

($\Delta H_f^0 = 242 \text{ kcal mol}^{-1}$). Für **3a** ergibt sich ΔH_f^0 zu -9 kcal mol^{-1} , für **1a** zu 21 kcal mol^{-1} .

Im El-Massenspektrum des 2,4-Diphenyl-1,3,2,4-dithiadi-phosphetan-2,4-disulfids **2b** findet sich ein intensives Signal für Ionen der Zusammensetzung „ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}_2]^{+\bullet}$ “ (m/z 172), die direkt aus den Molekülionen $[\text{2b}]^{+\bullet}$ entstehen und für die ebenfalls die Struktur eines Phenylthioxophosphorans $[\text{1b}]^{+\bullet}$ oder eines (Phenylthio)thioxophosphorans $[\text{3b}]^{+\bullet}$ zu diskutieren ist.

Signale bei m/z 77 ($[\text{C}_6\text{H}_5]^{+\bullet}$) und 51 ($[\text{C}_4\text{H}_3]^{+\bullet}$) im CA-Massenspektrum (Abb. 3a) von „ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}_2]^{+\bullet}$ “ belegen, daß sie eine intakte Phenylgruppe enthalten. Konsekutive Abspaltungen von S zu m/z 140 und m/z 108 sind ein Indiz für das Vorliegen der Struktur $[\text{1b}]^{+\bullet}$. Die Ionen $[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}]^{+\bullet}$ (m/z 109), die sich nur aus $[\text{3b}]^{+\bullet}$ bilden können, und $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]^{+\bullet}$ (m/z 108), deren Entstehung nur aus $[\text{1b}]^{+\bullet}$ erklärt werden kann, lassen den Schluß zu, daß Radikalkationen „ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}_2]^{+\bullet}$ “ in Form von $[\text{1b}]^{+\bullet}$ und $[\text{3b}]^{+\bullet}$ nebeneinander existieren. Analog wie bei den Ionen, die aus **2a** stammen, geht auch hier aus dem NR-Massenspektrum (Abb. 3b) hervor, daß aus beiden Komponenten des Ionen-gemisches nur neutrales **3b** (C_0) entsteht. Neutrales **1b** muß

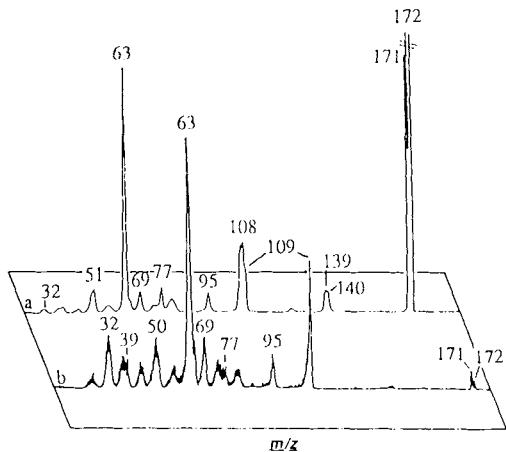


Abb. 3. CA- (a) und NR-Massenspektrum (b) von „ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}_2]^{+\bullet}$ “ (m/z 172) (erzeugt aus **2b**).

sich also in das (Phenylthio)thioxophosphoran **3b** umgelagert haben. Abbildung 3b zeigt nämlich ein Survivor-Signal bei m/z 172, das allerdings nur von geringer Intensität ist. Die Spektrencharakteristik des NR- unterscheidet sich jedoch von der des CA-Massenspektrums. Im ersten tritt nur noch ein intensives Signal für $[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}]^{+\bullet}$ (m/z 109) auf, das nur mit der Thioxophosphoran-Struktur $[\text{3b}]^{+\bullet}$ verträglich ist, während das Signal für $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]^{+\bullet}$ (m/z 108) im CA-Massenspektrum, das als charakteristisch für das Vorliegen von $[\text{1b}]^{+\bullet}$ angesehen werden kann, nicht mehr vorhanden ist.

Die Ergebnisse zeigen, daß sowohl die neutralen Moleküle $\text{RP}(-\text{S})_2$, **1a** und **1b** als auch ihre einfach positiv geladenen Ionen zu (Organothio)thioxophanen $\text{RS}-\text{P}=\text{S}$ **3a** und **3b** bzw. zu den entsprechenden Ionen isomerisieren. Einmal mehr erweist sich damit die NRMS^[10] als wirksame Methode zur Erzeugung hochreaktiver Phosphorverbindungen niedriger Koordinationszahl, für die es bisher keinen anderen Syntheseweg gibt.

Eingegangen am 13. März 1990 [Z 3854]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] M. Meisel, H. Bock, B. Solouki, M. Kremer, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1373.

- [2] a) G. J. Kruger, S. Lotz, L. Linford, M. van Dyk, H. G. Raubenheimer, *J. Organomet. Chem.* **280** (1985) 241; b) E. Lindner, K. Auch, G. A. Weiß, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3076.
- [3] a) R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 1004; b) J. Navech, J. P. Majoral, R. Kraemer, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5885; c) M. Yoshifumi, K. Toyota, K. Ando, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984**, 317.
- [4] H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse, T. H. Chao, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5018.
- [5] Übersichten: a) C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* **87** (1987) 485; b) J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 805; c) H. Schwarz, *Pure Appl. Chem.* **61** (1989) 685; d) J. L. Holmes, *Mass Spectrom. Rev.* **8** (1989) 513; e) F. W. McLafferty, *Science (Washington D. C.)* **247** (1990) 925.
- [6] a) El-MS von **2a** und **2b**: H. Keck, W. Kuchen, *Phosphorus Sulfur* **4** (1978) 173; b) El-MS von **2c**: m/z 284 [$M]^{\oplus}$ (15%), 205 (9), 157 (12), 142 (96), 110 (10), 95 (15), 79 (7), 63 (100), 47 (23), 45 (18).
- [7] Übersichten zur CA-Massenspektrometrie: a) K. Levsen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **88** (1976) 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 509; b) *Mass Spectrom. Rev.* **2** (1983) 77; c) J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **20** (1985) 169.
- [8] Die CA-Massenspektren wurden mit einem Varian MAT 311 A (Düsseldorf) und einem VG ZAB-2F (Utrecht) aufgenommen. Auf letzterem Gerät wurden auch die NR-Massenspektren aufgenommen.
- [9] J. J. Stewart, *A General Molecular Orbital Package (MOPAC)*, QCPE-Programm 464 (Siemens 7.580-S): Energieoptimierung nach der Davison-Fletcher-Powell (DFP)-Methode. Auf die Wiedergabe der gesamten strukturellen Details und Ladungsverteilungen wird aus Platzgründen verzichtet. Angaben hierzu werden auf Anfrage von den Autoren mitgeteilt.
- [10] a) H. Keck, W. Kuchen, H. Renneberg, J. K. Terlouw, *Phosphorus Sulfur* **40** (1988) 227; b) H. Keck, W. Kuchen, H. Renneberg, J. K. Terlouw, H. C. Visser, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2265; c) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **580** (1990) 181.

Diphosphonio-isophosphindole, Phosphole mit planar umgebenem Phosphor**

Von Alfred Schmidpeter* und Martin Thiele
Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet

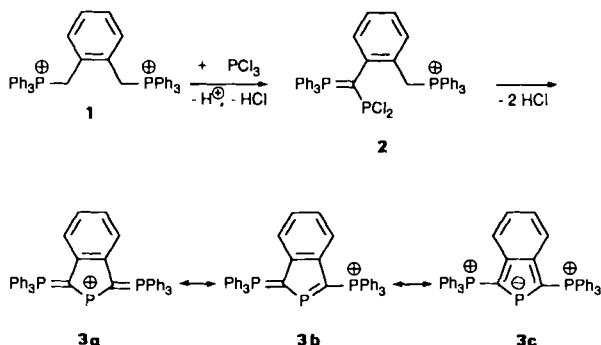
Aus dem Heterocyclen-Quartett Pyrrol, Phosphol, Furan, Thiophen fällt Phosphol durch seine mangelnde Aromatizität heraus^[1, 2]: Der bei cyclischer Delokalisierung zu erwartende Energiegewinn ist für die „Einebnung“ der Phosphorkoordinations zu gering (Inversionsbarriere in einem Phospholan: 36 kcal mol⁻¹^[3]). In allen bisher untersuchten *P*-substituierten Phospholen ist der Phosphor daher pyramidal umgeben. Die bisher bekannten Phosphole ohne Substituenten am Phosphor sind bei Raumtemperatur nicht stabil; sie enthalten allerdings einen planar umgebenen Phosphor^[1]. Immerhin ist die Inversionsbarriere in einem Phosphol auf 16 kcal mol⁻¹ erniedrigt^[2, 3]. Elektronenziehende Substituenten in 2,5-Stellung könnten einen schon im Grundzustand planar umgebenen Phosphor bewirken. Dies ist mit den 1,3-Bis(triphenylphosphonio)isophosphindolen **6** und **7** verwirklicht.

Das aus α, α' -Dibrom-*o*-xylool und Triphenylphospholan leicht zugängliche *o*-Xylylenbis(triphenylphosphonium)-Ion **1**^[4] läßt sich mit Phosphortrichlorid^[5] und Triethylamin zum 1,3-Bis(triphenylphosphonio)isophosphindol-Kation **3** cyclokondensieren. Als Zwischenstufe ist dabei nur das PCl_2 -substituierte Ylid-Kation **2**^[6] spektroskopisch nachweisbar und auch isolierbar. **3** wird als Bromid isoliert und kann durch Fällen aus Methanol in BPh_4^{\ominus} , SbCl_6^{\ominus} oder HgI_3^{\ominus} -Salze überführt werden.

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. M. Thiele
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

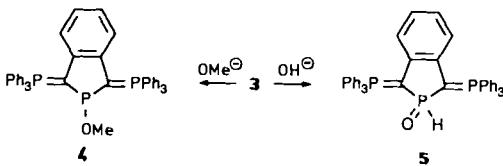
[**] Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 76. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 75. Mitteilung: K.-H. Zirzow, A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch.* **B43** (1988) 1475.

3 lässt sich durch die Grenzformeln 3a, 3b und 3c wiedergeben. Nach 3a erscheint das Kation als ein durch zwei Methylenphosphoran-Gruppierungen (deren Ylid-Natur in der Formel unberücksichtigt bleibt) stabilisiertes Phosphonium-Ion, nach 3b als ein phosphoniosubstituiertes Phosphaalken^[17] und nach 3c als ein durch zwei Phosphoniosubstituenten modifiziertes Phospholid-Ion. Tatsächlich erweist

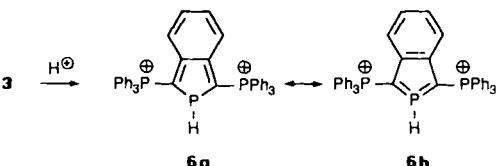


sich 3 als so ausgeglichen ambiphil wie bisher keine andere Verbindung des zweifach koordinierten Phosphors. Dessen ³¹P-NMR-chemische Verschiebung in 3 paßt mit $\delta = 242$ allerdings weit eher auf ein C-substituiertes Phosphenium-Ion ($\delta = 168$ – 266)^[18] als auf ein Phospholid-Ion ($\delta = 40$ – 103)^[1, 9]. Sie spricht also für die Dominanz der Grenzformeln 3a und 3b.

Die Lewis-Acidität von 3 ist allerdings geringer als die anderer Phosphenium-Ionen^[8b]. So spaltet das von 2 nach 3 sicher durchlaufene cyclische Chlorphosphan spontan ein Chlorid-Ion ab. 3 reagiert nicht mit Wasser, die stärker basischen Anionen OMe^\ominus und OH^\ominus addiert 3 dagegen zu 4 bzw. 5^[10].



Das Kation 3 ist jedoch basischer, als es Phosphenium-Ionen sonst sind. Diese lassen sich weder protonieren noch alkylieren. 3 wird dagegen von starken Säuren wie HBF_4 und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ protoniert. Grenzformel 3b lässt dabei an eine Protonierung des Ylid-Kohlenstoffs, 3c an eine Protonierung des zweifach koordinierten Phosphoratoms denken. Tatsächlich entsteht das symmetrische Dikation 6, das sich z. B. als kristallines Tetrafluoroborat-Salz isolieren lässt. Seine Bildung entspricht der Protonierung von Phospholid-Ionen zu 1H-Phospholen bei tiefer Temperatur^[11]. Im Gegensatz zu 6 sind diese aber bei Raumtemperatur unbeständig; sie isomerisieren zu 2H-Phospholen, die sofort dimerisieren. 6 ist somit das erste stabile, am Phosphor unsubstituierte Phosphol.



Im ³¹P-NMR-Spektrum zeigt sich die in der Reihenfolge 4, 3, 6 abnehmende negative Ladung an C1 und C3 in einer zunehmenden Entschirmung des Onium-Phosphors. Vor allem aber ist das Isophosphindol 6 durch eine für dreifach koordinierten Phosphor extrem große P-H-Kopplung von 586 Hz gekennzeichnet. Sie ist weit größer als für jedes andere Phosphan, insbesondere für alle bekannten Phosphole (217–234 Hz)^[11]. Da die Kopplungskonstante verlässlich den s-Charakter der Bindung wiedergibt, ist der Phosphor in 6 sp^2 -hybridisiert und weist eine planare Umgebung auf. Die Bindungssituation entspricht, wie in Grenzformel 6b ange deutet, der in Bismethylenphosphoranen^[11], deren planare Struktur röntgenographisch gesichert ist. Für das bislang einzige und zudem unbeständige Hydrobismethylenphosphoran $\text{HP} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ wurde $^1J_{\text{PH}}$ zu 406 Hz bestimmt^[11b]. Der deutlich höhere Wert für $^1J_{\text{PH}}$ in 6 dürfte mit dem CPC-Winkel zusammenhängen, der im Fünfring von 6 sicher sehr viel kleiner ist als in Bismethylenphosphoranen (ca. 130°). 6 ist das erste Phosphol oder Heterophosphol mit einem planar umgebenen Phosphor, von Azaphosphol Übergangsmetallkomplexen^[12] einmal abgesehen.

Von Me_3OBF_4 wird 3 zum Methylderivat von 6, dem Dikation 7 mit planar umgebenem ringständigem Phosphoratom, alkyliert. Die Kopplungskonstante zwischen Phosphoratom und Kohlenstoffatom der Methylgruppe beträgt für Trimethylphosphan 14, für 1-Methylphosphole durchschnittlich 19^[13], für 7 jedoch 98 Hz. Auch dieser Wert übertrifft wieder weit die entsprechende Kopplungskonstante in Alkylbismethylenphosphoranen (33–44 Hz)^[14].

Neben den Phosphoniosubstituenten dürfte auch der an kondensierte Benzolring die planare Struktur von 6 begünstigen. Während nämlich die Einebnung des Phosphors in einem Phosphindol ([2.3]-Anellierung) etwa 8 kcal mol⁻¹ mehr Energie erfordert^[3] als in einem Phosphol, sollte sie in einem Isophosphindol leichter möglich sein. Durch die [3.4]-Anellierung gewinnt die Grenzformel 6b an Gewicht.

Frühere Versuche, Isophosphindole herzustellen, waren erfolglos und auch ihre Oxide erwiesen sich als zu reaktiv, um isoliert werden zu können^[15].

Die 3 und 6 entsprechenden Arsenverbindungen können analog hergestellt werden. Auch andere Heteroatome sollten sich so in ungewöhnlicher Koordination stabilisieren lassen.

Arbeitsvorschriften

3-Br: 40.2 g (51 mmol) 1-Br₂ und 7.0 g (51 mmol) PCl_3 werden in 100 mL Et_3N und 50 mL CH_2Cl_2 48 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von mehr CH_2Cl_2 werden die Ammoniumhalogenide durch Ausschütteln mit Wasser abgetrennt und 3-Br aus der eingegangenen Lösung mit THF gefällt. Nach Trocknen, Digerieren mit THF und Umkristallisieren aus Ethanol erhält man 29.8 g (80%) blaßgelbe Kristalle, $\text{Fp} = 302^\circ\text{C}$ (Zers.). – ³¹P-NMR (AB₂-Spinsystem): $\delta(\text{A}) = 241.8$, $\delta(\text{B}) = 16.8$ ($J(\text{AB}) = 91.4$ Hz); ¹³C{¹H}-NMR (ABB'X-Spinsystem): $\delta(\text{A}) = 109.0$ ($J(\text{AX}) = 56.0$ Hz, $J(\text{BX}) = 96.6$ Hz, $J(\text{BX}') = 14.0$ Hz).

6-(BF₄)₂: Zu 1.48 g (2.0 mmol) 3-Br in 5 mL CH_2Cl_2 und 0.65 mL einer 6.15 M HBF_4 -Lösung in Et_2O werden nach 30 min 10 mL Et_2O gegeben, worauf das Produkt ausfällt. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 liefert 0.80 g (48%) farblose, sehr feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. – ³¹P-NMR (AB₂-Spinsystem): $\delta(\text{A}) = 41.7$, $\delta(\text{B}) = 23.1$ ($J(\text{AB}) = 12.3$ Hz, $J(\text{PH}) = 586.2$ Hz); ¹³C{¹H}-NMR: $\delta = 110.1$ (dd, $J(\text{PC}) = 52.7$, 38.4 Hz, C1).

7-(BF₄)₂: Eine Lösung von 2.50 g (3.4 mmol) 3-Br und 1.01 g (6.8 mmol) Me_3OBF_4 in 10 mL CH_2Cl_2 wird nach 30 min auf die Hälfte eingeengt. Nach Zugabe von 10 mL Et_2O fallen 1.75 g (61%) eines farblosen, sehr feuchtigkeitsempfindlichen Pulvers aus, das aus CH_2Cl_2 / Et_2O umkristallisiert wird. – ³¹P-NMR (AB₂-Spinsystem): $\delta(\text{A}) = 69.3$, $\delta(\text{B}) = 22.4$ ($J(\text{AB}) = 11.0$ Hz, $J(\text{PH}) = 12.8$ Hz); ¹³C{¹H}-NMR: $\delta = 116.9$ (dd, $J(\text{PC}) = 49.0$, 36.4 Hz C1), 43.0 (d, $J(\text{PC}) = 97.5$ Hz, CH_3).

Eingegangen am 2. August 1990 [Z 4112]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:
1-Br₂, 62761-25-5; 3-Br, 131636-66-3; 6-(BF₄)₂, 131636-68-5; 7-(BF₄)₂, 131636-70-9; PCl_3 , 7719-12-2.

- [1] F. Mathey, *Chem. Rev.* 88 (1988) 429.
 [2] M. H. Palmer, R. H. Findlay, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1975, 974.
 [3] W. Egan, R. Tang, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6205.
 [4] C. E. Griffin, K. R. Martin, B. E. Douglas, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1627.
 [5] Zu Umsetzungen von Phosphonium-Yilden mit Chlorphosphananen siehe:
 K. Issleib, M. Lischewski, *J. Prakt. Chem.* 311 (1969) 857; *ibid.* 312 (1970) 135; H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3545; G. Märkl, W. Bauer, *Angew. Chem. 101* (1989) 1698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1695; H. Grützmacher, *Z. Naturforsch. B* 45 (1990) 170.
 [6] ^{31}P -NMR (ABC-Spinsystem): $\delta(\text{A}) = 170.6$ (PCl_2), $\delta(\text{B}) = \delta(\text{C}) = 22.6$ (PPh_3), $J(\text{AB}) = 219.0$ Hz.
 [7] a) H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* 98 (1986) 467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 454; b) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *ibid.* 101 (1989) 768 bzw. 28 (1989) 740.
 [8] a) S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur* 29 (1986) 73; b) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* 85 (1985) 367.
 [9] K. Karaghiosoff, A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur* 36 (1988) 217.
 [10] ^{31}P -NMR (AB₂-Spinsystem): 4: $\delta(\text{A}) = 83.2$, $\delta(\text{B}) = 11.9$ ($J(\text{AB}) = 50.8$ Hz); 5: $\delta(\text{A}) = 27.6$, $\delta(\text{B}) = 12.6$ ($J(\text{AB}) = 48.5$ Hz, $J(\text{PH}) = 504.9$ Hz).
 [11] a) R. Appel in M. Regitz, O. J. Scherer (Hrsg.): *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart 1990, S. 157; b) A. R. Barron, A. H. Cowley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1092.
 [12] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff in H. W. Roesky (Hrsg.): *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam 1989, S. 308.
 [13] L. D. Quin, S. G. Borleske, R. C. Stocks, *Org. Magn. Reson.* 5 (1973) 161; G. A. Gray, J. H. Nelson, *ibid.* 14 (1980) 14.
 [14] R. Appel, T. Gaitzsch, F. Knoch, G. Lenz, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1977; E. Niecke, persönliche Mitteilung.
 [15] L. D. Quin: *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, Wiley, New York 1981, S. 90.

(Abb. 1) ist die Abweichung von der D_{3h} -Symmetrie gering ($119.0 < \beta < 121.8^\circ$). Die Bindungslängen $d_{\text{Al-Sb}} = 261.8(3)$, $262.3(3)$ und $267.0(4)$ pm sowie $d_{\text{In-As}} = 258.6(3)$, $261.4(3)$ und $264.5(3)$ pm liegen nach Pauling^[7] im Bereich von Einfachbindungsängen.

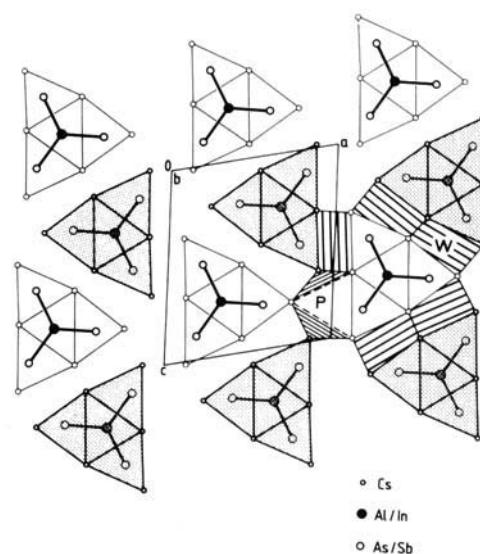


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur der Verbindungen Cs_6InAs_3 und Cs_6AlSb_3 auf (010). Unterschiedliche Strichstärken markieren die Lagen der Atome mit $y = 0$ sowie $y = 1/2$; die obenliegenden Prismenbündel sind schattiert. Auf der rechten Seite sind die leeren Würfelhälften W sowie die leeren überdachten Prismen P durch Schraffur hervorgehoben.

$[\text{InAs}_3]^{6\ominus}$ und $[\text{AlSb}_3]^{6\ominus}$, trigonal-planare Anionen in Cs_6InAs_3 und Cs_6AlSb_3 **

Von Wolfgang Bläse, Gerhard Cordier, Karl Peters, Mehmet Somer und Hans Georg von Schnering*

In der Reihe der Oxoanionen der Erdmetalle kennt man Anionen mit trigonal-planarer Koordination der Zentralatome bisher nur bei Boraten. Ersetzt man den $\text{O}^{2\ominus}$ - durch isoelektronische $\text{As}^{3\ominus}$ - oder $\text{Sb}^{3\ominus}$ -Liganden, können auch die Homologen des Bors trigonal-planar koordiniert vorliegen. Bisher waren nur Verbindungen bekannt, in denen solche MX_3 -Einheiten zu größeren Anionenverbänden kondensiert sind. So sind in den Kristallstrukturen von K_2GaSb_2 oder Cs_2GaSb_2 ^[1] GaSb_3 -Einheiten über gemeinsame Antimonatome und Antimon-Antimon-Bindungen zu Ketten verknüpft, die zu BS_2 ^[2] isostrukturrell sind.

In den Kristallstrukturen von $\text{K}_{20}\text{Ga}_6\text{Sb}_{12,66}$ und $\text{K}_{20}\text{Ga}_6\text{As}_{12,66}$ ^[3] liegen die eckenverknüpften dreikernigen Anionen $[\text{Ga}_3\text{Sb}_6]^{9\ominus}$ bzw. $[\text{Ga}_3\text{As}_6]^{9\ominus}$ vor und in Cs_3AlP_2 und Cs_3GaP_2 die zweikernigen kantenverknüpften Einheiten $[\text{Al}_2\text{P}_4]^{6\ominus}$ bzw. $[\text{Ga}_2\text{P}_4]^{6\ominus}$ ^[4].

Die neuen Salze Cs_6InAs_3 und Cs_6AlSb_3 sind nun die ersten Verbindungen mit den Einheiten $[\text{InAs}_3]^{6\ominus}$ bzw. $[\text{AlSb}_3]^{6\ominus}$, die charakterisiert werden konnten. Beide Verbindungen entstehen aus den Elementen bei 950 K als metallisch glänzende Kristalle^[5]. In den planaren Anionen^[6]

Im Kristall bilden die Cs-Atome Ketten gestreckter trigonalen Prismen, von denen jeweils vier zu Bündeln längs [010] kondensiert sind. Die Atome der trigonal-planaren Anionen $[\text{InAs}_3]^{6\ominus}$ und $[\text{AlSb}_3]^{6\ominus}$ zentrieren die Bündel aus vier Cs_6 -Prismen, d. h. es liegt die polymere Struktur $[\text{Cs}_{12,2}[\text{MX}_3]]$ vor. Die Packung dieser Bündel entspricht im wesentlichen einer eindimensionalen hexagonalen Stabpackung. Die Peripherie der Bündel besteht aus sechs gestreckten, rechteckigen Flächen. Der Raum zwischen den Stäben besteht aus leeren Würfelhälften (Teilung entlang der Fläche (110) des Würfels) sowie zweifach überdachten trigonalen Prismen, die ebenfalls leer sind. Die Würfelhälften grenzen jeweils an zwei und die überdachten Prismen jeweils an vier Prismenbündel. Die Stapelung der trigonalen Säulen ergänzt die Koordination zwischen Cs- und As(Sb)-Atomen.

Im einzelnen sind die X-Atome jeweils an ein M-Atom gebunden und werden von sieben Cs-Atomen koordiniert ($d_{\text{Sb-Cs}} = 380.4$ – 443.7 , $d_{\text{As-Cs}} = 358.7$ – 427.6 pm). Die Cs-Atome weisen gegenüber X Koordinationszahlen von 5 und 6 auf.

Die Anionen $[\text{AlSb}_3]^{6\ominus}$ und $[\text{InAs}_3]^{6\ominus}$ sind Glieder einer isosteren Reihe mit 24 Valenzelektronen, die über $[\text{SiP}_3]^{5\ominus}$ in Cs_5SiP_3 oder $[\text{SiAs}_3]^{5\ominus}$ in Cs_5SiAs_3 ^[8] bis zu den Oxoanionen $[\text{BO}_3]^{3\ominus}$, $[\text{CO}_3]^{2\ominus}$ und $[\text{NO}_3]^{3\ominus}$ reicht. Ausgehend von der D_{3h} -Symmetrie einer isolierten $[\text{MX}_3]^{6\ominus}$ -Einheit ergibt die Schwingungsanalyse $\Gamma_{\text{vib}} = \text{A}'_1 + \text{A}''_2 + 2 \text{E}'$, wovon A'_1 nur Raman-aktiv und A''_2 nur IR-aktiv ist. Schwingungen der Rasse E' sind sowohl IR- als auch Raman-aktiv.

Im Kristall (Faktorgruppe C_{2h} , Lagegruppe Cs) wird die Symmetrie der planaren $[\text{MX}_3]^{6\ominus}$ -Gruppe gestört. Dies führt zur Aufspaltung der entarteten Schwingungen der Rasse E' und zur teilweisen Aufhebung der Inaktivität der A'_1 - und A''_2 -Schwingungen im Raman- und IR-Spektrum. Die Effekte sind aber klein und ermöglichen die Interpretation in einer nur geringfügig gestörten D_{3h} -Symmetrie.

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

Dipl.-Ing. W. Bläse, Dr. G. Cordier
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 10, W-6100 Darmstadt

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt gefördert. Wir danken Herrn W. König, Stuttgart, für die Aufnahme der IR-Spektren.