

um ein gestauchtes Oktaeder handelt (Neptunylgruppe in z-Richtung). Der von Null verschiedene Wert des Asymmetrieparameters  $\eta$  (s. Tab.) deutet darauf hin, daß entweder das Np-Zentralatom sich nicht im Symmetriezentrum befindet (z. B. durch Vorliegen einer nicht-linearen Neptunylgruppe) oder daß die aus Sauerstoffatomen gebildete xy-Ebene rhombisch verzerrt ist.

Die  $\Delta E_O$ -Werte für die Verbindungen (2), (3) und (4) sind zwei- bis dreimal größer als für (1). Dies wird damit erklärt, daß die Np—O-Abstände der wahrscheinlich in diesen Verbindungen ebenfalls vorhandenen Neptunylgruppe kleiner sind als in  $\text{Li}_2\text{NpO}_6$ . Die gegenüber (1) positiveren  $\delta$ -Werte sind hiermit in Einklang. Die von Null verschiedenen  $\eta$ -Werte lassen vermuten, daß das allen drei Verbindungen gemeinsame, gleichartig aufgebaute Anion nicht als  $\text{NpO}_3^{3-}$  sondern als  $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$  vorliegt. Die darin neben der Neptunylgruppe (in z-Richtung) enthaltenen beiden jeweils *trans*-ständigen O-Atome und OH-Gruppen erklären zwanglos die beobachteten Werte der Quadrupolaufspaltung sowie des Asymmetrieparameters (die beiden Np—O-Abstände in der xy-Ebene sind kleiner als die Np—OH-Abstände). Eine solche tetragonal-bipyrimidale Konfiguration mit Stauchung in z-Richtung und rhombischer Verzerrung in der xy-Ebene ist die einfachste Struktur, die mit den Ergebnissen der Mößbauer-Messungen übereinstimmt.

Eingegangen am 20. August 1971 [Z 514]

- [1] N. N. Krot u. A. D. Gel'man, Dokl. Akad. Nauk SSSR 177, 124 (1967).
- [2] N. N. Krot, M. P. Mefod'eva, T. V. Smirnova u. A. D. Gel'man, Radiokhimiya 10, 412 (1968).
- [3] V. I. Spitsyn, N. N. Krot, M. P. Mefod'eva u. A. D. Gel'man, Dokl. Akad. Nauk SSSR 181, 128 (1968).
- [4] V. I. Spitsyn, A. D. Gel'man, N. N. Krot, M. P. Mefod'eva, F. A. Zakharova, Y. A. Komkov, V. P. Shilov u. I. V. Smirnova, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 2733 (1969).
- [5] C. Keller u. H. Seiffert, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 51 (1969).
- [6] S. K. Awasthi, L. Martinot, J. Fuger u. G. Duyckaerts, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 145 (1971).
- [7] en = Äthylendiamin.
- [8] Die Verbindungen (1)–(4) wurden von J. Gross u. H. Seiffert im Kernforschungszentrum Karlsruhe hergestellt; s. auch J. Gross, Dissertation, Universität Stuttgart 1970; Ber. KFK 1339 (1970).
- [9] G. M. Kalvius, persönliche Mitteilung.
- [10] B. D. Dunlap, G. M. Kalvius, S. L. Ruby, M. B. Brodsky u. D. Cohen, Phys. Rev. 171, 316 (1968).

## Zwei verschieden fehlgeordnete Kristallstrukturen cyclischer Silicium-Stickstoff-Verbindungen<sup>[\*\*]</sup>

Von Dietrich Mootz, José Fayos und Annette Zinnius<sup>[\*]</sup>

Beim Zutropfen von Siliciumtetrachlorid zu Natrium-bis-(trimethylsilyl)amid bei 200°C entsteht eine Verbindung

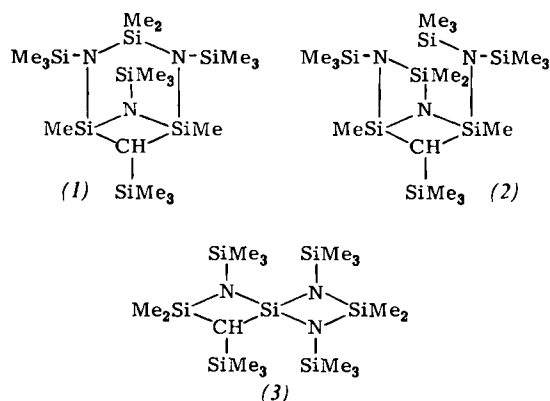
[\*] Prof. Dr. D. Mootz  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
7 Stuttgart 1, Heilbronner Straße 69

Dr. J. Fayos  
Instituto de Química Física Rocasolano  
Madrid 6, Serrano 119 (Spanien)

Dr. A. Zinnius  
Institut für Kristallographie der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Templergraben 55

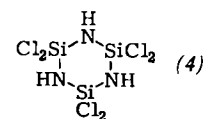
[\*\*] Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Sie wurden im Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Herrn Prof. Dr. U. Wannagat gebührt Dank für die Problemstellungen und die Überlassung von Kristallen.

$\text{C}_{17}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{Si}_7$ , deren Struktur mit chemischen und spektroskopischen Methoden lange Zeit nicht eindeutig bestimmt werden konnte<sup>[1]</sup>. Unsere Röntgen-Analyse, die zwischen den beiden gleich wahrscheinlich gemachten Formeln (1) und (2) entscheiden sollte, führte zum Ausschluß beider zugunsten eines Vierringspirans (3).



Die Substanz kristallisiert rhombisch mit den Gitterkonstanten  $a = 19.552$ ,  $b = 33.518$  und  $c = 10.196$  Å;  $d = 0.97$  g  $\text{cm}^{-3}$ . Hieraus errechnet sich der Elementarzelleninhalt zu  $Z = 8$  (7.93) Molekülen  $\text{C}_{17}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{Si}_7$ . Dieser erfordert in Verbindung mit der beobachteten Raumgruppe  $Fddd - D_{2h}^{24}$  als Mindestsymmetrie des Moleküls im Kristall die Punktgruppe  $222 - D_2$ , die durch (1) und (2) prinzipiell nicht realisiert, durch (3) aber stark angenähert wird. Die weitere Strukturanalyse mußte daher von einer vierfachen Überlagerung der Struktur (3) ausgehen, die zur statistischen Gleichwertigkeit der drei N-Atome mit der CH-Gruppe des Spirosystems führt. Natürlich ergibt sich bei dieser Überlagerung wegen der unterschiedlichen Stereochemie von N und CH keine *exakte* Koinzidenz dieser und auch aller anderen, insbesondere der äußeren Atome. Hierdurch und durch eine weitere Unordnung in der Orientierung der Trimethylsilylgruppe ist die Genauigkeit der Analyse beschränkt.

Die Reflexintensitäten wurden auf einem automatischen Einkristall-Diffraktometer mit Lochstreifensteuerung (AED nach W. Hoppe der Fa. Siemens) im  $\theta:2\theta$ -Betrieb mit  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\theta_{\max} = 50^\circ$ ) gemessen. Die Strukturbestimmung folgte üblichen Methoden. Die Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern erreichte R-Faktoren von 0.071 und 0.088 für 591 beobachtete Reflexe allein bzw. bei Einschluß weiterer 236 „nicht beobachteter“ Daten. Die so erhaltenen Bindungslängen im und am Spirosystem von  $\text{Si}-\text{N}(\text{C}) = 1.74$  Å (dreimal unabhängig) und  $\text{Si}-\text{C} = 1.82$  Å sowie die Bindungswinkel  $\text{N}(\text{C})-\text{Si}-\text{N}(\text{C}) = 88^\circ$  (zweimal unabhängig im Vierring) und  $\text{Si}-\text{N}(\text{C})-\text{Si} = 92^\circ$  im Ring bzw.  $130$  und  $138^\circ$  am Ring und  $\text{C}-\text{Si}-\text{C} = 104^\circ$  am Ring stützen dieses Struktur- und Fehlerrungsmodell (Standardabweichungen ca.  $0.01$  Å und  $1^\circ$ ).



Hexachlorocyclotrisilazan (4) läßt sich durch kontrollierte Ammonolyse von Siliciumtetrachlorid erhalten<sup>[2]</sup>. Es wurde IR-spektroskopisch als ebener sechsgliedriger Ring mit der Punktgruppe  $\bar{6}m2 - D_{3h}$  erkannt<sup>[3]</sup>. Unsere Kristallstrukturanalyse, die weitere Information über den Aufbau dieser rein anorganischen  $\text{Si}-\text{N}$ -Verbindung erbringen

sollte, stieß wiederum auf eine die erreichbare Genauigkeit beeinträchtigende Fehlordnung.

Die Röntgen-Aufnahmen zeigen neben scharfen ( $h-k=3n$ ) auch diffuse ( $h-k \neq 3n$ ) Reflexe – ein Hinweis auf kooperative Fehlordnung oder eine „Order-Disorder“ (OD)-Struktur. Die Symmetrie ist hexagonal (Laue-Gruppe 6/mmm). Die Strukturbestimmung ging lediglich von den scharfen Reflexen aus (102 Daten,  $\text{Cu}_{K\alpha}$ ,  $\theta_{\text{max}} = 70^\circ$ , Diffraktometer). Die mit ihnen definierte Überlagerungsstruktur besitzt die Gitterkonstanten  $A=4.554$  und  $C=11.766 \text{ \AA}$  und enthält  $2/3$  Moleküle in der Elementarzelle. Von den aufgrund der einzigen Auslöschung OKL mit  $L=2n$  möglichen drei Raumgruppen  $P6_3mc$ ,  $P6_3c$  und  $P6_3/mmc$  wurde die letzte, zentrosymmetrische, angenommen, um die noch relativ beste Voraussetzung zur Auflösung der Überlagerungsstruktur zu schaffen. Die Symmetrie des Moleküls wurde damit allerdings von vornherein zu  $\bar{6}m2-D_{3h}$  festgelegt. Aus der Bestimmung und Verfeinerung der Atomlagen, die nach üblichen Methoden durchgeführt werden konnten, resultierten die folgenden plausiblen Bindungslängen und -winkel:  $\text{Si}-\text{N}=1.68$ ,  $\text{Si}-\text{Cl}=2.03 \text{ \AA}$ ;  $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}=131$  und damit  $\text{N}-\text{Si}-\text{N}=109$  sowie  $\text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl}=103^\circ$  mit Standardabweichungen von ca.  $0.01 \text{ \AA}$  und  $1^\circ$  (R-Faktor 0.093).

Die Moleküle bilden um  $60^\circ$  gegeneinander verdrehte Schichten senkrecht zur c-Achse. Dabei kann ohne Einfluß auf die interatomaren Abstände und Winkel zwischen direkt benachbarten Schichten auf eine Schicht A eine Schicht B' oder eine Schicht C' folgen (siehe Abb.; der

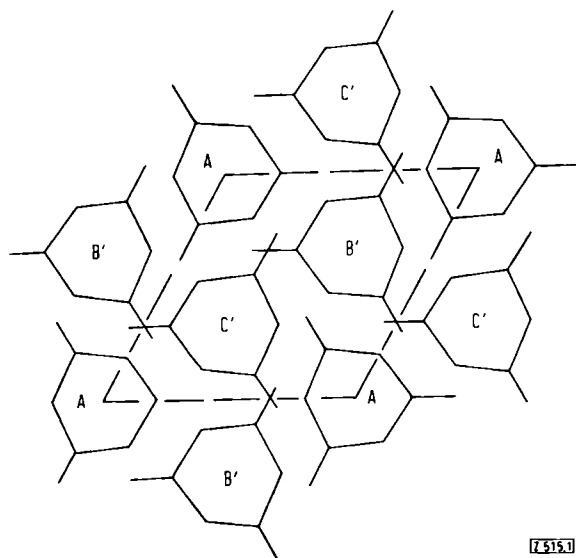


Abb. Zur Fehlordnung von Hexachlorcyclotrisilazan.

Strich hinter einem Buchstaben soll die Verdrehung gegenüber der Ausgangsschicht kennzeichnen; der eingekreiste Rhombus ist die Basisfläche der durch alle Reflexe definierten Elementarzelle). Stapelfehler dieser Art geben der Struktur ihren OD-Charakter.

Eingegangen am 23. August 1971 [Z 515]

[1] U. Wannagat, J. Herzig u. H. Bürger, J. Organometal. Chem. 23, 373 (1970).

[2] U. Wannagat, P. Schmidt u. M. Schulze, Angew. Chem. 79, 409 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 446 (1967).

[3] H. Bürger, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 43 (1967).

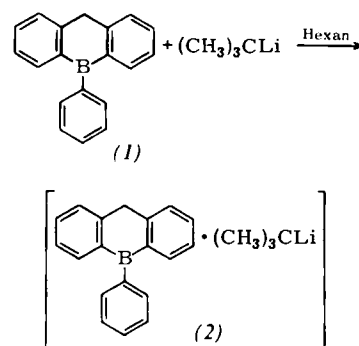
## Darstellung des 9-Phenyl-9-boraanthracen-Anions<sup>[\*\*]</sup>

Von Peter Jutzi<sup>[\*]</sup>

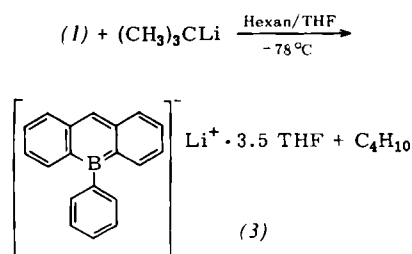
Bindungstheoretisch interessante  $\pi$ -Bindungen zwischen Bor und Kohlenstoff sind noch nahezu unbekannt: Erst vor kurzem gelang die Darstellung eines sehr instabilen 9-Boraanthracen-Dimethylsulfan-Adduktes<sup>[1]</sup> sowie des freien<sup>[2]</sup> und komplexgebundenen<sup>[3]</sup> 1-Phenyl-1-borabenzol-Anions<sup>[11]</sup>.

Bei der Umsetzung von 9-Phenyl-9,10-dihydro-9-boraanthracen (1)<sup>[4]</sup> mit tert.-Butyllithium können abhängig von den Reaktionsbedingungen verschiedenartige Produkte entstehen:

In Hexan als Lösungsmittel bilden die Reaktanden fast quantitativ das Lewis-Säure-Base-Paar (2), welches sich als sehr reaktionsfähiges, kristallines Produkt isolieren läßt<sup>[5]</sup>.



In Hexan-Tetrahydrofuran-Mischung (1:1) wird hingegen (1) in 10-Stellung metalliert; aus dem zunächst entstehenden Öl kristallisiert das orangefarbene Ionenpaar (3) mit dem 9-Phenyl-9-boraanthracen-Anion.



(3) ist unter Schutzgas recht stabil, zersetzt sich aber bei Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit. Die koordinierten THF-Moleküle können auch durch mehrstündige Druckverminderung ( $\approx 1$  Torr) nicht entfernt werden: Das Verhältnis  $\text{THF}/\text{Li}=3.5/1$  bleibt unverändert. Die Struktur von (3) geht aus spektroskopischen Daten hervor. So zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Tab.) das geforderte Verhältnis für die verschiedenen Protonensorten. Eine erwartete Signalverschiebung zu höherem Feld für  $\text{C}_{10}-\text{H}$  in (3) wird durch Anisotropie- oder schwache Ringstrom-Effekte weitgehend kompensiert. Auch die diamagnetische Verschiebung der THF-Protonen in (3) läßt sich aufgrund von Anisotropie- oder Ringstrom-Effekten interpretieren. Die durch die  $\pi$ -Bindung verursachte höhere Elektronendichte am  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Boratom in (3) und die damit

[\*] Dr. P. Jutzi  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Landwehr

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.