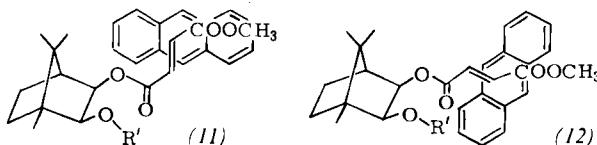


renzierende<sup>[4]</sup> Abschirmung als auch auf elektronische und konformationelle Beeinflussung des Enon-Systems durch die *N*-Phenylcarbamoylgruppe hin (eine analoge Beobachtung siehe<sup>[7a]</sup>). Mit (7c) erhält man wie erwartet das invers konfigurierte Produkt, jedoch mit etwas schlechterer Produktausbeute und Diastereoselektivität.



Die Lewis-Säure-katalysierte Reaktion von Fumaraten und Acrylaten mit Butadien oder Cyclopentadien ist bereits im Falle der Menthylester recht stereoselektiv, DA  $\approx$  50–80%<sup>[5]</sup>, so daß auch hier die Umsetzung von (8) mit Anthracen (Tabelle 2) typisch ist. Mit (6a) und (6c) wird nun vollständige bzw. fast vollständige asymmetrische Induktion erreicht<sup>[14]</sup>, wobei (6c) wiederum besonders reaktiv ist. Die hier beobachtete Temperaturabhängigkeit der Diastereomerausbeute<sup>[4]</sup> – sie ist bei  $-30^{\circ}\text{C}$  größer als bei  $0^{\circ}\text{C}$  oder bei  $-78^{\circ}\text{C}$  [der geringe Gang bei (6a) ist signifikant] – ist bisher unbekannt. Die konfigurativen Zusammenhänge sind für die unkatalysierte und katalysierte Reaktion gleich.

Tabelle 2. Lewis-Säure-katalysierte Cycloaddition von (6), (7) und (8) an Anthracen [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1 d, 1 Äquivalent  $\text{AlCl}_3$  (bezogen auf das Dienophil), Konzentrationen siehe Tabelle 1]; absolute Konfiguration des bevorzugt gebildeten der Diastereomere: 11S,12S.

Dienophil	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Ausb. [%] [9] [b]	DA [%] $^1\text{H-NMR/HPLC/OR}$ [c]
(6a)	0	74	98 / – / –
	$-30$	96	>99 / – / 97
	$-78$	58	98 / – / –
	$-78$ [a]	[d]	
(6b)	0	[d]	
(6c)	0	0	
(7c)	0 [a]	100	86 / 86 / –
	$-30$ [a]	100	99 / – / –
	$-78$ [a]	96	66 / – / –
	0	0	
(8)	0 [a]	100	92 / – / 94 [e]
	$-30$ [a]	<10	
	$+25$	92	– / – / 62
(8)	0	90	– / 76 / 82
	$-30$	21	– / – / 76

[a] 2 Äquivalente  $\text{AlCl}_3$ . [b] Siehe Fußnote [a] in Tabelle 1. [c] DA von (9) = Optische Reinheit (OR) [4] des durch Reduktion der ungetrennten Diastereomere (9) erhaltenen Diols (10). Dieser Wert ist weniger genau als die beiden anderen, da die optische Drehung von (10) relativ klein ist [11b]. [d] Reaktionsprodukte: (9), R = H. [e] Absolute Konfiguration des bevorzugt gebildeten der Diastereomere: 11R,12R.

Eingegangen am 24. September 1980 [Z 695 a]

- [1] V. Prelog, zitiert in Nachr. Chem. Tech. 23, 461 (1975).
- [2] Zum Begriff „Halbraum“ siehe: V. Prelog, G. Helmchen, Helv. Chim. Acta 55, 2581 (1972).
- [3] Diese Definition läßt sich verallgemeinern oder modifizieren, z. B. indem statt der Ebene eine andere Fläche oder statt der Mitte der Bindung eine andere Schnittstelle gewählt wird.
- [4] Definition siehe: Y. Izumi, A. Tai: Stereo-differentiating Reactions. Academic Press, New York 1977.
- [5] J. D. Morrison, H. S. Mosher: Asymmetric Organic Reactions. Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1971.
- [6] Vgl. [5], Tabelle 2–5, Nr. 28, 39, 41–44.
- [7] Weitere analog interpretierbare Beispiele siehe: a) E. J. Corey, K. B. Becker, R. K. Varma, J. Am. Chem. Soc. 94, 8616 (1972); b) J.-M. Vanest, R. H. Martin, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 113 (1979); c) zum strukturellen Aspekt vgl. auch Abbildung 1 in H. Nozaki, A. Matsuo, Y. Kushi, M. Nakayama, S. Hayashi, D. Takaoka, N. Kamijo, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1980, 763.
- [8] R. Schmierer, Dissertation, Universität Stuttgart 1980.

- [9] Ein anderes Beispiel: R. Schmierer, G. Grotemeier, G. Helmchen, A. Selim, Angew. Chem. 93, 209 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 2 (1981). In einer kinetischen Racematspaltung nach Horeau wurden aus (4c) ferner diastereomere  $\alpha$ -Phenylbuttersäureester mit der Selektivität 93:7 (HPLC) erhalten [8]. Phenylsulfenylchlorid addiert sich an den Acrylsäureester von (4c) mit der Diastereoselektivität 95:5; T. Beißwenger, F. Effenberger, noch unveröffentlicht.

[10] Alle neuen Verbindungen gaben richtige Analysenwerte und passende Spektren.

- [11] a) Absolute Konfiguration von (10): (+)-(11S,12S), M.-J. Brienne, J. Jacques, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 2647; b) als Referenz zur OR-Bestimmung diente eine durch Reduktion von HPLC-reinem (11S,12S)-(9c) erhaltene Probe:  $[\alpha]_{D}^{25} = +10.7$  ( $c=1.9$ , Methanol).  $\text{R}^3-\text{OH}$  in (11S,12S)-(9c) ist (4c). Ethanol (11a) ist kein geeignetes Lösungsmittel, da darin ( $\pm$ )-(10) erheblich schwerer löslich ist als (+)-(10).

- [12] a) H. Nitsch, G. Kresze, Angew. Chem. 88, 801 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 760 (1976); b) J. Jurczak, M. Tkacz, J. Org. Chem. 44, 3347 (1979), zit. Lit.

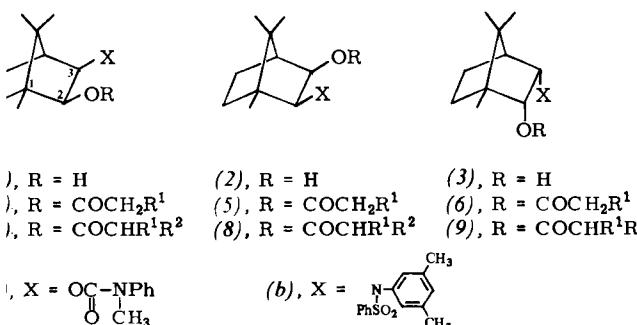
- [13] Dieser Vorschlag, der in [8] ausführlich begründet ist, unterscheidet sich hinsichtlich der Konformation der Estergruppe (vgl. [9]) von den bisher präsentierten [5], [12b].

- [14] Ähnlich gute Resultate (OA = 97 und 99%) wurden mit dem Acrylsäureester des 7-Phenylmenthols, ebenfalls einem Reagens vom Typ (1), erzielt: E. J. Corey, H. E. Ensley, J. Am. Chem. Soc. 97, 6908 (1975).

## Funktionelle Gruppen in konkaver Lage: Asymmetrische Alkylierung von Estern mit sehr hoher Stereoselektivität und Konfigurationsumkehrung durch Solvensänderung<sup>[\*\*]</sup>

Von Roland Schmierer, Gregor Grotemeier,  
Günter Helmchen und Adel Selim<sup>[†]</sup>

Eine neue Konzeption zur Entwicklung von Reagentien für die asymmetrische Synthese erwies sich erstmals bei Diels-Alder-Reaktionen als erfolgreich<sup>[1]</sup>. Hier berichten wir über die Erprobung der Reagentien (1)–(3), die mit den in<sup>[1]</sup> angegebenen eng verwandt sind, bei der  $\alpha$ -Alkylierung der Carbonsäureester (4)–(6) via Lithiumenolate zu Produkten (7)–(9). Eine asymmetrische Induktion gelang bei dieser wichtigen C–C-Verknüpfung bisher nur für die sehr speziellen Ester (10) mit Enantiomerenausbeuten (EA) von 7 bis 50%<sup>[2]</sup>.



[†] Priv.-Doz. Dr. G. Helmchen [†], Dr. R. Schmierer, G. Grotemeier, A. Selim, MSc  
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung  
der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[‡] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Projekt He 880/7) und die Firma Thomae, Biberach, unterstützt. A. S. erhielt ein Stipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes. Dipl.-Chem. G. Heiligenmann danken wir für die Beispiele Nr. 10, 11, 17, 18 (Tabelle 1). Teile dieser Arbeit wurden an den Universitäten Göttingen (2. Juni 1980), Freiburg (9. Juni 1980) und München (25. Juli 1980) vorgetragen.

Die Ester (4)–(6)<sup>[3]</sup> wurden bei –78 °C in Tetrahydrofuran (THF) oder THF-Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) 4:1 mit Lithiumcyclohexylisopropylamid (LiCH<sub>2</sub>PA) metalliert<sup>[4]</sup>; dabei entstanden klare, farblose oder zitronengelbe (Sulfonamide) Lösungen der Enolate. Sie wurden mit Alkylierungsmitteln R<sup>2</sup>–X' (X' = Br oder I, Zusatz von 1 Äquivalent HMPT) unter Erwärmung auf –40 °C und Halten dieser Temperatur umgesetzt (DC-Kontrolle). Die Produkte (7)–(9) wurden extraktiv aufgearbeitet und durch HPLC und/oder <sup>1</sup>H-NMR analysiert. Durch präparative Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie konnten trotz nur mäßiger Trennfaktoren ( $\alpha \geq 1.1$ –1.3)<sup>[5]</sup> wegen der bereits hohen Anreicherung die Ester (7)–(9) im Grammaßstab rein erhalten werden. Ihre Reduktion [Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>[6a]</sup> oder LiAlH<sub>4</sub><sup>[6b]</sup>] ergab enantiomerenreine Alkohole R'<sup>1</sup>R<sup>2</sup>CH–CH<sub>2</sub>OH<sup>[7]</sup>, die wertvolle chirale Synthone insbesondere für die Synthese von Naturstoffen<sup>[8]</sup> sind.

Die  $\alpha$ -Alkylierung verläuft mit sehr guten Produktausbeuten und ausgezeichneten Diastereoselektivitäten (Tabelle 1). In THF als Lösungsmittel wird mit den Urethanen (4a) unabhängig von der Natur der Gruppen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> eine Diastereoselektivität  $\geq 90:10$  erreicht. Anders als bei Diels-Alder-Reaktionen<sup>[11]</sup> wird bei diesen  $\alpha$ -Alkylierungen eine größere Selektivität bei den 2- als bei den 3-Acyloxybornanen erzielt.

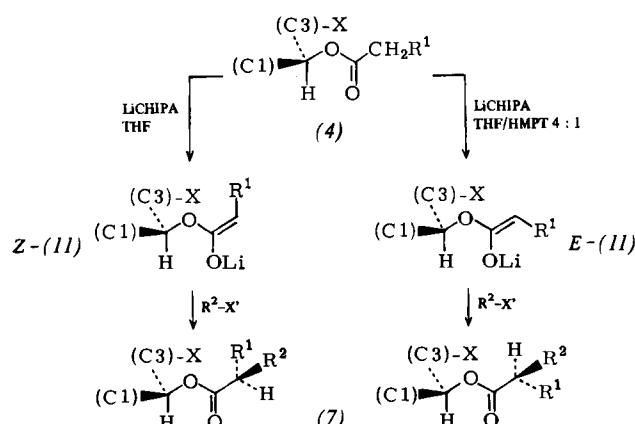
Tabelle 1. Umsetzung der Lithiumenolate der Ester (4)–(6) mit Alkylierungsmitteln R<sup>2</sup>–X' zu den Estern (7)–(9); Lösungsmittel: THF (A) oder THF-HMPT 4:1 (B) [a].

Nr.	Edukt R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup> X'	Solv-	Diastero-	Konfi-	Ausb.	
			vens	selektivität	guration	[c]	
				HPLC/ <sup>1</sup> H-NMR	[b]	[%]	
1	(4a)	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>3</sub> I	A	>95:5 [d]	R	95
2	(4a)	CH <sub>3</sub>	PhCH <sub>2</sub> Br	A	—/94:6	S	96
3	(4a)	CH <sub>2</sub> Ph	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Br	A	93:7/91:9	R	78 (92)
4	(4a)	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	PhCH <sub>2</sub> Br	A	93:7/94:6	S	90
5	(4a)	CH <sub>2</sub> Ph	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	A	89:11/90:10	R	93
6	(4a)	nC <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	PhCH <sub>2</sub> Br	A	93:7/94:6	S	90
7	(4a)	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> I	A	90:10/—	R	88
8	(4a)	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Br	A	93:7/—	S	92
9	(4a)	CH <sub>3</sub>	iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	A	93:7/—	S	78 (90)
10	(4a)	nC <sub>10</sub> H <sub>23</sub>	CH <sub>3</sub> I	A	90:10/—	R	93
11	(4a)	CH <sub>3</sub>	nC <sub>16</sub> H <sub>33</sub> I	A	93:7/—	S	88
12	(4a)	CH <sub>3</sub>	PhCH <sub>2</sub> Br	B	—/70:30	R	96
13	(4a)	CH <sub>3</sub>	iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	B	72:28/—	R	60 (90)
14	(4a)	CH <sub>2</sub> Ph	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	B	85:15/85:15	S	36 (90)
15	(5a)	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>3</sub> I	A	—/81:19	S	93
16	(5a)	CH <sub>3</sub>	PhCH <sub>2</sub> Br	A	—/86:14	R	91
17	(5a)	nC <sub>10</sub> H <sub>23</sub>	CH <sub>3</sub> I	A	83:17/—	S	94
18	(5a)	CH <sub>3</sub>	nC <sub>16</sub> H <sub>33</sub> I	A	94:6/—	R	89
19	(4b)	CH <sub>3</sub>	nC <sub>14</sub> H <sub>29</sub> I	A	98.5:1.5/—	S	84
20	(4b)	CH <sub>3</sub>	nC <sub>14</sub> H <sub>29</sub> I	B	94:6/—	R	75
21	(6b)	CH <sub>3</sub>	nC <sub>14</sub> H <sub>29</sub> I	A	97.5:2.5/—	R	74 (91)
22	(6b)	CH <sub>3</sub>	nC <sub>14</sub> H <sub>29</sub> I	B	98:2/—	S	77 (93)

[a] Das Lösungsmittel enthielt ca. 5% Hexan. [b] Absolute Konfiguration des Chiralitätszentrums der Acylgruppe von (7)–(9), festgelegt über die optische Drehung der durch Reduktion erhaltenen Alkohole R'R<sup>2</sup>CH–CH<sub>2</sub>OH; Nr. 1–9, 12–16: [3a]; Nr. 10, 11, 17, 18: [8]; Nr. 19–22: Annahme gleicher absoluter Konfiguration für gleichsinnig drehendes 2-Methyl-1-octadecanol und -hexadecanol. [c] Gesamtausbeute an chromatographisch rein isolierten Estern (7)–(9). Werte in Klammern: Ausbeute korrigiert bezüglich rückgewonnenem Edukt. [d] Ermittelt über die optische Drehung von durch Reduktion erhaltenem 2-Methyl-3-phenyl-1-propanol:  $[\alpha]_D^{25} = +9.9^\circ$  ( $c = 3.7$ , CHCl<sub>3</sub>); die Referenzprobe wurde durch Reduktion von (+)-2-Benzylpropionsäure [5b] mit LiAlH<sub>4</sub> hergestellt:  $[\alpha]_D^{25} = -10.0$  ( $c = 4.1$ , CHCl<sub>3</sub>).

Besonders bemerkenswerte Eigenschaften zeigen die Sulfonamide (4b) und (6b) (Tabelle 1, Nr. 19–22): Bei jeweils nahezu vollständiger asymmetrischer Induktion werden in THF und in THF-HMPT 4:1 als Lösungsmittel Produkte mit inverser Konfiguration erhalten. Es gelang also, unseres Wissens erstmals in dieser Weise, aus einer Verbindung beide Enan-

tomere herzustellen. Der gleiche Solvenseffekt tritt abgeschwächt auch bei den Urethanen (4a) und (5a) auf (Tabelle 1). Entsprechende Versuche wurden bereits mit chiralen Oxazolinen<sup>[9a]</sup> und Hydrazonen<sup>[9b]</sup> durchgeführt; der HMPT-Zusatz führte zu starker Verminderung der Selektivität, nur in einem Fall zur Konfigurationsumkehr; jedoch war die Diastereoselektivität (58:42) nicht signifikant<sup>[9b]</sup>.



Schema 1. Konfigurationen von Edukt, Intermediat und Produkt bei der asymmetrischen Alkylierung der Ester (4).

Die konfigurativen Zusammenhänge lassen sich sämtlich anhand folgender Hypothesen verstehen (Schema 1):

1) Nach Ireland und Willard werden die Ester Alkyl-CH<sub>2</sub>–COOR mit Lithiumamiden in THF bevorzugt zu Z-, in THF-HMPT 4:1 bevorzugt zu E-Enolaten deprotoniert (Selektivität jeweils  $\geq 4:1$ )<sup>[10]</sup>; aus (4) läßt sich also selektiv Z- oder E-(11) erzeugen.

2) Die Konformation der Gruppierung H–C–O–C–O–Li gleicht derjenigen der korrespondierenden Gruppierung H–C–O–C=O von Estern<sup>[11]</sup> (Torsionswinkel um die hervorgehobenen Bindungen  $\approx 0^\circ$ ).

3) Der Angriff des Elektrophils R<sup>2</sup>–X' auf das Enolat wird durch die Gruppe X blockiert, erfolgt also bei (11) von der Vorderseite. Bei sonst gleichen Verhältnissen werden deshalb Z- und E-Enolat zu invers konfigurierten Produkten alkyliert.

4) Die Ester (4) und (5) sowie (4) und (6) sind bezüglich der Gruppierung X–C–CH–O (C = C-2 oder C-3) heterochiral<sup>[12]</sup>, ergeben daher unter gleichen Bedingungen Produkte mit inverser Konfiguration der Acylgruppe.

5) Ebenfalls invers konfigurierte Produkte resultieren aus den Umsetzungen von (4)–(6) mit R<sup>2</sup>–X' in den Fällen R<sup>1</sup> = R<sup>a</sup>, R<sup>2</sup> = R<sup>b</sup> und R<sup>1</sup> = R<sup>b</sup>, R<sup>2</sup> = R<sup>a</sup> (vgl. in <sup>[9a]</sup> zitierte Literatur).

Anders als bei den in <sup>[9]</sup> beschriebenen Systemen scheint eine Komplexierung des Lithiums durch X bei (4)–(6) keine wesentliche Rolle zu spielen. Diese Aussage wird gestützt durch Ergebnisse mit Estern von 2-Aminoalkoholen [(1), X = N(Aalkyl)Aryl; N-Alkyl-ephedrin] und 1,2-Diolen sowie deren Derivaten [(1), (2), X = O-Alkyl und O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, 2,2'-Binaphthol, trans-1,2-Cyclohexandiol]<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 24. September 1980 [Z 695 b]

[1] G. Helmchen, R. Schmieder, Angew. Chem. 93, 208 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 2 (1981).

[2] T. Kaneko, D. L. Turner, M. Newcomb, D. E. Bergbreiter, Tetrahedron Lett. 1979, 103.

[3] a) Herstellung der Ester (4a) und (5a): R. Schmieder, Dissertation, Universität Stuttgart 1980; b) Herstellung der Ester (4b) und (6b): G. Helmchen, G. Grotemeier, A. Selim, noch unveröffentlicht.

- [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 Petrolether (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 (1b) und (3b) zurückgehalten.
- [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. L. 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.

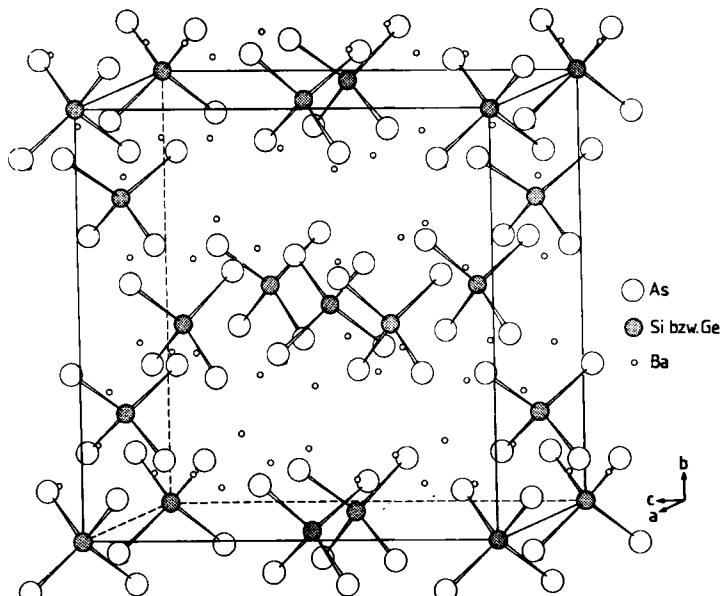


Abb. 1. Die Elementarzelle von  $\text{Ba}_4\text{SiAs}_4$  bzw.  $\text{Ba}_4\text{GeAs}_4$ .

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 Zersetzungprodukten 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]  $\text{Ba}_4\text{SiAs}_4$ : kubisch, Raumgruppe  $\text{P}\bar{4}3n$ ,  $Z=8$ ,  $a=1330.7(9)$  pm,  $\rho_{\text{exp}}=4.822$  g/cm<sup>3</sup>; Zweikreisdiffraktometer Stoe Stadi II ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ , Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan),  $R=0.095$  (574 symmetrieeunabhängige Reflexe, isotrope Temperaturfaktoren).

$\text{Ba}_4\text{GeAs}_4$ : kubisch, Raumgruppe  $\text{P}\bar{4}3n$ ,  $Z=8$ ,  $a=1341.9(2)$  pm,  $\rho_{\text{exp}}=5.04$ ,  $\rho_{\text{calc}}=5.065$  g/cm<sup>3</sup>; Vierkreisdiffraktometer PW 1100 ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ , Graphitmonochromator,  $\omega$ -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  $\text{HBF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{OH}$  bei  $-41^\circ\text{C}$  kongruent schmelzende Phase  $\text{HBF}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ <sup>[1]</sup> konnten wir

[\*] Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. M. Steffen  
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.

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

#### $\text{Ba}_4\text{SiAs}_4$ und $\text{Ba}_4\text{GeAs}_4$ , Zintl-Phasen mit isolierten $\text{SiAs}_4^{8-}$ - bzw. $\text{GeAs}_4^{8-}$ -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  $\text{Ba}_4\text{SiAs}_4$  und  $\text{Ba}_4\text{GeAs}_4$ , die „isolierte“ d. h. nur von Ba-Gegenionen umgebene  $\text{SiAs}_4^{8-}$ - bzw.  $\text{GeAs}_4^{8-}$ -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 Elementaradien von 240.1 (Si—As) bzw. 248.3 pm (Ge—As) überein.

$\text{Ba}_4\text{SiAs}_4$  und  $\text{Ba}_4\text{GeAs}_4$  können entsprechend der beobachteten Bindigkeit der elektronegativen Elemente (Si bzw. Ge vierbindig  $\cong$  Formalladung 0, As einbindig  $\cong$  Formalladung 2—<sup>[1]</sup>) ionogen nach  $4\text{Ba}^{2+} + \text{SiAs}_4^{8-}$  bzw.  $\text{GeAs}_4^{8-}$  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

[\*] 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.