

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 [K : 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 P4_2 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.

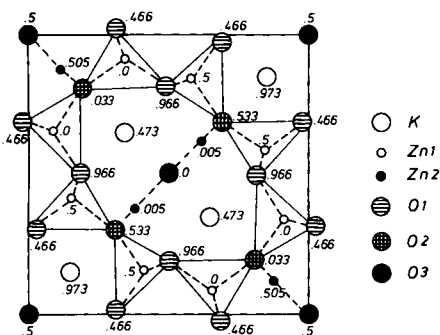
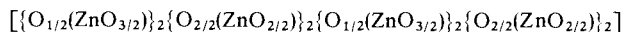


Abb. 2. Elementarzelle von $\text{K}_2\text{Zn}_6\text{O}_7$, Projektion nach $[001]$; Höhenangaben in Bruchteilen von c .

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]

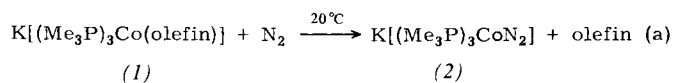
- [1] Teil der Dissertation K.-R. Wambach, Universität Gießen.
- [2] H. G. v. Schnering, *Naturwissenschaften* 48, 665 (1961).
- [3] H. G. v. Schnering, R. Hoppe, J. Zemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 305, 241 (1960).
- [4] E. Vielhaber, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 338, 209 (1965).
- [5] H. G. v. 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).

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

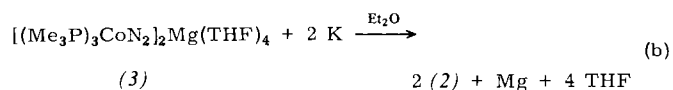
Von Reinhard Hammer, Hans-Friedrich Klein, Peter Friedrich und Gottfried Huttner^[*]

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.

gerüst kann vereinfacht als ein aus sechs K-Atomen und sechs N₂-Gruppen aufgebauter Doppelwürfel beschrieben werden (Abb. 1).

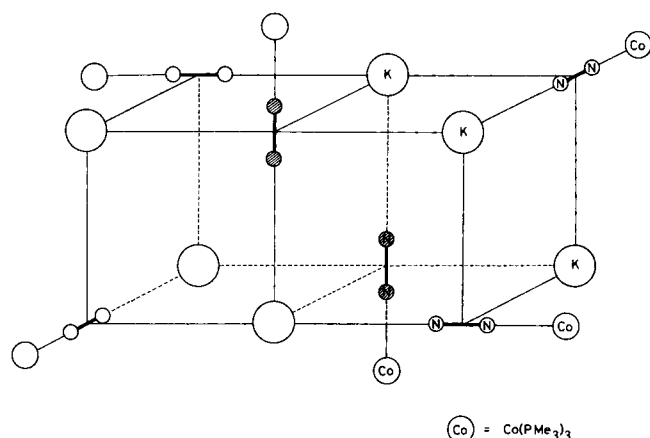


Abb. 1. Kristallstruktur von (2) [Bindungslängen siehe Text].

Die N₂-Hanteln [d(NN): 116 bis 118 pm] sind paarweise längs der drei Achsen des inversionssymmetrischen Gerüsts ausgerichtet. In der Verlängerung dieser Achsen tragen die N₂-Einheiten terminal gebundene Co(PMe₃)₃-Gruppen, die den Cluster nach außen abschirmen [d(CoN): 170 bis 171 pm]. Jede Distickstoff-Einheit bildet Bindungsbeziehungen in der N—N-Achse sowie senkrecht zu ihr aus: In der Achse findet man jeweils eine Bindung zu einem Cobaltatom außerhalb des Clusters und eine Wechselwirkung mit einem Kaliumatom im Inneren des Clusters [d(KN): 276 bis 293 pm]. Senkrecht zur N—N-Achse werden zwei bzw. drei K—N₂-Wechselwirkungen beobachtet: Die an den Ecken des Doppelwürfels gebundenen N₂-Gruppen befinden sich so mit je zwei K-Atomen in Kontakt; die beiden N₂-Gruppen in der Kantenmitte (schraffiert in Abb. 1) haben hingegen drei nächste K-Nachbarn in der zur N—N-Achse senkrechten Ebene.

Der komplexe Cluster-Aufbau hat offenbar in der Strukturchemie von Molekülen bisher keine Parallelen, auffallende Ähnlichkeiten ergeben sich jedoch im Vergleich mit Festkörperstrukturen (ThC₂,...)^[5]. Entsprechend lassen sich die in der Molekülchemie üblichen Elektronenabzählregeln nicht in einfacher Weise anwenden. Da im Cluster mehr Bindungen als Elektronenpaare vorhanden sind, kommen für eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse Modelle mit Mehrzentren-Elektronenmangel-Bindungen in Frage.

Arbeitsvorschrift

Unter Ar-Schutz werden 485 mg (1.50 mmol) Chlorotris(trimethylphosphan)cobalt^[6] in 50 ml Tetrahydrofuran, das mit Propen gesättigt ist, mit 500 mg blanken Kalium-Stücken bei 20°C 24 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abgezogen, und der ockerfarbene Rückstand wird in 20 ml Ether aufgenommen. Die filtrierte rotbraune Lösung wird unter 1 bar N₂ gerührt, wobei sich ihre Farbe schon nach wenigen Minuten nach orangerot aufhellt. Nach 2 h wird filtriert und langsam auf -78°C gekühlt. Dekantieren der Lösung und Trocknen (20°C/0.1 Torr) der orangefarbenen Kristalle liefert 450 mg (2) (85%). – IR: ν(NN): 1795 sst (br) und 1758 m (br) cm⁻¹ (Nujol-Verreibung); ν(NN): 1868 sst (br) und 1843 m (br) cm⁻¹ (THF). Leitfähigkeit von (2) (0.25 M in THF, 20°C, 1 bar N₂): κ < 10⁻⁶ Ω⁻¹ cm⁻¹.

Eingegangen am 20. Mai 1977 [Z 745]

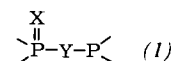
[1] a) R. Hammer, H.-F. Klein, U. Schubert, A. Frank, G. Huttner, *Angew. Chem.* 88, 648 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 612 (1976);

- b) K. Jonas, *ibid.* 85, 1050 (1973) bzw. 12, 997 (1973); C. Krüger, Y.-H. Tsay, *ibid.* 85, 1051 (1973) bzw. 12, 998 (1973); K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 74 (1976); c) M. Mercer, R. H. Crabtree, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 808.
- [2] Distickstoff-cobaltate NaN₂Co(PR₃)₃ wurden zuerst beschrieben von M. Aresta, C. F. Nobile, M. Rossi, A. Sacco, *Chem. Commun.* 1971, 781.
- [3] R. Hammer, H.-F. Klein, unveröffentlicht.
- [4] a = 2767.3, b = 1627.4, c = 2802.5 pm, β = 115.94°; d_{ber} = 1.25 g/cm³. Datensammlung mit einem Syntex-P2₁-Diffraktometer; Lösung der Struktur (2639 unabhängige Reflexe, R₁ = 0.085) mit Syntex-XTL.
- [5] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 3rd Ed. Clarendon Press, Oxford 1962, S. 761 ff.
- [6] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Inorg. Chem.* 14, 473 (1975).

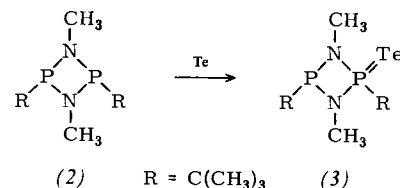
cis-2-Telluro-1,3,2λ⁵,4λ³-diazadiphosphetidin – ein fluktuierendes Redoxsystem

Von Otto J. Scherer und Günter Schnabl^[*]

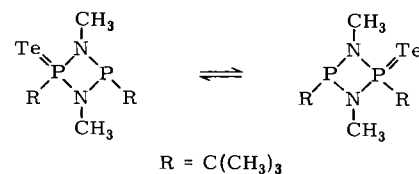
Bei den in mannigfacher Variation bekannt gewordenen Phosphor-Chalkogen-Verbindungen des Typs (1) [z. B. X = O, S; Y = O, S, (CH₂)_n, NR] sollte es möglich sein, durch geeignete Wahl von X und Y sowie der restlichen Liganden an den beiden P-Atomen ein fluktuierendes Redoxsystem darzustellen, in dem X intramolekular und reversibel seinen Platz wechselt.



Gute Voraussetzungen für das Studium eines solchen Prozesses bietet das cis-1,3,2λ³,4λ³-Diazadiphosphetidin (2)^[1], dessen 1:1-Umsetzung mit Tellur^[2] das cis-1,3-Dimethyl-2,4-di-tert-butyl-2-telluro-1,3,2λ⁵,4λ³-diazadiphosphetidin (3) ergibt.



(3) ist im Gegensatz zu den wenigen bisher bekannten Phosphor-Tellur-Verbindungen ähnlicher Art^[3] ungewöhnlich stabil^[4]. Temperaturabhängige ¹H- und ³¹P-NMR-Untersuchungen^[5] zeigen, daß (3) dynamisches Verhalten aufweist.



Der in Lösung bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala rasch ablaufende Platzwechsel^[6] des Tellurs kann bei Temperaturniedrigung meßbar verlangsamt werden. (3) bildet schwach gelbe Kristalle (Fp: 77–83°C Erweichen, 83–90°C Schmelzintervall), die in Ether sowie Methylenchlorid sehr gut, in Benzol oder Toluol gut und in Pentan mäßig löslich sind. Elementaranalyse, Massenspektrum [16 eV: m/e = 362 (50% M⁺), 178 (100)], Molekülmasse-Bestimmung (378,

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dr. G. Schnabl
Fachbereich Chemie der Universität
Pfaffenbergstraße 95, D-6750 Kaiserslautern