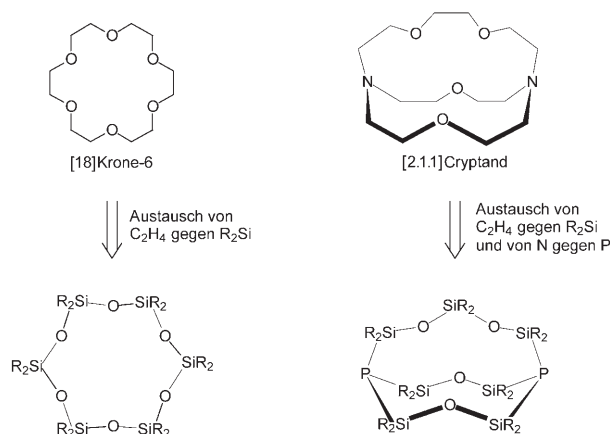


Käfigverbindungen

Ein anorganischer Cryptand: schrittweise Synthese und Koordination von Li^+ -Ionen**

Carsten von Hänisch,* Oliver Hampe, Florian Weigend und Sven Stahl

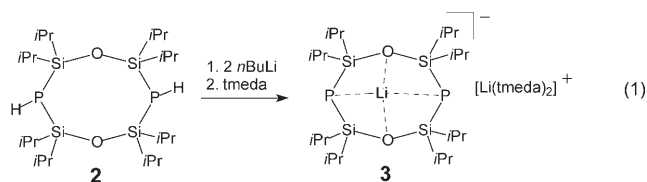
Kronenether und Cryptanden sind hilfreiche Liganden zur Stabilisierung ungewöhnlicher salzartiger Verbindungen.^[1] Sie sind die derzeit am häufigsten verwendeten Liganden bei der Synthese von kristallinen Materialien mit Zintl-Anionen.^[2] Durch den formalen Austausch der C_2H_4 -Gruppen in Kronenethern gegen SiR_2 -Gruppen gelangt man zu den Cyclosiloxanen. Kürzlich konnte gezeigt werden, dass diese „anorganischen Kronenether“ ebenfalls als Liganden wirken können.^[3] Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung eines anorganischen Cryptanden, dessen Struktur sich von einem organischen Cryptanden durch den Austausch der C_2H_4 -Gruppen und Stickstoffatome gegen SiR_2 -Einheiten bzw. Phosphoratome ableitet (Schema 1).



Schema 1. Vergleich von organischen und anorganischen Liganden mit sechs Donoratomen.

Wie kürzlich berichtet, führt die Reaktion des Dichlorosiloxans $\text{O}(\text{SiPr}_2\text{Cl})_2$ mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ ($\text{dme} = 1,2$ -Dimethoxyethan) zum Diphosphanylsiloxan $\text{O}(\text{SiPr}_2\text{PH}_2)_2$ (**1**).^[4] Bei dieser Reaktion wird in 25 % Ausbeute auch die cyclische Verbindung $[\text{O}(\text{SiPr}_2)_2\text{PH}]_2$ (**2**) erhalten.^[5] Die Umsetzung

von **2** mit zwei Moläquivalenten $n\text{BuLi}$ [Gl. (1)] führt nach Umkristallisation aus einem n -Pentan/THF/tmeda-Gemisch zu der ionischen Verbindung $[\{\text{O}(\text{SiPr}_2)_2\text{P}\}_2\text{Li}]^- [\text{Li}(\text{tmeda})_2]^+$ (**3**; tmeda = N,N,N',N' -Tetramethylethyldiamin).



Verbindung **3** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$.^[6] Eines der Li^+ -Ionen (Li1) wird durch den dianionischen Liganden $[\{\text{O}(\text{SiPr}_2)_2\text{P}\}_2]^{2-}$ koordiniert (Abbildung 1), das andere (Li2) ist an zwei tmeda-Liganden gebunden. Li1 wird nicht nur durch die Phosphoratome, sondern auch durch die Sauerstoffatome der Siloxanbrücken koordiniert. Der Ring zeigt eine leichte, an eine Wannenkonformation erinnernde Faltung, und das Lithiumion befindet sich praktisch auf der P-P-Verbindungsachse, jedoch oberhalb der beiden Sauerstoffatome (P-Li-P-Winkel: 167.2° , O-Li-O-Winkel:

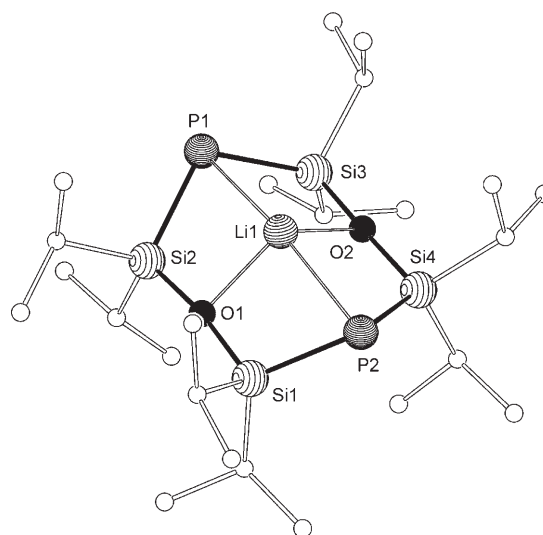


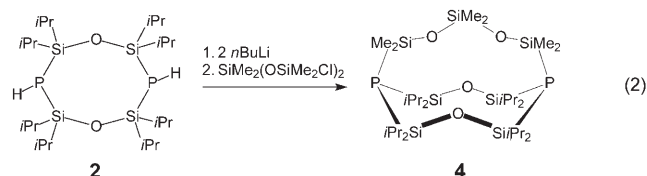
Abbildung 1. Struktur des Anions in **3** (Wasserstoffatome sind nicht gezeigt). Ausgesuchte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Li1-P1 257.8(5), Li1-P2 257.4(4), Li1-O1 204.3(5), Li1-O2 203.8(5), P1-Si2 220.74(10), P1-Si3 220.79(11), P2-Si1 221.38(12), P2-Si4 220.74(10), Si1-O1 167.79(18), Si2-O1 167.33(18), Si3-O2 167.88(18), Si4-O2 167.81(18); P1-Li1-P2 167.20(18), O1-Li1-O2 113.9(2), Si2-P1-Si3 107.83(4), Si1-P2-Si4 108.79(4), Si1-O1-Si2 170.69(11), Si3-O2-Si4 170.23(11).

[*] Priv.-Doz. Dr. C. von Hänisch, Priv.-Doz. Dr. O. Hampe, Dr. F. Weigend, S. Stahl
Institut für Nanotechnologie
Forschungszentrum Karlsruhe
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 7247-82-6368
E-Mail: carsten.vonhaenisch@int.fzk.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt. Die Autoren danken Herrn Dr. E. Matern (Universität Karlsruhe) für seine Hilfe bei den NMR-Experimenten sowie Herrn Prof. Dr. I. Krossing (Universität Freiburg) für eine Spende von $\text{Li}[\text{Al}(\text{OR}_f)_4]$ und hilfreiche Anregungen bezüglich der Strukturanalyse von Verbindung **5**.

113.9°). Die Li-P-Bindungen sind durchschnittlich 257.6 pm lang und entsprechen damit weitgehend denen, die in anderen Lithiumphosphaniden beobachtet werden. Die Li-O-Bindungen in **3** sind mit durchschnittlich 204.1 pm etwas länger als übliche Li-O-Bindungen in Komplexen mit organischen Ethern.^[7]

Die Verbindung $[P_2\{O(SiPr_2)_2\}_2\{SiMe_2(OSiMe_2)_2\}]$ (**4**) kann durch Lithiierung von **2** und anschließende Reaktion mit $SiMe_2(OSiMe_2Cl)_2$ erhalten werden [Gl. (2)]. Sie kristal-



liert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Darin werden zwei Phosphoratome über zwei Di- und eine Trisiloxanbrücke miteinander verknüpft (Abbildung 2). Während die beiden Disiloxanbrücken mit Si-O-Si-Winkeln von 172.9 und 171.8° eine nahezu lineare Struktur zeigen, sind die Si-O-Si-Einheiten der Trisiloxanbrücke mit 142.5 und 144.7° deutlich gewinkelt. Dabei weist ein Sauerstoffatom (O4) ins Innere des Käfigs, während O3 nach außen gerichtet ist.

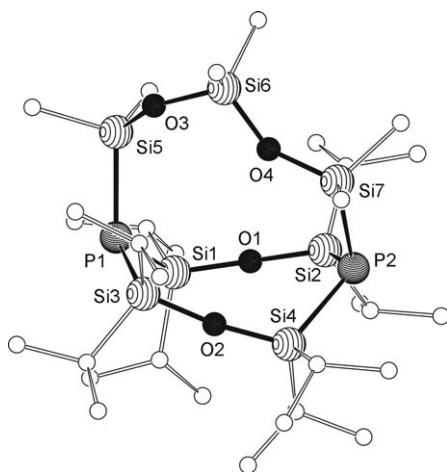


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4** im Kristall (Wasserstoffatome sind nicht gezeigt). Ausgesuchte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-Si1 223.98(10), P1-Si3 224.66(10), P1-Si5 224.35(8), P2-Si2 226.10(10), P2-Si4 225.21(10), P2-Si7 223.27(8), Si1-O1 163.61(14), Si2-O1 163.25(14), Si3-O2 163.32(13), Si4-O2 163.18(13), Si5-O3 163.68(5), Si6-O3 162.42(14), Si6-O4 161.87(13), Si7-O4 163.37(4); Si1-O1-Si2 172.86(9), Si3-O2-Si4 171.84(3), Si5-O3-Si6 142.53(9), Si6-O4-Si7 144.67(9).

Die käfigartige Molekülstruktur stellt gemäß Schema 1 ein anorganisches Analogon zum [2.1.1]Cryptanden dar. Es liegt daher nahe, die Verbindung **4** als Liganden zur Koordination von Alkalimetallen zu verwenden. Da Siloxane als ausgesprochen schwach koordinierende Liganden bekannt sind,^[8] untersuchten wir Reaktionen von **4** mit dem Li^+ -Salz des schwach koordinierenden Anions $[Al(OR_F)_4]^-$ ($R_F =$

$C(CF_3)_3$)^[9] in verschiedenen Lösungsmittelgemischen. Das $^7Li\{^1H\}$ -NMR-Spektrum einer solchen Lösung in $C_6H_5CF_3/C_6D_6$ zeigt ein Triplett bei 0.0 ppm. Diese Aufspaltung kann auf die Kopplung des Li-Kerns mit zwei äquivalenten Phosphorkernen zurückgeführt werden und beweist somit die Präsenz des Li^+ -Ions im Innern des Käfigs (Kopplungskonstante $^1J_{P,Li} = 1.38$ Hz).

Als weitere, unabhängige Nachweismethode wurde die Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie angewendet, um die in Lösung befindlichen Ionen zu charakterisieren.^[10] Abbildung 3 zeigt das Massenspektrum, das von der

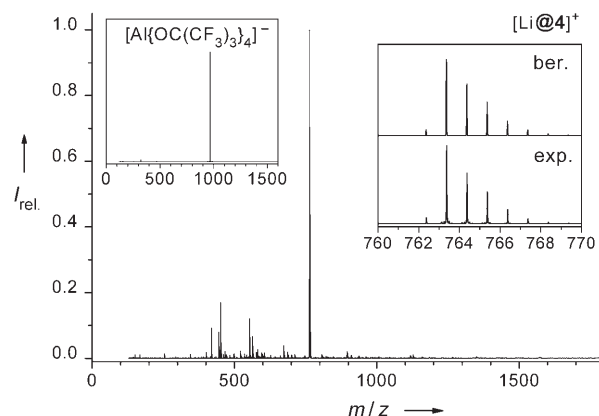


Abbildung 3. ESI-FT-Massenspektrum (Kationenmodus) einer Lösung von **4** und $Li[Al(OR_F)_4]$. Der rechte Einschub zeigt den Vergleich der berechneten und gemessenen Isotopenaufspaltung für das Kation $[Li@4]^+$ (Zusammensetzung: $[(SiPr_2)_4(SiMe_2)_3O_4P_2Li]^+$), im linken Einschub ist das entsprechende Massenspektrum im Anionenmodus abgebildet.

$C_6H_5CF_3$ -Lösung eines 1:1-Gemischs von **4** und $Li[Al(OR_F)_4]$ erhalten wurde. Das Kationenspektrum wird dominiert von einem Signal bei m/z 763.37, das dem Kation $[Li@4]^+$ zugeordnet werden kann. Im Anionenspektrum wird nur ein Signal bei m/z 966.94 beobachtet, das $[Al(OR_F)_4]^-$ entspricht (siehe linken Einschub in Abbildung 3). Die Beobachtung von $[Li@4]^+$ in der Gasphase beweist die Komplexbildung des Li^+ -Ions durch den Liganden **4**, erlaubt jedoch keine Aussage zur genauen Position des Metallions in diesem Komplex.

Die kristalline Verbindung $[Li@4][Al(OR_F)_4]$ (**5**) erhält man durch Zugabe einer *o*-Xylol-Lösung von **4** zu einer CH_2Cl_2 -Lösung von $Li[Al(OR_F)_4]$ und anschließendes Entfernen von CH_2Cl_2 im Vakuum. Dabei scheidet sich zunächst ein Öl ab, aus dem im Laufe von fünf Tagen farblose Kristalle von **5** ausfallen. **5** kristallisiert monoklin in der azentrischen Raumgruppe Pc und weist in der asymmetrischen Einheit zwei unabhängige Formeleinheiten auf.^[11] Während die Lage der $[Li@4]^+$ -Ionen problemlos verfeinert werden kann, macht die Beschreibung der Anionen erhebliche Schwierigkeiten aufgrund von Fehlorderungen der CF_3 -Gruppen, die mit Splitlagen beschrieben werden müssen. Wie die Kristallstrukturanalyse zeigt, befindet sich das Li^+ -Ion im Innern des Käfigs, es koordiniert jedoch nur an drei der vier Sauerstoffatome (Abbildung 4). Die Li-O-Bindungen zu den Sauerstoffatomen der Disiloxanbrücken sind 206.5 bzw. 209.1 pm lang, die Li1-O4-Bindungslänge beträgt hingegen nur

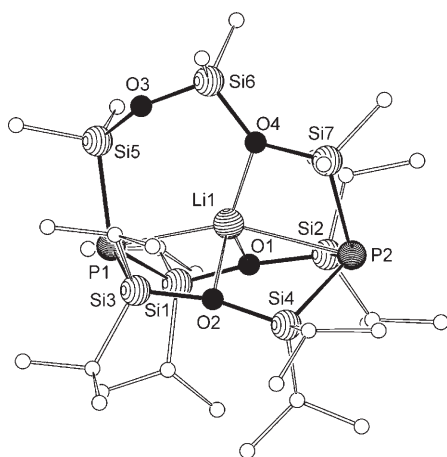


Abbildung 4. Struktur des Kations in **5** (Wasserstoffatome sind nicht gezeigt). Ausgesuchte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Li1-P1 264.6(10), Li1-P2 274.1(11), Li1-O1 209.1(11), Li1-O2 206.5(12), Li1-O4 197.9(11), P1-Si1 225.8(2), P1-Si3 226.5(2), P1-Si5 225.8(3), P2-Si2 226.5(2), P2-Si4 226.5(2), P2-Si7 224.2(2), Si1-O1 164.3(4), Si2-O1 167.5(4), Si3-O2 165.0(4), Si4-O2 166.9(5), Si5-O3 163.1(5), Si6-O3 160.1(5), Si6-O4 164.7(5), Si7-O4 166.8(4); P1-Li1-P2 155.0(5), O1-Li1-O2 104.7(5), O1-Li1-O4 130.0(6), O2-Li1-O4 119.6(5), Si1-O1-Si2 166.2(3), Si3-O2-Si4 165.3(3), Si5-O3-Si6 149.5(4), Si6-O4-Si7 135.5(3).

197.9 pm und entspricht üblichen Bindungslängen in vierfach koordinierten Li-Komplexen mit organischen Etherliganden.^[7] Diese kurze Bindung führt auch zu dem auffallend kleinen Si6-O4-Si7-Bindungswinkel von 135.5°. Alle anderen Si-O-Si-Winkel in **5** betragen zwischen 149.5 und 166.2°. Die Li1-P1-Bindung in **5** liegt mit 264.6 pm im oberen Wertebereich für Li-P-Bindungslängen in Lithiumphosphaniden,^[12] die Li1-P2-Bindung ist hingegen mit 274.1 pm auffallend lang und kann daher lediglich als schwache Wechselwirkung aufgefasst werden. An P1 beträgt die Winkelsumme der Si-P-Si-Winkel 340.4°. Dies lässt einen hohen p-Orbitalcharakter des freien Elektronenpaars erwarten, der die Koordination des Li⁺-Ions im Käfig begünstigt. An P2 beträgt die Summe der Si-P-Si-Winkel 320.8°.

Theoretische Untersuchungen der Austauschreaktionen (3) und (4) ermöglichen einen Vergleich der Bindungs-



affinitäten (E_B) von **4** mit denen der von Passmore und Mitarbeitern verwendeten Liganden (Me_2SiO)₅ (**D5**) und (Me_2SiO)₆ (**D6**)^[3] zu einem Li⁺-Ion.

Die Strukturen wurden mit DFT-Methoden berechnet,^[13] und die Reaktionsenergien betragen -24 kJ mol^{-1} für Reaktion (3) und $+15 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Reaktion (4). Die Unterschiede in der Bindungsaffinität von **4** gegenüber denen von **D6** und **D5** sind demnach deutlich kleiner als die Differenz zwischen denen von **D6** und [18]Krone-6, die in Lit. [3] mit 100 kJ mol^{-1} angegeben wird. Zusammenfassend ergibt sich das folgende Bild: $E_B([\text{18}]\text{Krone-6}) \approx E_B(\mathbf{D6}) + 100 \text{ kJ mol}^{-1} \approx E_B(\mathbf{4}) + 115 \text{ kJ mol}^{-1} \approx E_B(\mathbf{D5}) + 140 \text{ kJ mol}^{-1}$.

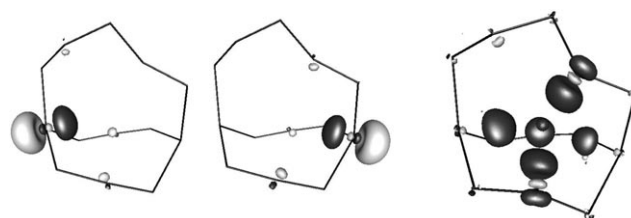


Abbildung 5. Links: HOMO und HOMO–1 von **4**. Rechts: Differenz der Gesamtelektronendichte des Kations $[\text{Li}@\mathbf{4}]^+$ und der Fragmente Li^+ und **4** (bei unveränderter Molekülstruktur). Dunkle (helle) Grautöne bedeuten höhere (niedrigere) Elektronendichte für $[\text{Li}@\mathbf{4}]^+$ als für $\text{Li}^+ + \mathbf{4}$, Isoflächen sind gezeichnet für 0.005 Elektronen pro Bohr³. Bezüglich der Atombezeichnungen siehe Abbildung 4.

Der linke Teil von Abbildung 5 zeigt das HOMO und das HOMO–1 von **4**, die weitgehend den freien Elektronenpaaren an den Phosphoratomen entsprechen. Die Elektronen in diesen beiden Orbitalen zusammen mit den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome O1, O2 und O4 ergeben ein für positiv geladene Teilchen signifikant anziehendes elektrostatisches Potenzial im Molekülinnern (ca. 1.3 V). Allein durch die Ladungsverteilung im freien Käfig würde ein einfach geladenes Kation demnach mit einer Energie von 1.3 eV gebunden. Darüber hinaus polarisiert ein eingelagertes Kation (z. B. Li^+) die freien Elektronenpaare und erhöht so das elektrostatische Potenzial und letztlich auch die Bindungsenergie. Die rechte Seite von Abbildung 5 zeigt die Differenz der Gesamtelektronendichte des Kations $[\text{Li}@\mathbf{4}]^+$ und der Fragmente Li^+ und **4** (bei unveränderter Molekülstruktur). Hier zeigt sich eine deutliche Verstärkung der inneren Anteile der p-Orbitale an den Sauerstoffatomen O1, O2 und O4 sowie an den Phosphoratomen P1 und P2.

Die berechneten Veränderungen der Strukturparameter von **4** mit und ohne Li⁺-Ion sind denjenigen ähnlich, die beim Cyclosiloxan **D6** beobachtet werden.^[3] In den Verbindungen mit koordiniertem Li⁺-Ion sind die Si-O-Si- und O-Si-O-Winkel gewöhnlich um ca. 8–15° kleiner als im freien Liganden, während die Si-P-Si-Bindungswinkel bei der Koordination praktisch unverändert bleiben.

Durch einen schrittweisen Lithierungs-Silylierungs-Prozess konnte ausgehend von $\text{O}(\text{SiPr}_2\text{Cl})_2$, $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ und $\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2\text{Cl})_2$ die anorganische Käfigverbindung **4** aufgebaut werden. Eine erste Koordinationsverbindung dieses Liganden wurde durch die Reaktion mit $[\text{Li}[\text{Al}(\text{OR}_f)_4]]$ erhalten. Das $[\text{Li}@\mathbf{4}]^+$ -Ion wurde sowohl in der Gasphase und in Lösung (ESI-MS und NMR) nachgewiesen als auch im Festkörper durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Rechnungen zufolge ist die Bindungsenergie des Li⁺-Ions an **4** ähnlich hoch wie entsprechende Werte für Cyclosiloxane. DFT-Rechnungen zeigen darüber hinaus, dass das Li⁺-Ion in erster Linie durch Coulomb-Wechselwirkungen zu den freien Elektronenpaaren an drei Sauerstoffatomen und den beiden Phosphoratomen gebunden ist, die bei der Einlagerung eines Kations polarisiert werden.

Gegenstand laufender Untersuchungen sind der Aufbau und das Koordinationsverhalten weiterer anorganischer Ligandsysteme mit Käfigstruktur.

Experimentelles

3: **2** (0.2 g, 0.36 mmol) wurde in *n*-Pentan (5 mL) gelöst und unter Rühren mit *n*BuLi-Lösung (1.6 M in Hexan; 0.45 mL, 0.72 mmol) versetzt. Nach einer Stunde Rühren wurde tmeda (1.5 mL) zugegeben, und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Umkristallisation des Rückstands aus einem THF/*n*-Pentan-Gemisch lieferte **3** in Form farbloser Kristalle. Ausbeute: 0.18 g (72 %). C,H,N-Analyse (%) berechnet für C₃₆H₈₈Li₂N₄O₂P₂Si₄ (797.3): C 54.23, H 11.13, N 7.03; gefunden: C 54.06, H 10.93, N 6.84. – ¹H-NMR (C₆D₆/THF): δ = 1.41 (s, *i*Pr, 56H), 2.00 (s, N(CH₃)₂, 24H), 2.075 ppm (s, C₂H₄N(CH₃)₂, 8H); – ⁷Li{¹H}-NMR (C₆D₆/THF): δ = 2.00 ppm (s); – ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆/THF): δ = 20.4 ppm (d, ¹J_{PSi} = 73 Hz); – ³¹P-NMR (C₆D₆/THF): δ = –324 ppm (s mit ²⁹Si-Satelliten, ¹J_{PSi} = 73 Hz).

4: **2** (0.2 g, 0.36 mmol) wurde in Diethylether (5 mL) gelöst und unter Rühren mit *n*BuLi-Lösung (1.6 M in Hexan; 0.45 mL, 0.72 mmol) versetzt. Nach einer Stunde Rühren wurde zu dieser Lösung SiMe₂(OSiMe₂Cl)₂ (0.1 g, 0.36 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde eine weitere Stunde gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Heptan (5 mL) aufgenommen und filtriert. Bei –30 °C kristallisierten im Laufe von drei Tagen aus dieser Lösung farblose Kristalle von **4**. Ausbeute: 0.16 g (60 %). C,H-Analyse (%) berechnet für C₃₀H₇₄O₄P₂Si₇ (757.5): C 47.57, H 9.85, gefunden: C 47.39, H 9.97. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch erneute Kristallisation aus Benzol erhalten. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.10 (s, OSi(CH₃)₂O, 6H), 0.59 (d, ³J_{PH} = 5.6 Hz, PSi(CH₃)₂O, 12H), 1.32 (d, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, CH(CH₃)₂, 12H), 1.35–1.45 (m, Überlagerung von CH- und CH₃-Gruppen der Isopropylreste, 40H), 1.64 (sept, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, CH(CH₃)₂, 4H); – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 1.7 (s, OSi(CH₃)₂O), 8.1 (d, ²J_{PC} = 21.8 Hz, PSi(CH₃)₂O), 18.9 (d, ³J_{PC} = 5.1 Hz, CH-CH₃), 19.5 (d, ³J_{PC} = 2.8 Hz, CH-CH₃), 20.1 (d, ²J_{PC} = 7.5 Hz, CH-CH₃), 20.3 (d, ³J_{PC} = 5.4 Hz, CH-CH₃), 20.5 (s, CH-CH₃), 21.4 ppm (d, ²J_{PC} = 22.4 Hz, CH-CH₃); – ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = –20.6 (s, OSi(CH₃)₂O), 7.8 (d, ¹J_{PSi} = 20.4 Hz, PSi(CH₃)₂O), 11.5 ppm (d, ¹J_{PSi} = 30.0 Hz, PSi(*i*Pr)₂O), – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = –242 ppm (s). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2947 (vs), 2895 (s), 2867 (vs), 2725 (w), 2324 (m), 1464 (s), 1419 (m), 1385 (m), 1371 (w), 1231 (w), 1214 (w), 1189 (m), 1161 (w), 1071 (m), 1043 (vs), 992 (s), 959 (m), 932 (w), 920 (w), 882 (s), 815 (m), 694 (w), 655 (s), 610 (w), 568 (s), 538 (m), 498 (w), 460 cm^{–1} (m). – MS (EI, 70 eV) *m/z* (%): 757 (100) [*M*⁺], 714 (46.3) [*M*⁺–C₃H₆], 671 (6.6) [*M*⁺–C₃H₆, –*i*Pr], 550 (6.4) [*M*⁺–Si₃Me₆O₂], 512 (19.0) [*M*⁺–Si₂Pr₄O], 481 (5.5) [*M*⁺–PSi₂Pr₄O], 207 (25.9) [Si₃Me₆O₂⁺].

5: 0.10 g **4** (0.13 mmol) wurden in *o*-Xylol (5 mL) gelöst und zu einer Suspension von fein gepulvertem Li[Al(OR_F)₄]^[9] (0.13 g, 0.13 mmol) in 10 mL CH₂Cl₂ gegeben. Das Gemisch wurde auf 40 °C erwärmt und anschließend im Vakuum bis auf ein Volumen von ca. 2 mL eingeeengt. Dabei schied sich ein farbloses Öl ab. Aus diesem Öl wuchsen bei 6 °C innerhalb einiger Tage farblose Kristalle von **5**. Ausbeute: 0.20 g (87 %). – ¹H-NMR (C₆D₆/C₆H₅CF₃): δ = 0.10 (s, OSi(CH₃)₂O, 6H), 0.45 (d, ³J_{PH} = 4.8 Hz, PSi(CH₃)₂O, 12H), 1.09 (d, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, CH(CH₃)₂, 12H), 1.11–1.25 (m, Überlagerung von CH- und CH₃-Gruppen der Isopropylreste, 40H), 1.35 ppm (sept, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, CH(CH₃)₂, 4H); – ⁷Li{¹H}-NMR (C₆D₆/C₆H₅CF₃): δ = 0.00 ppm (t, ¹J_{PLi} = 1.38 Hz); – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆/C₆H₅CF₃): δ = 0.8 (s, OSi(CH₃)₂O), 6.5 (d, ²J_{PC} = 18.3 Hz, PSi(CH₃)₂O), 17.9 (d, ³J_{PC} = 4.5 Hz, CH-CH₃), 18.5 (d, ³J_{PC} = 2.7 Hz, CH-CH₃), 19.7 (d, ³J_{PC} = 5.4 Hz, CH-CH₃), 20.0 (d, ³J_{PC} = 8.8 Hz, CH-CH₃), 20.8 (d, ²J_{PC} = 8.9 Hz, CH-CH₃), 21.5 ppm (d, ²J_{PC} = 18.4 Hz, CH-CH₃); – ¹⁹F-NMR (C₆D₆/C₆H₅CF₃): δ = 75.3 ppm (s); – ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆/C₆H₅CF₃): δ = –7.2 (s, OSi(CH₃)₂O), 17.5 (d, ¹J_{PSi} = 30.0 Hz, PSi(CH₃)₂O), 25.7 ppm (d, ¹J_{PSi} = 37.9 Hz, PSi(*i*Pr)₂O); – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆/C₆H₅CF₃): δ = –252 ppm (s, Halbwertsbreite 7.0 Hz).

Elektrospray-Massenspektren wurden an einem FT-ICR-Massenspektrometer (Bruker Daltonics, APEX II) ausgerüstet mit einem 7-T-Magneten und einer Elektrospray-Quelle (Analytica of Bran-

ford) aufgenommen. Die angegebenen *m/z*-Werte entsprechen der intensivsten Bande einer Isotopenverteilung.

Eingegangen am 16. November 2006,
veränderte Fassung am 17. Januar 2007
Online veröffentlicht am 27. April 2007

Stichwörter: Cryptanden · Käfigverbindungen · Phosphor · Schwach koordinierende Anionen · Silicium

- [1] Übersicht: a) T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 347–377; b) C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053–1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1021–1027; c) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 89–112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 91–116; d) J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383–397.
- [2] a) F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1117–1123; b) E. N. Esenturk, J. Fettingner, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9178–9186; c) J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4155–4161; d) M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5271–5274; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5147–5150; e) A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3538–3541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3459–3562; f) M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7676–7677.
- [3] a) A. Decken, J. Passmore, X. Wang, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2839–2843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2773–2777; b) A. Decken, F. A. LeBlanc, J. Passmore, X. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4033–4036.
- [4] C. von Hänisch, S. Stahl, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2360–2363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2302–2305.
- [5] **2** kann auch durch Lithiierung von **1** und anschließende Reaktion mit O(SiPr₂Cl)₂ erhalten werden.
- [6] STOE-IPDS2, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, λ = 0.71073 Å. Strukturlösung mit Direkten Methoden, verfeinert gegen F² (SHELX-97-Programmpaket, G. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**). Die Molekülbilder wurden mit dem Programm SCHAKAL-97 angefertigt: SCHAKAL-97, E. Keller, Universität Freiburg, **1997**. **3:** C₃₆H₈₈Li₂N₄O₂P₂Si₄, *M*_r = 797.3 g mol^{–1}, Kristallgröße 2.0 × 0.2 × 0.2 mm, *a* = 1915.9(4), *b* = 1317.4(3), *c* = 2017.4(5) pm, β = 106.11(3)°, *V* = 5065.5(17) × 10⁶ pm³; monoklin, *P*2₁/*n*, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.045 g cm^{–3}, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.211 mm^{–1}, *T* = 190 K, $2\theta_{\text{max}}$ = 52°; 25 575 gemessene Reflexe, 9247 unabhängige Reflexe, (*R*_{int} = 0.0284), 7267 unabhängige Reflexe mit *F*_o > 4σ(*F*_o), 451 Parameter (*P*, Si, O, N, C, Li anisotrop verfeinert, H-Atome wurden auf idealisierten Positionen berechnet); *R*1 = 0.0528, *wR*2 = 0.01533 (alle Daten), Restelektronendichte: 1.150 e Å^{–3}. **4:** ¹/₂C₆H₆: C₃₀H₇₄O₄P₂Si₇ × 1/2 C₆H₆, *M*_r = 796.5 g mol^{–1}, Kristallgröße 0.4 × 0.4 × 0.3 mm, *a* = 1166.9(2), *b* = 1185.7(2), *c* = 1897.9(4) pm, *a* = 86.18(3), β = 83.99(3), γ = 66.06(3)°, *V* = 2386.0(8) × 10⁶ pm³; triklin, *P*1, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.109 g cm^{–3}, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.297 mm^{–1}, *T* = 170 K, $2\theta_{\text{max}}$ = 52°; 16 608 gemessene Reflexe, 8429 unabhängige Reflexe, (*R*_{int} = 0.0405), 7323 unabhängige Reflexe mit *F*_o > 4σ(*F*_o), 417 Parameter (*P*, Si, O, C anisotrop verfeinert, H-Atome wurden auf idealisierten Positionen berechnet); *R*1 = 0.0348, *wR*2 = 0.0955 (alle Daten), Restelektronendichte: 0.270 e Å³. **5:** C₄₆H₇₄AlF₃₆LiO₈P₂Si₇, *M*_r = 1731.5 g mol^{–1}, Kristallgröße 0.4 × 0.2 × 0.2, *a* = 1232.5(3), *b* = 1290.7(3), *c* = 4726.7(10) pm, β = 91.39(3)°, *V* = 7516(3) × 10⁶ pm³; monoklin, *P*c, *Z* = 4, verfeinert als Inversionszwilling, Flack-Parameter = 0.24(11), $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.530 g cm^{–3}, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.315 mm^{–1}, *T* = 170 K, $2\theta_{\text{max}}$ = 48°; 29 007 gemessene Reflexe, 17 357 unabhängige Reflexe, (*R*_{int} = 0.0379), 15 062 unabhängige Reflexe mit *F*_o > 4σ(*F*_o), 1755 Parameter (*P*, Si, Al, F, O, C, Li anisotrop verfeinert, einige CF₃-Gruppen sind fehlgeordnet und wurden mit Splitlagen verfei-

- nert, H-Atome wurden auf idealisierten Positionen berechnet); $R1 = 0.0904$, $wR2 = 0.2479$ (alle Daten), Restelektronendichte: $0.894 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. CCDC-627532 (**3**), -627533 (**4**) und -627534 (**5**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [7] C. von Hänisch, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1655–1659.
- [8] a) B. D. Shepherd, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5581–5583; b) M. Ouchi, Y. Inoue, T. Kanzaki, T. Hakushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 887–888; c) R. West, L. S. Whatley, K. J. Lake, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 761–764.
- [9] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490–502.
- [10] C. von Hänisch, O. Hampe, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2198–2200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2095–2097.
- [11] Da weder das Kation noch das Anion ein Inversionszentrum aufweist und beide $[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$ -Ionen mit einer ihrer Tetraederspitzen annähernd entlang der kristallographischen c -Achse weisen, kann ein Inversionszentrum ausgeschlossen werden.
- [12] a) E. Hey-Hawkins, E. Sattler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 775–776; b) G. Becker, H.-M. Hartmann, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 577, 9–22; c) E. Hey, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325, 1–12.
- [13] Alle DFT-Rechnungen erfolgten mit dem Programmpaket TURBOMOLE (a) unter Verwendung des B-P86-Funktional (b, c) in der RI-J-Näherung (d) unter Verwendung von def2-TZVP-Basisätzen (e) und entsprechenden RI-J-Hilfsbasisätzen (f). a) TURBOMOLE, Version 5–8, Universität Karlsruhe, **2005**; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822; d) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283–290 e) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305; f) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057–1065.