

- [15] Wir danken Professor S. L. Hsu und seinen Mitarbeitern, Amherst, für die Durchführung dieser Experimente.
- [16] Röntgenbeugungsexperimente wurden im Röntgenlabor des Department of Polymer Science and Engineering, Amherst, durchgeführt. Für die Weitwinkelbeugungsexperimente wurde ein Siemens-D-500-Goniometer im Reflexionsmodus verwendet (Cu_α -Strahlung, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Flachkammeraufnahmen von Proben, die zuvor knapp unter Klärtemperatur getempert worden waren, wurden mit einer Statton-Kamera mit einer 200mm-Lochblende erhalten. Die temperaturabhängigen Messungen wurden mit selbstgebauten Heizvorrichtungen durchgeführt.
- [17] Für die Möglichkeit zur Durchführung der mikroskopischen und kalorimetrischen Untersuchungen danken wir Professor Henning Winter, bzw. Professor Roger Porter, beide Amherst.

Bromide von Seltenerdmetallboridcarbiden – ein Baukastensystem**

Hansjürgen Mattausch und Arndt Simon*

Metallreiche Seltenerdmetallhalogenide MX_n mit $n \leq 2$ sind in wenigen Beispielen M_2X_3 [1–3] und LaI [4] realisiert. Zunächst als binär beschriebene, nur in geringen Ausbeuten erhaltene Verbindungen [5] erwiesen sich später als durch interstitielle Atome „stabilisiert“. Aufgrund des elektropositiven Charakters der Seltenerdmetalle liegen die interstitiellen Atome weitgehend anionisch gebunden vor.

Die gezielte Beteiligung von H, C, N, O bei Versuchen zur Reduktion von Seltenerdmetalltrihalogeniden führte zu einer Vielzahl neuer ternärer Verbindungen, deren Aufbau sich im Sinne einer Verknüpfung charakteristischer Baugruppen systematisieren ließ [6]. Stets wiederkehrende, kleinste Einheiten waren M_4O -Tetraeder, M_6N_2 -Tetraederdoppel, M_4H -Tetraeder und M_6H_2 -Oktaeder sowie M_6C - und M_6C_2 -Oktaeder. Diese Einheiten können miteinander kombiniert werden, wie sich in jüngster Zeit für die nebeneinander vorliegenden interstitiellen Atome C/H [7], C/O [8, 9] und C/N [10, 11] zeigen ließ. Hier berichten wir über neue Phasen mit B/C, die dieses Baukastenprinzip eindrucksvoll illustrieren.

$\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$, $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ und $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$ sind erste Vertreter einer erwartungsgemäß großen Substanzgruppe. Die Verbindungen können in Form schwarzer Nadeln oder Latten durch mehrtägiges Tempern stöchiometrischer Gemenge aus MBr_3 , M, C und B erhalten werden [12].

Abbildung 1 zeigt die Baueinheiten, mit denen die Strukturen von $\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$, $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ und $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$ gebildet werden [13]. Es liegen diskrete C-Atome vor, die stets oktaedrisch von M-Atomen umgeben sind, sowie B-C-Einheiten mit trigonal-prismatischer Umgebung für B und tetragonal pyramidalen Umgebung für C. Die Struktur von $\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$ enthält neben isolierten C-Atomen molekulare B-C-Einheiten mit einem Abstand $d_{\text{B-C}} = 156 \text{ pm}$ (Abb. 1a, 1b). In der Struktur von $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$ liegen einzelne C-Atome neben C-B-B-C-Gruppen vor (Abb. 1a, 1c), wobei letztere durch die Kondensation von zwei der in Abbildung 1b gezeigten Baugruppen über eine gemeinsame Prismenfläche ermöglicht werden. Die Abstände in der B_2C_2 -Einheit betragen $d_{\text{C-B}} = 153 \text{ pm}$ und $d_{\text{B-B}} = 164 \text{ pm}$.

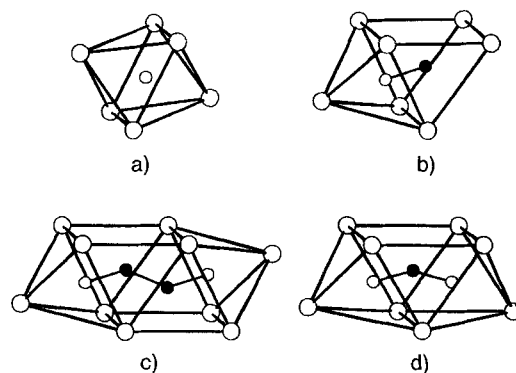


Abb. 1. Monomere Baueinheiten von $\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$, $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ und $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$. B: kleine, gefüllte Kreise, C: kleine, offene Kreise, M: große Kreise. a) Oktaedrische Umgebung diskreter C-Atome durch M-Atome; b) B-C-Einheit mit trigonal-prismatischer Umgebung der B- und tetragonal-pyramidalen Umgebung der C-Atome durch M-Atome; c) Kondensation zweier B-C-Einheiten (vergleiche 1b)) zu einer C-B-B-C-Gruppe; d) C-B-C-Einheit mit trigonal-prismatischer Umgebung um B-Atome und beidseitig tetragonal-pyramidalen Umgebung um C-Atome durch M-Atome.

Der Winkel C-B-B ist 139° . Die Struktur von $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ enthält ausschließlich BC_2 -Gruppen, die durch einen Abstand $d_{\text{B-C}} = 149 \text{ pm}$ und einen Winkel C-B-C von 148° charakterisiert sind.

Die in Abbildung 1 zusammengefaßten Baueinheiten sind nach der in den Abbildungen 2–4 [15] dargestellten Art zu Schichten kondensiert. Zwischen den Schichten befinden sich Br-Atome, die für $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$ und $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ ausschließlich, für $\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$ partiell verknüpfenden Charakter haben. In der Struktur von $\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$ bestehen die Schichten in der gewählten Blickrichtung aus alternierenden Doppelsträngen der in Abbildung 1a und 1b gezeigten Baugruppen. Die Kondensation der Oktaeder erfolgt über Kanten, die der Prismen untereinander über Vierecksflächen; durch die Dehnung dieser Flächen resultieren lange Abstände $d_{\text{B-B}} = 208 \text{ pm}$ zwischen benachbarten B-C-Einheiten. Die trigonalen Prismen sind in der gewählten Blickrichtung für $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$ und $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ leicht erkenn-

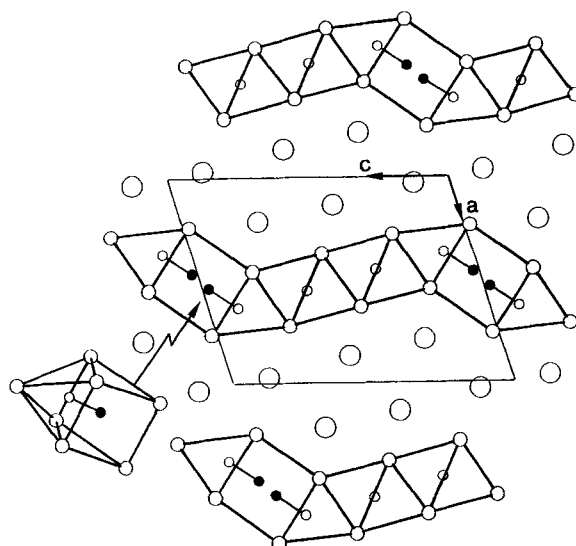


Abb. 2. Projektion der Struktur von $\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$ längs [010]. Die in Abbildung 1a und 1b dargestellten Baugruppen sind zu Schichten kondensiert. Zwischen den Schichten befinden sich die Br-Atome (große Kreise). Zur Verdeutlichung der Umgebung der B-C-Einheit sind Prisma und tetragonale Pyramide unten links separat dargestellt. Die Elementarzelle ist eingezeichnet.

[*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. H. Mattausch
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. + 711/689/1642

[**] Wir danken C. Hochrathner für die Anfertigung der Strukturzeichnungen, R. Eger für die Hilfe bei der Präparation, R. Pöttgen für die Diffraktometeruntersuchungen und N. Weishaupt für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

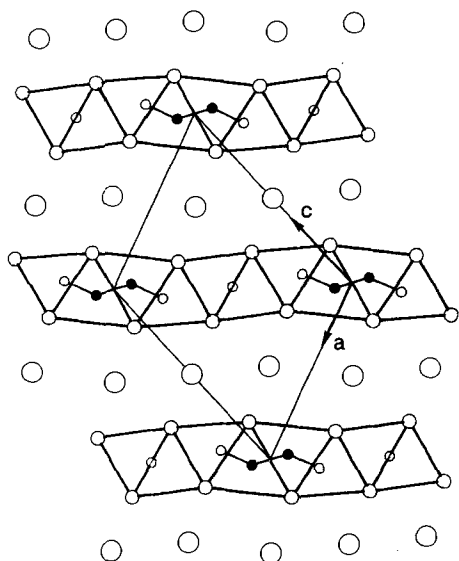


Abb. 3. Projektion der Struktur von $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$ längs [010]. Alternierende Stränge aus den in Abbildung 1a und 1c dargestellten Baugruppen sind zu Schichten kondensiert. Die Schichten werden über Br-Atome zusammengehalten. Die Elementarzelle ist eingezeichnet.

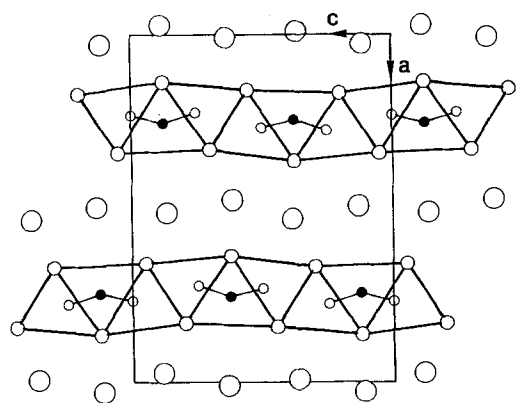


Abb. 4. Projektion der Struktur von $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ längs [010]. Die leicht gewellten Schichten parallel (001) bestehen aus den in Abbildung 1d dargestellten Einheiten. Zwischen ihnen befinden sich Br-Atome. Die Elementarzelle ist eingezeichnet.

bar. Sie sind über Dreiecksflächen kondensiert. Die resultierenden Stränge alternieren im Fall von $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$ mit Strängen aus Oktaedern und sind in $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ direkt miteinander verknüpft. Die Abstände zwischen Atomen benachbarter B-C-Einheiten sind größer als 380 pm.

Die beschriebenen diskreten B-C-, C-B-B-C- und C-B-C-Einheiten sind charakteristische Fragmente der in Boridcarbiden der Übergangsmetalle, Lanthanoiden und Actinoiden gefundenen B-C-Teilstrukturen. So werden die für $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$ charakteristischen B_2C_2 -Einheiten in den Strukturen von UBC^[16] und ThBC^[17] unter Bildung von B-B-Bindungen zu Ketten verknüpft. In der Struktur von $\text{Th}_3\text{B}_2\text{C}_3$ ($= \text{Th}_3\text{C}(\text{BC})_2$)^[18] sind neben den C-B-B-C-Gruppen diskrete C-Atome enthalten. Durch den Einbau der Halogenatome wird die dreidimensionale Vernetzung zugunsten von Schichten aufgelöst. Durch die Fragmentierung ergibt sich ein lokaler Zugang zu den sonst komplexen Bindungsverhältnissen in Carbidboriden.

Die in $\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$ gefundenen Struktureinheiten sind im Zintl-Klemm-Konzept beschreibbar, $(\text{Gd}^{3+})_4(\text{Br}^-)_3(\text{C}^{4-})(\text{CB}^{5-})$. Der B-C-Abstand von 155 pm entspricht recht genau dem Wert, wie er für das vom „Methylboran“ abgeleitete Anion BC^{5-}

berechnet wird^[19]. Allerdings macht der niedrige Wert des spezifischen elektrischen Widerstandes (van-der-Pauw-Methode^[20]) dieser Verbindung – im Bereich von 50 bis 300 K nahezu temperaturunabhängig 8 mΩcm – deutlich, daß eine solche Betrachtung mit der Annahme lokalisierter Bindungselektronen nur bedingt zutreffend ist. In der Tat entspricht der Abstand $d_{\text{B-B}} = 208$ pm einer Pauling-Bindungsordnung 0.22^[19]. In Übereinstimmung damit weist die COOP-Analyse (COOP = Crystal Orbital Overlap Population) im Rahmen einer Extended-Hückel(EH)-Rechnung^[21] auf schwach bindende B-B-Wechselwirkungen zwischen benachbarten B-C-Einheiten hin. Im Fall von $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$ sind die „intermolekularen“ Abstände für die B_2C_2 -Einheiten zwar hinreichend groß, so daß bindende Wechselwirkungen zwischen ihnen ausgeschlossen werden können, allerdings bleibt die Frage offen, ob $\text{B}_2\text{C}_2^{1-}$ -Anionen zu formulieren sind, oder Elektronen teilweise in Bändern mit Metall-Metall-bindendem Charakter delokalisiert sind. Für $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ kann man nach Zintl-Klemm ($\text{La}^{3+})_3(\text{Br}^-)_2(\text{BC}_2^{7-})$ eine anionische Spezies BC_2^{7-} formulieren, die isoelektronisch mit SO_2 ist. Allerdings ist die BC_2 -Einheit weniger gewinkelt ($\angle \text{O-S-O} = 119^\circ$, $\angle \text{C-B-C} = 148^\circ$). In Sc_2BC_2 ist die BC_2 -Einheit sogar linear. Ein Elektron pro Formeleinheit ist gemäß der Formulierung $(\text{Sc}^{3+})_2(\text{BC}_2^{5-})\text{e}^-$ in M-M-bindenden Bandzuständen in Übereinstimmung mit der metallischen Leitfähigkeit^[22] und dem Ergebnis von Bandstrukturrechnungen^[23] delokalisiert. Auch $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ zeigt metallische Leitfähigkeit, so daß eine teilweise Delokalisierung von Elektronen in Bändern mit La-Charakter anzunehmen ist.

Bei den Carbidhalogeniden der Seltenerdmetalle sind null-, ein- und zweidimensionale Fragmente dreidimensionaler Carbidstrukturen realisiert. Unsere Experimente zielen auf die Entwicklung einer ähnlichen Chemie von Carbidboriden.

Eingegangen am 4. April 1995 [Z 7864]

Stichworte: Borverbindungen · Bromide · Carbide · Festkörperstrukturen · Lanthanoide

- [1] D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 556.
- [2] A. Simon, N. Holzer, H. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 456, 207.
- [3] H. Mattausch, J. B. Hendricks, R. Eger, J. D. Corbett, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2128.
- [4] J. D. Martin, J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 233.
- [5] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1.
- [6] A. Simon, H. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 15 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 191.
- [7] M. Ruck, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 617, 7.
- [8] G. Meyer, H. Mattfeld, K. Kraemer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1384.
- [9] H. Mattausch, H. Borrmann, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 1828.
- [10] H. Mattausch, H. Borrmann, R. Eger, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1889.
- [11] H. Mattausch, H. Borrmann, R. Eger, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 931.
- [12] Die mit ca. 2 g Ausgangsmengen beschickten Ta-Ampullen werden unter 1 atm Ar zugeschweißt und in Quarzglasampullen nach Tempern – 10 Tage bei 1370 K ($\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$), 12 Tage bei 1320 K ($\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$) und 10 Tage bei 1470 K ($\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$) – auf Raumtemperatur abgeschreckt. Zur Darstellung und Behandlung der Ausgangssubstanzen vergleiche Lit. [10].
- [13] Messung der Einkristallintensitäten auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit AgK_α -Strahlung. Empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan). Vollmatrix-Least-Squares Verfeinerung an F^2 [14]. $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$: Pnma ; $a = 1532.3(1)$, $b = 397.3(1)$ und $c = 1156.7(1)$ pm. $\text{La}(1)$: 0.3315(1), 1/4, 0.7003(1); $\text{La}(2)$: 0.1360(1), 1/4, 0.8775(1); $\text{La}(3)$: 0.3411(1), 1/4, 0.0527(1); $\text{Br}(1)$: 0.0270(1), 1/4, 0.1151(1), $\text{Br}(2)$: 0.0089(1), 1/4, 0.6348(1); $\text{C}(1)$: 0.2682(2), 1/4, 0.4997(2); $\text{C}(2)$: 0.2760(2), 1/4, 0.2527(2); $\text{B}(1)$: 0.2548(2), 3/4, 0.8757(3). $R_1 = 0.027$, $wR_2 = 0.048$ (alle 2719 unabhängigen Reflexe). – $\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$: $\text{P2}_1/\text{m}$; $a = 954.7(4)$, $b = 369.3(1)$ und $c = 1244.5(3)$ pm, $\beta = 106.68(1)^\circ$. $\text{Gd}(1)$: 0.6266(1), 1/4, 0.4596(1); $\text{Gd}(2)$: 0.4565(1), 1/4,

0.8058(1); Gd(3): 0.2813(1), 1/4, 0.2664(1); Gd(4): 0.7594(1), 1/4, 0.0207(1); Br(1): 0.9686(1), 1/4, 0.8678(1); Br(2): 0.1358(1), 1/4, 0.4443(1); Br(3): 0.2136(1), 3/4, 0.7238(1); C(1): 0.5491(9), 1/4, 0.6330(2); C(2): 0.3704(10), 1/4, 0.1049(6); B(1): 0.4647(12), 3/4, 0.0217(8). $R_1 = 0.053$, $wR_2 = 0.113$ (alle 2775 unabhängigen Reflexe). – $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$: $P2/m$; $a = 860.2(2)$, $b = 382.9(1)$ und $c = 1022.0(2)$ pm, $\beta = 112.53(3)^\circ$. Ce(1): 0.2867(1), 0, 0.4836(1); Ce(2): 0.9433(1), 1/2, 0.1633(1); Ce(3): 0.3722(1), 1/2, 0.2223(1); Br(1): 0, 1/2, 1/2; Br(2): 0.6505(1), 0, 0.1868(1); C(1): 1/2, 1/2, 1/2; C(2): 0.1673(3), 0, 0.2264(3); B(1): 0.0928(4), 0, 0.0650(3). $R_1 = 0.027$, $wR_2 = 0.049$ (alle 2410 unabhängigen Reflexe). Die korrekte Zuordnung von B und C ist an R -Werten und anhand der jeweiligen Auslenkungsparameter eindeutig erkennbar. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-401744 ($\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$), CSD-401745 ($\text{Gd}_4\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$) und CSD-401746 ($\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$) angefordert werden.

- [14] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Göttingen, 1992 und *SHELX-93*, Göttingen, 1993.
 [15] C. K. Johnson, ORTEP-ORNL-3794, Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, 1971.
 [16] P. Rogl, B. Rupp, I. Felner, P. Fischer, *J. Solid State Chem.* **1993**, 110, 377.
 [17] P. Rogl, *J. Nucl. Mater.* **1978**, 73, 198.
 [18] P. Rogl, *J. Nucl. Mater.* **1979**, 79, 154.
 [19] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.
 [20] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **1958**, 13, 1.
 [21] J. Köhler, PC-Version eines Extended-Hückel-Programmes, unveröffentlicht, 1993.
 [22] J. Bauer, M. Potel, P. Gougeon, J. Padiou, H. Noël, *Proc. 9th Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements*, Royal Society of Chemistry, Dalton Division, Oxford, 1988.
 [23] J. F. Halet, J.-Y. Saillard, J. Bauer, *J. Less-Common Met.* **1990**, 158, 239.

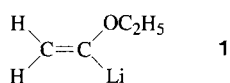
α -Ethoxyvinylolithium: eine unerwartete polymere Struktur – tetramere Einheiten, verknüpft durch Li-C- π -Wechselwirkungen**

Klas Sorger, Walter Bauer, Paul von Ragué Schleyer* und Dietmar Stalke

Professor Heinz Viehe zum 65. Geburtstag gewidmet

Als Syntheseäquivalent für ein Acyl-Anion hat α -Ethoxyvinylolithium **1** erhebliche präparative Bedeutung^[1]. Im folgenden berichten wir über die Kristallstruktur von unsolvatisiertem **1** sowie über NMR-Untersuchungen, die Aufschluß über seine Struktur in THF liefern. Lithiumorganische Verbindungen mit α -Halogenatomen oder α -Sauerstoffsubstituenten ($\text{R}^1\text{R}^2\text{CXLi}$) haben carbenoide Eigenschaften und sind durch verbrückendes Lithium und verlängerte C-X-Bindungen gekennzeichnet^[2–5].

α -Ethoxyvinylolithium **1** (hergestellt durch Zinn-Lithium-Austausch) konnte aus Hexan ohne Cosolventien kristallisiert werden. Wie Abbildung 1 zeigt, liegt es im Kristall in Form polymerer Ketten vor^[6]. Die asymmetrische Einheit enthält sechs $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Li})\text{OEt}$ -Moleküle, von denen vier ein verzerrt kubisches Li_4C_4 -Tetramer bilden. Aus den übrigen zwei entsteht durch eine C_2 -Achse ein zweites tetrameres Aggregat (Abb. 1 a).



Struktur in THF liefern. Lithiumorganische Verbindungen mit α -Halogenatomen oder α -Sauerstoffsubstituenten ($\text{R}^1\text{R}^2\text{CXLi}$) haben carbenoide Eigenschaften und sind durch verbrückendes Lithium und verlängerte C-X-Bindungen gekennzeichnet^[2–5].

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. K. Sorger, Priv.-Doz. Dr. W. Bauer Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
 Telefax: Int. + 9131/85-9132
 Priv.-Doz. Dr. D. Stalke Institut für Anorganische Chemie der Universität Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Volkswagen-Stiftung, der Convex Computer Corporation und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. K. S. dankt dem Freistaat Bayern für ein Stipendium.

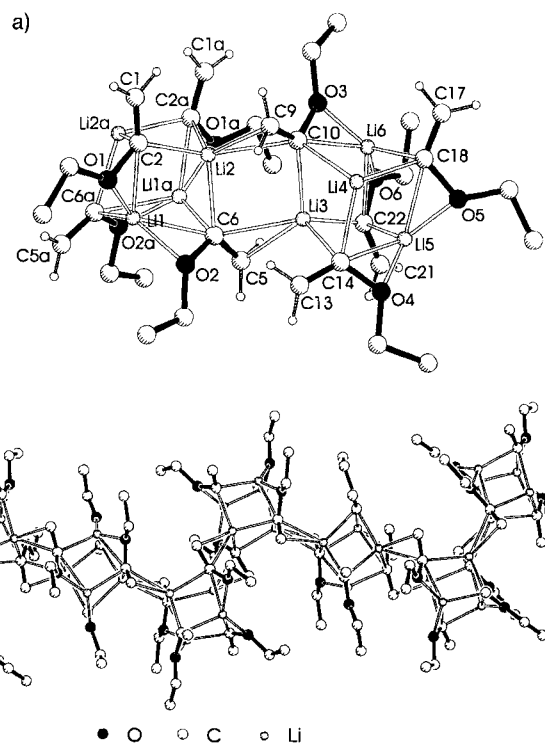


Abb. 1. a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur des polymeren **1** (monokline Elementarzelle). Die Methylen- und Methylenwasserstoffatome der Ethoxygruppen sind aus Gründen der Übersicht weggelassen (Buchstaben kennzeichnen Atome, die durch eine C_2 -Achse erzeugt werden). b) Kettenstruktur des polymeren **1**, die die Verknüpfung der tetrameren Aggregate durch Li-C- π -Wechselwirkungen zeigt. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Li1-O1 183.6(9), Li1-O2 189.8(9), Li1-C2 216.8(11), Li1-C6 245.9(10), Li1-C6a 222.1(10), Li2-C2 223.4(10), Li2-C2a 232.1(10), Li2-C6 227.9(11), Li2-C9 244.6(10), Li2-C10 253.1(10), Li3-C10 225.1(11), Li3-C14 231.3(10), Li3-C22 227.4(10), Li3-C5 244.8(10), Li3-C6 251.8(10), Li4-C10 236.6(10), Li4-C14 223.0(10), Li4-C18 227.2(11), Li5-O4 186.0(10), Li5-O5 188.0(10), Li5-C14 234.1(11), Li5-C18 230.1(12), Li5-C22 221.4(11), Li6-O3 187.9(9), Li6-O6 186.6(10), Li6-C10 231.3(11), Li6-C18 214.4(10), Li6-C22 228.3(11), Li-überbrückte C=C-Bindung (Mittelwert) 133.3(8), nicht überbrückte C=C-Bindung (Mittelwert) 131.9(8); C=C-O (Mittelwert) 117.7, C1-C2-Li1 172.1(5), C5-C6-Li1 149.0(4), C9-C10-Li6 156.5(5), C13-C14-Li5 156.2(5), C17-C18-Li5 163.8(6), C21-C22-Li6 158.0(5).

Die carbenoide Natur – „C(Li)O-Carbenoid“ – von **1** äußert sich in der deutlichen Verlängerung der C_α -O-Bindung (142.1(6)–143.6(6) pm, Mittelwert 142.8(7) pm; bei Vinyl-ethern ist die C_α -O-Bindung etwa 136 pm lang^[7], Abb. 2 unten)^[3, 5a–d]. Ähnliche Bindungsverlängerungen von 6.8 und 8.5 pm treten bei α -Lithiobenzofuran^[5d] bzw. 3-Brom-2-lithiobenzofuran^[5b] auf. Die C_α -O-Bindung von monomeren α -Methoxyvinylolithium – berechnet auf dem Becke3LYP/6-311 + G**^{ab-initio}-Niveau^[8] – ist sogar noch länger (13 pm, Abb. 2 oben), was auf das Fehlen anderer Lithiumliganden zurückgeführt werden kann. Infolge Elektronenpaar-Abstoßung in der *s-cis*-Form bevorzugt das α -Methoxyvinyl-Anion die *s-trans*-Konformation (Abb. 2 Mitte). Sowohl die Konformation von α -Methoxyvinylolithium als auch die *s-cis*-Form des Methylvinylethers unterscheiden sich von der des Anions. Im Anion ist die C_α -O-Bindung gegenüber der im Ether deutlich weniger stark verlängert als in der Lithiumverbindung (7.5 pm). Dies verdeutlicht den Einfluß der Ionenpaar-Bildung^[9].

In kristallinem **1** verbrücken die Lithium-Kationen die C-O-Bindungen auf bemerkenswerte Weise: In jedem tetrameren Aggregat koordinieren zwei Li-Atome gleichzeitig an zwei Sauerstoffatome, nämlich Li1 an O1 und O2, Li1a an O1a und O2a, Li5 an O4 und O5 sowie Li6 an O3 und O6 [Li-O-Abstände: 183.6(9)–189.8(9) pm, Mittelwert: 187.0(10) pm], und