

Abb. Molekülstruktur von Bis(methoxy-borinato)kobalt.

Tabelle. Abstände und Winkel in Bis(methoxy-borinato)kobalt.

Abstände (Å)			
B—C(1)	1.525 ± 0.007	B—C(5)	1.520 ± 0.008
C(1)—C(2)	1.394 ± 0.009	C(5)—C(4)	1.386 ± 0.010
C(2)—C(3)	1.418 ± 0.009	C(4)—C(3)	1.402 ± 0.010
B—O	1.395 ± 0.007	O—C(11)	1.410 ± 0.009
Co—C(1)	2.248 ± 0.005	Co—C(5)	2.232 ± 0.005
Co—C(2)	2.164 ± 0.006	Co—C(4)	2.141 ± 0.006
Co—C(3)	2.057 ± 0.006	Co—B	2.348 ± 0.007
Winkel (°)			
C(1)—B—C(5)	114.8 ± 0.5	C(1)—B—O	118.8 ± 0.5
C(5)—B—O	126.2 ± 0.5	B—O—C(11)	121.2 ± 0.5
Torsionswinkel (°)			
B—C(5)—C(4)—C(3)	−5.6	C(5)—C(4)—C(3)—C(2)	6.1
C(4)—C(3)—C(2)—C(1)	−5.9	C(3)—C(2)—C(1)—B	5.2
C(2)—C(1)—B—C(5)	−4.4	C(1)—B—C(5)—C(4)	4.5

hexadienyl-Komplexen, bei denen die  $\text{BOCH}_3$ -Gruppierung durch eine Methylengruppe ersetzt ist, ist jedoch in (1) das B-Atom nicht stärker aus der mittleren Ringebene herausgewinkelt als die übrigen Ringatome. Der Winkel zwischen der durch die Atome C1, C2, ..., C5 definierten besten Ebene und der Ebene C1—B—C5 beträgt nur  $2.3^\circ$ ; in  $\pi$ -Cyclohexadienyl-Metall-Komplexen beträgt der entsprechende Winkel etwa  $40^\circ$ <sup>[6]</sup>. Das B-Atom scheint daher im Gegensatz zur Methylengruppe in Cyclohexadienyl-Komplexen an der Metall-Ligand-Bindung beteiligt zu sein.

Die Kobalt-Ligand-Bindungslängen variieren systematisch: Der Abstand des Metalls vom „zentralen“ Kohlenstoffatom Co—C3 ist mit  $2.057 \pm 0.006 \text{ Å}$  am kürzesten, die Bindungen zu den Atomen C2 und C4 sind mit einem Mittelwert von  $2.153 \pm 0.011 \text{ Å}$  wesentlich länger, aber immer noch kürzer als die Abstände zu den „endständigen“ Kohlenstoffatomen C1 und C5 (Mittelwert  $2.240 \pm 0.008 \text{ Å}$ ). Dieses Abstandsmuster kommt dadurch zustande, daß das Metallatom vom Boratom weg in Richtung auf das Kohlenstoffatom C3 hin verschoben ist. Diesem Effekt ist die geringfügige Wellung des Rings zusätzlich überlagert. Der Kobalt-Bor-Abstand ist mit  $2.348 \pm 0.008 \text{ Å}$  der größte Metall-Ring-Abstand im Komplex. Obwohl wesentlich länger als die Co—B-Abstände in Carboran-Komplexen<sup>[7]</sup>, liegt er sicher noch im Bereich einer starken Kobalt-Bor-Wechselwirkung und deutet so eine Beteiligung des Bors an der komplexen Bindung an.

Der Abstand des Bors zu den Ringkohlenstoffatomen C1 und C5 beträgt im Mittel  $1.523 \pm 0.008 \text{ Å}$  und ist damit nur wenig kürzer als ein  $\text{B}_{\text{sp}^2}\text{—C}_{\text{sp}^2}$ -Einfachbindungs-Abstand<sup>[8]</sup>. Der B—O-Abstand entspricht mit  $1.395 \pm 0.007 \text{ Å}$

der für trigonale Borate typischen Bindungslänge von  $1.37 \pm 0.02 \text{ Å}$ <sup>[9]</sup>; er weist auf einen beträchtlichen Doppelbindungsanteil in dieser Bindung hin.

Die Bindungsverhältnisse im Komplex (1) müssen nicht notwendig typisch für das Komplexbildungsverhalten eines Borinato-Liganden sein: Der Methoxy-Substituent am Boratom könnte wesentlichen Einfluß auf die Struktur haben; die Elektronenkonfiguration des Zentralatoms übertrifft im untersuchten paramagnetischen Komplex die Edelgaskonfiguration um ein Elektron, das auf die Bindung lockernd wirken könnte. Zur Klärung dieser Fragen sind weitere Strukturuntersuchungen im Gang.

Eingegangen am 25. August 1971 [Z 517]

[1] G. E. Herberich, G. Greiß u. H. F. Heil, *Angew. Chem.* 82, 838 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 805 (1970).

[2] A. J. Ashe u. P. Shu, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1804 (1971).

[3] G. E. Herberich, G. Greiß, H. F. Heil u. J. Müller, *Chem. Commun.* 1971, 1328; Einkristalle wurden uns von Herrn H. F. Heil, München, zur Verfügung gestellt.

[4] Messung von Dipl.-Chem. H. F. Heil.

[5] M. R. Churchill u. F. R. Scholer, *Inorg. Chem.* 8, 1950 (1969).

[6] Eine Übersicht gibt [5].

[7] D. St. Clair, A. Zalkin u. D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* 8, 2080 (1969).

[8] H. Hess, *Acta Crystallogr. B* 25, 2334 (1969), findet einen Wert von  $1.583 \text{ Å}$  für den  $\text{B}_{\text{sp}^2}\text{—C}_{\text{sp}^2}$ -Einfachbindungsabstand in 1,3,5-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triboracyclohexan. Die Differenz von  $0.03 \text{ Å}$  zwischen den kovalenten Radien von  $\text{C}_{\text{sp}^2}$  und  $\text{C}_{\text{sp}^3}$  führt zu einem Schätzwert von  $1.55 \text{ Å}$  für einen  $\text{B}_{\text{sp}^2}\text{—C}_{\text{sp}^2}$ -Einfachbindungsabstand, der mit dem B—C-Abstand in *p*-Bromphenylboronsäure von  $1.54 \text{ Å}$  gut übereinstimmt: Z. V. Zvonkova u. V. P. Gluskova, *Kristallografiya SSSR* 3, 559 (1958); *Engl. Edit.: Crystallography* 3, 564 (1958).

[9] V. F. Ross u. J. O. Edwards in E. L. Muetterties: *The Chemistry of Boron and its Compounds*. Wiley, New York 1967, S. 196.

## $\text{Ge}_{38}\text{P}_8\text{J}_8$ und $\text{Ge}_{38}\text{As}_8\text{J}_8$ , eine neue Verbindungsklasse mit Käfigstruktur

Von Hans-Georg von Schnering und Heinz Menke<sup>[\*]</sup>

Bei Versuchen zur Darstellung von Germaniumphosphiden unter den Bedingungen chemischer Transportreaktionen mit  $\text{J}_2$  als Transportmittel<sup>[1]</sup> bildeten sich zum geringen Teil kubische Kristalle, deren vollständige Röntgen-Strukturanalyse ergeben hat, daß es sich um die Verbindung  $\text{Ge}_{38}\text{P}_8\text{J}_8$  handelt.

Zur Reindarstellung der isotypen Verbindungen  $\text{Ge}_{38}\text{P}_8\text{J}_8$  (1) und  $\text{Ge}_{38}\text{As}_8\text{J}_8$  (2) werden stöchiometrische Mengen der Elemente in einer Quarzampulle erhitzt, wobei die Ausgangsstoffe bei  $900^\circ\text{C}$  gehalten werden. Nach einigen Tagen haben sich die Reaktionsprodukte (1) bzw. (2) in Form schön ausgebildeter Kristalle im kälteren Teil der Ampulle ( $800^\circ\text{C}$ ) abgeschieden. Die silberglänzenden, harten und spröden Stoffe sind gegen Wasser sowie verdünnte Säuren und Laugen beständig; in oxidierenden alkalischen Schmelzen lösen sie sich jedoch rasch. Ein kleiner Jodüberschuß begünstigt die Synthese, weil sich stets geringe Anteile an  $\text{GeJ}_4$  bilden (die leicht mit  $\text{H}_2\text{O}$  abtrennbar sind). Anderenfalls findet man Kristalle mit gelber, roter, grüner oder blauer Färbung.

Im Vakuum wird (1) zwischen  $550$  und  $650^\circ\text{C}$  zu Germanium abgebaut. Dabei ergaben sich keine Hinweise auf

[\*] Prof. Dr. H.-G. von Schnering und cand. chem. H. Menke  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Gievenbecker Weg 9

Zwischenstufen wie z. B. Germaniumphosphide<sup>[2]</sup>. Im Massenspektrometer treten erstmals bei 440°C Bruchstücke  $J^+$ ,  $P_2^+$  und  $P_4^+$  auf<sup>[3]</sup>.

Die Verbindungen (1) und (2) kristallisieren kubisch in der Raumgruppe  $P\bar{4}3n - T_d^4$  mit  $a = 10.507$  bzw.  $10.611 \text{ \AA}$ . Die Atome von  $Ge_{38}P_8J_8$  besetzen folgende Positionen: 24 Ge (1) in 24 (i) mit  $x = -0.0027$ ,  $y = 0.1190$ ,  $z = 0.3069$ ; 6 Ge (2) in 6 (c); 8 Ge (3) in 8 (e) mit  $x = 0.1841$ ; 8 P in 8 (e) mit  $x = 0.8148$ ; 6 J (1) in 6 (d) und 2 J (2) in 2 (a) [225 Reflexe hkl, Diffraktometerdaten,  $MoK\alpha$ -Strahlung,  $R = 0.068$ ]. Die 38 Ge-Atome bilden zusammen mit den 8 P-Atomen ein geschlossenes Tetraedergerüst mit (6+2) großen Hohlräumen, die durch die J-Atome besetzt sind. Die Struktur entspricht somit vollständig derjenigen der Gashydrate vom Typ  $Xe \cdot 5.75 H_2O [Xe_8(H_2O)_{46}]$  bzw. der analog aufgebauten Phasen  $K_8Ge_{46}$  etc.<sup>[4]</sup>, bei denen die Hohlräume durch Xe bzw. K besetzt sind. Das  $E_{46}$ -Gerüst enthält die Ge- und P-Atome in regelmäßiger Anordnung: Jedes P und jedes Ge (2) ist an vier Ge-Nachbarn, jedes Ge (1) sowie Ge (3) an drei Ge- und einen P-Nachbarn gebunden ( $Ge-Ge = 2.45 - 2.50 \text{ \AA}$ ;  $Ge-P = 2.38 - 2.40 \text{ \AA}$ ). Die Abstände zu den J-Atomen betragen  $3.57 - 3.90 \text{ \AA}$  für J(1) und  $3.35 - 3.46 \text{ \AA}$  für J(2). Aufgrund der tetraedrischen Koordination und der Elektronenbilanz lassen sich die P-Atome als Phosphonium-Ionen  $P^+$  auffassen und die beiden Verbindungen (1) und (2) durch die Formeln  $Ge_{38}P_8^+J_8^-$  bzw.  $Ge_{38}As_8^+J_8^-$  charakterisieren (vgl. auch die großen Abstände der Jodatome). Nach dieser Vorstellung sollten die Verbindungen Halbleiter sein! Messungen der elektrischen Leitfähigkeit<sup>[5]</sup> und Versuche zur Variation dieser neuartigen Stoffklasse mit Hauptgruppenelementen sind im Gang.

Eingegangen am 30. August 1971 [Z 518]

[1] H. Schäfer: Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1962; Academic Press, New York 1964.

[2] Untersuchung von C. Brendel, Münster.

[3] Untersuchung von K. Rinke, M. Binnewies u. H. Rabenack, Münster.

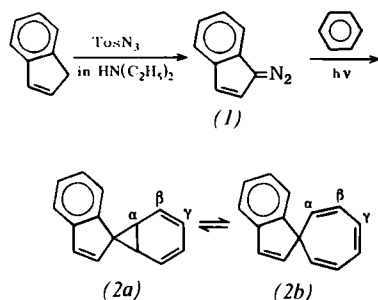
[4] J. Gallmeier, H. Schäfer u. A. Weiss, Z. Naturforsch. 24b, 665 (1969).

[5] Gemeinsam mit A. Rabenau, Stuttgart.

## 1-Diazoinden und Spiro[inden-1,7'-norcaradien]

Von Dieter Rewicki und Christian Tuchscherer<sup>[\*]</sup>

Im Gegensatz zu 5-Diazocyclopentadien<sup>[1]</sup> und 9-Diazo-fluoren<sup>[2]</sup> ist 1-Diazoinden (1) bisher noch nicht isoliert worden. Wir erhielten (1) durch Umsetzung von Tosylazid mit Inden in Diäthylamin<sup>[3]</sup>. Diazoinden ist unterhalb 0°C unbegrenzt haltbar und kann unzersetzt chromatographiert und destilliert werden.



[\*] Prof. Dr. D. Rewicki und Ch. Tuchscherer  
Institut für organische Chemie der Freien Universität  
1 Berlin 33, Thielallee 63/67

Die Photolyse des Diazoindens (1) in Benzol liefert in 45% Ausbeute [bez. auf umgesetztes (1)] Spiro[inden-1,7'-norcaradien] (2a), welches sich in einem schnellen, reversiblen Gleichgewicht mit Spiro[2,4,6-cycloheptatrien-1,1'-inden] (2b) befindet. Die Valenztautomeren (2a)  $\rightleftharpoons$  (2b) sind thermisch ähnlich stabil wie die analogen Fluoren-Derivate<sup>[4]</sup>. In Lösung gehen sie erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 100°C in isomere Kohlenwasserstoffe über.

Das NMR-Spektrum in  $CS_2$  bei 38°C zeigt Signale bei  $\tau = 2.90$  (4H/m); 3.49 (1H/d),  $J = 5.4 \text{ Hz}$ ; 3.72 (4H/m); 3.90 (1H/d),  $J = 5.4 \text{ Hz}$ ; 5.88 (2H/m). Die Signale bei  $\tau = 2.90$ , 3.49 und 3.90 sind den Aromaten-Protonen bzw. den Protonen an C-3 und C-2 im Indenteil zuzuordnen. Die Signale bei  $\tau = 3.72$  bzw. 5.88 sind die gemittelten Signale der  $\beta, \gamma$ -Protonen bzw. der  $\alpha$ -Protonen.

Schon die Lage der  $\alpha$ -Protonen-Signale weist auf ein fluktuierendes Norcaradien-Cycloheptatrien-System hin<sup>[5]</sup>. Durch Temperaturerhöhung wird das Multiplett bei  $\tau = 5.88$  nach niedrigerem, durch Temperaturniedrigung nach höherem Feld verschoben, wie es im Falle einer energieärmeren Norcaradien-Komponente zu erwarten ist. Ab  $-80^\circ\text{C}$  tritt eine starke Verbreiterung vor allem der Signale bei  $\tau = 5.88$  und 3.72 ein, bei  $-105^\circ\text{C}$  ist das Signal bei höchstem Feld gerade noch erkennbar. Die individuellen Isomeren-Spektren, die auch Aufschluß über die Stereochemie von (2a) geben könnten, konnten noch nicht beobachtet werden.

Aus der Lage des gemittelten  $\alpha$ -Protonen-Signals ( $\tau = 5.88$ ) bei Raumtemperatur und der zu erwartenden Lage der  $\alpha$ -Protonen-Signale in (2a) und (2b) ( $\tau = 4.8$  bzw.  $7.0$ )<sup>[4]</sup> schließen wir, daß die Valenztautomeren in einem Verhältnis von ca. 1:1 vorliegen. Dagegen liegt das Gleichgewicht beim entsprechenden Cyclopentadien-System bei Raumtemperatur überwiegend auf der Seite des Norcaradiens<sup>[6]</sup>, beim Fluoren-System überwiegend auf der Seite des Cycloheptatriens<sup>[4]</sup>. Die Bevorzugung der Cycloheptatrien-Form mit steigender Anellierung läßt sich durch die ebenfalls zunehmende sterische Hinderung der Norcaradien-Form erklären.

### 1-Diazoinden (1)

58 g Inden und 100 ml Diäthylamin werden bei 0°C mit 98.5 g Tosylazid versetzt und ca. 70 Std. bei 0°C stehengelassen. Das tiefrote Gemisch wird mit 250 ml Wasser versetzt und anschließend mit Petroläther ( $K_p = 40 - 80^\circ\text{C}$ ) extrahiert, bis der Extrakt nur noch gelb gefärbt ist. Die vereinigten Extrakte werden fünfmal mit Wasser gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und im Vakuum eingengt. Die erhaltene tiefrote Flüssigkeit wird in 50-ml-Portionen über eine kurze Vigreux-Kolonne unter  $N_2$  fraktionierend destilliert: Bei 50–70°C Badtemperatur geht im Ölpumpenvakuum nicht umgesetztes Inden, bei 110 bis 120°C an der Hg-Diffusionspumpe Diazoinden (1) ( $K_p = 80 - 95^\circ\text{C}$ ) über. (Vorsicht! Bei Badtemperaturen über 120°C zersetzt sich das Destillationsgut, hauptsächlich Tosylazid, explosionsartig.) Die Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne ergibt 10.3 g (1) als dunkelrotes Öl vom  $K_p = 67^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$ ; gelbrote Kristalle vom  $F_p = 23 - 25^\circ\text{C}$  (aus Petroläther) (Ausbeute 15%). NMR (in  $CCl_4$ ):  $\tau = 2.1 - 3.1$  (4H/m); 3.23 (1H/d),  $J = 5.5 \text{ Hz}$ ; 3.78 (1H/d),  $J = 5.5 \text{ Hz}$ . IR (in  $CCl_4$  bzw.  $CS_2$ ): 3660, 3075 (sch), 2068 (ss), 1469 (sch), 1420 (s), 1380, 1307, 1212, 1207, 1088 (sch), 761, 750, 702 (m). UV/VIS (in n-Heptan): 490 (1.27), 328 (4.066), 265 (4.261) nm (log  $\epsilon$ ). Molekulargewicht: 142 (massenspektrometrisch bestimmt).