

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 ($M - R_2P$)⁺ 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 $Li-Si$ ^[1] und $Li-Ge$ ^[2,3] 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^[5]. Eines der Li-Atome befindet sich in einem Ge-Käfig des Polyanions, die anderen sechs sind zwischen die Ge-Schichten eingelagert [Pmn₂₁ (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^[5], einer neuen metastabilen Ge-Modifikation^[4]. 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 [Pmc₂₁ (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)Ge⁰, (3b)Ge⁻ und (2b)Ge²⁻ aufgebaut war. Die bei der Entmetallierung frei gewordenen Valenzen sind durch Knüpfung

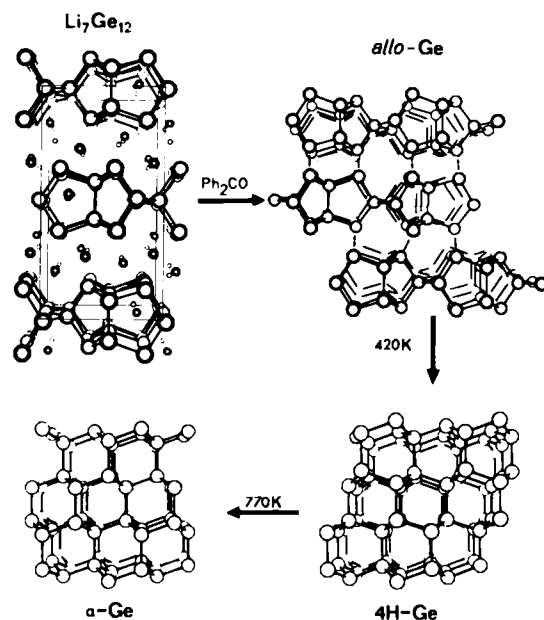


Fig. 1. Bildung der neuen metastabilen Ge-Modifikationen allo-Ge und 4H-Ge. allo-Ge (schematisch) wird in streng topotaktischer Reaktion aus Li_7Ge_{12} gebildet; es wandelt sich nicht direkt in α -Ge, sondern zuerst in 4H-Ge um, welches bisher nur auf diesem Wege erhalten wurde. Bei 770 K beginnt die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

neuer Ge-Ge-Bindungen innerhalb der Schichten und zwischen benachbarten Schichten abgesättigt, so daß nur noch Atome vom Typ (4b)Ge⁰ 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^[5] konnte bisher nur in Pulverform erhalten werden [P6₃mc (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 α -Ge. Bei schnellem Aufheizen schmilzt 4H-Ge bei 1198 K, also 10 K unterhalb von α -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^[1] 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.