

Schema 1. Stationäre Punkte der 1,2-Dilithioethen-Potentialhyperfläche. Die unter jeder Struktur in kcal/mol angegebenen Relativenergien wurden auf dem MP2/6-31G*//6-31G*-Niveau berechnet (mit Nullpunktenergiekorrekturen). Die Zahl der imaginären Frequenzen [7] (auf dem 3-21G-Niveau) ist in Klammern angegeben: 0 = Minima, 1 = Übergangszustände, 2 = Sattelpunkte höherer Ordnung. Die strukturellen Parameter sind in Å und ° angegeben.

der äquivalenten Minima **5a** und **5b** ineinander handelt. Das doppelt verbrückte **2** bleibt das stabilste *cis*-Isomer.

Der günstigste Reaktionsweg für die Umwandlung von **2** (*cis*) in **1** (*trans*) ist nicht eine Rotation um die C=C-Bindung, sondern eine Inversion einer der CH-Gruppen. Im ersten Schritt dieses Prozesses lagert sich **2** in **7**, ein weiteres doppelt überbrücktes *cis*-Isomer, um; beide Lithiumatome liegen in **7** in der Molekülebene. Die Umlagerung **2** → **7** erfordert eine Bewegung der Lithiumatome voneinander weg, wie es der Pfeil im Übergangszustand **6** anzeigt. **7** ist viel stabiler als **4**, was daraus resultiert, daß für Vinylanionen eine gewinkelte Struktur günstiger ist^[8]. **8** repräsentiert den energetisch höchstliegenden Punkt für den Gesamtprozeß der *cis-trans*-Umwandlung; in **8** ist nur eine der beiden H-C=C-Teilstrukturen nahezu linear. Die für die lineare Verzerrung in **8** aufzuwendende Energie ist ungefähr nur halb so groß wie die für die gleichzeitige Linearisierung beider HCC-Einheiten in **4** benötigte.

Wir sagen daher für einen hypothetischen Gasphasenprozeß der Isomerisierung von **2** zu **1** eine Aktivierungsenergie von etwa 20 kcal/mol vorher. Dieser relativ kleine Wert ist konsistent mit Maerckers Ergebnissen in Lösung^[4], wo Solvations- und Aggregationseffekte die relativen Energien beeinflussen. Trotzdem erscheint es uns wahrscheinlich, daß auch in Lösung die Vinylinversion der bevorzugte Mechanismus für die *cis-trans*-Isomerisierung ist. In einer zunehmenden Zahl von Fällen stimmen die von uns anhand von Rechnungen für isolierte Monomere vorhergesagten Strukturen von Organolithiumverbindungen

Tabelle 1. Absolutenergien (– a.u.) von 1,2-Dilithioethen-Isomeren.

Struktur	Punktgruppe	3-21G// 3-21G	6-31G*// 6-31G*	MP2// 6-31G*// 6-31G*	ZPE [a]	IFs [b]
1	C_{2h}	91.17162	91.69609	91.97728	19.7	—
2	C_{2v}	91.17528	91.69333	91.97585	20.4	—
3	C_{2v}	91.14501	91.66420	91.94233	18.9	— 149
4	D_{2h}	91.09371	91.60975	18.3	— 1234, — 1059	
5	C_s	91.16672	91.68629	91.96578	19.5	—
6	C_s	91.14701	91.67378	91.95483	18.2	— 207
7	C_{2v}	91.15029	91.67776	91.96123	19.0	—
8	C_s	91.13301	91.65365	91.94110	18.3	— 942

[a] Nullpunktenergien in kcal/mol; diese mit 0.9 multipliziert ergeben die relativen Endenergien in Schema 1. [b] Imaginäre Frequenzen in cm^{-1} [7].

bemerkenswert genau mit später durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmten überein, besonders was die Struktur der carbanionischen Zentren angeht^[1,9].

Eingegangen am 2. Oktober,
veränderte Fassung am 9. Dezember 1985 [Z 1479]

- [1] P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 151; 55 (1983) 355, zit. Lit.
- [2] Y. Apeloir, T. Clark, A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *Israel J. Chem.* 20 (1980) 43.
- [3] Siehe z.B.: D. Seyferth, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.* 144 (1978) 1. 1,2-Dilithiocyclopropene und vicinal polyliithio-substituierte Benzolderivate jedoch gehören zu den bekannten Molekülen dieses Typs. Siehe [2] und E. D. Jemmis, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2848.
- [4] A. Maercker, persönliche Mitteilung. Siehe auch A. Maercker, T. Graule, U. Girreser, *Angew. Chem.* 98 (1986) 174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 2.
- [5] Gaussian 82 (J. S. Binkley, M. J. Frisch, K. Raghavachari, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, J. A. Pople, Carnegie-Mellon University, von A. Sawaryn und T. Kovář an CYBER-Computern installiert) wurde zusammen mit den Standard-Basisätzen und anderen in dieses Programm eingebauten Routinen benutzt.
- [6] Siehe: W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1985. T. Clark: *A Handbook of Computational Chemistry*, Wiley, New York 1985.
- [7] „Imaginäre Frequenzen“ entsprechen negativen Eigenwerten der Kraftkonstanten-Matrix und charakterisieren stationäre Punkte auf den Potentialschalen.
- [8] Die Vinylanion-Inversionsbarriere wurde zu 27.5 kcal/mol (MP2/4-31+G//4-31+G) berechnet: J. Chandrasekhar, J. G. Andrade, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5609.
- [9] Siehe: W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353; J. J. Stezowski, H. Hoier, D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 263.

[Co₄(μ₃-As)₃(μ₃,η³-As₃)(PPh₃)₄], ein Produkt der Reaktion von [CoCl₂(PPh₃)₂] mit PhAs(SiMe₃)₂**

Von Dieter Fenske* und Johannes Hachgenei

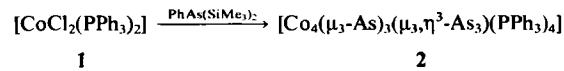
Kürzlich berichteten wir über die Umsetzung von [MCl₂(PPh₃)₂] (M = Co, Ni) mit PhP(SiMe₃)₂, bei der unter Bildung von Me₃SiCl die Komplexe [Co₄(μ₃-PPh)₄(PPh₃)₄] bzw. [Ni₈(μ₄-PPh)₆(PPh₃)₄] entstehen^[1]. Auch bei Reaktion von [MCl₂(PPh₃)₂] mit E(SiMe₃)₂ (E = S, Se) isoliert man in hohen Ausbeuten Cluster wie [Co₈S₂Cl₂(PPh₃)₅], [Co₈E₈(PPh₃)₆]ⁿ (E = S, n = +1, E = Se, n = 0) und [Ni₈S₆Cl₂(PPh₃)₆], [Ni₈S₅(PPh₃)₇], [Co₉Se₁₁(PPh₃)₆] sowie

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. J. Hachgenei
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Den Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie der Universität Karlsruhe danken wir für Hilfe bei der Messung der Kristalldaten.

$[\text{Ni}_{34}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{10}]^{[2,3]}$. Wir haben nun versucht, dieses Prinzip zur Darstellung von Komplexen mit AsPh-Liganden zu nutzen.

Setzt man $[\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$ um, erhält man in einer Redoxreaktion $\text{Fe}, (\text{AsPh})_n$ und Me_3SiCl . Aus $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 1 und $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$ entsteht dagegen (unter Bildung von wenig Co) eine intensiv grüne Lösung. Aus dem Filtrat werden dunkelgrüne Kristalle von 2 in Ausbeuten von 95% (bezogen auf As) erhalten^[4].



Im ^1H -NMR-Spektrum des paramagnetischen Co_4As_6 -Clusters 2 erscheinen die Signale der Phenylprotonen bei $\delta = 6.80\text{--}8.40$. Ein ^{31}P -NMR-Signal kann nicht beobachtet werden. Nach einer Röntgen-Strukturanalyse besteht 2 aus einem Co_4 -Tetraeder, bei dem drei Co_3 -Flächen von je einem $\mu_3\text{-As}$ -Liganden ($\text{As}2, \text{As}2\text{a}, \text{As}2\text{b}$) überdacht werden und eine Tetraederfläche ($\text{Co}1, \text{Co}1\text{a}, \text{Co}1\text{b}$) an einen As_3 -Ring ($\text{As}1, \text{As}1\text{a}, \text{As}1\text{b}$) gebunden ist (Abb. 1)^[5]. Man kann 2 als einen Heterocubancluster der Formel $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-As})_4(\text{PPh}_3)_4]$ betrachten, bei dem ein $\mu_3\text{-As}$ - durch einen $\eta^3\text{-As}_3$ -Ligand ersetzt ist. Zusätzlich ist jedes Co-Atom noch von PPh_3 koordiniert (P1, P2). Man kann 2 aber auch von einem Co_3As_3 -Oktaeder ($\text{As}1, \text{As}1\text{a}, \text{As}1\text{b}, \text{Co}1, \text{Co}1\text{a}, \text{Co}1\text{b}$) ableiten, das über eine Co_3 -Fläche mit einer $\text{Co}_4(\mu_3\text{-As})_3$ -Einheit verbunden ist. Die bisher bekannten $\eta^3\text{-E}_3$ -Komplexe ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) werden dagegen als Derivate des tetraedrischen $\text{As}_4(\text{P}_4)$ angesehen, bei denen As oder P durch isolobale Übergangsmetallkomplexfragmente ersetzt wird^[6,8].

2 hat eine dreizählige Achse. Co2 und P2 bzw. Co1, As1, As2 und P1 besetzen dabei die Lagen 6c bzw. 18f (in der Raumgruppe $R\bar{3}$). Der $\text{As}1\text{-As}1\text{a}$ -Abstand von $246.3(2)$ pm stimmt mit dem As-As-Abstand in As_4 , $(\text{AsPh})_6$ ^[7] und dem Co_2As_3 -Cluster 3 überein; er ist jedoch etwa 10 pm länger als der As-As-Abstand in den As_3 -Komplexen 4 und 5^[8].

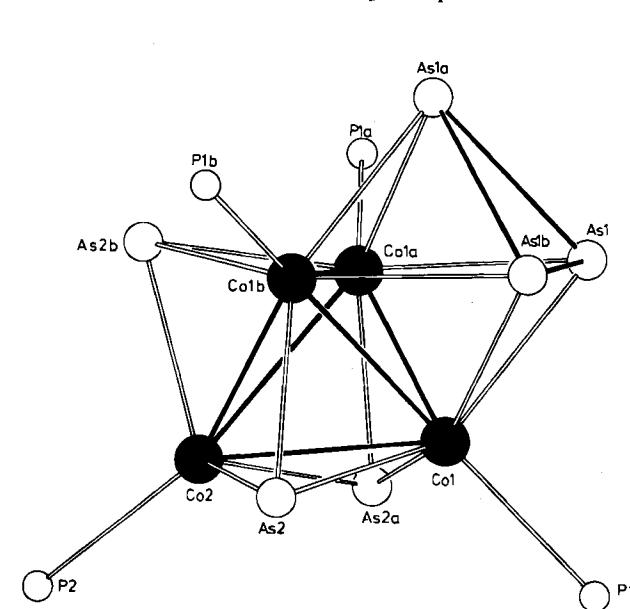
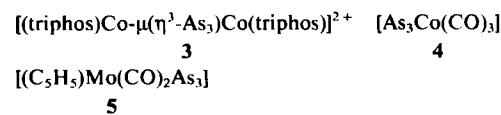


Abb. 1. Struktur des Clusters 2 im Kristall (ohne Phenylgruppen). P1, P1a, P1b und P2 repräsentieren die P-Atome der PPh_3 -Liganden. Wichtigste Bindungslängen [pm] (± 0.1 pm) und -winkel [$^\circ$] ($\pm 0.1^\circ$): Co1-Co1a(Co1b) 243.8, Co1-As1 248.8, Co1-As1b 243.3, Co1-Co2 261.6, Co1-P1 220.1, Co1-As2 229.4, Co2-As2 227.4, Co2-P2 217.5, As-As (im $\eta^3\text{-As}_3$) 246.3; As-As-As (im $\eta^3\text{-As}_3$) 60.0, Co-Co-Co 55.4-62.2, Co2-($\mu_3\text{-As}$)-Co 64.2-69.8, P1-Co1-As1 99.8, P1-Co1-As2 101.7-105.1, P2-Co2-As2 112.2, ($\mu_3\text{-As}$)-Co1-As2 91.5-93.0, Co1b-Co1-As1b 61.4, As1b-Co1-As1 60.1, Co1b-Co1-As1 90.4, Co1a-As1-As1a 61.1, As1a-As1-Co1 89.0.

Co1 ist quadratisch pyramidal an vier As- und einem PPh_3 -Liganden (P1) gebunden. Demgegenüber wird Co2 verzerrt tetraedrisch von drei $\mu_3\text{-As}$ - und einem PPh_3 -Liganden (P2) koordiniert.



Die Verkürzung der As-As-Bindungen (gegenüber der in As_4) in 4 und 5 wurde mit einer Zunahme bindender und einer Abnahme antibindender Wechselwirkungen innerhalb des As_3 -Rings erklärt. Offenbar ist die Situation in 2 aber anders, da jedes As-Atom des $\eta^3\text{-As}_3$ -Liganden an zwei Co-Atome gebunden ist. Der Abstand Co1-As1a ist mit $243.3\text{--}248.8(2)$ pm etwa so groß wie in 4 (244 pm) und länger als in 3 (241 pm). Erheblich kürzer sind die Bindungen zwischen den Co-Atomen und den $\mu_3\text{-As}$ -Liganden (Co1-As2: 229.3(2), Co2-As2: 227.4(2) pm).

Zählt man $\eta^3\text{-As}_3$ und $\mu_3\text{-As}$ als 3e-Donatoren und PPh_3 als 2e-Donator, so enthält 2 56 Valenzelektronen (acht Elektronen für sechs Co-Co-Bindungen) und damit vier Elektronen weniger als man für einen M_4 -Cluster mit Tetrahedranstruktur erwartet. In Übereinstimmung damit findet man unterschiedlich lange Co-Co-Bindungen (Co1-Co2: 261.6(2), Co1-Co1a: 243.8(1) pm)^[1,9].

Die Bildung von 2 ist überraschend, da sie bereits bei Raumtemperatur unter Spaltung der As-C(Ph)-Bindung abläuft. Hinweise auf die Instabilität von As-C-Bindungen wurden schon früher gefunden^[8,10]. 2 reagiert mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) und $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ zu bisher nicht charakterisierten Clusterverbindungen.

Eingegangen am 7. Oktober 1985 [Z 1488]

- [1] D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 160; D. Fenske, J. Hachgenei, F. Rogel, *ibid.* 96 (1984) 959 bzw. 23 (1984) 982.
- [2] D. Fenske, J. Hachgenei, J. Ohmer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 706.
- [3] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* 97 (1985) 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 993.
- [4] *Arbeitsvorschrift*: 12 g (18.3 mmol) 1 in 100 mL Tetrahydrofuran werden bei Raumtemperatur mit 5.50 g (18.4 mmol) $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$ umgesetzt. Die Lösung färbt sich sofort intensiv grün. Nach 3 d wird das ausgefallene Cobalt (0.35 g) abfiltriert und vom Filtrat das Lösungsmittel abkondensiert; der Rückstand wird aus heißem Toluol umkristallisiert.
- [5] 2 kristallisiert aus Toluol mit drei Molekülen Toluol pro Molekül 2. Raumgruppe $R\bar{3}$, $Z=6$, Gitterkonstanten (180 K): $a=b=1432.2(4)$, $c=7354.0(22)$ pm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $\mu(\text{Mo}_\text{K})=23.7 \text{ cm}^{-1}$. Syntax R3, $2\theta < 52^\circ$, 6447 Reflexe, davon 4370 mit $I > 2\sigma(I)$. Patterson-Methoden, Co, P, As, C anisotrop verfeinert (H-Lagen berechnet). $R_1 = 0.067$, $R_2 = 0.065$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51645, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 301; A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi, L. Marko, G. Bor, G. Natile, *J. Organomet. Chem.* 107 (1976) 235; Übersicht: M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 94 (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 330.
- [7] K. Hedberg, E. W. Hughes, J. Wiezer, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 369.
- [8] A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5631; J. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 438; O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *ibid.* 96 (1984) 979 bzw. 23 (1984) 968.
- [9] Trinh-Toan, W. P. Fehlhammer, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2289; M. A. Neumann, Trinh-Toan, L. F. Dahl, *ibid.* 94 (1972) 2283; R. S. Gall, C. Ting-Wah Chu, L. F. Dahl, *ibid.* 96 (1974) 4019.
- [10] A. Rheingold, P. Sullivan, *Organometallics* 1 (1982) 1574; R. Jones, B. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1078.