 mmol) Te, suspendiert in 25 ml H_2O , gibt man eine Lösung von 2.3 g (61 mmol) NaBH_4 in 25 ml H_2O und erwärmt leicht, wobei sich Te unter heftiger Reaktion löst. In die rote Lösung von NaHTe werden 6.3 g (29 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ (gelöst in 25 ml H_2O) unter Rühren zugetropft. Dabei entsteht ein grün-gelber Niederschlag, der nach 30 min abgetrennt, getrocknet und im Soxhlet-Apparat mit Petrolether ($K_p=50-70^\circ\text{C}$) extrahiert wird. Aus der Lösung scheiden sich 5 g (62%) gelbe Kristalle von (1) 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 4Diffraktometer; 5219 Reflexe ($\lambda=71.069$ pm), davon 2321 unmeßbar schwach ($<2\sigma$). Zelldaten: $a=1314.2(3)$, $b=995.6(3)$, $c=4040.5(8)$ pm, $V=5.286 \cdot 10^9$ pm³, $Z=12$, $\rho_{\text{ber}}=3.12$ (110 K), $\rho_{\text{exp}}=2.92$ g cm⁻³ (300 K), $\mu=91.0$ cm⁻¹. Bei Raumgruppe Pna , $R=0.090$ (131 verfeinerte Parameter), enthält die asymmetrische Einheit 1.5 Moleküle ($\frac{1}{2}$ Molekül statistisch um eine Symmetrieebene angeordnet), bei Raumgruppe $\text{Pna}2_1$, $R=0.063$ (221 verfeinerte Parameter), 3 Moleküle. Beide Raumgruppen ergeben die gleiche Struktur mit deutlich niedrigeren Standardabweichungen bei Pna .

[4] M. Dräger, A. Blecher, H.-J. Jacobsen, B. Krebs, J. Organomet. Chem. 161, 319 (1978).

[5] B. Menzebach, P. Bleckmann, J. Organomet. Chem. 91, 291 (1975); H.-J. Jacobsen, B. Krebs, ibid. 136, 333 (1977).