

- [4] M. W. Rathke, A. Lindert, J. Am. Chem. Soc. 93, 2318 (1971); zur Erreichung optimaler Ausbeuten mußte die Base im Überschuß vorliegen (bei den Urethanen 2 Äquivalente, bei den Sulfonamiden 1.5 Äquivalente der Base).
- [5] a) Apparatur siehe: G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, W. Schühle, M. S. K. Youssef, Angew. Chem. 91, 64 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 62 (1979); als Eluenten wurden Petroether (tiefsiedend)-Ethylacetat-Gemische geeigneter Eluotropie verwendet; b) G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, M. S. K. Youssef, Angew. Chem. 91, 65 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 63 (1979).
- [6] a) Ethanol (95%), 0°C, nur bei (8a) anwendbar; b) die Urethane (7a) und (8a) ergeben 2,3-Bornandiol, bei den Sulfonamiden (7b) und (9b) werden (7b) und (3b) zurückerhalten.
- [7] Alle neuen Verbindungen gaben richtige Analysenwerte und passende Spektren.
- [8] Ein Beispiel: E. Ade, G. Helmchen, G. Heiligenmann, Tetrahedron Lett. 1980, 1137.
- [9] a) A. I. Meyers, E. S. Snyder, J. J. H. Ackerman, J. Am. Chem. Soc. 100, 8186 (1978); b) K. G. Davenport, H. Eichenauer, D. Enders, M. Newcomb, D. E. Bergbreiter, J. Am. Chem. Soc. 101, 5654 (1979).
- [10] R. E. Ireland, A. K. Willard, Tetrahedron Lett. 1975, 3975; R. E. Ireland, R. H. Mueller, A. K. Willard, J. Am. Chem. Soc. 98, 2868 (1976).
- [11] Vgl. G. Helmchen, Tetrahedron Lett. 1974, 1527; L. Golka, Dissertation, Universität Stuttgart 1980.
- [12] E. Ruch, Acc. Chem. Res. 5, 49 (1972).
- [13] G. Helmchen et al., noch unveröffentlicht.

## Ba<sub>4</sub>SiAs<sub>4</sub> und Ba<sub>4</sub>GeAs<sub>4</sub>, Zintl-Phasen mit isolierten SiAs<sub>4</sub><sup>8-</sup>- bzw. GeAs<sub>4</sub><sup>8-</sup>-Anionen<sup>[\*\*]</sup>

Von Brigitte Eisenmann, Hanna Jordan und Herbert Schäfer<sup>[\*]</sup>

Zintl-Phasen sind intermetallische Verbindungen, die sich durch einen heteropolaren Bindungsanteil auszeichnen und deren anionische Teilstrukturen, entsprechend einer formalen ionogenen Aufspaltung, der (8-N)-Regel folgen. Mit dieser Zintl-Klemm-Konzeption<sup>[1]</sup> wird die Mehrzahl der Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle erfaßt, die als anionische Verbindungspartner vor allem die Halbmetalle der 4. und 5. Hauptgruppe enthalten, wobei systematisch bisher nur solche Verbindungen charakterisiert wurden, deren Anionenteilstruktur aus lediglich einem Element aufgebaut wird. Es fehlen weitergehende Untersuchungen von Verbindungen mit binären Anionen, die ebenfalls als Zintl-Phasen zu interpretieren sind und die Brückenglieder zwischen ternären intermetallischen Verbindungen und den Salzen mit komplexen Anionen darstellen.

Besonders eindrucksvolle Beispiele für eine solche Erweiterung der Zintl-Klemm-Konzeption sind die jetzt erstmals synthetisierten, einander isotypen Verbindungen Ba<sub>4</sub>SiAs<sub>4</sub> und Ba<sub>4</sub>GeAs<sub>4</sub>, die „isolierte“ d. h. nur von Ba-Gegenionen umgebene SiAs<sub>4</sub><sup>8-</sup>- bzw. GeAs<sub>4</sub><sup>8-</sup>-Tetraeder enthalten. Die durch vollständige Röntgen-Strukturanalysen<sup>[2]</sup> bestimmte Atomanordnung ist in Abbildung 1 perspektivisch wiedergegeben. Die Si—As- bzw. Ge—As-Abstände von 239.3 und 240.7 pm bzw. 246.4 und 248.1 pm stimmen sehr gut mit der Summe der Elementradien von 240.1 (Si—As) bzw. 248.3 pm (Ge—As) überein.

Ba<sub>4</sub>SiAs<sub>4</sub> und Ba<sub>4</sub>GeAs<sub>4</sub> können entsprechend der beobachteten Bindigkeit der elektronegativen Elemente (Si bzw. Ge vierbindig ≙ Formalladung 0, As einbindig ≙ Formalladung 2<sup>-</sup>)<sup>[1]</sup> ionogen nach 4Ba<sup>2+</sup> + SiAs<sub>4</sub><sup>8-</sup> bzw. GeAs<sub>4</sub><sup>8-</sup> aufgespalten werden. Es bleibt daher das bereits bei den früher beschriebenen<sup>[3]</sup>, Polyanionen enthaltenden Verbindungen gefundene Prinzip gültig, daß das Halbmetall geringerer Elektronegativität durch kovalente Bindungen abgesättigt

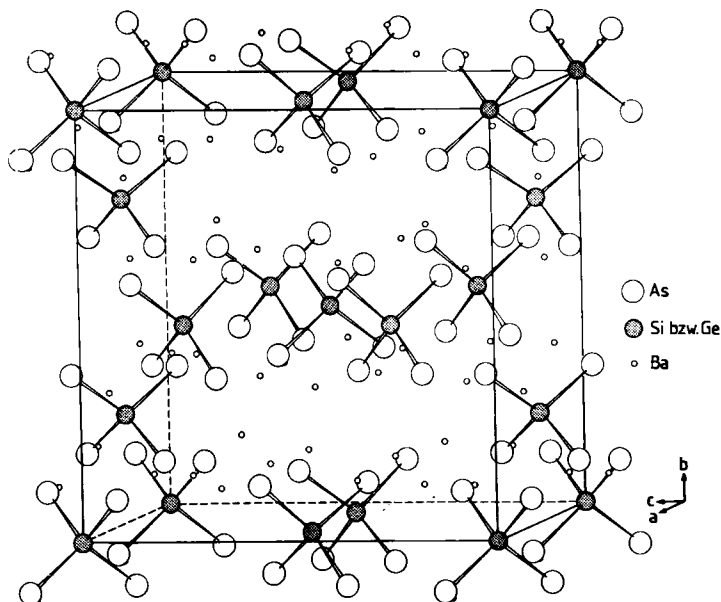


Abb. 1. Die Elementarzelle von Ba<sub>4</sub>SiAs<sub>4</sub> bzw. Ba<sub>4</sub>GeAs<sub>4</sub>.

wird und die vom Erdalkalimetall zur Verfügung gestellten Ladungen dem elektronegativeren Partner zuzurechnen sind.

### Experimentelles

Stöchiometrische Mengen der Elemente werden unter Argon in Quarzampullen mit Korundeinsatz innerhalb 8 h auf 1000°C erhitzt, 1.5 h bei dieser Temperatur gehalten und dann langsam auf 600°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird 12 h getempert und dann der Ofen abgeschaltet. – Beide Verbindungen bilden dunkel metallisch glänzende, würfelförmige Kristalle, die sich an feuchter Luft mit schwarzen Zersetzungsprodukten noch unbekannter Zusammensetzung überziehen.

Eingegangen am 30. Mai 1980 [Z 643]

- [1] Vgl. H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, Angew. Chem. 85, 742 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 694 (1973).
- [2] Ba<sub>4</sub>SiAs<sub>4</sub>: kubisch, Raumgruppe P4<sub>3</sub>n, Z=8, a=1330.7(9) pm, ρ<sub>calc</sub>=4.822 g/cm<sup>3</sup>; Zweikreisdiffraktometer Stoe Stadi II (MoK<sub>α</sub>, Graphitmonochromator, ω-Scan), R=0.095 (574 symmetrieeunabhängige Reflexe, isotrope Temperaturfaktoren). Ba<sub>4</sub>GeAs<sub>4</sub>: kubisch, Raumgruppe P4<sub>3</sub>n, Z=8, a=1341.9(2) pm, ρ<sub>exp</sub>=5.04, ρ<sub>calc</sub>=5.065 g/cm<sup>3</sup>; Vierkreisdiffraktometer PW 1100 (MoK<sub>α</sub>, Graphitmonochromator, ω-Scan), R=0.099 (643 symmetrieeunabhängige Reflexe, isotrope Temperaturfaktoren). Lösung der Struktur mit Programmsystem MULTAN 78 (P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, University of York 1978); Strukturfaktorenrechnung und Fourier-Synthesen mit Programmsystem SHEL-X-76 (G. M. Sheldrick, University of Cambridge 1976).
- [3] B. Eisenmann, H. Schäfer, Angew. Chem. 92, 480 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 490 (1980).

## Tetrafluoroborsäure-Methanol (1/2), cyclische Moleküle durch Wasserstoffbrücken zwischen Ionen<sup>[\*\*]</sup>

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

Die im System HBF<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>OH·CH<sub>3</sub>OH bei -41°C kongruent schmelzende Phase HBF<sub>4</sub>·2CH<sub>3</sub>OH<sup>[1]</sup> konnten wir

[\*] Prof. Dr. H. Schäfer, Dr. B. Eisenmann, Dipl. Ing. H. Jordan  
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.

[\*] Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. M. Steffen  
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[\*\*] Kristallstrukturen von Säurehydraten und Oxoniumsalzen, 17. Mitteilung.  
16. Mitteilung: D. Katryniok, R. Kniep, D. Mootz, Z. Anorg. Allg. Chem. 461, 96 (1980).

durch Bestimmung ihrer Kristallstruktur als Oxoniumsalz  $[(CH_3OH)_2H]BF_4$  mit molekularem Aufbau charakterisieren.

Proben der entsprechenden Zusammensetzung wurden durch Einleiten von Bortrifluorid<sup>[2]</sup> in eine Mischung von Fluorwasserstoff und Methanol im Verhältnis 1:2 hergestellt. Einkristallzucht erfolgte auf einem Diffraktometer in beidseitig verschlossenem Teflonschlauch durch langsames Abkühlen im Kaltgasstrom auf  $-50^\circ C$ . Bei dieser Temperatur wurden auch die Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt. Sie ergaben<sup>[3]</sup> die monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ , die Gitterkonstanten  $a=5.197$ ,  $b=14.458$ ,  $c=9.318$  Å und  $\beta=94.61^\circ$ , vier Formeleinheiten pro Elementarzelle sowie die in Abbildung 1 wiedergegebene<sup>[4]</sup> Atomanordnung.

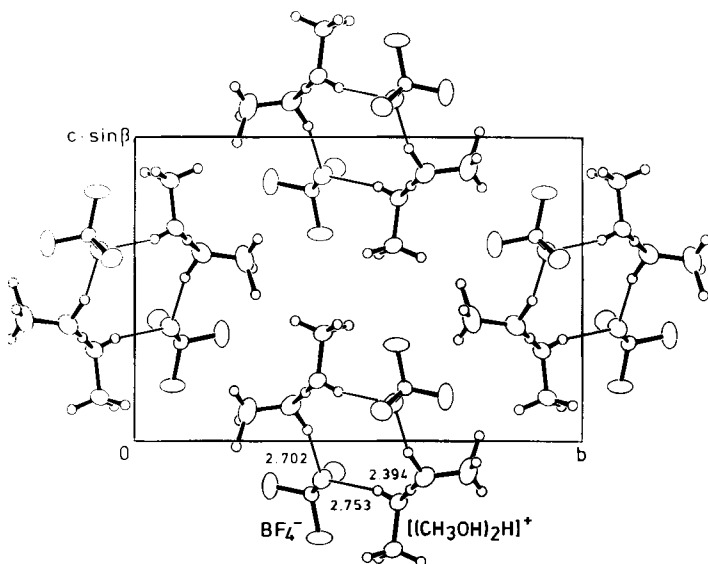


Abb. 1. Kristallstruktur von  $C_2H_6O_2BF_4$  in Projektion gegen die  $a$ -Achse mit Abständen  $O \cdots O$  und  $O \cdots F$  der Wasserstoffbrücken in Å.

Das Säureproton verknüpft zwei Methanolmoleküle durch eine sehr kurze Wasserstoffbrücke ( $O \cdots O$ -Abstand 2.394

hängigen F-Atome; sein B—F-Abstand ist mit 1.407 Å deutlich länger als die der drei anderen zwischen 1.356 und 1.365 Å.

Auch von der „Stammverbindung“ (ohne Methylsubstitution)  $H_3O_2BF_4$  konnten wir Einkristalle erhalten ( $F_p = -34^\circ C$ ) und die Struktur bestimmen. Der  $O \cdots O$ -Abstand im  $H_3O_2^+$ -Ion beträgt 2.412 Å; die Kationen und Anionen sind entsprechend der größeren Zahl von zur Wasserstoffbrückenbindung fähigen Protonen dreidimensional vernetzt. Es besteht keine Isotypie zu  $H_3O_2ClO_4$ <sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 9. Juni 1980 [Z 641]

[1] S. Pawlenko, Z. Anorg. Allg. Chem. 332, 149 (1964).

[2] Zur kürzlich bestimmten Kristallstruktur von Bortrifluorid selbst siehe D. Mootz, M. Steffen, Angew. Chem. 92, 481 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 483 (1980).

Einkristalldiffraktometer Syntax P2, mit modifizierter Kühleinrichtung LT-1;  $MoK_{\alpha}$ ,  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{max} = 60^\circ$ ; 1064 signifikante Reflexe, Programmsystem E-XTL,  $R = 0.066$ .

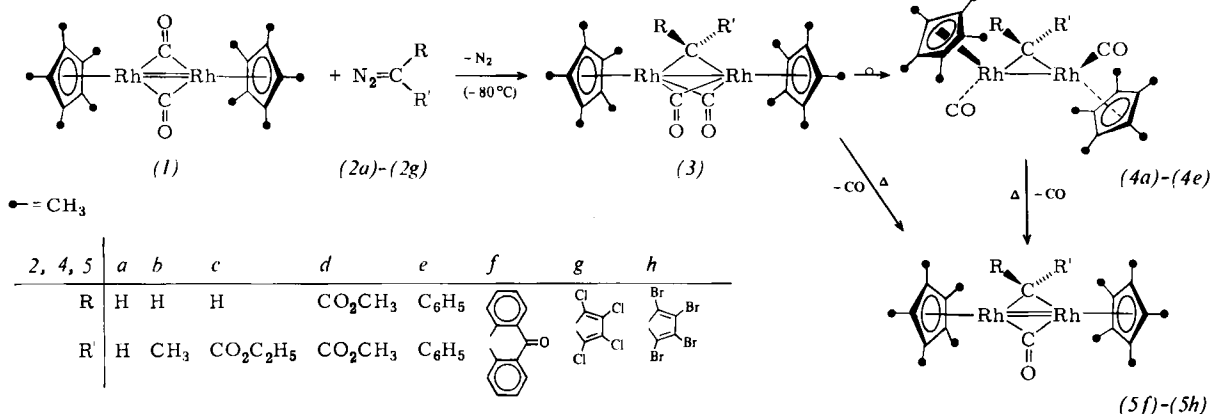
C. K. Johnson: Zeichenprogramm ORTEP II, ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. 1976.

I. Olovsson, J. Chem. Phys. 49, 1063 (1968).

### Carben-Addition an reaktive Metall-Metall-Bindungen – ein einfaches Syntheseprinzip für $\mu$ -Methylen-Komplexe<sup>[\*\*]</sup>

von Wolfgang A. Herrmann, Christine Bauer,  
Johann Plank, Willibald Kalcher, Dieter Speth  
und Manfred L. Ziegler<sup>[\*]</sup>

Der Synthese des ersten  $\mu$ -Methylen-Komplexes<sup>[1a]</sup> folgte der rasche Ausbau dieser Verbindungsklasse, wobei Diazomethane<sup>[1]</sup> und Dihalogenalkane<sup>[2]</sup> als die besten Carben-Überträger erkannt wurden<sup>[3]</sup>. Von der sich jetzt abzeichnenden präparativen Nutzbarkeit in der Organometall-Chemie abgesehen<sup>[4]</sup>, beanspruchen  $\mu$ -Methylen-Komplexe wegen ihrer Reaktionsbereitschaft gegenüber kleinen Molekülen wie  $H_2$  und CO auch Interesse in bezug auf den Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese<sup>[2b]</sup>.



Å) zum Bis(methanol)hydrogen-Kation  $[(CH_3OH)_2H]^+$ , das auch als ein methylsubstituiertes  $H_3O_2^+$ -Ion angesehen werden kann und in einer Kristallstruktur unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet wurde. Seine beiden terminalen OH-Protonen befinden sich hier in *cis*-Stellung zueinander. Kationen dieser Art und  $BF_4^-$ -Anionen sind durch Wasserstoffbrücken  $O-H \cdots F$  mit  $O \cdots F$ -Abständen von 2.702 und 2.753 Å zu molekularen cyclischen Dimeren der Formeleinheit mit innerhalb 0.13 Å planaren zentrosymmetrischen  $O_4F_2$ -Sechsringen verknüpft. Beide unabhängigen Wasserstoffbrücken beanspruchen das gleiche der vier unab-

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann [\*], Dipl.-Chem. Ch. Bauer, Dr. J. Plank, W. Kalcher

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. D. Speth  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Korrespondenzautor.

[\*\*] Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Degussa Hanau, der BASF AG und der Hoechst AG unterstützt. – 15. Mitteilung: W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler, P. Wülknitz, Chem. Ber., im Druck.