

# **[BP<sub>2</sub>]<sup>3⊖</sup> und [BAS<sub>2</sub>]<sup>3⊖</sup>, Zintl-Anionen mit Propadienstruktur**

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

Professor Christian R  hardt 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<sub>2</sub>(g), CO<sub>2</sub>, ClCN und N<sub>2</sub>O, in Oligomeren wie (BOCl)<sub>3</sub> oder in den vielen Polymeren mit unterschiedlicher Koordination, wie etwa Verbindungen der Strukturtypen von SiO<sub>2</sub>, SiS<sub>2</sub>, AlOCl, SnO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> usw. Solche Variationen lassen sich auch in „salzartigen“ Verbindungen als Partialstrukturen realisieren, wenn im Sinne von Zintl<sup>[1]</sup> ein formaler Elektronentransfer vorgenommen wird, wodurch man Kationen und ein Anion [MX<sub>2</sub>]<sup>n⊖</sup> erhält. Für die Elektronenbilanz gilt (e<sub>M</sub> + 2e<sub>X</sub> + n) = 16, und man erwartet für die Partialstruktur von [MX<sub>2</sub>]<sup>n⊖</sup> 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<sup>m⊖</sup>-

<sup>3</sup>[MX<sub>4/2</sub>]<sup>3⊖</sup> mit Tetraederkoordination von M nachgewiesen, und topologische Varianten dieser dreidimensionalen Netze kennt man nun auch mit <sup>3</sup>[MX<sub>4/2</sub>]<sup>2⊖</sup> (M = Si, Ge, Sn; X = P, As)<sup>[3]</sup> und mit <sup>3</sup>[MX<sub>4/2</sub>]<sup>1⊖</sup> (M<sup>⊕</sup>, X<sup>2⊖</sup>)<sup>[4]</sup>. Tetraederketten vom Typ der SiS<sub>2</sub>-Struktur charakterisieren die Partialstrukturen: <sup>1</sup>[MX<sub>4/2</sub>]<sup>n⊖</sup> von K<sub>2</sub>SiP<sub>2</sub><sup>[5]</sup>, Rb<sub>2</sub>SiAs<sub>2</sub><sup>[6]</sup> und Na<sub>3</sub>AlAs<sub>2</sub><sup>[7]</sup>. Besonders interessant sind indessen isolierte lineare Propadiene wie [CN<sub>2</sub>]<sup>2⊖</sup> und [BN<sub>2</sub>]<sup>3⊖</sup> wegen ihrer Eigenschaften als Synthesebausteine, wenngleich sich auch Einheiten wie [NiO<sub>2</sub>]<sup>2⊖</sup><sup>[8]</sup> und [ZnP<sub>2</sub>]<sup>4⊖</sup><sup>[9]</sup> 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<sup>[10]</sup>. Wir erhielten K<sub>3</sub>BP<sub>2</sub> 1 und K<sub>3</sub>BAS<sub>2</sub> 2 als hellgelbe bzw. gelbrote Kristalle. Röntgenstrukturanalysen<sup>[11]</sup> und Schwingungsspektren beweisen das Vorliegen von Propadiensystemen. Die Bindungslängen d<sub>B–P</sub> = 176.7 und d<sub>B–As</sub> = 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 Einfachbindungsl  ngen bezieht (d<sub>1</sub> = 196.5 bzw. 206.9 pm). Die Bindungen sind, wie zu erwarten, etwas schwächer als in [BN<sub>2</sub>]<sup>3⊖</sup><sup>[12]</sup> (d<sub>B–N</sub> = 133.6 pm; d<sub>1</sub> = 156.5 pm; PBO = 2.1), dessen Propadienstruktur

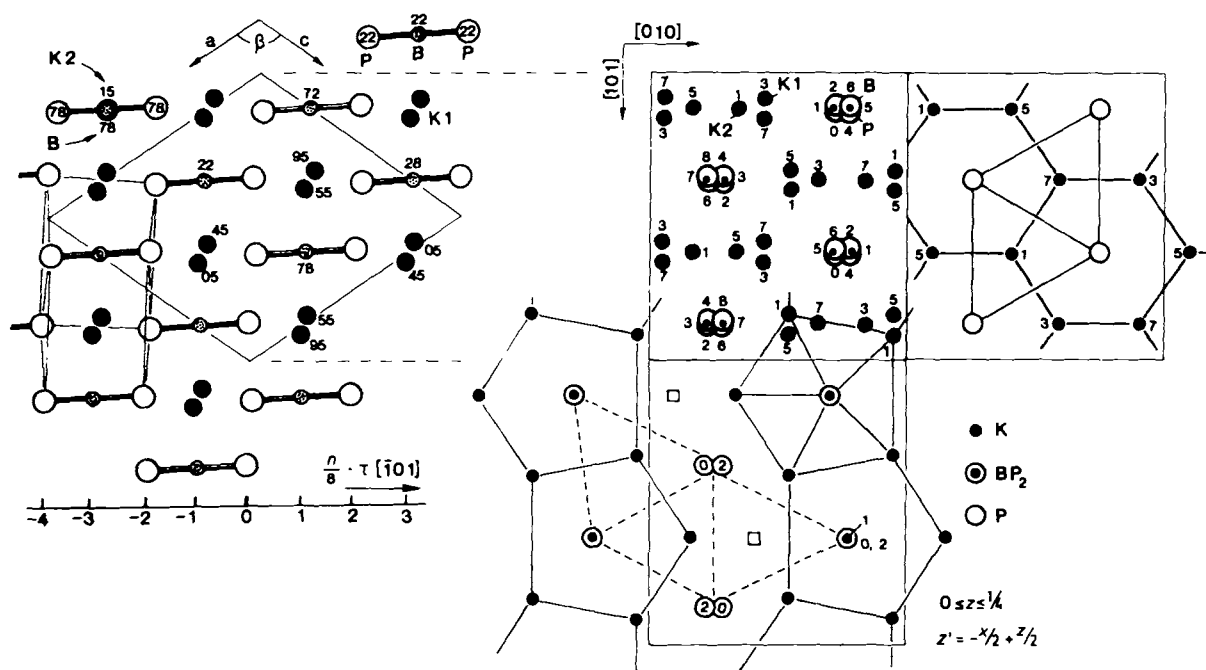


Abb. 1. Links: Projektion der Struktur von 1 längs [010] mit y in n/100; [101] entspricht der hexagonalen a-Achse einer AlB<sub>2</sub>-Struktur, [101] deren vierfache c-Achse (Richtung der Achsen der trigonalen Prismen.) Rechts: Projektion entlang [101]    c' mit den realen Atompositionen (z' näherungsweise in n/8). Daneben die idealisierte Struktur als AlB<sub>2</sub>-Typ. Die Verbindungslinien deuten lediglich die AlB<sub>2</sub>-Zellen und das 6<sup>3</sup>-Netz, die Höhen z' nur die Lage der Defekte    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  ). Unten: Ausschnitt der Realstruktur parallel [101]. Die Defekte    lösen das 6<sup>3</sup>-Graphitnetz zu gewinkelten Ketten auf, und die M-Partialstruktur wird zu Ketten von kondensierten Fünfringen umgeformt (Vergrößerung von d<sub>M</sub> um). 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 Juzsa et al.<sup>[2]</sup> haben für Li<sub>3</sub>AlN<sub>2</sub> und Li<sub>3</sub>GaN<sub>2</sub> sowie für Li<sub>3</sub>AlP<sub>2</sub> und Li<sub>3</sub>AlAs<sub>2</sub> polymere Partialstrukturen

schon 1961 von Goubeau und Anselment<sup>[13]</sup> spektroskopisch bewiesen wurde. Bindungslänge und -ordnung im Anion [BP<sub>2</sub>]<sup>3⊖</sup> ergänzen die entsprechenden Werte in Phosphoranaloga von Borazin R<sub>3</sub>R'<sub>3</sub>(BP)<sub>3</sub><sup>[14]</sup> in hervorragender Weise (d<sub>B–P</sub> = 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 Bauteile an einfache, optimale Organisationsformen. Ein mole-

[\*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, 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  $K_3BP_2 \cong M_3M'X_2 \cong M'_2X$  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 Prismenkannten 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  $d_{K-P}$  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:  $\Gamma_{vib} = \sum_g^+ (RE, \nu_1) + \sum_u^+ (IR, \nu_2) + \sum_u^+ (IR, \nu_3)$ , mit einer Isotopenaufspaltung ( $^{11}B, ^{10}B$ ) bei den IR-aktiven Moden  $\nu_2$  und  $\nu_3$ . In den IR-Spektren (Abb. 2) beobachtet man auch – neben den Gittermoden mit

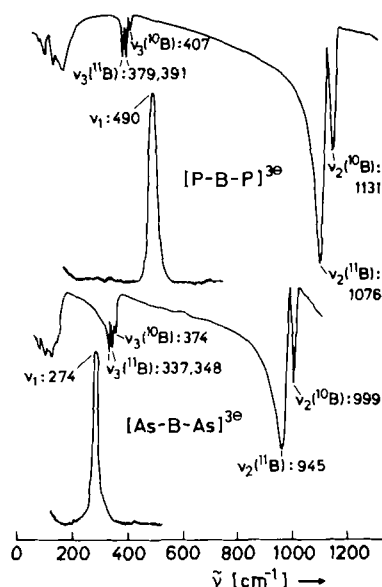


Abb. 2. IR- und Raman-Spektren von **1** (oben) und **2** (unten).

$\tilde{\nu} < 200$   $cm^{-1}$  – jeweils ein Dublett sehr hoher Frequenz ( $\nu_2$ ) und ein tiefer liegendes Triplett (site-Symmetrie-Aufspaltung;  $\nu_3$ ).  $\tilde{\nu}(^{11}B)/\tilde{\nu}(^{10}B)$  ist jeweils 0.95/1, wie erwartet<sup>[14]</sup>, und die nach Siebert<sup>[15]</sup> ermittelten Kraftkonstanten  $f, f', d$  [ $N \cdot cm^{-1}$ ] 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<sup>[16]</sup> erwartet man im Anion von **1** eine Bindungslänge von 183 pm. Die zugehörigen, rechnerisch ermittelten Schwingungswellenzahlen lauten 451 ( $\nu_1$ ), 1033 ( $\nu_2$ ) und 389  $cm^{-1}$  ( $\nu_3$ ). 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<sup>[17]</sup>. 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.* 39b (1984) 736.
- [6] J. Wolf, D. Weber, H. G. von Schnering, *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, Phosphor und BP bzw. BAs synthetisiert. Die Ausgangskomponenten (Molverhältnis K:B:Phosphor = 3:1:2) werden in verschweißten Nb-Tiegeln (Schutzhohlraum: 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**:  $C2/c$  (Nr. 15),  $a = 936.2(2)$ ,  $b = 889.4(2)$ ,  $c = 901.3(2)$  pm,  $\beta = 110.99(2)^\circ$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.802$  g  $cm^{-3}$ ;  $N(hkl)[N'(hkl)] = 702[523]$  mit  $I > 3\sigma(I)$ ;  $R_{\text{int}} = 0.034$ . **2**:  $C2/c$  (Nr. 15),  $a = 960.8(8)$ ,  $b = 910.8(7)$ ,  $c = 919.4(6)$  pm,  $\beta = 111.68(3)^\circ$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.468$  g  $cm^{-3}$ ,  $N(hkl)[N'(hkl)] = 739[608]$  mit  $I > 3\sigma(I)$ ,  $R_{\text{int}} = 0.067$ . – Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen vgl. M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [12] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* 71 (1987) 1.
- [13] V. J. Goubeau, W. Anselment, *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 Schimmelpilzarten<sup>[1]</sup>, das schon 1935 isoliert wurde, dessen korrekte Struktur **1** aber erst 1955 aufgeklärt werden konnte.

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