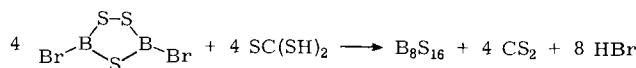


stall: C<sub>1</sub>). Die mittlere B—S-Bindungslänge (1.811 Å) entspricht etwa der in B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (1.808 Å<sup>[1]</sup>) und deutet auch hier, in Übereinstimmung mit der Planarität des Moleküls, auf starke (p-p)π-Wechselwirkungen hin. Der signifikante Unterschied der beiden Typen von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

Einen zweiten Syntheseweg zu B<sub>8</sub>S<sub>16</sub> fanden wir in der Thiolyse der von Schmidt und Siebert<sup>[7]</sup> beschriebenen halogensubstituierten Trithiadiborolane. So ergibt Umsetzung von 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan mit Trithiokohlensäure als H<sub>2</sub>S-Generator<sup>[8]</sup> in verdünnter CS<sub>2</sub>-Lösung nach



das porphinartige B<sub>8</sub>S<sub>16</sub> in ca. 6% Ausbeute neben polymeren, aus S-verknüpften B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Fünfringen bestehenden (B<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>n</sub>-Ketten<sup>[9]</sup>. Die Cyclisierung kann im Reaktionsgemisch durch Zugabe von d<sup>8</sup>- oder d<sup>9</sup>-Übergangsmetallverbindungen begünstigt werden; die Geometrie des B<sub>8</sub>S<sub>16</sub>-Moleküls lässt die Bildung interessanter Übergangsmetallkomplexe mit quadratisch-planarer Koordination des vierzähnigen Liganden zu (transanularer S···S-Abstand in B<sub>8</sub>S<sub>16</sub>: 4.667 Å).

Im Massenspektrum von B<sub>8</sub>S<sub>16</sub> tritt neben weiteren Fragmenten als Bruchstück mit maximaler Intensität B<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>+</sup> 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<sup>-1</sup>.

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. 6ff. 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)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mit SC(SH)<sub>2</sub> zur Herstellung neuer Bor-Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen benutzt werden.

## Zintl-Phasen mit komplexen Anionen: Sr<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>As<sub>4</sub> und Sr<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>As<sub>4</sub><sup>[\*\*]</sup>

Von Brigitte Eisenmann und Herbert Schäfer<sup>[†]</sup>

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<sup>[1]</sup>. 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 Sr<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>As<sub>4</sub> (1) und Sr<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>As<sub>4</sub> (2) liegen, wie vollständige Röntgen-Strukturanalysen an Einkristallen<sup>[2]</sup> ergaben, eindimensional unendliche Kettenverbände (Abb. 1 und 2) vor, die in dieser Weise zu interpretieren sind.

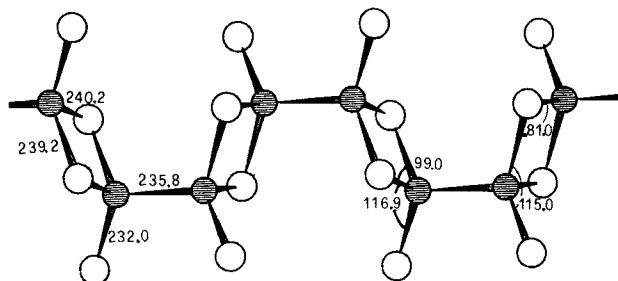


Abb. 1. [Si<sub>2</sub>As<sub>4</sub><sup>6-</sup>]<sub>n</sub>-Anion in Sr<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>As<sub>4</sub> (1): ● ≡ Si, ○ ≡ As.

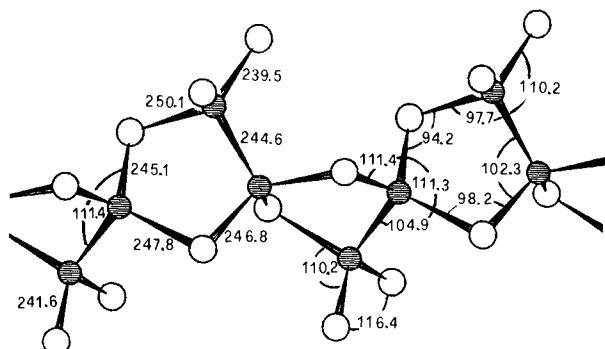


Abb. 2. [Ge<sub>2</sub>As<sub>4</sub><sup>6-</sup>]<sub>n</sub>-Anion in Sr<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>As<sub>4</sub> (2): ● ≡ Ge, ○ ≡ As.

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 As<sub>3</sub>Si—SiAs<sub>3</sub>- bzw. As<sub>3</sub>Ge—GeAs<sub>3</sub>-Einheiten, die im Falle der Siliciumverbindung über gemeinsame Kanten (vgl. Abb. 1) zu eindimensional unendlichen Ketten vernetzt sind. Im Unterschied dazu sind die As<sub>3</sub>Ge—GeAs<sub>3</sub>-Einheiten in der Germaniumverbindung so miteinander verbunden, daß alle drei As-Atome einer —GeAs<sub>3</sub>-Gruppe Brücken bilden, von der dazugehörigen anderen —GeAs<sub>3</sub>-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<sup>[1]</sup>) als (Si<sub>2</sub>As<sub>4</sub><sup>6-</sup>)<sub>n</sub> und (Ge<sub>2</sub>As<sub>4</sub><sup>6-</sup>)<sub>n</sub> zu formulieren sind. Die sechs negativen Ladungen werden durch drei Sr<sup>2+</sup>-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<sup>[1]</sup>.

## Experimentelles

Stöchiometrische Mengen der Elemente werden unter Argon in einer Quarzbombe mit Korundeinsatz auf 1150 °C erhitzt, 1 h bei dieser Temperatur gehalten und dann in Schritten von ca. 100 °C/h abgekühlt. Aus den homogenen Reguli lassen sich plättchenförmige Kristalle brechen.

Eingegangen am 8. November 1979 [Z 490]

- [1] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, Angew. Chem. 85, 742 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 694 (1973).
- [2] (1): monoklin, Raumgruppe C2/c,  $Z=4$ ,  $a=920.5(4)$ ,  $b=1683.2(5)$ ,  $c=737.6(4)$  pm,  $\beta=122.46(3)^\circ$ ; Vierkreisdiffraktometer Stoe Stadi 4, 836 symmetrieanabhängige Reflexe,  $R=0.056$ .  
 (2): monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $Z=4$ ,  $a=763.1(5)$ ,  $b=1851.2(7)$ ,  $c=743.9(5)$  pm,  $\beta=111.88(8)^\circ$ ; Vierkreisdiffraktometer CAD 4, 867 symmetrieanabhängige Reflexe,  $R=0.101$ . – Lösung mit direkten Phasenbestimmungsmethoden [Programm SHEL-X-76, G. M. Sheldrick (1976), unveröffentlicht].

## Bortrifluorid: Kristallstruktur einer metastabilen Phase<sup>[\*\*]</sup>

Von Dietrich Mootz und Michael Steffen<sup>[†]</sup>

Die trigonal-planare Molekülstruktur von Bortrifluorid und der B—F-Abstand von 1.31 Å wurden durch Spektroskopie und Elektronenbeugung an der Gasphase direkt bestimmt<sup>[1]</sup>. Wir berichten über das Ergebnis einer Kristallstrukturbestimmung dieser einfachen Verbindung.

Die Einkristallzucht auf einem Diffraktometer in zugeschmolzener Glaskapillare erfolgte durch langsames Abkühlen im Kaltgasstrom auf -131 °C ( $F_p = -127.1$  °C). Bei dieser Temperatur wurden auch alle Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt. Sie ergaben die monokline Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, die Gitterkonstanten  $a=4.779$ ,  $b=14.00$ ,  $c=7.430$  Å,  $\beta=107.60^\circ$  und acht Moleküle BF<sub>3</sub> in der Elementarzelle<sup>[2]</sup>.

Die Moleküle sind planar; die nicht für thermische Bewegung korrigierten B—F-Abstände und die FBF-Winkel streuen zwischen 1.26 und 1.31 Å (Mittelwert 1.287 Å) bzw. zwischen 118 und 122°. Bei Berücksichtigung auch intermolekularer B...F-Kontakte zwischen 2.68 und 2.71 Å haben die Boratome trigonal-bipyramidal Koordination (Abb. 1).

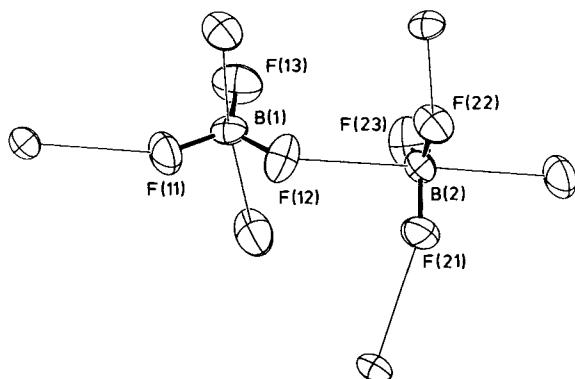


Abb. 1. Die beiden unabhängigen BF<sub>3</sub>-Moleküle mit intermolekularen B...F-Kontakten (Zeichenprogramm ORTEP).

Jedes Molekül ist über solche Kontakte insgesamt mit vier von ihm unabhängigen Molekülen verknüpft, wodurch ein

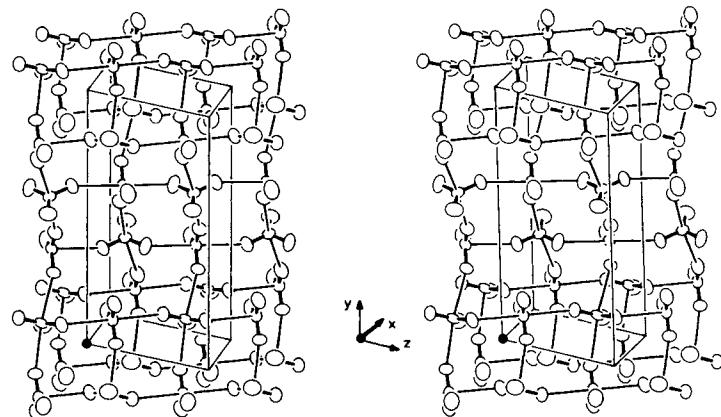


Abb. 2. Stereoskopische ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von BF<sub>3</sub>.

dreidimensionaler Packungsverband entsteht (Abb. 2). Verknüpfte Moleküle sind zueinander immer ungefähr senkrecht, da die beiden unabhängigen Moleküle ungefähr senkrecht und parallel zur b-Achse angeordnet sind. In jedem Molekül nimmt ein Fluoratom an der Verknüpfung nicht teil.

Diese Kristallstruktur unterscheidet sich somit grundsätzlich von der der übrigen Trihalogenide des Bors mit paralleler Anordnung von nur zwei Molekülen in einer hexagonalen Elementarzelle<sup>[3]</sup>. Darauf sowie insbesondere auf deutliche Wechselwirkungen von acht Molekülen pro Zelle im Bortrifluorid ließen bereits IR- und Raman-Kristallspektren schließen<sup>[4,5]</sup>. Der gleiche Zellinhalt resultierte auch aus Einkristall-Filmaufnahmen bei -173 °C<sup>[5]</sup>, mit ähnlichen Gitterkonstanten wird das Kristallsystem aber als triklin beschrieben. Durch Röntgen-Pulveraufnahmen (Guinier-Simon-Technik) konnten wir bei -147 °C eine enantiotrope Phasenumwandlung beobachten. Die hier vorgestellte Kristallstruktur ist die einer weiteren, metastabilen Phase.

Eingegangen am 1. Oktober 1979,  
in geänderter Fassung am 26. März 1980 [Z 487]

- [1] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 53, Borverbindungen Teil 19, S. 49–62, Springer-Verlag, Berlin 1978.
- [2] Vierkreisdiffraktometer Syntex P2, mit modifizierter Kühlleinrichtung LT-1. Wegen raschen Zerfalls der Kristalle Messungen an drei verschiedenen Individuen. MoK<sub>α</sub>, ω-Scan,  $2\theta_{\max} = 50^\circ$ , 842 Reflexe, davon 650 beobachtete ( $|F| > 3\sigma_F$ ). Programmsystem MULTAN 78 und EXTL,  $R_1 = 0.096$ .
- [3] M. A. Ring, J. D. H. Donnay, W. S. Koski, Inorg. Chem. 1, 109 (1962).
- [4] D. Dows, J. Chem. Phys. 31, 1637 (1959).
- [5] O. S. Binbreck, J. K. Brandon, A. Anderson, Can. J. Spectrosc. 20, 52 (1975).

## Hexakis(dimethylamino)cyclohexaboran, eine Bor(I)-Verbindung ohne Elektronenmangel

Von Heinrich Nöth und Hans Pommerening<sup>[†]</sup>  
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Molekülstrukturen von Bor(I)-Verbindungen im festen Zustand enthalten gewöhnlich B<sub>n</sub>-Polyedergerüste: B<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> ein Tetraeder (1a)<sup>[1a]</sup>, B<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub> ein quadratisches Antiprisma<sup>[1b]</sup>, (BCl)<sub>10</sub>(CH)<sub>2</sub> sowie B<sub>12</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> ein Ikosaeder<sup>[1c,d]</sup>. Überraschenderweise zeigt jedoch B<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> in Lösung ein <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei  $\delta = 85$  rel. BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub><sup>[2a]</sup>, was gegen eine *closso*-Struktur, aber für dreifach koordiniertes Bor spricht (Analogen gilt für B<sub>4</sub>Br<sub>4</sub><sup>[2b]</sup>). Nach Williams<sup>[3]</sup> könnte B<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>

[†] Prof. Dr. H. Nöth, Dr. H. Pommerening  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[\*\*] Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. M. Steffen  
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf  
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.