

lich und länger als im erwähnten Einkernkomplex (1.68(1), 1.62(1) Å). Diese geometrischen Befunde legen einen teilweisen Verlust des Doppelbindungscharakters im CS₂ 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 CS₂ an einer π-Bindung die σ-Donorkapazität der beiden Atome nicht stark unterscheidet.

Betrachtet man das CS₂-Molekül als 6-Elektronen-Donor und zählt man 16 Elektronen von zwei Co^I-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 N₂-Schutz und mit sauerstofffreien Lösungsmitteln durchzuführen. In ein erhitztes Gemisch von 1 mmol triphos in 40 ml Aceton und 1 mmol Co(BF₄)₂·6H₂O in 30 ml Butanol leitet man 5 min lang CS₂ ein. Nach Zusatz von 2 mmol NaBPh₄ in 20 ml Ethanol scheiden sich bei langsamem Abdampfen der Lösungsmittel braunschwarze Kristalle ab, die sich aus Aceton/Ethanol umkristallisieren lassen; Ausbeute 50%.

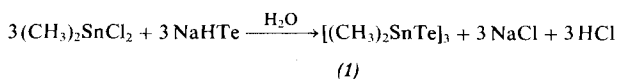
Eingegangen am 16. Mai 1978.
in geänderter Fassung am 19. Februar 1979 [Z 11a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [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 Sn₃Te₃-Ring mit C₂-Symmetrie^[**]

Von Axel Blecher und Martin Dräger^[*]

Dimethylstannan reagiert mit Tellur zur Titelverbindung (I)^[1a], die sich jedoch von dem als Nebenprodukt entstehenden Sn₃Te₂-Ring^[1b] 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 NaBH₄ direkt im Reaktionsgemisch erzeugt^[2].

(I) 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 C₂-Symmetrie besitzt (Abb. 1: zweizählige Achse durch Sn1 und Te2) und

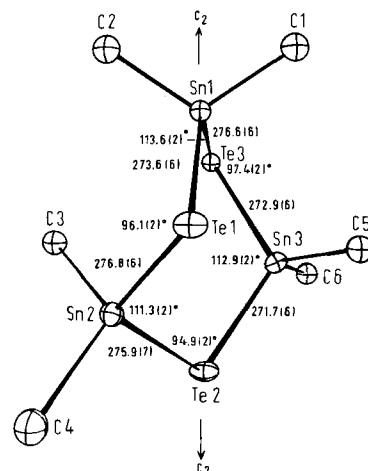


Abb. 1. Enantiomer A von (I) mit Abständen [pm] und Winkeln im Sechseck. Sn–C-Abstände 220(5) pm, Winkel C–Sn–C 113(2)°, Ringtorsionswinkel [°]:

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-Winkeln^[4] gestauch. Die Koordination am Zinnatom weicht nur wenig vom Tetraeder ab.

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen unter Stickstoff und mit N₂-gesättigten Lösungsmitteln: Zu 3.7 g (29 mmol) Te, suspendiert in 25 ml H₂O, gibt man eine Lösung von 2.3 g (61 mmol) NaBH₄ in 25 ml H₂O und erwärmt leicht, wobei sich Te unter heftiger Reaktion löst. In die rote Lösung von NaHTe werden 6.3 g (29 mmol) (CH₃)₂SnCl₂ (gelöst in 25 ml H₂O) 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 °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 · 10⁹ pm³, *Z* = 12, *ρ*_{ber} = 3.12 (110 K), *ρ*_{exp} = 2.92 g cm^{–3} (300 K), *μ* = 91.0 cm^{–1}. 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 Pna2₁, *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).