

Trotz sehr schonender Reaktionsbedingungen konnte hierbei nur  $\text{F}_5\text{TeOOOTeF}_5$  neben Krypton nachgewiesen werden. Da aber das Peroxid das typische Zerfallsprodukt aller Xenonderivate ist, schließen wir auf die intermediäre Bildung von  $\text{Kr}(\text{OTeF}_5)_2$  (oder  $\text{FKr}-\text{OTeF}_5$ ). In der Tat läuft die Reaktion sehr übersichtlich ab, es lässt sich trotz des extremen Fluorierungsvermögens von  $\text{KrF}_2$  kein  $\text{TeF}_6$  nachweisen. Reaktionen mit dem  $\text{OSeF}_5$ -Liganden verliefen analog. Nach dem heutigen Stand der präparativen Chemie erscheint daher die Synthese einer Verbindung mit einer Krypton-Sauerstoff-Bindung – außer vielleicht mittels Matrixtechnik – nicht möglich.  $\text{KrF}_2$  bleibt die einzige Verbindung des Kryptons, die lediglich in die Ionen  $\text{KrF}^+$  und  $\text{Kr}_2\text{F}_3^+$  übergeführt werden konnte<sup>[9]</sup>.

Ein eingegangen am 10. Oktober 1978 [Z 119]

- [1] a) D. Lenz, K. Seppelt, Angew. Chem. 90, 390 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 355 (1978); b) ibid. 90, 391 (1978) bzw. 17, 356 (1978).
- [2] F. Sladky, H. Kropshofer, O. Leitzke, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 134.
- [3] Die UV-Photolyse von  $\text{XeF}_6$  ist die beste Methode zur Reindarstellung von  $\text{XeF}_4$ ; K. Seppelt, Inorg. Synth., im Druck.
- [4] L. Stein, J. R. Norris, A. J. Downs, A. R. Minihan, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 502.
- [5] D. Lenz, H. Pritzkow, K. Seppelt, Angew. Chem. 89, 741 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 729 (1977); Inorg. Chem. 17, 1926 (1978).
- [6] H. H. Rupp, K. Seppelt, Angew. Chem. 86, 669 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 613 (1974); Z. Anorg. Allg. Chem. 409, 331 (1974); R. D. Burbank, G. R. Jones, J. Am. Chem. Soc. 96, 43 (1974).
- [7] Für die Aufnahme der  $^{129}\text{Xe}$ -NMR-Spektren danken wir Dr. Hull und der Fa. Bruker, Karlsruhe.
- [8] K. Seppelt, D. Nöthe, Inorg. Chem. 12, 2727 (1973).
- [9] H. Selig, R. D. Peacock, J. Am. Chem. Soc. 86, 3895 (1964); D. E. McKee, C. J. Adams, A. Zalkin, N. Bartlett, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 26; R. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen, ibid. 1974, 90; B. Frlec, J. Holloway, Inorg. Chem. 15, 1263 (1976).

## Koordinationszahl 3 bei $\text{Co}^{II}$ : $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$ , ein Oligooxocobaltat(II)<sup>[1]</sup>

Von Wilfried Burow und Rudolf Hoppe<sup>[\*]</sup>

Erstmals finden wir bei dem neuen Oxid  $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$  Cobalt in trigonal-planarer Umgebung.

Leuchtend rote, derbe Einkristalle von  $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$  erhält man aus innigen Gemengen von  $\text{Na}_2\text{O}$  und „aktivem“  $\text{CoO}$  durch Tempern in Bömbchen aus metallischem Cobalt<sup>[2]</sup> [ $\text{Na}:\text{Co}=2.2:1$ ,  $500^\circ\text{C}$ , 30 d]. Sie sind extrem empfindlich gegen Feuchtigkeit und zerfließen augenblicklich bei Lufteinwirkung. Das Produkt wurde unter scharf getrocknetem Argon gehandhabt, Einkristalle wurden unter dem Mikroskop ausgesehen.

Nach Weißenberg-Aufnahmen kristallisiert  $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$  triklin mit  $a=12.18_1$ ,  $b=8.52_7$ ,  $c=8.32_2$  Å;  $\alpha=119.96_7$ ,  $\beta=87.89_1$ ,  $\gamma=116.75_7$ °;  $Z=2$  (Vierkreisdiffraktometerdaten). Die Struktur wurde mit 4928 symmetrieeunabhängigen Reflexen (Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator,  $3^\circ \leq \theta \leq 34^\circ$ )<sup>[3]</sup> nach direkten Methoden<sup>[4]</sup> unter Verwertung der dreidimensionalen Patterson-Synthese bestimmt; Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern aller Teilchen ergab für 3364 Reflexe den R-Wert 6.10 % (Raumgruppe  $\bar{P}1$ ).

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

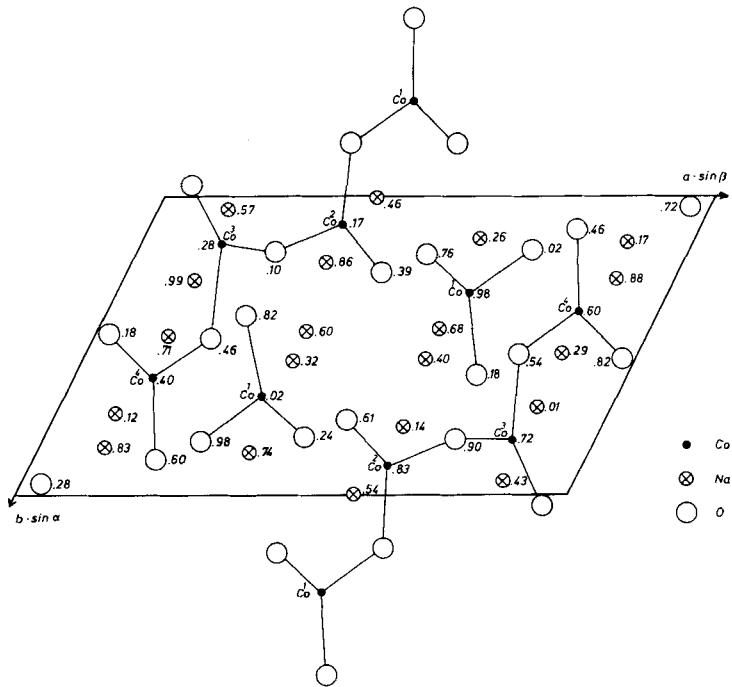


Abb. 1. Kristallstruktur von  $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$  in Projektion nach [001]. Höhenangaben  $z$  in Bruchteilen von  $c$ .

**Primärstruktur:** Jedes Co-Atom ist annähernd „trigonal-planar“ von drei O-Atomen [brückenbildend (Co—O-Abstände 1.86–1.96 Å) und terminal (Co—O-Abstände 1.76–1.82 Å)] umgeben. Im Gegensatz dazu sind nicht alle Na-Teilchen koordinativ gleichwertig. Dies folgt zwangsläufig aus der Zusammensetzung, wenn man voraussetzt, daß alle Co die Koordinationszahl (C.N.) 3 haben und möglichst alle Na wie auch die O koordinativ gleichwertig sein sollen (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Motive der Zuordnung bei  $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$ .

$\text{Na}^1$	$\{O^1 O^7\} \{O^6\} \{O^4\}$	C.N. 4
$\text{Na}^2$	$\{O^1\} \{O^2\} \{O^7 O^9\}$	4
$\text{Na}^3$	$\{O^2\} \{O^5\} \{O^5\} \{O^8\}$	4
$\text{Na}^4$	$\{O^2 O^6\} \{O^4\} \{O^4\}$	4
$\text{Na}^5$	$\{O^2 O^3\} \{O^3\} \{O^8\} \{O^9\}$	4+1
$\text{Na}^6$	$\{O^3 O^7\} \{O^5\} \{O^8\}$	4
$\text{Na}^7$	$\{O^1\} \{O^3\} \{O^6 O^9\}$	4
$\text{Na}^8$	$\{O^2 O^6\} \{O^5\} \{O^7\}$	4
$\text{Na}^9$	$\{O^1\} \{O^1\} \{O^4\} \{O^9\}$	4
$\text{Na}^{10}$	$\{O^3 O^8\} \{O^8\} \{O^6\}$	4
$\text{O}^1$	$\text{Na}_1^1 \text{Na}_2^2 \text{Na}_3^7 \text{Na}_4^2 \text{Co}_1^4$	C.N. 6
$\text{O}^2$	$\text{Na}_1^2 \text{Na}_2^1 \text{Na}_3^4 \text{Na}_4^1 \text{Na}_5^9 \text{Co}_1^4$	6
$\text{O}^3$	$\text{Na}_1^5 \text{Na}_2^4 \text{Na}_3^1 \text{Na}_4^{10} \text{Co}_1^3 \text{Co}_1^4$	6
$\text{O}^4$	$\text{Na}_1^4 \text{Na}_2^3 \text{Na}_3^6 \text{Co}_1^3$	5
$\text{O}^5$	$\text{Na}_1^3 \text{Na}_2^2 \text{Na}_3^6 \text{Na}_4^8 \text{Co}_1^3$	6
$\text{O}^6$	$\text{Na}_1^4 \text{Na}_2^4 \text{Na}_3^7 \text{Na}_4^8 \text{Na}_5^{10} \text{Co}_1^4$	6
$\text{O}^7$	$\text{Na}_1^3 \text{Na}_2^4 \text{Na}_3^6 \text{Na}_4^9 \text{Co}_1^3 \text{Co}_1^3$	6
$\text{O}^8$	$\text{Na}_1^3 \text{Na}_2^5 \text{Na}_3^6 \text{Na}_4^1 \text{Co}_1^2$	6
$\text{O}^9$	$\text{Na}_1^3 \text{Na}_2^5 \text{Na}_3^7 \text{Na}_4^1 \text{Co}_1^2 \text{Co}_1^2$	6
$\text{Co}^1$	$\text{O}_1^5 \text{O}_2^6 \text{O}_1^9$	3
$\text{Co}^2$	$\text{O}_1^5 \text{O}_2^6 \text{O}_1^9$	3
$\text{Co}^3$	$\text{O}_1^3 \text{O}_2^4 \text{O}_1^9$	3
$\text{Co}^4$	$\text{O}_1^4 \text{O}_2^3 \text{O}_1^9$	3

Ø: Symbol für Brückensauerstoffatome der  $[\text{Co}_4\text{O}_9]$ -Baugruppe; Teilchen innerhalb {} gehören zu einer  $[\text{Co}_4\text{O}_9]$ -Gruppe.

Jeweils ein Na- und O-Teilchen ( $\text{Na}^5$  bzw.  $\text{O}^4$ ) unterscheiden sich koordinativ von den anderen. Die Äquivalenz aller übrigen Na gegen O, wie sie Tabelle 1 angibt, bezieht sich nur auf die Koordinationszahl, nicht auf die Funktion von Na als Brücke zwischen verschiedenen  $[\text{Co}_4\text{O}_9]$ -Gruppen. Sieben

Na-Teilchen verknüpfen je drei asymmetrische Baugruppen  $[\text{Co}_4\text{O}_9]$ , hingegen  $\text{Na}^3$ ,  $\text{Na}^5$  und  $\text{Na}^9$  je vier solcher Gruppen.  $\text{Na}^3$  und  $\text{Na}^4$  nehmen insofern eine Sonderstellung ein, als sie keinem Brückensauerstoff zugehören.

**Sekundärstruktur:** In einer  $[\text{Co}_4\text{O}_9]$ -Baugruppe bilden die verbrückenden O-Atome mit den Co-Atomen  $\text{OCO}_2$ -Winkel von 116.47, 96.32 und 115.99°. Die Konformation ist schwierig zu beschreiben: Eine Hälfte der Gruppe (mit  $\text{Co}^1$  und  $\text{Co}^2$ ) ist nahezu planar, die zweite Hälfte (mit  $\text{Co}^3$  und  $\text{Co}^4$ ) sowohl zur ersten wie auch in sich selbst verdreht.

**Tertiärstruktur:** In der Projektion nach [001] sind die gedachten Verbindungslien zwischen je zwei Co-Atomen einer  $[\text{Co}_4\text{O}_9]$ -Gruppe annähernd parallel [010]. Daraus folgt, daß auch die  $[\text{Co}_4\text{O}_9]$ -Gruppen, allerdings gegeneinander versetzt, parallel [010] orientiert sind. Dabei entstehen nach [001] ausgerichtete Kanäle, in denen Na-Teilchen angeordnet sind.

Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE<sup>[5]</sup> = 15843.3 kcal/mol) stimmt mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Oxide (15654.6 kcal/mol,  $\Delta\text{MAPLE} = 1.1\%$ ) überein.

Eingegangen am 18. Oktober 1978 [Z 118]

[1] Teil der Dissertation *W. Burow*, Universität Gießen.

[2] Wir danken der Bayer AG, Leverkusen, für Elektrolytcobalt sowie Prof. *Predl* et al. am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, die daraus Stangen von 10 mm und 7 mm Durchmesser gegossen haben.

[3] Messung von Dr. *M. Jansen* in unserem Institut mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100.

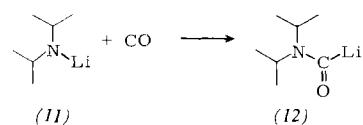
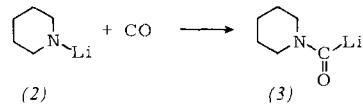
[4] SHEL-X-Programmsystem; *G. Sheldrick*, unveröffentlicht.

[5] *R. Hoppe*, Angew. Chem. 78, 52 (1966); 82, 7 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 95 (1966); 9, 25 (1970); Adv. Fluorine Chem. 6, 387 (1970).

## Carbonylierung von Lithium-dialkylamiden zu Carbamoyllithium-Derivaten

Von *Valentin Rautenstrauch* und *Michel Joyeux*<sup>[\*]</sup>

Echte Acyl-Anionen wären als Synthesereagentien<sup>[1]</sup> sowie zum Studium von Acyl-Übergangsmetall-Verbindungen erwünscht. Einzig manche Carbamoyllithium(CAL)-Verbindungen mit vermutlich kontaktionischen, gewinkelten Strukturen sind in Lösung weitgehend persistent<sup>[2-6]</sup> und erscheinen so als eine bisher unerklärte „Insel der Stabilität“ im Bereich der Acyl-Anionen. Von den beschriebenen Bildungsweisen – nämlich (A) der Addition von Kohlenmonoxid an Lithium-dimethylamid<sup>[2a]</sup> oder -*tert*-butylamid<sup>[2b, 6]</sup>, (B) der Ummetallierung zwischen Butyllithium und Bis(diethylcarbamoyl)quecksilber<sup>[3]</sup> und (C) der Lithierung von Dialkylformamiden mit Lithium-diisopropylamid<sup>[4]</sup> oder *tert*-Butyllithium<sup>[5]</sup> – ist (A), die prinzipiell einfachste, am wenigsten und mit zum Teil widersprüchlichen Ergebnissen (vgl. <sup>[2]</sup>) erforscht. Wir

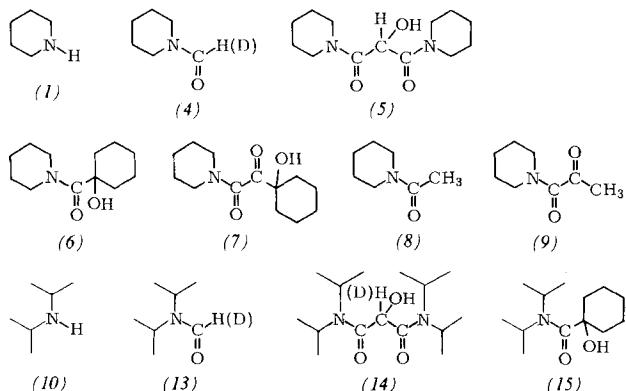


[\*] Dr. V. Rautenstrauch <sup>[\*]</sup>, Dr. M. Joyeux  
Firmenich SA, Forschungslaboratorien  
Postfach 239, CH-1211 Genève 8 (Schweiz)

[+] Korrespondenzautor; zur Zeit Gast am Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, Calif. 94305 (USA).

haben Methode (A) genauer untersucht und berichten über typische Befunde am Beispiel zweier Lithium-dialkylamide<sup>[6]</sup>.

Einleiten von CO in eine ca. 0.6 M Lösung von Lithium-piperidid (2) in 1,2-Dimethoxyethan (DME)/Tetrahydrofuran (THF)/Hexan bei ca.  $-75^\circ\text{C}$  unter Standardbedingungen [Arbeitsvorschrift (AV)] liefert eine Lösung des entsprechenden, durch Abfangreaktionen nachweisbaren CAL (3). Hydrolyse führt zum Formamid (4) [Ausb. bez. auf (2) 20–30%<sup>[7a]</sup>], Hydrolyse mit  $\text{D}_2\text{O}$  und Aufarbeiten mit  $\text{H}_2\text{O}$  zum markierten Formamid  $[\text{D}_1](4)$  neben wenig (4) [85:15 bis 90:10<sup>[7b]</sup>]. Umsetzung mit unterschüssigem Cyclohexanon (AV) und Hydrolyse ergibt neben dem Hydroxycarboxamid (6) [Fp=121–122°C] das Hydroxy(oxo)carboxamid (7) [Fp=116–117°C; Molverhältnis  $\approx 4:1$ , Ausb. (6)+(7) ca. 85%<sup>[8a]</sup>], ebenso Umsetzung mit unterschüssigem Methyliodid und Hydrolyse neben dem Acetamid (8) das  $\alpha$ -Oxopropionamid (9) [ $\approx 1:1$ , Ausb. (8)+(9) ca. 65%<sup>[8a]</sup>]. Umsetzung mit (8) anstelle von Methyliodid unter sonst gleichen Bedingungen und Hydrolyse führt ebenfalls zu (9): Demnach konkurriert die Addition von (3) an das Methylierungsprodukt (8) mit der Methylierung von (3); nach Protonierung zerfällt das Sekundäraddukt in (9) und (1). Analog entsteht offenbar (7) (und (1)) durch Addition von (3) an das primär gebildete Alkoholat von (6), Protonierung des Sekundäraddukts und Zerfall. (3) reagiert nicht mehr mit den Sekundäraddukt.



Einleiten von CO in eine Lösung von Lithium-diisopropylamid (11) bei ca.  $-75^\circ\text{C}$  (AV) liefert analog eine Lösung des entsprechenden, gehinderten CAL (12). Bei Umsetzung mit Cyclohexanon unterbleibt die Zweitaddition an das Primäraddukt, und nach Hydrolyse erhält man ausschließlich (15) [Fp=137–138°C, Ausb. ca. 50%<sup>[8a, b]</sup>]. Hydrolyse ergibt das Formamid (13) [Ausb. bez. auf (11) 20–40%<sup>[7a]</sup>]. Hydrolyse mit  $\text{D}_2\text{O}$  und Aufarbeiten mit  $\text{H}_2\text{O}$  das markierte Formamid  $[\text{D}_1](13)$  neben wenig (13) [84:16 bis 98:2<sup>[7b, 9]</sup>].

Sowohl bei vorherigem (teilweisem) Abfangen von (3) bzw. (12) mit Cyclohexanon und anschließender Hydrolyse [ $\rightarrow (6) + (7)$  bzw.  $\rightarrow (15)$ ] als auch bei direkter Hydrolyse werden neben den Formamiden (4) bzw. (13) noch die Hydroxymalonamide (5)<sup>[8a]</sup> [Fp=81–82°C] bzw. (14) [Fp=102–103°C; Ausb. bez. auf (11) oder (10) (Stöchiometrie: 2 (10) + 3 CO  $\rightarrow$  (14) 10–20%<sup>[7a]</sup>)] isoliert<sup>[10]</sup>. Wird CAL (12) nach Methode (C), also ohne Einleiten von CO, über das Gleichgewicht (11) + (13)  $\rightleftharpoons$  (10) + (12), in ähnlichen Konzentrationen wie die hier bei der Carbonylierung erhaltenen (ausgehend von ca. 0.5 M Lösungen von (11) und (13)) und im gleichen Lösungsmittel hergestellt, so ist auch bei verlängerter Reaktionszeit (5 min<sup>[4b]</sup> bis 4 h<sup>[9]</sup>) im Hydrolyseprodukt kein (14) zu finden. Dies legt nahe, daß die anionischen Vorläufer von (14) bzw. (5) durch zweimalige Addition der CAL-Verbindungen (12) bzw. (3) an CO entstehen: Tatsächlich steigt die Ausbeute an (14) [ca. 35% neben ca. 20% (13)], wenn länger (AV: 9 statt 4 h) CO eingeleitet wird<sup>[11]</sup>. Deshalb haben wir nicht versucht, die Lithiumamide (2) und