

Bindungen zu rechnen. Aufschlußreich ist auch die Wertung der Elektronendichte ρ mit der ELF. Abbildung 2 (rechts) zeigt zwei Isoschichten 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 ρ -Werten gehören, die hohen ELF-Werte der wesentlich diffusen n-Elektronenpaare aber zu den kleineren ρ -Werten.

Das 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^[13].

Das zu Cyclohexen analoge Anion X_6^{n-} mit 34 Valenzelektronen ist offenbar in Zintl-Phasen mit stark elektropositiven Metallen besonders gut stabilisierbar, denn in den binären Systemen sind K_4P_6 , Rb_4P_6 , Cs_4P_6 und Rb_4As_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^[7]). 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: ersteres bei der Synthese von BaSi_2 aus LiCl-Schmelzen, letzteres als Nebenprodukt bei Reaktionen kontaminiertener Edukte^[9]. Bemerkenswert ist ferner die Existenz des Ozonid-analogen Radikalansions P_3^{4-} des thermisch instabilen K_4P_3 ^[14], das formal durch Spaltung des P_6^{4-} -Rings mit vier zusätzlichen Elektronen entsteht. Es sieht ganz so aus, als seien 10π-Elektronen-Hückel-Arene 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 6³-Netzes VEK-Werte ungleich 4 aufweisen^[15]. 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 $[\text{Li}_4\text{Si}_6]^{8-}$; $[\square_2\text{P}_6]^{4-}$ statt $[\text{P}_8]^{4-}$). $\text{Al}_4\square_2\text{B}_6$ statt AlB_2 wäre etwa eine Variante mit dem Benzol-analogen B_6^{12-} -Anion (6π-Elektronen-Hückel-Aren).

Eingegangen am 21. Dezember 1995 [Z 8686]

Stichworte: Elektronenlokalisierung · Germaniumverbindungen · Siliciumverbindungen · Zintl-Phasen

- [1] M. Wörle, R. Nesper, G. Mair, M. Schwarz, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1153.
- [2] H. Axel, K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1968**, *23*, 108.
- [3] E. I. Gladishevskij, *Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR* **1959**, *3*, 294.
- [4] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2. Aufl., 1991, ASM International.
- [5] $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$ und $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Ge}_6$ werden quantitativ durch Umsetzung der Elemente im Verhältnis 4:2:1:6 (Li-Überschuß zum Ausgleich von Verdampfungsverlusten) in verschweißten Nb-Ampullen unter reduziertem Ar-Druck bei 1000 °C synthetisiert. Einkristalle zur Röntgenstrukturbestimmung werden durch langsames Abkühlen auf 400 °C und anschließendes Temperiern bei dieser Temperatur erhalten.
- [6] Kristallstruktur von $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$: $M_t = 731.7 \text{ g mol}^{-1}$; $a = 872.6(2)$, $b = 1517.4(3)$, $c = 1932.2(4)$ pm; Raumgruppe $Fdd\bar{d}-D_{2h}^{24}$ (Nr. 70); $Z = 8$; $V_m = 192.58 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\rho_{ber.} = 3.799 \text{ g cm}^{-3}$; $N(hkl) = 677$; davon 575 mit $F \geq 2 \sigma(F)$, $R_{int} = 0.049$ (Meßbereich $-1 \leq h \leq 11$, $-1 \leq k \leq 19$, $-1 \leq l \leq 25$); $R_{aniso} = 0.034$. Kristallstruktur von $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Ge}_6$: $M_t = 998.78 \text{ g mol}^{-1}$; $a = 890.1(1)$, $b = 1546.9(2)$, $c = 1943.0(2)$, Raumgruppe $Fdd\bar{d}-D_{2h}^{24}$ (Nr. 70); $Z = 8$; $V_m = 201.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\rho_{ber.} = 4.960 \text{ g cm}^{-3}$; $N(hkl) = 773$; davon 586 mit $F \geq 2 \sigma(F)$, $R_{int} = 0.037$ (Meßbereich $-1 \leq h \leq 11$, $-1 \leq k \leq 20$, $-1 \leq l \leq 25$); $R_{aniso} = 0.038$; Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer (Graphit-

monochromator, Szintillationszähler, $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, ω -Scan, $3.5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, 293 K); empirische Absorptionskorrektur über ψ -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. Höhne, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *519*, 7.
- [8] W. Höhne, Dissertation, Universität Münster 1975; W. Höhne, 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 Na_2BaGe erhalten. Polykristallines $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{O}_3$ ist auch aus BaO , Ba und NaGe unter sonst gleichen Abbaubedingungen und anschließendem Temperiern synthetisierbar.
- [10] Kristallstruktur von $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{O}_3$: $M_t = 1929.53 \text{ g mol}^{-1}$; $a = 1170.1(2)$, $c = 509.5(1)$ pm; Raumgruppe $P\bar{6}/mmm-D_{6h}^1$ (Nr. 191); $Z = 1$; $V_m = 363.79 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\rho_{ber.} = 5.304 \text{ g cm}^{-3}$; $N(hkl) = 320$; davon 246 mit $F \geq 3 \sigma(F)$, $R_{int} = 0.070$ (Meßbereich $0 \leq h \leq 13$, $0 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 6$); $R_{aniso} = 0.045$; Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, ω -Scan, $4^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, 293 K); empirische Absorptionskorrektur über ψ -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 ($a = 852.5(1)$, $b = 1481.2(2)$, $c = 1816.2(2)$ pm, Raumgruppe $Fddd$) [16]. Unserer Überzeugung nach ist diese Verbindung identisch mit der von Müller et al. [17] beschriebenen Phase $\text{Sr}_4\text{Li}_4\text{Si}_{10} = \text{Sr}_{4.2}\text{Li}_{2.4}\text{Si}_6 \approx \text{Sr}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$, für die ebenfalls der 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

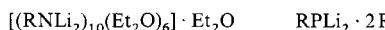
Dilithiumderivate primärer Amine, Phosphane und Arsane vom Typ $[\text{RELi}_2]_n$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, Silyl}$; $\text{E} = \text{N, P, As}$), die als nucleophile Bausteine in der elementorganischen Chemie des Stickstoffs, Phosphors und Arsens von Nutzen sind, nehmen als molekulare Aggregate eine Zwischenstellung zwischen den Molekülverbindungen R_3E und den salzartigen Festkörperverbindungen Li_3E (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

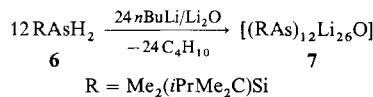
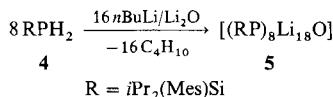
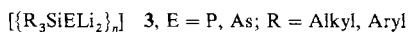
Prof. Dr. D. Fenske, G. Baum
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Engesserstraße, D-76128 Karlsruhe

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

man allerdings nur wenig oder gar nichts, da sie ausschließlich als unlösliche, röntgenamorphe Feststoffe erhalten wurden^[1]. Kürzlich gelang die Strukturcharakterisierung des decameren Dilithium- α -naphthylazandiids **1**^[2] und des dimeren Dilithium-phosphandiid-Fluorsilan-Adduktes **2**^[3], die in etherischen und aromatischen Solventien löslich sind.



Wir beschäftigten uns mit der Synthese und Struktur von Dilithium(silyl)phosphandiiden und -arsandiiden **3**, die globuläre Clustergerüste bilden und die dank einer leicht variierbaren lipophilen Hülle löslich sind^[3]. Da der Aggregationsgrad durch den sterischen Anspruch der Triorganosilylgruppen maßgeblich bestimmt wird, interessierten wir uns für die Reaktivität von **3** in Abhängigkeit von der Clustergröße. Wir haben nun beobachtet, daß bei der doppelten Lithiierung des primären Silylphosphans **4** und des Silylarsans **6** in Gegenwart von Li_2O die octameren bzw. dodecameren Aggregate **5** bzw. **7** entstehen, deren



Hohlraum überraschend mit dem oktaedrischen $[Li_6O]^{4+}$ -Cluster gefüllt ist. Die Zusammensetzung der Aggregate ist durch korrekte Elementaranalysen gesichert. **5** wird bei der Lithiierung von **4** mit zwei Äquivalenten $nBuLi$ in Gegenwart von Li_2O in Toluol oder Et_2O gebildet und kann in Form hellgelber Kristalle in 69% Ausbeute isoliert werden. Die Herkunft des inkorporierten Li_2O ist noch nicht geklärt. Da **5** auch in Toluol gebildet wird, könnte $LiOH$, das als Hydrolyseprodukt in kommerziellen $nBuLi$ -Lösungen enthalten ist, als potentielle O^{2-} -Quelle dienen. Wir haben Hinweise darauf, daß beim strengen Ausschluß von $LiOH/Li_2O$ auch andere, Li_2O -freie Aggregate entstehen.

Eine Kristallstrukturanalyse von **5**^[4] ergab, daß ein Aggregat mit angenähert 422-Symmetrie vorliegt (Abb. 1), wobei nur die vierzählige Achse kristallographisch bedingt ist. Die zweizähligen Achsen verlaufen parallel zu a und b und ergaben Pseudosymmetrie. Es liegt ein Cluster aus acht Formeleinheiten Dilithiumphosphandiid und Li_2O vor, dessen Kationen- (Li -Zentren) und Anionenbausteine (P- und O-Zentren) eine dichte Packung bilden. Die Struktur läßt sich topologisch am einfachsten als ein aus drei geschlossenen Schalen aufgebauter ionogener Cluster beschreiben, der von den Silylgruppen lipophil umhüllt wird (Abb. 1). Die acht P-Atome ergeben einen stark verzerrten Kubus, der von einem Li_{12} -Kuboktaeder umgeben ist und ein Li_6O -Oktaeder einschließt.

Die Li -Zentren der Li_{12} -Schale befinden sich jeweils über einer Kante, die Li -Zentren des Li_6O -Clusters jeweils im Zentrum der Flächen des P_8 -Kubus. Diese P_8 -Partialstruktur ist offenbar günstiger als die antiprismatische und die bisdisphenoide Anordnung, die mögliche Alternativen wären. Ein wesentlicher Aspekt für diesen Aufbau ist, daß nur zwölf der insgesamt sechzehn Li -Zentren auf der Außenseite des P_8 -Gerüsts, d. h. auf den Kanten, Platz finden, so daß die restlichen Li -Ionen im Hohl-

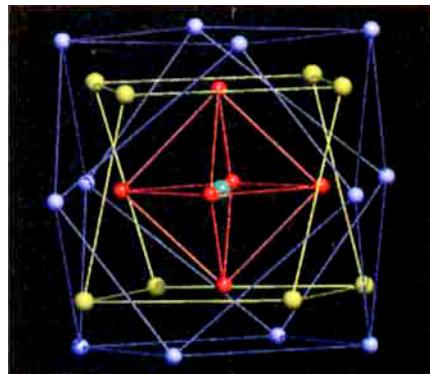


Abb. 1. Darstellung des schalenartigen Aufbaus von **5** im Kristall. Die Silylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. OLi_6 -Schale = grün, rot, P_8 -Schale = gelb, Li_{12} -Schale = blau. Ausgewählte Abstände [\AA]: Si-P 2.195(2), Li-P 2.39–2.46(1) für äußere Li, 2.56(1), 2.58(1) für innere äquatoriale Li, 2.91(1), 2.93(1) für innere apicale Li, Li-O 1.81–1.90(2).

raum untergebracht werden müssen. Diese vier Li -Ionen werden durch Anlagerung an das formal zweifach negative O^{2-} -Ion von Li_2O elektronisch stabilisiert, so daß ein $[Li_6O]^{4+}$ -Cluster im Innern resultiert. Sechsache Koordination von O^{2-} durch Metallionen in molekularen Verbindungen ist sehr ungewöhnlich und wurde bisher nur in einem Dilithiomethan- Li_2O -Aggregat^[5] und in einem gemischten Lithium-Barium-(*tert*-Butoxid)-Oxid-Aggregat nachgewiesen^[6]. Die Li-P-Abstände der äußeren Li -Zentren sind sehr ähnlich und liegen bei 2.39–2.46(1) \AA ; die Li-P-Abstände für die inneren Li -Zentren betragen 2.56 und 2.58(1) sowie 2.91 und 2.93(1) \AA , Werte, die auch für Lithiumphosphanide beobachtet wurden^[7]. Die Li-Li-Abstände im Li_{12} -Kuboktaeder sind größer als 3 \AA und die im Li_6O -Gerüst sind mit 2.63–2.67(2) \AA deutlich kleiner. Ob diese relativ kleinen Abstände bindende Wechselwirkungen implizieren, ist bisher nicht geklärt, während die P-P-Abstände ($> 4 \text{\AA}$) klar zeigen, daß keine P-P-Bindung vorliegt. Die Li-O-Abstände im $[Li_6O]^{4+}$ -Aggregat betragen 1.81–1.90(2) \AA und sind damit deutlich kürzer als in festem Li_2O (1.98 \AA). Die Li -Zentren des $[Li_6O]^{4+}$ -Aggregats werden zusätzlich jeweils von vier P-Atomen koordiniert. Der gefüllte Cluster zeigt in Lösung nur eine geringe Tendenz zur Dissoziation. Kryoskopische Untersuchungen lieferten einen Aggregationsgrad $n \approx 7.7$. Die in Benzol gelösten Kristalle ergeben im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 25 °C drei breite Signale ($v_{1/2} = 70$ –85 Hz) bei $\delta = -336.9, -340.1$ und -355.9 im Verhältnis 15:15:1. Die Hauptsignale werden den beiden unterschiedlichen P-Atomen des intakten Clusters zugeordnet, während das intensitätsschwache Signal wahrscheinlich von einem unbekannten Dissoziat herrührt. Im ^7Li -NMR-Spektrum wird nur ein breites Signal bei $\delta = 0.9$ ($v_{1/2} = 115$ Hz) beobachtet, was einen raschen Li-Austausch oder einen geringen Unterschied der δ -Werte der ^7Li -Sorten zu erkennen gibt. Wegen der geringen Löslichkeit in Toluol waren allerdings keine Messungen unterhalb 0 °C möglich.

In **7** liegt ein dreischaliger Cluster aus platonischen Körpern vor, der mit **5** topologisch eng verwandt ist. Die As-Zentren spannen ein leicht verzerrtes As_{12} -Ikosaeder auf, bei dem alle zwanzig Dreiecksflächen von jeweils einem Li -Zentrum überdacht werden (Abb. 2 links); die zwanzig Li -Zentren bilden somit ein Pentagondodekaeder als duales Polyedergerüst mit angenähert I_h -Punktsymmetrie. Die restlichen vier Li -Kationen werden im Hohlraum des angenähert globalären $[As_{12}Li_{20}]^{4-}$ -Gerüsts (Durchmesser ca. 8 \AA) untergebracht, wobei sie sich wie in **5** an ein Li_2O -Molekül unter Bildung des $[Li_6O]^{4+}$ -Oktaederkerns anlagern. Die Bildung des angenähert O_h -symmetrischen

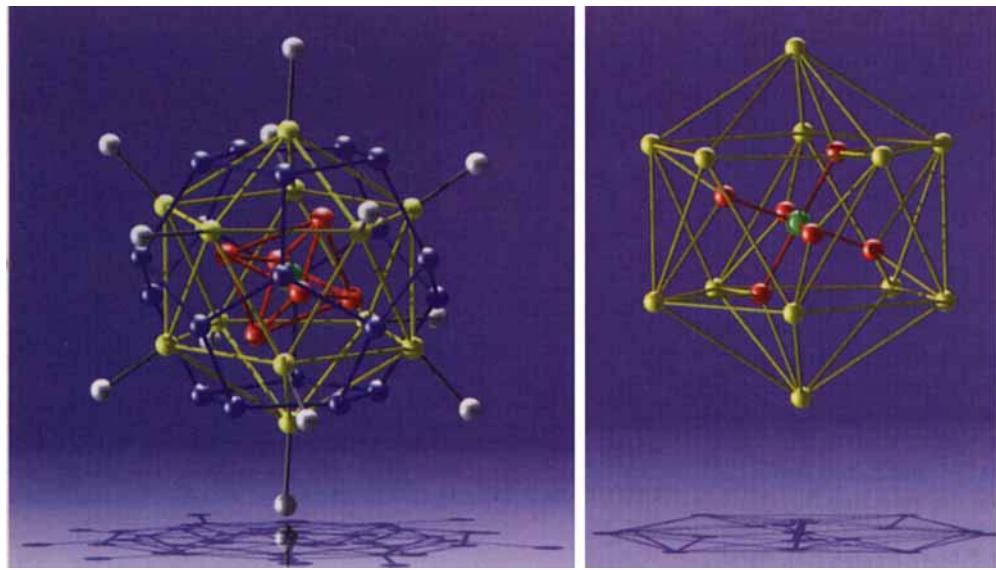


Abb. 2. Links: Darstellung des schalenartigen Aufbaus von 7 im Kristall. Die Organogruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Si = grau, As₁₂-Schale = gelb, Li₂₀-Schale = blau, OLi₆-Schale = grün, rot. Ausgewählte Abstände [Å]: Si-As 2.294–2.309(2), Li-As 2.559(9)–2.76(1) für äußere Li, 2.55–2.63(1) für innere Li an zwei As koordiniert, 2.60–2.99(1) für innere Li an drei As koordiniert, Li-O 1.85–1.90(1). Rechts: Verknüpfung des Li₆O-Oktaeders (rot, grün) mit den As-Zentren (gelb).

Clusters im Hohlraum des I_h -symmetrischen $[As_{12}Li_{20}]^{4-}$ -Aggregats ist sehr ungewöhnlich und spiegelt eine „Symmetriefrustration“ wider, die stöchiometrisch bedingt ist. Das $[Li_6O]^{4-}$ -Oktäeder ist daher bezüglich der Orientierung des As₁₂-Ikosaeders gekippt, und eine C_3 -Achse des Oktaeders fällt mit einer C_3 -Achse der Li₂₀-Schale zusammen. Die Li-As-Abstände im As₁₂Li₂₀-Gerüst liegen zwischen 2.559(9) und 2.76(1) Å, Werte, die für Lithiumarsanide typisch sind^[8]. Die Li-Li-Abstände im Li₂₀-Dodekaeder betragen 2.89(1) und 3.09(1) Å, während diese im Li₆O-Gerüst, wie in 5, deutlich kürzer sind (2.52(1)–2.81(1) Å). Die großen As-As-Abstände (>4 Å) signalisieren, daß keine As-As-Bindung vorliegt, und die Li-O-Abstände gleichen den Werten in 5. Die Li-Zentren des Li₆O-Gerüsts sind erwartungsgemäß noch an nahegelegene As-Zentren koordiniert (Abb. 2 rechts), wobei vier Li-Zentren zu jeweils drei As-Atomen und zwei Li-Zentren nur zu zwei As-Atomen relativ kurze Abstände haben, deren Werte mit denen im As₁₂Li₂₀-Gerüst übereinstimmen. Daß diese Orientierung in Lösung offenbar erhalten bleibt, legen die im Temperaturintervall von –40 bis 25 °C gemessenen invarianten ⁷Li-NMR-Spektren nahe, die zwei Li-Sorten für das Li₆O-Gerüst und eine andere Li-Sorte für das As₁₂Li₂₀-Gerüst zeigen ($\delta = -1.65$ und -0.66 bzw. 2.05 im Verhältnis 1:2:10). Kryoskopische Messungen ergaben einen Aggregationsgrad $n \approx 11.8$.

Ob auch andere hyperlithiierte Clusterkationen von Hauptgruppenelementen wie $[Li_6S]^{4+}$ und $[Li_8C]^{4+}$ im Innern stabilisiert werden können, wird zur Zeit untersucht.

Experimentelles

5: 1.3 g (4.89 mmol) **4** in 20 mL Toluol werden bei –50 °C mit 0.63 g Li₂O-haltigem *n*BuLi (9.78 mmol; 2.5 M in Hexan) umgesetzt. Die gelbe Lösung wird langsam auf 25 °C erwärmt und anschließend im Vakuum (10^{-2} Torr) auf die Hälfte eingeeengt. Bei 25 °C bilden sich nach wenigen Tagen hellgelbe, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute: 0.90 g (0.39 mmol, 65%). – ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.20$ –1.40 (br.m, 112 H, *i*Pr), 2.11 (s, 12 H, *p*-Me), 2.14 (s, 12 H, *p*-Me), 2.76 (br., 48 H, *o*-Me), 6.72 (s, 16 H, arom. H).

7: 6.0 g (27.24 mmol) **6** werden in 90 mL Et₂O gelöst und bei –20 °C mit 23.83 g Li₂O-haltigem *n*BuLi (54.48 mmol; 1.6 M Lösung in Hexan) umgesetzt. Die Farbe der Lösung verändert sich beim langsamen Erwärmen auf 25 °C von hellgelb nach orange. Nach dem Einengen im Vakuum (10^{-2} Torr) resultiert ein orangefarbener

Feststoff, der in 30 mL Toluol aufgenommen wird und sich bei 80 °C allmählich löst. Fraktionierende Kristallisation liefert orangegelbe, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute: 4.80 g (1.71 mmol, 75%). – ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.68$ (s, 72 H, SiMe₂), 1.02 (s, 72 H, CMe₂), 1.06 (d, 72 H, CHMe₂, $J(H,H) = 6.8$ Hz), 2.08 (sept., 12 H, CHMe₂, $J(H,H) = 6.8$ Hz).

Eingegangen am 18. Dezember 1995
[Z 8658]

Stichworte: Arsenverbindungen · Hauptgruppenelementcluster · Ionenaggregate · Lithiumverbindungen · Phosphorverbindungen

- [1] K. Issleib, A. Tschach, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1118; G. W. Parshall, R. V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6273; G. Fritz, H. Schäfer, W. Höderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *407*, 266; R. Appel, K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 61; G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *433*, 42.
- [2] D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S. R. Drake, R. J. Singer, R. Snaith, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1702; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1707.
- [3] M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Chem. Commun.* **1996**, 305.
- [4] 5: $C_{120}H_{200}Li_{18}OP_8Si_6 \cdot 2C_6H_8$, tetragonal, $P4/n$, $a = 22.565(1)$, $c = 16.393(8)$ Å, $V = 8347$ Å³, $Z = 2$. Die Kristalle sind verzwilligt (Zwillingsschäfe [110]). Es wurden drei Kristalle untersucht, von denen zwei nahezu ein 1:1-Verhältnis der beiden Komponenten zeigten, der dritte eines von 1:12. Die Ergebnisse dieser drei Verfeinerungen stimmten überein. In den Hohlräumen zwischen den Clustern befinden sich fehlgeordnete Solvensmoleküle (Toluol) Intensitätsmessung: Siemens-STOE-AED-2-Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, ω -Scan, $T = -70$ °C, Meßbereich $2\theta_{max} = 47^\circ$, 6187 unabhängige Reflexe (4000 beobachtet mit $I > 2\sigma(I)$), empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit Direkten Methoden [9a], Verfeinerung mit allen Reflexen gegen F^2 [9b] (383 Parameter, Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome in berechneten Lagen mit gemeinsamen Temperaturfaktoren, Toluolmoleküle als starre Sechsringe isotrop), $R1 = 0.0717$, $wR2 = 0.2334$ (alle Daten). – 7: $C_{48}H_{114}As_6Li_{13}O_{5.5}Si_6$, monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 19.480(2)$, $b = 19.330(2)$, $c = 19.540(2)$ Å, $\beta = 91.92(1)^\circ$, $V = 7353$ Å³, $Z = 4$. Intensitätsmessung: STOE-IPDS-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, $T = -100$ °C, Meßbereich $2\theta_{max} = 52^\circ$, 14136 unabhängige Reflexe (10481 beobachtet mit $I > 2\sigma(I)$), empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit Direkten Methoden [9a], Verfeinerung mit allen Reflexen gegen F^2 [9b] (664 Parameter, Wasserstoff- und Nichtwasserstoffatome anisotrop), $R1 = 0.0607$, $wR2 = 0.1288$ (alle Daten). – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404962(5) bzw. 404961(7) angefordert werden.
- [5] H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. Günther, D. Moskau, H. J. Linder, S. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 978.
- [6] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, N. Rösch, M. Staufer, O. D. Häberlen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1438; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1353.
- [7] G. Becker, B. Eschbach, D. Käshammer, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 29, zit. Lit.; M. Driess, G. Huttner, N. Knopf, H. Pritzkow, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 316.
- [8] A. M. Arif, R. A. Jones, K. B. Kidd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1440; P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, C27; L. Zsolnai, G. Huttner, M. Driess, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1439.
- [9] a) G. M. Sheldrick, SHELXS86, Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL93, Universität Göttingen, **1993**.