

- [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]  $^{31}\text{P}$ -NMR (ABC-Spinsystem):  $\delta(\text{A}) = 170.6$  ( $\text{PCl}_3$ ),  $\delta(\text{B}) = \delta(\text{C}) = 22.6$  ( $\text{PPh}_3$ ),  $J(\text{AB}) = 219.0$  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]  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{AB}_2$ -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 $\text{Cs}_6\text{InAs}_3$ und $\text{Cs}_6\text{AlSb}_3$ \*\*

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  $\text{O}^{2-}$  durch isoelektronische  $\text{As}^{3-}$ - oder  $\text{Sb}^{3-}$ -Liganden, können auch die Homologen des Bors trigonal-planar koordiniert vorliegen. Bisher waren nur Verbindungen bekannt, in denen solche  $\text{MX}_3$ -Einheiten zu größeren Anionenverbänden kondensiert sind. So sind in den Kristallstrukturen von  $\text{K}_2\text{GaSb}_2$  oder  $\text{Cs}_2\text{GaSb}_2$ <sup>[1]</sup>  $\text{GaSb}_3$ -Einheiten über gemeinsame Antimonatome und Antimon-Antimon-Bindungen zu Ketten verknüpft, die zu  $\text{BS}_2$ <sup>[2]</sup> isostrukturell sind.

In den Kristallstrukturen von  $\text{K}_{20}\text{Ga}_6\text{Sb}_{12.66}$  und  $\text{K}_{20}\text{Ga}_6\text{As}_{12.66}$ <sup>[3]</sup> liegen die eckenverknüpften dreieckigen Anionen  $[\text{Ga}_3\text{Sb}_6]^{9-}$  bzw.  $[\text{Ga}_3\text{As}_6]^{9-}$  vor und in  $\text{Cs}_3\text{AlP}_2$  und  $\text{Cs}_3\text{GaP}_2$  die zweieckigen kantenverknüpften Einheiten  $[\text{Al}_2\text{P}_4]^{6-}$  bzw.  $[\text{Ga}_2\text{P}_4]^{6-}$ <sup>[4]</sup>.

Die neuen Salze  $\text{Cs}_6\text{InAs}_3$  und  $\text{Cs}_6\text{AlSb}_3$  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<sup>[5]</sup>. In den planaren Anionen<sup>[6]</sup>

[\*] 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<sup>[7]</sup> im Bereich von Einfachbindungslängen.

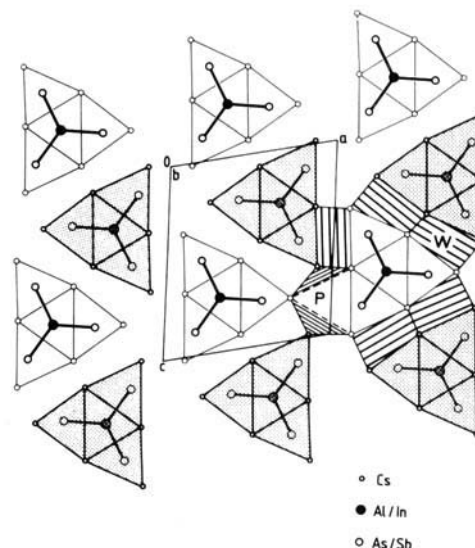


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur der Verbindungen  $\text{Cs}_6\text{InAs}_3$  und  $\text{Cs}_6\text{AlSb}_3$  auf (010). Unterschiedliche Strichstärken markieren die Lagen der Atome mit  $y = 0$  sowie  $y = 1/2$ ; die obenliegenden Prismenbündel sind schattiert. Auf der rechten Seite sind die leeren Würfelhälften W sowie die leeren überdachten Prismen P durch Schraffur hervorgehoben.

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  $\text{Cs}_6$ -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  $\text{Cs}_3\text{SiP}_3$  oder  $[\text{SiAs}_3]^{5-}$  in  $\text{Cs}_3\text{SiAs}_3$ <sup>[8]</sup> 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  $\Gamma_{\text{vib}} = A'_1 + A'_2 + 2 E'$ , 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.

Entsprechend der Symmetriereduktion werden in den IR-Spektren<sup>[9]</sup> oberhalb von  $100\text{ cm}^{-1}$  vier Banden registriert, die den drei Grundschwingungen  $A'_1 + A'_2 + E'$  zuzuordnen sind (Abb. 2). Die antisymmetrische Valenzschwingung

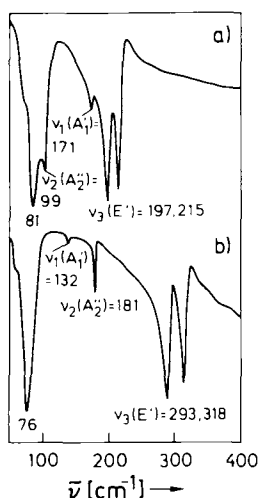


Abb. 2. FIR-Spektren von  $\text{Cs}_6\text{InAs}_3$  (a) und  $\text{Cs}_6\text{AlSb}_3$  (b).

$\nu_3(E')$  spaltet auf, und es werden zwei getrennte, sehr starke Banden bei 318 und 293 ( $[\text{AlSb}_3]^{6\ominus}$ ) bzw. 215 und 197  $\text{cm}^{-1}$  ( $[\text{InAs}_3]^{6\ominus}$ ) beobachtet. Der nichtebenen Schwingung  $A'_2$  wird die mittelstarke Bande bei 181  $\text{cm}^{-1}$  ( $[\text{AlSb}_3]^{6\ominus}$ ) bzw. bei 99  $\text{cm}^{-1}$  ( $[\text{InAs}_3]^{6\ominus}$ ) zugeordnet. Die in der  $D_{3h}$ -Symmetrie IR-inaktive Schwingung  $\nu_1(A'_1)$  tritt, wie erwartet, als intensitätsschwache Bande bei 132  $\text{cm}^{-1}$  ( $[\text{AlSb}_3]^{6\ominus}$ ) bzw. 171  $\text{cm}^{-1}$  ( $[\text{InAs}_3]^{6\ominus}$ ) in Erscheinung. Die beobachteten Wellenzahlen sind mit den korrespondierenden Valenzschwingungen  $\nu_1$  der isosteren Moleküle  $\text{AlI}_3$  ( $\tilde{\nu} = 156\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[10]</sup> und  $\text{InBr}_3$  ( $\tilde{\nu} = 212\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[11]</sup> vergleichbar. Die intensitätsschwache Deformationsschwingung  $\nu_4(E')$  konnte wegen vollständiger Überlagerung mit den Gitterschwingungen nicht lokalisiert werden. Aus den Frequenzen<sup>[12]</sup> erhält man nach einem Näherungsverfahren<sup>[13]</sup> für die Valenzkraftkonstanten  $f$  von  $[\text{AlSb}_3]^{6\ominus}$  0.99 und von  $[\text{InAs}_3]^{6\ominus}$   $1.07\text{ N cm}^{-1}$ , für die Wechselwirkungskonstanten  $f'$  0.13 bzw.  $0.12\text{ N cm}^{-1}$ , sowie für die Kraftkonstanten der nichtebenen Schwingung  $f''$  0.16 bzw.  $0.15\text{ N cm}^{-1}$ . Interessant ist der Vergleich mit den  $f$ -Werten  $1.74$  und  $1.91\text{ N cm}^{-1}$  der isosteren Moleküle  $\text{AlI}_3$ <sup>[10]</sup> bzw.  $\text{InBr}_3$ <sup>[14]</sup>. Die mit ca. 45 % sehr deutliche Abnahme der Valenzkraftkonstanten für die Anionen steht in Einklang mit den bisherigen Beobachtungen, wonach die Zunahme der formalen Ionenladung die Bindungen schwächt und damit Frequenzen und Kraftkonstanten verkleinert. Raman-Spektren konnten wegen der Zersetzlichkeit im Laserlicht nicht erhalten werden.

Eingegangen am 24. Oktober 1990 [Z 4250]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{Cs}_6\text{InAs}_3$ , 131863-59-7;  $\text{Cs}_6\text{AlSb}_3$ , 131863-60-0; Cs, 7440-46-2; In, 7440-74-6; Al, 7429-90-5; Sb, 7440-36-0; As, 7440-38-2.

- [1] G. Cordier, H. Ochmann, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* 119 (1986) 291; *III. European Conf. Solid State Chem.*, Regensburg 1986.
- [2] B. Krebs, H. U. Hürter, *Acta Crystallogr. Sect. A37* (1981) 163; B. Krebs, *Angew. Chem.* 95 (1983) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 113.
- [3] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Naturforsch. B45* (1990) 277.
- [4] M. Somer, M. Hartweg, L. Walz, D. Thierry, T. Popp, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [5] Die Einwaage erfolgt in verschweißten Nb-Ampullen mit einem Cs-Überschuß von 30 % gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis. Die Proben werden innerhalb von 4 h auf 950 K aufgeheizt und während 40 h auf 298 K abgekühlt. Danach wird überschüssiges Cs im Hochvakuum bei

475 K abdestilliert. Beide Verbindungen bilden metallisch glänzende Prismen, die an Luft zu Produkten noch unbekannter Zusammensetzung reagieren.

- [6] Daten zur Kristallstruktur von  $\text{Cs}_6\text{AlSb}_3$ : Messung: Nicolet R3m/V-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, Szintillationszähler,  $3.5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ , Wyckoff-Scan,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung. Auswertung: Nicolet SHELXTL PLUS-76, Direkte Methoden, kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix, 62 freie Variable.  $a = 1084.5(2)$ ,  $b = 650.7(2)$ ,  $c = 1270.7(4)$  pm,  $\beta = 100.95(2)^\circ$ ; Raumgruppe  $P2_1/m$ ;  $Z = 2$ ;  $R_{\text{aniso}} = 0.031$  für  $N(hkl) = 1939$ . Daten zur Kristallstruktur von  $\text{Cs}_6\text{InAs}_3$ : Messung: PW1100-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, Szintillationszähler,  $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ,  $\theta/2\theta$ -Scan,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung. Auswertung: SHELXS-86, SHEL-76, Direkte Methoden, kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix, 61 freie Variable.  $a = 1046.9(3)$ ,  $b = 635.6(1)$ ,  $c = 1220.8(2)$  pm,  $\beta = 101.3(1)^\circ$ ; Raumgruppe  $P2_1/m$ ;  $Z = 2$ ;  $R_{\text{aniso}} = 0.057$  für  $N(hkl) = 1379$ ; weitere Einzelheiten siehe W. Blase, G. Cordier, K. Peters, M. Somer, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [7] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 210–227; *The Nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960.
- [8] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 87.
- [9] Die IR-Preßlinge wurden in Polyethylen eingebettet.
- [10] C. E. Sjogren, P. Klæboe, E. Rytter, *Spectrochim. Acta Part A40* (1984) 457.
- [11] I. R. Beattie, J. R. Horder, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2655.
- [12] Die Frequenzen der  $\nu_3$ -Schwingungen wurden aus den jeweils zugehörigen Bandenpaaren gemittelt.
- [13] I. R. Beattie, H. E. Blayden, S. M. Hall, S. N. Jenny, J. S. Ogden, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 666.
- [14] S. J. Cyvin, A. Phongsatha, *Spectrosc. Lett.* 8 (1975) 71.

## Die ersten Metallobis(methylen)phosphorane – unerwartete Isomerisierung zu einem Phosphaferrocen\*\*

Von Hans Jürgen Metternich und Edgar Niecke\*

Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Synthese von Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphoran 1, dem ersten  $P$ -funktionalisierten  $\sigma^3\lambda^5$ -Phosphoran, durch Appel et al.<sup>[1]</sup> hat zu einer intensiven Untersuchung dieser Verbindungsklasse geführt<sup>[2]</sup>. Im Vordergrund stand dabei der Aufbau von Phosphor-Hauptgruppenelement-Bindungen. Über die Bedeutung dieses Verbindungssystems für die Koordinationschemie und metallorganische Synthese ist hingegen nichts bekannt, wenngleich für die verwandten Bis(imino)phosphorane<sup>[3]</sup> Anwendungen in der Katalyse gefunden werden konnten<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese der ersten Metallobis(methylen)phosphorane sowie über eines ihrer cyclischen Folgeprodukte.

Die Umsetzung des aus  $\eta^3$ -Allyl(tricarbonyl)iodoeisen und K/Hg zugänglichen reaktiven K-Metallats 2<sup>[5]</sup> mit dem Chlorbis(methylen)phosphoran 1 liefert als Hauptprodukt<sup>[6]</sup> unter Chlorsubstitution 3 sowie unter Extrusion des Carbonylfragments<sup>[7]</sup> Bis(methylen)propenylphosphoran<sup>[8]</sup> 4.

Ein übergangsmetallsubstituiertes Bis(methylen)phosphoran wurde kürzlich ebenfalls für das Produkt der Umsetzung von  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  5 mit 1 angenommen<sup>[9]</sup>. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei  $\delta = -81.6$ , für ein  $\sigma^3\lambda^5$ -Phosphoratom bei ungewöhnlich hohem Feld, insbesondere im Vergleich mit 3 ( $\delta = 331.8$ ), legt die Vermutung nahe, daß nicht die postulierte "offene" Form eines Metallobis(methylen)phosphorans, sondern ein cyclisches Isomer erhalten wurde.

Durch Variation der Reaktionsbedingungen<sup>[10]</sup> ist nun aus 1 und 5 die Synthese des Metallobis(methylen)phos-

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. H. J. Metternich  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.