

sind die Polywolframat-Anionen von **1** im Kristallgitter miteinander vernetzt. Vier der Wassermoleküle haben keinen Kontakt zu Na^+ -Ionen, bilden aber, wie kurze Abstände andeuten, starke Wasserstoffbrücken zu anderen Wassermolekülen oder Sauerstoffatomen.

Noch ungelöst ist die Frage, ob das Anion von **1** eine Vorstufe bei der Bildung von $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ oder ein Hydrolyseprodukt des letzteren ist. Vermutlich trifft beides zu, und es besteht in wäßriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen beiden Spezies, das allerdings – wie schon angedeutet – weitgehend auf der Seite des Heptawolframat-Ions liegt. Tytko und Glemser haben 18 geometrisch mögliche, aus WO_6 -Oktaedern aufgebaute Hexawolframat-Ionen zusammengestellt und Wahrscheinlichkeitskriterien für ihre Existenzfähigkeit entwickelt^[14]. Sie diskutieren ferner denkbare Bildungsmechanismen für Hexawolframate und das Heptawolframat-Ion^[15].

Experimentelles

45 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden mit 5 g $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 50 mL Wasser unter Argon in einer verschlossenen Cautexflasche bei 20 °C gerührt. Nach ca. 30 min hat sich WO_3 vollständig gelöst; kurz darauf entsteht ein farbloser Niederschlag, von dem abfiltriert wird. Das Filtrat wird vorsichtig bis zur ersten Trübung mit Aceton versetzt. Nach ca. 15 min kristallisiert das Hexawolframat. Die Verwendung von Glasgefäßen muß streng vermieden werden, weil sonst leicht Wolframosilikate entstehen. **1** kann nicht aus Wasser, sondern nur aus der alkalischen Mutterlauge, in der es allerdings nicht unbegrenzt beständig ist, umkristallisiert werden. Bei längerem Stehen wandelt es sich in eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ um.

Die Verbindung wurde zuerst in einem Aufschlußautoklaven (Druckaufschlußsystem II der Firma Berghof) erhalten. 10 mL 1 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in PTFE-Einsätzen (50 mL) mit 0.7 g $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ versetzt und mit ca. 12 mL H_2O aufgefüllt. Bei 150 bis 180 °C wird die Mischung 24–48 h erhitzt und wie oben beschrieben weiterbehandelt. Die Ausbeute ist in beiden Fällen sehr gering.

Eingegangen am 31. März 1993 [Z 5965]

- [1] H. Schulz, G. Jander, *Z. Anorg. Chem.* **1929**, 180, 129–149.
- [2] K. F. Jahr, H. Witzmann, *Z. Anorg. Chem.* **1932**, 208, 145–156.
- [3] R. Allmann, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, 27, 1393–1404.
- [4] J. Fuchs, E. P. Flindt, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 412–422.
- [5] K. G. Burtseva, T. S. Chernaya, M. I. Sirota, *Sov. Phys. Dokl. (Engl. Transl.)* **1978**, 23, 784.
- [6] R. I. Maksimovskaya, K. G. Burtseva, *Polyhedron* **1985**, 4, 1559–1562; J. J. Hastings, O. W. Howarth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 209–215.
- [7] Vgl. P. Souchay, *Ions Minéraux Condensés*, Masson et Cie, Paris, **1969**, S. 55.
- [8] Kristallstrukturdaten: triklin, $P\bar{1}$, $a = 9.704(5)$, $b = 11.651(4)$, $c = 16.445(9)$ Å, $\alpha = 76.50(4)^\circ$, $\beta = 82.31(5)^\circ$, $\gamma = 88.41(4)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1791.7$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 3.52$ g cm⁻³; Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, $\omega/2\theta$ -Abtastung, $\text{MoK}\alpha$ /Graphitmonochromator, $2\theta_{\text{max}} = 46^\circ$, 5328 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3397 mit $I > 2\sigma(I)$; 260 verfeinerte Parameter (W und Na anisotrop, O isotrop, keine H-Atome), isotrope Extinktionskorrektur, Absorptionskorrektur DIFABS, $R = 0.059$ bei Einheitsgewichten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57292, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 132–134.
- [10] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**, S. 19.
- [11] M. Isobe, F. Marumo, T. Yamase, T. Ikawa, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 2728–2731.
- [12] B. Krebs, I. Paulat-Bösch, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 1710–1718.
- [13] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 32, 1957–1957.
- [14] K. H. Tytko, O. Glemser, *Z. Naturforsch. B* **1971**, 26, 659–678.
- [15] K. H. Tytko, O. Glemser, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 19, 239–315.

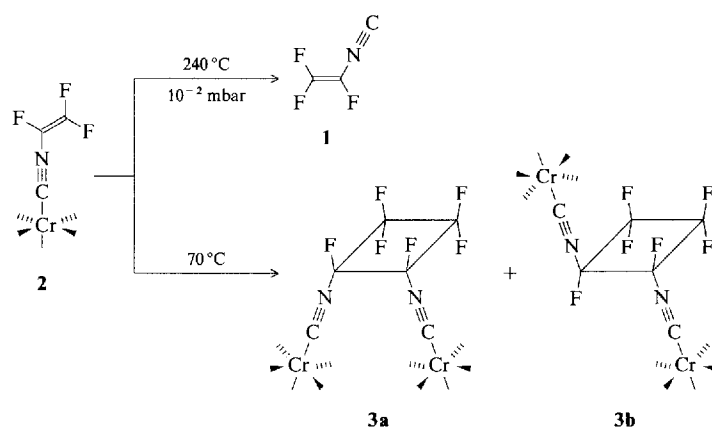
Synthese und Reaktionen von Hexafluor-1,2-diisocyanocyclobutan-Chromkomplexen**

Von Dieter Lentz*, Frank Nowak, Dagmar Preugschat und Markus Wasgindt

Di- und Triisocyanide haben in letzter Zeit aufgrund ihrer interessanten Koordinationschemie^[1], insbesondere der Möglichkeit als mehrzählige Liganden zu fungieren, Bedeutung erlangt. Fluorierte Cycloalkylisocyanide und fluorierte Diisocyanide sind bislang unbekannt. Die Chemie der perfluorierten Isocyanide, die durch herkömmliche Isocyanidsynthesen^[2] nicht zugänglich sind, beschränkte sich bis vor kurzem auf Trifluormethylisocyanid^[3] und Pentafluorphenylisocyanid^[4]. Insbesondere das besser untersuchte Trifluormethylisocyanid zeichnet sich durch ungewöhnliche Ligandeneigenschaften^[5] und Reaktionen aus^[6]. Wie Fehlehammer et al. zeigten, läßt sich Pentacarbonyl(cyano)chromat radikalisch alkylieren^[7], wobei Pentacarbonylchrom-Komplexe funktioneller Isocyanide entstehen. Uns gelang kürzlich die Synthese des ersten fluorierten Alkenylisocyanids $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{NC}$ **1** durch Aufbau am $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Komplexfragment gefolgt von einer Vakuumpyrolyse^[8]. Wir berichten hier über die Synthese und erste Reaktionen des bisher einzigen fluorierten komplexstabilisierten Diisocyanids.

Wird Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom **2** unter Normaldruck auf 70 °C erhitzt, so kommt es nicht zur Abspaltung des Isocyanidliganden, sondern zu einer [2 + 2]-Cycloadditionsreaktion. [2 + 2]-Cycloadditionsreaktionen sind nach den Woodward-Hoffmann-Regeln^[9] thermisch verboten und finden gewöhnlich nicht statt. Fluorierte Alkene hingegen zeigen eine hohe Tendenz zu [2 + 2]-Cycloadditionen^[10], wobei prinzipiell vier Isomere entstehen können. Beobachtet werden gewöhnlich *cis*- und *trans*-Kopf-Kopf-Dimere, deren Bildung durch einen stufenweise verlaufenden diradikalischen Mechanismus erklärt wird^[11].

Bei der Dimerisierung von **2** bildet sich ein 1:1-Isomerenmisch der *cis*- und *trans*-Hexafluordiisocyanocyclobutan-Chromkomplexe **3a** bzw. **3b**. Die Strukturen der beiden Ver-



bindungen sind durch spektroskopische Daten und die des *cis*-Isomers **3a** zusätzlich durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert^[12]. Der Cyclobutanring in **3a** ist wie in unsubsti-

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Lentz, F. Nowak, Dr. D. Preugschat, M. Wasgindt
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-2424

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturuntersuchung niedermolekularer Verbindungen“ der Freien und der Technischen Universität Berlin gefördert. Der Hoechst AG danken wir für die Überlassung von 1,2-Dichlor-1,1,2-trifluorethan.

tuierem Cyclobutan^[13] und in Octafluorcyclobutan^[14] deutlich gefaltet (Abb. 1). Die Winkel zwischen den Ebenen C1-C2-C3 und C1-C3-C4 sowie C1-C2-C4 und C2-C3-C4 betragen 21.3 bzw. 21.1°. Die N-C-C-Bindungswinkel am Cyclobutanring [110.3(5) bis 119.4(7)°] und die Abwinkelung der Isocyanidfunktion am Stickstoffatom [C1-N11-C11 155.7(5), C2-N21-C21 163.8(7)°] ermöglichen die Anordnung der beiden sperrigen (CO)₅Cr(CN)-Substituenten in *cis*-Position. Die beiden Chromatome sind annähernd oktaedrisch umgeben, die Cr-C-Abstände [188.1(7)–191.4(6) pm] zu den Carbonylliganden sehr ähnlich und zeigen vor allem keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu denjenigen zu den Isocyanidkohlentstoffatomen [Cr1-C11 190.3(6), Cr2-C21 190.0(6) pm].

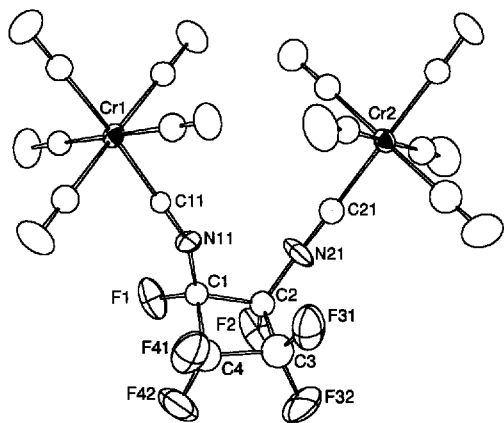


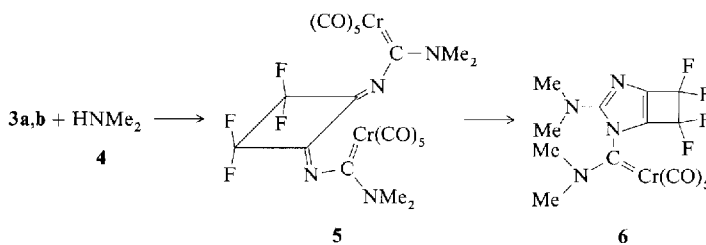
Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP[17]-Darstellung) von **3a** (Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Cr-CO 188.1(7)–191.4(6), C-O 113.0(7)–114.7(7), C11-N11 117.4(7), C21-N21 117.5(7), C1-N11 140.7(7), C2-N21 137.7(7), C-F 128.3(8)–138.0(7), C1-C2 155.8(8), C2-C3 149(1), C3-C4 155.1(9), C1-C4 153.7(9); N11-C1-C2 113.4(5), N11-C1-C4 110.3(5), N21-C2-C1 118.5(5), N21-C2-C3 119.4(7), C11-N11-C1 155.7(5), C21-N21-C2 163.8(7), C2-C1-C4 89.5(5), C1-C2-C3 88.9(5), C2-C3-C4 91.3(6), C1-C4-C3 87.5(5), C-C-F 107.9(6)–116.9(7), F-C-F 109.2(7)–112.9(6), N-C-F 111.5(6)–112.3(6).

Die Isomere **3a, b** unterscheiden sich nicht merklich in ihrer Löslichkeit, so daß eine Trennung durch fraktionierende Kristallisation nicht möglich war. Versuche, die Isomere chromatographisch zu trennen, blieben ebenfalls erfolglos. Die Komplexe **3** bilden jedoch Kristalle von unterschiedlichem Habitus, wodurch eine Abtrennung des in feinen Nadeln kristallisierenden **3a** von den verwachsenen Blättchen des *trans*-Isomers **3b** möglich war.

Die ¹⁹F-NMR-Spektren beider Isomere zeigen das Signalmuster von AA'BB'CC'-Spinsystemen, die sich aufgrund der sehr kleinen vicinalen Kopplungskonstanten nur unvollständig analysieren lassen. Auffällig ist die für fluorierte Cyclobutanringe typische geminale Kopplungskonstante ²J_{F,F} von 218 Hz^[15]. Auch eine Analyse der Schwingungsspektren gelingt wegen der starken Kopplung der CN-Schwingung mit den CO-Schwingungen nicht. Die Lage der intensiven Carbonylbanden in den IR-Spektren deutet darauf hin, daß auch diese fluorierten Isocyanidliganden starke π-Acceptorliganden sind.

Ausgehend von **3** sollte durch nucleophilen Angriff^[16] auf das Isocyanidkohlentstoffatom die Synthese von Biscarben-Komplexen möglich sein. In der Tat reagiert ein Isomeregemisch von **3** selbst bei –78 °C leicht mit Dimethylamin **4**. Es entsteht eine tiefblaue Lösung, deren ¹⁹F-NMR-Spektrum bei –100 °C (ein ABCD-Spektrum mit großen ²J_{F,F}-Kopplungskonstanten und nicht aufgelöster ³J_{F,F}-Kopplung) auf das Vorliegen des Biscarben-Komplexes **5** hindeutet. Oberhalb –20 °C wird die Lösung gelb, und man beobachtet im

¹⁹F-NMR-Spektrum das Auftreten der Signale des Carben-Komplexes **6**, der durch Abspaltung eines [Cr(CO)₅]-Komplexfragments und Cyclisierung zum Imidazolring gebildet wird. Trotz der Instabilität des Biscarben-Komplexes **5** ist es



gelingen, Einkristalle zu erhalten und die Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse^[12] aufzuklären (Abb. 2). Wichtigstes Strukturelement ist der Tetrafluorcyclobutanring mit den beiden Iminostickstoffatomen N1 und N3 in 1,2-Position, die an die Carbenkohlentstoffatome C16 und C26 gebunden sind. C16 weist zu den benachbarten Fluoratomen hin, C26 weg. Die [Cr(CO)₅]-Komplexfragmente sind jeweils oberhalb bzw. unterhalb der Ringebene angeordnet. Entscheidend für die Reaktivität scheint die Anordnung der Atome N1, C1, C4, N3 und C26 zu sein, die einen nucleophilen Angriff des Stickstoffatoms N1 auf C26 unter Abspaltung des [Cr(CO)₅]-Komplexfragments ermöglicht, der zum Carben-Komplex **6** führt. Verbindung **6** kann als Endprodukt der Reaktion isoliert werden und ist durch seine spektroskopischen Daten und eine Kristallstrukturanalyse^[12] vollständig charakterisiert.

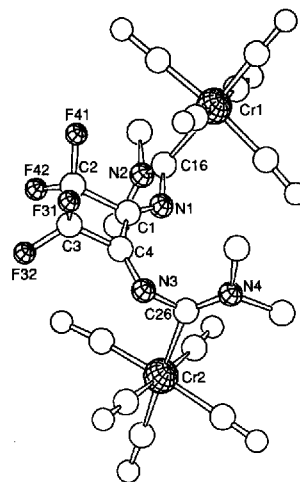


Abb. 2. Molekülstruktur (SCHAKAL[18]-Darstellung) von **5**. Ausgewählte Bindungslängen [pm], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°]: Cr1-C16 209(3), Cr2-C26 213(3), Cr-CO 181–193(3), C-O 109–120(4), C16-N1 134(3), C16-N2 132(3), C26-N3 134(3), C26-N4 128(3), C1-N1 123(3), C4-N3 128(3), C1-C2 160(4), C2-C3 154(4), C3-C4 150(4), C1-C4 146(4), C-F 131–135(3); Cr1-C16-N1 110(2), Cr1-C16-N2 135(2), N1-C16-N2 113(2), Cr2-C26-N3 108(2), Cr2-C26-N4 135(3), N3-C26-N4 117(3), C16-N1-C1 127(2), C26-N3-C4 123(2), C2-C1-N1 135(2), C4-C1-N1 137(3), C2-C1-C4 88(2), C1-C4-N3 136(3), C3-C4-N3 129(3), C1-C4-C3 94(2), F-C-F 105(2), C1-N1-C16-Cr1 96(3), C4-N3-C26-Cr2 –99(3).

Sollte sich diese Reaktion verallgemeinern lassen und die Abspaltung der metallorganischen Schutzgruppe gelingen, so wäre dies eine bequeme Synthese für Imidazolderivate mit anellierten fluorsubstituierten viergliedrigen Ringen.

Experimentelles

3: 1.26 g (4.2 mmol) **2** werden 7 h auf auf 70 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 1.02 g (81 %) blaßgelbe Kristalle, Gemisch aus **3a** und **3b**.

3a: farblose Kristalle, Schmp. 111 °C; ¹⁹F-NMR (376.442 MHz, CDCl₃, C₆F₆/CFCl₃) δ = 20.6/–139.4 (s, 2 F), 32.8/–127.2 (d, ²J(F,F) = 218 Hz, 2 F), 39.7/–120.3 (d, ²J(F,F) = 218 Hz, 2 F); MS (80 eV): *m/z* 598 [M⁺], 458 [M⁺ – 5CO], 318 [M⁺ – 10CO], 299 [(CO)₅Cr(CNCFCF₂)⁺] und weitere kleinere Fragment-Ionen; IR (CH₂Cl₂): ν̄ = 2027(w), 1994(vs), 1975(vs), 1902(w) cm^{–1}.

3b: hellgelbe Kristalle, Schmp. 95 °C; ¹⁹F-NMR (376.442 MHz, CDCl₃, C₆F₆/CFCl₃) δ = 21.6/–138.4 (s, 2 F), 35.5/–124.5 (d, ²J(F,F) = 218 Hz, 2 F), 36.7/–123.3 (d, ²J(F,F) = 218 Hz, 2 F); MS (80 eV): *m/z* 598 [M⁺], 458 [M⁺ – 5CO], 318 [M⁺ – 10CO], 299 [(CO)₅Cr(CNCFCF₂)⁺] und weitere kleinere Fragment-Ionen; IR (CH₂Cl₂): ν̄ = 2027(w), 2010(w), 1986(s), 1953(w), 1918(m) cm^{–1}.

5: 100 mg (0.17 mmol) **3** werden in einem Schlenk-Kolben in 25 mL THF gelöst und auf –196 °C gekühlt. An einer Glasvakuumapparatur werden 0.85 mmol Dimethylamin **4** zukondensiert. Beim Erwärmen auf –78 °C verfärbt sich die Lösung von gelb über tiefrot nach dunkelblau. Es wird 1 h bei –78 °C gerührt, anschließend wird die Hauptmenge an THF bei –78 °C im Hochvakuum abgepumpt. Nach Übersichten mit *n*-Pentan wird bei –40 °C kristallisiert. Nach einigen Tagen kristallisiert **5** in Form tiefblauer, blättchenförmiger Kristalle, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzen. Ausbeute: 62 mg (56 %). ¹⁹F-NMR (84.25 MHz, THF, CFCl₃, –100 °C): δ = –113.3, –129.4, ²J(F,F) = 239 Hz, –118.3, –122.3, ²J(F,F) = 234 Hz; ¹⁹F-NMR (84.25 MHz, THF, CFCl₃, –40 °C): δ = –116.4, –125.9, ²J(F,F) = 239 Hz.

6: 97 mg (0.16 mmol) **3** werden in 20 mL Diethylether gelöst. Man leitet bei Raumtemperatur unter starkem Rühren **4** ein. Nachdem die Lösung eine tiefblaue Farbe angenommen hat, beendet man das Einleiten von **4**. Innerhalb einer halben Stunde ändert sich die Farbe der Lösung von dunkelblau über grün nach gelb. Nach dem Kühlen des Reaktionsgemisches auf –30 °C kristallisiert 63 mg **6** (89 %), das durch Umkristallisieren aus Diethylether weiter gereinigt wird. Ausbeute: 49 mg (70 %) gelbe, luftstabile Kristalle, Zers. >110 °C. ¹⁹F-NMR (84.25 MHz, CDCl₃, CFCl₃) δ = –96.6, –101.2; ¹H-NMR (89.55 MHz, CDCl₃) δ = 2.98 (s, 6H), 3.29 (s, 3H), 3.95 (s, 3H); MS (80 eV) *m/z* 456 [M⁺], 428 [M⁺ – CO], 400 [M⁺ – 2CO], 372 [M⁺ – 3CO], 344 [M⁺ – 4CO], 316 [M⁺ – 5CO], 301 [M⁺ – 5CO – CH₃]; IR (CH₂Cl₂): ν̄ = 2061(m), 1983(sh), 1942(vs) cm^{–1}.

Eingegangen am 4. Mai 1993 [Z 6057]

- [1] F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 650.
- [2] C. Grundmann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. 1952–1985, Band E5.
- [3] D. Lentz, *J. Fluorine Chem.* **1984**, *24*, 523, zit. Lit.
- [4] D. Lentz, K. Graske, D. Preugschat, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1445, zit. Lit.
- [5] R. D. Adams, Y. Chi, D. D. DesMarteau, D. Lentz, R. Marschall, A. Scherrmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10822; R. D. Adams, Y. Chi, D. D. DesMarteau, D. Lentz, R. Marschall, *ibid.* **1992**, *114*, 1909; D. Lentz, R. Marschall, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 777; *Organometallics* **1991**, *10*, 1487; *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 497; D. Lentz, B. Pötter, R. Marschall, I. Brüdgen, J. Fuchs, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 257, zit. Lit.
- [6] D. Lentz, R. Marschall, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *617*, 1; M. Weidenbruch, J. Hamann, H. Piel, D. Lentz, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 35; D. Lentz, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 148; D. Lentz, I. Brüdgen, H. Hartl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 921.
- [7] W. P. Fehlhammer, F. Degel, C. Beck, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 461.
- [8] D. Lentz, D. Preugschat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1523.
- [9] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1970**; *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781.
- [10] M. Hudlicky, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, 2. Aufl., Ellis Horwood, Chichester, **1976**.
- [11] P. D. Bartlett, L. K. Montgomery, B. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 616; L. K. Montgomery, K. Schueller, P. D. Bartlett, *ibid.* **1964**, *86*, 622; P. D. Bartlett, L. K. Montgomery, *ibid.* **1964**, *86*, 628.
- [12] **3a**: triklin, *P*1̄ (Nr. 2), *a* = 628.0(2), *b* = 1060.2(4), *c* = 1641.4(6) pm, α = 86.03(3), β = 85.24(3), γ = 82.85(3), *Z* = 2, *Q*_{ber.} = 1.84 g cm^{–3}, *R* = 0.043, *R*_w = 0.043, *w* = [σ(*F*_o)² + 0.0005 *F*_o²]^{–1}, MoK_α-Strahlung, λ = 71.069 pm, Datensammlung bei –60 °C, 3784 kristallographisch unabhängige Reflexe 4 ≤ 2θ ≤ 50°, davon 2257 mit *F*_o > 3σ(*F*_o), anisotrope Temperaturfaktoren für Cr, C, F, N und O. Startkoordinaten mit Direkten Methoden (SHELXS-86) [19], Verfeinerung mit dem Kleinsten-Fehlerquadrate-Verfahren (SHELXL-76) [20], 274 verfeinerte Parameter, letzte Parameterveränderung/Standardabweichung (max.) = 0.001, Restelektronendichte (max./min) 0.52/–0.41 eÅ^{–3}.
5: monoklin, *C*2/c (Nr. 15), *a* = 3085(2), *b* = 1038.2(8), *c* = 1694(2) pm, β = 107.6°, *Z* = 8, *Q*_{ber.} = 1.67 g cm^{–3}, *R* = 0.084, *R*_w = 0.084, *w* = 1, MoK_α-Strahlung, λ = 71.069 pm, Datensammlung bei –65 °C, 2404 kristallographisch unabhängige Reflexe 4 ≤ 2θ ≤ 40°, davon 914 mit

*F*_o > 3σ(*F*_o), isotrope Temperaturfaktoren. Startkoordinaten mit Direkten Methoden (SHELXS-86) [19], Verfeinerung mit dem Kleinsten-Fehlerquadrate-Verfahren (SHELXL-76) [20], 161 verfeinerte Parameter, letzte Parameterveränderung/Standardabweichung (max.) = 0.001, Restelektronendichte (max./min) 0.57/–0.51 eÅ^{–3}.

6: orthorhombisch, *Pbc*2₁ (Nr. 29), *a* = 1008.0(2), *b* = 1254.8(4), *c* = 1475.8(3) pm, *Z* = 4, *Q*_{ber.} = 1.62 g cm^{–3}, *R* = 0.044, *R*_w = 0.042 *w* = [σ(*F*_o)² + 0.0005 *F*_o²]^{–1}, MoK_α-Strahlung, λ = 71.069 pm, 3854 kristallographisch unabhängige Reflexe 4 ≤ 2θ ≤ 54°, davon 2484 mit *F*_o > 3σ(*F*_o), anisotrope Temperaturfaktoren für C, Cr, F, N und O. Methylgruppen als starre Gruppen mit H-Atomen auf berechneten Lagen (C–H 95 pm) mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren (*U*_H = 0.081) verfeinert. Startkoordinaten mit Direkten Methoden (SHELXS-86) [19], Verfeinerung mit dem Kleinsten-Fehlerquadrate-Verfahren (SHELXL-76) [20], 274 verfeinerte Parameter, letzte Parameterveränderung/Standardabweichung (max.) = 0.025, Restelektronendichte (max./min) 0.44/–0.50 eÅ^{–3}. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH; W-76 344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-75 344, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [13] A. Stein, C. W. Lehmann, P. Lugger, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7684.
- [14] C. H. Chang, R. F. Porter, S. H. Baer, *J. Mol. Struct.* **1971**, *7*, 89.
- [15] J. W. Emsley, L. Phillips, V. Wray, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1975**, *8*, 85.
- [16] B. Crociani in *Reactions of Coordinated Ligands* (Hrsg.: P. S. Braterman), Plenum, New York, **1986**; G. Beck, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1344; W. P. Fehlhammer, G. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 105; *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1907; W. P. Fehlhammer, W. Finck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 261; D. Lentz, R. Marschall, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 467; *ibid.* **1990**, *123*, 751, zit. Lit.
- [17] C. K. Johnson, ORTEP: A FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge, Tennessee, **1970**.
- [18] E. Keller, SCHAKAL-88, FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg, **1988**.
- [19] G. M. Sheldrick: SHELXS-86, A Programm for Crystal Structure Solution, Göttingen, **1986**.
- [20] G. M. Sheldrick: SHELXL-76, A Programm for Crystal Structure Determination, Cambridge, **1976**.

Das dimere Tris(lithioarsino)german tBuGe[As(Si/Pr₃)Li]₃: ein selbstorganisiertes, solvensfreies Lithium-Hauptgruppenelement-Aggregat mit einem Ge₂As₆Li₆-Rhombendodekaeder-Gerüst**

Von Laszlo Zsolnai, Gottfried Huttner und Matthias Drieß*
In memoriam Joachim Rudolph

P- und/oder Si-reiche Silylphosphane, d. h. Verbindungen mit Si-P-Bindungen, weisen eine beachtliche Strukturvielfalt und Reaktivität auf^[1]. Ob und inwieweit die schweren Homologen der acyclischen und cyclischen Silylphosphane (Silaphosphane), d. h. Germylarsane (Ge-As), Stannylstibane (Sn-Sb) und Plumbylbismutane (Pb-Bi), eine ähnlich vielseitige Molekülchemie haben, sind herausfordernde Fragen der aktuellen Hauptgruppenelementchemie, die gegenwärtig nicht beantwortet werden können. Bisher ist selbst über die einfachen acyclischen Germylarsane des Typs R₃Ge-AsH_{2–n}, R_n (R = H, Alkyl; *n* = 0–2) nur sehr wenig bekannt^[2]. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Germylarsane beschäftigen wir uns auch mit der Synthese von primären und sekundären Di- und Triarsinoorganogerman-

* Dr. habil. M. Drieß, Dr. L. Zsolnai^[+], Prof. Dr. G. Huttner^[+]
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-4197

[⁺] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.