

hergestellt. Sie fanden für das (2RS,3SR)-Isomer $J_{2,3}=2.1$ Hz für das (2RS,3RS)-Isomer $J_{2,3}=9.0$ Hz. Sie geben weiterhin an $J_{1,8}=9.1$ Hz, $J_{1,8}=3.55$ Hz.

[8] O. Ermer, Angew. Chem. 86, 672 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 604 (1974).

[9] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte ^1H -NMR-Spektren. (6a): $F_p=157\text{--}159^\circ\text{C}$ (Zers.) [6], ^1H -NMR (D_2O , TMS ext.): $\delta=5.80$ (ddd, 1-H, $J_{1,2}=17.9$ Hz, $J_{1,7}=9.2$ Hz, $J_{1,7}=4.3$ Hz), 5.50 (dd, 2-H, $J_{1,2}=17.9$ Hz, $J_{2,3}=7.9$ Hz), 4.20 (m, 3-H), 3.50 (s, OCH_3), 2.73–1.30 (m, 8H); ^{13}C -NMR (D_2O , TMS ext.): $\delta=123.0$ (d, C-1), 120.6 (d, C-2), 81.7 (d, C-3), 57.5 (q, OCH_3), 39.2 (t, C-7), 31.3 und 31.1 (t, C-4, C-6), 23.0 (t, C-5); weitgehend übereinstimmend mit MS von (7). (6b): $F_p=142\text{--}143^\circ\text{C}$ (Zers.), ^1H -NMR: wie (6a); ^{13}C -NMR (D_2O /TMS ext.): $\delta=121.7$ (d, $J_{\text{CH}}=161.6$ Hz, C-1), 120.9 (q, $J_{\text{CF}}=317.7$ Hz, CF_3), 119.9 (d, $J_{\text{CH}}=161.6$ Hz, C-2), 81.3 (d, $J_{\text{CH}}=150.4$ Hz, C-3), 57.2 (q, $J_{\text{CH}}=142.6$ Hz, OCH_3), 38.9 (t, $J_{\text{CH}}=129.4$ Hz, C-7), 31.0 und 30.7 (t, C-4, C-6), 22.6 (t, C-5).

$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, eine Verbindung mit trigonal-planarem Si_4 -Cluster und planaren Si_5 -Ringen

Von Hans Georg von Schnering, Reinhard Nesper, Jan Curda und Karl-Friedrich Tebbe^[*]

Bei einer erneuten Untersuchung des Systems Lithium-Silicium konnten wir zeigen^[1], daß die seit langem bekannte violette Verbindung „ Li_2Si “ tatsächlich die Zusammensetzung $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ ($\text{Li}_{12}\text{Si}_7$) hat. Die direkt benachbarte siliciumreichere metallisch-graue Verbindung haben wir jetzt als $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ identifiziert. $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ist im System Li/Si die siliciumreichste Phase; sie wurde früher als $\text{Li}_{13}\text{Si}_7$ beschrieben^[2]. Die Reindarstellung gelingt aus den Elementen in gut ausgeheizten und verschweißten Tantal-Ampullen bei 1270 K. Präparationen unter verschiedenen Bedingungen, thermische Analyse und coulometrische Titration belegen, daß $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ im Gleichgewicht mit Si und $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ existiert. Die Verbindung besitzt praktisch keine Phasenbreite ($1.69 \leq \text{Li}/\text{Si} \leq 1.71$); sie schmilzt kongruent bei 890 K und ist außerordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff.

$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ist eindeutig ein Halbleiter mit einer Bandlücke $E_G=0.6$ eV und einer spezifischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur $\sigma(298)=10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Verbindung ist diamagnetisch mit einer gegenüber Silicium wesentlich vergrößerten Suszeptibilität von $\chi_{\text{mol}}=-23 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (bezogen auf $\text{Li}_{1.714}\text{Si}$). Diese physikalischen Eigenschaften sind für das Verständnis der Bindungsverhältnisse bedeutsam, denn sie sprechen für das Vorliegen einer normalen Valenzverbindung. Die Struktur sollte deshalb die Regeln von Zintl und Klemm^[3] sowie von Mooser und Pearson^[4] erfüllen.

$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ kristallisiert orthorhombisch (Abb. 1) mit einer überraschenden, neuen Spielart anionischer Si_n -Cluster: Neben planaren Si_5 -Ringen – Analoga wurden schon im Germanid $\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$ gefunden^[5] – treten in der $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ -Struktur bisher unbekannte sternförmige trigonal-planare Si_4 -Cluster der Symmetrie $3/m\text{-D}_{3h}$ auf. Die Abstände $d(\text{Si}\text{--}\text{Si})$ variieren im Si_5 -Ring zwischen 235.6 und 238.1 pm ($\bar{d}=236.8$ pm) und im Si_4 -Stern zwischen 236.5 und 239.3 pm ($\bar{d}=238.0$ pm); sie sind nur wenig größer als der Atomabstand einer $\text{Si}\text{--}\text{Si}$ -Einfachbindung (235.1 pm).

Beim Versuch einer Beschreibung dieser Struktur anhand des Modells formaler Ionen stößt man auf Schwierigkeiten. Für $\text{Li}_{24}\text{Si}_{14} \rightleftharpoons (\text{Li}^+)_{24}(\text{Si}_4^{x-})(\text{Si}_5^y)_2$ muß gelten $x+2y=24$. Die wegen der homonuclearen Zweibindigkeit der Si-Atome

im Si_5 -Ring ihnen zuzuordnende formale Ladung (Si^{2-}) ergibt als Lösung $y=10$. Diese führt aber auch direkt zu Si_4^{4-} , einem 20e-System, das üblicherweise die Tetrahedranstruktur des isoelektronischen P_4 -Moleküls besitzt! Ist also der Si_4^{4-} -Stern ein angeregter Tetrahedran-Zustand? Mit einer $(\text{sp}^2 + \text{p})$ -Konfiguration aller vier Si-Atome kann

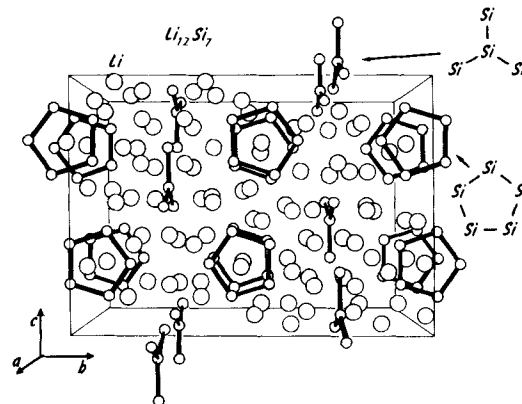


Abb. 1. Kristallstruktur von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$; Projektion der Elementarzelle längs der a -Achse (Li: große Kreise, Si: kleine Kreise). Raumgruppe Pnma (Nr. 62), $a=861.0(2)$, $b=1973.8(4)$, $c=1434.1(4)$ pm, 8 Formeleinheiten; 2190 Reflexe hkl , $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $R=0.035$ (anisotrop). Kein Atom zeigt anomale Koeffizienten U_{ij} oder Besetzungsdichten. Die abschließende ΔF -Synthese ist ohne auffällige Konturen [6].

eine plausible Beschreibung mit drei Dreizentrenbindungen und sieben nicht bindenden Elektronenpaaren formuliert werden. Eine andere bemerkenswerte Variante ergibt sich mit der Lösung $x=y=8$. Das Polyanion Si_4^{8-} wäre mit dem Carbonatanion CO_3^{2-} und das Polyanion Si_5^{8-} mit Cyclopenten isoelektronisch. Wir hoffen, daß diese interessante Struktur die Aufmerksamkeit der Theoretiker weckt. Die isostrukturelle Verbindung $\text{Li}_{12}\text{Ge}_7$ konnten wir kürzlich ebenfalls herstellen.

Eingegangen am 28. Juli 1980 [Z 639]

[1] H. G. von Schnering, R. Nesper, K.-F. Tebbe, J. Curda, Z. Metallkd. 71, 357 (1980).

[2] H. Axel, H. Schäfer, A. Weiss, Z. Naturforsch. B 20, 1302 (1965).

[3] E. Zintl, Angew. Chem. 52, 1 (1939); W. Klemm: Festkörperprobleme, Vol. III. Vieweg, Braunschweig 1963; vgl. auch H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, Angew. Chem. 85, 742 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 694 (1973).

[4] E. Mooser, W. B. Pearson, Prog. Semicond. 5, 103 (1960).

[5] U. Frank, W. Müller, Z. Naturforsch. B 30, 313 (1975).

[6] H. G. von Schnering et al., Z. Kristallogr., im Druck.

Planar tetrakoordiniertes Silicium? – Eine Kritik

Von Jack D. Dunitz^[*]

Die Mitteilung von Meyer und Nagorsen^[1], wonach das Bis(o-phenylendioxy)silan-Molekül (1) im kristallinen Zustand eben sein soll, fordert durch das Ungewöhnliche einer solchen Struktur dazu heraus, die Grundlage ihrer Argumentation kritisch zu prüfen. Da eine detaillierte Röntgen-Strukturanalyse noch fehlt, stützten sich die Aussagen über die Struktur von (1) auf ein kristallographisches Symmetrieargument: Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen führten zu einer monoklinen Elementarzelle, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, mit $a=10.56$, $b=5.60$, $c=10.96$ Å, $\beta=122^\circ$; enthält die Zelle zwei Moleküle $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{Si}$, so muß jedes Si-Atom ein

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering [*], Dr. R. Nesper, Dipl.-Ing. J. Curda
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Prof. Dr. K.-F. Tebbe
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[*] Korrespondenzautor.

[*] Prof. Dr. J. D. Dunitz
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätsstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Inversionszentrum besetzen und sich deshalb mit den vier O-Atomen seiner Liganden in einer gemeinsamen Ebene befinden.

Dieses Argument hat zwei Schwachpunkte. Zum einen erscheint es im Falle einer kurzen *b*-Achse nicht ungefährlich, die alternative Raumgruppe $P2_1/c$ aufgrund der systematischen Abwesenheit einiger weniger Reflexe ($0k0$; $k=2n+1$) auszuschließen; denn zieht man diese Raumgruppe in Betracht, so können sich die Si-Atome auf zweizähligen Drehachsen statt Inversionszentren befinden, wodurch das Symmetrieargument für die Planarität der SiO_4 -Gruppe seine Beweiskraft verlieren würde. Zum anderen ist selbst bei Annahme der Raumgruppe $P2_1/C$ die Methode, aus Raumgruppenüberlegungen auf die Molekülsymmetrie zu schließen, nicht unfehlbar, weil das Arrangement der Moleküle im Kristall fehlgeordnet sein kann. Unter den vielen Fällen, welche die Möglichkeit solcher offensichtlichen Fehlschlüsse belegen, dürfte derjenige von Azulen ($P2_1/a$, $Z=2$)^[2] der bekannteste sein.

Die Zweifel an der Argumentation von Meyer und Nagorsen werden noch dadurch verstärkt, daß die chemische Identität der von ihnen röntgenographisch untersuchten Kristalle nicht gesichert erscheint. Die angegebenen Zelldimensionen haben eine verdächtige Ähnlichkeit mit denen von Brenzcatechin^[3], welches in Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren aus (1) entstehen könnte.

Somit kann behauptet werden, daß die veröffentlichten experimentellen Befunde^[1] kaum genügen, um (1) als die erste Verbindung mit planar tetrakoordiniertem Silicium zu etablieren. Es versteht sich von selbst, daß die theoretischen Argumente^[1,4] unberührt bleiben – was immer auch ihre Bedeutung sein mag.

Eingegangen am 21. März 1980 [Z 640a]

[1] H. Meyer, G. Nagorsen, Angew. Chem. 91, 587 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 551 (1979); vgl. auch ibid. 92, 1071 (1980) bzw. 19, Nr. 12 (1980).

[2] J. M. Robertson, H. M. M. Shearer, G. A. Sim, D. G. Watson, Acta Crystallogr. 15, 1 (1962); andere Beispiele siehe J. D. Dunitz: X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules. Cornell University Press, Ithaca 1979, S. 103–106.

[3] H. Wunderlich, D. Mootz, Acta Crystallogr. B 27, 1684 (1971): $a=10.082$, $b=5.518$, $c=10.943$ Å, $\beta=118.53^\circ$ oder nach Achsentransformation $a'=10.771$ Å, $\beta'=124.68^\circ$; vgl. auch C. J. Brown, ibid. 21, 170 (1966).

[4] E. U. Würthwein, P. v. R. Schleyer, Angew. Chem. 91, 588 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 553 (1979).

Planar tetrakoordiniertes Silicium – Replik

Von Günter Nagorsen und Heinrich Meyer^[*]

Die Einwände von Dunitz^[1] gegen unsere Zuschrift^[2] sind zum Teil nicht abzuweisen. Wir hatten aber bereits selber betont, daß die Raumgruppenbestimmung nur auf wenigen fehlenden Reflexen beruht und daher nicht völlig zwingend ist.

1975–79 war es nicht gelungen, wieder brauchbare Einkristalle des sehr empfindlichen monomeren Bis(*o*-phenylen-dioxy)silans (1) zu gewinnen, so daß unsere experimentellen Befunde erst nach Stützung durch Modellrechnungen^[2,3] veröffentlicht wurden.

Die Ähnlichkeit der Gitterdaten von Brenzcatechin und (1) erscheint zunächst erstaunlich, obwohl „a“ merklich unterscheidbar ist. Auf einen zweiten Blick unterstützt sie geradezu unser Strukturmodell, weil das H-Brückensystem, das zwei Brenzcatechinmoleküle *eben* verbindet, nur durch Silicium in planarer Koordination ersetzt werden muß, so daß die Ähnlichkeit der Zelldimensionen durchaus plausibel ist.

Reines Brenzcatechin schmilzt bei um 8°C niedrigerer Temperatur als unsere Substanz und ist beständig gegen Luftfeuchtigkeit. Einige unserer (wenigen) Einkristalle wurden hydrolysiert, neben gelartiger Kieselsäure wurde Brenzcatechin nachgewiesen. Schon nach wenigen Sekunden an der Luft waren die ursprünglich glänzenden Kristallflächen mit einem Gel überzogen. Zur Identifizierung als (1) dienten ferner Massenspektren unter den Bedingungen der Kristallzüchtung.

Den Hinweis auf eine mögliche Fehlordnung der Moleküle im Kristall von (1) halten wir für nicht überzeugend, da es sich in den von Dunitz zum Vergleich herangezogenen Fällen^[1] meist um (nahezu) *ebene*, etwas unsymmetrische Systeme handelt, deren Unordnung erklärlich ist. Wir sind aber gerade durch die fehlende Isotypie des Orthokohlensäureesters mit tetraedrischem Zentralatom auf das Problem aufmerksam geworden!

Eingegangen am 25. September 1980 [Z 640b]

[1] J. D. Dunitz, Angew. Chem. 92, 1070 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 12 (1980); vgl. auch J. D. Dunitz: X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules. Cornell University Press, Ithaca 1979, S. 103–106.

[2] H. Meyer, G. Nagorsen, Angew. Chem. 91, 587 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 551 (1979).

[3] E. U. Würthwein, P. v. R. Schleyer, Angew. Chem. 91, 588 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 553 (1979).

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