

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

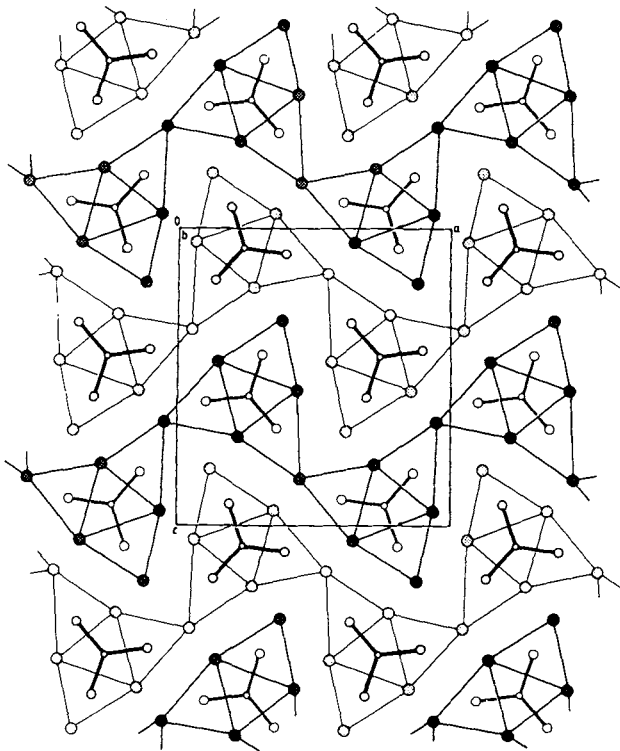


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur der Verbindungen Cs_3SiP_3 , Cs_3SiAs_3 , Cs_3GeP_3 und Cs_3GeAs_3 auf (0 1 0). Die Cs-Atome sind als schraffierte Kreise, die Si- und Ge-Atome als kleine leere, die P- und As-Atome als große leere Kreise wiedergegeben; die unterschiedlichen Strichstärken markieren 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^{3-} 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, MoK_α -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

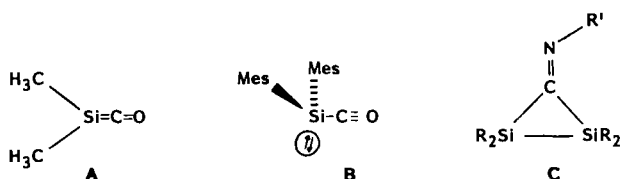
Trotz der großen Fortschritte, die in den letzten Jahren auf dem Gebiet ungesättigter Siliciumverbindungen erzielt wur-

[*] 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.

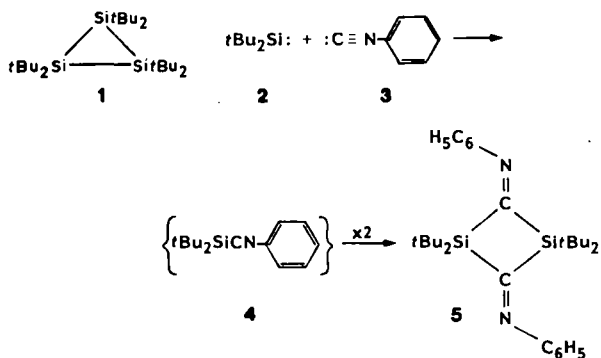
den^[1], fehlen bisher Verbindungen, in denen Silicium Teil eines kumulierten Doppelbindungssystems ist.

Kürzlich untersuchten Arrington et al.^[2] sowie Pearsell und West^[3] die Reaktionen von Silandiolen (Silylenen) mit Kohlenmonoxid in der Matrix. Während mit Dimethylsilylandiol das Silaketen **A** entstehen soll^[2], sprechen etwa beim Dimesitylsilylandiol-Additionsprodukt die Elektronenanregungsspektren und die Bildung von Disilenen beim Auftauen der Matrix eher für Lewis-Säure-Base-Addukte des Typs **B** zwischen dem Silandiyl und CO. Nach theoretischen Berechnungen an der Wasserstoffverbindung H_2SiCO hat die nicht-planare Form **B** eine deutlich niedrigere Energie als die planare Anordnung **A**^[4].



Bei den Umsetzungen von Di-*tert*-butylsilylandiol **2** mit Phospha-alkinen^[5] und Nitrilen^[6] hatten wir gefunden, daß diese in beiden Fällen durch [2 + 1]-Cycloadditionen eingeleitet wurden und drei- bzw. sechsgliedrige Ringe ergaben. Reaktionen von **2** mit den zu CO isoelektronischen Isocyaniden sollten hingegen primär eher zu Verbindungen des Typs **A** oder **B** oder zu deren Folgeprodukten führen.

Tatsächlich liefert die Einwirkung von **2**, das photolytisch aus Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan **1**^[7] erhalten wurde, auf



Phenylisocyanid **3** eine Verbindung **5**^[8], deren Massenspektren und NMR-Daten auf ein cyclodimeres Silaketenimin hindeuten. Die Röntgenstrukturanalyse^[9] (Abb. 1) sichert

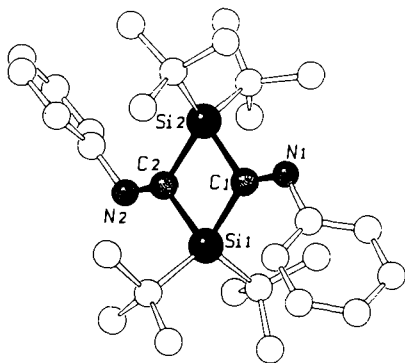
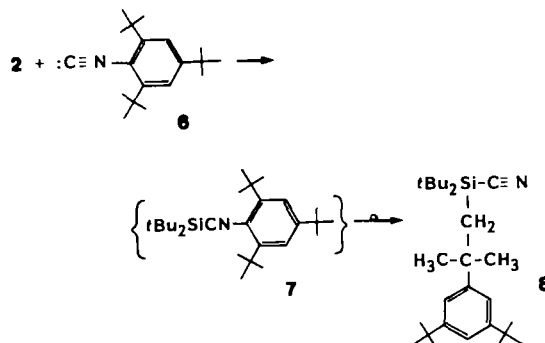


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen): C1-Si1 195.0(3), C2-Si1 192.8(3), C1-Si2 192.9(3), C2-Si2 194.8(3), C1-N1 127.7(3), C2-N2 128.3(3); C1-Si1-C2 = C1-Si2-C2 83.0(1), Si1-C1-Si2 = Si1-C2-Si2 97.0(1).

dessen Aufbau und macht deutlich, daß die beiden Phenylringe im Kristall ausschließlich *trans*-angeordnet sind. Die Ringatome liegen ebenso wie die exocyclischen N-Atome nahezu exakt in einer Ebene. Innerhalb des Rings tritt der kleinere Winkel jeweils an den Si-Atomen, der größere an den Kohlenstoffatomen auf.

Auffallendstes Merkmal von **5** ist seine rubinrote Farbe, die sich in der Absorption von $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ widerspiegelt. Diese für Silylimine extreme Verschiebung der längstwelligsten Bande wurde bisher nur bei einem Disilacyclopropanimin **C** mit $\lambda = 510 \text{ nm}$ beobachtet, das durch Isocyanid-Addition an ein Disilen erhalten wurde^[10]. Die dort diskutierten Möglichkeiten für die Farbigekeit der Verbindung – Einfluß der Ringspannung auf die Übergangsenergie oder ein intramolekularer Si-Si ($\sigma \rightarrow \pi$)-Charge-Transfer – müssen aufgrund des gleichen Phänomens bei der spannungsärmeren Verbindung **5** in Frage gestellt werden. Einfache MO-Betrachtungen deuten darauf hin, daß die Erniedrigung der Anregungsenergie eher auf eine adiabatische Verschiebung des angeregten Zustands in Richtung auf das Minimum des Grundzustandes zurückzuführen ist^[11].

Um sicherzustellen, daß **5** tatsächlich über das Silaketenimin vom Typ **4** und nicht aus einer zweimaligen Addition von **3** an das bei der Photolyse von **1** mitgebildete Tetra-*tert*-butyldisilen resultiert, haben wir **2** mit dem Isocyanid **6**^[12] umgesetzt, dessen sperrige *ortho-tert*-Butylgruppen sowohl eine Cyclodimerisation als auch eine Insertion in die Si-Si-Bindung eines möglichen Zwischenproduktes vom Typ **C** erschweren sollten.



Tatsächlich wird hierbei eine monomere Verbindung isoliert, die aus **2** und **6** im Verhältnis 1 : 1 zusammengesetzt ist. Die spektroskopischen Daten weisen allerdings darauf hin, daß sich das erwartete Intermediat **7** in das Trialkylsilylcyanid **8**^[13] umgelagert hat. Derartige Aryl-Alkyl-Isomerisierungen der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe wurden inzwischen mehrfach^[14] beobachtet; ihr Mechanismus ist jedoch noch unverständlich.

Um zu prüfen, ob **8** nicht aus einem Vorläufer vom Typ **5** über eine CH-Aktivierung der peripheren *tert*-Butylgruppe resultiert, haben wir zusätzlich die Photolyse von **1** in Gegenwart von 2,4,6-Trimethylphenylisocyanid (Mesitylisocyanid) durchgeführt. Diese Verbindung enthält ebenfalls zur Isomerisierung befähigte Methylgruppen, kann jedoch mit der sterischen Überladung von **6** nicht konkurrieren. Isoliert wird in diesem Fall wiederum ein Derivat von **5** mit Mesityl- anstelle der Phenylgruppen. Obgleich andere Bildungsweisen für **5** damit nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden können, machen diese Umsetzungen doch wahrscheinlich, daß **2** und **3** über die monomere Verbindung **4** vermutlich das Cyclodimer **5** bilden.

Arbeitsvorschriften

5: Eine Lösung von 0.42 g (1.0 mmol) **1** und 0.31 g (3.0 mmol) **3** in 40 mL Petrolether (40–60 °C) wird mit einer Quecksilbermitteldrucklampe 2 h bei 20 °C belichtet. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand ergibt nach fraktionierender Kristallisation aus *n*-Pentan 0.16 g (65% Ausbeute, bezogen auf **1**) rubinrote Kristalle von **5**.

8: Analog zur Synthese von **5** liefern 0.42 g (1.0 mmol) **1** und 0.82 g (3.0 mmol) **6** in 70 mL Petrolether 40–60 °C nach 6 h bei 20 °C 0.29 g (70%) kristallines **8**.

Eingegangen am 25. August,
ergänzte Fassung am 2. Oktober 1989 [Z 3520]

CAS-Registry-Nummern:

1, 89463-49-0; **2**, 98187-49-6; **3**, 931-54-4; **5**, 124127-38-4; **6**, 69847-28-5; **8**, 124127-37-3.

- [1] Übersicht: G. Raabe, J. Michl in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2*, Wiley, Chichester 1989, S. 1015.
- [2] C. A. Arrington, J. T. Petty, S. E. Payne, W. C. K. Haskins, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6240.
- [3] M.-A. Pearsall, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7228.
- [4] T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1031.
- [5] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* **99** (1987) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 776.
- [6] M. Weidenbruch, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **314** (1986) 25.
- [7] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **96** (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 302.
- [8] **5**: Fp = 173–178 °C. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.84 (s, 36 H), 7.66 bis 7.93 (m, 10 H). ¹³C-NMR (75.44 MHz, C₆D₆): δ = 23.84, 30.55, 118.56, 125.52, 129.21, 160.43. MS (EI, 70 eV): *m/z* 490 (*M*⁺, 3%), 387 (*M*⁺ – 103, 100%). IR (fest in KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}] = 1585 (C=N). UV/VIS: λ_{max} [nm] (ε) = 311 (8990), 456 (1060), 520 (530). Korrekte C,H,N-Analyse.
- [9] **5**: Orthorhombisch, Raumgruppe, *Pbca* (Nr. 61), *a* = 1665.4(1), *b* = 1730.1(1), *c* = 2086.1(1) pm, *V* = 6010.7 × 10⁶ pm³, *Z* = 8, ρ_{ver} = 1.085 g cm^{–3}; 4735 unabhängige Reflexe, beobachtet (*I* > 2σ(*I*)) 3544, Zahl der Variablen 307, *R* = 0.050, *R*_w = 0.047. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54149, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, K. J. Haller, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1605, zit. Lit.
- [11] R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 6137, zit. Lit.
- [12] **6**, Fp = 132–136 °C, wurde nach der Phosgen-Methode (siehe I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knapfer, K. Offermann, *Angew. Chem.* **77** (1965) 492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 432) aus *N*-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)formamid in 86% Ausbeute erhalten.
- [13] **8**: Farblose Kristalle, Fp = 134 °C. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.84 (s, 18 H), 1.14 (s, 2 H), 1.39 (s, 18 H), 1.60 (s, 6 H), 7.40 (t, 1 H), 7.52 (d, 2 H); ⁴*J* = 1.62 Hz. ¹³C-NMR (75.44 MHz, C₆D₆): δ = 19.17, 26.47 (CH₂), 27.94, 31.69, 32.21, 35.13, 37.33, 120.93, 148.34, 150.49. MS (EI, 70 eV): *m/z* 413 (*M*⁺, 5%); 398 (*M*⁺ – 15, 17); 356 (*M*⁺ – 57, 23). IR (fest in KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}] = 2185 (C≡N). Korrekte C,H,N-Analyse.
- [14] M. Weidenbruch, K. Schäfers, S. Pohl, W. Saak, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **346** (1988) 171; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **570** (1989) 75.

Synthese von (–)-Neplanocin A aus (R,R)-Weinsäure**

Von Hans Jürgen Bestmann* und Dieter Roth

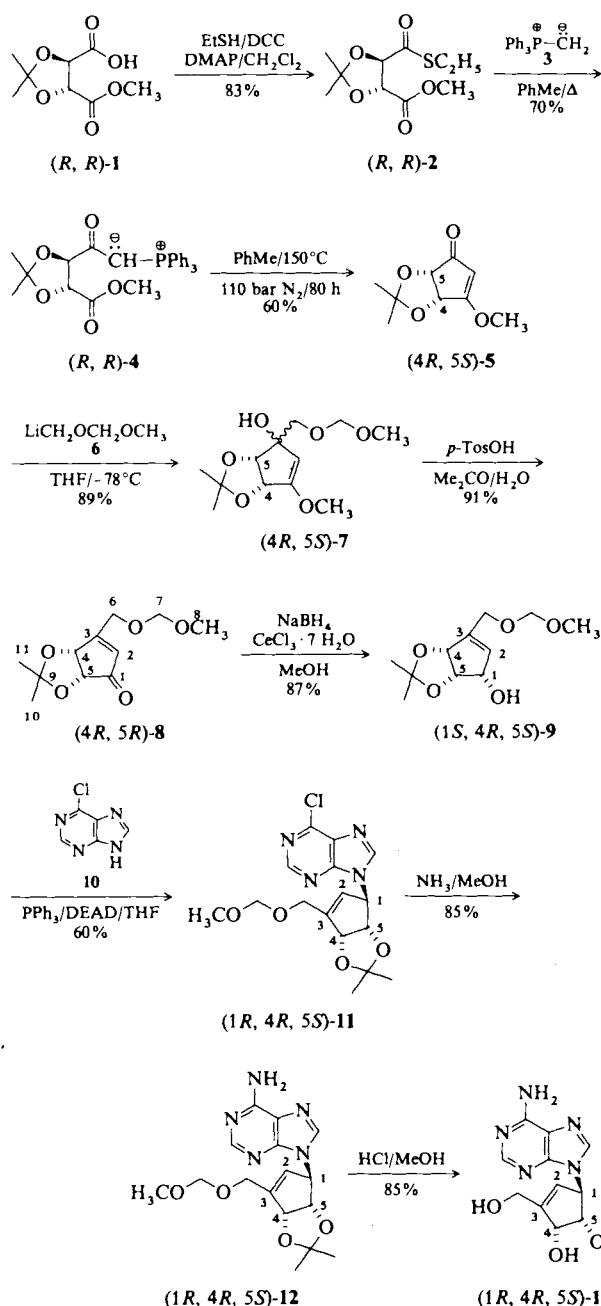
Wir haben kürzlich über die Möglichkeit berichtet, Weinsäure in optisch aktive Cyclopentandiol-Synthesebausteine,

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. D. Roth
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Wir danken der Hoechst AG für die Untersuchungen zur biologischen Aktivität von **13**.

z. B. **5**, zu überführen^[1]. Hier sei nun der Einsatz von **5** zur Synthese des natürlich vorkommenden carbocyclischen Nucleosidanalogons (–)-Neplanocin A **13** mit antiviraler und Antitumoraktivität^[2] beschrieben.

Die Synthese von **5** konnte inzwischen wie folgt verbessert werden (Schema 1): Der geschützte Weinsäuremonomethylester (R,R)-**1** wird mit Ethanthiol und Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Gegenwart von Dimethyl-aminopyridin (DMAP)^[3] in den S-Ester **2** umgewandelt. Dieser reagiert mit Methyltriphenylphosphoran **3** zum Ylid **4**^[4]. Es zeigte sich, daß die anschließende intramolekulare Wittig-Reaktion am Carbonyl-O der Estergruppe^[5] bei erhöhtem Druck wesentlich besser verläuft. Bei der Reaktion kommt es, wie früher beschrieben, zu einer Epimerisierung. Ursprünglich nahmen wir aus Analogiegründen die Bildung von *ent*-**5** mit der absoluten Konfiguration (4*S*,5*R*) an^[1]. Mit dem neuen Verfahren der Triplettsphasenmessung konnte jedoch inzwischen bewiesen werden, daß die absolute Konfiguration von



Schema 1. Synthese von (–)-Neplanocin A **13**.