

- [9] Die $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden mit einem 300MHz-Gerät (121.49 MHz) in Ethylendiamin 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 Komplexyp und eine unerwartete eindimensionale Kettenstruktur: $\infty[\text{Rb}\{\text{NbAs}_8\}]^{2-}$

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

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 $\infty[\text{As}^-]$ -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 Ethylendiamin (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 $\infty[\text{Rb}\{\text{NbAs}_8\}]^{2-}$ auf (Abb. 1). Das in dieser Kette enthaltene η^8 -Cyclooctaarsenido-niobat(v)-trianion $[\text{NbAs}_8]^{3-}$ mit der Symmetrie $\bar{8}2m-D_{4d}$ repräsentiert einen neuartigen Komplexyp, bestehend aus einem monocyclischen, kronenförmigen Polyanion $(\text{As}^-)_8$ und einem Nb^{V} -Ion im Zentrum. Der Ligand ist entsprechend der Zintl-Klemm-Regel (vgl. ^[11]) mit dem S_8 -Molekül isoelektronisch,

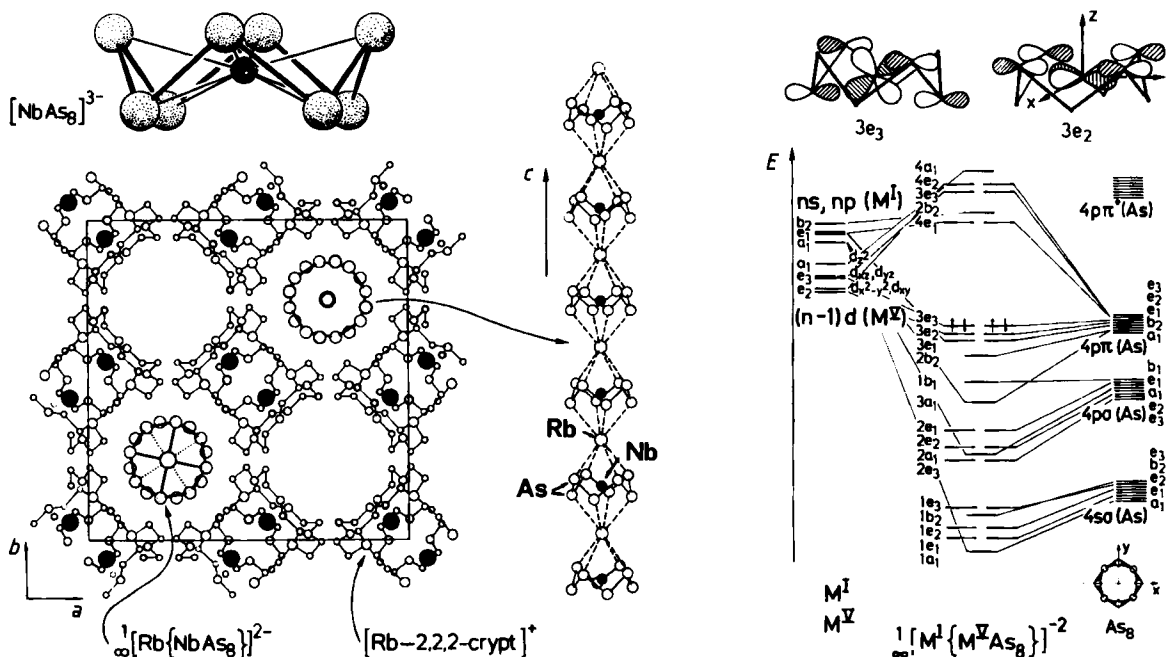


Abb. 1. Oben: Struktur des Komplexanions $[\text{NbAs}_8]^{3-}$ im Kristall (links) und HOMOs $3e_2$ sowie $3e_3$ der Nb-As-Bindungen (jeweils eine Komponente der e-Darstellung, rechts). Unten: Projektion der Kristallstruktur entlang der Ketten $\infty[\text{Rb}\{\text{NbAs}_8\}]^{2-}$ (links), eine einzelne Kette (Mitte) und Elektronenzustände einer Kette $\infty[\text{M}^{\text{I}}\{\text{M}^{\text{V}}\text{As}_8\}]^{2-}$ mit $\text{M}^{\text{I}} = \text{K}$, $\text{M}^{\text{V}} = \text{V}$ für den Wellenvektor $k=0$ (rechts). Die irreduziblen Darstellungen entsprechen der Punktsymmetrie $\bar{8}2m-D_{4d}$. 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-

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 $(\text{As}^-)_8$ -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 Komplexanion 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 $\text{M}^{\text{I}}, \text{M}^{\text{V}} = \text{K}, \text{V}$ 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 $4p\pi$ -Zustände der freien Elektronenpaare bilden. Die Bindungen $\text{M}^{\text{V}}-\text{As}$ können im wesentlichen durch Kombination dieser $4p\pi$ -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 $\text{M}^{\text{I}}(\text{ns}, n p_z)$ -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 Schnering, *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. Höhle, D. Weber, C. Mujica, V. Manriquez, H.-G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* 149 (1963) 63.
- [3] H.-G. von Schnering, D. Fenske, W. Höhle, 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. Höhle, T. Meyer, J. Wolf, unveröffentlicht.
- [8] W. Höhle, H.-G. von Schnering, *Acta Crystallogr. A* 34 (1978) S 152.
- [9] Raumgruppe $P4/ncc$ (Nr. 130); $a = 2062.1(7)$, $c = 1504.3(10)$ pm; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.768 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; 2109 Reflexe, davon 1077 mit $F \geq 3\sigma(F)$; $R = 0.099$. Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung 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 Tetrahydrofuran beiderseits einer G3-Fritte (Dreihalskolben). Nach Filtration und Einengen der dunkelroten Lösung scheidet sich 1 feinkristallin ab. Dunkelrote Säulen bilden sich bei Gegenstromdiffusion mit Tetrahydrofuran beiderseits einer G3-Fritte. Nach Dekantieren und Vakuumtrocknung beträgt die Ausbeute an I ca. 700 mg (15% bezogen auf 2,2,2-crypt). Unklar ist die Natur des Produkts der thermischen Reaktion.

[(α -Cyanbenzyl)lithium·Tetramethylethylendiamin] $_2$ ·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 [(α -Cyanbenzyl)lithium·Tetramethylethylendiamin (TMEDA)] $_2$ ·Benzol] $1 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ^[7] (Abb. 1).

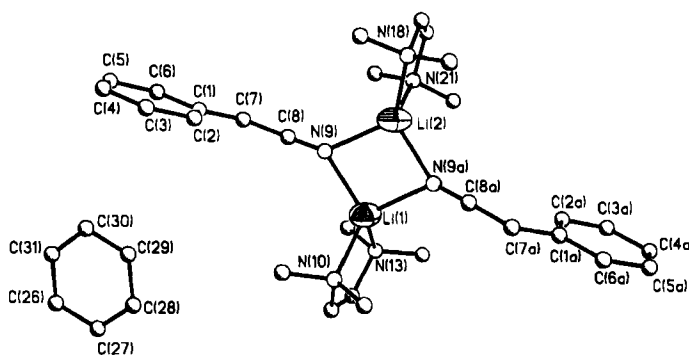


Abb. 1. Asymmetrische Einheit der Struktur von $1 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ im Kristall. Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 968.0(2)$, $b = 1583.4(4)$, $c = 2402.9(6)$ pm, $\beta = 99.46(2)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.115$ für 2292 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$. Der hohe R -Wert ist auf die Zersetzung des Kristalls 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 SHELXTL, Rev. 5.1., durchgeführt (G. M. Sheldrick, Göttingen 1985). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $[\circ]$ (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 Kristallstrukturuntersuchung 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 $\text{PhCH}(\text{CN})^\ominus\text{Li}^\oplus$ nach Molekulargewichtsbestimmungen in Dimethoxyethan und in Dimethylsulfoxid ebenfalls dimer ist^[5f,9]. Im leicht gefalteten Li_2N_2 -Ring (Torsionswinkel $\pm 10.2(0.5)^\circ$) 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 $1 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.