

Struktureinheiten vom AlB_2 -Typ und vom NiAs -Typ alternieren. Somit treten in der Rb_4P_6 -Struktur isolierte Phosphor-Sechsringe auf. Diese Ringe sind exakt planar und innerhalb der Fehlergrenzen regulär (vgl. Abb. 1). Jedes P-Atom ist bezüglich Phosphor zweibindig und zusätzlich von sechs Rb-Atomen trigonal-prismatisch umgeben. Die P—P-Abstände betragen im Sechsring 2.149 ($4\times$) und 2.150 Å ($2\times$) mit einer Standardabweichung von ± 0.008 Å, während die Abstände zwischen den Ringen größer als 3.7 Å sind. Im Gegensatz zur AlB_2 -Struktur liegen die Rb-Atome nicht streng in einer Ebene; Rb(1) ist aus der Ebene deutlich herausgerückt. Man kann hexagonal-bipyramidale Rb_2P_6 -Einheiten erkennen, die aus je einem P_6 -Ring und zwei Rb(1) gebildet werden und über die Rb-Atome miteinander verknüpft sind. Rb(1) ist mit zehn P-Atomen (3.46–3.55 Å), Rb(2) mit acht P-Atomen (3.56–3.62 Å) verbunden.

Es ließ sich zeigen, daß auch die isotype Kalium-Verbindung K_4P_6 existiert [$a=9.361(1)$, $b=14.268(2)$, $c=8.644(1)$ Å]^[5].

Eine formale Einheit P_6^{4-} sollte vier zweibindige und zwei dreibindige, aber nicht sechs zweibindige P-Atome enthalten. Rb_4P_6 und K_4P_6 sind daher die ersten Alkalimetall-Polyphosphide, bei denen dieses bisher gut funktionierende einfache Bindungskonzept^[6] scheinbar versagt. Da die Bindungsregel nur bei Halbleitern erfüllt zu sein braucht, könnten diese Verbindungen metallische Leitfähigkeit besitzen. Anderenfalls müßten für den P_6 -Ring Mehrfachbindungsanteile angenommen werden. Mit einem Bindungsgrad $n=1.16$ stimmt zumindest rechnerisch der kurze P—P-Abstand von 2.15 Å überein.

Eingegangen am 27. Dezember 1973 [Z 7]

[1] Zur Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 9. Mitteilung: vgl. [6].

[2] W. Wichelhaus u. H. G. von Schnering, unveröffentlicht.

[3] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. 3, 11 (1970).

[4] P. Main, M. M. Woolfson u. G. Germain, Programmsystem GSR2, LSAM1, LSAM2; York (1969).

[5] W. Hönle u. H. G. von Schnering, unveröffentlicht.

[6] H. G. von Schnering, Nachr. Chem. Tech. 21, 440 (1973).

Ein Pyridinium-Ylid des 1,3-Indandions^[**]

Von Hans Junek, Albin Hermetter und
Herwig Fischer-Colbrie^[*]

Die exocyclische Doppelbindung in (1,3-Dioxo-2-indanylid)malonsäuredinitril (1) läßt sich durch Erhitzen mit H_2O_2 (35%) in Aceton leicht in das Epoxid (2) überführen. Diese Reaktion entspricht dem Verhalten elektronenarmer Olefine beim nucleophilen Angriff von Hydrogenperoxid-Anionen^[1]. 1,3-Dioxo-spiro[indan-2,2'-oxiran]-3',3'-dicarbonitril (2) wird in 50-proz. Ausbeute erhalten [farblose Nadeln, $\text{Fp}=205^\circ\text{C}$ (aus Chlorbenzol)]^[2].

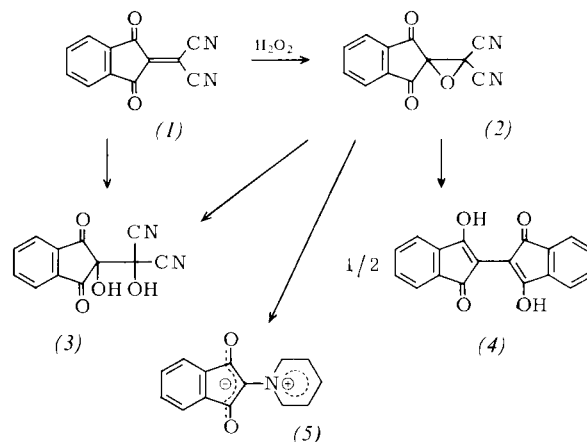
(2) ist gegenüber protonischen Lösungsmitteln relativ stabil; es geht erst bei längerem Erhitzen in Eisessig in die Dihydroxyverbindung (3) über (40% Ausb.). Zu (2-Hydroxy-1,3-dioxo-2-indanyl)-hydroxymalonsäuredinitril (3) gelangt man auch durch Umsetzung von (1) mit H_2O_2 in Eisessig [farblose Nadeln, $\text{Fp}=280^\circ\text{C}$ (Zers.)]^[2].

[*] Prof. Dr. H. Junek, cand. phil. A. Hermetter und Dr. H. Fischer-Colbrie
Institut für Organische Chemie der Universität
A-8010 Graz, Heinrichstraße 28 (Österreich)

Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

[**] Synthesen mit Nitrilen, 37. Mitteilung. – 36. Mitteilung; H. Junek, A. Hermetter u. H. Fischer-Colbrie, Tetrahedron Lett. 1973, 2993.

Nucleophile Reaktionen gelingen am Oxiran (2) sehr leicht, wobei formal eine Abspaltung von Mesoxalsäuredinitril angenommen werden kann. So treten bei der Umsetzung von (2) mit Anilin zwei Indanylreste unter Bildung des 3,3'-Dihydroxy-2,2'-bi-1-indenons (4)^[3] zusammen. Die Reaktion von (2) mit Pyridin in THF führt bereits in wenigen Minuten zu einem gelblichen Niederschlag (5).



Das als Ylid zu formulierende 3-Oxo-2-(1-pyridinio)-1-indenolat (5) ist eine relativ stabile Verbindung und kann aus H_2O oder Acetonitril (gelbe Nadeln) umkristallisiert werden [$\text{Fp}=255^\circ\text{C}$, 60% Ausb., IR (KBr): 1580, 1610 cm^{-1} ; MS: m/e (rel. Int. %) = 167 (17), 223 (100); UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): $\lambda=390$ ($\epsilon=17700$), 310 (5350), 235 (30000), 220 nm (18500)].

Eingegangen am 18. März 1974 [Z 15]

[1] A. Rieche u. P. Dietrich, Chem. Ber. 96, 1044 (1963); W. J. Linn, O. W. Webster u. R. E. Benson, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1032 (1963).

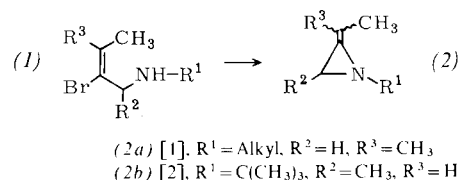
[2] Massen- und IR-Spektren sind im Einklang mit der angegebenen Struktur. Eine Nitrilbande ist aber weder in (2) noch in (3) feststellbar; siehe dazu H. Sterk u. H. Junek, Monatsh. Chem. 99, 810 (1968).

[3] (4) ist identisch mit einem nach H. Wittmann, A. Müller u. E. Ziegler, Monatsh. Chem. 101, 1389 (1970) hergestellten Vergleichspräparat.

2-Lithiiertes *N*-tert-Butyl-3-methylenaziridin und Folgeprodukte^[**]

Von Helmut Quast und Carlos A. Weise Vélaz^[*]

Für die Untersuchung der Stereochemie der thermischen Reorganisation von Methylenaziridinen^[1] benötigt man geeignet substituierte Derivate. Obschon die Darstellung von *N*-Alkyl-2-alkylenaziridinen (2) (mit oder ohne Substituenten



[*] Doz. Dr. H. Quast und Dipl.-Chem. C. A. Weise Vélaz
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind der Diplomarbeit von C. A. Weise Vélaz, Universität Würzburg 1974, entnommen. – Wir danken Herrn V. Formáček, Bruker-Physik AG, Karlsruhe, für die ^{13}C -NMR-Spektren. C. A. W. V. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium.