

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.

lich der Elektronegativitätsdifferenz korrigierten Einfachbindungsradialen^[8]. Für die Bindungsordnung nach Pauling^[18] errechnen sich Werte zwischen 1.28 (SiAs_3^{5-}) und 1.12 (GeP_3^{5-}).

Im Kristall liegen alle Atome in Ebenen (0 1 0) bei $y = 1/4$ und $y = 3/4$; bezogen auf die Projektionsrichtung [0 1 0] von Abbildung 1 sind die SiX_3^{5-} - oder GeX_3^{5-} -Baugruppen in

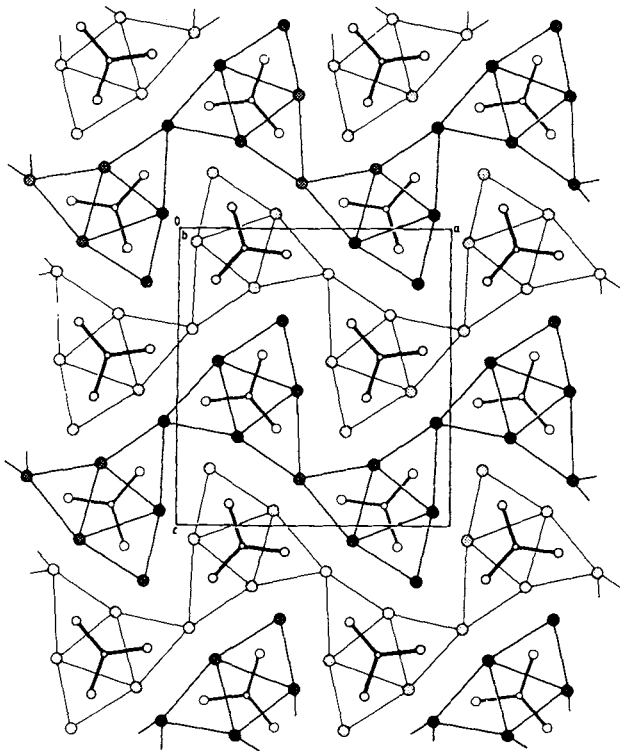


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur der Verbindungen Cs_3SiP_3 , Cs_3SiAs_3 , Cs_3GeP_3 und Cs_3GeAs_3 auf (0 1 0). Die Cs-Atome sind als schraffierte Kreise, die Si- und Ge-Atome als kleine leere, die P- und As-Atome als große leere Kreise wiedergegeben; die unterschiedlichen Strichstärken markieren die um $1/2$ in b versetzten Höhen. Die Verbindungslinien zwischen den Cs-Atomen geben keine gerichteten Bindungen wieder, sondern dienen der Verdeutlichung der Polyeder.

diesen Ebenen versetzt gegeneinander angeordnet. Die ladungsausgleichenden Cs-Ionen umschließen die Anionen in Form großer, verzerrt trigonaler Prismen, bei denen die Kantenmitten der Basisflächen jeweils durch ein weiteres Cs-Atom besetzt sind. Die großen Prismen lassen sich damit auch als Verband von vier über ihre Prismenflächen miteinander verknüpften, kleineren trigonalen Prismen beschreiben, die für sich jeweils das Koordinationspolyeder um jedes Atom der anionischen Baugruppen bilden. Die Verknüpfung der größeren Prismen über ihre Basisflächen führt parallel [0 1 0] zur Entstehung von Dreiecksäulen, die ihrerseits über je zwei gemeinsame Kanten zu gewellten Schichten weiterverbunden werden. Benachbarte Schichten, bezüglich der Anionenebenen um $1/2$ in b gegeneinander versetzt, greifen so ineinander, daß 'freie' Prismenkanten der einen und verknüpfende Kanten der anderen Schicht benachbart sind.

Die SiX_3^{5-} und GeX_3^{5-} -Ionen fügen sich bezüglich ihrer Struktur in die Reihe der 24-Valenzelektronen-Einheiten BO_3^{3-} , CO_3^{2-} und NO_3^- ein, also Oxoanionen der ersten Achterperiode. Sie sind die ersten Beispiele für planare YX_3 -Anionen im Festkörper, bei denen Zentralatome und Liganden höheren Perioden angehören. Für das PS_3^- -Ion war zwar im gasförmigen Zustand ein trigonal-planarer Bau abgeleitet

worden, doch konnte dieser im festen Zustand nicht eindeutig nachgewiesen werden^[9]. Homonucleare, trigonal-planare Si_4 -Cluster finden sich in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ^[10]. Hier zeigen Bandstruktur-Rechnungen^[11], daß weitgehend kovalente Li-Si-Wechselwirkungen zur Stabilisierung der Cluster beitragen.

Experimentelles

Die Elemente (Cs:Si oder Ge:P oder As) werden im Molverhältnis 7:1:3 unter Argon in Tantallampullen eingewogen, innerhalb von 4 h auf 675°C erhitzt, 6–8 h bei dieser Temperatur gehalten und dann in 40 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Für die Präparation der Phosphorverbindungen wird der elementare Phosphor durch äquivalente Mengen Cs_3P_6 ersetzt. Das überschüssige Cs wird im Hochvakuum bei 150°C abdestilliert. Nach Röntgenpulveraufnahmen fallen die Verbindungen phasenrein an. Sie bilden dunkel metallisch glänzende, leistenförmige Kristalle, die sich an feuchter Luft momentan zu noch unbekannten Produkten zersetzen.

Eingegangen am 1. September 1989 [Z 3533]

- [1] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 197.
- [2] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 475 (1981) 74.
- [3] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 95.
- [4] H. G. von Schnering, M. Hartweg, H. Kalpen, J. Nuß, W. Hönl, *Z. Kristallogr.* 182 (1988) 238.
- [5] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 886.
- [6] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, unveröffentlicht.
- [7] Daten zu den Kristallstrukturen: Messung: PW 1100-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, $\theta/2\theta$ -Scan, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Auswertung: SHELXS-86, SHELX-76, direkte Methoden, kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix, jeweils 55 freie Variable. – Cs_3SiP_3 : $a = 1414.4(4)$, $b = 599.5(2)$, $c = 1550.0(4)$ pm; Raumgruppe $Pnma$; $Z = 4$; $R_{\text{int}} = 0.057$ für $N_{\text{hkl}} = 1938$. – Cs_3SiAs_3 : $a = 1446.7(4)$, $b = 604.3(2)$, $c = 1582.0(4)$ pm; Raumgruppe $Pnma$; $Z = 4$; $R_{\text{int}} = 0.054$ für $N_{\text{hkl}} = 1850$. – Cs_3GeP_3 : $a = 1431.1(4)$, $b = 599.4(2)$, $c = 1561.8(4)$ pm; Raumgruppe $Pnma$; $Z = 4$; $R_{\text{int}} = 0.083$ für $N_{\text{hkl}} = 1903$. – Cs_3GeAs_3 : $a = 1461.5(4)$, $b = 604.5(2)$, $c = 1596.4(4)$ pm; Raumgruppe $Pnma$; $Z = 4$; $R_{\text{int}} = 0.077$ für $N_{\text{hkl}} = 1628$. 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-54182, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 210–227; *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca 1960.
- [9] H. W. Roesky, R. A. Ahlrichs, S. Brode, *Angew. Chem.* 98 (1986) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 82.
- [10] H. G. von Schnering, R. Nesper, J. Curda, C.-F. Tebbe, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1033.
- [11] M. C. Böhm, R. Ramirez, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 4870.

Ein cyclodimeres Silaketenimin**

Von Manfred Weidenbruch*, Brigitte Brand-Roth, Siegfried Pohl und Wolfgang Saak

Professor Gerhard Fritz zum 70. Geburtstag gewidmet

Trotz der großen Fortschritte, die in den letzten Jahren auf dem Gebiet ungesättigter Siliciumverbindungen erzielt wur-

[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dipl.-Chem. B. Brand-Roth, Prof. Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. W. Saak
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

[**] Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 38. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 37. Mitteilung: M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl, W. Saak, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.