

lich und länger als im erwähnten Einkernkomplex (1.68(1), 1.62(1) Å). Diese geometrischen Befunde legen einen teilweisen Verlust des Doppelbindungscharakters im  $\text{CS}_2$  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- $\sigma$ -Bindungen etwa gleich lang (Co-S(1)=2.27(1), Co-S(2)=2.31(1) Å); dies zeigt, daß sich trotz Beteiligung von  $\text{CS}_2$  an einer  $\pi$ -Bindung die  $\sigma$ -Donorkapazität der beiden Atome nicht stark unterscheidet.

Betrachtet man das  $\text{CS}_2$ -Molekül als 6-Elektronen-Donor und zählt man 16 Elektronen von zwei  $\text{Co}^1$ -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  $\text{N}_2$ -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  $\text{CS}_2$  ein. Nach Zusatz von 2 mmol  $\text{NaBPh}_4$  in 20 ml Ethanol scheiden sich bei langsamem Abdampfen der Lösungsmittel braunschwarze Kristalle ab, die sich aus Aceton/Ethanol umkristallisieren lassen; Ausbeute 50%.

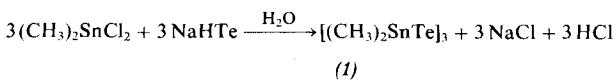
Eingegangen am 16. Mai 1978.  
in geänderter Fassung am 19. Februar 1979 [Z 11a]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [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 $\text{Sn}_3\text{Te}_3$ -Ring mit $\text{C}_2$ -Symmetrie<sup>\*\*</sup>

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

Dimethylstannan reagiert mit Tellur zur Titelverbindung (1)<sup>[1a]</sup>, die sich jedoch von dem als Nebenprodukt entstehenden  $\text{Sn}_3\text{Te}_2$ -Ring<sup>[1b]</sup> 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  $\text{NaHTe}$  aus Tellur und  $\text{NaBH}_4$  direkt im Reaktionsgemisch erzeugt<sup>[2]</sup>.

(1) 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  $\text{C}_2$ -Symmetrie besitzt (Abb. 1: zweizählige Achse durch Sn1 und Te2) und

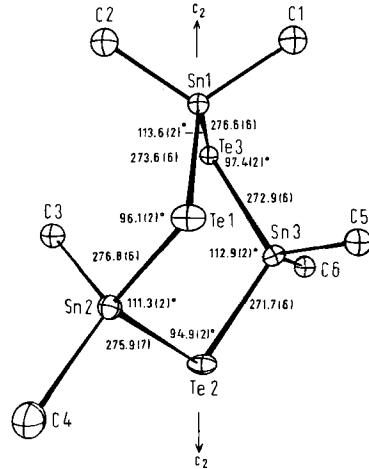


Abb. 1. Enantiomer A von (1) mit Abständen [pm] und Winkeln im Sechsring. Sn-C-Abstände 220(5) pm. Winkel C-Sn-C 113(2)°. Ringtorsionswinkel [°]:

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<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-Winkel<sup>[4]</sup> gestaucht. Die Koordination am Zinnatom weicht nur wenig vom Tetraeder ab.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Operationen unter Stickstoff und mit  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln: Zu 3.7 g (29 mmol) Te, suspendiert in 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , gibt man eine Lösung von 2.3 g (61 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und erwärmt leicht, wobei sich Te unter heftiger Reaktion löst. In die rote Lösung von  $\text{NaHTe}$  werden 6.3 g (29 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$  (gelöst in 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) 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 4 Diffraktometer; 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,  $V=5.286 \cdot 10^9$  pm<sup>3</sup>,  $Z=12$ ,  $\rho_{\text{ber}}=3.12$  (110 K),  $\rho_{\text{exp}}=2.92$  g cm<sup>-3</sup> (300 K),  $\mu=91.0$  cm<sup>-1</sup>. Bei Raumgruppe  $\text{Pna}$ ,  $R=0.090$  (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  $\text{Pna}$ .

[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).