

der integralen Intensitäten größere Aussagekraft über den Winkel ϕ haben als die Absolutwerte. Tabelle 2 enthält Grenz- und Mittelwerte.

Tabelle 2. Allgemeine IR- und Raman-Charakteristika für die Bestimmung der Konformation α,β -ungesättigter Ketone und Aldehyde [3, 7, 8, 12, 13].

	s-cis	s-trans
$\Delta\bar{\nu} = \nu(C=O) - \nu(C=C)$	> 60 (≈ 68)	< 60 (≈ 40)
IR-Intensität $A_{C=O}/A_{C=C}$	< 2.6 (≈ 1.4)	> 2.6 (≈ 5.2)
Raman-Intensität $I_{C=O}/I_{C=C}$	< 0.5 (≈ 0.25)	> 0.5 (≈ 0.7)
Depolarisationsgrad $\rho(C=O)$ (Raman)	> 0.3 (≈ 0.4)	< 0.3 (≈ 0.2)

Modellrechnungen der Frequenzen sowie IR- und Raman-Intensitäten für spezielle Moleküle können zu sicheren Aussagen über die Konformation führen. Eine genaue Ermittlung des Winkels ist jedoch wegen der Unzulänglichkeiten der für die Intensitätsberechnung verwendeten semiempirischen quantenchemischen Rechenverfahren einerseits und des zu großen Aufwandes für ab-initio-Methoden andererseits noch nicht möglich.

Eingegangen am 6. April 1981,
in veränderter Fassung am 7. Juni 1982 [Z 164]
Das vollständige Manuscript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1404–1415

- [3] R. Mecke, K. Noack, *Chem. Ber.* 93 (1960) 210.
- [8] S. K. Freeman: *Application of Laser Raman Spectroscopy*, Wiley, New York 1974.
- [11] P. Bleckmann, *Z. Naturforsch. A* 29 (1974) 1485; M. Spiekermann, D. Bougeard, H.-J. Oelichmann, B. Schrader, *Theor. Chim. Acta* 54 (1980) 301.
- [12] H.-J. Oelichmann, Dissertation, Universität Dortmund 1979.
- [13] H.-J. Oelichmann, D. Bougeard, B. Schrader, *J. Mol. Struct.* 77 (1981) 149, 179.
- [15] B. Schrader, A. Ansmann, *Angew. Chem.* 87 (1975) 345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 364.

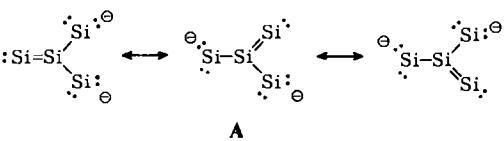
Li₁₂Si₇ – eine theoretische Untersuchung

Von Joel F. Liebman* und James S. Vincent*

Kürzlich berichteten von Schnering et al.^[1] über die bemerkenswerte Kristallstruktur von Li₁₂Si₇, einer Verbindung mit planaren sternförmigen Si₄-Clustern und planaren Si₅-Ringen. Wir präsentieren zu den beiden Strukturbeschreibungen^[1] Alternativen, die auf qualitativen und quantitativen MO-Überlegungen beruhen oder anhand von Vergleichen mit isoelektronischen Spezies gewonnen wurden.

Die Si₄-Sterne enthalten einfach koordinierte terminale Si-Atome, wie sie von HNSi und H₂CSi^[3] bekannt sind; sie können als Si₄²⁻ (A) beschrieben werden. Dieses Anion ist mit dem „Y-aromatischen“^[6] Carbonat-Ion CO₃²⁻ „ π -isoelektronisch“, d. h. beide Ionen enthalten die gleiche Zahl von π -Elektronen und Atomen. Si₄²⁻ sollte wegen der geringeren Ladung stabiler sein als die von von Schnering et al.^[1] postulierte Spezies Si₄⁸⁻.

Auch die Existenz der Anionen Si₅⁸⁻ und Si₅¹⁰⁻^[1] ist wegen der hohen Ladung nicht sehr wahrscheinlich. Nach



[*] Prof. Dr. J. F. Liebman, Prof. Dr. J. S. Vincent
Department of Chemistry, University of Maryland
Baltimore County, Catonsville, MD 21228 (USA)

unseren Überlegungen sollten die Si₅-Ringe als Si₅⁶⁻ beschrieben werden; derartige Spezies sind mit dem Cyclopentadienid-Ion π -isoelektronisch. Daneben wurde auch das Vorliegen der 2 π -Verbindung Si₅²⁻ in Betracht gezogen. Aus Symmetrieverlegungen und mathematischen Operationen sowie aus der Betrachtung der Kristallstruktur folgerten wir, daß Lithium in Li₁₂Si₇ als Li⁺ und Li₃¹⁰⁺ vorliegt. Nach unseren Überlegungen sollte Li₁₂Si₇ als Li₂₄Si₁₄ ≡ (Li⁺)₆(Li³⁺)₅(Si₄²⁻)₂(Si₅⁶⁻)₂ formuliert werden.

Eingegangen am 12. Juni 1981,
in veränderter Fassung am 8. Juni 1982 [Z 165]
Das vollständige Manuscript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1424–1428

CAS-Registry-Nummer:
Li₁₂Si₇: 76036-33-4.

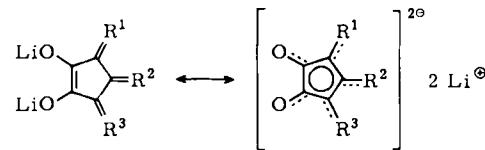
- [1] H. G. von Schnering, R. Nesper, J. Curda, K. F. Tebbe, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1033.
- [3] J. N. Murrell, H. W. Kroto, M. F. Guest, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 619.
- [6] P. Gund, *J. Chem. Educ.* 49 (1972) 100.
- [10] G. V. Pfeiffer, F. O. Ellison, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 3405; J. L. Gole, R. H. Childs, D. A. Dixon, R. A. Eades, *ibid.* 72 (1980) 6368.

Elektrochemische Oxidation von Krokonsäuresalzen; Bestätigung der chemischen Äquivalenz von Carbonylsauerstoffatom und Dicyanmethylengruppe**

Von Lawrence M. Doane und Alexander J. Fatiadi*

Wir haben gefunden, daß Dicyanmethylen-Derivate von Krokonsäure-Salzen^[1] [Pseudooxokohlenstoff-Verbindungen der allgemeinen Formel C_nO_m[C(CN)₂]_{n-m}^{r-}] ausgezeichnete Modelle zur Prüfung des Wallenfelsschen Konzepts^[2] der chemischen Äquivalenz von Carbonylsauerstoffatom und Dicyanmethylengruppe sind. Aromatische Oxokohlenstoffe^[3a] und Pseudooxokohlenstoffe^[3b] wurden schon elektrochemisch untersucht, doch war bei Krokonaten kein reversibler Elektronentransfer bekannt. Wir berichten a) über Cyclovoltammetrie- und ESR-Untersuchungen an Salzen des Oxokohlenstoff-Dianions Krokonat 1 und der Pseudooxokohlenstoff-Dianionen^[4] 3-(Dicyanmethylen)krokonat 2, 3,5-Bis(dicyanmethylen)krokonat (Krokonativiolett) 3 und 3,4,5-Tris(dicyanmethylen)krokonat (Krokonatblau) 4 sowie b) über die erste Stütze der postulierten Äquivalenz von =O und =C(CN)₂ durch elektrochemische Studien.

Figur 1 zeigt Cyclovoltammogramme der Salze 1–4 in N,N-Dimethylformamid (DMF) mit 0.5 mol/L Tetraethylammoniumperchlorat (TEAP); die Peakpotentiale sind Tabelle 1 zu entnehmen. Die Dianionen von 1–4 verhalten sich ähnlich: Anodische und kathodische Peakströme sind annähernd gleich; die Differenzen der Peakpotentiale



- 1, R¹ = R² = R³ = O
- 2, R¹ = R³ = O, R² = C(CN)₂
- 3, R² = O, R¹ = R³ = C(CN)₂
- 4, R¹ = R² = R³ = C(CN)₂

[*] Dr. A. J. Fatiadi, Dr. L. M. Doane
Organic Analytical Research Division, National Bureau of Standards
Washington, DC 20234 (USA)

[**] Wir danken Dr. Ts-Tse Chang für Hilfe bei den ESR-Untersuchungen.