

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

Von Wilfried Burow und Rudolf Hoppe^[*]

„Kationen-reiche“ Oxide der Alkalimetalle^[2] zeigen überraschende Strukturmerkmale. So enthält $\text{K}_2[\text{NiO}_2]$ ^[3] CO_2 -analoge Hanteln $\text{O}-\text{Ni}-\text{O}$ mit extrem kurzem Abstand $d(\text{Ni}-\text{O})=1.68 \text{ \AA}$, deren räumliche Anordnung dem XeF_2 -Typ^[4] entspricht. Als das erste CO_3^{2-} -analoge „Anion“ bei solchen Oxiden wurde $\text{Na}_4[\text{FeO}_3]$ ^[5], das bisher einzige Oxoferrat(II), gefunden. Die Suche nach dem entsprechenden Cobaltat führte zunächst zu $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$ ^[6] mit Tetracarbo-nat-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°C , 20 d, unter trockenem Argon in Supremaxampulle]. Die Darstellung unverzwillingter 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 Co^{II} zu Co^{III} ein.

Nach Weissenberg-Aufnahmen kristallisiert $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$ triklin mit $a=8.14$, $b=6.22$, $c=5.75$ \AA , $\alpha=117.54^\circ$, $\beta=89.9^\circ$, $\gamma=111.24^\circ$ in der Raumgruppe $P1$; $Z=2$ (Vierkreisdiffraktometerdaten). Die Struktur wurde mit 2358 symmetrieunabhängigen Reflexen (Mo-K α , Graphitmonochromator, $6^\circ \leq \theta \leq 36^\circ$)^[7] unter Verwendung dreidimensionaler Patterson-Synthese bestimmt; Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern aller Teilchen ergab für 1808 Reflexe $R=5.97\%$ (vgl. Abb. 1).

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

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

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

„Lange“ Abstände $\text{Na}-\text{O}$ [\AA] sind in Klammern () angegeben.

Sekundärstruktur: Weder die Koordinationspolyeder um Co noch die um Na bilden diskrete Gruppen wie z. B. $[\text{Co}_2\text{O}_6]$.

Tertiärstruktur: Die Koordinationspolyeder von O um Na sind dreidimensional in komplizierter Weise verknüpft, und in Lücken des dreidimensionalen Verbandes Na_8O_6 sind die Co „eingelagert“.

Der Madelunganteil der Gitterenergie ($\text{MAPLE}^{\text{[8]}}=5006.6 \text{ kcal/mol}$) stimmt mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Oxide (4957.2 kcal/mol , $\Delta\text{MAPLE}=0.99\%$) überein.

Eingegangen am 2. April 1979 [Z 244]

CAS-Registry-Nummern:
 $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$: 70576-07-7.

- [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^[1]

Von Christian Grugel, Wilhelm P. Neumann und Michael Schriewer^[*]

Ungesättigte 7-Heteronorbornane sind potentielle Ausgangsstoffe für Carben-Analoga^[2]. Bei der Untersuchung von „Stannylene“ (Stannandiylene) $\text{R}_2\text{Sn}^{\text{[3]}}$ interessierten uns deshalb die offenbar bisher nicht bekannten^[4] ungesät-

[*] 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

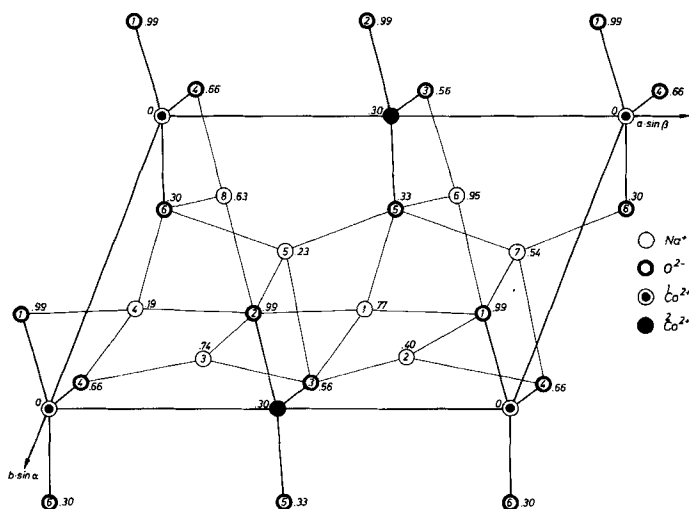
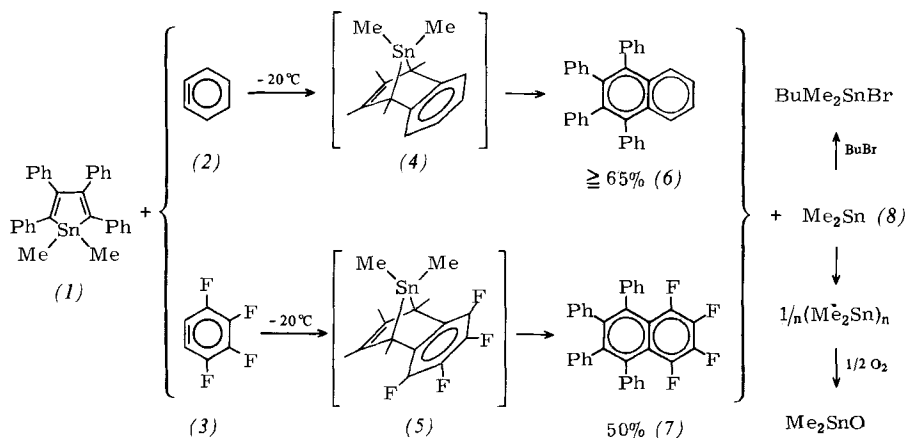


Abb. 1. Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$ in Projektion nach $[001]$. Höhenangaben z in Bruchteilen von c .

Primärstruktur: Jedes Co-Atom ist planar von drei O-Atomen umgeben [$d(\text{Co}^{\text{I}}-\text{O})=1.81$, 1.86 , 1.92 \AA ; $d(\text{Co}^{\text{II}}-\text{O})=1.80$, 1.88 , 1.90 , 1.90 \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-

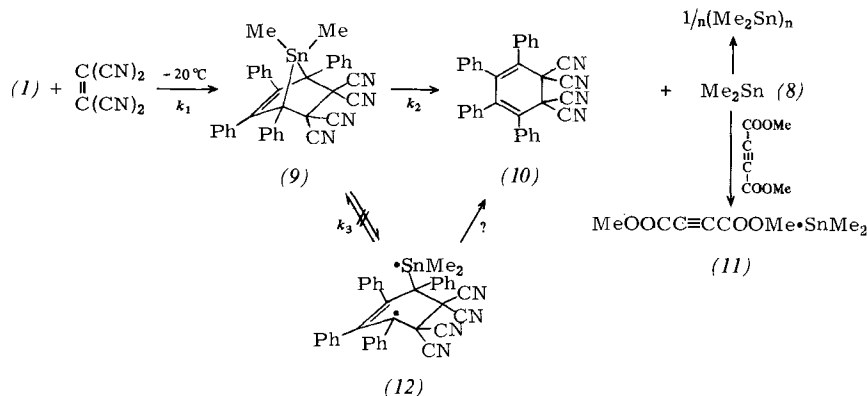
[*] Prof. Dr. R. Hoppe, Dipl.-Chem. W. Burow
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen 1

tigten 7-Stannanorbornane. Diels-Alder-Reaktion des Stannols (1) mit den besonders reaktiven Dienophilen Dehydrobenzol (2) oder Tetrafluordehydrobenzol (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 Dimethylstannylene (8) entstehen:



Erfolg brachte jedoch die Umsetzung von (1) mit Tetracyanethylen bei -30°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 [CH_2Cl_2 , $\delta=1.2$ (3 H, s), $J(\text{SnCH}_3)=52$ Hz; 1.43 (3 H, s), $J(\text{SnCH}_3)=48$ Hz; $6.8\text{--}7.5$ (20 H, m)] eindeutig identifizieren.

Die neue Verbindung (9) ist bei -30°C wochenlang beständig, zerfällt aber oberhalb -20°C in einer Reaktion 1. Ordnung [$t_{1/2}=17$ min, $k_2=6.8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bei -10°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 Stannylene fänger Acetylendicarbonsäure-dimethylester als Addukt (11) noch unbekannter Struktur abgefangen werden. k_2 ist also bei -10°C sehr viel kleiner als k_1 und wird durch den Fänger weder erhöht noch erniedrigt.



^{119}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^[5]. So nehmen wir die Bildung eines freien Stannylens (8) in einem konzertierten Mechanismus an.

Arbeitsvorschrift

1.00 g (2 mmol) (1) und 0.26 g (2 mmol) Tetracyanethylen werden bei -30°C in 5 ml CH_2Cl_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 nutsch bei -30°C ab, wäscht mit Pentan und trocknet bei 10^{-3} Torr; Ausbeute ca. 1 g (80%).

Läßt man eine bei -30°C bereitete Lösung von 0.63 g (9) in 5 ml CH_2Cl_2 langsam auf Raumtemperatur erwärmen, so fallen bei Zutritt von Luft 106 mg (64%) Me_2SnO 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 SnCH_3 -Singulets bestimmen.

Eingegangen am 26. März 1979 [Z 247]

- [1] Diplomarbeit, M. Schriever, 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_2Sn “, 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. Kawanishi, S. Kozima, T. Hiomi, 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}Sn -CIDNP vgl. M. Lehnig, Chem. Phys. 8, 419 (1975).

1,3-Di-tert-butylcyclooctatetraen^[**]

Von Gregory Wells, Yuji Hanzawa und Leo A. Paquette^[*]

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.