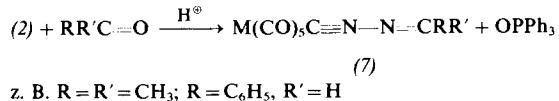


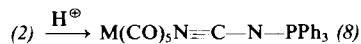
in Ausbeuten >70% erhaltenen Isodiazomethankomplexe (6)^[2] sind so stabil, daß sie nach chromatographischer Abtrennung vom Phosphanoxid sublimiert werden können.

Mit Aldehyden und Ketonen setzt sich (2) in einer Wittig-analogen Reaktion zu Komplexen (7) mit *N*-Isocyaniminoal-kanliganden um:



Auf diese Weise wird eine Verbindungsklasse am Komplex bequem zugänglich, von der nur ein Mitglied – CNN = C(CH₃)C₆H₄-p-OCH₃ – in freier Form charakterisiert werden konnte^[7].

Daß die Reaktionsmöglichkeiten von (1) in Pentacarboxylylmetall(6A)-Komplexen damit noch keineswegs erschöpft sind, zeigt die säurekatalysierte Isomerisierung zu den komplexen Cyanamidderivaten (8), die bei Raumtemperatur in 2-3 d abgeschlossen ist^[8]. Besonders glatt und quantitativ verläuft diese Reaktion in Gegenwart von Palladium(II)-Verbindungen in CO-Atmosphäre.



Arbeitsvorschriften

Alle Lösungsmittel und Reagenzien müssen wasserfrei und ggf. N₂-gesättigt sein.

(1): 157.4 g (0.6 mol) PPh_3 werden in 600 ml CH_2Cl_2 suspendiert, mit 50.6 g (0.5 mol) NEt_3 und 15.3 g (0.25 mol) Formylhydrazin versetzt und auf 50–60 °C erwärmt. Hierzu tropft man langsam 77.0 g (0.5 mol) CCl_4 , beläßt 4–5 h auf dieser Temperatur und zieht dann die flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur ab. Der im Hochvakuum getrocknete, pulverisierte Rückstand wird mit 200 ml Ethanol/Wasser (1:1.5) digeriert, abgesaugt und aus heißem Ethanol umkristallisiert; Ausbeute 31.7 g (42%) (1) als orange-braune Kristalle.

(2c): 1.76 g (5 mmol) W(CO)₆ werden in 100 ml Tetrahydrofuran bis zur Abspaltung von \approx 110 ml CO bestrahlt. Zu der auf -30°C gekühlten Lösung gibt man 1.39 g (4.6 mmol) (1), röhrt 2 h bei -30°C und 1 h bei 0°C und zieht das Solvens ab (0°C , Hochvakuum). Nach Absublimieren von W(CO)₆ extrahiert man 6mal mit je 50 ml siedendem Petrolether ($40\text{--}60^{\circ}\text{C}$), filtriert rasch durch Filtercellulose und engt auf ca. 1/3 des Volumens ein. Im Kühlschrank kristallisiert blaßgelbes (2c) (2.91 g, 93%) aus.

(7), $M=W, R=R'=CH_3$: In die Lösung von 0.63 g (1 mmol) (2c) in 30 ml Aceton wird ca. 1/2 min lang trockenes HCl-Gas geleitet. Man röhrt noch 2 h, entfernt das Solvens und chromatographiert den Rückstand an Silicagel mit CH_2Cl_2/n -Hexan (4:1). Nach Abziehen des Solvens hinterbleiben 0.20 g eines blaßgelben Feststoffs (50%, $F_p=86.5^\circ C$).

Eingegangen am 2. Januar 1980 [Z 484]

- in Ausbeuten >70% erhaltenen Isodiazomethankomplexe (6)^[2] sind so stabil, daß sie nach chromatographischer Abtrennung vom Phosphanoxid sublimiert werden können.

Mit Aldehyden und Ketonen setzt sich (2) in einer Wittig-analogen Reaktion zu Komplexen (7) mit *N*-Isocyaniminoal-

 - [6] W. P. Fehlhammer, Habilitationsschrift, Universität München 1976.
 - [7] I. Hagedorn, U. Eholzer, Angew. Chem. 74, 499 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 75 (1962).
 - [8] Cr(CO)₅NCPNPh₃ wurde bereits früher durch Photolyse von Cr(CO)₅ in Gegenwart von NCPNPh₃ synthetisiert und IR-spektroskopisch vermessen: H. Bock, H. tom Dieck, Z. Anorg. Allg. Chem. 345, 9 (1966).

B₈S₁₆ – ein „anorganisches Porphin“^[**]

Von Bernt Krebs und Hans-Ulrich Hürter^[*]

Die Präparation und Charakterisierung von Borsulfiden ist schwierig. Im festen Zustand eindeutig nachgewiesen wurde lediglich B_2S_3 , das eine polymere, aus B_3S_3 -Sechsringen und B_2S_2 -Vierringen aufgebaute Schichtstruktur bildet^[1]. Die Existenz von $B_{12}S$, B_4S , BS und B_2S_5 ^[2] als definierte Phasen ist noch nicht gesichert. Für eine Verbindung der Zusammensetzung BS_2 gibt es bisher nur massenspektroskopische sowie thermoanalytische Hinweise^[2,3].

Bei der Untersuchung binärer und ternärer Borsulfide^[1, 4a, b] erhielten wir jetzt auf zwei verschiedenen Wegen ein neues Bordisulfid der Molekularformel B_8S_{16} . Erhitzt man in einem graphitierten oder durch eine Bornitrid-Schicht geschützten geschlossenen Quarzglasrohr^[4c] ein B_2S_3/S -Gemisch (Molverhältnis 1:1.5) bei ca. 10^{-4} bar in einem Zweizonenofen mit scharfem Temperaturprofil (300/100 °C) schnell auf ca. 300 °C, so scheidet sich innerhalb eines schmalen Bereichs in der kälteren Zone des Reaktionsrohres ein kristallines Produkt ab. Die farblosen, bis 2 mm langen Nadeln sind extrem hydrolyseempfindlich und zersetzen sich im geschlossenen Gefäß unter Normaldruck (N_2) oberhalb 115 °C. Die Verbindung [Elementaranalyse B:S = 1:2.01(2)] kristallisiert monoklin (Raumgruppe $P2_1/c$), $a = 12.158(3)$, $b = 4.089(1)$, $c = 21.961(4)$ Å, $\beta = 107.65(3)$ °, $Z = 16$ BS_2 , $V = 1040.4$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.913$, $\rho_{\text{exp}} = 1.90(2)$ g·cm⁻³. Wie die vollständige Röntgen-Strukturanalyse (1349 Diffraktometerdaten, $R = 5.5\%$) zeigt, besteht festes Bordisulfid aus diskreten, exakt planaren B_8S_{16} -Molekülen, deren porphinartiges Gerüst vier über Schwefelbrücken verknüpfte 1,2,4,3,5-Trithiadiborolan-Ringe enthält. In Abbildung 1 ist die Molekülstruktur mit den über chemisch äquivalente Bindungsparameter gemittelten Abständen und Winkeln wiedergegeben. Das Molekül hat innerhalb der Fehlergrenzen D_{4h} -Symmetrie (exakte Symmetrie im Kri-

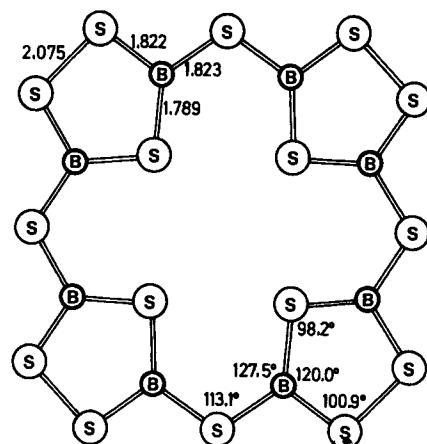


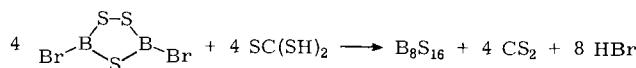
Abb. 1. B₈S₁₆-Molekül mit Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln ($\sigma = 0.003$ Å bzw. 0.1°).

[*] Prof. Dr. B. Krebs, Dipl.-Chem. H.-U. Hürter
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gießenbachstr. 9, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung NRW und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

stall: C₁). Die mittlere B—S-Bindungslänge (1.811 Å) entspricht etwa der in B₂S₃ (1.808 Å^[1]) und deutet auch hier, in Übereinstimmung mit der Planarität des Moleküls, auf starke (p-p)π-Wechselwirkungen hin. Der signifikante Unterschied der beiden Typen von B—S-Bindungslängen in den Fünfringen (Abb. 1) bestätigt erstmals die aus CNDO-Rechnungen für Trithiadiborolane abgeschätzten unterschiedlichen π-Bindungsordnungen^[5]. Die Ähnlichkeit der Strukturmerkmale mit denen von Dimethyl- und Dichlor-1,2,4,3,5-trithiadiborolan in der Gasphase^[6] zeigt die bemerkenswerte substituentenunabhängige Konstanz der Bindungsverhältnisse in dem stabilen Fünfring.

Einen zweiten Syntheseweg zu B₈S₁₆ fanden wir in der Thiolyse der von Schmidt und Siebert^[7] beschriebenen halogensubstituierten Trithiadiborolane. So ergibt Umsetzung von 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan mit Trithiokohlensäure als H₂S-Generator^[8] in verdünnter CS₂-Lösung nach



das porphinartige B₈S₁₆ in ca. 6% Ausbeute neben polymeren, aus S-verknüpften B₂S₃-Fünfringen bestehenden (B₂S₄)_n-Ketten^[9]. Die Cyclisierung kann im Reaktionsgemisch durch Zugabe von d⁸- oder d⁹-Übergangsmetallverbindungen begünstigt werden; die Geometrie des B₈S₁₆-Moleküls lässt die Bildung interessanter Übergangsmetallkomplexe mit quadratisch-planarer Koordination des vierzähnigen Liganden zu (transanularer S···S-Abstand in B₈S₁₆: 4.667 Å).

Im Massenspektrum von B₈S₁₆ tritt neben weiteren Fragmenten als Bruchstück mit maximaler Intensität B₂S₃⁺ auf. Das Raman-Spektrum zeigt im Bereich der Valenzschwingungen Banden bei 942, 935, 883, 861, 835, 590, 530, 518, 462, 439 (vs), 344, 328 cm⁻¹.

Eingegangen am 8. Januar 1980 [Z 485]

- [1] H. Diercks, B. Krebs, Angew. Chem. 89, 327 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 313 (1977).
- [2] Vgl. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 19, Borverbindungen Teil 3, S. 6 ff. Springer-Verlag, Berlin 1975; dort zit. Lit.
- [3] F. T. Greene, P. W. Gilles, J. Am. Chem. Soc. 86, 3964 (1964); H. Chen, P. W. Gilles, ibid. 92, 2309 (1970).
- [4] a) B. Krebs, H. Diercks, Acta Crystallogr. A 31, S66 (1975); b) Inorg. Chem., im Druck; c) B. Krebs, H.-U. Hürtter, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- [5] O. Gropen, P. Vassbotn, Acta Chem. Scand. 27, 3079 (1973).
- [6] H. M. Seip, R. Seip, W. Siebert, Acta Chem. Scand. 27, 15 (1973); A. Almenningen, H. M. Seip, P. Vassbotn, ibid. 27, 21 (1973).
- [7] M. Schmidt, W. Siebert, Angew. Chem. 76, 687 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 637 (1964); Chem. Ber. 102, 2752 (1969); dort zit. Lit.
- [8] B. Krebs, G. Gattow, Z. Anorg. Allg. Chem. 338, 225 (1965).
- [9] Unter milderen Bedingungen kann diese Kondensationsreaktion von (XB)₂S₃ mit SC(SH)₂ zur Herstellung neuer Bor-Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen benutzt werden.

Zintl-Phasen mit komplexen Anionen: Sr₃Si₂As₄ und Sr₃Ge₂As₄^[**]

Von Brigitte Eisenmann und Herbert Schäfer^[†]

Die Halogenide und Chalkogenide der Alkali- und Erdalkalimetalle zeigen einen weitgehend heteropolaren Bindungs-

[†] Prof. Dr. H. Schäfer, Dr. B. Eisenmann
Abteilung II für Anorganische Chemie im
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. H. Paulus, Abt. Strukturforschung der TH Darmstadt, und Dr. W. Massa, Fachbereich Chemie der Universität Marburg, danken wir für die Vermessung der Einkristalle.

charakter, dem beim Übergang zu den entsprechenden Verbindungen mit den Elementen der 5. und 4. Hauptgruppe des Periodensystems zunehmend metallische Bindungsanteile zugemischt werden^[1]. Heteropolare Wechselwirkungen sind auch charakteristisch für die Alkali- und Erdalkalimetallsalze von Säuren mit komplexen Anionen (z. B. Sulfate, Phosphate usw.), doch fehlen bisher systematische Untersuchungen an Verbindungen mit komplexen Anionen, bei denen in analoger Weise metallische Bindungsanteile hinzukommen. In den von uns jetzt synthetisierten metallisch glänzenden, in dünner Schicht jedoch rot durchscheinenden Verbindungen Sr₃Si₂As₄ (1) und Sr₃Ge₂As₄ (2) liegen, wie vollständige Röntgen-Strukturanalysen an Einkristallen^[2] ergaben, eindimensional unendliche Kettenverbände (Abb. 1 und 2) vor, die in dieser Weise zu interpretieren sind.

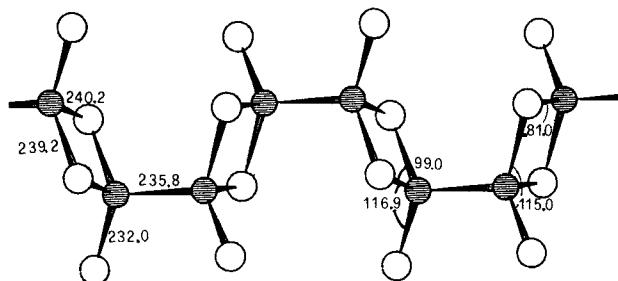


Abb. 1. [Si₂As₄⁶⁻]_n-Anion in Sr₃Si₂As₄ (1): ● ≡ Si, ○ ≡ As.

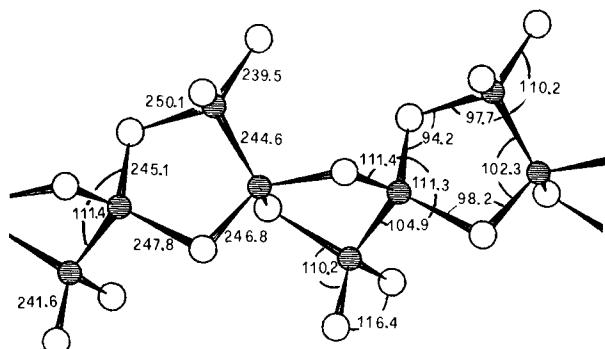


Abb. 2. [Ge₂As₄⁶⁻]_n-Anion in Sr₃Ge₂As₄ (2): ● ≡ Ge, ○ ≡ As.

In beiden neuartigen Verbindungen (1) und (2) sind die Si- bzw. Ge-Atome tetraedrisch von drei As-Atomen und jeweils einem gleichen Nachbarn umgeben. Somit entstehen As₃Si—SiAs₃- bzw. As₃Ge—GeAs₃-Einheiten, die im Falle der Siliciumverbindung über gemeinsame Kanten (vgl. Abb. 1) zu eindimensional unendlichen Ketten vernetzt sind. Im Unterschied dazu sind die As₃Ge—GeAs₃-Einheiten in der Germaniumverbindung so miteinander verbunden, daß alle drei As-Atome einer —GeAs₃-Gruppe Brücken bilden, von der dazugehörigen anderen —GeAs₃-Gruppe hingegen nur ein As-Atom zur Vernetzung beiträgt; zwei As-Atome bleiben dabei endständig (Abb. 2). In beiden Fällen resultieren Kettenanionen, die nach ihrer Zusammensetzung und nach der Bindigkeit ihrer Komponenten (Zintl-Klemm-Konzeption^[1]) als (Si₂As₄⁶⁻)_n und (Ge₂As₄⁶⁻)_n zu formulieren sind. Die sechs negativen Ladungen werden durch drei Sr²⁺-Ionen kompensiert.

Unsere Befunde machen deutlich, daß beim Übergang von Salzen mit komplexen Anionen zu ternären intermetallischen Verbindungen ähnliche Übergangsformen im Bindungscharakter auftreten, wie es für viele binäre Verbindungen bereits früher gezeigt worden ist^[1].