

Koordinationszahl 3 bei  $\text{Co}^{II}$ :  $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$ , das erste Oxocobaltat(II) mit Inselstruktur<sup>[1]</sup>

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

„Kationen-reiche“ Oxide der Alkalimetalle<sup>[2]</sup> zeigen überraschende Strukturmerkmale. So enthält  $K_2[NiO_2]$ <sup>[3]</sup>  $CO_2$ -analoge Hanteln  $O \cdots Ni \cdots O$  mit extrem kurzem Abstand  $d(Ni \cdots O) = 1.68 \text{ \AA}$ , deren räumliche Anordnung dem  $XeF_2$ -Typ<sup>[4]</sup> entspricht. Als das erste  $CO_3^{2-}$ -analoge „Anion“ bei solchen Oxiden wurde  $Na_4[FeO_3]$ <sup>[5]</sup>, das bisher einzige Oxo-ferrat(II), gefunden. Die Suche nach dem entsprechenden Cobaltat führte zunächst zu  $Na_{10}[Co_4O_9]$ <sup>[6]</sup> mit Tetracarbonat-analogem Anion.

Jetzt ist es uns gelungen,  $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$ , ein Oxocobaltat(II) mit Inselstruktur, zu synthetisieren [Gemenge  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CoO}$ ,  $\text{Na}:\text{Co} = 4:4:1$ , geschlossenes Co-Bömbchen,  $550^\circ\text{C}$ , 20 d, unter trockenem Argon in Supremaxampulle]. Die Darstellung unverzwilligter Einkristalle war außerordentlich schwierig.

$\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$  sieht leuchtend rot aus, die Einkristalle sind derb und transparent. Mit Luftfeuchtigkeit findet sofort hydrolytische Zersetzung statt; daneben tritt unter Dunkelfärbung Oxidation von  $\text{Co}^{II}$  zu  $\text{Co}^{III}$  ein.

Nach Weißenberg-Aufnahmen kristallisiert  $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$  triklin mit  $a = 8.14_4$ ,  $b = 6.22_0$ ,  $c = 5.75_8$  Å,  $\alpha = 117.5_4$ ,  $\beta = 89.9_9$ ,  $\gamma = 111.2_4$ ° in der Raumgruppe P1; Z=2 (Vierkreisdiffraktometerdaten). Die Struktur wurde mit 2358 symmetrieeunabhängigen Reflexen (Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator,  $6^\circ \leq \theta \leq 36^\circ$ )<sup>[7]</sup> unter Verwendung dreidimensionaler Patterson-Synthese bestimmt; Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern aller Teilchen ergab für 1808 Reflexe R = 5.97% (vgl. Abb. 1).

genseitigen Zuordnung in Tabelle 1). Die Abstände  $d(\text{Na}^+ - \text{O})$  variieren zwischen 2.21 und 2.54 Å; berücksichtigt wurden ferner  $d(\text{Na}^{2+} - \text{O}^5) = 2.79$  und  $d(\text{Na}^{3+} - \text{O}^6) = 2.80$  Å.

Tabelle 1. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$ .

	O <sup>1</sup>	O <sup>4</sup>	O <sup>6</sup>	O <sup>2</sup>	O <sup>3</sup>	O <sup>5</sup>	C.N.
Co <sup>1</sup>	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$				3
Co <sup>2</sup>				$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	3
Na <sup>4</sup>	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$			4
Na <sup>7</sup>	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$			$\frac{1}{1}$	4
Na <sup>2</sup>	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$		$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$ (2.79)	3 (+1)
Na <sup>3</sup>		$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$ (2.80)	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$		3 (+1)
Na <sup>1</sup>	$\frac{1}{1}$			$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	4
Na <sup>5</sup>		$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	4
Na <sup>6</sup>	$\frac{1}{1}$			$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	3
Na <sup>8</sup>		$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$			3
C.N.	6	6	5 (+1)	6	6	5 (+1)	

„Lange“ Abstände Na – O [Å] sind in Klammern () angegeben.

**Sekundärstruktur:** Weder die Koordinationspolyeder um Co noch die um Na bilden diskrete Gruppen wie z. B.  $[Co_2O_6]$ .

**Tertiärstruktur:** Die Koordinationspolyeder von O um Na sind dreidimensional in komplizierter Weise verknüpft, und in Lücken des dreidimensionalen Verbandes  $\text{Na}_8\text{O}_6$  sind die Co „eingelagert“.

Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE<sup>[8]</sup>=5006.6 kcal/mol) stimmt mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Oxide (4957.2 kcal/mol, ΔMAPLE=0.99%) überein.

Eingegangen am 2. April 1979 [Z 244]

CAS-Registry-Nummern:  
Na<sub>4</sub>[CoO<sub>3</sub>]: 70576-07-7.

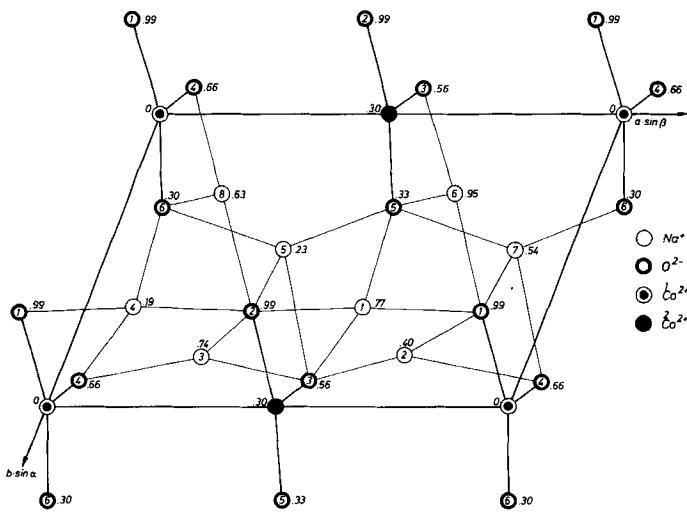


Abb. 1. Kristallstruktur von  $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$  in Projektion nach [001]. Höhenangaben  $z$  in Bruchteilen von  $c$ .

**Primärstruktur:** Jedes Co-Atom ist planar von drei O-Atomen umgeben [ $d(\text{Co}^{\text{I}}-\text{O}) = 1.81, 1.86, 1.92 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Co}^{\text{II}}-\text{O}) = 1.80, 1.88, 1.90 \text{ \AA}$ ; Summe der Winkel  $\text{O}-\text{Co}-\text{O} = 359.8^\circ$  für beide Co]. Ein Viertel der acht Na-Teilchen hat die Koordinationszahl (C.N.) 3, die anderen C.N. 4 gegen O. Dies folgt a priori aus der Zusammensetzung, wenn man voraussetzt, daß alle O bezüglich der Kationen C.N. 6 haben und jedes Co mindestens C.N. 3 gegen O (vgl. die Motive der ge-

- [1] Teil der Dissertation *W. Burow*, Universität Gießen.
  - [2] *R. Hoppe*, The Alkali Metals, Spec. Publ. Chem. Soc. No. 22, 452 (1967).
  - [3] *H. Rieck, R. Hoppe*, Z. Anorg. Allg. Chem. 400, 311 (1973).
  - [4] *R. Hoppe, H. Mattauch, K. M. Rödder, W. Dähne*, Z. Anorg. Allg. Chem. 324, 214 (1963); *H. Siegel, E. Gebert*, J. Am. Chem. Soc. 85, 240 (1963).
  - [5] *R. Hoppe, H. Rieck*, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 95 (1977); Naturwissenschaften 61, 126 (1974).
  - [6] *W. Burow, R. Hoppe*, Angew. Chem. 91, 71 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 61 (1979).
  - [7] Messung von Dr. *M. Jansen* in unserem Institut mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100.
  - [8] *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).

## **Das erste stabile 7-Stannanorbornan-Derivat und seine Thermolyse<sup>[1]</sup>**

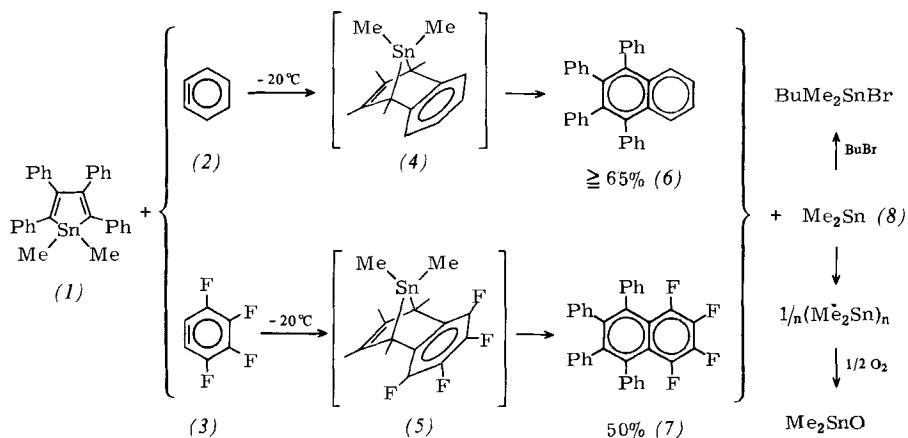
Von *Christian Grugel, Wilhelm P. Neumann und Michael Schriewer*<sup>[\*]</sup>

Ungesättigte 7-Heteronorbornane sind potentielle Ausgangsstoffe für Carben-Analoga<sup>[2]</sup>. Bei der Untersuchung von „Stannylenen“ (Stannandylen)  $R_2Sn$ <sup>[3]</sup> interessierten uns deshalb die offenbar bisher nicht bekannten<sup>[4]</sup> ungesättigten 7-Heteronorbornane.

[\*] Prof. Dr. R. Hoppe, Dipl.-Chem. W. Burow  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen 1

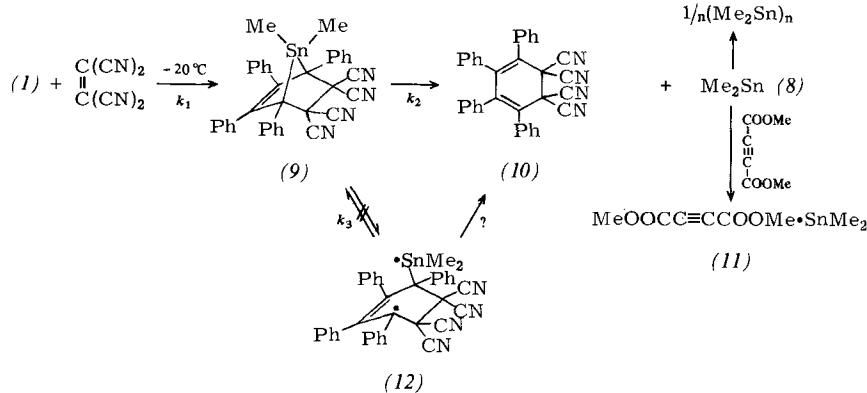
[\*] Prof. Dr. W. P. Neumann, Dr. Ch. Grugel, Dipl.-Chem. M. Schriewer  
Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität  
Otto-Hahn-Straße, D-4600 Dortmund 50

tigten 7-Stannanorbornane. Diels-Alder-Reaktion des Stanno-*n*ols (*1*) mit den besonders reaktiven Dienophilen Dehydrobenzol (*2*) oder Tetrafluorodehydrobenzol (*3*) sollte zu den 7-Stannanorbornadienen (*4*) bzw. (*5*) führen, doch konnten wir diese Addukte nicht nachweisen, sondern erhielten nur die Spaltungsprodukte (*6*) bzw. (*7*) neben Folgeprodukten, die offenbar aus dem kurzlebigen Dimethylstannylen (*8*) entstehen:



Erfolg brachte jedoch die Umsetzung von (*1*) mit Tetracyanethylen bei  $-30^{\circ}\text{C}$ : Das [4+2]-Cycloaddukt, 5,5,6,6-Tetracyan-7,7-dimethyl-1,2,3,4-tetraphenyl-7-stannanorbornen (*9*), ließ sich als farblose Kristalle isolieren und durch Elementaranalyse und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta=1.2$  (3 H, s),  $J(\text{SnCH}_3)=52$  Hz; 1.43 (3 H, s),  $J(\text{SnCH}_3)=48$  Hz; 6.8–7.5 (20 H, m)] eindeutig identifizieren.

Die neue Verbindung (*9*) ist bei  $-30^{\circ}\text{C}$  wochenlang beständig, zerfällt aber oberhalb  $-20^{\circ}\text{C}$  in einer Reaktion 1. Ordnung [ $t_{1/2}=17$  min,  $k_2=6.8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bei  $-10^{\circ}\text{C}$ ] in (*8*) und das bisher ebenfalls unbekannte 5,5,6,6-Tetracyan-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-cyclohexadien (*10*). (*8*) kann als Polymer oder mit dem starken Stannylenfänger Acetylendicarbonsäure-dimethylester als Addukt (*11*) noch unbekannter Struktur abgefangen werden.  $k_2$  ist also bei  $-10^{\circ}\text{C}$  sehr viel kleiner als  $k_1$  und wird durch den Fänger weder erhöht noch erniedrigt.



$^{119}\text{Sn-CIDNP}$ -Effekte, die bei einem Zweischritt-Mechanismus infolge Rekombination ( $k_3$ ) des Diradikals (*12*) auftreten könnten, sind bei der Thermolyse von (*9*) nicht zu beobachten<sup>[5]</sup>. So nehmen wir die *Bildung eines freien Stannylen* (*8*) *in einem konzertierten Mechanismus* an.

#### Arbeitsvorschrift

1.00 g (2 mmol) (*1*) und 0.26 g (2 mmol) Tetracyanethylen werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach 1 h Rühren gibt man dazu 10 ml vorgekühltes Pentan. Innerhalb von 2 h bildet sich ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag von

(*9*). Man nutsche bei  $-30^{\circ}\text{C}$  ab, wäscht mit Pentan und trocknet bei  $10^{-3}$  Torr; Ausbeute ca. 1 g (80%).

Läßt man eine bei  $-30^{\circ}\text{C}$  bereitete Lösung von 0.63 g (*9*) in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  langsam auf Raumtemperatur erwärmen, so fallen bei Zutritt von Luft 106 mg (64%)  $\text{Me}_2\text{SnO}$  aus. Nach Filtration und Zugabe von Ethanol zur Lösung ( $v/v \approx 1:1$ ) erhält man beim Abkühlen ca. 300 mg (60%) farblose, faserige Kristalle von (*10*), die sich an der Luft langsam gelb ver-

färben,  $Z_p=217^{\circ}\text{C}$  [Elementaranalyse;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta=7.3$  (m), 7.7 (m)]. Die Kinetik der Thermolyse von (*9*) lässt sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch anhand der Abnahme der beiden  $\text{SnCH}_3$ -Singulets bestimmen.

Eingegangen am 26. März 1979 [Z 247]

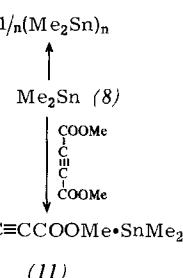
[1] Diplomarbeit, M. Schriewer, Universität Dortmund 1978.

[2] Siehe z. B. P. P. Gaspar, „Silylenes“, in M. Jones, R. A. Moss: Reactive Intermediates. Wiley, New York 1978.

[3] Ch. Grugel, W. P. Neumann, J. Sauer, P. Seifert, Tetrahedron Lett. 1978, 2847; Übersicht: W. P. Neumann, „The Stannylenes  $R_2\text{Sn}^n$ “, in M. Gielen, P. G. Harrison: The Organometallic and Coordination Chemistry of Germanium, Tin and Lead. Freund Publ., Tel Aviv 1978.

[4] K. Kuno, K. Kobayashi, M. Kawanisi, S. Kozima, T. Hitomi, J. Organomet. Chem. 137, 349 (1977). Eine patentierte Synthese [US-Pat. 3240795 (1966)] konnten wir unter den angegebenen und anderen Bedingungen nicht reproduzieren: R. Moser, unveröffentlichte Versuche.

[5] M. Lehnig, persönliche Mitteilung. Zu  $^{119}\text{Sn-CIDNP}$  vgl. M. Lehnig, Chem. Phys. 8, 419 (1975).



#### 1,3-Di-*tert*-butylcyclooctatetraen<sup>[\*\*]</sup>

Von Gregory Wells, Yuji Hanzawa und Leo A. Paquette<sup>[\*]</sup>

Trotz des in letzter Zeit stark gestiegenen Interesses an der Cyclooctatetraenchemie fehlen noch gezielte Synthesen für

[\*] Prof. Dr. L. A. Paquette, Dipl.-Chem. G. Wells, Dr. Y. Hanzawa  
Evans Chemical Laboratories, The Ohio State University  
Columbus, Ohio 43210 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (L. A. P.) und durch einen Ohio State University Postdoctoral Fellowship Award (Y. H.) unterstützt.