

verbundene Übernahme einer negativen Partialladung zeigen sich sehr deutlich beim Vergleich der ^{11}B -NMR-Spektren^[6] von (1) und (3) (Tab.): Im Anion ist das Resonanzsignal um 68 ppm zu höherem Feld verschoben.

Tabelle. ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren von Tetrahydrofuran, (1) und (3).

Verbindung	Phenyl-H	$\text{C}_{10}\text{-H}$	THF-Protonen α	β	^{11}B
THF	—	—	—3.52	—1.43	—
(1)	—(8.10–6.91)	—4.14	—[7]	—	—58
(3)	—(7.83–6.89)	—4.05	—3.10	—1.28	+10

Ca. 30-proz. Lösungen in C_6D_6 ; chemische Verschiebungen in ppm von TMS, intern, bzw. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, mit negativen Vorzeichen zu niederen Feldstärken.

In Abbildung 1 sind die Elektronenanregungsspektren des 9-Boraanthracen-Dimethylsulfan-Komplexes^[1] und von (3) aufgeführt. Der charakteristische Kurvenverlauf ist bei beiden Verbindungen nahezu identisch, im Falle von (3) allerdings längerwellig verschoben.

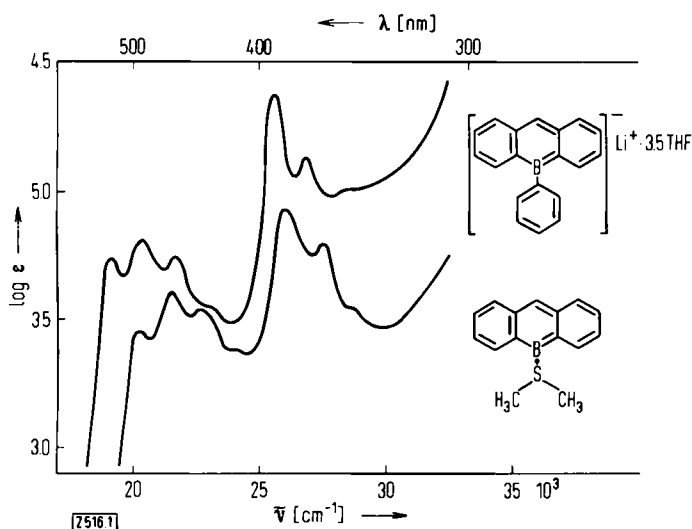


Abb. 1. Elektronenanregungsspektren des 9-Boraanthracen-Dimethylsulfan-Komplexes und von (3), gemessen in Tetrahydrofuran [8].

[1] P. Jutzi, Int. Symp. Chem. Nonbenzenoid Aromatic Compounds, Sendai (Japan) 1970, Abstr. S. 147.

[2] A. J. Ashe, III u. P. Shu, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1804 (1971).

[3] G. E. Herberich, G. Greiß u. H. F. Heil, Angew. Chem. 82, 838 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 805 (1970).

[4] P. Jutzi, Chem. Ber. 104, 1455 (1971).

[5] Strukturbeweis von (2) durch Elementaranalyse, ^1H -NMR-Spektrum sowie chemische Reaktionen.

[6] Herrn Dipl.-Chem. B. Wrackmeyer, Universität München, danke ich für die Aufnahme der ^{11}B -NMR-Spektren.

[7] Ein Addukt aus (1) und THF kann weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen werden.

[8] Wegen der besonders in verdünnten Lösungen extremen Empfindlichkeit von (3) ist eine Parallelverschiebung der Extinktionskurve längs der Ordinate nicht auszuschließen.

[9] P. de Koe u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 79, 533 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 567 (1967).

[10] P. Jutzi u. K. Deuchert, Angew. Chem. 81, 1051 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 991 (1969); H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 81, 1052 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 992 (1969).

[11] Anmerkung bei der Korrektur (1. 12. 1971): Inzwischen gelang auch der UV-spektroskopische Nachweis eines in Lösung vorliegenden 9-Mesityl-9-boraanthracen-Anions: R. Van Veen u. F. Bickelhaupt, J. Organometal. Chem. 30, C 51 (1971).

Die Strukturen der langwelligen Absorptionsmaxima in den Spektren von Anthracen (^1La -Bande), 9-Phosphanthracen^[9], 9-Arsaanthracen^[10] und den 9-Boraanthracen-Systemen sind sehr ähnlich und ein Indiz für vergleichbare 14π -Elektronen-Systeme. Die in der genannten Reihenfolge auftretende bathochrome Verschiebung der Farbkurven ist vermutlich auf die abnehmende Elektronegativität der Heteroelemente in 9-Stellung zurückzuführen.

Eingegangen am 24. August 1971 [Z 516]

Struktur von $(\text{CH}_3\text{OBC}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$, einem Derivat des aromatischen Hydridoborinat-Ions^[**]

Von Gottfried Huttner und Bernhard Krieg^[*]

Derivate des mit Benzol isoelektronischen Hydridoborinat-Ions, $[\text{HBC}_5\text{H}_5]^-$, wurden erstmals von Herberich et al.^[1] als π -Liganden in Kobalt-Komplexen stabilisiert. Vor kurzem wurde auch über die Synthese des freien 1-Phenyl-1-borabenzol-Anions berichtet^[2]. Wir untersuchten die Struktur von Bis(methoxo-borinato)kobalt, um nachzuprüfen, ob der Ligand über alle sechs Ringatome an das Metall gebunden ist, oder ob das Boratom – ähnlich wie die Methylengruppe in π -Cyclohexadienyl-Metall-Komplexen – an der Metall-Ligand-Bindung unbeteiligt bleibt.

Bis(methoxo-borinato)kobalt^[3], $[(\text{CH}_3\text{OBC}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$ (1), kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ mit $a = 6.76$, $b = 8.14$, $c = 11.61 \text{ \AA}$; $\beta = 99.73^\circ$; $Z = 2$; $d_{\text{exp}} = 1.444$ ^[4], $d_{\text{ber}} = 1.440 \text{ g cm}^{-3}$. 3715 von Null verschiedene Röntgen-Beugungsintensitäten wurden von zwei verschiedenen Kristallen auf einem Zweikreis-Diffraktometer gesammelt. Die Daten wurden nach Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur auf eine gemeinsame Skala gebracht ($R_1 = 3.0\%$). Es verblieben danach 932 unabhängige, von Null verschiedene Strukturaktoren. Die Struktur wurde mit Fourier-Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einem Übereinstimmungsfaktor $R_1 = 0.044$ verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden lokalisiert, ihre Parameter angepaßt. Die Abbildung zeigt das Ergebnis der Analyse, die Tabelle enthält die wichtigsten innermolekularen Abstände und Winkel.

Die kristallographische Symmetrie des Moleküls ist C_i ($\bar{1}$), da das Co-Atom ein Inversionszentrum in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ besetzt. Der sechsgliedrige Ring hat innerhalb der Fehlergrenzen Spiegelsymmetrie (Spiegelebene durch C3, B und Co), er ist nicht streng eben gebaut: Die Ringatome liegen abwechselnd oberhalb und unterhalb der besten durch sie gelegten Ebene. Die einzelnen Abweichungen sind signifikant, aber dem Betrage nach gering (0.02 \AA im Mittel). Es ergibt sich so eine Sesselkonformation, die durch Torsionswinkel von im Mittel 5.3° charakterisiert ist (Tab.). Die C—C-Abstände im Ring sind alle annähernd gleich und liegen mit 1.400 \AA (Mittelwert) in dem Bereich, der für das delokalisierte System von komplexgebundenen Cyclohexadienyl-Liganden typisch ist (1.401 \AA in Tricarbonyl- π -cyclohexadienyl-mangan^[5]). Anders als in Cyclo-

[*] Dr. G. Huttner und Dipl.-Chem. B. Krieg
Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] 2. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Komplexe cyclischer π -Liganden. Wir danken der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für Rechenzeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachmittel. – 1. Mitteilung: G. Huttner u. B. Krieg, Angew. Chem. 83, 541 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 512 (1971).

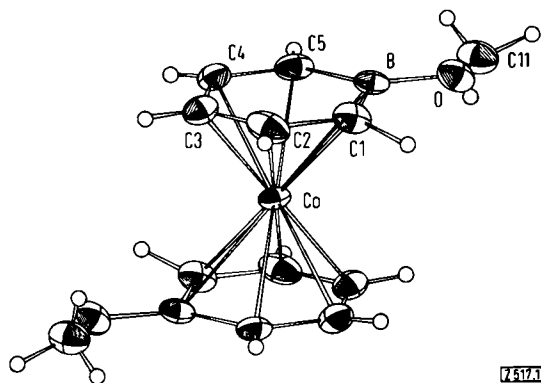


Abb. Molekülstruktur von Bis(methoxy-borinato)kobalt.

Tabelle. Abstände und Winkel in Bis(methoxy-borinato)kobalt.

Abstände (Å)			
B - C(1)	1.525 ± 0.007	B - C(5)	1.520 ± 0.008
C(1) - C(2)	1.394 ± 0.009	C(5) - C(4)	1.386 ± 0.010
C(2) - C(3)	1.418 ± 0.009	C(4) - C(3)	1.402 ± 0.010
B - O	1.395 ± 0.007	O - C(11)	1.410 ± 0.009
Co - C(1)	2.248 ± 0.005	Co - C(5)	2.232 ± 0.005
Co - C(2)	2.164 ± 0.006	Co - C(4)	2.141 ± 0.006
Co - C(3)	2.057 ± 0.006	Co - B	2.348 ± 0.007
Winkel (°)			
C(1) - B - C(5)	114.8 ± 0.5	C(1) - B - O	118.8 ± 0.5
C(5) - B - O	126.2 ± 0.5	B - O - C(11)	121.2 ± 0.5
Torsionswinkel (°)			
B - C(5) - C(4) - C(3)	-5.6	C(5) - C(4) - C(3) - C(2)	6.1
C(4) - C(3) - C(2) - C(1)	-5.9	C(3) - C(2) - C(1) - B	5.2
C(2) - C(1) - B - C(5)	-4.4	C(1) - B - C(5) - C(4)	4.5

hexadienyl-Komplexen, bei denen die BOCH_3 -Gruppierung durch eine Methylengruppe ersetzt ist, ist jedoch in (1) das B-Atom nicht stärker aus der mittleren Ringebene herausgewinkelt als die übrigen Ringatome. Der Winkel zwischen der durch die Atome C1, C2, ..., C5 definierten besten Ebene und der Ebene C1—B—C5 beträgt nur 2.3° ; in π -Cyclohexadienyl-Metall-Komplexen beträgt der entsprechende Winkel etwa 40° ^[6]. Das B-Atom scheint daher im Gegensatz zur Methylengruppe in Cyclohexadienyl-Komplexen an der Metall-Ligand-Bindung beteiligt zu sein.

Die Kobalt-Ligand-Bindungslängen variieren systematisch: Der Abstand des Metalls vom „zentralen“ Kohlenstoffatom Co—C3 ist mit $2.057 \pm 0.006 \text{ Å}$ am kürzesten, die Bindungen zu den Atomen C2 und C4 sind mit einem Mittelwert von $2.153 \pm 0.011 \text{ Å}$ wesentlich länger, aber immer noch kürzer als die Abstände zu den „endständigen“ Kohlenstoffatomen C1 und C5 (Mittelwert $2.240 \pm 0.008 \text{ Å}$). Dieses Abstandsmuster kommt dadurch zustande, daß das Metallatom vom Boratom weg in Richtung auf das Kohlenstoffatom C3 hin verschoben ist. Diesem Effekt ist die geringfügige Wellung des Rings zusätzlich überlagert. Der Kobalt-Bor-Abstand ist mit $2.348 \pm 0.008 \text{ Å}$ der größte Metall-Ring-Abstand im Komplex. Obwohl wesentlich länger als die Co—B-Abstände in Carboran-Komplexen^[7], liegt er sicher noch im Bereich einer starken Kobalt-Bor-Wechselwirkung und deutet so eine Beteiligung des Bors an der komplexen Bindung an.

Der Abstand des Bors zu den Ringkohlenstoffatomen C1 und C5 beträgt im Mittel $1.523 \pm 0.008 \text{ Å}$ und ist damit nur wenig kürzer als ein $\text{B}_{\text{sp}^2}\text{—C}_{\text{sp}^2}$ -Einfachbindungs-Abstand^[8]. Der B—O-Abstand entspricht mit $1.395 \pm 0.007 \text{ Å}$

der für trigonale Borate typischen Bindungslänge von $1.37 \pm 0.02 \text{ Å}$ ^[9]; er weist auf einen beträchtlichen Doppelbindungsanteil in dieser Bindung hin.

Die Bindungsverhältnisse im Komplex (1) müssen nicht notwendig typisch für das Komplexbildungsverhalten eines Borinato-Liganden sein: Der Methoxy-Substituent am Boratom könnte wesentlichen Einfluß auf die Struktur haben; die Elektronenkonfiguration des Zentralatoms übertrifft im untersuchten paramagnetischen Komplex die Edelgaskonfiguration um ein Elektron, das auf die Bindung lockernd wirken könnte. Zur Klärung dieser Fragen sind weitere Strukturuntersuchungen im Gang.

Eingegangen am 25. August 1971 [Z 517]

[1] G. E. Herberich, G. Greiß u. H. F. Heil, *Angew. Chem.* 82, 838 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 805 (1970).

[2] A. J. Ashe u. P. Shu, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1804 (1971).

[3] G. E. Herberich, G. Greiß, H. F. Heil u. J. Müller, *Chem. Commun.* 1971, 1328; Einkristalle wurden uns von Herrn H. F. Heil, München, zur Verfügung gestellt.

[4] Messung von Dipl.-Chem. H. F. Heil.

[5] M. R. Churchill u. F. R. Scholer, *Inorg. Chem.* 8, 1950 (1969).

[6] Eine Übersicht gibt [5].

[7] D. St. Clair, A. Zalkin u. D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* 8, 2080 (1969).

[8] H. Hess, *Acta Crystallogr. B* 25, 2334 (1969), findet einen Wert von 1.583 Å für den $\text{B}_{\text{sp}^2}\text{—C}_{\text{sp}^2}$ -Einfachbindungsabstand in 1,3,5-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triboracyclohexan. Die Differenz von 0.03 Å zwischen den kovalenten Radien von C_{sp^2} und C_{sp^3} führt zu einem Schätzwert von 1.55 Å für einen $\text{B}_{\text{sp}^2}\text{—C}_{\text{sp}^2}$ -Einfachbindungsabstand, der mit dem B—C-Abstand in *p*-Bromphenylboronsäure von 1.54 Å gut übereinstimmt: Z. V. Zvonkova u. V. P. Gluskova, *Kristallografiya SSSR* 3, 559 (1958); *Engl. Edit.: Crystallography* 3, 564 (1958).

[9] V. F. Ross u. J. O. Edwards in E. L. Muetterties: *The Chemistry of Boron and its Compounds*. Wiley, New York 1967, S. 196.

$\text{Ge}_{38}\text{P}_8\text{J}_8$ und $\text{Ge}_{38}\text{As}_8\text{J}_8$, eine neue Verbindungsklasse mit Käfigstruktur

Von Hans-Georg von Schnering und Heinz Menke^[*]

Bei Versuchen zur Darstellung von Germaniumphosphiden unter den Bedingungen chemischer Transportreaktionen mit J_2 als Transportmittel^[1] bildeten sich zum geringen Teil kubische Kristalle, deren vollständige Röntgen-Strukturanalyse ergeben hat, daß es sich um die Verbindung $\text{Ge}_{38}\text{P}_8\text{J}_8$ handelt.

Zur Reindarstellung der isotypen Verbindungen $\text{Ge}_{38}\text{P}_8\text{J}_8$ (1) und $\text{Ge}_{38}\text{As}_8\text{J}_8$ (2) werden stöchiometrische Mengen der Elemente in einer Quarzampulle erhitzt, wobei die Ausgangsstoffe bei 900°C gehalten werden. Nach einigen Tagen haben sich die Reaktionsprodukte (1) bzw. (2) in Form schön ausgebildeter Kristalle im kälteren Teil der Ampulle (800°C) abgeschieden. Die silberglänzenden, harten und spröden Stoffe sind gegen Wasser sowie verdünnte Säuren und Laugen beständig; in oxidierenden alkalischen Schmelzen lösen sie sich jedoch rasch. Ein kleiner Jodüberschuß begünstigt die Synthese, weil sich stets geringe Anteile an GeJ_4 bilden (die leicht mit H_2O abtrennbar sind). Anderenfalls findet man Kristalle mit gelber, roter, grüner oder blauer Färbung.

Im Vakuum wird (1) zwischen 550 und 650°C zu Germanium abgebaut. Dabei ergaben sich keine Hinweise auf

[*] Prof. Dr. H.-G. von Schnering und cand. chem. H. Menke
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 9