

- cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (89.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS ext.): δ = 5.81, 5.82 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (84.3 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFCI<sub>3</sub> ext.): δ = -50.4 (J = 2 Hz), -52.8 (J = 2 Hz), -53.6; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; TMS ext.): δ = 94.7, 98.9 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 122.2 (CF<sub>3</sub>, J<sub>CF</sub> = 254 Hz), 127.0 (CF<sub>3</sub>, J<sub>CF</sub> = 261 Hz), 127.4 (CF<sub>3</sub>, J<sub>CF</sub> = 260 Hz), 221.8, 222.0, 222.3, 236.3 (m), 247.8.
- [6] R. D. Adams, D. A. Katahira, L.-W. Yang, *Organometallics* 1 (1982) 231.
- [7] Monoklin, P<sub>2</sub>/m, a = 1083.6(3), b = 1378.6(4), c = 681.6(2) pm, β = 92.73(5)°, Z = 2; ρ<sub>ber</sub> = 2.03 g cm<sup>-3</sup>; R = 0.056, R<sub>w</sub> = 0.029 (MoKα = 71.06 pm, 2264 Reflexe, davon 1575 mit I > 2σ(I), Absorptionskorrektur (μ = 12.3 cm<sup>-1</sup>), anisotrope Temperaturfaktoren, keine H-Atomlagen, 218 verfeinerte Parameter). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50861, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] a) M. D. Curtis, L. Messerle, N. A. Fotinos, R. F. Gerlach in M. H. Chisholm: *Reactivity of Metal-Metal Bonds*, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 155 (1981) 221; b) L. K. Bell, W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, *Organometallics* 1 (1982) 1673.
- [9] H. Oberhammer, D. Lentz, unveröffentlicht.
- [10] F. A. Cotton, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3734.

## Hochdruck-Phasen von KSi, KGe, RbSi, RbGe, CsSi und CsGe im NaPb-Typ\*\*

Von Jürgen Evers\*, Gilbert Oehlinger, Gerhard Sextl und Armin Weiß

Die bei Normaldruck im BaSi<sub>2</sub>-Typ<sup>[1]</sup> kristallisierenden Verbindungen SrGe<sub>2</sub><sup>[2]</sup>, BaSi<sub>2</sub> und BaGe<sub>2</sub><sup>[2]</sup> zeichnen sich durch zwei besondere Eigenschaften aus: Ihr struktureller Aufbau erinnert an die P<sub>4</sub>-Tetraeder des weißen Phosphors, und sie sind Halbleiter<sup>[3]</sup>. Im Halbmetall-Teilgitter dieser Phasen liegen isolierte Si<sub>4</sub>- bzw. Ge<sub>4</sub>-Tetraeder dreibindiger Atome vor, die sich ionisch als



mit aufgefüllter Achterschale formulieren lassen; sie enthalten die gleiche Valenzelektronenzahl wie Phosphor. Vollständig aufgefüllte Valenzschalen bedingen für den Festkörper nichtmetallische Eigenschaften.

Bei hohen Drücken und Temperaturen (z. B. 4 GPa, 1000°C) können die isolierten Tetraeder in SrGe<sub>2</sub><sup>[4]</sup>, BaSi<sub>2</sub><sup>[5]</sup> und BaGe<sub>2</sub><sup>[6]</sup> in Schicht- oder Raumnetzverbände dreibindiger Atome umgewandelt werden, wobei die Halbleiter-Eigenschaften verloren gehen. Besonders eindrucksvoll ist diese Umwandlung bei BaGe<sub>2</sub>, dessen „Hochdruck-Hochtemperatur(HDHT)-Phase“, die bei Normaldruck metastabil gehalten werden kann, supraleitend ist (Sprungtemperatur: 4.9 K)<sup>[7]</sup>.

Die Verbindungen der Alkalimetalle K, Rb und Cs mit Si, Ge, Sn und Pb enthalten bei Normaldruck ebenfalls isolierte Tetraeder. Die Silicide und Germanide von K, Rb und Cs kristallisieren im kubischen KGe-Typ<sup>[8]</sup>, die entsprechenden Stannide und Plumbide<sup>[9]</sup> im tetragonalen NaPb-Typ<sup>[10]</sup>. Wir berichten hier über Umwandlungsversuche der Silicide und Germanide bei hohen Drücken und hohen Temperaturen. Die kubischen Normaldruck-Phasen wurden aus den Elementen unter Argon synthetisiert. Dazu wurden die Alkalimetalle (10% Überschuß) mit Halbleiter-Silicium (oder -Germanium) in Korundtiegeln geschmolzen. Da der Dampfdruck der Alkalimetalle bei

den Synthesetemperaturen (650–750°C) beträchtlich ist, wurde der Korundtiegel in einem Eisentiegel mit Kupferdichtung erhitzt. Wegen der starken Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit sowohl der Alkalimetalle wie auch ihrer Silicide und Germanide müssen alle bei offenem Tiegel notwendigen Arbeitsgänge in einer Handschuh-Box unter sehr reinem Argon vorgenommen werden. Die HDHT-Experimente wurden in einer Belt-Apparatur bei maximal 4 GPa und 600–700°C in Bornitridtiegeln durchgeführt.

Wir konnten sechs Hochdruck-Phasen der Alkalimetallsilicide und -germanide metastabil bei Normaldruck erhalten. Erhitzen dieser Phasen bei Normaldruck auf etwa 400°C führt in exothermer Reaktion zu den thermodynamisch stabilen Phasen im kubischen KGe-Typ. Chemische Analysen der neuen Phase von KSi ergeben keinen Anhaltspunkt für eine Veränderung der 1:1-Zusammensetzung. Die pyknometrisch und röntgenographisch ermittelten Dichten stimmen überein. Alle sechs Hochdruck-Phasen sind isotyp. Ihre Röntgen-Pulverdiagramme (Debye-Scherrer-Verfahren, CuKα, 114.6 mm) lassen sich tetragonal indizieren. Die Abfolge der Reflexe und der Gang der Intensitäten entsprechen dem NaPb-Typ; dies wurde durch Intensitätsrechnungen (Positionsparameter: Einkristalldaten von KSn<sup>[9]</sup>, Programm „Lazy Pulverix“<sup>[(11)]</sup>) erhärtet.

Tabelle 1. Achsenlängen und Achsenverhältnisse der im tetragonalen NaPb-Typ kristallisierenden Phasen AB (A = K, Rb, Cs; B = Si, Ge, Sn, Pb).

| Verbindung | Phase [a] | a-Achse [pm] | c-Achse [pm] | Achsenverhältnis c/a |
|------------|-----------|--------------|--------------|----------------------|
| KSi        | HD        | 1057         | 1710         | 1.62                 |
| KGe        | HD        | 1069         | 1737         | 1.62                 |
| KSn        | ND [9]    | 1142         | 1857         | 1.63                 |
| KPb        | ND [9]    | 1150         | 1876         | 1.63                 |
| RbSi       | HD        | 1083         | 1758         | 1.62                 |
| RbGe       | HD        | 1104         | 1787         | 1.62                 |
| RbSn       | ND [9]    | 1171         | 1909         | 1.63                 |
| RbPb       | ND [9]    | 1184         | 1942         | 1.63                 |
| CsSi       | HD        | 1123         | 1834         | 1.63                 |
| CsGe       | HD        | 1138         | 1850         | 1.63                 |
| CsSn       | ND [9]    | 1219         | 1987         | 1.63                 |
| CsPb       | ND [9]    | 1226         | 1999         | 1.63                 |

[a] HD = Hochdruck-Phase, ND = Normaldruck-Phase; die Standardabweichungen der Achsenwerte für HD-Phasen betragen a: ± 3 pm, c: ± 5 pm.

Die a- und c-Achsen der sechs neuen Phasen der Silicide und Germanide von Kalium, Rubidium und Cäsium sind mit denen der bekannten Normaldruck-Phasen<sup>[9]</sup> der entsprechenden Stannide und Plumbide in Tabelle 1 verglichen. Das c/a-Verhältnis aller zwölf Phasen hat einen konstanten Wert von 1.62–1.63, was auf feste geometrische Beziehungen für den NaPb-Typ hinweist. Es entspricht für Hochdruckphasen der Beziehung:

$$c_{\text{tetr.}}/a_{\text{tetr.}} \approx 0.96 \cdot a_{\text{kub.}} \cdot \sqrt{2}/0.96 \cdot 0.5 \cdot a_{\text{kub.}} \cdot \sqrt{3} \approx \frac{2}{3} \cdot \sqrt{6} = 1.63$$

Im Vergleich zum kubischen KGe-Typ der Normaldruck-Phasen sind die Hochdruck-Phasen etwa 4% dichter gepackt. Ob dieser Dichteanstieg mit einer geringfügigen Erhöhung der Koordinationszahlen zusammenhängt, muß bis zur Bestimmung der genauen Positionsparameter offen bleiben. Isolierte Tetraeder sind also noch bis 4 GPa in den Hochdruck-Phasen der Alkalimetallsilicide und -germanide stabil. Möglicherweise erschwert hier der im Vergleich zu den Erdalkalimetallsiliciden und -germaniden doppelt so hohe Metallgehalt eine Umwandlung in Schicht- oder Raumnetzverbände.

Eingegangen am 7. März 1984 [Z 749]

[\*] Dr. habil. J. Evers, G. Oehlinger, Dipl.-Chem. G. Sextl, Prof. Dr. A. Weiß  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

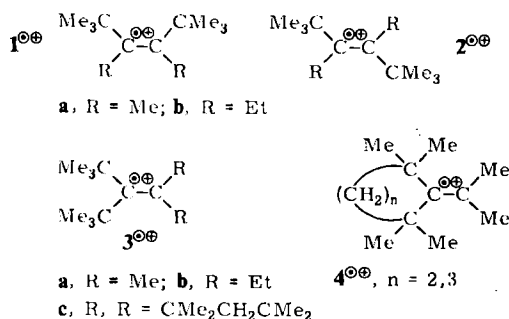
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

- [1] K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiß, *Angew. Chem.* 75 (1963) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 393.  
 [2] A. Betz, H. Schäfer, A. Weiß, R. Wulf, *Z. Naturforsch.* B 23 (1968) 878.  
 [3] J. Evers, A. Weiß, *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 549.  
 [4] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiß, *Z. Naturforsch.* B 34 (1979) 524.  
 [5] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiß, *Angew. Chem.* 89 (1977) 673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 659; *ibid.* 90 (1978) 562 bzw. 17 (1978) 538.  
 [6] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiß, *Z. Naturforsch.* B 32 (1977) 1352; *ibid.* 35 (1980) 397.  
 [7] J. Evers, G. Oehlinger, H. R. Ott, *J. Less-Common Met.* 69 (1980) 389.  
 [8] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 313 (1961) 90.  
 [9] I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 328 (1964) 283.  
 [10] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 197.  
 [11] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* 10 (1977) 73.

## Behinderte Rotation von *tert*-Butylgruppen in Radikalkationen hochsubstituierter Alkene\*\*

Von Horst Eierdanz, Siegfried Potthoff, Rudolf Bolze und Armin Berndt\*

Behinderte Rotation von *tert*-Butylgruppen, die an  $sp^2$ -C-Atome gebunden sind, wurde bisher nur bei 1,8-Di-*tert*-butylnaphthalinen beobachtet<sup>[1]</sup> und für Z-1,2-Di-*tert*-butylethen 1 ( $R = H$ ) nach Kraftfeldrechnungen vorhergesagt<sup>[2,3]</sup>. Wir beschreiben hier mit den Radikalkationen  $1^{\oplus\oplus}$  und  $3^{\oplus\oplus}$  die ersten Beispiele für behinderte Rotation  $sp^2$ -C-gebundener Z-vicinaler und geminaler *tert*-Butylgruppen.



Die Radikale  $1^{\oplus\oplus}$ – $3^{\oplus\oplus}$  wurden durch elektrochemische Oxidation der entsprechenden Alkene<sup>[7]</sup> an einer Goldspirale als Anode (Platindraht als Gegenelektrode) oder durch Oxidation mit  $AlCl_3$  in Dichlormethan bei  $-80$  bis  $-100^\circ C$  erzeugt. Die ESR-Kopplungskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

In den Radikalen  $1^{\oplus\oplus}$  und  $3^{\oplus\oplus}$  führen bei tiefen Temperaturen nur sechs der achtzehn *tert*-Butylprotonen zu einer Aufspaltung im ESR-Spektrum. Nur  $3a^{\oplus\oplus}$  ist so beständig, daß es auch im Temperaturbereich des mittleren und raschen Austauschs der sechs mit den übrigen zwölf  $\gamma$ -Protonen untersucht werden kann. Die Analyse der ESR-Spektren von  $3a^{\oplus\oplus}$  (Abb. 1) liefert eine Rotationsbarriere von  $E_A = 4.7$  kcal/mol<sup>[11]</sup>. Daß es sich bei dem Phänomen um eine behinderte Rotation der *tert*-Butylgruppen und nicht der Methylgruppen wie im Neopentylradikal<sup>[12]</sup> handelt, konnten wir durch Ersatz einer der sechs Methylgruppen

Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten der Radikale  $1^{\oplus\oplus}$ – $3^{\oplus\oplus}$ .

| Radikal             | Oxidationsmethode [a] | T [°C]         | $a_{CH_3}^H$ , [G] | $a_R^H$ , [G]  |
|---------------------|-----------------------|----------------|--------------------|----------------|
| $1a^{\oplus\oplus}$ | A                     | – 85           | 1.7 (6 H)          | 14.2 (6 H)     |
| $1b^{\oplus\oplus}$ | B                     | – 90           | 1.6 (6 H)          | 23.0 (2 H)     |
|                     |                       |                |                    | 1.6 (2 H)      |
| $2a^{\oplus\oplus}$ | B                     | – 110 bis – 40 | 0.65 (18 H) [b]    | 14.8 (6 H) [b] |
| $2b^{\oplus\oplus}$ | B                     | – 61           | 0.65 (18 H)        | 15.9 (2 H) [c] |
|                     |                       |                |                    | 9.3 (2 H) [c]  |
| $3a^{\oplus\oplus}$ | A, B                  | – 90           | 2.5 (6 H)          | 12.5 (6 H)     |
|                     | B                     | – 45           | 0.87 (18 H)        | 12.5 (6 H)     |
| $3b^{\oplus\oplus}$ | B                     | – 110          | 2.5 (6 H)          | 13.2 (2 H) [c] |
|                     |                       |                |                    | 9.5 (2 H) [c]  |
| $3c^{\oplus\oplus}$ | A                     | – 88           | 2.9 (6 H)          | –              |

[a] A: elektrochemisch, B: mit  $AlCl_3$ . [b] Diese Daten wurden irrtümlich  $3a^{\oplus\oplus}$  zugeordnet [10]. Inzwischen haben wir gefunden, daß  $3a$  in Gegenwart von  $AlCl_3$  zu  $2a$  isomerisiert. [c] Linienbreiteneffekte durch behinderte Rotation der Ethylgruppen.

den der *tert*-Butylgruppen in  $3a^{\oplus\oplus}$  durch eine Trideuteriomethylgruppe beweisen. Das ESR-Spektrum dieses Radikals zeigt bei  $-90^\circ C$  eine Aufspaltung durch sechs *tert*-Butylprotonen, bei behinderter Rotation der Methylgruppen ist eine Aufspaltung durch nur fünf *tert*-Butylprotonen zu erwarten<sup>[13]</sup>.

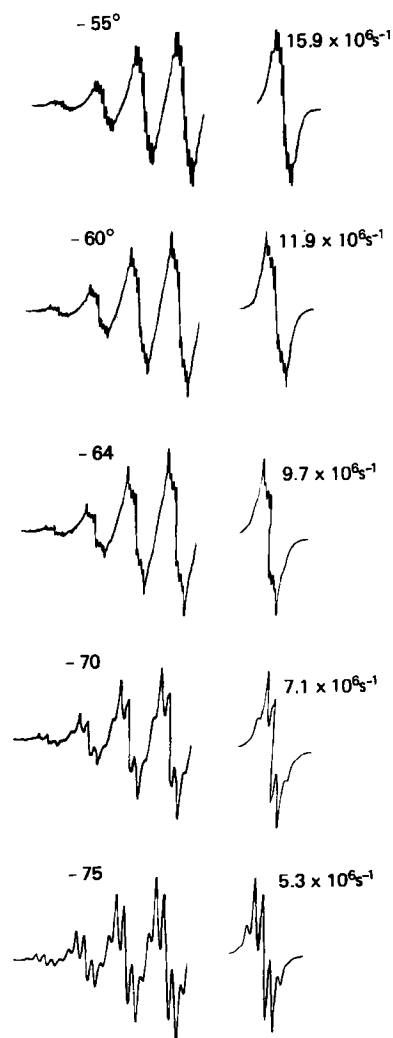


Abb. 1. Tieffeldhälften der ESR-Spektren von  $3a^{\oplus\oplus}$  bei verschiedenen Temperaturen (links) und Simulationen der zentralen Multiplikts mit den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten des Austauschs (rechts).

[\*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. H. Eierdanz, S. Potthoff, Dr. R. Bolze  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.