

gen miteinander verbunden, wobei  $\text{Te}_2$ - und  $\text{Te}_3$ -Einheiten gebildet werden. Zwischen den Schichten dürften hingegen nur schwache Wechselwirkungen vorhanden sein.

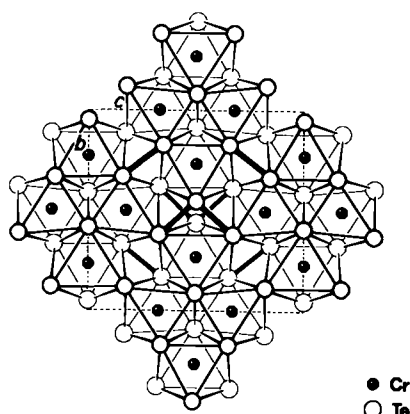


Fig. 1. Projektion des  $[\text{CrTe}_3]$ -Schichtpakets auf die  $bc$ -Ebene. Tellur-Tellur-Bindungen sind durch breite Striche hervorgehoben. Kristallographische Daten: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 788.7(6)$ ,  $b = 1122(2)$ ,  $c = 1156(1)$  pm,  $\beta = 118.41(2)^\circ$ ,  $Z = 8$ ;  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.063$  (1063 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ , 74 verfeinerte Parameter). Die  $\text{Te}-\text{Te}$ -Bindungslängen betragen 281.6(3) pm für die  $\text{Te}_2$ -Hantel, 281.7(3) und 282.4(3) pm für die  $\text{Te}_3$ -Kette. Der Bindungswinkel in der Kette beträgt  $86.17(7)^\circ$ . Die  $\text{Cr}-\text{Te}$ -Abstände liegen zwischen 270.0(5) und 275.6(5) pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50298, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$\text{CrTe}_3$  ist eine komplexe polyanionische Verbindung, die ionisch als  $[\text{Cr}^{3+}]_2[\text{Te}_2^{2-}][\text{Te}_3^{2-}]$  zu formulieren wäre. Die  $\text{Te}-\text{Te}$ -Abstände sind mit 282 pm nur geringfügig länger als eine  $\text{Te}-\text{Te}$ -Einfachbindung (274 pm). Das Auftreten von  $\text{Te}_3$ -Ketten ist überraschend, da bisher keine Übergangsmetallverbindungen mit diesem Polyanion bekannt waren.

Mit den anderen Chromchalkogeniden, deren Strukturen sich vom NiAs-Typ herleiten lassen, hat  $\text{CrTe}_3$  die oktaedrische Koordination des Übergangsmetallatoms und annähernd dichtgepackte Chalkogenschichten gemeinsam. Diese Schichten sind leicht gewellt und verlaufen – im Gegensatz zu den für die Bindungen relevanten Schichten – parallel zur  $ac$ -Ebene. Ihre Stapelung entspricht hingegen nicht mehr einer räumlich dichten Packung. Ausschlaggebend hierfür, ebenso wie für die Wellung der Tellurschichten, sind die  $\text{Te}-\text{Te}$ -Bindungen zwischen den Schichten. Die  $\text{Cr}-\text{Te}$ -Abstände (270–276 pm) entsprechen denen in anderen Chromtelluriden.

In der Schichtstruktur von  $\text{CrTe}_3$  ist ein Bauprinzip verwirklicht, das sich wesentlich von den bisher bekannten Übergangsmetallpolychalkogeniden dieser Zusammensetzung unterscheidet<sup>[12]</sup>. Die Mehrzahl wird von Elementen der Gruppen 4B und 5B gebildet. Das Übergangsmetallatom hat eine trigonal-prismatische Umgebung; die Polyanionen bestehen aus Chalkogenhanteln, die „side on“ an das Übergangsmetallatom koordiniert sind. Im Gegensatz dazu sind in  $\text{CrTe}_3$  – ähnlich wie im Pyrit – die an einer homonuclearen Bindung beteiligten Chalkogenatome jeweils unterschiedlichen Übergangsmetallatomen zugeordnet.

Neben  $\text{TiS}_3$ <sup>[13]</sup> und  $\text{VS}_4$ <sup>[14]</sup> ist  $\text{CrTe}_3$  das dritte höhere Polychalkogenid eines 3d-Elements, das strukturell aufgeklärt wurde. Die Bildung eines metastabilen Chrompolysulfids der Zusammensetzung  $\text{Cr}_2\text{S}_5$  ist beschrieben worden<sup>[15]</sup>. Ein Polytellurid dieser Stöchiometrie dürfte im System Chrom-Tellur als Gleichgewichtsphase vorliegen<sup>[1]</sup>.

Erste Untersuchungen lassen eine enge strukturelle Verwandtschaft mit  $\text{CrTe}_3$  erwarten.

Eingegangen am 14. Juni,  
in veränderter Fassung am 24. September 1982 [Z 66]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 2004–2009

CAS-Registry-Nummern:

$\text{CrTe}_3$ : 24447-67-4.

- [3] H. Ipsen, K. O. Klepp, K. L. Komarek, *J. Less-Common Metals*, im Druck.
- [12] F. Hulliger in M. O'Keefe, A. Navrotsky: *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. II, S. 297, Academic Press, New York 1981.
- [13] F. K. McTaggart, A. D. Wadsley, *Austr. J. Chem.* 11 (1958) 444.
- [14] R. Allmann, I. Baumann, A. Kutoglu, H. Rösch, E. Hellner, *Naturwissenschaften* 51 (1964) 263.
- [15] A. Noël, J. Tundo, G. Tridot, *C. R. Acad. Sci.* 264 (1967) 443.

## Synthese von $\alpha$ -Vinyl- $P,P'$ -ethylenbis(diorganophosphanen)

Von Wolf Jürgen Richter\*

Kürzlich berichteten wir über die Synthese substituierter Vinylphosphirane durch Umsetzung von Organodichlorphosphanen  $\text{R}_2\text{PCl}_2$  mit Magnesium-Butadien<sup>[1]</sup>. Diorganochlorphosphane  $\text{R}_2\text{PCl}$  reagieren mit Butadien zu Phospholenium-Salzen<sup>[2]</sup>; wir beschreiben hier die Umsetzung von 2 Äquivalenten  $\text{R}_2\text{PCl}$  1 mit Magnesium-Butadien 2, die unter 1,2-Addition die neuartigen  $\alpha$ -Vinyl- $P,P'$ -ethylenbis(diorganophosphane) 3 (Tabelle 1)<sup>[3]</sup> ergibt.

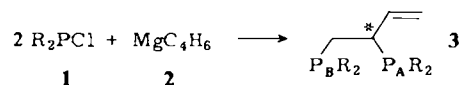


Tabelle 1. Ausbeuten und einige physikalische Daten der  $\alpha$ -Vinyl- $P,P'$ -ethylenbis(diorganophosphane) 3a–3e [3].

Verb.	R	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	$^{31}\text{P-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) $J_{\text{PP}}$ [Hz]	$\delta_{\text{P(A)}}$	$\delta_{\text{P(B)}}$
3a	$\text{C}_6\text{H}_5$	22	[a]	22.6	– 2.1	– 20.4
3b	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	58	96/0.01	26.6	+ 20.4	+ 1.8
3c	$\text{C}_6\text{H}_{11}$	64	145/0.01	26.9	+ 12.1	– 6.2
3d	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	28	140/0.01	30.8	+ 50.8	+ 22.5
3e [b]	Menthyl	52	[c]	16.4 23.9	– 14.9 – 17.9	– 29.6 – 22.3

[a] Nicht bestimmt. [b] Diastereomergemisch. [c]  $\text{Fp} \approx 173^\circ\text{C}$ .

In Nebenreaktionen werden unter anderem Tetraorganodiphosphane gebildet, dies vor allem, wenn Arylreste am Phosphor gebunden sind. So erhält man bei der Umsetzung von Chlordiphenylphosphan 1a mit 2 neben ca. 65% Tetraphenyldiphosphan nur 22% des Bisphosphans 3a sowie nicht identifizierte Verbindungen. Aus den Diorganochlorphosphanen 1b–1d mit verzweigten Alkylresten am Phosphor entstehen in bis zu 64% Ausbeute die entsprechenden Bisphosphane 3b–3d und nur 3–5% der jeweiligen Tetraorganodiphosphane. Chlordimenthylphosphan 1e reagiert mit 2 zu einem Diastereomergemisch, wobei der Diastereomerenüberschuß nur 16% beträgt. Monophosphinoverbindungen ließen sich, auch wenn 1 im Überschuß verwendet wurde, nicht nachweisen.

Die  $^1\text{H-NMR}$ - und die  $\text{IR}$ -Spektren von 3 zeigen die Anwesenheit einer Vinylgruppe. Besonders aussagekräftig sind die  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren von 3, da die beiden Phos-

[\*] Dr. W. J. Richter  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

phoratome unterschiedlich substituiert sind und so ein AB-System ergeben. Die Kopplungskonstanten  $J_{PP}$  und die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 1 aufgeführt; dabei ist der Unterschied zwischen den beiden diastereomeren Menthylverbindungen bemerkenswert. Im Massenspektrum der meisten Verbindungen 3 ergeben die Fragment-Ionen bei  $m/z$  ( $M - R_2P$ )<sup>+</sup> die Basislinie.

Eingegangen am 4. August 1982 [Z 119]

- [1] W. J. Richter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 292; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 739.  
 [2] A. Bond, M. Green, S. C. Pearson, *J. Chem. Soc. B* 1968, 929.  
 [3] *Arbeitsvorschrift*: Zu 7.8 g Magnesium-Butadien 2 [4] (35 mmol) in 60 mL wasserfreiem Toluol werden bei 0 °C während 2 h 8.7 g Chlordiisopropylphosphan 1b (57 mmol) in 20 mL Toluol getropft. Man läßt 16 h rühren, gibt ca. 2.5 mL wasserfreies Dioxan zu und filtriert ausgefallenes  $MgCl_2 \cdot Dioxan$  ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Man erhält bei 96 °C eine farblose Fraktion von 4.7 g (58%) 3b.  
 [4] K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 201.

## Neue metastabile Germanium-Modifikationen allo-Ge und 4H-Ge aus $Li_7Ge_{12}$

Von Andreas Grüttner, Reinhard Nesper und  
Hans Georg von Schnering\*

Professor Albrecht Rabenau zum 60. Geburtstag gewidmet

Eine erneute Untersuchung der binären Systeme  $Li-Si$ <sup>[1]</sup> und  $Li-Ge$ <sup>[2,3]</sup> führte zur Entdeckung der Phase  $Li_7Ge_{12}$ ; sie entsteht aus den Elementen beim Abkühlen einer stöchiometrischen Schmelze in Form blättchenförmiger, metallisch grauer Kristalle (Ta-Tiegel; Ø bis zu 3 cm;  $T_{max} = 1025$  K). Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch mit einer Struktur (Fig. 1), die durch ein komplex aufgebautes zweidimensional unendliches Polyanion  $[Ge_{12}^{7-}]$  charakterisiert ist<sup>[5]</sup>. Eines der Li-Atome befindet sich in einem Ge-Käfig des Polyanions, die anderen sechs sind zwischen die Ge-Schichten eingelagert [ $Pmn2_1$  (Nr. 31);  $a = 11.541(3)$ ,  $b = 8.073(2)$ ,  $c = 15.359(4)$  Å;  $Z = 4$ ; 1788  $hkl$ ;  $R = 0.07$ ]. Die herausragende chemische Eigenschaft von  $Li_7Ge_{12}$  ist die spontane  $H_2$ -Entwicklung bei der Reaktion mit protischen Solventen unter topotaktischer Bildung von *allo*-Germanium<sup>[5]</sup>, einer neuen metastabilen Ge-Modifikation<sup>[4]</sup>.  $H_2$  tritt dabei streng parallel zu den Schichten des zweidimensionalen Anions aus; gleichzeitig findet eine Verknüpfung benachbarter Schichten unter Bildung einer dreidimensionalen Struktur statt (Fig. 1). *allo*-Ge entsteht bei diesen Reaktionen als graue metallisch glänzende Flitter oder Blättchen, die sich graphitartig verreiben lassen. Einkristalle von *allo*-Ge bilden sich bei der Umsetzung von  $Li_7Ge_{12}$ -Einkristallen mit Benzophenon in Tetrahydrofuran, wobei die streng topotaktische Entmetallierung von  $Li_7Ge_{12}$  zu  $Li^+$  und den Radikalanionen von  $Ph_2CO$  führt. Unter diesen milden Bedingungen werden mechanische Spannungen in *allo*-Ge-Kristallen weitgehend vermieden.

*allo*-Germanium ist ein diamagnetischer Halbleiter. Es kristallisiert orthorhombisch mit einer stark packungsgeordneten Struktur [ $Pmc2_1$  (Nr. 26);  $a = n \cdot 23.887(9)$ ,  $b = 7.787(3)$ ,  $c = 16.304(5)$  Å;  $Z = 128$ ]. Das wesentliche Bauelement ist das ursprünglich zweidimensionale Polyanion von  $Li_7Ge_{12}$ , welches durch homonuclear verknüpfte vier-, drei- und zweibindige Atome vom Typ (4b)Ge<sup>0</sup>, (3b)Ge<sup>-</sup> und (2b)Ge<sup>2-</sup> aufgebaut war. Die bei der Entmetallierung frei gewordenen Valenzen sind durch Knüpfung

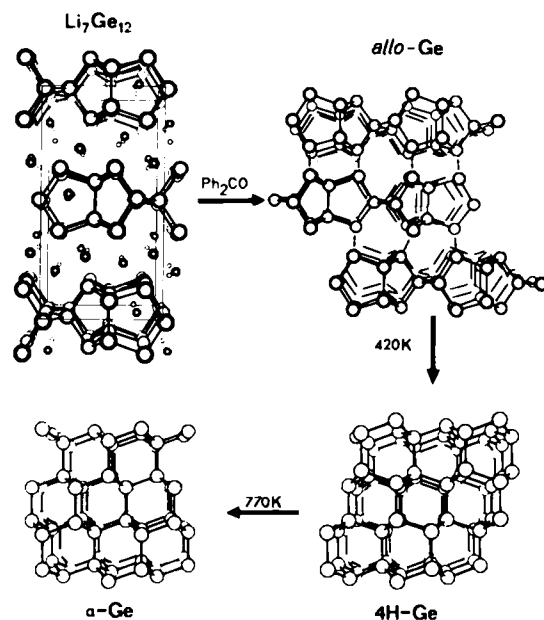


Fig. 1. Bildung der neuen metastabilen Ge-Modifikationen *allo*-Ge und 4H-Ge. *allo*-Ge (schematisch) wird in streng topotaktischer Reaktion aus  $Li_7Ge_{12}$  gebildet; es wandelt sich nicht direkt in  $\alpha$ -Ge, sondern zuerst in 4H-Ge um, welches bisher nur auf diesem Wege erhalten wurde. Bei 770 K beginnt die langsame Phasentransformation von 4H-Ge nach  $\alpha$ -Ge.

neuer Ge-Ge-Bindungen innerhalb der Schichten und zwischen benachbarten Schichten abgesättigt, so daß nur noch Atome vom Typ (4b)Ge<sup>0</sup> vorliegen (Fig. 1).

Beim Erhitzen unter inerten Bedingungen wandelt sich *allo*-Ge bei 420 K exotherm und irreversibel in eine weitere metastabile Ge-Modifikation um. In dieser Form kristallisiert Germanium hexagonal mit der von der polymorphen Stapelvariante 4H-SiC bekannten Struktur. Die neue Modifikation 4H-Ge<sup>[5]</sup> konnte bisher nur in Pulverform erhalten werden [ $P6_3mc$  (Nr. 186);  $a = 3.989$ ,  $c = 13.107$  Å;  $Z = 8$ ;  $c/a = 3.286$ ]. Beim weiteren langsamen Aufheizen beginnt bei 770 K die ebenfalls exotherm verlaufende Umwandlung von 4H-Ge in das stabile  $\alpha$ -Ge. Bei schnellem Aufheizen schmilzt 4H-Ge bei 1198 K, also 10 K unterhalb von  $\alpha$ -Ge. Die Bildung von *allo*-Ge aus  $Li_7Ge_{12}$  ermutigt zu verstärkten Aktivitäten bei der Suche nach metastabilen Formen der Elemente.

Eingegangen am 5. Juli 1982 [Z 82]

CAS-Registry-Nummern:

$Li_7Ge_{12}$ : 80188-08-5.

- [1] H. G. von Schnering, R. Nesper, K. F. Tebbe, J. Curda, *Z. Metallkd.* 71 (1980) 357.  
 [2] A. Grüttner, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Int. Union Crystallogr.*, 12. Int. Congr., Ottawa, Canada; *Acta Crystallogr. A* 37 (1981) C 161.  
 [3] A. Grüttner, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1982.  
 [4] A. Grüttner, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Dtsch. Pat.-Anm.* 3 109 229.2.  
 [5] A. Grüttner, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

## Synthese eines Octasaccharids der Basissequenz von *N*-Glycoproteinen\*\*

Von Hans Paulsen\* und Rolf Lebuhr

Die Oligosaccharid-Kette 9 ist eine Basissequenz, die in vielen *N*-Glycoproteinen als Bauelement vorkommt<sup>[1]</sup> und

[\*] Prof. Dr. H. Paulsen, R. Lebuhr  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Bausteine von Oligosacchariden, 42. Mitteilung. - 41. Mitteilung: H. Paulsen, M. Paal, *Carbohydr. Res.*, im Druck.

[\*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. A. Grüttner, Dr. R. Nesper  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80