

Isolierung und vielseitige Derivatisierung eines ungesättigten anionischen Siliciumclusters (Silicoid)

Philipp Willmes, Kinga Leszczyńska, Yannic Heider, Kai Abersfelder, Michael Zimmer, Volker Huch und David Scheschkewitz*

Professor Armin Berndt zum 79. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die charakteristischen Merkmale von Silicium-Oberflächenmaterialien werden in den verwandten, partiell substituierten – und folglich ungesättigten – neutralen Siliciumclustern (den Silicoiden) widergespiegelt. Der Einbau von Silicoiden in ausgedehntere Systeme ist aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften vielversprechend. Weitere Entwicklungen auf diesem Gebiet sind bisher allerdings durch das Fehlen funktionalisierter Silicoidderivate limitiert. Wir berichten hier von der Isolierung und vollständigen Charakterisierung des Lithiumsalzes eines anionischen R_5Si_6 -Silicoids und liefern damit zugleich das fehlende Glied zwischen Silicium-basierten Zintl-Anionen und silicoiden Clustern. Das hohe Potential dieser Spezies für den effizienten Transfer der intakten, ungesättigten R_5Si_6 -Einheit wird durch saubere Reaktionen mit repräsentativen Elektrophilen der Gruppen 13, 14 und 15 grundsätzlich demonstriert.

Die Herstellung von Silicium in industriellem Maßstab ist eine der weitreichendsten wissenschaftlichen Errungenschaften des 20. Jahrhunderts; die Steigerung der Leistungsfähigkeit von Mikroprozessoren und somit auch die um Informationstechnologie zentrierte Gesellschaft von heute wären ohne Silicium als einfach zugängliche Schlüsselkomponente nur schwer vorstellbar.^[1] Das Verständnis und die Manipulation von Siliciumoberflächen^[2] sind Schlüsselaspekte Silicium-basierter Technologien.^[3] Stabile Silicoide^[4] sind ungesättigte, neutrale Siliciumcluster,^[5] die die charakteristischen Struktureigenschaften von Siliciumnanopartikeln und -oberflächen auf molekularer Ebene wiedergeben, insbesondere durch die Präsenz eines oder mehrerer unsubsti-

tuierter Gerüstatome.^[6] Stabile Beispielverbindungen wurden von uns^[4,7] sowie Wiberg,^[8] Breher,^[9] Kyushin^[10] und Iwamoto et al.^[11] publiziert. Die ausgeprägte elektronische Anisotropie molekularer Silicoide, die sich in einer beispiellos weiten Verteilung der chemischen Verschiebungen in den ^{29}Si -NMR-Spektren äußert,^[12] wäre eine vielversprechende Eigenschaft für den Aufbau von Subnanostrukturen. Es liegt auf der Hand, dass funktionalisierte Gerüstatome die Grundvoraussetzung für die Einbettung von Silicoiden in ausgedehnte supramolekulare Anordnungen sind. Allerdings wurde bisher nur über nichtfunktionalisierte Silicoide berichtet,^[4,7–11] wodurch weitere Entwicklungen in dieser Hinsicht massiv eingeschränkt sind.

Auffälligerweise erinnern die Struktur- und NMR-Eigenschaften von Silicoiden an Zintl-Anionen der Gruppe-14-Elemente.^[13,14] Angestoßen durch neuartige Verfahren zur Extraktion aus Festphasen in polare Lösungsmittel wie flüssigen Ammoniak,^[15] Ethylendiamin^[16] oder Dimethylformamid^[17] wurde in den letzten Jahren das Potential der Zintl-Anionen als Bausteine für erweiterte Systeme erkannt. Dementsprechend sind für Gruppe-14-Elemente, die schwerer als Silicium sind, stäbchenartige Polyanionen,^[18] Nanopartikel^[19] oder mesostrukturierte Allotrope der Elemente^[20] zugänglich. Von den mehrfach negativen Ladungen der Zintl-Anionen – die im weitesten Sinne als nukleophile Funktionalitäten aufgefasst werden dürfen – könnte prinzipiell erwartet werden, dass sie die Bindung von Substituenten und/oder funktionellen Gruppen unter Erhaltung der unsubstituierten Gerüstatome ermöglichen und somit eine konzeptionelle Brücke zu den teils substituierten neutralen Silicoiden schlagen. In der Praxis steht allerdings die durch die Mehrfachladung bedingte, stark reduzierende Natur der Reaktion mit Elektrophilen entgegen, welche die Zintl-Anionen E_x^{n-} in die entsprechenden neutralen Silicoide E_xR_n (E = Gruppe 14 Element) überführen würde.^[14a] Dennoch gibt es für Germanium^[21] und Zinn^[22] einige experimentelle Vorschriften, wenngleich tendenziell geringe Ausbeuten und schlechte Selektivitäten beobachtet werden, möglicherweise wegen der Beteiligung konkurrierender Radikalmechanismen. Im Falle von Zintl-Anionen aus Silicium ist die einzige bisher veröffentlichte rationale chemische Umsetzung die Komplexbildung der Silicidanionen mit Übergangsmetallzentren ohne jeglichen Ausgleich der negativen Ladungen.^[23]

Wir berichten hier über die Synthese und Isolierung einer intermediären Spezies, die sowohl ein anionisches als auch zwei neutrale, unsubstituierte Gerüstatome enthält und auf

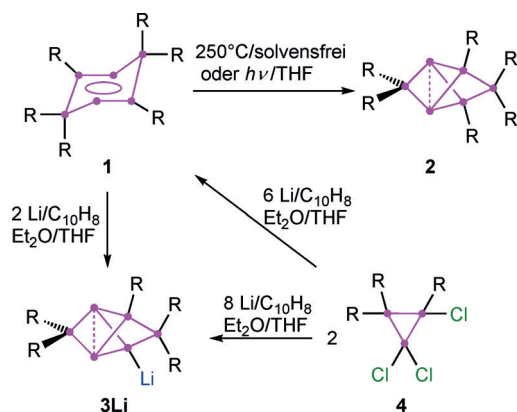
[*] P. Willmes, Dr. K. Leszczyńska, Y. Heider, Dr. K. Abersfelder, Dr. M. Zimmer, Dr. V. Huch, Prof. Dr. D. Scheschkewitz
Krupp-Professur für Allgemeine und Anorganische Chemie
Universität des Saarlandes
Am Markt, Zeile 1, 66123 Saarbrücken-Dudweiler (Deutschland)
E-Mail: scheschkewitz@mx.uni-saarland.de

Hintergrundinformationen und ORCID-IDs der Autoren zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201511037> zu finden.

© 2016 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden

umgekehrtem Weg, d.h. ausgehend vom neutralen Silicoid **1** anstatt eines Zintl-Anions, zugänglich ist. Wie an Reaktionen mit repräsentativen Elektrophilen der Gruppen 13–15 gezeigt, kann dieser anionische Silicoid effizient mit verschiedenen Elektrophilen funktionalisiert werden, wobei die Integrität des ungesättigten Clustergerüsts gewahrt wird.

Da die reduktive Abspaltung von Aryl-^[24] und Silylsubstituenten^[25] in Siliciumverbindungen bekanntermaßen anionische Spezies generiert (bemerkenswert ist z.B. ein Tetrasilahedranid, ein Siliciumclusteranion ohne zusätzliches unsubstituiertes Gerüstatom^[25a]), untersuchten wir die Reduktion des dismutativen Isomers **1**. Dessen Umsetzung mit zwei Äquivalenten Lithium/Naphthalin in einer Mischung aus Diethylether und Tetrahydrofuran führte zu einem Farbumschlag von Grün nach Dunkelorange.^[26] Die vollständige und einheitliche Umsetzung zu einer neuen Si₆-Spezies wurde mithilfe von ²⁹Si-NMR-Spektroskopie festgestellt. Sechs Signale mit einer ähnlich weiten Verteilung der chemischen Verschiebungen im ²⁹Si-NMR-Spektrum wie im Fall des bereits veröffentlichten globalen Minimumisomers **2** des Hexasilabenzols (Tip = 2,4,6-Triisopropylphenyl; Schema 1)^[7c]



Scheme 1. Synthese von **3Li** entweder ausgehend von dismutativem Hexasilabenzolisomer **1** oder 1,1,2-Trichlorocyclotrisilan **4** (Si = magentafarbene Punkte; R = 2,4,6-Triisopropylphenyl).

wurden beobachtet und auf Grundlage eines zweidimensionalen ¹H-²⁹Si-NMR-Korrelationsexperiments zugeordnet. Das ²⁹Si-NMR-Signal der einen SiTip₂-Einheit tritt bei sehr tiefem Feld bei $\delta = 159.6$ ppm auf, während die Signale für eine weitere SiTip₂-Einheit und eine der monosubstituierten SiTip-Einheiten in der gewöhnlichen Region bei $\delta = 12.8$ bzw. 27.6 ppm liegen (in **2**: $\delta = 174.6$, 14.8 und 27.6 ppm). Bemerkenswerterweise werden die unsubstituierten Gerüstatome im Produkt durch die Reduktion offensichtlich nicht kompromittiert, was durch zwei Hochfeldsignale bei $\delta = -237.3$ und -238.2 ppm belegt wird (in **2**: -274.2 ppm). Ein Signal bei $\delta = 66.8$ ppm wird wegen der augenscheinlichen Verbreiterung durch Kopplung mit dem quadrupolaren ⁷Li-Kern einem Lithium-gebundenen Siliciumatom zugeordnet. Diese Daten sind konsistent mit der reduktiven Eliminierung eines Tip-Substituenten und der Bildung des lithiierten Si₆-Silicoids **3Li** (Schema 1).

Das Lithiumsalz des anionischen Silicoids kristallisiert als **3Li**·(THF)₂ mit einer Ausbeute von 62 % aus *n*-Hexan, wenn auch mit schwankenden Mengen an cokrystallisiertem THF und Rückständen an Naphthalin. Unter Argon ist **3Li**·(THF)₂ in Lösung und als Festkörper stabil, zersetzt sich aber rasch in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit. Einkristalle von **3Li**·(THF)₂ wurden durch Röntgendiffraktometrie analysiert, und die Struktur wurde als Kontaktenpaar eindeutig bestätigt, trotz der niedrigen Qualität des Datensatzes wegen ausgeprägter Fehlordnung. Um Röntgendaten höherer Qualität zu erhalten, wurden Reagentien zur Kationentrennung verwendet. **3**[Li(DME)₃] (DME = 1,2-Dimethoxyethan; 70 % Ausbeute) und **3**[Li(12-Krone-4)₂] (72 % Ausbeute) wurden als solvensseparierte Ionenpaare isoliert. Die ²⁹Si-NMR-Spektren von **3**[Li(DME)₃] und **3**[Li(12-Krone-4)₂] sind dem von **3Li**·(THF)₂ sehr ähnlich, mit Ausnahme des jeweils signifikant schärferen ²⁹Si-NMR-Signals des anionischen Siliciumatoms (**3**[Li(DME)₃]: $\delta = -73.8$ ppm, **3**[Li(12-Krone-4)₂]: $\delta = -72.0$ ppm). Indes konnte nur die Struktur von **3**·[Li(12-Krone-4)₂] ohne wesentliche Fehlordnungsprobleme verfeinert werden (Abbildung 1), weshalb sich im Folgenden

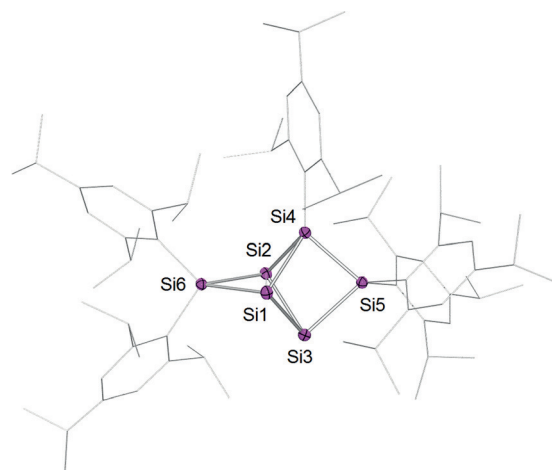
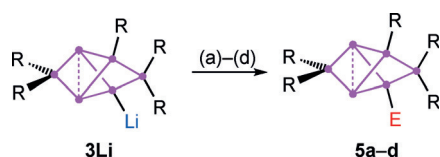


Abbildung 1. Struktur der anionischen Einheit in **3Li**[12-Krone-4]₂ im Festkörper. Gegenion, Wasserstoffatome und cokrystallisierte Solvensmoleküle sind weggelassen (thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–Si2 2.5506(9), Si1–Si3 2.3871(9), Si1–Si4 2.3490(9), Si1–Si6 2.3575(9), Si2–Si3 2.4070(10), Si3–Si5 2.4202(9), Si1–Si6–Si2 65.35(3), Si6–Si1–Si2 57.50(3), Si4–Si1–Si6 98.01(3), Si1–Si3–Si5 83.50(3), Si4–Si5–Si3 85.06(3).

ausschließlich darauf bezogen wird: Der Abstand zwischen den unsubstituierten Brückenkopfaten in **3** (Si1–Si2 2.5506(9) Å) ist wesentlich kleiner als in **2** (2.7076(8) Å)^[7c] oder in Brehers Pentasilapropellan Si₅Mes₆ (2.636 Å; Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl),^[9] jedoch größer als in einem Si₁₁-Silicoid mit einer gestaffelten Anordnung der Substituentenfreien Gerüstatome.^[4] Die Absenkung der sterischen Spannung durch die Eliminierung einer Tip-Gruppe spiegelt sich in einem weniger spitzen Winkel zwischen den beiden verbrückten „Propellerblättern“ in **3** (Si1–Si2–Si3/Si1–Si2–Si4: 107.61°) gegenüber dem entsprechenden Winkel in **2** (96.7°) wider.

Die Ähnlichkeit der Reaktionsbedingungen während der Synthese von **3Li** und seiner Vorstufe, dem dismutativen Isomer **1**, veranlasste uns dazu, auch die direkte Reduktion von **4** zu **3Li** ohne Isolierung des Intermediats **1** zu untersuchen. Tatsächlich lieferte die Umsetzung einer Lösung von **4** in Et₂O mit vier Äquivalenten Lithium/Naphthalin in THF **3Li** in 51 % Ausbeute nach Kristallisation.

Mit seinem anionischen (und folglich nukleophilen) Siliciumgerüstatom sollte **3Li** ein nützlicher Synthesebaustein für die weitere Funktionalisierung und den Transfer des Si₆R₅-Gerüsts sein. Basierend auf der ausgeprägten thermodynamischen Stabilität von **2**^[7c] (das mutmaßliche globale Minimum auf der Si₆H₆-Potentialhyperfläche repräsentierend^[27]) kann **3Li** als Siliciumanalogon zu Phenyllithium in der Kohlenstoffchemie betrachtet werden und dürfte sich als gleichermaßen nützlich für den Transfer der Si₆R₅-Gruppe erweisen. Infolgedessen untersuchten wir die Reaktionen von **3Li** mit repräsentativen Elektrophilen (Borandimethylsulfidkomplex BH₃·SMe₂, Pivaloylchlorid *t*BuC(O)Cl, Siliciumtetrachlorid SiCl₄ und Bis(dimethylamino)chlorophosphan ClP(NMe₂)₂). In der Tat wurden die entsprechenden Boryl-, Carbonyl-, Silyl- und Phosphanyl-substituierten Silicoide **5a–d** (Schema 2) durch einfache Kombination der Reagentien in



Schema 2. Synthese der funktionalisierten Silicoide **5a–d**. Reagentien: a) BH₃·SMe₂, b) *t*BuC(O)Cl, c) SiCl₄, d) ClP(NMe₂)₂. **5a**: E = BH₃[–]; **5b**: E = C(O)*t*Bu; **5c**: E = SiCl₃; **5d**: E = P(NMe₂)₂.

Toluol erhalten.^[26] Alle Reaktionen verliefen gemäß NMR-Spektroskopie quantitativ. Das Vorhandensein intakter Si₆-Clustermotive sehr ähnlich dem von **2** wurde zweifelsfrei durch die ²⁹Si-NMR-Spektren von **5a–d** aufgrund der charakteristischen Verteilungen der chemischen Verschiebungen (Tabelle 1) bestätigt. Es ist anzumerken, dass die beiden unsubstituierten Gerüstatome, Si1 und Si2, in allen Fällen trotz einer scheinbaren chemischen Äquivalenz zu zwei verschiedenen Signalen im ²⁹Si-NMR-Spektrum führen. Wir führten dies auf die gehinderte Rotation der funktionellen Gruppen zurück. Im Falle von **5a** und **5c** sprachen verbreiterte Signale bei Raumtemperatur für eine in Reichweite befindliche Koaleszenz. Diese Vermutung wurde im Fall von **5c** durch VT-NMR-Spektroskopie verifiziert: Kühlung auf 223 K resultiert in signifikant schärferen ²⁹Si-NMR-Signalen bei δ = –255.8 und –266.2 ppm. Koaleszenz wird ab 315 K beobachtet, was schlussendlich bei 343 K zu einem immer noch etwas verbreiterten Signal bei δ = –256.7 ppm führt. Durch Anwendung der Eyring-Gleichung wird die Rotationsbarriere für die SiCl₃-Gruppe auf Δ*G*[‡] = 58 kJ mol^{–1} geschätzt (siehe Hintergrundinformationen). Für **5a** wird zusätzlich eine Verbreiterung des Si3-Signals (δ = –4.8 ppm) aufgrund der Kopplung mit dem quadrupolaren ¹¹B-Kern beobachtet. Im ¹¹B-NMR-Spektrum von **5a** ist das Signal bei δ =

Tabelle 1: Relevante analytische Daten der funktionalisierten Silicoide **3Li** und **5a–d** (Daten des homoleptischen Silicoids **2**^[7c] zum Vergleich).

Verbindung	funktionelle Gruppe E	²⁹ Si Si1, Si2 [ppm]	²⁹ Si Si6 [ppm]	Si1–Si2 [Å]
3Li [(12-Krone-4) ₂]	Li	–230.9, –232.6	152.2	2.5506(9)
5a	BH ₃ [–]	–257.3, –265.0	161.2	2.620(1)
5b	C(O) <i>t</i> Bu	–264.7, –271.1	171.8	2.6430(6)
5c	SiCl ₃	–252.3, –264.2	175.4	2.635(1)
5d	P(NMe ₂) ₂	–256.0, –261.4	168.7	2.6231(5)
2 ^[7c]	Tip ^[a]	–274.2 ^[a]	174.6 ^[a]	2.7076(8) ^[a]

[a] Nummerierung der Atome unterscheidet sich in Lit. [7c].

–41.3 ppm durch Kopplung mit den drei chemisch äquivalenten Wasserstoffatomen der BH₃-Einheit (¹J_{B–H} = 75 Hz) in ein Quartett aufgespalten. Die ¹³C-Verschiebung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms in **5b** wird bei δ = 239.0 ppm im typischen Bereich für Silyl-substituierte Ketone^[28] beobachtet. In Übereinstimmung mit bekannten CO-Streckschwingungen^[29] werden die beiden charakteristischen Absorptionen im Infrarotspektrum von **5b** bei $\tilde{\nu}$ = 1637 und 1602 cm^{–1} den asymmetrischen und symmetrischen C=O-Streckungen der Carbonyleinheit zugeordnet.

Bei **5c** ist durch den SiCl₃-Substituenten ein zusätzliches ²⁹Si-NMR-Signal bei δ = –38.3 ppm bedingt. Im Phosphanyl-substituierten Silicoid **5d** ist das ³¹P-NMR-Signal (δ = 148.0 ppm) für ein Silicium-substituiertes Dialkylaminophosphan stark entschirmt,^[30] was wir vorläufig dem Ringstrom des Si₆-Kerns zuschreiben, der auch für die ungewöhnliche Entschirnung einer der SiTip₂-Brücken verantwortlich ist.^[7c] Die Silicium-Phosphor-Kopplungskonstante von ¹J_{Si–P} = 187 Hz ist für eine Si–P-Einfachbindung relativ groß, was einen hohen s-Charakter dieser exohedralen Bindung anzeigt.^[31]

Einkristalle von **5a–d** wurden in moderaten bis exzellenten Ausbeuten erhalten (**5a**: 60 %, **5b**: 38 %, **5c**: 68 % und **5d**: 91 %), und Röntgendiffraktometrie bestätigt die Bildung der entsprechenden funktionalisierten Si₆-Silicoide (Abbildung 2). Die Abstände zwischen den unsubstituierten Brückenkopfaten in **5a–d** sind deutlich kleiner als in der all-Tip-substituierten Spezies **2**, jedoch größer als in **3Li** (Tabelle 1). Die langwelligsten Absorptionen in den UV/Vis-Spektren von **5a–d** (**5a,b,d**: λ_{max} = 475 nm, **5c**: λ_{max} = 460 nm) stimmen mit der für **2** beobachteten (λ_{max} = 473 nm) gut überein und werden folglich der vertikalen HOMO-LUMO-Singulettanregung zugeordnet.^[7c] Die Intensität der Absorptionen variiert mit dem an das Si₆-Rückgrat gebundenen Substituenten (ε = 220 (**5a**); 545 (**5b**); 834 (**5c**); 1212 M^{–1} cm^{–1} (**5d**)).

Zusammenfassend erhielten wir durch Reduktion des dismutativen Hexasilabenzolisolomers **1** das erste Beispiel eines anionischen, ungesättigten Siliciumclusters **3**, was die konzeptionelle Lücke zwischen Silicoiden und Zintl-Anionen des Siliciums schließt. Da das bereits bekannte neutrale Si₆-Silicoid **2**^[7c] das vermutliche globale Minimum auf der Si₆H₆-Potentialhyperfläche^[27] darstellt, könnte das strukturell verwandte anionische Silicoid **3** als Siliciumanalogon von Phenyllithium angesehen werden, wenn auch nur in Hinblick auf die thermodynamische Stabilität. Tatsächlich hat es sich als

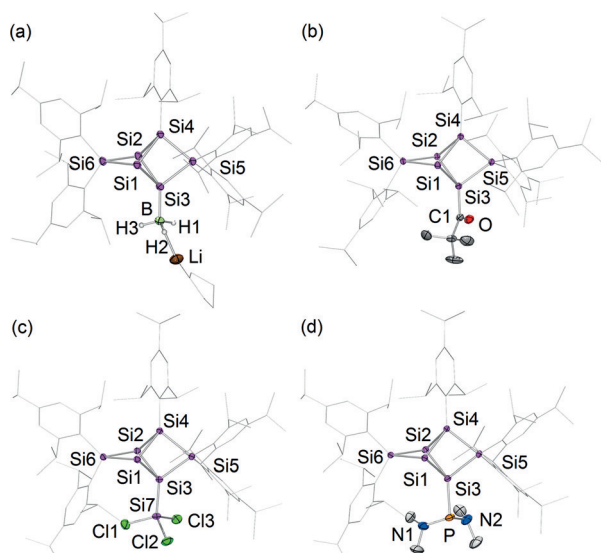


Abbildung 2. Strukturen der funktionalisierten Si_6 -Silicoide im Festkörper: a) Borat **5a**; b) Keton **5b**; c) Trichlorsilan **5c**; d) Bis(dimethylamino)phosphan **5d**. Wasserstoffatome, fehlgeordnete Tip-*i*Pr-Gruppen und kokristallisiertes Solvens sind weggelassen (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit).

effektiver Synthesebaustein für den Transfer des intakten Si_6 -Clustermotivs (beide unsubstituierten Gerüstatome bleiben unberührt) auf Elektrophile der Gruppen 13, 14 und 15 erwiesen, wie durch die Herstellung der repräsentativen Reihe funktionalisierter Silicoide **5a–d** gezeigt wurde.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG SCHE906/4-1), der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung und der COST Action CM1302 (Smart Inorganic Polymers) für die Förderung dieser Arbeit.

Stichwörter: Anionen · Clusterverbindungen · Hauptgruppenelemente · Subvalente Verbindungen · Synthesedesign

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2907–2910
Angew. Chem. **2016**, *128*, 2959–2963

- [1] a) L. Venema, *Nature* **2011**, *479*, 309; b) B. K. Teo, X. H. Sun, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1454–1532.
- [2] J. M. Buriak, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1271–1308.
- [3] W. Lu, C. M. Lieber, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 841–850.
- [4] K. Abersfelder, A. Russel, H. S. Rzepa, A. J. P. White, P. R. Haycock, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16008–16016.
- [5] Übersicht über schwerere Metalloide der Gruppe 14: A. Schnepf, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 745–758.
- [6] H. Neergaard Waltenburg, J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1589–1673.
- [7] a) D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2954–2956; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3014–3016; b) K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Science* **2010**, *327*, 564–566; c) K. Abersfelder, A. J. P. White, R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7936–7939; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8082–8086.
- [8] G. Fischer, V. Huch, P. Mayer, S. K. Vasisht, M. Veith, N. Wiberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7884–7887; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8096–8099.
- [9] D. Nied, R. Köppe, W. Kloppe, H. Schnöckel, F. Breher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10264–10265.
- [10] Obwohl sie scheinbar elektronenpräzise Spezies sind, weisen ein polycyclisches Dewar-Benzol sowie ein bicyclisches Cyclotrisilen die für Silicoide charakteristischen Merkmale hemispheroïdaler Koordination ausgewählter Gerüstatome auf: a) A. Tsurusaki, C. Iizuka, K. Otsuka, S. Kyushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16340–16343; b) A. Tsurusaki, J. Kamiyama, S. Kyushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12896–12898.
- [11] T. Iwamoto, N. Akasaka, S. Ishida, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5353.
- [12] R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10006–10009; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10203–10206.
- [13] E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, *154*, 47–92.
- [14] a) T. F. Fässler, *Struct. Bonding (Berlin)* **2011**, *140*, 91–131; b) S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630–3670; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3712–3754.
- [15] a) J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6860–6861; b) S. Joseph, C. Suchentrunk, F. Kraus, N. Korber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4641–4647; c) M. Neumeier, F. Fendt, S. Gärtner, C. Koch, T. Gärtner, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4483–4486; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4579–4582.
- [16] a) D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 895; *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 881–882; b) T. F. Fässler, U. Schütz, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1866–1870.
- [17] a) J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2654–2658; b) A. Nienhaus, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1752–1758.
- [18] M. S. Denning, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2008**, 5882–5885.
- [19] S. M. Kauzlarich, Q. Liu, S. C. Yin, H. W. H. Lee, B. Taylor, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2001**, *638*, 6.5.1–6.5.6.
- [20] a) M. G. Kanatzidis, S. Armatas, *Science* **2006**, *313*, 817–820; b) D. Sun, A. E. Riley, A. J. Cadby, E. K. Richman, S. D. Korlann, S. H. Tolbert, *Nature* **2006**, *441*, 1126–1130.
- [21] a) M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9026–9037; b) F. Li, A. Muñoz-Castro, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8581–8584; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8709–8712; c) F. Li, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12056–12063.
- [22] a) D. J. Chapman, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6009–6013; b) F. S. Kocak, P. Y. Zavalij, Y. F. Lam, B. W. Eichhorn, *Chem. Commun.* **2009**, 4197–4199.
- [23] a) S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbauer, O. Härtl, M. Meier, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8770–8772; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8926–8929; b) M. Waibel, F. Kraus, S. Scharfe, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6611–6615; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6761–6765.
- [24] a) D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2965–2967; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3025–3028; b) C. Strohmman, D. Schildbach, D. Auer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7968–7971.
- [25] a) M. Ichinohe, M. Toyoshima, R. Kinjo, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13328–13329; b) C. Strohmman, J. Hörnig, D. Auer, *Chem. Commun.* **2002**, 766–767.
- [26] Experimentelle Daten einschließlich ausgewählter Daten aus Röntgenbeugungsstudien an $3\text{Li}(\text{THF})_2$, $3[\text{Li}(\text{DME})_3]$, $3[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]$ und **5a–d** finden sich in den Hintergrundinformationen. CCDC 1410252 (**5c**), 1410253 (**5d**), 1410254 ($3\text{Li}(\text{THF})_2$), 1410255 (**5a**), 1410256 ($3[\text{Li}(\text{DME})_3]$), 1410257 (**5b**) und 1410258 ($3[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]$) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die

- Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.
- [27] M. Moteki, S. Maeda, K. Ohno, *Organometallics* **2009**, 28, 2218–2224.
- [28] H. Stueger, B. Hasken, M. Haas, M. Rausch, R. Fischer, A. Torvisco, *Organometallics* **2014**, 33, 231–239.
- [29] T. P. Robinson, M. J. Cowley, D. Scheschkewitz, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 683–686; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 693–696.
- [30] E. E. Nifantiev, N. S. Vyazankin, S. F. Sorokina, L. A. Vorobieva, O. A. Vyazankina, D. A. Bravo-Zhivotovsky, A. R. Bekker, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 277, 211–225.
- [31] V. Y. Lee, M. Kawai, A. Sekiguchi, H. Ranaivonjatovo, J. Escudie, *Organometallics* **2009**, 28, 4262–4265.

Eingegangen am 27. November 2015
Online veröffentlicht am 22. Januar 2016