

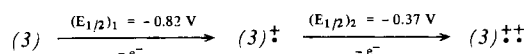
Wir synthetisierten jetzt μ -(η -Biphenyl)-bis-[(η -benzol)-chrom(0)] (3) durch Umsetzung von lithiiertem^[5] Bis(η -benzol)chrom mit *o*-Bromanisol.

Der Komplex (3) [orangebraun, mikrokristallin aus Toluol, $F_p = 285$ bis 287°C (Zers.)] der analytisch gesicherten Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cr}_2$ löst sich mäßig in Benzol und Cyclohexan, schlechter in Ethern und ist bei $170^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr sublimierbar.

Spektroskopische und physikalische Daten von (3) und (3)⁺⁺:

(3), MS (70 eV): $m/e = 414$ (4 %; M^+), 284 (21 %; $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{CrC}_6\text{H}_6^+$), 206 (20 %; $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cr}^+$), 154 (77 %; $\text{C}_{12}\text{H}_{10}^+$), 130 (3 %; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}^+$), 78 (100 %; C_6H_6^+), 52 (59 %; Cr^+), –Feldionisation: 208 (14 %; $[\text{M} + 2\text{H}]^{2+}$), 207 (100 %; M^{2+}), 205 (9 %; $[\text{M} - 4\text{H}]^{2+}$).
(3), $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol): $\delta = 4.87, 4.32, 4.15$ (η - $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$); 4.10 (η - C_6H_6).
(3), Polarographie (10^{-4} M in CH_3CN , 0.1 M Et_4NBF_4): $E_{1/2} = -0.82$, -0.37 V (gegen Ag/AgCl -Elektrode).
(3)⁺⁺, ESR (THF, $+25^\circ\text{C}$): $\langle g \rangle = 1.9872$; $a(1\ ^1\text{H}) = 3.27$ G.

Luftoxidation von (3) führt zum Dikation (3)⁺⁺, welches als Bis-hexafluorophosphat (3)⁺⁺ (PF_6^-)₂ isoliert werden kann. ESR-spektroskopisch erweist sich (3)⁺⁺ als Diradikal, an dem eine Hyperfeinaufspaltung durch elf innerhalb der erreichten Auflösung äquivalente Protonen beobachtet wird. Eine Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülhälften, denen wir in Analogie zu den Strukturen von Biferrocen^[6] und μ -(η -Biphenyl)-bis(tricarbonylchrom)^[7] eine *trans*-Konfiguration zuschreiben, manifestiert sich im Polarogramm:



Die Separierung $\Delta E_{1/2} = 0.45$ V zwischen den beiden Oxidationswellen ähnelt derjenigen des Biferrocensystems ($\Delta E_{1/2} = 0.33$ V^[8]). In Einklang mit dem Elektronendonorcharakter des (η - C_6H_6)Cr(η - C_6H_5)-Restes erfolgt die Erstoxidation von (3), verglichen mit der von (η - C_6H_6)₂Cr ($E_{1/2} = -0.76$ V^[9]) bei negativerem Potential. Die Zweitoxidation hingegen erfordert ein wesentlich positiveres Potential, da die positive Ladung in (3)⁺ die Entfernung eines weiteren Elektrons erschwert.

Arbeitsvorschrift

4.04 g (19.4 mmol) (4) werden mit *n*-Butyllithium (40 mmol, 26.6 ml einer 1.55 M Lösung in Hexan) unter Zusatz von 6.15 ml (40 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) während 24 h bei 70°C lithiiert. Die durch Zugabe von 250 ml Dimethoxyethan (DME) erhaltene rote Lösung des Metallierungsproduktes wird auf -78°C gekühlt und langsam (6 h) mit 2.2 ml (17.5 mmol) *o*-Bromanisol in 140 ml DME versetzt. Nach Aufwärmen auf 0°C und Hydrolyse mit 2 ml H_2O wird zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in einem Toluol/Methanol/Wasser-Gemisch (1:1:1) aufgenommen und mit einem Luftstrom oxidiert. Die orangefarbene wässrige Lösung wird mit Benzol überschichtet, mit je 25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und KOH versetzt und 2 h gerührt. Zur Abtrennung höherer Substitutionsprodukte wird die braune Benzolphase nach Einengen auf 100 ml chromatographiert (Säule 2.5×25 cm, $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%$ H_2O , Toluol/THF 9:1). Das Lösungsmittel des Eluats wird entfernt und der Rückstand im Temperaturgradienten fraktionierend sublimiert (Cu-Mantel 2×45 cm, Badtemperatur 180°C , 10^{-4} Torr). Die Verbindung (3) wird dabei als die unterste rotbraune Zone erhalten und kann aus Toluol umkristallisiert werden. Ausbeute ca. 200 mg (5 %).

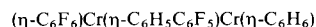
Eingegangen am 9. Mai 1977 [Z 731]

[1] C. LeVanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, G. Candela, R. L. Collins, J. Am. Chem. Soc. 98, 3181 (1976); W. H. Morrison, D. N. Hendrickson, Inorg. Chem. 14, 2331 (1975).

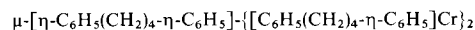
[2] M. D. Rausch, J. Org. Chem. 26, 1802 (1961).

[3] E. O. Fischer, S. Breitschaft, Chem. Ber. 99, 2213 (1966).

[4] Im Produkt der Reaktion von (η - C_6F_6)(η - C_6H_6)Cr⁰ mit *t*BuLi deuten massenspektroskopische Befunde auf den Komplex



hin (M^+ allerdings nicht beobachtet): M. J. McGlinchey, T. S. Tan, J. Am. Chem. Soc. 98, 2271 (1976); Zaitseva et al. synthetisierten den Zweikernkomplex



in dem die beiden Sandwichkomplexeinheiten über Tetramethylenbrücken verknüpft sind: A. N. Nesmeyanov, N. N. Zaitseva, G. A. Domrachev, V. D. Zinov'ev, L. P. Yur'eva, I. I. Tverdokhlebova, J. Organomet. Chem. 121, C 52 (1976).

[5] Ch. Elschenbroich, J. Organomet. Chem. 14, 157 (1968).

[6] A. C. MacDonald, J. Trotter, Acta Crystallogr. 17, 872 (1964).

[7] P. Corradini, G. Allegra, J. Am. Chem. Soc. 82, 2075 (1960).

[8] W. H. Morrison Jr., S. Krogsrud, D. N. Hendrickson, Inorg. Chem. 12, 1998 (1973).

[9] A. A. Vlček, Z. Anorg. Allg. Chem. 304, 109 (1960).

Koordinationszahl 3 bei Oxozincaten:

$\text{Rb}_8[\text{OZnO}_2\text{ZnO}_2\text{ZnO}_2\text{ZnO}]$ und $\text{K}_2[\text{Zn}_6\text{O}_7]$ ^[1]

Von Karl-Rainer Wambach und Rudolf Hoppe^[*]

Obwohl die Amphoterie von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ lange bekannt ist, kennt man an Hydroxozincaten nur $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ mit der Koordinationszahl 5^[2] näher. Alle bisher untersuchten Oxozincate zeigen die Koordinationszahl 4, ob es sich um Gerüst- (BaZnO_2 ^[3], $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ ^[4]), Schicht- (SrZnO_2 ^[5]), Ketten- (K_2ZnO_2 ^[6]) oder Insel-Zincate (Na_6ZnO_4 ^[7]) handelt. Erstmals finden wir nun auf der Suche nach Anionen ungewöhnlichen Aufbaus^[8] die Koordinationszahl 3.

Rb_2ZnO_2 , aus innigen Gemengen von $\text{RbO}_{0.48}$ und aktivem ZnO [$\text{Rb}:\text{Zn} = 2.3:1$, Ni-Bömbchen, 600°C , 50 d] in Form farbloser, wasserklarer, derber Einkristalle von nahezu kugelförmigem Habitus erhalten, ist extrem hydrolyseempfindlich und kristallisiert nach Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen monoklin mit $a = 9.55_8$, $b = 6.33_5$, $c = 15.91$ Å, $\beta = 118.5_7^\circ$, $Z = 8$ in $\text{P2}_1/\text{c}$.

Zur Strukturbestimmung wurden 759 symmetrieunabhängige Reflexe $h0l-h4l$ vermessen (Mo-K α , Zweikreisdiffraktometer Stadi 2 Stoe). Die Struktur wurde über Patterson-Synthesen unter Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aufgeklärt (vgl. Abb. 1); $R = 7.32\%$ für 759 von 759 möglichen Reflexen.

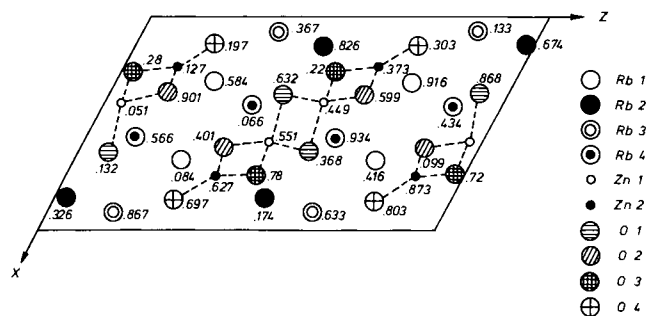


Abb. 1. Elementarzelle von Rb_2ZnO_2 , Projektion nach $[010]$; Höhenangaben in Bruchteilen von b .

Primärstruktur: Zn ist je zur Hälfte tetraedrisch bzw. trigonal-planar von O umgeben [Abstände: 2.01 Å ($4 \times$) bzw. 1.84 , 1.91 und 1.97 Å].

[*] Prof. Dr. R. Hoppe, Dipl.-Chem. K.-R. Wambach
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

Sekundärstruktur: Überraschend liegen „isolierte“ vierkernige, im Hinblick auf Zn praktisch lineare Ketten $[\text{OZnO}_2\text{ZnO}_2\text{ZnO}_2\text{ZnO}]$ vor. Dies ist das erste *Oligooxozincat*.

Tertiärstruktur: Die linearen Gruppen sind, leicht (ca. 10°) gegen (010) geneigt, zueinander parallel in Richtung (120) ausgerichtet.

Jede Gruppe $[\text{Zn}_4\text{O}_8]$ ist von insgesamt 14 Rb-Atomen umgeben, welche sie mit 12 anderen solcher Gruppen verknüpfen. Die Koordinationszahl von Rb gegenüber O ist 4 (Rb-1, Rb-2, Rb-3) oder 4+1 (Rb-4).

$\text{K}_2\text{Zn}_6\text{O}_7$, ebenfalls sehr hydrolyseempfindlich, bei der Untersuchung der ZnO-reichen Seite des Zustandsdiagrammes $\text{K}_2\text{ZnO}_2/\text{ZnO}$ in Form derber, leicht gelblich getönter Einkristalle aus K_2O und ZnO [$\text{K}:\text{Zn}=2.2:3$, Ni-Bömbchen (unter Argon), 700°C , 200 d] erhalten, kristallisiert tetragonal mit $a=10.91_2$, $c=3.32_5$ Å, $c/a=0.305$, $Z=2$ in $\text{P4}_2\text{nm}$.

Es wurden die I_0 -Daten von 354 symmetrieunabhängigen Reflexen vermessen (Vierkreisdiffraktometer PW 1100 Philips), die Strukturaufklärung gelang mit direkten Methoden (vgl. Abb. 2); beim gegenwärtigen Stand der Verfeinerung beträgt $R=8.52\%$ für 297 von 354 möglichen Reflexen.

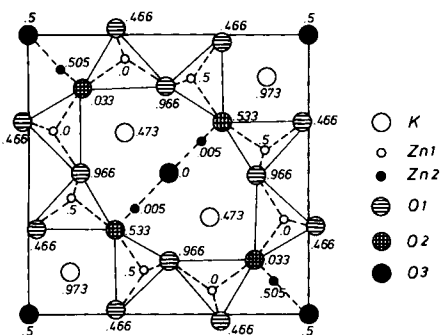
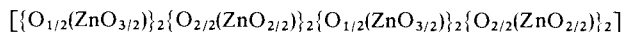


Abb. 2. Elementarzelle von $\text{K}_2\text{Zn}_6\text{O}_7$, Projektion nach $[001]$; Höhenangaben in Bruchteilen von c .

Primärstruktur: Zwei Drittel der Zn-Atome sind „tetraedrisch“ von vier O-Atomen, das übrige Drittel hingegen „trigonal-planar“ von drei O-Atomen umgeben [Abstände: 1.88, 1.96, 2.04 und 2.07 Å bzw. 1.85, 1.93 und 2.08 Å].

Sekundärstruktur: Die ZnO_4 -Tetraeder (mit Zn-1) bilden parallel (001) gemäß



aus Tetraedern zusammengesetzte Ringe, wobei die an der Ringbildung beteiligten Atome durch Klammern () zusammengefaßt sind, wenn sie zu einem Tetraeder gehören; verschiedene Tetraeder sind durch { } gekennzeichnet. Jeder Ring enthält acht Zn-Atome. Zwischen den beiden einander gegenüberliegenden Teilen $\{\text{O}_{1/2}(\text{ZnO}_{3/2})\}_2$ der Ringe sind Zn—O—Zn-Gruppen (mit Zn-2) so eingebaut, daß zwei trigonal-planare $\text{ZnO}_{3/2}$ -Einheiten die Ringe unterteilen.

Tertiärstruktur: Die an der Ringbildung nicht beteiligten O-Atome verknüpfen als Brücke parallel (001) zweidimensional, längs $[001]$ hingegen setzen die an der Ringbildung bereits beteiligten O-Atome die Verknüpfung zum dreidimensionalen Gerüst fort.

Die Anordnung und gegenseitige Verknüpfung der Ringe ist derart, daß jedes K-Atom von acht O-Atomen umgeben wird, die ungefähr die Ecken eines Würfels um K besetzen [Abstände: 2.79, 2.82, 2.87 ($2\times$), 2.90 ($2\times$), 2.95, 3.05 Å].

Erklärt man – wie üblich – die Struktur von ZnO und der anfangs genannten Oxozincate mit der Kovalenz der Bindung Zn—O (sp^3 -Hybrid-Orbitale), so bleibt unerklärlich,

warum Rb_2ZnO_2 nicht mit K_2ZnO_2 isotyp ist, wo SiS_2 -analoge Tetraederketten $\text{ZnO}_{4/2}$ vorliegen. Noch weniger verständlich ist, daß bereits bei dem der Zusammensetzung nach dicht bei ZnO liegenden $\text{K}_2\text{Zn}_6\text{O}_7$ ebenfalls trigonal-planare Konfiguration auftritt. Eine plausible Interpretation ist jedoch möglich, wenn man nicht die Hybridisierung von Atomorbitalen in den Vordergrund stellt, sondern den Einfluß der Gegenionen (Rb^+ statt K^+) und den Einfluß der Zusammensetzung des Zn/O-Teiles des Zincats berücksichtigt.

Eingegangen am 16. Mai 1977 [Z 736]

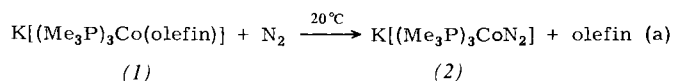
- [1] Teil der Dissertation K.-R. Wambach, Universität Gießen.
- [2] H. G. v. Schnering, *Naturwissenschaften* 48, 665 (1961).
- [3] H. G. v. Schnering, R. Hoppe, J. Zemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 305, 241 (1960).
- [4] E. Vielhaber, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 338, 209 (1965).
- [5] H. G. v. Schnering, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 312, 87 (1961).
- [6] E. Vielhaber, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 360, 7 (1968).
- [7] P. Kastner, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 409, 69 (1974).
- [8] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 400, 311 (1973); *Naturwissenschaften* 61, 126 (1974); P. Kastner, R. Hoppe, *ibid.* 61, 79 (1974); G. Brachtel, R. Hoppe, *ibid.* 63, 339 (1976).

Hexamerer $\text{KN}_2\text{Co}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_3$ – ein neuartiger Kalium-Dickstoff-Cluster^[**]

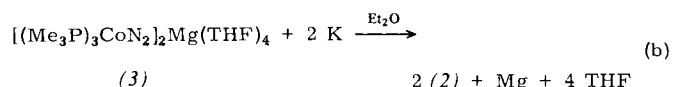
Von Reinhard Hammer, Hans-Friedrich Klein, Peter Friedrich und Gottfried Huttner^[*]

Bei den wenigen bisher beschriebenen Bimetall-Dickstoff-Komplexen, in denen die N_2 -Einheit „side-on“ oder „end-on“ an ein Übergangsmetall und an ein elektropositives Hauptgruppenelement gebunden ist, sind Ether- oder Alkoxid-Donorliganden wesentliche Bestandteile der Molekülstrukturen^[1]. Wir haben jetzt ein Kaliumsalz des Dickstofftris(trimethylphosphan)cobalt-Anions dargestellt^[2], das aus etherischen Lösungen etherfrei kristallisiert.

Dunkelbraune Lösungen der Olefintris(trimethylphosphan)cobaltate (1)^[3] in Tetrahydrofuran oder Diethylether reagieren überraschend unter 1 bar N_2 spontan nach Gl. (a), wobei sie sich nach orange aufhellen und fast quantitativ das Dickstoff-cobaltat (2) entsteht.



olefin = Propen, Cyclopenten



(2) wird auch aus dem Magnesiumkomplex (3)^[1a] nach Gl. (b) erhalten. Beim langsamen Abkühlen bildet (2) in Pentan/Diethylether (4:1) orangerote Kristalle, die unter 1 bar N_2 bis 140°C stabil sind, an der Luft aber sofort verglühen.

Die Struktur der Verbindung (2) wurde röntgenographisch bestimmt. Die monokline Elementarzelle (Raumgruppe C2/c)^[4] enthält vier Moleküle $[\text{KN}_2\text{Co}(\text{PMe}_3)_3]_6$. Ihr Grund-

[*] Dr. R. Hammer, Doz. Dr. H.-F. Klein ^[+], Dipl.-Chem. P. Friedrich, Prof. Dr. G. Huttner ^[*+]
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[+] Korrespondenzautor.

[*+] Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie der Universität, D-7750 Konstanz.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.