

- [8] Übersichtsartikel: N. Goldberg, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 347.  
 [9] V. Q. Nguyen, F. Turecek, *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 1173.  
 [10] Gaussian 94 (Revision B.3), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian, Pittsburgh PA, **1995**.  
 [11] Nach unseren Rechnungen liefert die Frank-Condon-artige Neutralisation der Radikalkationen die schwingungsangeregten Verbindungen 1–3. Allerdings reicht die zugeführte Energie (9.9, 8.7 bzw. 11.9 kcal mol<sup>-1</sup>) nicht für ihre gegenseitige Umwandlung aus.  
 [12] a) J. H. Bowie, R. G. Cooks, S. O. Lawesson, G. Schroll, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 1613; b) R. Hodges, M. Grimmet, *ibid.* **1968**, *21*, 1086; c) K. J. Klebe, J. J. Houde, J. van Thuijl, *Org. Mass Spectrom.* **1971**, *5*, 1101; d) J. van Thuijl, K. J. Klebe, J. J. Houde, *ibid.* **1972**, *6*, 1363; e) G. Bouchoux, Y. Hoppiliard, *ibid.* **1977**, *12*, 196; f) J. Main-Boob, S. Olesik, W. Gase, T. Baer, A. A. Mommers, J. L. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 106.  
 [13] K. L. Busch, G. L. Glish, S. A. McLuckey, *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry, Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH, New York, **1988**.  
 [14] Das VG-Analytical-ZAB-R-Massenspektrometer an der McMaster University hat eine Dreisektoren-Konfiguration BEE (B = magnetischer, E = elektrischer Sektor), siehe: H. F. van Garderen, P. J. A. Ruttink, P. C. Burgers, G. A. McGibbon, J. K. Terlouw, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, *121*, 159.  
 [15] Das modifizierte VG-ZAB/HF/AMD-Massenspektrometer an der TU Berlin ist ein Vierektoren-Instrument mit einer BEBE-Konfiguration, siehe: a) R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *107*, 368; b) C. Schalley, D. Schröder, H. Schwarz, *ibid.* **1996**, *153*, 173.  
 [16] B. L. M. van Baar, Dissertation, Universität Utrecht, **1988**, Kap. 1.  
 [17] J. L. Holmes, F. P. Lossing, J. K. Terlouw, P. C. Burgers, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2931.  
 [18] In den NRMS-Experimenten wurden bei 8 oder 10 keV [C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Ionen (*m/z* 68) massenselektiert (mit B im ZAB-R- oder mit B<sub>1</sub>E<sub>1</sub> im ZAB/HF/AMD-Massenspektrometer) und dann in einer im feldfreien Raum angeordneten Gaszelle Neutralisationskollisionen mit *N,N*-Dimethylanilin- oder Xenondampf unterworfen. Anschließend wurden alle verbliebenen Ionen aus dem Molekularstrahl durch Ablenkung an einer positiv geladenen Elektrode entfernt, so daß nur noch ein Strahl schneller Neutralteilchen die zweite Kollisionskammer erreichte. Hier erfolgte durch Kollisionen mit Sauerstoffmolekülen die Reionisation. In den NR-Massenspektren wurden die Recovery- und Fragmentationen mit dem nächsten Sektor analysiert (B<sub>2</sub> im ZAB/HF/AMD- oder E<sub>1</sub> im ZAB-R-Massenspektrometer). Alternativ wurden die Recovery-Ionen (*m/z* 68) selektiv durch diesen Sektor und anschließend durch eine weitere mit Sauerstoff gefüllte Kollisionskammer geleitet (70% Transmission). Die dabei entstandenen CID-Produkte wurden anschließend im letzten Sektor analysiert. Die so erhaltenen NR/CID-Massenspektren waren nur für die Spezies charakteristisch, die die Neutralisation und Reionisation überlebt hatten. Massenspektren doppelt geladener Teilchen wurden auf die gleiche Weise erhalten. Vergleichende kollisionsinduzierte Dissoziations- (CID) und Charge-stripping-Experimente wurden mit ausgeschalteter Deflektorelektrode durchgeführt.

## **cyclo-Sb<sub>5</sub><sup>5-</sup>: ein hochgeladenes Zintl-Anion, stabilisiert als Ionenkomplex im Ammoniakat [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[Li<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sb<sub>5</sub>]·2NH<sub>3</sub>**

Nikolaus Korber\* und Frank Richter

Professor Hans Georg von Schnering gewidmet

Für die Isolierung der als Zintl-Anionen<sup>[1]</sup> bekannten homoatomaren Polyanionen von Elementen der Gruppen 14–16 gibt es im wesentlichen zwei Vorgehensweisen: zum einen das „Herausschneiden“ vorgebildeter Baugruppen aus kongruent löslichen Festkörperverbindungen (z. B. As<sub>5</sub><sup>3-</sup><sup>[2]</sup> aus K<sub>3</sub>As<sub>11</sub>

[\*] Dr. N. Korber, Dipl.-Chem. F. Richter  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
 Telefax: Int. + 228/735660  
 E-mail: korber@plumbum.chemie.uni-bonn.de

oder Rb<sub>3</sub>As<sub>11</sub>) oder die Extraktion von Legierungen (z. B. Sn<sub>9</sub><sup>4-</sup><sup>[3]</sup> aus NaSn<sub>2.5</sub>), zum anderen die direkte Reaktion eines elektropositiven Metalls mit dem Hauptgruppenmetall in einem geeigneten Lösungsmittel. Mit der ersten Methode konnten in der Vergangenheit vor allem durch Corbett Konstitution und Eigenschaften vieler Zintl-Anionen dadurch aufgeklärt werden, daß die Alkalimetall-Gegenionen durch Cryptanden komplexiert und die isolierten Polyanionen in entsprechenden Salzen stabilisiert wurden.<sup>[4]</sup> Die zweite Methode ist jedoch die ursprünglichere und geht auf Zintl et al. zurück, der die Reduktion von Metallen mit Natrium in flüssigem NH<sub>3</sub> durch potentiometrische Titrations verfolgte und dabei Hinweise auf die später nach ihm benannten Polyanionen erhielt.<sup>[5]</sup> Die Charakterisierung der aus den Lösungen primär auskristallisierbaren Salze wie [Na(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>+</sup><sub>3</sub>Sb<sub>7</sub><sup>3-</sup> war jedoch wegen des hohen NH<sub>3</sub>-Zerstdampfdrucks über diesen Verbindungen mit den damals verfügbaren Methoden nicht möglich. Wohl auch aus diesem Grund mied man bei späteren Untersuchungen an Zintl-Anionen das für die direkte Reduktion am besten geeignete Lösungsmittel NH<sub>3</sub> und arbeitete vor allem in Ethylendiamin, wodurch automatisch die erste Vorgehensweise in den Vordergrund trat. Es ist allerdings fraglich, ob die so erzielten Erkenntnisse in jedem Fall zur Interpretation der Ergebnisse von Zintl et al. herangezogen werden dürfen; die Verwendung des chelatisierenden Lösungsmittels Ethylendiamin und der Einsatz von Cryptanden sind immerhin ein gravierender Eingriff in das untersuchte System. Zudem sind einige der von Zintl et al. aufgeführten Anionen wie Sb<sub>3</sub><sup>3-</sup> bislang nicht nachgewiesen worden.<sup>[4, 5]</sup>

Mit den heute verfügbaren Methoden der Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse sind auch sehr instabile Ammoniakate charakterisierbar;<sup>[6]</sup> es lag deshalb nahe, die Produkte der direkten Reaktionsroute in flüssigem NH<sub>3</sub> strukturanalytisch zu untersuchen. Als erstes Beispiel wurden die Reaktionen von Lithium mit rotem Phosphor, grauem Arsen und Antimon gewählt. Lithium hat den besonderen Vorteil, daß es den – im Vergleich zu den Amminokomplexen der anderen Alkalimetallkationen – relativ stabilen Amminokomplex [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> bildet, der isoelektronisch zum für die Isolierung großer Anionen oft verwendeten Tetramethylammoniumion ist.<sup>[7]</sup> Tatsächlich deutet man die Lösung von Lithium in flüssigem NH<sub>3</sub> wohl besser als eine Lösung des „expandierten Metalls“ Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>,<sup>[8]</sup> das durch Oxidation das entsprechende voluminöse Kation bildet und damit dem unbekannten „N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>“ entspricht.

Die Reaktion von Lithium mit rotem Phosphor im Überschuss in flüssigem NH<sub>3</sub> liefert [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>P<sub>14</sub>,<sup>[9]</sup> das das von Hönle et al. auf anderem Weg erhaltene P<sub>14</sub><sup>4-</sup>-Ion<sup>[10]</sup> enthält. Die entsprechende Reaktion mit grauem Arsen liefert [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>As<sub>7</sub>·NH<sub>3</sub>,<sup>[11]</sup> das das ebenfalls bekannte As<sub>7</sub><sup>3-</sup>-Ion<sup>[12]</sup> mit Nortricyclangerüst aufweist. Beide Reaktionen verlaufen quantitativ – wenn das entsprechende Molverhältnis eingehalten wird.

Überraschend ist das Ergebnis der Umsetzung von Lithium mit Antimon: Hier tritt auch bei hohen Antimonüberschüssen nur ein Produkt mit einem Li:Sb-Verhältnis von 1:1 auf. Die Kristallstrukturanalyse<sup>[13]</sup> der bei entsprechender Stöchiometrie quantitativ anfallenden, tiefroten Kristalle ergibt die Zusammensetzung Li<sub>5</sub>Sb<sub>5</sub>·16NH<sub>3</sub> oder – gemäß der strukturellen Funktion der Ammoniakmoleküle – [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[Li<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sb<sub>5</sub>]·2NH<sub>3</sub> **1**. Die zentralen Baueinheiten sind [Li<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sb<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>-Ionenkomplexe (Abb. 1), die im Festkörper durch die als Gegenionen fungierenden [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Komplexe sowie Kristallammoniak-Moleküle voneinander getrennt werden (Abb. 2). Der Ionenkomplex besteht aus einem neuartigen cyclo-Sb<sub>5</sub><sup>5-</sup>-Ion in Envelope-Konformation, das auf beiden Sei-

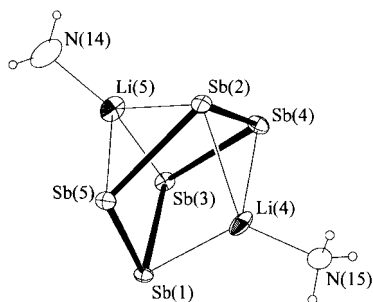


Abb. 1.  $[\text{Li}_2(\text{NH}_3)_2\text{Sb}_5]^{3-}$  in der Struktur von **1** im Kristall (ORTEP, 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Sb(1)–Sb(5) 2.8059(10), Sb(1)–Sb(3) 2.8318(9), Sb(2)–Sb(4) 2.8751(12), Sb(2)–Sb(5) 2.9103(10), Sb(3)–Sb(4) 2.8212(12), Sb(1)–Li(4) 2.77(2), Sb(2)–Li(5) 2.80(2), Sb(2)–Li(4) 2.84(2), Sb(3)–Li(5) 2.84(2), Sb(4)–Li(4) 2.83(2), Sb(4)–Li(5) 3.28(2), Sb(5)–Li(5) 2.84(2), Sb(5)–Li(4) 3.05(2), N(14)–Li(5) 1.99(2), N(15)–Li(4) 2.02(2); Sb(5)–Sb(1)–Sb(3) 96.52(3), Sb(4)–Sb(2)–Sb(5) 101.41(3), Sb(4)–Sb(3)–Sb(1) 95.55(3), Sb(3)–Sb(4)–Sb(2) 101.97(3), Sb(1)–Sb(5)–Sb(2) 103.35(3).

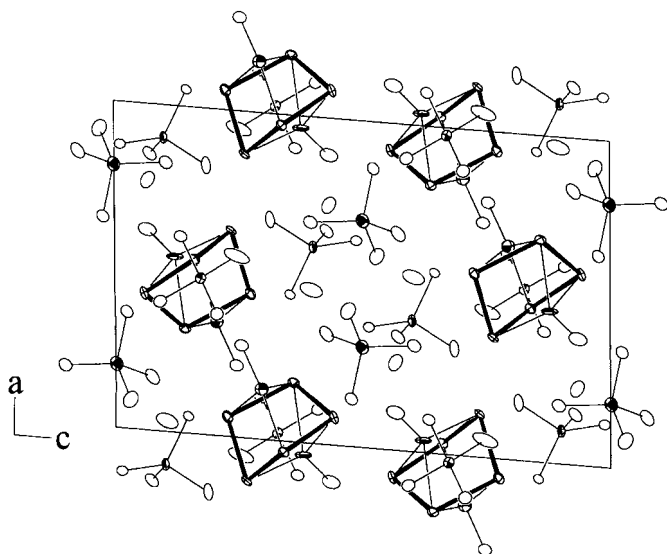


Abb. 2. Projektion einer Elementarzelle von **1** in Richtung [010] (ORTEP, 50% Wahrscheinlichkeit, Atombezeichnungen analog zu Abb. 1).

ten des Rings durch je ein Lithiumkation überkappt ist. Jedes der beiden Lithiumkationen hat drei Kontakte zu Antimon ( $d(\text{Li}–\text{Sb}) = 2.82 \text{ Å}$ ), eine angenähert tetraedrische Umgebung dieser Kationen entsteht durch zwei zusätzlich gebundene Ammoniakmoleküle. Durch diese spezielle Koordination des  $\text{Sb}_5$ -Rings kann der Einfluß der Kationen auf die Bindungen im Ring studiert werden: Die Bindungen des durch zwei Lithiumkationen koordinierten Atoms Sb(2) zu seinen homoatomaren Nachbarn sind mit 2.875 und 2.910 Å signifikant länger als der Mittelwert der drei übrigen Sb–Sb-Bindungen von 2.820 Å. Dieser Befund entspricht der für Polyphosphide festgestellten Bindungsverlängerung durch die Wechselwirkung mit überkappenden Alkalimetallkationen.<sup>[14]</sup>

Die doppelte strukturelle Funktion der Lithiumkationen in **1** verdeutlicht den Vorteil der direkten Reduktion mit Lithium in flüssigem  $\text{NH}_3$  für die Isolierung von Zintl-Anionen: Zum einen koordinieren sie direkt an das hochgeladene Anion und reduzieren dessen Ladungsdichte auf ein für einen solchen ionischen Festkörper erträgliches Maß; zum anderen dienen sie im Amminokomplex  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$  als voluminöse, nichtkoordinierende Kationen, die die Zintl-Anionen voneinander trennen. Mit einem für Lithiumionen passenden Cryptanden würden wegen der hohen Komplexbildungskonstante auch die Kationen des

Ionenkomplexes entfernt werden; eine Verbindung mit vollständig isolierten  $\text{Sb}_5^{5-}$ -Ionen und fünf Cryptand-Gegenionen ist aber nach bisherigen Erfahrungen nicht isolierbar. Dementsprechend sind als homoatomare Antimonanionen, die mit Cryptanden erhalten wurden, bislang nur  $\text{Sb}_{11}^{3-}$ ,<sup>[15]</sup>  $\text{Sb}_7^{3-}$ ,<sup>[16]</sup> und  $\text{Sb}_4^{2-}$ ,<sup>[16]</sup> mit jeweils deutlich geringerer Ladungsdichte bekannt. In der Gruppe 15 sind ringförmige Polyanionen mit je einer negativen Ladung pro Atom im Unterschied zu den entsprechenden Ketten (z. B. in  $\text{M}'\text{Sb}$ ,  $\text{M}' = \text{Na}–\text{Cs}$ <sup>[17]</sup>) äußerst selten; der überzeugendste Vertreter ist  $\text{cyclo-P}_6^{6-}$  in  $\text{Th}_2\text{P}_{11}$ ,<sup>[18]</sup> während sich z. B.  $\text{Sb}_4^{4-}$  und  $\text{Bi}_4^{4-}$  (beide planar!) in  $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$  bzw.  $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ <sup>[19]</sup> und  $\text{P}_6^{6-}$  in  $\text{InP}_3$ <sup>[20]</sup> am äußersten Rand des Zintl-Klemm-Busmann-Konzepts bewegen. Häufiger sind dagegen entsprechende homoatomare Ringe in Übergangsmetallkomplexverbindungen wie  $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_5)\text{Ir}_2(\text{Co})(\text{Cp}^*)_2$  (*cyclo-P*<sub>5</sub> in Envelope-Konformation)<sup>[21]</sup> oder in Verbindungen wie  $[\text{As}(\text{CH}_3)_5]_5^{[22]}$  die durch organische Reste abgesättigt sind. Die vielleicht eindrucksvollste Parallele zu  $\text{Sb}_5^{5-}$  bildet das bislang völlig singuläre Anion  $[\text{As}_8\text{Nb}]^{3-}$ , das von Schnering et al. isolierten und in welchem die hohe formale Ladung einer zum Octaschwefel isoelektronischen  $\text{As}_8^{8-}$ -Krone durch die Einlagerung eines Niobions reduziert wird.<sup>[23]</sup>

Bei der Rückbesinnung auf die ursprüngliche Methode der Synthese von Zintl-Anionen wird anhand dieses ersten Ergebnisses deutlich, daß die mögliche strukturelle Vielfalt von homoatomaren Polyanionen insbesondere der Gruppe 15 immer noch nicht ausgeschöpft ist. Vor allem hochgeladene Anionen, die mit herkömmlichen Methoden nicht isolierbar sind, können bei der direkten Reduktion in flüssigem  $\text{NH}_3$  in Form von Ionenkomplexen erhalten und unmittelbar als Ammoniakate charakterisiert werden, so in Zukunft vielleicht auch das von Zintl et al. im System  $\text{Na}–\text{Sb}–\text{NH}_3$  nachgewiesene  $\text{Sb}_3^{3-}$ -Ion.<sup>[5]</sup>

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in sorgfältig ausgeheizten Glasgefäßen unter hochreinem Ar oder im Vakuum durchgeführt. In einem Schlenk-Rohr wurden 0.011 g (1.60 mmol) Li (im Handschuhkasten von einer größeren Stange abgeschabtes Stück; Alfa) und 0.195 g (1.60 mmol) Sb (zuvor drei Tage im Hochvakuum getrocknet; Aldrich, 99.8%) vorgelegt. Bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden ca. 20 mL zuvor über Na getrocknetes  $\text{NH}_3$  einkondensiert und die Mischung 10 d bei  $-40^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Die anfänglich blaue Lösung nahm nach einem Tag eine tiefröte Farbe an; ausgefallene rote Kristalle von **1** wurden nach der beschriebenen Methode für die Kristallstrukturanalyse präpariert.<sup>[6]</sup> Nach dem Entfernen von  $\text{NH}_3$  blieb ein den kristallinen Habitus beibehaltendes homogenes schwarzes Produkt der Zusammensetzung  $\text{LiSb}$  zurück, das röntgenamorph ist.

Eingegangen am 7. Februar 1997 [Z10084]

**Stichworte:** Antimon · Strukturaufklärung · Zintl-Anionen

- [1] J. D. Corbett, D. G. Adolphson, D. J. Merryman, P. A. Edwards, F. J. Armatas, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6267.
- [2] a) C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6036; b) J. Wolf, Dissertation, Universität Stuttgart, **1986**.
- [3] a) D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 895; b) L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3404.
- [4] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383.
- [5] a) E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. phys. Chem. Abt. A* **1931**, *154*, 1; b) E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. phys. Chem. Abt. B* **1932**, *16*, 183.
- [6] a) N. Korber, J. Daniels, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1653; b) *Polyhedron* **1996**, *15*, 2681; c) *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 2454; d) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1833; e) *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 2083.
- [7] N. Korber, F. Richter, *Chem. Commun.* **1996**, 2023.
- [8] V. G. Young, W. S. Glaunsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9260.
- [9] N. Korber, F. Richter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] W. Hönlé, V. Manriquez, C. Mujica, D. Weber, H.-G. von Schnering, 29. IUPAC Congress, Köln, **1983**, Abstracts of Papers, S. 36.
- [11] N. Korber, M. Grothe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] W. Schmettow, H.-G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 857.

- [13] Kristallstrukturanalyse von **1**:  $\text{H}_{48}\text{Li}_2\text{N}_6\text{Sb}_2$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 12.618(5)$ ,  $b = 13.143(3)$ ,  $c = 19.166(6)$  Å,  $\beta = 95.14(2)^\circ$ ,  $V = 3166(1)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.922$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.23$  cm<sup>-1</sup>,  $Z = 4$ . Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = -150^\circ\text{C}$ ,  $\omega/2\theta$ -Abtastung, 5685 gemessene Reflexe ( $1.9 < \theta < 25.0$ ), 5417 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 5138 mit  $I_o > 2\sigma(I_o)$ . Empirische Absorptionskorrektur mit  $\Psi$ -Scans. Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS86), Verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL93), Wasserstoffatome isotrop und nach dem Reitermodell eingesetzt (bis auf die frei verfeinerten Wasserstoffatome der beiden nicht an Li koordinierenden  $\text{NH}_3$ -Moleküle), 273 verfeinerte Parameter, konvergiert bei  $wR_2 = 0.144$  (alle Reflexe), entspricht konventionellem  $R = 0.049$  für  $I_o > 2\sigma(I_o)$ . Restelektronendichte  $1.78$  e Å<sup>-3</sup> in der Nähe von Sb. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406510 angefordert werden.
- [14] N. Korber, H.-G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 155.
- [15] U. Bolle, W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 91.
- [16] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 770.
- [17] a) D. T. Cromer, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 41; b) W. Hönl, H.-G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1981**, *155*, 307; c) H.-G. von Schnering, W. Hönl, G. Krogull, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 1678.
- [18] H.-G. von Schnering, M. Wittmann, R. Nesper, *J. Less-Common Met.* **1980**, *76*, 213.
- [19] K. Deller, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 29.
- [20] N. Kinomura, K. Terao, S. Kikkawa, H. Horiuchi, M. Koizumi, *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 53.
- [21] M. Detzel, T. Mohr, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1110.
- [22] J. H. Burns, J. Waser, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 859.
- [23] a) H.-G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 353; b) D. M. P. Mingos, S. Weisberger, S. Heeb, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 531.

## 1,1,2,2-Tetrakis(dimethylsilyl)-1,2-ethandiyldilithium-Bis(diethylether): eine Verbindung mit einer agostischen SiH-Li-Wechselwirkung\*\*

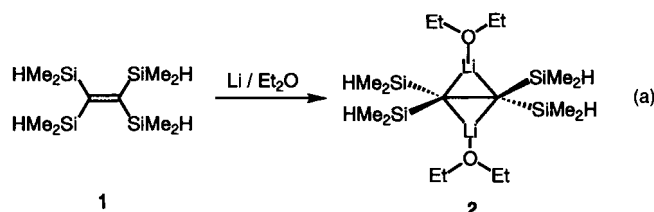
Akira Sekiguchi,\* Masaaki Ichinohe,  
Masae Takahashi, Chizuko Kabuto und  
Hideki Sakurai\*

Agostische Si—H···M-Wechselwirkungen (M = Alkalimetall) sind besonders im Hinblick auf die Struktur und auf die Bindungsverhältnisse in Organoalkalimetall- und speziell in Organolithium-Verbindungen von großem Interesse.<sup>[1]</sup> Die Wechsel-

wirkung zwischen der SiH-Einheit und einem Lithiumkation wurde bisher lediglich anhand theoretischer Studien an  $\text{SiH}_3\text{Li}$  vorhergesagt.<sup>[2]</sup> Das invertierte  $C_{3v}$ -symmetrische Isomer ist nach den Rechnungen um  $2.4$  kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als das tetraedrische  $C_{3v}$ -symmetrische Isomer. Bisher gibt es nur einen experimentellen Nachweis für eine SiH-Na-Wechselwirkung; diese trat in einem oligomeren Natriumalkoholat auf.<sup>[3]</sup>

Ab-initio-Rechnungen an  $\text{LiCH}_2\text{CH}_2\text{Li}$  ergaben, daß eine *trans*-Struktur mit einem partiell oder symmetrisch verbrückenden Lithiumkation am stabilsten ist, die Struktur mit ekliptischer Konformation dagegen hat einen höheren Energiegehalt als die *trans*-überbrückte, planare Struktur.<sup>[4]</sup> Tatsächlich wurde über experimentelle Studien an planaren oder verdrehten, doppelt lithiumverbrückten Strukturen eines Ethylendianions mit zwei Lithiumkationen als Gegenionen berichtet.<sup>[5, 6]</sup> Um SiH-Li-Wechselwirkungen besser untersuchen zu können, haben wir Tetrakis(dimethylsilyl)ethylen,  $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$ , **1**,<sup>[7]</sup> synthetisiert, das in Gegenwart von Lithium in Ether zu 1,1,2,2-Tetrakis(dimethylsilyl)-1,2-ethandiyldilithium-Bis(diethylether) **2** reduziert wird. Wir berichten hier über die strukturellen und die spektroskopischen Indizien für eine agostische SiH-Li-Wechselwirkung.

Die Umsetzung von **1** mit Lithium im Überschuß in wasser- und sauerstofffreiem Diethylether bei Raumtemperatur führte zu einer gelben Lösung des Dilithiumderivats von **1** [Gl. (a)].



Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und anschließend mit wasserfreiem, entgastem Pentan überschichtet. Die Kristallisation aus Pentan lieferte luft- und feuchtigkeitsempfindliche, gelbe Kristalle von **2**.

Die Struktur von **2** im Kristall wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 1).<sup>[8]</sup> Die beiden Lithiumkationen sind

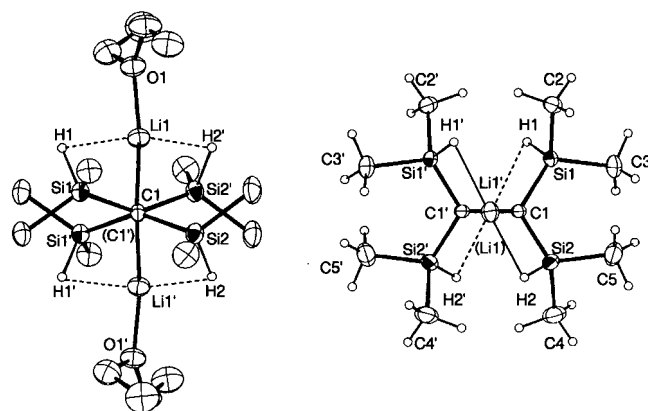


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Links: Blick entlang der C1-C1'-Bindung (Wasserstoffatome der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{Et}_2\text{O}$ -Gruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Rechts: Aufsicht ( $\text{Et}_2\text{O}$  wurde der besseren Übersicht halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: C1-C1' 1.597(5), C1-Si1 1.818(4), C1-Si2 1.815(4), C1-Li1 2.125(9), C1-Li1' 2.128(9), O1-Li1 1.908(9), Si1-C1-Si2 121.2(2), Si1-C1-C1' 119.2(2), Si2-C1-C1' 119.7(2), C1-Li1-C1' 44.1(2), Li1-C1-C1' 68.0(3), Li1-C1-Li1' 135.9(3), Si1-C1-Si2/Si1'-C1'-Si2' 41.0.

[\*] Prof. Dr. A. Sekiguchi  
Department of Chemistry, University of Tsukuba,  
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)  
Telefax: Int. +298/53-4314  
E-mail: sekiguchi@staff.chem.tsukuba.ac.jp

Prof. Dr. H. Sakurai  
Department of Industrial Chemistry  
Faculty of Science and Technology  
Science University of Tokyo  
Noda, Chiba 278 (Japan)  
Telefax: Int. +471/23-4314  
E-mail: sakurai@koura01.ci.noda.sut.ac.jp

Dr. M. Ichinohe, Dr. C. Kabuto  
Graduate School of Science  
Tohoku University  
Aoba-ku, Sendai 980-77 (Japan)  
Dr. M. Takahashi  
Photodynamics Research Center  
The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN) 19-1399  
Koeji, Nagamachi, Aoba-ku, Sendai 980 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Sumitomo Foundation (960548), dem Grant-in-Aid für Specially Promoted Research (Nr. 02102004) und für Scientific Research on Priority Area of Reactive Organometallics (Nr. 05236102) sowie japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Nr. 07454159) gefördert.