

$[BP_2]^{3\ominus}$ und $[BAs_2]^{3\ominus}$, Zintl-Anionen mit Propadienstruktur

Von Hans Georg von Schnerring*, Mehmed Somer,
Martin Hartweg und Karl Peters

Professor Christian Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Dreiatomige 16-Elektronen-Systeme zeigen, abhängig von den beteiligten Elementen und vom Aggregatzustand, alle denkbaren Formen von Verknüpfungen und Bindungsordnungen, sei es in Monomeren wie $BeCl_2(g)$, CO_2 , $CICN$ und N_2O , in Oligomeren wie $(BOCl)_3$ oder in den vielen Polymeren mit unterschiedlicher Koordination, wie etwa Verbindungen der Strukturtypen von SiO_2 , SiS_2 , $AlOCl$, SnO_2 , CaF_2 usw. Solche Variationen lassen sich auch in „salzartigen“ Verbindungen als Partialstrukturen realisieren, wenn im Sinne von Zintl^[11] ein formaler Elektronentransfer vorgenommen wird, wodurch man Kationen und ein Anion $[MX_2]^{n\ominus}$ erhält. Für die Elektronenbilanz gilt ($e_M + 2e_X + n$) = 16, und man erwartet für die Partialstruktur von $[MX_2]^{n\ominus}$ interatomare Verknüpfungen wie bei den oben genannten Verbindungen. Diese Behandlung auch heteroatomarer Polyanionen enthält natürlich eine gewisse Willkür, die bei großen Unterschieden von M und X offensichtlich wird (M ebenfalls „Kation“, Bildung isolierter $X^{n\ominus}$ -

$^3_\infty [MX_{4/2}]^{3\ominus}$ mit Tetraederkoordination von M nachgewiesen, und topologische Varianten dieser dreidimensionalen Netze kennt man nun auch mit $^3_\infty [MX_{4/2}]^{2\ominus}$ ($M = Si, Ge, Sn$; $X = P, As$)^[3] und mit $^3_\infty [MX_{4/2}]^{1\ominus}$ ($M^\oplus, X^{2\ominus}$)^[4]. Tetraederketten vom Typ der SiS_2 -Struktur charakterisieren die Partialstrukturen $^1_\infty [MX_{4/2}]^{n\ominus}$ von K_2SiP_2 ^[5], Rb_2SiAs_2 ^[6] und Na_3AlAs_2 ^[7]. Besonders interessant sind indessen isolierte lineare Propadiene wie $[CN_2]^{2\ominus}$ und $[BN_2]^{3\ominus}$ wegen ihrer Eigenschaften als Synthesebausteine, wenngleich sich auch Einheiten wie $[NiO_2]^{2\ominus}$ ^[8] und $[ZnP_2]^{4\ominus}$ ^[9] nur graduell von diesen unterscheiden.

Ternäre Borphosphide und Borarsenide waren bisher nicht bekannt. Sie bilden sich aus den Elementen oder auch unter Verwendung von BP bzw. BAs bei 1000–1100 K^[10]. Wir erhielten K_3BP_2 **1** und K_3BAs_2 **2** als hellgelbe bzw. gelbrote Kristalle. Röntgenstrukturanalysen^[11] und Schwingungsspektren beweisen das Vorliegen von Propadiensystemen. Die Bindungslängen $d_{B-P} = 176.7$ und $d_{B-As} = 186.8$ pm entsprechen mit einer Pauling-Bindungsordnung $PBO = 1.9$ sehr gut den für Doppelbindungen erwarteten, wenn man sich auf die Abstände in BP bzw. BAs als Einfachbindungslängen bezieht ($d_1 = 196.5$ bzw. 206.9 pm). Die Bindungen sind, wie zu erwarten, etwas schwächer als in $[BN_2]^{3\ominus}$ ^[12] ($d_{B-N} = 133.6$ pm; $d_1 = 156.5$ pm; $PBO = 2.1$), dessen Propadienstruktur

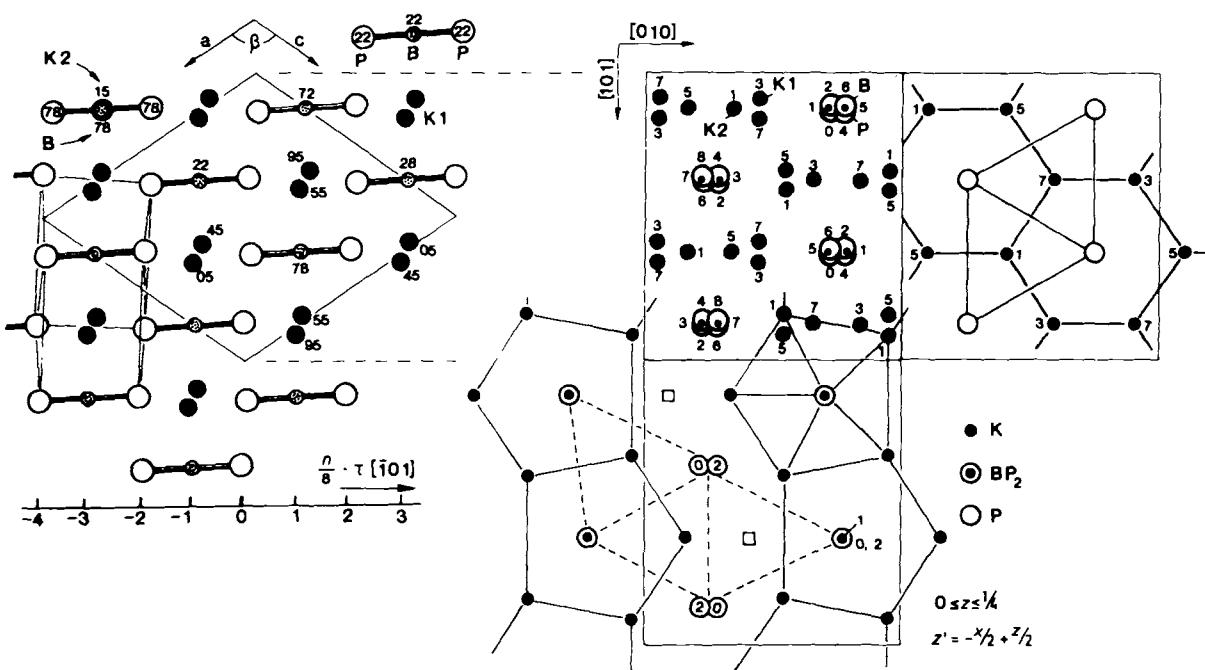


Abb. 1. Links: Projektion der Struktur von **1** längs $[010]$ mit y in $n/100$; $[101]$ entspricht der hexagonalen a -Achse einer AlB_2 -Struktur, $[011]$ deren vierfacher c -Achse (Richtung der Achsen der trigonalen Prismen.) Rechts: Projektion entlang $[101] \cong c'$ mit den realen Atompositionen (z' näherungsweise in $n/8$). Daneben die idealisierte Struktur als AlB_2 -Typ. Die Verbindungslien deuten lediglich die AlB_2 -Zellen und das 6^3 -Netz, die Höhen z' nur die Lage der Defekte \square an. Entlang c' folgen jeweils vier P-Atome aufeinander mit zwei alternierend eingefügten B-Atomen (...P-B-P...P-B-P), während nur drei Viertel der M-Positionen besetzt sind (MMM \square). Unten: Ausschnitt der Realstruktur parallel $[101]$. Die Defekte \square lösen das 6^3 -Graphitnetz zu gewinkelten Ketten auf, und die M-Partialstruktur wird zu Ketten von kondensierten Fünfringen umgeformt (Vergrößerung von d_{M-M}). Eine der pentagonalen Bipyramiden aus $5K + 2P$ um die B-Atome ist angedeutet.

Anionen), sie ist aber für systematische Überlegungen und für die Syntheseplanung außerordentlich wertvoll. Schon Juza et al.^[2] haben für Li_3AlN_2 und Li_3GaN_2 sowie für Li_3AlP_2 und Li_3AlAs_2 polymere Partialstrukturen

schon 1961 von Goubeau und Anselment^[13] spektroskopisch bewiesen wurde. Bindungslänge und -ordnung im Anion $[BP_2]^{3\ominus}$ ergänzen die entsprechenden Werte in Phosphoranaloga von Borazin $R_3R'_3(BP)_3$ ^[14] in hervorragender Weise ($d_{B-P} = 184$ pm, $PBO = 1.5$).

Die Struktur der isotypen Verbindungen **1** (Abb. 1) und **2** im Kristall ist ein Musterbeispiel für die Ökonomie in der Natur bei der Anpassung sehr unterschiedlicher lokaler Bauenteile an einfache, optimale Organisationsformen. Ein mole-

* Prof. Dr. H. G. von Schnerring, Dr. M. Somer,
Dr. M. Hartweg, Dr. K. Peters
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

kulares 1,2,3-Trikaliumdiphosphaboracyclopropan könnte z.B. die klassischen Valenzen aller Atome in **1** befriedigen, nicht aber das Streben nach einer höheren Koordination der peripheren K-Atome. Diese läßt sich aus stöchiometrischen Gründen nur erreichen, wenn die P-Atome als Minderheitskomponente noch höher koordiniert sind. Soll Kalium im Mittel vierfach oder sechsfach koordiniert werden, dann muß Phosphor die Koordinationszahlen (CN) 8 bzw. 12 haben, weil K_3BP_2 ($\equiv M_3M'X_2 \approx M''_2X$) im Prinzip eine 2:1-Verbindung ist. Dementsprechend ist die Struktur von **1** tatsächlich eine Variante des AlB_2 -Typs, wobei die P-Atome die Ecken trigonaler Prismen bilden, deren Zentren zu drei Vierteln von K-Atomen besetzt werden: $P_2(K_3\Box)$. Das B-Atom könnte die Lücke \Box (CN 6), das Zentrum des hierzu benachbarten P_3 -Dreiecks (CN 3) oder eine der Prismenkanten besetzen (CN 2). Das letztere ist der Fall, und die Bildung der Propadienstruktur $[P=B=P]^{3\ominus}$ wird offensichtlich nicht durch die Zusammensetzung von **1** erzwungen. Die defekten 6^3 -Netze der K-Atome werden zu Fünfeckbändern reorganisiert (Abb. 1), wodurch kurze K-K-Abstände vermieden werden ($d_{K-K} \geq 331.5$ pm statt 269 in AlB_2). Je fünf K-Atome umgeben die Taille einer $[BP_2]^{3\ominus}$ -Einheit (pentagonale Bipyramide K_5P_2) um das B-Atom mit $d_{B-K} = 307.2 - 331.5$ pm). Die jeweils sechs Abstände d_{K-B} betragen für K 1 330.2 – 399.3 pm ($\bar{d} = 355.2$ pm) und für K 2 338.0 – 378.9 pm ($\bar{d} = 354.0$ pm). Die P-Atome sind an ein B-Atom gebunden und werden von neun K-Atomen (statt zwölf) koordiniert.

Das Anion $[BX_2]^{3\ominus}$ mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie läßt drei interne Schwingungen erwarten: $\Gamma_{vib} = \sum_g^+ (RE, v_1) + \sum_u^+ (IR, v_2) + \sum_u^- (IR, v_3)$, mit einer Isotopenaufspaltung (^{11}B , ^{10}B) bei den IR-aktiven Moden v_2 und v_3 . In den IR-Spektren (Abb. 2) beobachtet man auch – neben den Gittermoden mit

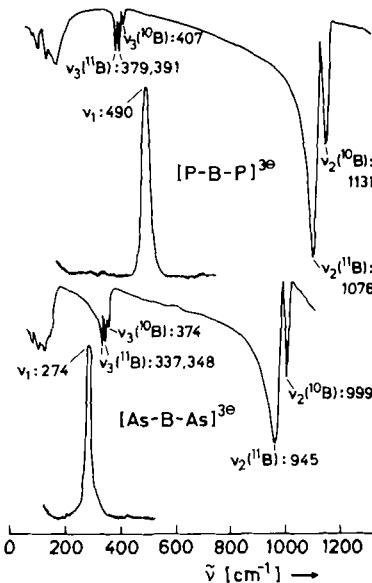


Abb. 2. IR- und Raman-Spektren von **1** (oben) und **2** (unten).

$\tilde{\nu} < 200$ cm^{-1} – jeweils ein Dublett sehr hoher Frequenz (v_2) und ein tiefer liegendes Triplet (site-Symmetrie-Aufspaltung; v_3). $\tilde{\nu}(^{11}B)/\tilde{\nu}(^{10}B)$ ist jeweils 0.95/1, wie erwartet^[14], und die nach Siebert^[15] ermittelten Kraftkonstanten f, f', d [$N \cdot \text{cm}^{-1}$] betragen für **1** 3.78, 0.60, 0.20 und für **2** 3.00, 0.30, 0.18. Hieraus erhält man Bindungsordnungen von 1.8 bzw. 1.9, die mit den oben aus den Abständen abgeleiteten PBO's ausgezeichnet übereinstimmen.

K_3BP_2 reagiert mit Wasser, Laugen und Säuren sehr heftig. Es reagiert auch mit NH_3 sowie mit Chloralkanen in THF, jedoch stets zu heterogenen Produkten, die bisher nicht identifiziert werden konnten.

Nach neuesten theoretischen Untersuchungen von Pyykkö und Zhao^[16] erwartet man im Anion von **1** eine Bindungslänge von 183 pm. Die zugehörigen, rechnerisch ermittelten Schwingungswellenzahlen lauten 451 (v_1), 1033 (v_2) und 389 cm^{-1} (v_3). Im Mittel sind die berechneten Wellenzahlen um 5% kleiner als die beobachteten, während die berechnete Bindungslänge mit 6 pm um 3% größer ist als die beobachtete. Diese Diskrepanz könnte mit der Unzulänglichkeit der Rechnungen zusammenhängen, andererseits passen aber die Abweichungen gut zu Badgers Regel, nach der $\tilde{\nu} \sim f^{1/2} \sim d^{-3/2}$ ist^[17]. Im K_3BP_2 -Kristall werden durch die Wechselwirkungen mit den Kationen die effektiven Ladungen im $[BP_2]^{3\ominus}$ -Anion sicher kleiner sein als in der gasförmigen Gruppe. Die Verkürzung von d_{B-P} gegenüber dem rechnerisch ermittelten Wert wird damit verständlich. Möglicherweise ist dieser Effekt aber auch ein Indiz für eine beträchtliche Asymmetrie in der Elektronendichte der sicher stark polarisierten P-Atome. Wir planen deshalb eine Bestimmung der Kernabstände durch Neutronenbeugung.

Eingegangen am 15. August 1989 [Z 3502]

- [1] E. Zintl, *Angew. Chem.* 52 (1939) 1.
- [2] R. Juza, F. Hund, *Naturwissenschaften* 4 (1946) 121; R. Juza, W. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 269 (1952) 1.
- [3] H. Pfister, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 221.
- [4] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. Meyer, G. Störger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271 (1953) 153.
- [5] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch.* 39c (1984) 736.
- [6] J. Wolf, D. Weber, H. G. von Schnerring, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 731.
- [7] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1538.
- [8] H. Riek, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 400 (1973) 311; B. Nowitzki, R. Hoppe, *Croat. Chim. Acta* 57 (1984) 537.
- [9] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [10] Die Verbindungen werden aus den reinen Elementen oder aus K, Pnicogen und BP bzw. BAs synthetisiert. Die Ausgangskomponenten (Molverhältnis K:B:Pnicogen = 3:1:2) werden in verschweißten Nb-Tiegel (Schulzrohr: Quarz) innerhalb 4 h auf 1000 (K_3BAs_2) bzw. 1100 K (K_3BP_2) erhitzt und innerhalb 40 h auf Raumtemperatur abgekühlt.
- [11] Kristallographische Daten: **1**: C_2/c (Nr. 15), $a = 936.2(2)$, $b = 889.4(2)$, $c = 901.3(2)$ pm, $\beta = 110.99(2)$, $\rho_{\text{ber}} = 1.802 \text{ g cm}^{-3}$, $N(hkl)[N'(hkl)] = 702[523]$ mit $I > 3\sigma(I)$; $R_{\text{rel}} = 0.034$. **2**: C_2/c (Nr. 15), $a = 960.8(8)$, $b = 910.8(7)$, $c = 919.4(6)$ pm, $\beta = 111.68(3)$, $\rho_{\text{ber}} = 2.468 \text{ g cm}^{-3}$, $N(hkl)[N'(hkl)] = 739[608]$ mit $I > 3\sigma(I)$, $R_{\text{rel}} = 0.067$. Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen vgl. M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [12] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* 71 (1987) 1.
- [13] V. J. Goubeau, W. Anselmet, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 310 (1961) 248.
- [14] H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1270.
- [15] H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 273 (1953) 170.
- [16] P. Pyykkö, Y.-F. Zhao, persönliche Mitteilung, 1989.
- [17] R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* 2 (1934) 128; *ibid.* 3 (1935) 710.

Synthese von (+)-Terrein aus L-Weinsäure

Von Hans-Josef Altenbach* und Winfried Holzapfel

(+)-Terrein ist ein Stoffwechselprodukt mehrerer Schimmelarten^[1], das schon 1935 isoliert wurde, dessen korrekte Struktur **1** aber erst 1955 aufgeklärt werden konn-

* Prof. Dr. H.-J. Altenbach, Dr. W. Holzapfel
Fachbereich Chemie und Chemietechnik,
Organische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Warburger Straße 100, D-4790 Paderborn