

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

Im EI-Massenspektrum des 2,4-Diphenyl-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-disulfids **2b** findet sich ein intensives Signal für Ionen der Zusammensetzung „[C₆H₅PS₂]⁺“ (m/z 172), die direkt aus den Molekülionen [2b]⁺ entstehen und für die ebenfalls die Struktur eines Phenylthiothioxophosphorans [1b]⁺ oder eines (Phenylthio)thioxophosphans [3b]⁺ zu diskutieren ist.

Signale bei m/z 77 ([C₆H₅]⁺) und 51 ([C₄H₃]⁺) im CA-Massenspektrum (Abb. 3a) von „[C₆H₅PS₂]⁺“ 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 [1b]⁺. Die Ionen [C₆H₅S]⁺ (m/z 109), die sich nur aus [3b]⁺ bilden können, und [C₆H₅P]⁺ (m/z 139), deren Entstehung nur aus [1b]⁺ erklärt werden kann, lassen den Schluß zu, daß Radikalkationen „[C₆H₅PS₂]⁺“ in Form von [1b]⁺ und [3b]⁺ 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 Ionenmischens nur neutrales **3b** (C₆) entsteht. Neutrales **1b** muß

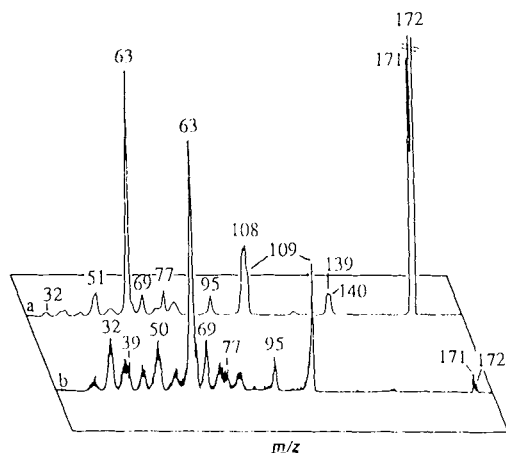


Abb. 3. CA- (a) und NR-Massenspektrum (b) von „[C₆H₅PS₂]⁺“ (m/z 172) (erzeugt aus **2b**).

sich also in das (Phenylthio)thioxophosphan **3b** umgelagert haben. Abbildung 3b zeigt nämlich ein Survivor-Signal bei m/z 172, das allerdings nur von geringer Intensität ist. Die Spektrcharakteristik des NR- unterscheidet sich jedoch von der des CA-Massenspektrums. Im ersteren tritt nur noch ein intensives Signal für [C₆H₅S]⁺ (m/z 109) auf, das nur mit der Thioxophosphan-Struktur [3b]⁺ verträglich ist, während das Signal für [C₆H₅P]⁺ (m/z 108) im CA-Massenspektrum, das als charakteristisch für das Vorliegen von [1b]⁺ angesehen werden kann, nicht mehr vorhanden ist.

Die Ergebnisse zeigen, daß sowohl die neutralen Moleküle RP(=S)₂ **1a** und **1b** als auch ihre einfach positiv geladenen Ionen zu (Organothio)thioxophanen RS – P = 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. Yoshifuji, 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) EI-MS von **2a** und **2b**: H. Keck, W. Kuchen, *Phosphorus Sulfur* 4 (1978) 173; b) EI-MS von **2c**: m/z 284 [M]⁺ (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 Davidson-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

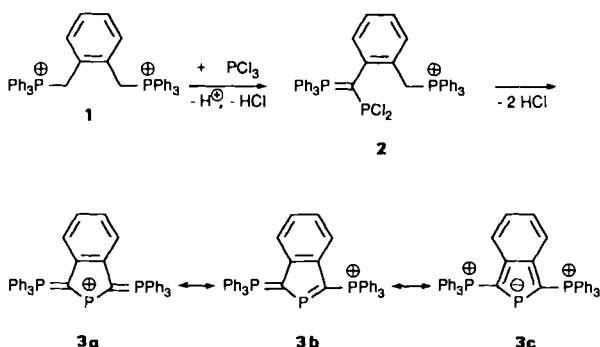
Aus dem Heterocyclen-Quartett Pyrrol, Phosphol, Furan, Thiophen fällt Phosphol durch seine mangelnde Aromatizität heraus^[1, 2]. Der bei cyclischer Delokalisierung zu erwartende Energiegewinn ist für die „Einebnung“ der Phosphor-Koordination zu gering (Inversionsbarriere in einem Phospholan: 36 kcal 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*-xylol und Triphenylphosphan 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 PCl₂-substituierte Ylid-Kation **2**^[6] spektroskopisch nachweisbar und auch isolierbar. **3** wird als Bromid isoliert und kann durch Füllen aus Methanol in BPh₄⁺, SbCl₆⁺ oder HgI₃⁺-Salze überführt werden.

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

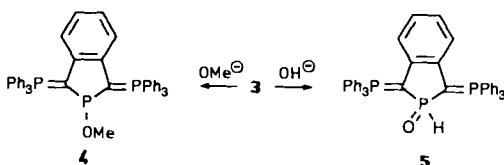
[**] Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. 76. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 75. Mitteilung: K.-H. Zirzow, A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch. B43* (1988) 1475.

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 Phosphenium-Ion, nach **3b** als ein phosphoniosubstituiertes Phosphaalken^[7] und nach **3c** als ein durch zwei Phosphoniosubstituenten modifiziertes Phospholid-Ion. Tatsächlich erweist

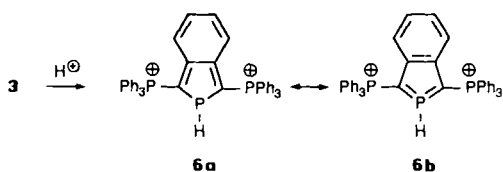


sich **3** als so ausgeglichen ambiphil wie bisher keine andere Verbindung des zweifach koordinierten Phosphors. Dessen ³¹P-NMR-chemische Verschiebung in **3** paßt mit $\delta = 242$ allerdings weit eher auf ein C-substituiertes Phosphenium-Ion ($\delta = 168\text{--}266$)^[8] als auf ein Phospholid-Ion ($\delta = 40\text{--}103$)^[11, 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[−] und OH[−] 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 HBF₄ und CF₃SO₃H 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 1*H*-Phospholen bei tiefer Temperatur^[11]. Im Gegensatz zu **6** sind diese aber bei Raumtemperatur unbeständig; sie isomerisieren zu 2*H*-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** sp²-hybridisiert und weist eine planare Umgebung auf. Die Bindungssituation entspricht, wie in Grenzformel **6b** angedeutet, der in Bismethylenphosphoranen^[11], deren planare Struktur röntgenographisch gesichert ist. Für das bislang einzige und zudem unbeständige Hydrobismethylenphosphoran HP[=C(SiMe₃)₂]₂ wurde ¹J_{PH} zu 406 Hz bestimmt^[11b]. Der deutlich höhere Wert für ¹J_{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 Me₃OBF₄ 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 ankondensierte 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-Br** und 7.0 g (51 mmol) PCl₃ werden in 100 mL Et₃N und 50 mL CH₂Cl₂ 48 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von mehr CH₂Cl₂ werden die Ammoniumhalogenide durch Ausschütteln mit Wasser abgetrennt und **3-Br** aus der eingeeengten Lösung mit THF gefällt. Nach Trocknen, Digerieren mit THF und Umkristallisieren aus Ethanol erhält man 29.8 g (80%) blaßgelbe Kristalle, Fp = 302 °C (Zers.). – ³¹P-NMR (AB₂-Spinsystem): δ (A) = 241.8, δ (B) = 16.8 (*J*(AB) = 91.4 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (ABB'X'-Spinsystem): δ = 109.0 (*J*(AX) = 56.0 Hz, *J*(BX) = 96.6 Hz, *J*(B'X) = 14.0 Hz).

6-(BF₄)₂: Zu 1.48 g (2.0 mmol) **3-Br** in 5 mL CH₂Cl₂ und 0.65 mL einer 6.15 M HBF₄-Lösung in Et₂O werden nach 30 min 10 mL Et₂O gegeben, worauf das Produkt ausfällt. Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ liefert 0.80 g (48%) farblose, sehr feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. – ³¹P-NMR (AB₂-Spinsystem): δ (A) = 41.7, δ (B) = 23.1 (*J*(AB) = 12.3 Hz, ¹*J*(PH) = 586.2 Hz); ¹³C{¹H}-NMR: δ = 110.1 (dd, ¹*J*(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) Me₃OBF₄ in 10 mL CH₂Cl₂ wird nach 30 min auf die Hälfte eingeeengt. Nach Zugabe von 10 mL Et₂O fallen 1.75 g (61%) eines farblosen, sehr feuchtigkeitsempfindlichen Pulvers aus, das aus CH₂Cl₂/Et₂O umkristallisiert wird. – ³¹P-NMR (AB₂-Spinsystem): δ (A) = 69.3, δ (B) = 22.4 (*J*(AB) = 11.0 Hz, ²*J*(PH) = 12.8 Hz); ¹³C{¹H}-NMR: δ = 116.9 (dd, ¹*J*(PC) = 49.0, 36.4 Hz C1), 43.0 (d, ¹*J*(PC) = 97.5 Hz, CH₃).

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

CAS-Registry-Nummern:

1-Br, 62761-25-5; **3-Br**, 131636-66-3; **6-(BF₄)₂**, 131636-68-5; **7-(BF₄)₂**, 131636-70-9; PCl₃, 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-Yliden mit Chlorphosphanen 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_3), $\delta(\text{B}) = \delta(\text{C}) = 22.6$ (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 (AB_2 -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, $^1J(\text{PH}) = 504.9$ 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.

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

Von Wolfgang Blase, 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 O^{2-} durch isoelektronische As^{3-} - oder Sb^{3-} -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] isostrukturell 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 dreieckigen Anionen $[\text{Ga}_3\text{Sb}_6]^{9-}$ bzw. $[\text{Ga}_3\text{As}_6]^{9-}$ vor und in Cs_3AlP_2 und Cs_3GaP_2 die zweieckigen kantenverknüpften Einheiten $[\text{Al}_2\text{P}_4]^{6-}$ bzw. $[\text{Ga}_2\text{P}_4]^{6-}$ ^[4].

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

[*] 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. Blase, 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.

(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 Einfachbindungslängen.

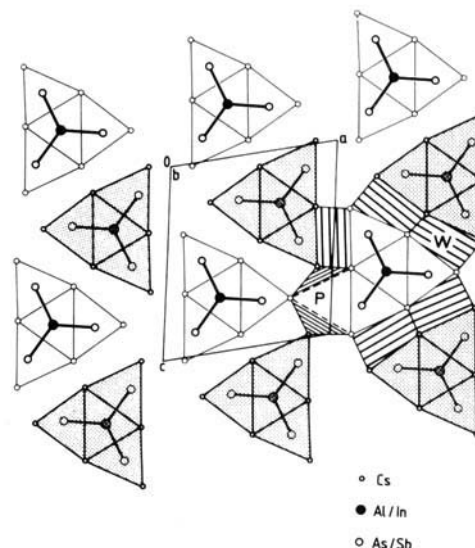


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur der Verbindungen Cs_6InAs_3 und Cs_6AlSb_3 auf (010). Unterschiedliche Strichstärken markieren die Lagen der Atome mit $y = 0$ sowie $y = 1/2$; die oben liegenden Prismenbündel sind schattiert. Auf der rechten Seite sind die leeren Würfelhälften W sowie die leeren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

Im Kristall bilden die Cs-Atome Ketten gestreckter trigonaler Prismen, von denen jeweils vier zu Bündeln längs [010] kondensiert sind. Die Atome der trigonal-planaren Anionen $[\text{InAs}_3]^{6-}$ und $[\text{AlSb}_3]^{6-}$ zentrieren die Bündel aus vier Cs_6 -Prismen, d. h. es liegt die polymere Struktur $\frac{1}{4}\{\text{Cs}_{12/2}[\text{MX}_3]\}$ 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 ($d_{\text{Sb-Cs}} = 380.4\text{--}443.7$, $d_{\text{As-Cs}} = 358.7\text{--}427.6$ pm). Die Cs-Atome weisen gegenüber X Koordinationszahlen von 5 und 6 auf.

Die Anionen $[\text{AlSb}_3]^{6-}$ und $[\text{InAs}_3]^{6-}$ sind Glieder einer isosteren Reihe mit 24 Valenzelektronen, die über $[\text{SiP}_3]^{5-}$ in Cs_3SiP_3 oder $[\text{SiAs}_3]^{5-}$ in Cs_3SiAs_3 ^[8] bis zu den Oxoanionen $[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$ und $[\text{NO}_3]^-$ reicht. Ausgehend von der D_{3h} -Symmetrie einer isolierten $[\text{MX}_3]^{6-}$ -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 $[\text{MX}_3]^{6-}$ -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.