

- [6] P. Pallavicini, A. Perotti, B. Seghi, L. Fabbrizzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5139.  
 [7] Die Quantenausbeute für  $[\text{Ni}^{II}(\text{B-LH}^+ \text{-An})]^{3+}$  beträgt 0.083 in EtOH (für reines Anthracen: 0.27).  
 [8] Die isolierte Komponente  $[\text{Ni}^{II}(\text{cyclam})]^{2+}$  unterdrückt die Emission der Referenzverbindung  $\text{AnCH}_2\text{NH}_2^+ \text{C}_3\text{H}_7$  in wäßrigem MeCN entsprechend einem bimolekularen Prozeß. Zur Reduzierung von  $I_F$  auf 10% sind 4500 Äquiv.  $[\text{Ni}^{II}(\text{cyclam})]^{2+}$  erforderlich. Dies verdeutlicht den „Chelateffekt“ des alipathischen Linkers, der intramolekulare Metall-Fluorophor-Stöße bei  $[\text{Ni}^{II}(\text{B-LH}^+ \text{-An})]^{3+}$  begünstigt.  
 [9] Einer der Gutachter schlug vor, daß sich bei  $\text{pH} \geq 10$  eine Verbindung der Art  $[\text{Ni}^{II}(\text{B-L-An})(\text{OH})\text{Ni}^{II}(\text{B-L-An})]^{3+}$  bilden könnte: In diesem zweikernigen Komplex koordinieren beide Cyclameinheiten jeweils *cis*, und der Hydroxoligand verbrückt die beiden  $\text{Ni}^{II}$ -Zentren. Obwohl bei Übergangsmetallkomplexen in basischer Lösung oft Hydroxobrücken vorkommen, kann dies hier ausgeschlossen werden, denn das vollständige Löschen der Fluoreszenz erfordert die Zugabe von 2 Äquiv.  $\text{OH}^-$ , während zur Bildung des zweikernigen Komplexes  $[\text{Ni}^{II}(\text{B-L-An})(\text{OH})\text{Ni}^{II}(\text{B-L-An})]^{3+}$  nur 1.5 Äquiv. erforderlich wären. Außerdem waren die Ergebnisse der potentiometrischen Titration nicht gut mit  $[\text{Ni}^{II}(\text{B-L-An})(\text{OH})\text{Ni}^{II}(\text{B-L-An})]^{3+}$  anstatt  $[\text{Ni}^{II}(\text{B-L-An})(\text{OH})]^{+}$  vereinbar.  
 [10] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515.  
 [11] L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 197.  
 [12] W. Klöpffer, *Adv. Photochem.* **1977**, *10*, 312.  
 [13] R. Grigg, W. D. J. A. Norbert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1298.

## Diazapentadienide der Erdalkalimetalle: Struktur von $[\text{Ba}_2\{(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{NC(Me)CHC(Me)N}(\text{C}_6\text{H}_{11})\}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{N}]^{**}$

William Clegg, Simon J. Coles, Elaine K. Cope und Francis S. Mair\*

Dr. Ronald Snaith zum 50. Geburtstag gewidmet

Das Interesse, Bariumionen zur Gasphasenabscheidung (CVD) supraleitender Oxide in eine kovalente Umgebung einzubinden, stimuliert Untersuchungen zur Koordinationschemie dieses Metalls. Als Liganden wurden  $\beta$ -Diketonate am häufigsten eingesetzt,<sup>[1]</sup> gefolgt von substituierten Cyclopentadienyl-Liganden.<sup>[2]</sup> Tatsächlich basiert das derzeitige Wissen über die Strukturen der Organometallverbindungen des Bariums praktisch nur auf seinen Cyclopentadienyl-

[\*] Dr. F. S. Mair, E. K. Cope

Department of Chemistry, UMIST  
 PO Box 88, Manchester, M60 1QD (Großbritannien)  
 Fax: (+44) 161-236-7677  
 E-mail: frank.mair@umist.ac.uk

Prof. W. Clegg

Department of Chemistry, University of Newcastle  
 Newcastle upon Tyne, NE1 7RU (Großbritannien)

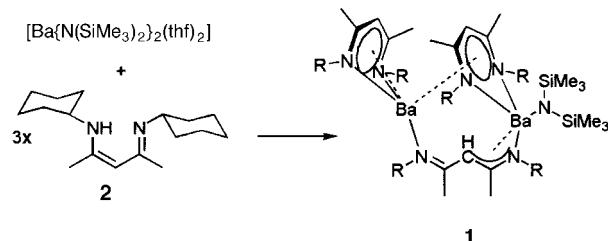
Dr. S. J. Coles

The Royal Institution of Great Britain  
 London, WA44AD (Großbritannien)

[\*\*] Wir danken The Associated Octel Company (F.S.M.), UMIST (F.S.M., E.K.C.), EPSRC und CCLRC (W.C., S.J.C.) und dem European Social Fund (E.K.C.) für finanzielle Unterstützung sowie Dr. S. Cooke von The Associated Octel Company für hilfreiche Diskussionen.

Komplexen (sowie auf Indenyl- und Fluorenyl-Komplexen).<sup>[2, 3]</sup> Wir beschlossen, Diazapentadienyl(DAP)-Liganden<sup>[4]</sup> zu nutzen, um mononukleare Bariumverbindungen für die CVD zu erhalten. Diese Liganden sind den  $\beta$ -Diketonaten ähnlich, aufgrund unserer früheren Arbeiten über DAP-Lithium-Komplexe<sup>[4j]</sup> schlossen wir jedoch, daß DAP-Liganden zwei Metalle weniger wahrscheinlich verbrücken würden. Außerdem nahmen wir an, daß DAP-Liganden den Pentadienylen<sup>[5]</sup> ähnlich sind und so – zusätzlich zu der 1996 publizierten Charakterisierung eines 2-Pyridylphenylmethanbarium-Komplexes<sup>[6]</sup> – die Barium-Organometallchemie erweitern könnten, die bisher hauptsächlich durch Komplexe mit  $\pi$ -gebundenen 5-Ringen bestimmt wird.

Die in Schema 1 gezeigte Reaktion ergab kleine Kristalle des Komplexes **1**. Die Strukturaufklärung von **1** durch Synchrotronröntgenstrahlungs-Experimente<sup>[7]</sup> lieferte die ersten



Schema 1. Synthese von **1**. R = Cyclohexyl.

Strukturinformationen über Erdalkalimetall-Komplexe mit DAP-Liganden.<sup>[8]</sup> Dieser vielseitige Ligand<sup>[4]</sup> zeigt in dem zweikernigen Komplex **1** insgesamt *drei* verschiedene Bindungsarten, wovon zwei neuartig sind.

Der Komplex enthält einen endständigen Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden aus dem Edukt.<sup>[9]</sup> Es ist erstaunlich, daß die Amido-Einheit, die sonst häufig als Brückenligand fungiert, hier endständig auftritt. Die Brückenfunktion übernehmen zwei DAP-Liganden in einer noch nie dagewesenen Weise (Abb. 1):<sup>[10]</sup> Ein Ligand komplexiert chelatartig Ba1

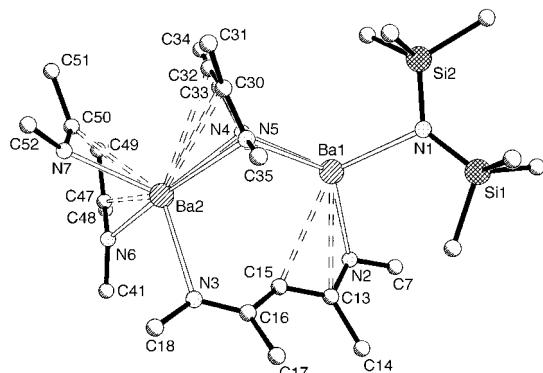


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall (ohne Wasserstoffatome und ohne Methylenkohlenstoffatome der Cyclohexylgruppen). Ausgewählte Bindungslängen (Å): Ba1-N1 2.613(4); Ba1-N2 2.703(4); Ba1-N4 2.829(4); Ba1-N5 2.841(4); Ba1-C15 3.125(5); Ba1-C13 3.192(5); Ba2-N7 2.635(4); Ba2-N6 2.689(4); Ba2-N4 2.860(4); Ba2-N3 2.873(4); Ba2-N5 3.108(4); Ba2-C50 3.161(5); Ba2-C49 3.202(5); Ba2-C30 3.210(5); Ba2-C47 3.244(5); Ba2-C32 3.345(5); Ba2-C33 3.408(5); N2-C13 1.327(7); N3-C16 1.317(6); N4-C30 1.335(7); N5-C33 1.317(6); N6-C47 1.313(7); N7-C50 1.321(6); C13-C15 1.425(7); C15-C16 1.424(7); C30-C32 1.429(7); C30-C33 1.423(7); C47-C49 1.426(8); C49-C50 1.416(7).

über N4 und N5, wobei die Bindungslängen denen in  $\beta$ -Ketoiminatobarium-Komplexen ähneln.<sup>[11]</sup> Die zentrale NCCCN-Einheit des Liganden ist nahezu planar (Standardabweichung: 0.017 Å). Der Winkel zwischen der NCCCN-Hauptebene und der NBaN-Ebene ist mit 139.0° mäßig stumpf und zeigt,<sup>[12]</sup> daß N4 und N5 an Ba1  $\sigma$ -gebunden sind. Der entsprechende, auf der Rückseite des Liganden mit Ba2 gebildete Winkel ist mit 99.3° deutlich kleiner, was ein Indiz dafür sein könnte, daß der Ligand an Ba2  $\pi$ -gebunden ist. Die Bindungen von Ba2 zu C30, C32 und C33 sind jedoch deutlich länger als die  $\pi$ -Bindungen im [Ba(*i*Pr<sub>4</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (Mittelwert: 2.94(2) Å).<sup>[2b]</sup> Komplex **1** ist folglich eher mit [Ba{Ge(Pz\*)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (Pz\* = 3,5-Dimethylpyrazol-1-yl)<sup>[13]</sup> vergleichbar, in dem zwei der drei Pz\*-Ringe *side-on* am Barium gebunden sind, hauptsächlich über BaN-Wechselwirkungen (mittlere Bindungslänge: 2.947 Å; vgl. mittlere Bindungslänge Ba2-N4/N5 in **1**: 2.984(5) Å). Im Pz\*-Ring (einem cyclischen Analogon des DAP) sind die durchschnittlichen Ba-C-Abstände mit 3.409 Å<sup>[13]</sup> ebenfalls ziemlich lang. Es steht jedoch außer Zweifel, daß der Brückenligand in **1** als  $\pi$ -Donor gegenüber Ba2 auftritt. Die räumliche Anordnung des Liganden zwingt den anderen Brückenliganden in eine äußerst ungewöhnliche Konformation (siehe unten). Ein weiterer DAP-Ligand wird eher konventionell endständig über N6 und N7 mit kurzen  $\sigma$ -Bindungen an Ba2 gebunden. Der Winkel von 107.9° zwischen Liganden-NCCCN- und NBaN-Ebene und die kürzeren Ba-C-Abstände deuten dabei jedoch auf einen beträchtlichen  $\eta^5$ -Charakter hin. Vervollständigt wird die Koordination um Ba2 durch eine  $\sigma$ -Bindung zum N3 des dritten DAP-Liganden, der an Ba1 wie ein 1-Azaallyl-Fragment koordiniert ist. Diese neuartige Anordnung des Liganden in einer W-förmigen konjugierten Konformation ist bemerkenswert, da sich in 2- und 4-Stellung Methylgruppen befinden (C14 und C17, Abb. 1). Es besteht eine gewisse Analogie zum Pentadienylmagnesium, da in dessen Tetramethylmethylethylamin-Komplex der Pentadienyl-Ligand ebenfalls in einer W-förmig konjugierten Konformation  $\sigma$ -gebunden vorliegt. Im 2,4-Dimethylderivat wird dagegen eine U-förmige Konformation des Liganden beobachtet, obwohl dieser weiterhin als  $\eta^1$ -Ligand auftritt.<sup>[5]</sup> Die ungünstige Me-Me-Wechselwirkung wird in **1** durch eine leichte Verdrillung der beiden Methylgruppen aus der Ebene abgeschwächt, insgesamt ist das W-förmige konjugierte DAP-Fragment jedoch annähernd planar (Standardabweichung von der N2-C13-C15-C16-N3-Ebene: 0.070 Å). Die ungewöhnliche Struktur des Liganden verringert die sterische Wechselwirkung zwischen seinen Cyclohexylgruppen und denen des anderen Brückenliganden, beide Liganden sind dadurch orthogonal zueinander angeordnet. Obgleich die Bindungslängen im W-förmigen konjugierten DAP für eine vollständige Delokalisation sprechen, ist Ba1  $\eta^3$ -1-azaallylartig an den Liganden gebunden und liegt 1.922 Å über der N2-C13-C15-Ebene. Diese Struktur ist am ehesten mit der eines polymeren 1-Azapentadienylkalium-Komplexes vergleichbar, in dem sich die Kaliumionen über und unter den ersten drei Atomen des delokalisierten Anions befinden.<sup>[14]</sup> Die 1-Azapentadienyl-Einheit liegt dabei allerdings in einer sickel- und nicht in einer W-förmigen Konformation vor. Bisher wurden keine strukturell charakterisierten Azaallyl-Komplexe mit Elemen-

ten der zweiten Hauptgruppe beschrieben. Unter den Organometallverbindungen der schweren Erdalkalimetalle gibt es nur zwei strukturell charakterisierte Komplexe mit acyclischen Liganden: [Ca(2,4-*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(thf)], bei dem der Ligand in U-förmiger Konformation  $\eta^5$ -gebunden vorliegt<sup>[15]</sup> und der bereits erwähnte Komplex [Ba{PhCH(2-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}(thf){[MeO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O]}].<sup>[6]</sup>

Mit unserer ursprünglichen Absicht, monomere Barium-Komplexe für die Gasphasenabscheidung herzustellen, scheiterten wir, da Bariumionen die Neigung haben, ihre Koordinationszahl und damit auch die Nuclearität im Molekül zu erhöhen. Dagegen eröffnen die „Verrenkungen“, die die Liganden ausführen, um die Koordinationszahl am Barium zu erhöhen, ein neues Kapitel in der Organometallchemie schwerer Erdalkalimetalle.<sup>[3]</sup> Ein Kapitel, das rasch expandieren sollte, wenn die hier gezeigte Vorliebe,  $\pi$ -Bindungen auszubilden, einmal an die der gleich großen Kaliumionen heranreicht.<sup>[16]</sup> Tatsächlich könnte diese Vorliebe für  $\pi$ -Bindungen auch die unterschiedliche Regiochemie und überlegene Selektivität bei elektrophilen Angriffen an Allylbariumreagentien gegenüber entsprechenden Lithium- oder Magnesiumreagentien erklären.<sup>[17]</sup> Andere Arbeitsgruppen erhielten mit höherzähnigen N-haltigen Liganden einkernige Barium-Komplexe,<sup>[13, 18]</sup> jedoch waren dabei noch keine Verbindungen dabei, deren Gitterenergie gering genug ist, um sie erfolgreich in der Gasphasenabscheidung einzusetzen. Zur Zeit suchen wir weiter nach Bariumverbindungen mit optimaler Einschlußtopologie, indem wir die Cyclohexylgruppen in den Liganden durch lassoartige Ethergruppen ersetzen.<sup>[11]</sup>

### Experimentelles

**2:** Nach der Vorschrift von Hansson et al.<sup>[19]</sup> wurde TiCl<sub>4</sub> (6 mL, 54.7 mmol) in *n*-Hexan (10 mL) zu einer eiskühlten Lösung von Cyclohexylamin (35 mL, 150 mmol) in *n*-Hexan (75 mL) gegeben. Nach 10 min Rühren bildete sich ein orangefarbener Feststoff. Bei Raumtemperatur wurde 2,4-Pentandion (2.5 mL, 25 mmol) zugetropft, die Mischung 1 h gerührt und mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von Diethylether (100 mL) wurde die Mischung filtriert. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels ergab Kristalle (1.5 g, 23%) von **2**. Schmp. 58–60 °C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.5–1.85 (m, 20H, CH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.89 (s, 6H, MeCCHCMe), 3.4 (Quintett, 2H, CH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 4.39 (s, 1H, MeCCHCMe), 11.4 (s<sub>br</sub>, 1H, NH); FAB-MS: *m/z*: 263 [M<sup>+</sup>]. Es wurden zufriedenstellende C,H,N-Analysen erhalten.

**1:** Unter wasserfreiem Argon wurden 10 mL Petrolether (40–60 °C) zu [Ba{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(thf)]<sup>[9]</sup> (0.49 g, 0.825 mmol) und **2** (0.256 g, 0.95 mmol) gegeben. Die Lösung wurde zur Trockene eingeengt und der Rückstand in 5 mL Toluol aufgenommen. Bei 25 °C bildeten sich über Nacht sehr kleine Kristalle von **1**·Toluol (0.193 g, 0.147 mmol, 36 % bezogen auf Barium). Schmp. 126–130 °C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 293 K):  $\delta$  = 0.53 (s, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.4–2.2 (m, 60H, CH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 2.22 (s<sub>br</sub>, 18H, (CH<sub>2</sub>C(NR)-CHC(NR)Ba)CH<sub>3</sub>), 3.58 (Septett<sub>br</sub>, 6H, N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 4.3–5.3 (s<sub>br</sub>, 3H, CH<sub>3</sub>C(NR)CHC(NR)Ba)CH<sub>3</sub>). Es wurden zufriedenstellende C,H,N-Analysen von **1**·Toluol erhalten.

Eingegangen am 8. September 1997 [Z 10900]

**Stichwörter:** Barium • Brückenliganden • Gasphasenabscheidung • Koordinationschemie • N-Liganden

[1] W. S. Rees, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, Chichester, 1994, S. 78–87, zit. Lit.

[2] a) T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, 9, 1345; b) R. A. Williams, K. F. Tesh, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4843; c) R. A.

- Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *429*, 143; d) G. Mosges, F. Hampel, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1992**, *11*, 1769; e) D. J. Burkey, R. A. Williams, T. P. Hanusa, *ibid.* **1993**, *12*, 1331; f) J. S. Overby, T. P. Hanusa, *ibid.* **1996**, *15*, 2205.
- [3] D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2168.
- [4] Sie werden auch als  $\beta$ -Diketeniminatoe oder  $\beta$ -Aminoiminatoe bezeichnet. DAP-Liganden sind bereits seit einiger Zeit bekannt, haben aber erst in den letzten Jahren größeres Interesse auf sich gezogen: a) J. E. Parks, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1408; b) P. C. Healy, M. R. Bendall, D. M. Dodderell, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1979**, *32*, 727; c) A. C. Filipou, C. Völkl, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 135; d) D. Drees, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 814; e) *ibid.* **1995**, *621*, 948; f) A. Mandel, J. Magull, *ibid.* **1995**, *621*, 941; g) M. F. Lappert, D.-S. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 203; h) P. B. Hitchcock, J. Hu, M. F. Lappert, M. Layh, D.-S. Liu, J. R. Severn, T. Shu, *Anal. de Química Int. Ed.* **1996**, *92*, 186, zit. Lit.; i) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. Tian, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1945; j) F. S. Mair, D. Scully, A. J. Edwards, P. R. Raithby, R. Snaith, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2397.
- [5] a) H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 15; b) R. D. Ernst, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1255.
- [6] M. G. Gardiner, C. L. Raston, H. Viebrock, *Chem. Commun.* **1996**, 1795.
- [7] R. J. Cernik, W. Clegg, C. R. A. Catlow, G. Bushell-Wye, J. V. Flaherty, G. N. Greaves, I. Burrows, D. J. Taylor, S. J. Teat, M. Hamichi, *J. Synchrotron Rad.* **1997**, *4*, 279.
- [8] Kristallstrukturdaten:  $C_{64}H_{113}Ba_2N_7Si_2$ ,  $M = 1311.47$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$ ,  $a = 13.2834(2)$ ,  $b = 14.2820(3)$ ,  $c = 19.4521(4)$  Å,  $\alpha = 80.399(1)$ ,  $\beta = 88.190(1)$ ,  $\gamma = 70.442(1)$ °,  $V = 3427.5(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.271$  g cm<sup>-3</sup>; Synchrotron-Strahlung (CCLRC Daresbury Laboratory Station 9.8,<sup>[6]</sup> Silizium-Monochromator, 0.6879 Å),  $\mu = 1.22$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 160$  K, 17453 Daten (13177 einzelne,  $R_{\text{int}} = 0.0363$ ,  $\theta < 27$ °), wurden auf einem Siemens SMART CCD-Diffraktometer unter Verwendung enger Rahmen (0.3° in  $\omega$ ) gesammelt. Absorption und Strahlungsabfall (Transmission 0.54–1.00) wurden semiempirisch korrigiert. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit vollständiger Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen die  $F^2$ -Werte aller Daten verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELXTL Manual, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison WI, USA, **1994**, Version 5). Es resultierte  $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum w(F_o^2)^2]^{1/2} = 0.1088$ , konventionell  $R = 0.0452$  für  $F$ -Werte von 8223 Reflexen mit  $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ ,  $S = 0.824$  für 690 Parameter. Isotrope H-Atome wurden fixiert und die anderen Atome anisotrop verfeinert. Extrema der Restelektronendichte waren 1.33 und  $-1.50$  e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100681“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] B. A. Vaartstra, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 121.
- [10] Der einzige bisher beschriebene DAP-Brückenligand enthält eine symmetrische N-Brücke, vgl. Lit.<sup>[4g]</sup>.
- [11] D. L. Schulz, B. J. Hinds, D. A. Neumayer, C. L. Stern, T. J. Marks, *Chem. Mater.* **1993**, 1605.
- [12] Bisher wurden Werte zwischen 180° und 110° beobachtet, vgl. Lit.<sup>[4]</sup>.
- [13] A. Steiner, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4846.
- [14] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, Z.-X. Wang, *Chem. Commun.* **1996**, 1647.
- [15] J. S. Overby, T. P. Hanusa, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2191.
- [16] D. A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163.
- [17] A. Yanagisawa, S. Habaue, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8955.
- [18] a) S. K. Pandey, A. Steiner, H. W. Roesky, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 625; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 596; b) S. G. Dutremez, D. B. Leslie, W. E. Streib, M. H. Chisolm, K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, C1.
- [19] R. Carlsson, U. Larsson, L. Hansson, *Acta Chim. Scand.* **1992**, *46*, 1211.

## Eine naphthalinartige $\text{Si}_{10}^{10-}$ -Einheit in dem neuartigen Schichtanion ${}^2_{\infty}[\text{Si}_{20}^{30-}]$ in $\text{Sr}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{20}^{**}$

Antonio Currao und Reinhard Nesper\*

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Eine große Zahl neuartiger Zintl-Anionen<sup>[1]</sup> des Siliciums konnte in den letzten Jahren in ternären und quaternären Festkörpern  $M^1M^2\text{Si}_x$  bzw.  $M^1M^2M^3\text{Si}_x$  ( $M^1-M^3$  = Alkali- oder Erdalkalimetall) charakterisiert werden.<sup>[2-5]</sup> Relativ früh schon wurden eindeutige Hinweise auf dirigierende Einflüsse der Metallatome auf die Struktur der Zintl-Anionen  $\text{Si}_m^{n-}$  erhalten, die dann bei der Syntheseplanung von Nutzen waren.<sup>[3]</sup> So wurde bei Verbindungen mit oligomeren  $\text{Si}_m^{n-}$ -Polyanionen festgestellt, daß kleine, stärker polarisierende Kationen, vor allem  $\text{Mg}^{2+}$ , formal hochgeladene endständige oder gar isolierte  $\text{Si}^{n-}$ -Anionen koordinieren, während größere, schwach geladene Kationen stets höher vernetzte Teile der Polyanionen umgeben.<sup>[2, 4]</sup> Dieser Befund wurde genutzt, um das Verhältnis von terminalen Endgruppen zu höher vernetzten, zentraler in den Anionen gelegenen Si-Atomen zu steuern – und zwar bei gleicher Valenzelektronenzahl, also bei gleicher mittlerer Bindigkeit der Polyanionen. Anders ausgedrückt, der Grad der Disproportionierung der  $\text{Si}_x$ -Einheiten ist eine Funktion der unterschiedlichen Kationen und ihrer relativen Häufigkeiten. In diesen Verbindungen wurde auch eine ungewöhnliche Häufung planarer  $\text{Si}_m^{n-}$ -Polyanionen registriert, deren Geometrie in seltsamem Widerspruch zu der allgemein akzeptierten Vorstellung steht, daß  $\text{Si}_m^{n-}$ -Einheiten mit Mehrfachbindungen isoelektronischen, aber nur Einfachbindungen enthaltenden Gruppen energetisch unterlegen sein sollten. Beispielsweise ist ein doppelt gebundenes  $[\text{Si} = \text{Si}]^{4-}$ -Monomer einer linearen Kette  ${}^1_{\infty}[(-\text{Si}-\text{Si})^{4-}]$  energetisch unterlegen.

Wir stellen hier ein neues polymeres  ${}^2_{\infty}[\text{Si}_{20}^{30-}]$ -Anion mit naphthalinartigen planaren Ringsystemen vor, das den bisher gefundenen außergewöhnlichen Trends folgt.  $\text{Sr}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{20}$  existiert im magnesiumarmen Teil des ternären Phasensystems  $\text{Sr}/\text{Mg}/\text{Si}$  als stabile Verbindung<sup>[6]</sup>, die sich erst oberhalb von 1253K zu  $\text{SrSi}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Si}_{6+x}$  und  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{2-x}\text{Si}_3$  zersetzt. Unterhalb von 1230K können durch längeres Tempern leicht phasenreine schwarze Präparate erhalten werden, die allerdings pulverförmig anfallen. Nach längerem Tempern bei 1240K werden dann auch sehr kleine, häufig verwachsene Einkristalle von ca. 0.1 mm Durchmesser erhalten, an denen eine Einkristallstrukturbestimmung möglich war.<sup>[4, 7]</sup>

$\text{Sr}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{20}$  enthält separierte schichtartige Siliciumbereiche (Abb. 1 a, hell schattierter Bereich und Abb. 1 b), die von

[\*] Prof. Dr. R. Nesper, Dipl.-Chem. A. Currao  
Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Zentrum  
CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41)1-632-1149  
E-mail: nesper@inorg.chem.ethz.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt-Nr. 20-4322.958).