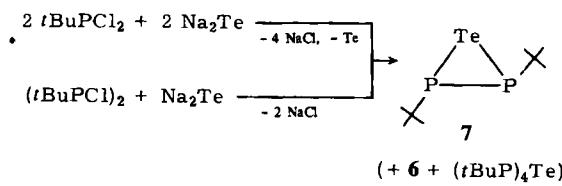


Der viergliedrige Heterocyclus **6** entsteht in praktisch quantitativer Rohausbeute (^{31}P -NMR), wenn das Silylphosphan mit Tellurpulver im Überschuß bei Raumtemperatur etwa 14 d gerührt wird. Nach Entfernen von **4** unter verminderter Druck bleibt **6** als rote Flüssigkeit zurück^[3]. Steigert man die Reaktionstemperatur, so bilden sich neben **6** auch Cyclophosphane ($t\text{BuP}_2$) $_n$ ($n = 3, 4$) und das Telluradiphosphiran **7**. Der dreigliedrige Heterocyclus **7** entsteht als Hauptprodukt, wenn Natriumtellurid mit *tert*-Butylchlorophosphan oder mit 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlor-diphosphiran umgesetzt wird.



Unsere Strukturvorschläge für **6** und **7** werden durch EI- und FI-MS-Daten sowie durch die ^{31}P - und ^{125}Te -NMR-Kopplungsmuster gestützt^[3]. Das hochaufgelöste ^{125}Te -NMR-Signal von **6** erscheint als in Triplets aufgespaltenes Dublett (Fig. 1). Der Betrag der Kopplung zwischen dem Te-Kern und den benachbarten P-Kernen unterscheidet sich charakteristisch von $\text{P}^{\text{V}}=\text{Te}^{\text{II}}$ -Kopplungen (1600–2300 Hz) und ist sogar kleiner als $^2J(\text{TeP})$.

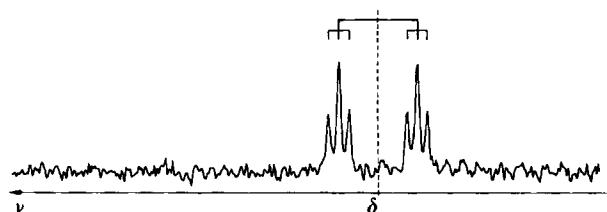


Fig. 1. ^{125}Te -NMR-Spektrum des Telluratriphosphan **6**. FT-NMR-Spektrometer Bruker WP 80, SF = 25.271 MHz für ^{125}Te , $\delta = 2994.568$ Hz (–118 ppm rel. Ditolyditellurid als Standard), $J = 84$ Hz (d), 10.7 Hz (t).

Das Telluradiphosphiran **7** – das erste Molekül mit Tellur in einem Dreiring^[2b] – kann man auch als Epitellurid des Di-*tert*-butyldiphosphens auffassen. Die NMR-Daten von **7** erlauben problemlos seine Einordnung in die Reihe der von Baudler et al. beschriebenen Thia- und Selenadiphosphirane^[4]. Die Neigung zur Tellurabscheidung hat die Reinisolierung von **7** bisher verhindert – gleichwohl versuchen wir, aus der Detellurierung des Telluradiphosphirans präparativen Nutzen zu ziehen.

Eingegangen am 5. Juli 1983 [Z 449]

- [1] W.-W. du Mont, H.-J. Kroth, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) C35.
- [2] a) W.-W. du Mont, *Angew. Chem.* 92 (1980) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 554; b) *Abstr. 3rd Int. Symp. Inorg. Ring Systems, Graz 1981*.
- [3] Die Zusammensetzung von **6** ist durch Elementaranalyse gesichert. Für die FI-MS-Spektren von **6** (M^+ bei m/z 394) und **7** (M^+ bei m/z 306) danken wir Prof. Dr. J. Müller, Technische Universität Berlin. ^{31}P -NMR-Daten: **6**: $\delta = -4, -60.2$ (AM₂, $J(\text{PP}) = \pm 172.6$ Hz); **7**: $\delta = -69$ (s, $J(\text{Te}^{125}\text{P}) = \pm 229.3$ Hz – Arbeitsvorschrift für die Herstellung von **6**: 22.4 g (59.6 mmol) *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan [5] werden mit 16.9 g (132.4 mmol) Tellurpulver 14 d bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Nach Abdankieren von überschüssigem Tellur wird **4** in eine N_2 -gekühlte Falle abgezogen. Der Rückstand wird mit 40 mL Pentan verdünnt, filtriert und bei 0.1 mbar wieder eingeengt. Es bleiben 22.2 g (57%) **6** als rote Flüssigkeit zurück.
- [4] M. Baudler, H. Suchomel, G. Fürstenberg, U. Schings, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1044.
- [5] H. Schumann, L. Rösch, *Chem. Ber.* 107 (1974) 854.

Rb₇NaGe₈ und K₇NaGe₈, Zintl-Verbindungen mit Na(Ge₄)₂-Einheiten

Von Jaime Llanos, Reinhard Nesper und
Hans Georg von Schnerring*

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Die binären Zintl-Verbindungen ME (M = Na, K, Rb, Cs; E = Si, Ge) zeichnen sich durch die Tetrahedran-Anionen E_4^{4-} aus^[1]. Wir versuchten durch Synthese von ternären Verbindungen $\text{ME}_x\text{E}'_{4-x}$ bzw. $\text{M}_x\text{M}'_{4-x}\text{E}$ die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Strukturen abzugrenzen. Dabei erhielten wir einerseits gemischte Tetrahedran-Anionen in $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{Ge}_2$ mit NaSi-Struktur^[2], andererseits aber die Verbindungen K₇NaGe₈ und Rb₇NaGe₈ mit einer neuen kubischen Struktur. Die ternären Verbindungen bilden sich aus den Elementen als schwarze, metallisch glänzende Kristalle. Sie sind, so wie die binären Germanide, äußerst empfindlich und reagieren bei Feuchtigkeit unter Feuererscheinung. Genau untersucht wurde bisher die Rb-Verbindung^[3].

Der neue Strukturtyp enthält wie NaGe, KGe und RbGe wiederum die Tetrahedran-Anionen Ge_4^{4-} , die in ähnlicher Weise von den Kationen umgeben sind wie in den binären Phasen: Je vier Metallatome koordinieren die vier Tetraederflächen in der Art von μ_3 -Liganden. Dabei werden verzerrte Cubane M_4Ge_4 als primäre Baueinheiten gebildet. Deren variable Packung führt zu den genannten Strukturtypen^[4]. Die unterschiedliche Größe der Kationen in Rb₇NaGe₈ modifiziert dieses Strukturprinzip in über-

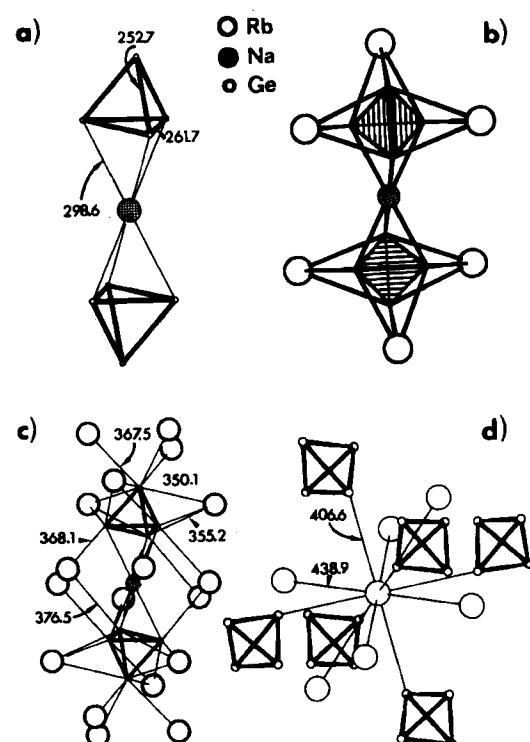


Fig. 1. Strukturelemente in Rb₇NaGe₈: a) Quasi-lineare Einheit $[\text{Na}(\text{Ge}_4)_2]$ mit deutlich vergrößelter Tetrahedranfläche in Koordinationsrichtung zum Na-Atom. b) Kondensiertes Doppelcuban Rb₇NaGe₈ mit starker Verzerrung zum Tetraederstern [5]. c) Weitere Umgebung des Doppelcubans. d) Umgebung von Rb₂: oktaedrische Koordination durch sechs Tetrahedran spitzen Ge₂ ohne direkten Anschluß an eine Cubaneinheit. Die benachbarten Atome der Sorte Rb₁ geben einen Eindruck von der Größe der Kaverne, in der Rb₂ liegt. Alle Abstandsangaben in pm.

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

raschender Weise, die zugleich die merkwürdige Zusammensetzung erklärt. Jedes Na-Atom verbindet zwei Ge_4 -Tetraeder über 2×3 äquivalente Na-Ge-Bindungen zu einer quasi-linearen Einheit $[\text{Na}(\text{Ge}_4)_2]$ (Fig. 1a). Die Abstände im Ge_4 -Tetraeder sind im Mittel mit $d(\text{Ge}-\text{Ge}) = 257.2$ pm zwar so groß wie in den binären Phasen, jedoch im einzelnen sehr unterschiedlich (253–262 pm). Besonders die durch das Na-Atom bedeckte Fläche des Tetraeders ist vergrößert. Von den großen Kationen befinden sich sechs M-Atome jeweils oberhalb der noch freien Dreiecksflächen der Tetraeder und haben noch weitere Kontakte zu benachbarten Anionen. Die Bindungslängen (Na-Ge 298.1, Rb-Ge 361.8 pm) liegen im üblichen Bereich. Die Struktur der aus Na, 6 M und 8 Ge gebildeten Baugruppe (Fig. 1b, c) entspricht zwei kondensierten Cubanen mit einer gemeinsamen Ecke (Na-Atom). Nach $2\text{M}_4\text{Ge}_4 = \text{M}_7\text{Ge}_8 + \text{M}$ wird hierdurch gerade $1/8$ der M-Atome ausgeschieden und kann an der Koordination mit Ge_4^- nicht mehr teilhaben. Die Packung solcher Doppelcubane gelingt optimal und einfach in der Raumgruppe Pa3, wobei eine Kaverne pro Cuban entsteht^[4]. Tatsächlich befindet sich das siebente der großen Kationen von Rb_7NaGe_8 in einer großen Kaverne (Fig. 1d), umgeben von sechs relativ weit entfernten Ge-Atomen (Rb-Ge 406.6 pm) und zusätzlich von sechs Kationen im Abstand $d(\text{Rb}-\text{Rb}) = 438.9$ pm. Der Strukturtyp ist also durch die Formel $\text{Rb}[\text{Rb}_6[\text{Na}(\text{Ge}_4)_2]]$ charakterisiert, in der zum Ausdruck kommt, daß der Aristotyp von einer quaternären Verbindung (z. B. „ $\text{CsK}_6\text{NaGe}_8$ “) repräsentiert wird. Auch diese Verbindung konnten wir kürzlich erhalten und zeigen, daß die erwartete Kationenverteilung in der Struktur exakt erfüllt ist^[6].

Eingegangen am 18. Juli 1983 [Z 474]

CAS-Registry-Nummern:

Rb_7NaGe_8 : 87803-53-0 / K_7NaGe_8 : 87803-54-1.

- [1] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 313 (1961) 90; J. Witte, H. G. von Schnering, *ibid.* 327 (1964) 260.
- [2] J. Llanos, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [3] Synthese von Rb_7NaGe_8 : Zusammenschmelzen der Elemente im Verhältnis 1.5 : 1 : 1.5 (Rb : Na : Ge) in zugeschweißten Nb-Ampullen bei 1170 K; Abkühlen in 12 h; Abziehen des Metallüberschusses (550 K, 10^{-2} mbar, 6 h). – *Kristallstrukturanalyse* von Rb_7NaGe_8 : Pa3, $a = 13.165(4)$ Å, $Z = 4$, 1048 $h\bar{k}\bar{l}$, $R = 0.042$. K_7NaGe_8 : Pa3, $a = 12.684(1)$ Å, nach Pulveraufnahmen isotyp. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50550, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] H. G. von Schnering, R. Nesper, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [5] K. Schubert: *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, Springer, Berlin 1964.
- [6] J. Llanos, Dissertation, Universität Stuttgart 1983.

Ein neuartiges stabiles Silaethen**

Von Nils Wiberg* und Gerhard Wagner

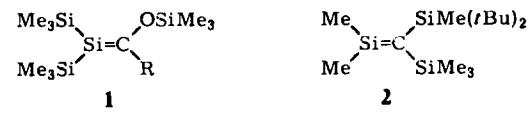
Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem konnten Brook et al. den „Sila-Eneolether“ 1 ($\text{R} = 1\text{-Adamantyl}$) als erstes bei Raumtemperatur stabiles Silaethen isolieren und spektroskopisch sowie durch Rönt-

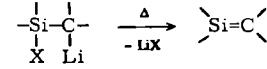
[*] Prof. Dr. N. Wiberg, G. Wagner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] 55. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 54. Mitteilung: Siehe [2].

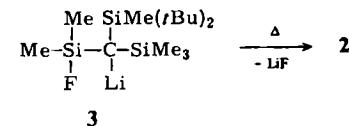
gen-Strukturanalyse charakterisiert^[1]. Als zweites Beispiel stellen wir nun das „Sila-Olefin“ 2 vor.



Wie bereits andere Silaethene zuvor^[2] kann 2 durch „thermische Salzeliminierung“ nach



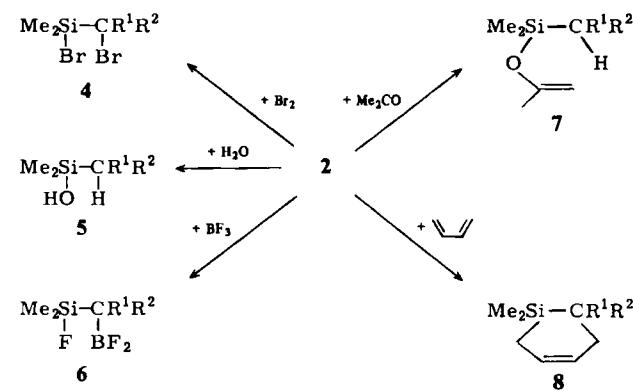
erhalten werden (X = elektronegativer Rest). Als Silaethen-Vorstufe diente hierbei ein Tetrahydrofuran-Addukt der Verbindung 3^[3], die oberhalb ca. 100°C LiF abspaltet.



In Anwesenheit von Chlor(trimethyl)silan wandelt sich 3 schon bei Raumtemperatur rasch in 2 um, das sich durch langsame Kristallisation aus Diethylether bei -78°C in kristalliner Form gewinnen läßt^[4].

Das Silaethen 2 zeigt das erwartete Massenspektrum (Molekül-Ion bei m/z 300) sowie $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, THF, 30°C): $\delta = 0.446$ (Me_2Si), 0.082 ($\text{SiMe}(t\text{Bu})_2$), 0.049 (SiMe_3), 0.969 ($\text{SiMe}(t\text{Bu})_2$).

Die Verbindung 2 zerstetzt sich bei Raumtemperatur in Tagen (bei 100°C sehr rasch) zu Folgeprodukten, die nach massenspektrometrischem Befund Dimere von 2 enthalten. Sehr heftig reagiert 2 mit Oxidationsmitteln wie Luftsauerstoff oder Brom; im letzteren Fall entsteht das Dibromaddukt 4. Mit Wasser bildet 2 das Silanol 5, mit Bortrifluorid die Verbindung 6. Mit Aceton führt die Umsetzung erwartungsgemäß zu dem En-Reaktionsprodukt 7, mit 1,3-Butadien zu dem Diels-Alder-Addukt 8.



$\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$; $\text{R}^2 = \text{SiMe}(t\text{Bu})_2$

Die relativ hohe thermische Stabilität von 2 bezüglich einer Dimerisierung ist auf die sperrigen *tert*-Butylgruppen zurückzuführen ($\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ dimerisiert selbst bei -78°C sehr rasch^[2]). Anders als 1 steht 2 an der Grenze der Isolierbarkeit unter Normalbedingungen und weist noch die für nicht isolierbare Silaethene beobachtete hohe Reaktivität auf.

Eingegangen am 28. Juli,
in veränderter Fassung am 8. September 1983 [Z 493]