

Tabelle 1. Vergleich der Kristallstrukturdaten einiger Heterocyclobutene.



RX	PhAs (2)	PhP (3)	Cp ₂ Ti (1) [14a]	Br(PMe ₃) ₃ Ir [a]
Bindungslänge [Å]				
X-C(1)	1.989(6)	1.872(4)	2.122(5)	2.166(6)
X-C(3)	1.949(4)	1.826(3)	2.104(4)	2.134(5)
C(1)-C(2)	1.499(7)	1.510(5)	1.537(6)	1.525(8)
C(2)-C(3)	1.358(6)	1.359(4)	1.344(6)	1.344(7)
Bindungswinkel [°]				
C(1)-X-C(3)	69.9(2)	73.8(2)	69.3(2)	64.5(2)
X-C(1)-C(2)	89.4(3)	88.4(2)	86.0(3)	91.2(3)
X-C(3)-C(2)	95.4(3)	95.2(2)	91.8(3)	98.0(4)
C(1)-C(2)-C(3)	104.1(4)	101.3(3)	112.8(6)	106.1(5)
R-X-C(1)	102.3(2)	104.3(2)		
R-X-C(3)	101.7(2)	104.1(2)		

a) [14b], diese Struktur gilt für *p*-Tolyl-Substituenten statt der Phenylsubstituenten.

Sowohl das Arsa- als auch das Phosphacyclobuten ist erstaunlich robust: nach einem bis zu 20stündigen Erhitzen von **2** oder **3** in Toluol im Bombenrohr auf 100 °C war keine merkliche Zersetzung festzustellen. Erste Untersuchungen haben jedoch ergeben, daß **2** und **3** photochemisch reaktiv sind. Die Photochemie dieser Verbindungen wie auch die ihrer gesättigten Analoga wird derzeit untersucht. Wir haben außerdem festgestellt, daß eine ganze Anzahl von Heterocyclen über Transmetallierungsreaktionen aus Titanacyclen hergestellt werden kann; darüber werden wir an anderer Stelle berichten.

Eingegangen am 24. August 1989 [Z 3519]

- [1] Es gibt eine Reihe von Vorläufern für diese Transmetallierungsreaktionen. So ist kürzlich über die Synthese mehrerer Heterocyclen aus Zirconacyclopentadienen und -cyclopenten berichtet worden: P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2310; siehe auch M. D. Fryzuk, G. S. Bates, C. Stone, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 4425; *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1537; B. J. J. van de Heisteg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **5** (1986) 1749.
- [2] a) C. P. Casey, *React. Intermed. (Plenum)* **2** (1981) 135; b) J. P. Collman, L. S. Hege, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science, Mill Valley, CA, USA 1987; c) D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston: *Chemistry of Organozirconium and -hafnium Compounds*, Ellis Horwood, Chichester 1986; d) S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1047.
- [3] a) Übersicht: L. D. Quin: *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, Wiley, New York 1981, Kap. 4, zit. Lit.; b) S. A. Weissman, S. G. Baxter, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 1219.
- [4] Es gibt einen Bericht über die Synthese von Arsetanen: M. Mickiewicz, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 704.
- [5] Es existieren nur wenige Berichte über 1,2-Dihydrophosphete, z. B. a) R. H. Nielson, B. A. Boyd, D. A. DuBois, R. Hani, G. M. Scheide, J. T. Schore, U. G. Wettermark, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 463; b) B. Boyd, R. J. Thoma, R. H. Nielson, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 6121; c) A. Marinetti, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5001; d) Röntgenstrukturanalyse eines Carbonylmetallkomplexes von 1,2-Dihydrophosphet: N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **7** (1988) 1791.
- [6] Hergestellt nach Literaturmethoden aus dem Tebbe-Reagens und 1,2-Diphenylethin in THF und umkristallisiert aus Toluol/Pentan: F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6149.
- [7] Während dieses Manuskript in Vorbereitung war, haben Dooxsee et al. ebenfalls **3** über diese Transmetallierungsreaktion hergestellt und strukturell charakterisiert: K. M. Dooxsee (Eugene, OR, USA), persönliche Mitteilung; siehe K. M. Dooxsee, G. S. Shen, C. B. Knobler, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 9129.
- [8] Alle Arbeiten wurden in inerter Atmosphäre entweder in einem Trockenschrank (Vacuum Atmospheres) oder an einer Hochvakuumleitung mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.
- [9] Spektroskopische Daten: **2**: ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.6, 7.0–7.4 (je m. 15 H), 2.75 (d, *J*_{HH} = 13.3 Hz, 1 H), 2.35 (d, *J*_{HH} = 13.3 Hz, 1 H).

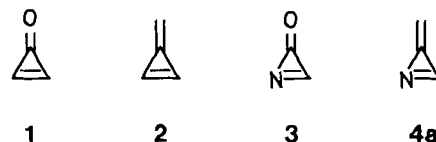
- ¹³C-NMR (75.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 147.0, 144.3, 141.0, 139.0, 137.7, 132.7, 129.3, 128.9, 128.6, 128.5, 127.6, 127.5, 126.9, 23.3 (CH₂, *J*_{CH} = 142.6, 145.5 Hz). – **3**: ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.6, 7.45–7.55, 7.2–7.4 (je m, 15 H), 2.94 (dd, *J*_{HH} = 14.5, *J*_{PH} = 10.1 Hz, 1 H), 2.55 (dd, *J*_{HH} = 14.5, *J*_{PH} = 4.2 Hz, 1 H). – ¹³C-NMR (75.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 144.7, 143.1 (d, *J*_{PC} = 7.1 Hz), 138.4 (d, *J*_{PC} = 33.9 Hz), 137.1 (d, *J*_{PC} = 4.0 Hz), 136.5 (d, *J*_{PC} = 10.5 Hz), 132.6 (d, *J*_{PC} = 19.0 Hz), 129.9 (d, *J*_{PC} = 1.3 Hz), 128.9, 128.8 (d, *J*_{PC} = 6.7 Hz), 128.7, 128.6, 127.9 (d, *J*_{PC} = 1.3 Hz), 127.4 (d, *J*_{PC} = 5.1 Hz), 127.0, 28.3 (CH₂, d, *J*_{PC} = 7.1, *J*_{CH} = 140.1, 143.5 Hz). – ³¹P-NMR (121.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = –18 (relativ zu H₃PO₄ extern).
- [10] Hochaufgelöstes EI-MS (70 eV): **2**⁺: *m/z* 344.0522 (ber. für AsC₂₁H₁₇ 344.0546). **3**⁺: *m/z* 300.1062 (ber. für PC₂₁H₁₇ 300.1068).
- [11] E. Breitmaier, W. Voelter: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, 3. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986.
- [12] Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2** wurden aus konzentrierten Diethyletherlösungen bei ca. –20 °C gezüchtet. Kristalldaten: AsC₂₁H₁₇, Parallelepipedon ~0.28 × 0.35 × 0.42 mm, monoklin, Raumgruppe *P2₁/n* (Nr. 14), *a* = 9.292(4), *b* = 6.734(1), *c* = 26.037(9) Å, β = 93.33(2)°, *T* = –70 °C, *V* = 1626.4 Å³, *MoKα*-Strahlung (CAD-4-Diffraktometer), μ(Mo) = 20.76 cm^{–1}, ρ_{ber} = 1.406 g cm^{–3}, *Z* = 4, *M_r* = 344.29. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anschließend isotroper Verfeinerung für alle H-Atome mit einem Voll-Matrix-Verfahren der kleinsten Quadrate verfeinert zu *R* = 0.042, *R_w* = 0.041, GOF = 1.34 für 2004 unabhängige Reflexe mit *I* ≥ 3σ(*I*) und 267 Variablen. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54274, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] Kristalldaten von **3**: PC₂₁H₁₇, unregelmäßiger Block ca. 0.30 × 0.25 × 0.40 mm, monoklin, Raumgruppe *P2₁/n* (Nr. 14), *a* = 9.248(2), *b* = 6.797(1), *c* = 25.851(6) Å, β = 93.50(1)°, *T* = –70 °C, *V* = 1621.9 Å³, *MoKα*-Strahlung, μ(Mo) = 1.58 cm^{–1}, ρ_{ber} = 1.230 g cm^{–3}, *Z* = 4, *M_r* = 300.34. Verbindung **3** wurde als isostrukturell zu **2** erkannt und – einschließlich isotroper Verfeinerung für alle H-Atome – mit einem Voll-Matrix-Verfahren der kleinsten Quadrate verfeinert zu *R* = 0.048, *R_w* = 0.038, GOF = 1.13 für 1485 unabhängige Reflexe mit *I* ≥ 3σ(*I*) und 267 Variablen. Für weitere Einzelheiten siehe [12].
- [14] a) R. J. McKinney, T. H. Tulip, D. L. Thorn, T. S. Coolbaugh, F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5584; b) J. C. Calabrese, D. C. Roe, D. L. Thorn, T. H. Tulip, *Organometallics* **3** (1984) 1223.
- [15] Die Atome P, C1, C2 und C3 im Vierring von **3** weichen von der mittleren Ringebene um 0.039, –0.071, 0.071 bzw. –0.061 Å ab.

2-Methylen-2*H*-azirine durch Photolyse von 1-Azidoallen^{**}

Von Klaus Banert* und Manfred Hagedorn

Während Cyclopropenon **1**^[1] seit mehreren Jahrzehnten bekannt ist und die ersten Synthesen des Methylen-cyclopropens **2**^[2] vor einigen Jahren beschrieben wurden, konnten bisher nur plausible Hinweise, aber keine eindeutigen Beweise für Derivate der Azaverbindungen **3**^[3] und **4a**^[4,5] gefunden werden. Wir berichten nun erstmals über Abfangreaktionen, die die Existenz von 2-Methylen-2*H*-azirin **4a** belegen, sowie über die Methylenazirin-Derivate **4b–d** und deren spektroskopische Daten.

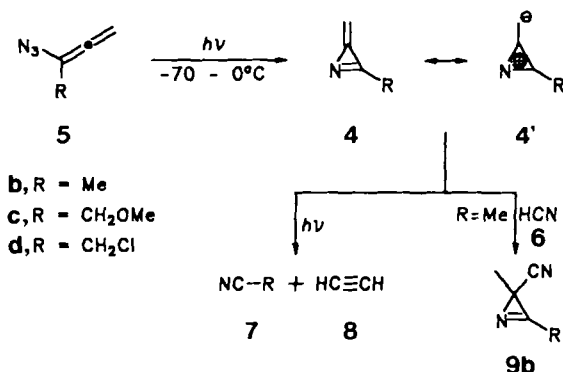
Die seit kurzem zugänglichen 1-Azidoallene **5**^[6] erweisen sich als ideale Vorläufer für Methylenazirine. Photolysen^[7]



[*] Dr. K. Banert, M. Hagedorn
Fachbereich 8, Organische Chemie II der Universität – Gesamthochschule
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

[**] Reaktionen ungesättigter Azide, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Frau E. Reibaus für gewissenhafte Mitarbeit. – 9. Mitteilung: [6].

von **5b–d** erzeugen **4b** (Ausb. $\leq 54\%$), **4c** ($\leq 59\%$) bzw. **4d** ($\leq 60\%$). Die Ausbeute an Methylazirinen wird durch eine photochemische Folgereaktion, die zu den Bruchstücken **7** und **8** führt, begrenzt^[7]. Längere Bestrahlung bewirkt den vollständigen Abbau von **4b–d**, wobei nahezu quantitativ **7b**, **7c** bzw. **7d** gebildet wird (Ausbeuten bezogen auf **5**), ohne daß Begleitprodukte nachweisbar wären. Bei Raumtemperatur sind Lösungen von **4b** höchstens 1 h, konzentriertere Lösungen von **4c** oder **4d** nur wenige Minuten stabil.



Obwohl die Methylazirine **4b–d** schon in Lösung rasch polymerisieren^[8], kann ihre Struktur durch spektroskopische Daten (Tabelle 1) gesichert werden. Im Bereich der Doppelbindungs-Streckschwingungen ähnelt das IR-Spek-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **4b–d**, **9b** und **14** [a].

4b : IR: $\tilde{\nu} = 1915(\text{w})$, 1855, 1560, 1215. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.70$ (s, 3H), 4.11 (d, $J = 2.0$, 1H), 4.34 (d, $J = 2.0$, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.9$ (q, CH ₃), 64.6 (t, $J \approx 167$, CH ₂), 133.15 (s, C-2), 186.8 (s, C-3). GC-MS: m/z 67 (M^\oplus , 100%), 66 (22), 41 ($[M-\text{C}_2\text{H}_2]^\oplus$, 96), 26 ($[M-\text{MeCN}]^\oplus$, 30)
4c : IR: $\tilde{\nu} = 1850$. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.58$ (s, 3H), 4.19 (d, $J = 2.3$, 1H), 4.40 (d, $J = 2.3$, 1H), 4.88 (s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (-30°C): $\delta = 59.9$ (q, $J \approx 143$, CH ₃), 65.4 (t, $J \approx 168$, C=CH ₂), 68.0 (t, $J \approx 147$, OCH ₂), 131.3 (s, C-2), 187.7 (s, C-3)
4d : $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.23$ (d, $J = 2.6$, 1H), 4.48 (d, $J = 2.6$, 1H), 4.88 (s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (-30°C): $\delta = 38.5$ (t, $J \approx 156$, CH ₂ Cl), 66.3 (t, $J \approx 168$, C=CH ₂), 133.5 (s, C-2), 185.5 (s, C-3)
9b : IR (CCl ₄): $\tilde{\nu} = 2230$ (C≡N), 1770 (C=N). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.50$ (s, CH ₃ an C-2), 2.56 (s, CH ₃ an C-3). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 12.0$ (q, CH ₃ an C-3), 20.1 (q, CH ₃ an C-2), 20.8 (s, C-2), 121.2 (s, C≡N), 166.4 (s, C-3). GC-MS: m/z 94 (M^\oplus , 34%), 93 (28), 53 ($[M-\text{MeCN}]^\oplus$, 56), 42 (100)
14 : $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.21$ (s, 1H), 2.64 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 12.5$ (q, CH ₃), 13.7 (d, $J \approx 200$, C-2), 119.3 (s, C≡N), 160.1 (s, C-3). GC-MS: m/z 80 (M^\oplus , 23%), 79 (9), 54 ($[M-\text{CN}]^\oplus$, 13), 53 ($[M-\text{HCN}]^\oplus$, 100)

[a] IR- und NMR-Spektren in CDCl₃ (falls keine andere Angabe); $^1\text{H-NMR}$ bei 80 und 400 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$ bei 100.6 MHz; GC-MS bei 70 eV; $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹, J in Hz.

trum von **4b** den Spektren substituierter Methylencyclopropene^[9], während die Frequenz der C=N-Streckschwingung deutlich gegenüber denen von einfachen 2H-Azirinen^[10] verschoben ist. Eine Beteiligung der dipolaren Resonanzform **4'**, die als Teilstruktur ein aromatisches Azirinylium-Ion^[11] enthält, kommt in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der 2-Methylen-2H-azirine zum Ausdruck: Das Signal für C-3 liegt bei ungewöhnlich tiefem Feld, während für den sp²-hybridisierten Methylen-Kohlenstoff ein relativ kleiner δ -Wert ermittelt wird. Dies verdeutlicht ein Vergleich mit einfachen 2H-Azirinen^[10] sowie mit den Heterocyclen **10**^[12], **11**^[13] und **12**^[14] (Abb. 1). Analoge, aber noch deutlichere Verschiebungen der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale ergeben sich für **2**^[2a] beim Vergleich mit den Daten für Cyclopropen^[15] und Methylencyclopropan^[16].

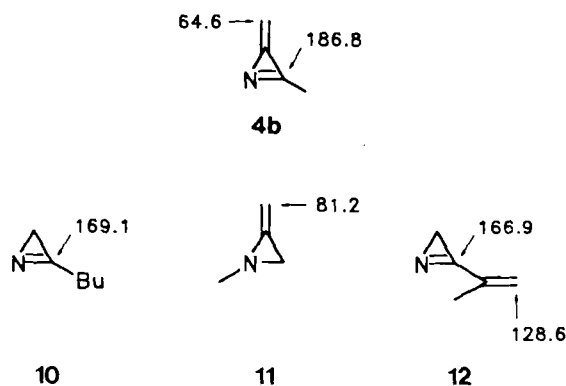
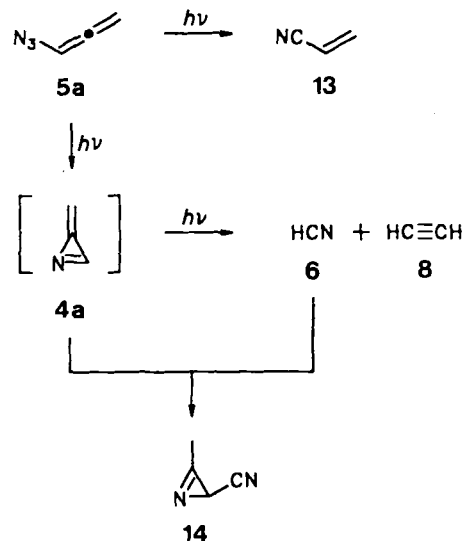


Abb. 1. Ausgewählte $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (δ -Werte) von **4b** sowie zum Vergleich von **10**, **11** [13] und **12**.

Mit Cyanwasserstoff **6** in Chloroform reagiert **4b** mit 84% Ausbeute zum Azirin **9b**, das auch bei der Photolyse von **5b** in Gegenwart eines Überschusses an **6** gebildet wird (74%, bezogen auf **5b**). In diesem Fall muß die Bestrahlung bei 0 °C durchgeführt werden, weil die Addition von **6** an **4b** bei tieferen Temperaturen nicht mit dem photochemischen Zerfall zu **7b** und **8** konkurrieren kann.

Photolysen des Azidoallens **5a** ergeben die Produkte **6**, **8**, **13** und **14** in Zusammensetzungen, die stark von der Temperatur (0 bis -70°C) und der Konzentration von **5a**^[17] abhän-



gen. Während die Ausbeute an **8** mit steigender Temperatur abnimmt (-70°C 35%, -30°C ca. 9%, 0°C 7%), bleibt die Ausbeute an **13** (24–30%) nahezu konstant. Cyanwasserstoff **6** kann nur nach der Bestrahlung bei tiefer Temperatur nachgewiesen werden (ca. 40% bei -70°C). Dagegen bildet sich **14** eher bei höheren Temperaturen (2–4% bei 0 bis -30°C , Spuren bei -70°C).

Wir deuten **6**, **8** und **14** als Folgeprodukte der Stammverbindung **4a** („1-Azatriafulven“). Dies erscheint plausibel, wenn man diese Reaktion mit den Reaktionen von **4b–d** vergleicht. Wie effektiv die Bildung von **14** aus **4a** und **6** mit der Photoreaktion $4a \rightarrow 6 + 8$ konkurrieren kann, ist offensichtlich von der Temperatur und der Konzentration an Cyanwasserstoff **6** abhängig. Wird **5a** in Gegenwart eines Überschusses an zugesetztem **6** bei 0 bis -70°C photolytisiert, so erhöht sich die Ausbeute an **14** auf 54–57%, während sie sich für **13** kaum verändert und für **8** abnimmt. Da

auch bei -70°C eine gute Ausbeute an **14** erzielt werden kann, läuft die Addition **4a** + **6** \rightarrow **14** vermutlich viel schneller ab als die analoge Reaktion **4b** + **6** \rightarrow **9b**. Acrylnitril **13** wird höchstwahrscheinlich nicht aus **4a**, sondern über einen anderen Weg aus **5a** erzeugt. Deshalb erweist sich die Ausbeute an **13** als nahezu unabhängig von der Temperatur und der Konzentration an **6**.

Zur Zeit versuchen wir, das vermutlich sehr instabile^[17] **4a** bei noch tieferen Temperaturen spektroskopisch zu charakterisieren.

Eingegangen am 7. September,
ergänzte Fassung am 10. Oktober 1989 [Z 3541]

CAS-Registry-Nummern:

4a, 110027-86-6; **4b**, 124318-31-6; **4c**, 124318-32-7; **4d**, 124318-33-8; **5a**, 88596-79-6; **5b**, 123625-03-6; **5c**, 123625-04-7; **5d**, 123625-05-8; **8**, 74-86-2; **9b**, 124318-34-9; **13**, 107-13-1; **14**, 124318-35-0.

- [1] R. Breslow, G. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 3073.
- [2] a) W. E. Billups, L.-J. Lin, E. W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3698–3699; b) S. W. Staley, T. D. Norden, *ibid.* **106** (1984) 3699–3700.
- [3] A. Hassner, R. J. Isbister, R. B. Greenwald, J. T. Klug, E. C. Taylor, *Tetrahedron* **25** (1969) 1637–1641; A. Padwa, J. K. Rasmussen, A. Tremper, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2605–2614.
- [4] E. M. Burgess, J. P. Sanchez, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 176–178; **39** (1974) 940–948.
- [5] Über die quantenmechanisch berechnete Gesamtenergie von **4a** berichten E.-U. Würthwein, R. Weigmann, *Angew. Chem.* **99** (1987) 918–919; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 923–924.
- [6] K. Banert, M. Hagedorn, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1710–1711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1675–1676.
- [7] Photolysen von **5** wurden in CDCl_3 , CCl_4 oder Ether durchgeführt (Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150 und Q 81 der Quarzlampengesellschaft Hanau, Duran-NMR-Röhrchen). Die Identifizierung von **6**, **7**, **8** und **13** erfolgte über ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten sowie teilweise über analytische Gaschromatographie, wobei die Proben in allen Fällen mit authentischen Proben verglichen wurden. Alle Ausbeuten wurden ^1H -NMR-spektroskopisch über einen internen Standard (z. B. Naphthalin) bestimmt. Sie beziehen sich immer auf eingesetztes (nicht auf umgesetztes) **5**. Verbindung **5a** (0.06–0.07 M CDCl_3 -Lösung in abgeschmolzenen Röhrchen) wurde in der Regel bis zum vollständigen Umsatz des Edukts bestrahlt.
- [8] Die geringe Stabilität der Methylenazirine steht im Gegensatz zur ungewöhnlich großen Beständigkeit, die den Azirimininen zugeschrieben wird: W. Meyer zu Reckendorf, N. Schultz, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1094–1096; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1075–1077.
- [9] B. Halton, M. G. Banwell in Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of the Cyclopropyl Group, Part 2*, Wiley, Chichester 1987, S. 1223–1339, zit. Lit.; T. Eicher, J. L. Weber, *Top. Curr. Chem.* **57** (1975) 1–109, zit. Lit.; D. Wendisch in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie, Band IV/3*, Thieme, Stuttgart 1971, S. 749–763, zit. Lit.
- [10] V. Nair in A. Hassner (Hrsg.): *Small Ring Heterocycles, Part 1*, in A. Weissberger, E. C. Taylor (Hrsg.): *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 42*, Wiley, New York 1983, S. 215–332, zit. Lit.
- [11] Azirinylium-Ionen wurden als Zwischenstufen von Umlagerungsreaktionen sowie bei der Interpretation von Massenspektren diskutiert und in theoretischen Arbeiten erörtert: G. R. Harvey, K. W. Ratts, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 3907–3910; J. Ciabattini, M. Cabell, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 1482–1483; C. U. Pittman, Jr., A. Kress, T. B. Patterson, P. Walton, L. D. Kispert, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 373–378; A. Padwa, T. J. Blacklock, P. H. J. Carlsen, M. Pulwer, *ibid.* **44** (1979) 3281–3287; K. Krogh-Jespersen, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 4553–4556; G. Bouchoux, Y. Hoppilliard, *Org. Mass Spectrom.* **16** (1981) 459–464; T. C. Gallagher, R. C. Storr, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 2905–2908; K. Krogh-Jespersen, C. M. Young, R. A. Moss, M. Wlostowski, *ibid.* **23** (1982) 2339–2342; D. J. Swanton, G. B. Bacskey, G. D. Willett, N. S. Hush, *J. Mol. Struct. (Theochim)* **91** (1983) 313–323.
- [12] Gemessen in CDCl_3 bei 100.6 MHz; Synthese: G. Smolinsky, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 3557–3559.
- [13] H. Quast, R. Frank, A. Heublein, E. Schmitt, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1814–1835.
- [14] K. Banert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 231–232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 216–217.
- [15] H. Günther, H. Seel, *Org. Magn. Reson.* **8** (1976) 299–300.
- [16] H. Günther, W. Herrig, *Chem. Ber.* **106** (1973) 3938–3950.
- [17] In 3-Stellung unsubstituierte 2H-Azirine erweisen sich als besonders instabil: K. Isomura, M. Okada, H. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4073–4076.

CO_3^{2-} -isostere Anionen in Cs_5SiP_3 , Cs_5SiAs_3 , Cs_5GeP_3 und Cs_5GeAs_3 **

Von Brigitte Eisenmann*, Jürgen Klein und Mehmet Somer

Die Sauerstoffliganden im Orthosilicat-Ion SiO_4^{4-} und im Orthogermanat-Ion GeO_4^{4-} lassen sich vollständig durch die 5 B-Elemente Phosphor oder Arsen ersetzen. Die Ladungen der resultierenden, isosteren Zintl-Anionen SiP_4^{8-} und SiAs_4^{8-} bzw. GeP_4^{8-} und GeAs_4^{8-} können durch zweifach positive Kationen ($\text{E}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)^[1–3] oder durch einfach (Na) und zweifach positive Kationen ($\text{E}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$)^[4] im Verhältnis 4:2 kompensiert werden. Im Gegensatz zu den farblosen Oxosilicaten und -germanaten sind diese Phosphido- und Arsenidosilicate bzw. -germanate tiefdunkelrot bis schwarz und zeigen starke Reflexion.

Versuche, die zweifach positiven Kationen vollständig durch Na^+ -Ionen zu ersetzen, gelangen bisher nicht. Sie führen stets zu Verbindungen Na_5SiX_3 bzw. Na_5GeX_3 ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$). In diesen liegen oligomere, zweikernige Einheiten $[\text{Si}_2\text{X}_6]^{10-}$ bzw. $[\text{Ge}_2\text{X}_6]^{10-}$ vor^[5,6], die aus zwei über eine gemeinsame Kante verbundenen Tetraedern gebildet werden.

Wir tauschten nun Natrium gegen das deutlich größere Caesium aus und erhielten die analog zusammengesetzten Verbindungen Cs_5SiX_3 und Cs_5GeX_3 ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) in Form metallisch dunkler, außerordentlich luftempfindlicher Kristalle. Die Verbindungen bilden eine isotype Reihe; in ihren Kristallstrukturen liegen nach vollständigen röntgenographischen Strukturbestimmungen^[7] isolierte Einheiten SiP_3^{5-} , SiAs_3^{5-} bzw. GeP_3^{5-} , GeAs_3^{5-} vor, in denen das Zentralatom nur noch dreifach von P- bzw. As-Atomen koordiniert ist. Die Anionen sind streng planar, jedoch nicht exakt trigonal. Die Schwankungsbreite der Bindungslängen ist gering; die

Tabelle 1. Bindungslängen d ($\text{E}^{\text{IV}}\text{-E}^{\text{III}}$) und Bindungswinkel \angle ($\text{E}^{\text{III}}\text{-E}^{\text{IV}}\text{-E}^{\text{III}}$) in den Anionen [a].

Verbindung	d [pm]	\angle [°]	d_m [pm]	d_1 [pm]	d_2 [pm]	n
Cs_5SiP_3	217.9	116.5	219.0	225.2	205.2	1.22
	218.1	122.0				
	221.0	121.5				
Cs_5SiAs_3	228.2	116.2	229.1	236.8	219.2	1.28
	228.5	122.4				
	230.6	121.4				
Cs_5GeP_3	226.8	115.7	227.3	230.8	210.8	1.12
	227.0	121.8				
	228.2	122.1				
Cs_5GeAs_3	235.6	116.1	236.7	243.8	223.8	1.26
	235.9	121.8				
	238.5	122.1				

[a] d_m = gemittelte Bindungslänge; d_1 = bezüglich der Elektronegativitätsdifferenz korrigierte Einfachbindungslänge nach Pauling; d_2 = bezüglich der Elektronegativitätsdifferenz korrigierte Doppelbindungslänge nach Pauling; n = Bindungsordnung nach Pauling.

maximale Differenz der Bindungswinkel beträgt bei allen vier Verbindungen etwa 6° (Tabelle 1). Die mittleren Bindungslängen sind deutlich kürzer als die Summe der bezüg-

* Dr. B. Eisenmann, Dipl.-Ing. J. Klein, Dr. M. Somer [†]
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 10, D-6100 Darmstadt

[†] Ständige Adresse: Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt gefördert. Herrn Prof. Dr. R. Kniep danken wir für anregende Diskussionen.