

gelbliche Kristalle und ein dunkelbraunes Pulver. Die äußerst luftempfindlichen Kristalle bestanden aus **6**-(GaCl<sub>4</sub>) (57% Rohausbeute). Das braune Pulver wurde nicht charakterisiert.

**6**-(GaCl<sub>4</sub>) (vollständiger Umsatz): Eine Lösung von GaCl<sub>3</sub> (0.27 g, 1.5 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ca. 24 mL) wurde innerhalb von 55 min unter Röhren zu einer Lösung von **7** (0.40 g, 1.5 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ca. 36 mL) getropft. Der ausgefallene, sehr luftempfindliche, farblose pulverige Niederschlag besteht aus **6**-(GaCl<sub>4</sub>) (78% Ausbeute).

Eingegangen am 30. Dezember 1993,  
veränderte Fassung am 28. Februar 1994 [Z 6591]

- [1] Siehe beispielsweise a) G. L. Clos, P. P. Gaspar, G. S. Hammond, H. D. Hartzler, C. Mackay, D. Seyerth, A. M. Trozollo, E. Wassermann in *Carbenes* (Hrsg.: R. A. Moss, M. Jones), Wiley, New York, 1975; b) W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., Academic Press, New York, 1971; c) J. Hine, *Divalent Carbon*, Ronald Press, New York, 1964.
- [2] a) G. R. Gillette, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1429; b) A. J. Arduengo III, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704; c) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *ibid.* **1992**, *114*, 9724; d) *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541.
- [3] M. Sanchez, M. R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 129–149.
- [4] N. Burford, T. M. Parks, B. W. Royan, J. F. Richardson, P. S. White, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 703.
- [5] N. Burford, T. M. Parks, B. W. Royan, T. S. Cameron, J. F. Richardson, E. J. Gabe, R. Hynes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8147.
- [6] **4**-(GaCl<sub>4</sub>): Schmp. 139–140 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.95 (m, 6 H), 2.67 (d, 1 H), 2.97 (s, 3 H), 3.10 (d, 1 H), 3.15 (t von d, 1 H), 3.22 (s, 3 H), 3.49 (d von d, 1 H), 3.55 (d, 1 H), 3.69 (d von d, 1 H), 3.85 (d, 1 H), 3.90 (d von d von d, 1 H); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 20.3, 20.7, 37.6, 41.8, 52.2, 59.1, 62.2, 62.8, 128.8, 130.4. Die Signale wurden mit 2D-NMR-Experimenten (COSY, inverse H,X-COSY (HETCOR)) zugeordnet. IR (Nujol): ν [cm<sup>-1</sup>] = 1657(w), 1413(m), 1325(w), 1300(w), 1270(m), 1241(m), 1171(m), 1116(m), 1073(m), 1058(w), 1009(m), 984(m), 967(s), 940(w), 924(w), 885(w), 867(m), 798(w), 784(m), 737(w), 655(w), 597(w), 581(m), 569(m), 525(w), 453(w), 423(w), 383(vs), 366(s), 349(m), 313(w), 228(w). Korrekte C,H-Analyse. Das NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist nahezu identisch mit dem der erneut gelösten Reinsubstanz.
- [7] Kristallographische Daten für C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>AsCl<sub>4</sub>GaN<sub>2</sub>: M = 454.74, orthorhomatisch, *Pca*<sub>2</sub><sub>1</sub>, a = 18.471(2), b = 7.000(2), c = 13.738(1) Å, V = 1776.2(8) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.70 Mg m<sup>-3</sup>, μ = 39.84 cm<sup>-1</sup>. Die Daten wurden bei 18 ± 1 °C auf einem Rigaku AFC5R-Diffraktometer (Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Graphitmonochromator) gesammelt (ω-2θ-Scan-Technik, 2θ<sub>max.</sub> = 46.0°). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Blockmatrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis R = 0.0437, R<sub>w</sub> = 0.0437 verfeinert (951 beobachtete Reflexe mit I > 3.00 σ(I), 162 Parameter). Alle Rechnungen wurden auf einem VAX-Computer mit dem Programm paket SHELLX 76 (G. M. Sheldrick, „SHELLX 76. Program for Crystal Structure Determination“, University of Cambridge (Großbritannien), 1976) durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] Siehe beispielsweise a) J. Weiss, W. Eisenhuth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *350*, 9; b) A. Gieren, H. Betz, T. Hübler, V. Lamm, M. Herberhold, K. Guldner, *ibid.* **1984**, *513*, 160; c) M. Veith, B. Bertsch, *ibid.* **1988**, *557*, 7; d) R. Bohra, H. W. Roessky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 1150; e) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1417.
- [9] Kristallographische Daten für C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>AsClN<sub>2</sub>: M = 196.51, monoklin, *P2<sub>1</sub>/n*, a = 6.959(7), b = 9.23(2), c = 12.14(2) Å, β = 95.4(1)<sup>o</sup>, V = 777(4) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.681 g cm<sup>-3</sup>, μ = 46.24 cm<sup>-1</sup>. Die Daten wurden bei –60 ± 1 °C (Schmp. 19 °C) auf einem Rigaku AFC5R-Diffraktometer (Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Graphitmonochromator) gesammelt (ω-2θ-Scan-Technik, 2θ<sub>max.</sub> = 46.0°). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach F in der vollen Matrix bis R = 0.0431, R<sub>w</sub> = 0.0587 verfeinert (841 beobachtete Reflexe mit I > 3.00 σ(I), 73 Parameter). Alle Rechnungen wurden auf einem VAX-Computer mit dem Programm paket TEXSAN (TEXSAN – TEXRAY Single Crystal Structure Analysis Package, Version 5.0, Molecular Structure Corporation, The Woodlands, Texas, 1989) durchgeführt [7].
- [10] **6**-(GaCl<sub>4</sub>): Verfärbung ab 200 °C, Schmp. 218–221 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 4.10 (m, 4 H), 3.85 (m, 4 H); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 49.8, 43.2; IR (Nujol): ν [cm<sup>-1</sup>] = 1416(m), 1282(w), 1252(m), 1149(w), 1137(w), 941(w), 932(w), 907(m), 831(m), 811(m), 668(w), 652(w), 597(w), 441(w), 429(w), 377(vs), 370(vs). Korrekte C,H-Analyse.
- [11] Kristallographische Daten von C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>AsCl<sub>4</sub>GaS<sub>3</sub>: M = 438.74, monoklin *P2<sub>1</sub>*, a = 14.669(2), b = 12.647(5), c = 15.112(2) Å, β = 100.20(1)<sup>o</sup>, V = 2759(2) Å<sup>3</sup>, Z = 8, ρ<sub>ber.</sub> = 2.112 Mg m<sup>-3</sup>, μ = 55.44 cm<sup>-1</sup>. Die Daten wurden bei –60 ± 1 °C (Schmp.: 19 °C) auf einem Rigaku AFC5R-Diffraktometer (Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Graphitmonochromator) gesammelt (ω-2θ-Scan-Technik, 2θ<sub>max.</sub> = 46.0°). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Blockmatrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis R = 0.0468, R<sub>w</sub> = 0.0583 verfeinert (2210 beobachtete Reflexe mit I > 3.00 σ(I), 236 Parameter). Alle Rechnungen wurden auf einem VAX-Computer mit dem Programm paket TEXSAN (TEXSAN – TEXRAY Single Crystal Structure Analysis Package, Version 5.0, Molecular Structure Corporation, The Woodlands, Texas, 1989) durchgeführt.

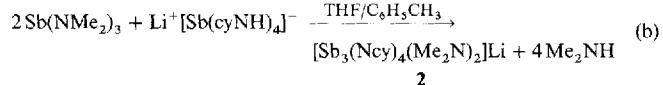
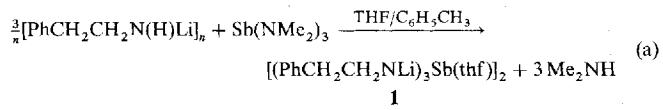
lung, λ = 0.71069 Å, Graphitmonochromator) gesammelt (ω-2θ-Scan-Technik, 2θ<sub>max.</sub> = 46.0°). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in der vollen Matrix bis R = 0.0468, R<sub>w</sub> = 0.0583 verfeinert (2210 beobachtete Reflexe mit I > 3.00 σ(I), 236 Parameter). Alle Rechnungen wurden auf einem VAX-Computer mit dem Programm paket TEXSAN (TEXSAN – TEXRAY Single Crystal Structure Analysis Package, Version 5.0, Molecular Structure Corporation, The Woodlands, Texas, 1989) durchgeführt.

- [12] R. Engler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *406*, 74.
- [13] M. Dräger, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2601.
- [14] Siehe beispielsweise: M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1237.
- [15] a) C. K. Soohoo, S. G. Baxter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7443; b) A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, *ibid.* **1983**, *105*, 7444; c) A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, B. R. Whittlesey, T. C. Wright, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 740.
- [16] N. Burford, P. Losier, C. MacDonald, V. Kyrimis, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1434.
- [17] N. Burford, J. Müller, T. M. Parks, *J. Chem. Educ.*, im Druck.

## Neue Methode zur Synthese von Heterometallkomplexen – Synthesen und Strukturen von [(PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NLi)<sub>3</sub>Sb(thf)]<sub>2</sub> und [Sb<sub>3</sub>(cyN)<sub>4</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Li\*\*

Andrew J. Edwards, Michael A. Paver,  
Paul R. Raithby, Moira-Ann Rennie,  
Christopher A. Russell und Dominic S. Wright \*

Vor kurzem untersuchten wir aufs neue die Verwendbarkeit von (NMe<sub>2</sub>)<sub>3-x</sub>ECI<sub>x</sub> (E = As, Sb, Bi; x = 0–2) als Metallierungsreagentien für Synthesen von Komplexen der Gruppe 15, die N-, P-, O-, S- und andere Atome enthalten. Keiner der früher auf diese Weise hergestellten Antimonkomplexe wurde durch eine Kristallstrukturanalyse oder NMR-Untersuchungen charakterisiert<sup>[1, 2]</sup>. Wir machten die überraschende Beobachtung, daß das in diesen Reaktionen als gasförmiges Nebenprodukt entstehende Me<sub>2</sub>NH in den Dimeren [(Me<sub>2</sub>NH)Cl<sub>2</sub>Sb(μ-OEt)]<sub>2</sub> und [(Me<sub>2</sub>NH)ClSb(μ-tBuN)]<sub>2</sub> sowohl in Lösung als auch im Feststoff als stabiler Ligand auftritt<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier von der zweifachen Metallierung von primären Aminen durch unterschiedliche Metalle als Methode zur Synthese von Heterometallkomplexen mit Amidoantimon-Anionen. Die Heterometallkomplexe **1** und **2** wurden durch Metallierung des neutralen Amidolithiumkomplexes [PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(H)Li]<sub>n</sub> bzw. des Antimonkomplex-Anions Li[Sb(cyNH)<sub>4</sub>] mit Sb(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> hergestellt [Gl. (a) bzw. (b)]. Komplex **1** weist im Festkörper eine Sb<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Li<sub>6</sub>-



[\*] Dr. D. S. Wright, Dr. A. J. Edwards, M. A. Paver, Dr. P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 223/336-362

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (M.A.P., C.A.R., D.S.W., A.J.E.), von Associated Octel, GB-Ellesmere Port (M.A.P., D.S.W.), der Royal Society (P.R.R., D.S.W.), der Nuffield Foundation (D.S.W.) und dem Cambridge Crystallographic Data Centre (M.-A.R.) gefördert. cy = Cyclohexyl.

Käfigstruktur auf und ist das erste strukturell charakterisierte Beispiel eines  $[Sb(NR)_3]^{3-}$ -Ions. In **2**, dem ersten strukturell charakterisierten, mehrkernigen, anionischen Amidoantimon-Komplex, liegt ein  $Sb_3N_6Li$ -Gerüst vor, das die Form eines Liegestuhls hat.

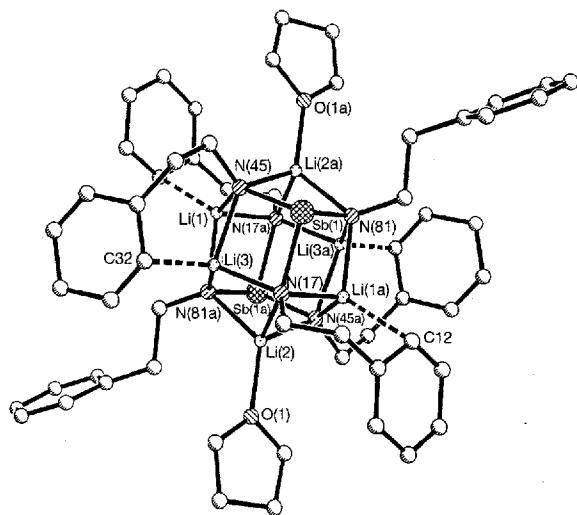


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Sb(1)-N(17) 2.070(3), Sb(1)-N(81) 2.059(3), Sb(1)-N(45) 2.059(3), Li(1a)-N(17) 2.035(7), Li(1a)-N(81) 2.116(8), Li(1a)-N(45a) 2.000(8), Li(2a)-N(81) 2.156(8), Li(2a)-N(45) 2.157(8), Li(2a)-N(17a) 2.137(8), Li(3)-N(17) 2.055(7), Li(3)-N(45) 2.093(7), Li(3)-N(81a) 1.988(7), Li(1a)…C(12) 2.505(8), Li(3)…C(32) 2.418(8), Li(2a)-O(1) 1.954(8); N-Sb-N 94.5 (gemittelt).

Eine bei tiefer Temperatur durchgeführte Kristallstrukturanalyse ergab die aus 14 Atomen gebildete Polyederkäfigstruktur von **1**<sup>[4]</sup> (Abb. 1). Die Struktur kann als eine hexamere Amidolithium-Einheit ( $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{NLi}$ )<sub>6</sub><sup>[5]</sup> angesehen werden, deren beide offenen  $\text{Li}_3\text{N}_3$ -Flächen von je einem Sb-Atom überdeckt sind. Obwohl  $[(i\text{Pr}_3\text{Si})\text{AsLi}]_3\text{Ge}(\text{Bu})_2$ <sup>[6]</sup> und  $[(\text{RNLi})_3\text{SiR}]_2$  ( $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$ ,  $i\text{Bu}$ ,  $\text{Ph}$ )<sup>[7]</sup>;  $\text{R} = i\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$ <sup>[8]</sup>;  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = i\text{Bu}$ <sup>[9]</sup>) ähnliche Polyedergerüste wie **1** haben, ist keine dieser Verbindungen durch Lewis-Basen-Donormoleküle solvatisiert, und alle Li-Atome weisen dieselbe Koordinationsphäre auf. Im Gerüst von **1** hingegen bilden nur vier der sechs Li-Zentren agostische  $ortho\text{-C(H)} \cdots \text{Li}$ -Wechselwirkungen mit den Phenylringen der benachbarten  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{-Gruppen}$  aus. Die  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{-Gruppen}$  sind zu diesen Li-Zentren hin orientiert, überbrücken die N-Li-Bindungen des Polyedergerüsts, wodurch von schwachen Bindungskräften zusammengehaltene  $\text{C}_4\text{NLi}$ -Sechsringe entstehen. Diese agostischen  $\text{C} \cdots \text{Li}$ -Abstände (gemittelt 2.472  $\text{\AA}$ ) liegen zwischen denjenigen in vielen lithiumorganischen Verbindungen<sup>[10]</sup> (z.B. Abstand zwischen Tetrameren in  $(\text{MeLi})_4$  2.37  $\text{\AA}$ <sup>[11]</sup>) und denjenigen in Amidolithium-Komplexen (z.B. kürzester  $ortho\text{-C(H)} \cdots \text{Li}$ -Abstand im trimeren  $[(\text{PhCH}_2)_2\text{NLi}]_3$  2.70  $\text{\AA}$ <sup>[12]</sup>). Die agostische Wechselwirkung der beiden restlichen Li-Zentren wird durch ihre Solvatation mit THF-Molekülen gestört. Die an diese Li-Atome gebundenen  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{-Gruppen}$  weisen vom Polyedergerüst weg, so daß keine Wechselwirkung mehr mit den Li-Zentren möglich ist.

Die Geometrie des  $Sb_2\text{N}_6\text{Li}_6$ -Käfigs in **1** wird sowohl durch die beiden überdachenden Sb-Zentren als auch durch die unterschiedlichen Wechselwirkungen der Lithium-Kationen (agostisch und THF) festgelegt. Im Gegensatz zu den weitgehend symmetrischen, pyramidalen  $[(\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{N})_3\text{Sb}]^{3-}$ -Ionen (Sb-N 2.063  $\text{\AA}$ , N-Sb-N 94.5°, gemittelte Werte) ist die zentrale

$\text{Li}_6\text{N}_6$ -Einheit in **1** stark verzerrt (Bereich für Li-N 1.998(7)–2.157(8)  $\text{\AA}$ ). Die längsten Li-N-Abstände sind den vierfach koordinierten, THF-solvatisierten Li-Atomen (Li-N 2.150  $\text{\AA}$ , gemittelt) und die kürzesten den übrigen koordinativ ungesättigten Li-Atomen (Li-N 2.050  $\text{\AA}$ , gemittelt) zuzuordnen.

Eine bei tiefer Temperatur durchgeführte Kristallstrukturanalyse von **2** ergab für die zentrale  $Sb_3\text{N}_6\text{Li}$ -Einheit eine Liegestuhl-ähnliche Struktur<sup>[4]</sup> (Abb. 2). Vier  $\mu\text{-Ncy}$ -Liganden ver-

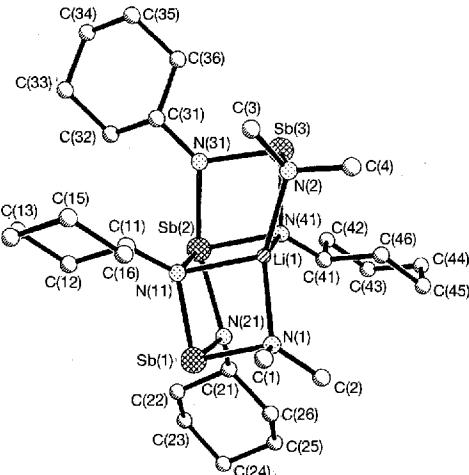


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall, H-Atome weggelassen. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Sb(2)-N(1) 2.128, Sb(2)-N(41) 2.112, Sb(2)-N(31) 2.237, Sb(2)-N(21) 2.224, Sb(1)-N(21) 1.986, Sb(1)-N(11) 2.059, Sb(1)-N(1) 2.156, Sb(3)-N(31) 1.990, Sb(3)-N(41) 2.039, Sb(3)-N(2) 2.155, Li(1)-N(2) 2.074, Li(1)-N(1) 2.085, Li(1)-N(11) 2.128, Li(1)-N(41) 2.156; N(31)-Sb(2)-N(41) 73.8, N(31)-Sb(2)-N(11) 86.6, N(41)-Sb(2)-N(21) 84.1, N(41)-Sb(2)-N(11) 92.5, N(11)-Sb(2)-N(21) 74.6, N(31)-Sb(2)-N(21) 150.3, N(11)-Sb(1)-N(21) 81.4, N(11)-Sb(1)-N(1) 87.0, N(21)-Sb(1)-N(1) 96.0, N(31)-Sb(3)-N(2) 97.3, N(31)-Sb(3)-N(41) 80.9, N(2)-Sb(3)-N(41) 88.3, N(2)-Li(1)-N(11) 120.0, N(2)-Li(1)-N(41) 87.4, N(11)-Li(1)-N(41) 91.3, N(2)-Li(1)-N(1) 143.6, N(1)-Li(1)-N(11) 87.1, N(1)-Li(1)-N(41) 117.9.

binden das zentrale, vierfach koordinierte Sb(2)-Atom mit den beiden terminalen, dreifach koordinierten Sb-Atomen Sb(1) und Sb(3). Zusätzlich sind zwei dieser  $\mu\text{-Ncy}$ -Brücken sowie die NMe<sub>2</sub>-Gruppen der terminalen Sb-Atome noch an das Li<sup>+</sup>-Ion koordiniert. Komplex **2** kann als ein Ionenpaar beschrieben werden, bestehend aus dem dreikernigen Amidoantimon-Anion  $[\text{Me}_2\text{NSb}(\mu\text{-Ncy})_2\text{Sb}(\mu\text{-Ncy})_2\text{SbNMe}_2]^-$  und Li<sup>+</sup>.

Erwartungsgemäß ist das mit SF<sub>4</sub> (10 e<sup>-</sup>) isoelektronische zentrale Sb(2)-Atom Teil einer pseudo-quadratischen Pyramide. Obwohl die Sb(2)-N-Abstände nahezu symmetrisch angeordnet sind (zwei kurze Bindungen (Sb(2)-N(11,41) 2.120 und zwei lange Bindungen Sb(2)-N(21,31) 2.230  $\text{\AA}$ ; gemittelte Werte), weichen die Bindungswinkel am Sb(2)-Atom stark vom idealen Winkel ab (N-Sb(2)-N im Bereich von 73.8 bis 150.3°). An die beiden terminalen Sb-Zentren Sb(1) und Sb(3) sind jeweils eine NMe<sub>2</sub>- und zwei  $\mu\text{-Ncy}$ -Gruppen gebunden. Die Zentren Sb(1) und Sb(3) weisen ähnliche, aber nicht identische Koordinationssphären auf (verzerrt pyramidale Geometrien, N-Sb(1,3)-N 80.9–97.3°). Die Sb-( $\mu\text{-Ncy}$ )-Abstände von Sb(1) und Sb(3) sind mit durchschnittlich 2.019  $\text{\AA}$  kürzer als die entsprechenden Sb-(NMe<sub>2</sub>)-Abstände (2.156  $\text{\AA}$ , gemittelt) und auch kürzer als die Sb(2)-( $\mu\text{-Ncy}$ )-Abstände (2.175  $\text{\AA}$ , gemittelt).

Das Li<sup>+</sup>-Ion in **2** ist an beide Me<sub>2</sub>N-Gruppen (Li(1)-N(1,2) 2.080  $\text{\AA}$ , gemittelt) und an zwei der  $\mu\text{-Ncy}$ -Liganden (Li(1)-N(11,41) 2.142  $\text{\AA}$ , gemittelt) koordiniert. Obwohl die Koordinationszahl 4 typisch für Li<sup>+</sup>-Ionen ist<sup>[5, 10]</sup>, ist die Koordinationsphäre des Li-Zentrums in **2** doch besonders verzerrt (N-Li-N 87.1 bis –143.6°). Die „verzerrten“ Winkel in **2**, besonders in der

Koordinationssphäre von Sb(2), resultieren vermutlich aus Spannungen durch die Koordination des Li<sup>+</sup>-Ions an das Anion von **2**. Obwohl bereits Sb-[<sup>13</sup>C-<sup>15</sup>S] und andere<sup>[16]</sup> Hauptgruppenmetall-Käfigkomplexe mit Amidoliganden und vergleichbarer Struktur bekannt sind, ist **2** die erste strukturell charakterisierte Verbindung mit einem mehrkernigen Amidoantimon-Anion.

Neben interessanten Strukturdetails von **1** und **2** zeigen unsere Untersuchungen, daß Sb(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> als Metallierungsreagens zur Synthese von neuen anionischen Amidoheterometallkomplexen eingesetzt werden kann. Die Komplexe **1** und **2** können als Quellen für [Sb(NR)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> bzw. [(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Sb<sub>3</sub>(NR)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen fungieren, und diese sind potentielle Liganden für andere Haupt- und Nebengruppenmetalle. Zur Zeit befassen wir uns mit der Synthese solcher Verbindungen und untersuchen ihre Koordinationschemie.

## Experimentelles

**1:** Eine Lösung von 2-Phenylethylamin (0.94 mL, 7.5 mmol) in 10 mL THF wurde bei 0 °C mit nBuLi (4.69 mL, 7.5 mmol, 1.6 M in Hexan) versetzt. Anschließendes Erwärmen (Rückfluß) und Röhren (5 min) der Mischung ergab eine tiefrote Lösung. Nach vollständigem Abziehen des Solvens im Vakuum und Zugabe von 20 mL Toluol wurde eine orange Lösung erhalten, die auf -78 °C gekühlt wurde. Bei dieser Temperatur wurde Sb(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (0.64 g, 2.5 mmol) zugefügt und danach langsam auf 60 °C erwärmt und 1 h gerührt. Dabei wurde eine gelbe Lösung sowie Zersetzungsprodukte erhalten. Nach Filtration über Celit und Einengen des Filtrats auf ca. die Hälfte des ursprünglichen Volumens fiel bereits gelber Feststoff aus, der durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurde. **1** wurde in Form gelber Kristallblöcke aus der gekühlten Lösung (5 °C, 24 h) erhalten. Die Isolierung von **1** unter Vakuum führte zum Verlust von Solvens-THF des Kristalls. Die Kristallstrukturanalyse von **1** wurde an einem THF-haltigen Kristall direkt aus der Lösung durchgeführt, die folgenden Daten hingegen am solvensfreien Pulver nach der Isolierung erhalten. Ausbeute 0.25 g (20%, erste Fraktion); korrekte C,H,N-Elementaranalyse; Schmp. >90 °C (langsame Zersetzung zu schwarzem Feststoff, kein Schmelzen <300 °C); IR (Nujol), ν<sub>max</sub> [cm<sup>-1</sup>] = ca. 3070 (w, C-H (Aryl)); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, 250 MHz): δ = 7.2–7.0 (m, 5H, Ph), 2.70 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>), 2.47 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>).

**2:** Eine Lösung von Cyclohexylamin (0.99 g, 10.0 mmol) in 10 mL THF wurde bei 0 °C mit nBuLi (6.25 mL, 10 mmol, 1.6 M in Hexan) versetzt. Anschließende Zugabe von SbCl<sub>3</sub> (0.57 g, 2.5 mmol) und Röhren (15 min) bei 30 °C ergab eine gelbe Lösung. Nach Abziehen aller flüchtigen Komponenten wurde das Produkt durch Extraktion mit 10 mL Toluol von LiCl abgetrennt. Nach Filtration wurde die gelbe Lösung von (cyNH)<sub>4</sub>Sb<sup>-</sup>Li<sup>+</sup> in Toluol auf -78 °C gekühlt und mit (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Sb (1.27 g, 5.0 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend erst bei 60 °C (3 h) und danach bei Raumtemperatur (16 h) gerührt, wobei sich ein blaßgelber Niederschlag bildete. Nach Einengen der Lösung unter Vakuum fielen größere Mengen des gelben Feststoffs aus, der durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurde. **2** wurde in Form gelber, säulenförmiger Kristalle aus der gekühlten Lösung (10 °C, 24 h) erhalten. Ausbeute 0.67 g (32%, erste Fraktion); korrekte C,H,N-Elementaranalyse; Schmp. 195–197 °C; <sup>1</sup>H-NMR (25 °C, 250 MHz, [D<sub>3</sub>]Pyridin): δ = 3.34 (s, 12H, Me<sub>2</sub>N), 0.5–2.5 (br. m, 44H, cyN).

Eingegangen am 22. Dezember 1993,  
veränderte Fassung am 9. März 1994 [Z 6573/6628]

- [1] a) K. Moedritzer, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 609; b) A. Kienemann, G. Levy, F. Schué, C. Taniélian, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, 143.
- [2] a) F. Ando, T. Hayashi, K. Ohashi, J. Koketsu, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 2011; b) W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, M. E. Green, D. R. Hockless, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4680.
- [3] a) A. J. Edwards, N. E. Leadbeater, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, eingereicht; b) A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, eingereicht.
- [4] Kristallstrukturdaten von **1**: C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>Li<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Sb, *M* = 572.16, monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n*, *a* = 10.207(2), *b* = 11.361(2), *c* = 24.124(5) Å, β = 99.03(3)°, *V* = 2762.8(9) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.376 M g m<sup>-3</sup>, *F*(000) = 1168, λ = 0.71073 Å, *T* = 153(2) K, μ(MoKα) = 1.022 mm<sup>-1</sup>. Die Daten wurden auf einem Siemens-Stoe-AED-Diffraktometer an einem schockgekühlten Kristall im Öl tropfen (T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615) nach der θ/ω-Abstastung (7.00 ≤ 2θ ≤ 45.00°) gesammelt. Kristallabmessungen: 0.39 × 0.32 × 0.25 mm. Von 3694 gesammelten Reflexen waren 3593 unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELX TL PLUS) und mit voller Matrix nach dem Kleinstfehlerquadrat-Verfahren gegen *F*<sup>2</sup> verfeinert (SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993); *wR*1 = 0.0289, *wR*2 = 0.1051 [*F* > 4σ(*F*)], *wR*1 = 0.0353, *wR*2 = 0.1281 (alle Daten) [*R*1 = ∑|*F*<sub>0</sub>| - |*F*<sub>c</sub>|]/|*F*<sub>0</sub>|, *R*2 = √{[sum w(*F*<sub>0</sub><sup>2</sup> - *F*<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]/[sum w*F*<sub>0</sub><sup>2</sup>]}, *w* = 1/[σ<sup>2</sup>(*F*<sub>0</sub><sup>2</sup>) + (xP)<sup>2</sup> + yP], *P* = (*F*<sub>0</sub><sup>2</sup> +

2*F*<sub>c</sub><sup>2</sup>)/3]. Extremwerte in der endgültigen Differenzkarte: 0.843 und -0.936 e Å<sup>-3</sup>. Kristallstrukturdaten von **2**: C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>Li<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>, *M* = 848.98, triklin, Raumgruppe *P1*, *a* = 9.624(2), *b* = 11.445(2), *c* = 17.006(3) Å, α = 105.11(3), β = 99.97(3), γ = 101.65(3)°, *V* = 1719.9(6) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.639 M g m<sup>-3</sup>, *F*(000) = 844, λ = 0.71073 Å, *T* = 153(2) K, μ(MoKα) = 2.365 mm<sup>-1</sup>. Die Daten wurden auf einem Siemens-Stoe-AED-Diffraktometer an einem schockgekühlten Kristall im Öl tropfen nach der θ/ω-Abstastung (7.12 ≤ 2θ ≤ 45.00°) gesammelt. Kristallabmessungen: 0.33 × 0.29 × 0.26 mm. Von 4686 gesammelten Reflexen waren 4505 unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELX TL PLUS) und mit voller Matrix nach dem Kleinstfehlerquadrat-Verfahren gegen *F*<sup>2</sup> verfeinert (SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993); *wR*1 = 0.0197, *wR*2 = 0.0702 [*F* > 4σ(*F*)], *wR*1 = 0.0273, *wR*2 = 0.1159 (alle Daten) [*wR*1 = ∑|*F*<sub>0</sub>| - |*F*<sub>c</sub>|]/|*F*<sub>0</sub>|, *wR*2 = √{[sum w(*F*<sub>0</sub><sup>2</sup> - *F*<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]/[sum w*F*<sub>0</sub><sup>2</sup>]}. Extremwerte in der endgültigen Differenzkarte: 1.088 und -1.405 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [5] a) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167; b) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47.
- [6] L. Zsolnai, G. Huttner, M. Drieß, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1549–1551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1439–1440.
- [7] D. J. Brauer, H. Bürger, G. L. Liewald, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 305–320.
- [8] D. J. Brauer, H. Bürger, G. L. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 119–130.
- [9] M. Veith, A. Spaniol, J. Pöhlmann, F. Gross, V. Huch, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2625–2635.
- [10] W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353.
- [11] a) E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 197; b) E. Weiss, G. Henken, *ibid.* **1970**, *21*, 265.
- [12] a) D. R. Armstrong, R. E. Mulvey, G. T. Walker, D. Barr, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 617; b) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 285.
- [13] O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, H. Conrad, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 427–428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 404–405.
- [14] W. Neubert, H. Pritkow, H. P. Latscha, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 298–299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 287–288.
- [15] M. Björgvinnsson, H. W. Roesky, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 767–769.
- [16] M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 3–16.

## Metallierung von Tris(trimethylsilyl)- und Tris(dimethylphenylsilyl)methan mit Methylnatrat: Synthese und Struktur des ersten Dialkynatrats\*\*

Salih S. Al-Juaid, Colin Eaborn, Peter B. Hitchcock, Keith Izod, Michael Mallien und J. David Smith\*

Als erstes Beispiel einer bereits viele Jahre zuvor postulierten, jedoch nie beobachteten Substanzklasse wurde 1983 das Diorganolith  $[Li(thf)]_2[LiR_2]$ ,  $R = C(SiMe_3)_3$ , durch Metallierung von  $(Me_3Si)_3CH$  mit MeLi in Tetrahydrofuran erhalten<sup>[1]</sup>. Außer zwei weiteren danach isolierten Salzen dieses Typs,  $[Li(tmnen)]_2[LiR_2]$ <sup>[2]</sup> ( $tmnen = Me_2N(CH_2)_2NMe_2$ ) und  $[(pmmdta)Li(\mu-Cl)(pmmdta)][LiR_2]$ <sup>[3]</sup> ( $pmmdta = Me_2N(CH_2)_2NMe(CH_2)_2NMe_2$ ), wurde kein anderes Diorganolithat beschrieben. Obwohl Organonatrium-Verbindungen seit über 70 Jahren bekannt sind<sup>[4]</sup>, gibt es noch kein Beispiel für ein Diorganonatrat. Wir beschreiben nun die Synthese und Strukturbestimmung einer solchen Verbindung.

[\*] Dr. J. D. Smith, Dr. S. S. Al-Juaid, Prof. C. Eaborn, Dr. P. B. Hitchcock, Dr. K. Izod, Dr. M. Mallien  
School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex  
GB-Brighton, BN1 9QJ (Großbritannien)  
Telefax: Int. +273/677-196

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council und von der saudi-arabischen Regierung (Stipendium für S. S. Al-J.) gefördert.