

- [9] Die $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR-Spektren wurden mit einem 300MHz-Gerät (121.49 MHz) in Ethylen diamin mit C_6D_6 und 85proz. H_3PO_4 als externem Standard aufgenommen. Die Hochfeldverschiebung ist mit $-$, die Tieffeldverschiebung mit $+$ gekennzeichnet.
[10] W. Rudolph, W. L. Wilson, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2480.
[11] E. Fluck: *Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie*, Springer, Berlin 1963.

$[\text{NbAs}_8]^{3-}$, ein neuartiger Komplextyp und eine unerwartete eindimensionale Kettenstruktur:
 $^1[\text{Rb}[\text{NbAs}_8]]^{2-}$

Von Hans-Georg von Schnering*, Juliane Wolf,
Dieter Weber, Rafael Ramirez und Teodoro Meyer

Aus Polyphosphiden und Polyarseniden der Alkalimetalle wurden in den letzten Jahren einerseits viele polycyclische Phosphane bzw. Arsane synthetisiert^[1-3] und andererseits quasi-isolierte Ionen wie P_7^{3-} , P_{11}^{3-} , As_7^{3-} , As_{11}^{3-} und Sb_7^{3-} erzeugt; dies gelang durch Komplexierung der Kationen mit großen Liganden (z. B. Bildung von Cryptaten), womit die direkte Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen unterbunden wird^[4-6]. Für beide Reaktionen benötigt man reine Metallverbindungen. Alkalimetallarsenide werden üblicherweise aus den Elementen in

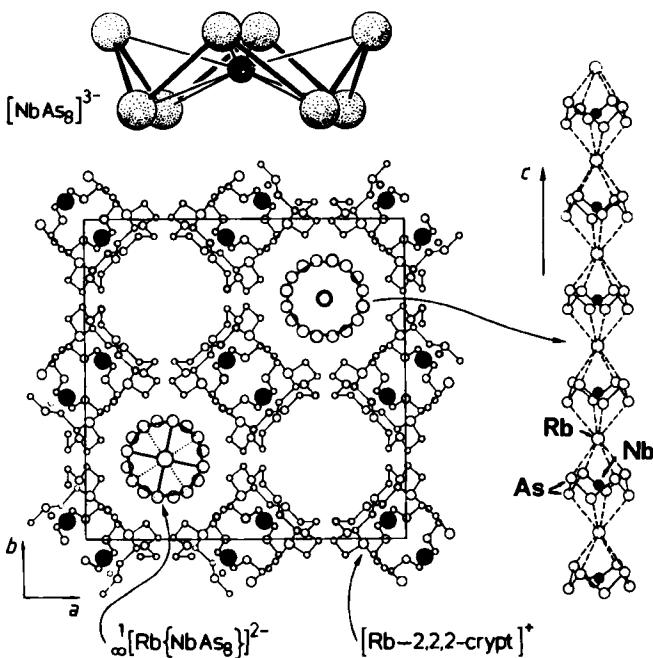
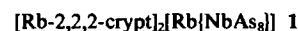


Abb. 1. Oben: Struktur des Komplexanions $[\text{NbAs}_8]^{3-}$ im Kristall (links) und HOMOs $3e_2$ sowie $3e_3$ der Nb-As-Bindungen (jeweils eine Komponente der e-Darstellung, rechts). Unten: Projektion der Kristallstruktur entlang der Ketten $^1[\text{Rb}[\text{NbAs}_8]]^{2-}$ (links), eine einzelne Kette (Mitte) und Elektronenzustände einer Kette $^1[\text{M}^{\text{I}}|\text{M}^{\text{V}}\text{As}_8]^{2-}$ mit $\text{M}^{\text{I}} = \text{K}$, $\text{M}^{\text{V}} = \text{V}$ für den Wellenvektor $\mathbf{k} = 0$ (rechts). Die irreduziblen Darstellungen entsprechen der Punktsymmetrie $82m\text{-}D_{4d}$. Die INDO-Rechnungen wurden aus technischen Gründen mit K und V durchgeführt. Die $3e_3$ -HOMOs sind durch Pfeile gekennzeichnet.

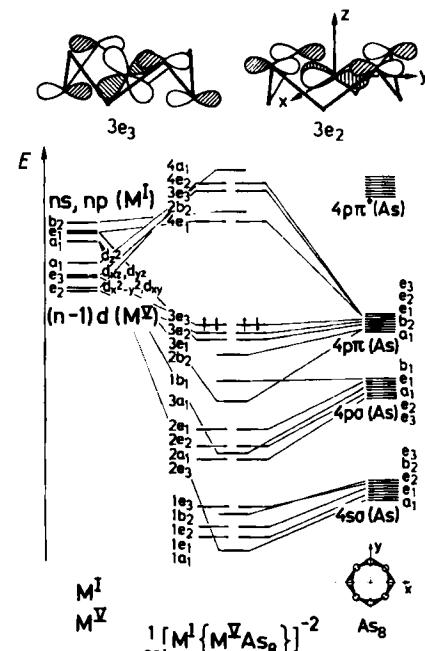
geschlossenen Quarzampullen synthetisiert. Zur Unterdrückung von Wandreaktionen haben sich aber in letzter Zeit vor allem bei arsenreichen Polyarseniden Niobampullen bestens bewährt^[7]. Dennoch können bei steigendem Gehalt an Alkalimetall auch hier Störungen auftreten. Normalerweise sind solche unkontrollierten Nebenreaktio-

nen unerwünscht, doch führen gerade sie manchmal zu besonders schönen Verbindungen, von niemandem erwartet, geschweige denn vorausgesagt. Von einem solchen Fall sei hier berichtet.

Bei der Synthese von Rb_3As_7 in einem verschweißten Niobrohr wurde Rubidium irrtümlich in zu großem Überschuss eingesetzt. Das Reaktionsprodukt, hauptsächlich RbAs mit helicalen $^1[\text{As}^-]$ -Ketten^[8], wurde in einer Lösung von 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazatricyclo[8.8.8]hexacosan(2,2,2-crypt) in Ethylen diamin (en) gelöst. Aus der tiefroten Lösung kristallisierten rote, transparente Kristalle, die durch Röntgen-Strukturanalyse als



identifiziert wurden^[9]. In 1 sind nur zwei der drei Rb-Atome in Cryptanden eingeschlossen. Das dritte baut mit dem Komplexanion $[\text{NbAs}_8]^{3-}$ eine eindimensionale Kette $^1[\text{Rb}[\text{NbAs}_8]]^{2-}$ auf (Abb. 1). Das in dieser Kette enthaltene $^1[\text{NbAs}_8]^{3-}$ mit der Symmetrie $82m\text{-}D_{4d}$ repräsentiert einen neuartigen Komplextyp, bestehend aus einem monocyclischen, kronenförmigen Polyanion (As^-)₈ und einem Nb^V-Ion im Zentrum. Der Ligand ist entsprechend der Zintl-Klemm-Regel (vgl. ^[11]) mit dem S_8 -Molekül isoelektronisch,



und beide haben die gleiche Struktur (Nb-As 261.9, As-As 243.4 pm; Bindungswinkel an As: 93.7°; Diederwinkel: 111.8°). Ungewöhnlich ist die Topologie des Komplexanions, weil die Donorfunktionen einer (As^-)₈-Krone wie bisher beobachtet nach außen gerichtet sein sollten^[10]. Diese Donorfunktionen binden hier das dritte Rb-Atom unter Bildung der eindimensionalen Ketten (Rb-As 392 pm). Offensichtlich können die Wechselwirkungen Rb-As in diesen Ketten sowohl mit denen zwischen Rb⁺ und dem Lösungsmittel en als auch mit denen zwischen Rb⁺ und 2,2,2-crypt konkurrieren. Das ist bemerkenswert,

[*] Prof. Dr. H.-G. von Schnering, Dipl.-Chem. J. Wolf, Dr. D. Weber, Dipl.-Chem. R. Ramirez, Dr. T. Meyer
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

denn immerhin löst sich RbCl sofort in Cryptandlösungen, und bei der Reaktion war ausreichend 2,2,2-crypt vorhanden.

Einen Einblick in die elektronische Struktur von Komplexion und Kette lieferten INDO-Rechnungen^[11], die aus technischen Gründen allerdings mit K statt Rb und V statt Nb durchgeführt wurden. Die aus der Rechnung erhaltene Abfolge der Energieniveaus und die Abstände zwischen ihnen sollten im Prinzip auch für das System $[\text{Rb}(\text{NbAs}_8)]^{2-}$ gelten. Insbesondere sind keine wesentlichen Unterschiede zwischen einem isolierten Komplex $[\text{M}^{\text{V}}\text{As}_8]^{3-}$ und der eindimensionalen Kette $[\text{M}^{\text{I}}\{\text{M}^{\text{V}}\text{As}_8\}]^{2-}$ mit $\text{M}^{\text{I}} = \text{K}$, V und Rb , Nb bezüglich der 24 bindenden Energieniveaus zu erwarten. Wichtige Einzelheiten sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Rechnungen ergaben unter anderem, daß die Verbindung diamagnetisch ist und die Bandlücke 5 eV beträgt, was mit den Beobachtungen qualitativ übereinstimmt.

Die Elektronenzustände in der As_8 -Krone enthalten praktisch reine 4s- und 4p-Atomorbitale, von denen die letzteren die σ -Bindungen sowie die 4p π -Zustände der freien Elektronenpaare bilden. Die Bindungen $\text{M}^{\text{V}}-\text{As}$ können im wesentlichen durch Kombination dieser 4p π -Zustände mit Funktionen der Symmetrie e_2 und e_3 von M^{V} beschrieben werden. Wichtiges Merkmal der Kette ist die Kopplung des $3a_1(\text{As},4p)$ -Zustandes mit $\text{M}^{\text{I}}(\text{ns},\text{np}_z)$ -Funktionen. Dies bewirkt bindende $\text{M}^{\text{I}}-\text{As}$ -Wechselwirkungen entlang der eindimensionalen Kette. Gleichzeitig wird das $4a_1$ -Orbital ($\text{M}^{\text{V}}, (n-1)d_{z^2}$) destabilisiert und damit eine direkte Metall-Metall-Bindung entlang der Kette verhindert.

Nach Kenntnis von Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindung war eine direkte Synthese möglich. Hierzu wird Nb_2O_5 beim ersten Schritt der Reaktion zugesetzt^[12].

Eingegangen am 10. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 27. Januar 1986 [Z 1576]

- [1] H.-G. von Schnerring, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33; *ACS Symp. Ser.* 232 („Rings, Clusters, and Polymers of the Main Group Elements“) (1983) 69.
- [2] G. Fritz, K. D. Hoppe, W. Höhne, D. Weber, C. Mujica, V. Manriquez, H.-G. von Schnerring, *J. Organomet. Chem.* 149 (1963) 63.
- [3] H.-G. von Schnerring, D. Fenske, W. Höhne, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* 91 (1979) 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 679.
- [4] D. G. Adolphson, J. D. Corbett, D. J. Merryman, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7234.
- [5] C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6036.
- [6] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 522.
- [7] W. Höhne, T. Meyer, J. Wolf, unveröffentlicht.
- [8] W. Höhne, H.-G. von Schnerring, *Acta Crystallogr. A* 34 (1978) S 152
- [9] Raumgruppe $P4/ncc$ (Nr. 130); $a = 2062.1(7)$, $c = 1504.3(10)$ pm; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.768 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung; 2109 Reflexe, davon 1077 mit $F \geq 3\sigma(F)$; $R = 0.099$. Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Hinterlegungsnummer CSD-51799, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] P. S. Elmes, B. M. Gatehouse, D. J. Lloyd, B. O. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 953.
- [11] M. C. Böhm, *Theor. Chim. Acta* 59 (1981) 153.
- [12] Arbeitsvorschrift: 1: 3.08 g frisch destilliertes Rb, 3.33 g im Vakuum ausgeheiztes As und 0.74 g Nb_2O_5 (Molverhältnis 16:16:1) werden unter Argon in einer Nb-Ampulle (1.5 cm \times 10 cm) eingeschweißt. Diese wird in einem evakuierbaren Quarzrohr in 35 h auf 925 K aufgeheizt. Nach 3 d Tempern bei 925 K und Abkühlen auf Raumtemperatur in 48 h werden 3.8 g Produkt erhalten. Dieses wird unter Argon mit 1 g 2,2,2-crypt in 100 mL wasser- und sauerstofffreiem bei Raumtemperatur 3 d gerührt (Drehalskolben). Nach Filtration und Einengen der dunkelroten Lösung scheidet sich 1 feinkristallin ab. Dunkelrote Säulen bilden sich bei Gegenstromdiffusion mit Tetrahydrofuranc beiderseits einer G3-Fritte. Nach Dekantieren und Vakuumtrocknung beträgt die Ausbeute an 1 ca. 700 mg (15% bezogen auf 2,2,2-crypt). Unklar ist die Natur des Produkts der thermischen Reaktion.

[(α -Cyanbenzylolithium · Tetramethyl-ethylenediamin)₂ · Benzol]: Röntgen-Strukturanalyse eines α -Nitril-„Carbanions“^{***}

Von Gernot Boche*, Michael Marsch und Klaus Harms

Obwohl die Bedeutung von α -Nitril-„Carbanionen“ für Synthesen von der Dinitril-Cyclisierung^[1] bis zur Umpolung von Aldehyden mit Trimethylsilylcyanid^[2] reicht, mechanistische Untersuchungen lange bekannt sind^[3] und sowohl Mono- als auch Dialkalimetallverbindungen von Acetonitrilen und Phenylacetonitrilen hergestellt und IR-spektroskopisch untersucht wurden^[4,5], lag eine Röntgen-Strukturanalyse bisher nicht vor^[6]. Im folgenden berichten wir über eine solche Analyse von $[(\alpha\text{-Cyanbenzylolithium}\cdot\text{Tetramethylethylenediamin})_2\cdot\text{Benzol}] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ^[7] (Abb. 1).

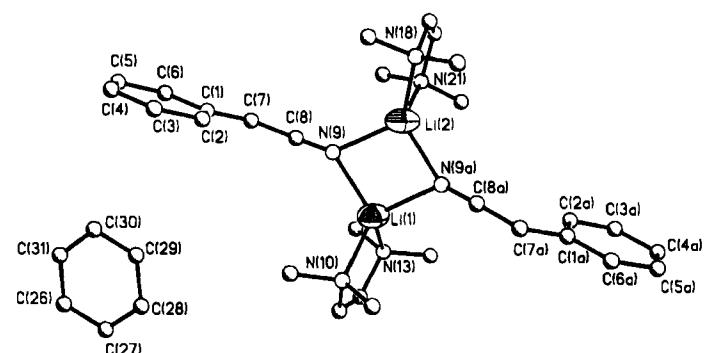


Abb. 1. Asymmetrische Einheit der Struktur von $1 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ im Kristall. Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 968.0(2)$, $b = 1583.4(4)$, $c = 2402.9(6)$ pm, $\beta = 99.46(2)$ °, $Z = 4$, $R = 0.115$ für 2292 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$. Der hohe R -Wert ist auf die Zersetzung des Kristalls im Röntgenstrahl zurückzuführen. Die H-Atome an C-7 und C-7a erhielten einen festen C-H-Abstand (96 pm) und einen gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor. Alle anderen H-Atome wurden nach einem „riding“-Modell mit C-H = 96 pm verfeinert. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELLXTL, Rev. 5.1., durchgeführt (G. M. Sheldrick, Göttingen 1985). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] (Mittelwerte): Li-N(TMEDA) 205(4), Li-N(Anion) 204(3), C1-C7 143(2), C7-C8 138(2), C8-N9 115(3), Li1-Li2 264(5); C1-C7-C8 124.5(1.0), C7-C8-N9 178.4(1.0), N9-Li1-N9a 98.2(0.5), Li1-N9-Li2 80.9(0.5); Diederwinkel C6-C1-C7-C8 179.2(0.7). Eine Analyse der C8-N9 -Bindungslänge nach einem „riding“-Modell [8] ergab wegen der geringen anisotropen Schwingung des Stickstoffatoms nur eine geringfügige Verlängerung auf 117(2) pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51841, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$1 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ kristallisiert als Dimer, in welchem die Li-Atome lediglich an die N-Atome der Nitrilgruppen und der TMEDA-Moleküle gebunden sind. Diese Festkörperstruktur dürfte der Struktur in Lösung entsprechen, da $\text{PhCH}(\text{CN})^{\pm}\text{Li}^{\pm}$ nach Molekulargewichtsbestimmungen in Dimethoxyethan und in Dimethylsulfoxid ebenfalls dimer ist^[5f,9]. Im leicht gefalteten Li_2N_2 -Ring (Torsionswinkel $\pm 10.2(0.5)$ °) liegen wie im jüngst beschriebenen $[\text{tBu}_2\text{C}=\text{NLi} \cdot \text{Hexamethylphosphorsäuretriamid}]_2$ ^[10] $\mu_2\text{-N-Li}$ -Bindungen vor. Die „Anionen“ sind praktisch planar (größte Abweichung von den Ebenen der kleinsten

[*] Prof. Dr. G. Boche, M. Marsch
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Dr. K. Harms
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der NATO (Reisestipendium) gefördert. Prof. Dr. K. Dehnicke, Universität Marburg, danken wir für das IR-Spektrum von $1 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.