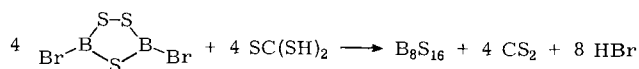


stall: C_i). Die mittlere B—S-Bindungs-länge (1.811 Å) entspricht etwa der in B₂S₃ (1.808 Å^[1]) und deutet auch hier, in Übereinstimmung mit der Planarität des Moleküls, auf starke (p-p)- π -Wechselwirkungen hin. Der signifikante Unterschied der beiden Typen von B—S-Bindungs-längen in den Fünfringen (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 porphyrinartige B₈S₁₆ in ca. 6% Ausbeute neben polymeren, aus S-verknüpften B₂S₃-Fünfringen bestehenden (B₂S₄)_x-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 vierzähligen 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. Hürter, 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. Strukturfor-schung 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.

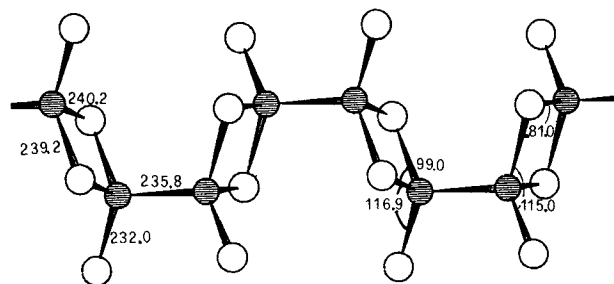


Abb. 1. [Si₂As₄⁶⁻]_n-Anion in Sr₃Si₂As₄ (1): $\ominus \equiv \text{Si}$, $\circ \equiv \text{As}$.

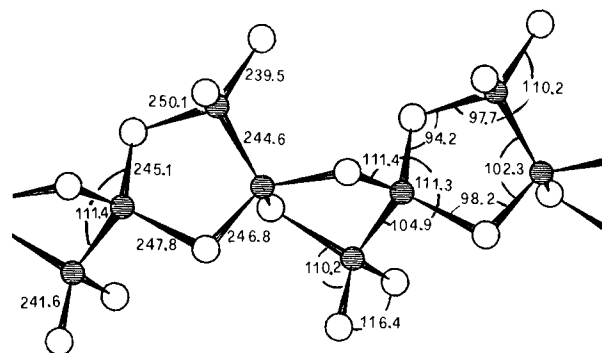


Abb. 2. [Ge₂As₄⁶⁻]_n-Anion in Sr₃Ge₂As₄ (2): $\ominus \equiv \text{Ge}$, $\circ \equiv \text{As}$.

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].

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 symmetrieunabhängige Reflexe, $R=0.056$.

(2): monoklin, Raumgruppe P2₁/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 symmetrieunabhängige Reflexe, $R=0.101$. – Lösung mit direkten Phasenbestimmungsmethoden [Programm SHEL-X-76, G. M. Sheldrick (1976), unveröffentlicht].

Bortrifluorid: Kristallstruktur einer metastabilen Phase^[**]

Von Dietrich Mootz und Michael Steffen^[*]

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^[1]. Wir berichten über das Ergebnis einer Kristallstrukturbestimmung dieser einfachen Verbindung.

Die Einkristallzucht auf einem Diffraktometer in zugschmolzener 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 P2₁/c, die Gitterkonstanten $a=4.779$, $b=14.00$, $c=7.430$ Å, $\beta=107.60^\circ$ und acht Moleküle BF₃ in der Elementarzelle^[2].

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-bipyramidale Koordination (Abb. 1).

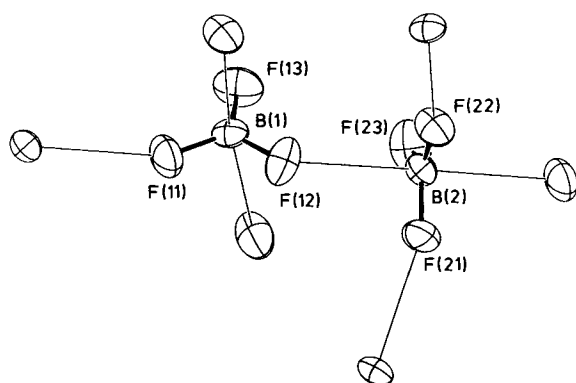


Abb. 1. Die beiden unabhängigen BF₃-Moleküle mit intermolekularen B...F-Kontakten (Zeichenprogramm ORTEP).

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

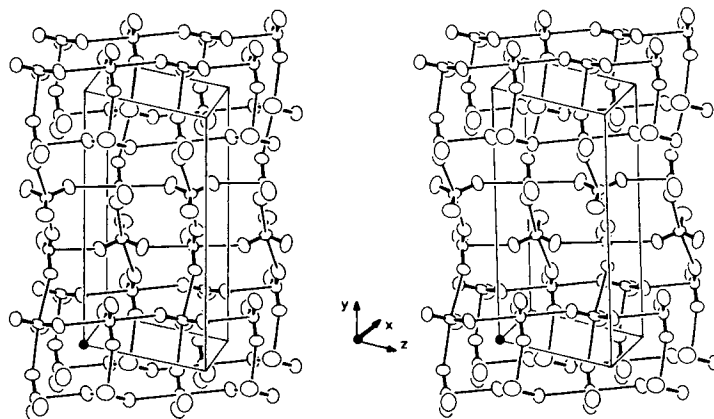


Abb. 2. Stereoskopische ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von BF₃.

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^[3]. Darauf sowie insbesondere auf deutliche Wechselwirkungen von acht Molekülen pro Zelle im Bortrifluorid ließen bereits IR- und Raman-Kristallspektren schließen^[4,5]. Der gleiche Zellinhalt resultierte auch aus Einkristall-Filmaufnahmen bei –173 °C^[5], 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 P2₁ mit modifizierter Kühleinrichtung LT-1. Wegen raschen Zerfalls der Kristalle Messungen an drei verschiedenen Individuen. MoK_{α} , 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(1)-Verbindung ohne Elektronenmangel

Von Heinrich Nöth und Hans Pommerening^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Molekülstrukturen von Bor(1)-Verbindungen im festen Zustand enthalten gewöhnlich B_n-Polyedergerüste: B₄Cl₄ ein Tetraeder (1a)^[1a], B₈Cl₈ ein quadratisches Antiprisma^[1b], (BCl)₁₀(CH)₂ sowie B₁₂H₁₂²⁻ ein Ikosaeder^[1c,d]. Überraschenderweise zeigt jedoch B₄Cl₄ in Lösung ein ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta=85$ rel. BF₃·OEt₂^[2a], was gegen eine *closo*-Struktur, aber für dreifach koordiniertes Bor spricht (Analoges gilt für B₄Br₄^[2b]). Nach Williams^[3] könnte B₄Cl₄

[*] 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.

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