

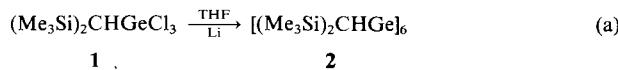
# $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHGe}_6$ , das erste Hexagermaprisman\*\*

Von Akira Sekiguchi, Chizuko Kabuto und  
Hideki Sakurai\*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Hochsymmetrische polycyclische Alkane wie Tetrahedran, Cuban und Prismen sind aufgrund ihrer ungewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften – aber auch ihres ästhetischen Reizes – seit jeher von beträchtlichem Interesse<sup>[1]</sup>. Auch um die Synthese von Polyhedralen mit einem Gerüst aus Heteroatomen ist man seit einiger Zeit intensiv bemüht<sup>\*\*\*</sup>. Nach theoretischen Betrachtungen, bislang beschränkt auf polyedrische Siliciumverbindungen<sup>[\*\*\*]</sup>, ist Hexasilaprisman das stabilste Valenzisomer von  $\text{Si}_6\text{H}_6$ <sup>[2]</sup>. Das Ersetzen der Silicium- durch Germaniumatome sollte daran nichts ändern<sup>[2]</sup>. In Anbetracht dessen war es von besonderem Interesse,  $\text{Si}_6$ - oder  $\text{Ge}_6$ -Prismane herzustellen. Wir berichten hier über die Synthese von **2**, dem ersten Hexagermaprisman, sowie dessen Kristallstrukturanalyse.

Bei der Synthese von so gespannten Verbindungen wie Hexagermaprisman ist die geschickte Wahl einer Schutzgruppe von entscheidender Bedeutung. Nach mehreren Fehlschlägen fanden wir mit der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe die für Hexagermaprisman geeignete [Gl. (a)].



1                    2

Eine Lösung von 2035 mg (6.02 mmol) Bis(trimethylsilyl)methylgermaniumtrichlorid **1**<sup>[3]</sup> in 20 mL THF wurde unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Argon zu einer Suspension von 153 mg (21.9 mmol) Lithiumpulver in 10 mL THF getropft, wobei die Lösung tief dunkelbraun wurde. Danach wurde 6 h bei  $-78^\circ\text{C}$  und 12 h bei Raumtemperatur gerührt, eingeengt und der Rückstand mit Hexan als Eluens an Kieselgel chromatographiert ( $R_f = 0.75$ ). Es wurden orangegelbe Kristalle des Hexagermaprismans **2** erhalten (166 mg, 12%). Das so gereinigte Prisman **2** ist unerwartet stabil gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit, zersetzt sich aber bei Erhitzen auf  $200^\circ\text{C}$  teilweise.

Die Prismenstruktur wurde **2** zunächst aufgrund der folgenden spektroskopischen Daten zugeschrieben: Das FD-Massenspektrum zeigt in Übereinstimmung mit dem für  $\text{C}_{42}\text{H}_{114}\text{Si}_{12}\text{Ge}_6$  berechneten Isotopenmuster Signale für den  $M^{\oplus}$ -Cluster im Bereich  $m/z$  1388–1402. Das relative Molekulargewicht wurde dampfdruckosmometrisch zu 1375 bestimmt (berechnet 1390.8), eine korrekte CH-Analyse liegt vor. Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren sind in Übereinstimmung mit der hochsymmetrischen Struktur:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.62$  (s, „18 H“;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.37 (s, „1 H“;  $\text{Si}_2\text{CHGe}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.08, 29.8$ ;  $^{29}\text{Si-NMR}$  (40 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -1.95$ .

[\*] Prof. Dr. H. Sakurai, Dr. A. Sekiguchi, Dr. C. Kabuto  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Tohoku University  
Sendai 980 (Japan)

[\*\*] Chemie von Organosiliciumverbindungen, 252. Mitteilung. – 251. Mitteilung: H. Sakurai, K. Ebata, K. Sakamoto, Y. Nakadaira, C. Kabuto, *Chem. Lett.* 1988, 965.

[\*\*\*] Anmerkung der Redaktion: Über das erste  $\text{Si}_6$ -Cuban wurde nach Einreichung dieser Arbeit berichtet: H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, K. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1083.

[\*\*\*\*] Anmerkung der Redaktion: Über Rechnungen an Polycyclen mit Si-, Ge-, Sn- und Pb-Gerüsten wird demnächst in dieser Zeitschrift berichtet: S. Nagase, *Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.

Im Elektronenspektrum wurde ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 280 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 3.22 \times 10^4$ , in Hexan) mit einer Flanke bis ins Sichtbare hinein (ca. 500 nm) beobachtet. Das Prisman **2** ist thermochrom; so ändert sich die Farbe der Kristalle reversibel von schwach gelb bei  $-196^\circ\text{C}$  zu intensiv orange bei  $+200^\circ\text{C}$ .

Durch eine Röntgenstrukturanalyse wurde zweifelsfrei die Prismanstruktur von **2** bewiesen (Abb. 1). Aufgrund eines unvollständigen Datensatzes sind die Positionen der Methyl-C-Atome mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet<sup>[4]</sup>. Aber die Prismanstruktur der sechs Germaniumatome ergibt sich mit hinreichender Genauigkeit, um die geometrischen Verhältnisse diskutieren zu können.

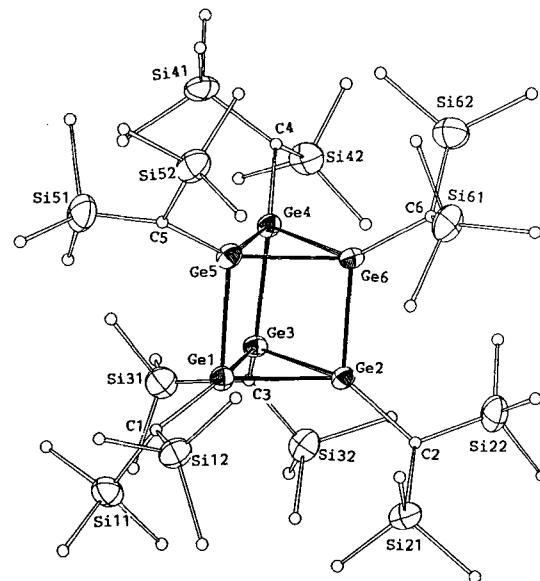


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ge1-Ge2 2.584(6), Ge1-Ge3 2.580(6), Ge2-Ge3 2.580(5), Ge4-Ge5 2.579(6), Ge4-Ge6 2.579(5), Ge5-Ge6 2.578(6), Ge1-Ge5 2.526(6), Ge2-Ge6 2.516(6), Ge3-Ge4 2.523(4), Ge2-Ge1-Ge3 60.0(1), Ge1-Ge2-Ge3 60.0(1), Ge1-Ge3-Ge2 60.1(1), Ge5-Ge4-Ge6 60.0(2), Ge4-Ge5-Ge6 60.0(2), Ge4-Ge6-Ge5 60.0(2), Ge2-Ge1-Ge5 89.9(2), Ge3-Ge1-Ge5 88.5(2), Ge1-Ge2-Ge6 89.8(2), Ge3-Ge2-Ge6 91.4(1), Ge1-Ge3-Ge4 91.4(2), Ge2-Ge3-Ge4 88.5(2), Ge3-Ge4-Ge5 88.6(2), Ge3-Ge4-Ge6 91.2(2), Ge1-Ge5-Ge4 91.3(2), Ge1-Ge5-Ge6 89.7(2), Ge2-Ge6-Ge4 88.7(2), Ge2-Ge6-Ge5 90.3(2).

Das Molekül hat  $D_{3h}$ -Symmetrie. Das Prismengerüst ist aus zwei gleichseitigen Dreiecken (Ge-Ge 2.578(6)–2.584(6)  $\text{\AA}$ , Mittelwert 2.58  $\text{\AA}$ , und Ge-Ge-Ge 60.0(2)–60.1(1) $^\circ$ , Mittelwert 60 $^\circ$ ) sowie drei gleichen Rechtecken (Ge-Ge 2.516(6)–2.526(6)  $\text{\AA}$ , Mittelwert 2.52  $\text{\AA}$ , und Ge-Ge-Ge 88.5(2)–91.4(2) $^\circ$ , Mittelwert 90 $^\circ$ ) aufgebaut. Alle Ge–Ge-Bindungen sind im Vergleich zu Ge–Ge-Bindungen in anderen Polygermanen (2.374–2.465  $\text{\AA}$ ) stark aufgeweitet. Überraschend ist, daß die Bindungen in den Dreiecken länger sind als die in den Rechtecken, denn Rechnungen für C- und Si-Prismane sagten das Umgekehrte voraus<sup>[2]</sup>, was für die bekannten Strukturen der Kohlenstoffanaloga auch gefunden wurde<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 24. August 1988 [Z 2939]

[1] A. Greenberg, J. F. Lieberman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978.

[2] a) S. Nagase, T. Kudo, M. Aoki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1121; b) A. F. Sax, R. Janoschek, *Phosphorus Sulfur* 28 (1986) 151; c) A. F. Sax, R. Janoschek, *Angew. Chem.* 98 (1986) 634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 651; d) S. Nagase, M. Nakano, T. Kudo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 60; S. Nagase, H. Teramae, T. Kudo, *J. Phys. Chem.* 86 (1987) 4513; A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *J. Comput. Chem.* 9 (1988) 564.

- [3] 1 wurde aus Bis(trimethylsilyl)methylmagnesiumchlorid und  $\text{GeCl}_4$  in Ether hergestellt. Ausbeute 80%,  $K_p = 112-115^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.40$  (s, 18 H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.07 (s, 1 H;  $\text{Si}_2\text{CHGe}$ ); MS:  $m/z$  323 ( $M^\bullet - \text{CH}_3$ ); korrekte CH-Analyse.
- [4] Ziemlich gute Kristalle wurden aus einer Hexan/Ethanol-Lösung erhalten. Diese Kristalle gehörten zur orthorhomischen Raumgruppe  $Imm$  ( $Z=4$ ). Die so gewonnenen Kristalle enthielten aber noch Hexan und wurden durch Abgabe des Lösungsmittels sofort opak. Auch wenn der Kristall in einer Glaskapillare unter einer mit Lösungsmitteldampf gesättigten Atmosphäre eingeschmolzen wurde, war keine Datensammlung möglich. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden schließlich aus einer Benzol/Ethanol-Lösung erhalten. Zwar waren die meisten Kristalle verzwillingt, doch konnten wir aus der Gesamtmasse einen einzigen Einkristall der Größe  $0.1 \times 0.1 \times 0.3 \text{ mm}^3$  herausfinden. Da sich der Kristall im Röntgenstrahl allmählich zersetzt, wurden die Daten mit hoher Geschwindigkeit ( $2\theta-\omega$ -Scan,  $\omega$ -Scangeschwindigkeit  $8^\circ/\text{min}$ ) gemessen. Rigaku-AFC5-R-Diffraktometer mit rotierender Anode (50 kV, 200 mA),  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, insgesamt 3016 Reflexe mit signifikanter Intensität innerhalb  $2\theta = 30^\circ$ . Die direkte Strukturlösung erwies sich als sehr schwierig aufgrund der Pseudosymmetrie an den Ge-Atomen und unzulänglicher Daten. Die vollständige Lösung erfolgte schließlich durch kombinierte Anwendung der „Negative Quartet Invariant“-Methode.  $R = 0.084$  für 1966 Reflexe mit  $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$ ,  $R = 0.098$  unter Einbeziehung aller Reflexe. Kristalldaten von 2:  $C_{42}\text{H}_{114}\text{Si}_{12}\text{Ge}_6$ ,  $M_r = 1390.8$ ,  $a = 22.456(5)$ ,  $b = 25.858(8)$ ,  $c = 13.042(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.30(3)^\circ$ ,  $V = 7399.2(52) \text{ \AA}^3$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.25 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu_{\text{MoK}\alpha} = 25.9 \text{ cm}^{-1}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53423, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] a) R. R. Karl, Y. C. Wang, S. H. Bauer, *J. Mol. Struct.* 25 (1975) 17; b) G. Maier, I. Bauer, U. Huber-Patz, R. Jahn, D. Kalfass, H. Rodewald, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1111; c) H. Wingert, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron* 42 (1986) 5341; d) H. Irngartinger, D. Kalfass, E. Litterst, R. Gleiter, *Acta Crystallogr. C* 43 (1987) 266; e) R. Srinivasan, Y. Hu, M. F. Farona, E. A. Zarate, W. J. Youngs, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 1167.

## $\text{K}_4\text{P}_3$ , eine Verbindung mit dem Radikal anion $\text{P}_3^{4-}$ \*\*

Von Hans Georg von Schnerring\*, Martin Hartweg, Ute Hartweg und Wolfgang Höhne

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Alkalimetalle M bilden mit Phosphor viele Verbindungen unterschiedlicher Struktur und Eigenschaften<sup>[1]</sup>; sie sind besonders gut charakterisiert, wenn  $M:\text{P} \leq 1$  ist. Schon seit 1956 gibt es aber durch die Untersuchungen von Korte und Klemm<sup>[2,3]</sup> Beweise für die Existenz weiterer definierter Verbindungen zwischen  $\text{K}_3\text{P}$  und  $\text{KP}$ , ohne daß deren eindeutige Identifizierung gelungen wäre. Das hängt ganz wesentlich mit der herausragenden Stabilität des gelben  $\text{K}_3\text{P}_7$  zusammen<sup>[4]</sup>; nur diese Verbindung ist z. B. beim thermischen Abbau von  $\text{K}_3\text{P}$  eine erkennbare Zwischenstufe. Mit  $\text{K}_4\text{P}_3$  konnten wir jetzt eine dieser Zwischenphasen synthetisieren und charakterisieren.

Ausreichende Mengen an reinem  $\text{K}_4\text{P}_3$  erhält man nur, wenn bei der Synthese aus den Elementen Kalium im Überschuß eingesetzt wird ( $\text{K}, \text{P}_{\text{rot}}, \text{K}:\text{P}_{\text{rot}} \approx 1.5-2.0; 400^\circ\text{C}$ , Nb- oder Solidexampullen; Arbeiten unter Argon; Handschuhkasten mit integrierter Gasreinigung;  $<0.1 \text{ ppm H}_2\text{O}; <1 \text{ ppm O}_2$ ). Die  $\text{K}_4\text{P}_3$ -Kristalle sind nach der Reak-

tion teilweise in Kalium oder in grün reflektierendem  $\text{K}_3\text{P}$  eingebettet, lassen sich aber gut mechanisch abtrennen. Ist  $\text{K}:\text{P}$  nahe bei 1.5, dann entsteht neben  $\text{K}_4\text{P}_3$  noch eine weitere Phase als schwarzes, mikrokristallines Pulver, von dem sich  $\text{K}_4\text{P}_3$  ebenfalls leicht mechanisch trennen läßt. Stöchiometrische Ansätze führen bisher zu Gemischen anderer Phasen. Damit wird auch verständlich, warum bei der Synthese von  $\text{K}_3\text{P}$  in fast allen Fällen merkliche Anteile an  $\text{K}_4\text{P}_3$  beobachtet werden. Der Überschuß an Alkalimetall ist offensichtlich notwendig, um den hohen Zersetzungsdruck zu kompensieren und um Verluste durch Wandreaktionen auszugleichen.

$\text{K}_4\text{P}_3$  bildet blau-schwarze, metallisch glänzende Plättchen, die sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. **Vorsicht:** Reaktionsprodukte mit  $\text{K}:\text{P} > 1$  neigen beim Verreiben auch unter Schutzgas zur **explosionsartigen Zersetzung** unter Bildung eines Kaliumspiegels an der Wand des Mörsers. Diese tribochemische Reaktivität nimmt mit der Alterung der Produkte (an Licht) zu. Häufig detonieren in Schlenk-Gefäßen sorgfältig abgeschlossene Proben spontan nach einigen Wochen. Ob diese Eigenschaft auf  $\text{K}_4\text{P}_3$  oder auf Anteile an anderen Verbindungen zurückzuführen ist, konnte bisher zwar noch nicht endgültig geklärt werden, jedoch deutet die Elektronenstruktur von  $\text{K}_4\text{P}_3$  sehr stark gerade auf diese Verbindung.

Die Kristallstruktur von  $\text{K}_4\text{P}_3$  wurde anhand von Einkristalldaten ermittelt<sup>[5]</sup>.  $\text{K}_4\text{P}_3$  kristallisiert im  $\text{W}_3\text{CoB}_5$ -Typ<sup>[6]</sup> (Abb. 1). Die Struktur ist durch eine gewinkelte  $\text{P}_3$ -Kette mit relativ kurzen Bindungen ( $d_{\text{P-P}} = 218.3 \text{ pm}$ ) und einem großen Bindungswinkel ( $\text{P}-\text{P}-\text{P} = 118.1^\circ$ ) ausgezeichnet (vgl. z. B.  $\text{P}_3^{4-}$  in  $\text{LaP}_2$ :  $222.0 \text{ pm}/107.5^\circ$ <sup>[7]</sup>). Jedes P-Atom befindet sich im Zentrum eines trigonalen Prismas aus sechs K-Atomen mit überdeckten Vierecksflächen, so daß die endständigen P-Atome von 8 K + 1 P und die zentralen P-Atome von 7 K + 2 P koordiniert sind ( $d_{\text{K-P}} = 332.1-336.3 \text{ pm}$ ). Abbildung 1 zeigt die charakteristische Kondensation von je drei Prismen und deren weitere Verknüpfung zu einer zweidimensional unendlichen, gewellten Schichtstruktur. Bemerkenswert ist die Verwandtschaft zur  $\text{K}_4\text{P}_6$ -Struktur<sup>[8]</sup>, in der trigonal-prismatisch koordinierte P-Atome zu isolierten  $\text{P}_6^{4-}$ -Ringen zusammentreten.

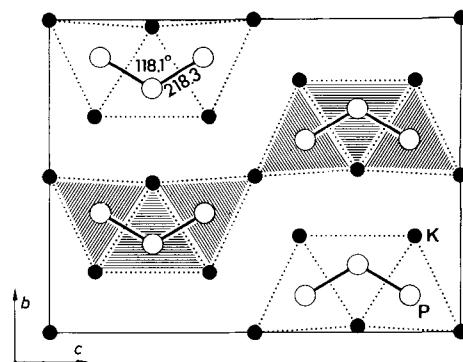


Abb. 1. Projektion der  $\text{K}_4\text{P}_3$ -Struktur auf (100). Die durch Schraffur unterschiedenen prismatischen Struktureinheiten sind um  $a/2$  gegeneinander verschoben.  $d(\text{P-P})$  in pm.

Im Modell des einfachen Elektronentransfers nach Zintl und Klemm<sup>[9]</sup> liegt in  $\text{K}_4\text{P}_3$  das Radikal anion  $\text{P}_3^{4-}$  mit 19 Valenzelektronen vor. Es ist das erste dreiatomige 19-Elektronensystem ohne Beteiligung eines Elements der zweiten Periode, welches in Substanz erhalten werden konnte –, iso(valenz)elektronisch und topologisch direkt vergleichbar mit  $\text{S}_3^\ominus$ ,  $\text{ClO}_2$  und dem  $\text{O}_3^\ominus$ -Radikal der Alkalimetall-

[\*] Prof. Dr. H. G. von Schnerring, Dr. M. Hartweg,  
Dipl.-Chem. U. Hartweg, Dr. W. Höhne  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Zur Chemie und Strukturchemie von Phosphiden und Polyphosphiden, 50. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. H. C. Wolf (ESR), Dr. R. Kremer (SQUID-Magnetometer), Dr. K. Peters (Röntgendiffraktometer) und Dr. M. Sommer (IR), alle Stuttgart, für Messungen. – 49. Mitteilung: G. Fritz, H.-W. Schneider, W. Höhne, H. G. von Schnerring, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 561.