

- 106, 2531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2422; Y. Matsumura, T. Tomita, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3737; M. Arend, N. Risch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2861.
- [10] D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* **1982**, *13*, 1; T. Mukaiyama, *Org. React.* **1982**, *28*, 203; C. H. Heathcock in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, FL, USA, **1984**, S. 111; S. Masamune, W. Choy, F. A. J. Kerdesky, B. Imperiali, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1; M. Braun, *ibid.* **1987**, *99*, 24 bzw. **1987**, *26*, 24.
- [11] N. Risch, A. Esser, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 233.
- [12] D. Enders, B. B. Lohray, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 351; D. Enders, S. Nakai, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 219; D. Enders, B. B. Lohray, F. Burkamp, V. Bushan, R. Hett, *Liebigs Ann.*, im Druck.
- [13] R. E. Ireland, R. H. Mueller, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2868.
- [14] A. Hosomi, S. Iijima, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 547; H. Heaney, G. Papageorgiou, R. F. Wilkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1161.
- [15] Hergestellt durch Reaktion von Dibenzylamin mit Paraformaldehyd und festem  $K_2CO_3$  in Methanol bei Raumtemperatur. Aufarbeitung durch Abfiltrieren fester Bestandteile und fraktionierende Destillation (Sdp. 116–118 °C/0.1 Torr); T. D. Stewart, W. E. Bradley, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 4172.
- [16] D. Enders, D. Ward, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] Geeignete Einkristalle wurden durch Kristallisation aus Methanol bei Raumtemperatur gewonnen. Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  (4) mit  $a = 6.644(6)$ ,  $b = 24.243(2)$ ,  $c = 10.688(1)$  Å und  $\beta = 104.0(2)$ . Bei einem Zellvolumen von  $1670.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$  und  $M_{\text{ber.}} = 592.8$  beträgt die Dichte  $1.178$  g cm<sup>-3</sup>. Gesamtzahl der Elektronen pro Elementarzelle 632. Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer,  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.71069$  Å). Strukturlösung mit SHELXS86 [18]; Verfeinerung mit XTAL3.2 [19]. Die Wasserstoffpositionen wurden berechnet. 3248 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ], 343 Parameter gegen  $F$  verfeinert,  $R = 0.061$  ( $R_w = 0.035$ ). Maximale ResteElektronendichte  $\pm 0.6$  e Å<sup>-3</sup>. Die absolute Konfiguration des neu gebildeten stereogenen Zentrums in  $\alpha$ -Position wurde auf der Basis der bekannten Konfiguration in  $\alpha'$ -Position bestimmt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-11“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [18] G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goodard), University Press, Oxford, **1985**, S. 175.
- [19] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, *XTAL3.2 Reference Manual*, Universitäten von West-Australien, Genf und Maryland, Perth, **1992**.
- [20] H. E. Zimmerman, M. D. Traxler, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1920; D. Enders, B. B. Lohray, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 581.
- [21] I. Flemming, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 71; B. B. Lohray, D. Enders, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 980.
- [22] J. Adam, geplante Dissertation, RWTH Aachen.

Modifikation von  $BaSi_2$  beschrieben worden, welche mit einer VEK von 5 noch weniger zu dieser Strukturfamilie passen würde. Dann wiesen Axel et al. aber nach<sup>[2]</sup>, daß diese Modifikation nicht nur aus den Elementen Barium und Silicium gebildet wird, sondern daß durch Reaktion mit der verwendeten LiCl-Schmelze eine Verbindung der Zusammensetzung  $BaLiSi$  entsteht. Pikanterweise wurde in die Neuauflage von Pearsons Handbuch<sup>[4]</sup> nur noch  $BaSi_2$  aufgenommen. In der vorliegenden Untersuchung wird von uns gezeigt, daß die wahre Zusammensetzung dieses ternären Silicids  $Ba_4Li_2Si_6$  ist und daß auch das isotype ternäre Germanid  $Ba_4Li_2Ge_6$  existiert<sup>[5,6]</sup>. Beide Verbindungen bilden eine aufgefüllte Variante der orthorhombischen  $\beta$ - $K_4P_6$ -Struktur<sup>[7]</sup> (Abb. 1, oben) mit vollständigen und geordneten Heterographitnetzen  ${}^2_6(Li_2Si_6)^{8-}$  bzw.  ${}^2_6(Li_2Ge_6)^{8-}$ , jedoch mit einer VEK von 4.25. Die Siliciumatome dieses Netzes liegen im Zentrum trigonaler  $Ba_6$ -Prismen. Bemerkenswert sind die isometrischen Ringe  $Si_6^{10-}$  und  $Ge_6^{10-}$  mit 34 Valenzelektronen, isoster mit  $P_6^{4-}$  bzw.  $As_6^{4-}$ <sup>[7,8]</sup>. Beide Verbindungen sind Halbleiter mit kleiner Bandlücke ( $E_g \approx 80$  meV) und mit schwachem van-Vleck-Paramagnetismus.

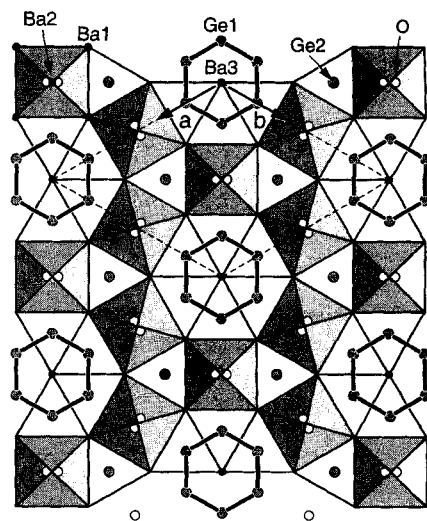
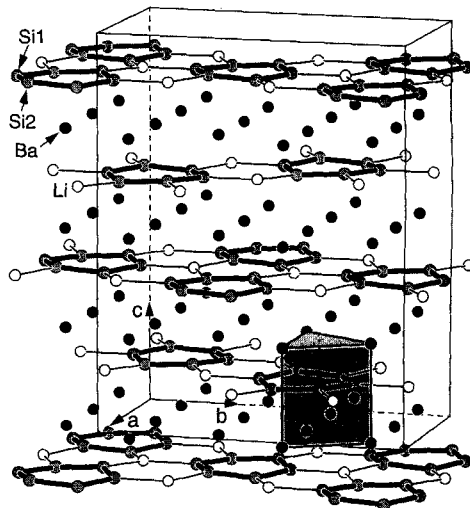


Abb. 1. Oben: Kristallstruktur von  $Ba_4Li_2Si_6$  mit den schwach verdrehten  $Si_6$ -Ringen im Heterographit-Netz  ${}^2_6(Li_2Si_6)^{8-}$ . Die Ba-Atome bilden leicht verzerrte trigonale Prismen. In dieser Struktur kristallisiert auch  $Ba_4Li_2Ge_6$ . Unten: Projektion der Kristallstruktur von  $Ba_{10}Ge_6O_3$  auf die hexagonale Basis. Das  $Ge_6^{10-}$ -Anion ist völlig planar. Die Ge2-Positionen ( $Ge^{4+}$ ) sind statistisch nur zur Hälfte besetzt. Dadurch rücken die O-Atome alternativ auf eine ihrer beiden Positionen (offene Kreise).

## Hückel-Arene mit zehn $\pi$ -Elektronen: Die cyclischen Zintl-Anionen $Si_6^{10-}$ und $Ge_6^{10-}$ , isoster mit $P_6^{4-}$ und $As_6^{4-}$

Hans Georg von Schnering\*, Urs Bolle, Jan Curda, Karl Peters, Wilder Carrillo-Cabrera, Mehmet Somer, Martin Schultheiss und Ulrich Wedig

Unsere Untersuchungen an  $LiBC$  ( $\cong Li^+ + (BC)^-$ ), einem vollständig intercalierten Heterographit<sup>[1]</sup>, zeigten, daß nur sehr wenige Verbindungen dieses Strukturtyps und seiner Varianten von der Valenzelektronenkonzentration (VEK) 4 für das Heterographitnetz  ${}^2_6(BC)^-$  abweichen. Zu diesen gehört vor allem  $BaLiSi$  ( $\cong Ba^{2+} + (LiSi)^{2-}$ ) mit einer VEK von 3.5<sup>[2]</sup>. Ursprünglich war diese Phase von Gladishevskij<sup>[3]</sup> als hexagonale

\* Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. U. Bolle, Dipl.-Ing. J. Curda, Dr. K. Peters, Dr. W. Carrillo-Cabrera, Dr. M. Somer, Dipl.-Chem. M. Schultheiss, Dr. U. Wedig  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart  
Telefax: Int. +711/6891-562

Untersuchungen zur Bildung von Clathraten im System Na/Ba/Ge führten gleichzeitig zur Entdeckung des ungewöhnlichen Germanidoxids  $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{O}_3$ , formal ein Oxidationsprodukt eines Bariumgermanids. Diese Verbindung entstand zunächst als Nebenprodukt bei Synthesen, bei denen Sauerstoff-Kontaminationen nicht völlig ausgeschlossen werden konnten. Sie läßt sich aber auch direkt aus BaO, Ba und NaGe beim thermischen Abbau von Natrium erhalten<sup>[9]</sup>. In der hexagonalen Struktur (Abb. 1, unten) bilden die Ba-Atome ein Gerüst überkappter trigonaler Prismen und tetragonaler Bipyramiden, deren Zentren durch isolierte Ge-Atome bzw. O-Atome sowie durch die Atome sechsgliedriger Ge-Ringe besetzt sind<sup>[10]</sup>. Die Elektronenbilanz nach den Zintl-Klemm-Regeln wird mit der Verteilung  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Ge}^{4-}$  und  $\text{Ge}_6^{10-}$  erfüllt, also wiederum mit einem cyclischen 34-Elektronensystem.

In  $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$  und  $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Ge}_6$  sind die Sechsringe schwach gewellt (Wannenkonformation, Torsionswinkel  $\pm 4^\circ$ ; siehe Abb. 2) so wie auch in  $\beta\text{-K}_4\text{P}_6$ <sup>[7]</sup>. Die Bindungslängen  $d(\text{Si-Si})$  und  $d(\text{Ge-Ge})$  betragen 238.2 pm ( $6\times$ ) bzw. 250.8 pm ( $2\times$ ) und 252.0 pm ( $4\times$ ); die endocyclischen Bindungswinkel sind ebenfalls nahezu gleich groß ( $119.8\text{--}119.9^\circ$ ). Die  $\text{X}_6$ -Ringe werden durch die Li-Atome zu Heterographitnetzen miteinander verbunden ( $d(\text{Li-Si}) = 266\text{--}269$  pm;  $d(\text{Li-Ge}) = 260\text{--}266$  pm). Der für  $\text{BaSi}_2$ <sup>[3]</sup> sowie für  $\text{BaLiSi}$ <sup>[2]</sup> angenommene hexagonale  $\text{AlB}_2$ -Typ ist auch an den Beugungsintensitäten als dominante Substruktur von  $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$  deutlich erkennbar, was sich auch in den Beziehungen der Gitterkonstanten widerspiegelt ( $a = 2 a_{\text{hex}}$ ,  $b \approx 2/3 a_{\text{hex}}$ ,  $c = 4 c_{\text{hex}}$ ). In dieser Substruktur wären die Abstände  $d(\text{Si-Si})$  und  $d(\text{Li-Si})$  252.4 pm bzw.  $d(\text{Ge-Ge})$  sowie  $d(\text{Li-Ge})$  257.4 pm lang. Die kleineren Abstände in den Polyanionen der vorliegenden Strukturen sind also auch bei diesen Verbindungen nicht durch die Kristallstruktur erzwungen<sup>[7]</sup> ( $d(\text{Ba-Ba}) = 436\text{--}483$  pm;  $d(\text{Ba-Si}) = 340\text{--}356$  pm,  $d(\text{Ba-Ge}) = 348\text{--}358$  pm;  $d(\text{Ba-Li}) = 350\text{--}360$  pm).

In  $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{O}_3$  sind die  $\text{Ge}_6$ -Ringe planar mit deutlich kleineren Abständen (Ge-Ge-Abständen (247.5 pm)). Durch die einfache Packung der  $\text{Ge}_6$ -Ringe bleibt deren Punktsymmetrie  $6/mmm$  in dieser Struktur erhalten. Die Abstände zu den Ba-Atomen betragen 337.6 ( $1\times$ ), 355.2 ( $2\times$ ) und 357.3 ( $6\times$ ) pm für die Ringatome bzw. 337.8 ( $3\times$ ) und 352.4 ( $6\times$ ) pm für die isolierten  $\text{Ge}^{4-}$ -Anionen. Die O-Atome sind aus den Zentren

der gestauchten tetragonalen Bipyramiden herausgerückt (Abb. 1) und weisen eine verzerrt tetraedrische ( $2 + 2$ )-Koordinations auf ( $d(\text{Ba-O}) = 257$  ( $2\times$ ) und 279 ( $2\times$ ) pm). Die Verschiebung erfolgt alternativ auf zwei nahe benachbarte Positionen und ist offensichtlich gekoppelt mit der Besetzung der statistisch nur zur Hälfte besetzten Positionen der  $\text{Ge}^{4-}$ -Anionen.

Die Bindungsverhältnisse in diesem 34-Elektronensystem können am Beispiel des Anions  $\text{Si}_6^{10-}$  im Rahmen des Hückel-Formalismus verstanden werden: 24 Elektronen bilden sechs  $\sigma$ -Bindungen und sechs n-Elektronenpaare. Die restlichen zehn Elektronen besetzen drei bindende und zwei antibindende Molekülorbitale des  $\pi$ -Systems. Sehr viel deutlicher erkennt man die elektronische Struktur mit der Elektronen-Lokalisierungsfunktion (ELF) nach Becke und Edgecombe<sup>[11,12]</sup>. Die ELF wird unter Verwendung der Gesamtwellenfunktion des Systems berechnet ( $0 \leq \text{ELF} \leq 1$ ). Sie ist ein Maß für die lokalen Auswirkungen des Pauli-Prinzips in einem Fermionensystem. Hohe ELF-Werte kennzeichnen kovalente Bindungen, n-Elektronenpaare und Rumpfschalen<sup>[12]</sup>.

Innerhalb des dreidimensionalen ELF-Rasters von  $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$  erkennt man an einem zweidimensionalen Schnitt, der durch die Ebene des  $\text{Si}_6$ -Rings verläuft, die kovalenten Si-Si-Bindungen, die n-Elektronenpaare an den Si-Atomen und die 1s-Schalen der Li-Atome (weiße Bereiche in Abb. 2, links). Mit Hilfe einer Isofläche (ELF = 0.68) kann die Wechselwirkung zwischen den Li- und Si-Atomen verdeutlicht werden. Eine Polarisierung zu den Li-Atomen ist daran zu erkennen, daß die ELF-Maxima (Attraktoren) oberhalb und unterhalb der Si-Atome in Richtung auf die coplanaren Li-Atome verschoben sind. Die dunkelblauen Bereiche zwischen Si- und Li-Atomen kennzeichnen die Trennung zwischen Rumpf- und Valenzbereich. Eine merkliche Polarisierung der n-Elektronenpaare senkrecht zur Ringebene rührt offensichtlich vom Einfluß der Li-Atome benachbarter Heterographitebenen her (Abb. 1). Auf deren Einfluß geht mit großer Wahrscheinlichkeit auch die schwache Verdrillung der  $\text{Si}_6$ -Ringe zurück, denn das Kristallfeld hat bei den  $\text{Si}_6$ -Ringen in  $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$  nur noch die Symmetrie  $222\text{-}D_2$ . Wegen der ungewöhnlichen Beteiligung der n-Elektronenpaare an den Bindungsbereichen im  $\text{Si}_6$ -Ring ist mit einer starken Elektronenfluktuation zwischen n-Elektronenpaaren und kovalenten

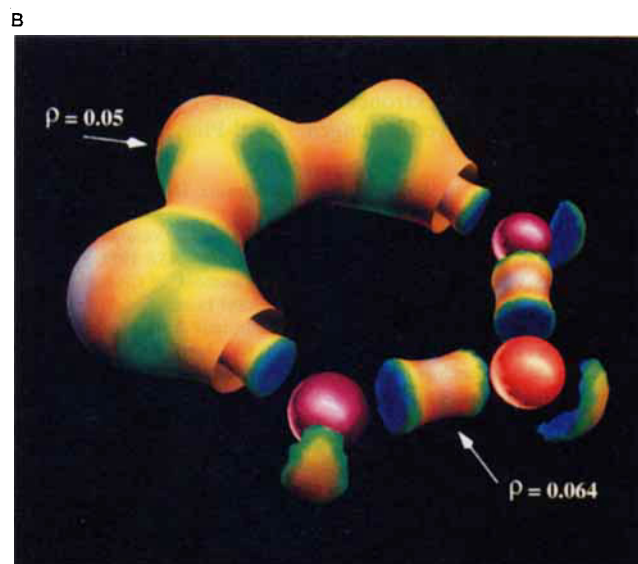


Abb. 2. A: Elektronen-Lokalisierungsfunktion (ELF) für das Anion  $\text{Si}_6^{10-}$  in der Struktur von  $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$  (Farbskala: niedrige ELF-Werte sind in dunkelblau, hohe in weiß wiedergegeben). Der Schnitt durch die mittlere Ringebene zeigt die ELF-Maxima ( $\text{ELF} \approx 1$ ) der kovalenten Si-Si-Bindungen, der n-Elektronenpaare und der Li-Rümpfe (weiß, E = n-Elektronenpaar). An der Form der gelben Isofläche ( $\text{ELF} = 0.68$ ) erkennt man die ungewöhnliche Beteiligung der n-Elektronenpaare an den Bindungsbereichen und die Polarisierung durch die Li-Atome. B: Zwei Isoflächen mit der Valenzelektronendichte  $\rho$  (0.05 bzw.  $0.064 \text{ e}^-/\text{au}^3$ ) sind mit den zugehörigen ELF-Werten texturiert (Farbskala siehe Bild A). Die Bereiche hoher ELF-Werte der diffusen n-Elektronenpaare liegen bei kleineren  $\rho$ -Werten als die der Bindungen. Die Si-Atome sind zur Kennzeichnung ihrer kristallographischen Lagen unterschiedlich farbig wiedergegeben.

Bindungen zu rechnen. Aufschlußreich ist auch die Wertung der Elektronendichte  $\rho$  mit der ELF-Abbildung 2 (rechts) zeigt zwei Isoflächen der Valenzelektronendichte ( $\rho = 0.05$  bzw.  $\rho = 0.064 \text{ e}^-/\text{au}^3$ ), angefärbt mit den zugehörigen ELF-Werten. Man sieht, daß die hohen ELF-Werte der Si-Si-Bindungen zu den größeren  $\rho$ -Werten gehören, die hohen ELF-Werte der wesentlich diffuseren n-Elektronenpaare aber zu den kleineren  $\rho$ -Werten.

Das  $\text{Si}_6^{10-}$ -Anion kann formal als aromatisches System betrachtet werden, was besonders durch die Abweichung der ELF-Werte von einer zylindersymmetrischen Verteilung entlang der Si-Si-Bindungen zum Ausdruck kommt. Anders als bei isolierten C=C-Bindungen (z.B. in Ethen) ist die Separierung des Bindungsbereiches in zwei Attraktoren (ELF-Maxima) nicht zu erkennen, ähnlich wie bei Benzol<sup>[13]</sup>.

Das zu Cyclohexen analoge Anion  $\text{X}_6^{n-}$  mit 34 Valenzelektronen ist offenbar in Zintl-Phasen mit stark elektropositiven Metallen besonders gut stabilisierbar, denn in den binären Systemen sind  $\text{K}_4\text{P}_6$ ,  $\text{Rb}_4\text{P}_6$ ,  $\text{Cs}_4\text{P}_6$  und  $\text{Rb}_4\text{As}_6$  die einzigen stabilen Phasen, welche in ihren homonuclearen Polyanionen Mehrfachbindungen ausbilden (P-P-Abstand in den drei Hexaphosphiden 2.15 Å, in P-P-Einfachbindungen dagegen 2.21 Å<sup>[7]</sup>). Dafür spricht auch, daß  $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$  und  $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{O}_3$  erstmals unter sehr ungünstigen Bedingungen erhalten wurden: erstes bei der Synthese von  $\text{BaSi}_2$  aus LiCl-Schmelzen, letzteres als Nebenprodukt bei Reaktionen kontaminierter Edukte<sup>[9]</sup>. Bemerkenswert ist ferner die Existenz des Ozonid-analogen Radikalanions  $\text{P}_3^{\cdot-}$  des thermisch instabilen  $\text{K}_4\text{P}_3^{14-}$ , das formal durch Spaltung des  $\text{P}_6^{4-}$ -Rings mit vier zusätzlichen Elektronen entsteht. Es sieht ganz so aus, als seien 10  $\pi$ -Elektronen-Hückel-Arene  $\text{X}_6^{n-}$  bei den höheren Homologen der Elemente der Gruppen 14 und 15 eine Alternative zur Ausbildung diskreter Doppelbindungen.

Es ist daher sicher eine lohnende Aufgabe, diejenigen Phasen mit Graphit- bzw. Heterographitnetzen nochmals genau zu untersuchen, in denen die Atome des anionischen 6<sup>3</sup>-Netzes VEK-Werte ungleich 4 aufweisen<sup>[15]</sup>. Durch die Variation des stöchiometrischen Verhältnisses dieser Atome und durch Leerstellenbildung kann offensichtlich auf einfache Weise die Ausbildung metallischer Phasen vermieden werden (z.B.  $[\text{Li}_2\text{Si}_6]^{8-}$  statt  $[\text{Li}_4\text{Si}_6]^{8-}$ ;  $[\text{P}_2\text{P}_6]^{4-}$  statt  $[\text{P}_8]^{4-}$ ).  $\text{Al}_4\text{B}_6$  statt  $\text{AlB}_2$  wäre etwa eine Variante mit dem Benzol-analogen  $\text{B}_6^{12-}$ -Anion (6  $\pi$ -Elektronen-Hückel-Aren).

Eingegangen am 21. Dezember 1995 [Z 8686]

**Stichworte:** Elektronenlokalisierung · Germaniumverbindungen · Siliciumverbindungen · Zintl-Phasen

- monochromator, Szintillationszähler,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan,  $3.5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ , 293 K); empirische Absorptionskorrektur über  $\psi$ -Scan; SHELXTL-Programmpaket. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404707 ( $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$ ) bzw. CSD-404705 ( $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Ge}_6$ ) angefordert werden.
- [7] H.-P. Abicht, W. Hönle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 519, 7.
- [8] W. Hönle, Dissertation, Universität Münster **1975**; W. Hönle, J. Wolf, D. Weber, H. G. von Schnering, *Collected Abstracts IIIrd Europ. Conf. Solid State Chem.*, Vol. 1, **1986**, S. 45.
- [9] Einkristalle von  $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{O}_3$  werden beim Abbau (2 h, 450 °C, Ultrahochvakuum) einer mit Sauerstoff kontaminierten Legierung der nominellen Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{BaGe}$  erhalten. Polykristallines  $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{O}_3$  ist auch aus  $\text{BaO}$ ,  $\text{Ba}$  und  $\text{NaGe}$  unter sonst gleichen Abbaubedingungen und anschließendem Tempern synthetisierbar.
- [10] Kristallstruktur von  $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{O}_3$ :  $M_r = 1929.53 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $a = 1170.1(2)$ ,  $c = 509.5(1) \text{ pm}$ ; Raumgruppe  $P6/mmm-D_{6h}^{16}$  (Nr. 191);  $Z = 1$ ;  $V_m = 363.79 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 5.304 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $N(hkl) = 320$ ; davon 246 mit  $F \geq 3\sigma(F)$ ,  $R_{\text{int}} = 0.070$  (Meßbereich  $0 \leq h \leq 13$ ,  $0 \leq k \leq 13$ ,  $0 \leq l \leq 6$ );  $R_{\text{anis}} = 0.045$ ; Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, Szintillationszähler,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan,  $4^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ , 293 K); empirische Absorptionskorrektur über  $\psi$ -Scan; SHELXTL-Programmpaket. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404706 angefordert werden.
- [11] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397.
- [12] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. W. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 409.
- [13] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.*, im Druck.
- [14] H. G. von Schnering, M. Hartweg, U. Hartweg, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 56.
- [15] **Anmerkung bei der Korrektur** (21. März 1996): Inzwischen gelang auch die Synthese von  $\text{Sr}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$ , das ebenfalls orthorhombisch kristallisiert ( $a = 852.5(1)$ ,  $b = 1481.2(2)$ ,  $c = 1816.2(2) \text{ pm}$ , Raumgruppe  $Fddd$ ) [16]. Unserer Überzeugung nach ist diese Verbindung identisch mit der von Müller et al. [17] beschriebenen Phase  $\text{Sr}_7\text{Li}_4\text{Si}_{10} \approx \text{Sr}_{4.2}\text{Li}_{2.4}\text{Si}_6 \approx \text{Sr}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$ , für die ebenfalls der  $\text{AlB}_2$ -Typ mit statistischer Verteilung von Li und Si angegeben wurde.
- [16] U. Bolle, K. Peters, W. Carrillo-Cabrera, H. G. von Schnering, noch unveröffentlicht.
- [17] W. Müller, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1969**, 24, 650.

## Molekulare, schalenartig aufgebaute Dilithium(silyl)phosphandiid- und Dilithium(silyl)arsandiid-Aggregate mit einem $[\text{Li}_6\text{O}]^{4+}$ -Kern\*\*

Matthias Driess\*, Hans Pritzkow, Stefan Martin, Stefan Rell, Dieter Fenske und Gerhard Baum

Professor Kurt Dehnicke zum 65. Geburtstag gewidmet

Dilithiumderivate primärer Amine, Phosphane und Arsane vom Typ  $[\text{RELi}_2]_n$  ( $R = \text{Alkyl, Aryl, Silyl}$ ;  $E = \text{N, P, As}$ ), die als nucleophile Bausteine in der elementorganischen Chemie des Stickstoffs, Phosphors und Arsens von Nutzen sind, nehmen als molekulare Aggregate eine Zwischenstellung zwischen den Molekülverbindungen  $\text{R}_3\text{E}$  und den salzartigen Festkörperverbindungen  $\text{Li}_3\text{E}$  (Lithiumpnictide) ein. Über ihre Strukturen weiß

[\*] Priv.-Doz. Dr. M. Driess, Dr. H. Pritzkow, S. Martin, S. Rell  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg  
Telefax: Int. + 6221/54 41 97  
E-mail: dp0@ix.urz.uni-heidelberg.de  
Prof. Dr. D. Fenske, G. Baum  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität  
Engesserstraße, D-76128 Karlsruhe

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Polyedermoleküle“) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.