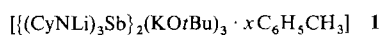


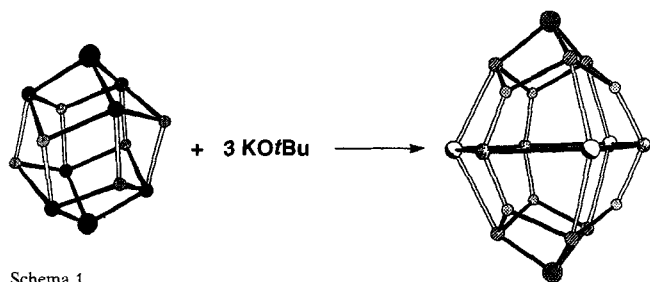
Erweiterung der Käfigstruktur von $[(\text{CyNLi})_3\text{Sb}]_2$; Synthese und Struktur des Trimetallkomplexes $\{[(\text{CyNLi})_3\text{Sb}]_2(\text{tBuOK})_3 \cdot x \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\}^{**}$

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

Polyamidoantimon-Käfigverbindungen lassen sich durch „gemischte Metallierung“ von Dimethylamidoantimon-Verbindungen mit einfachen Metallamiden RNH_2 [1, 2] herstellen. So führt die Reaktion von $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ mit $[\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{NHLi}]_n$ zu $[(\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{NHLi})_3\text{Sb} \cdot \text{THF}]_2$, einem das $[\text{Sb}(\text{NR})_3]^{3-}$ -Ion enthaltenden Komplex [1]. Das Gerüst dieses Komplexes ist ein $\text{Sb}_2\text{N}_6\text{Li}_6$ -Polyeder, der einen Li_6N_6 -Kern enthält, dessen Li_3N_3 -Flächen von zwei Sb-Atomen überdacht werden [3]. Diese Polyamidoantimon-Anionen können als stabile Liganden für andere Metalle fungieren. So entsteht bei der Transmetallierung von $\text{Li}_4[\text{Sb}_2(\text{NCy})_4]_2$ mit CuCl der Komplex $\text{Cu}_4[\text{Sb}_2(\text{NCy})_4]_2$, in dem zwei $[\text{Sb}_2(\text{NCy})_4]^{2-}$ -Ionen eine planare Cu_4 -Einheit komplexieren [4]. Hier berichten wir über eine unerwartete Alternative im Koordinationsverhalten dieser Anionen gegenüber anderen Salzen. Einfaches Vermischen des Dimetallkomplexes $[(\text{CyNLi})_3\text{Sb}]_2$ mit KOtBu führt zur Cokomplexierung der neutralen Komponenten, und es entsteht der bemerkenswerte Trimetallkomplex **1**.



Eine Käfigerweiterung (Schema 1) des Edukts hat in **1** zu einem Käfig geführt, der aus zwanzig (!) Atomen besteht, wie eine Strukturbestimmung bei tiefer Temperatur [5] ergab.



Schema 1.

Der zentrale Käfig von **1** enthält einen planaren $[\text{K}(\mu_2\text{-OtBu})_3]$ -Ring, der zwischen den intakten, neutralen Hälften der Ausgangsverbindung $[(\text{CyNLi})_3\text{Sb}]_2$ liegt (Abb. 1 oben) [1]. Zwei K^+ -Ionen zeigen eine lockere π -Wechselwirkungen mit

Toluolmolekülen; gemeinsam mit den beiden zusätzlich im Gitter befindlichen Toluolmolekülen ergeben sich somit insgesamt vier Toluolmoleküle ($x = 4$) pro Molekül von **1** (Abb. 1 unten). Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer analytischer Untersuchungen (ca. 3.5–4.0 Toluolmoleküle pro Molekül von **1**). Obwohl tripodale Amidkomplexe von Hauptgruppenmetallen untersucht worden sind [6], gibt es kein Vorbild für die Struktur von **1** sowie für die zu ihm führende Käfigerweiterung.

Abgesehen von einer leichten Verringerung der N-Sb-N-Winkel ähnelt die Struktur des $[(\text{CyN})_3\text{Sb}]^{3-}$ -Fragments in **1** der Struktur des entsprechenden Teils in $[(\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{NHLi})_3\text{Sb} \cdot \text{THF}]_2$ (durchschnittliche Bindungslängen und -winkel: Sb-N 2.063 Å, N-Sb-N 91.3° in **1** und Sb-N 2.063 Å, N-Sb-N 94.5° in $[(\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{NHLi})_3\text{Sb} \cdot \text{THF}]_2$ [1]). Deutlicher ist der Unterschied in der N-Li-Bindungslänge (Durchschnittswert in **1** 2.01 Å und in $[(\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{NHLi})_3\text{Sb} \cdot \text{THF}]_2$ 2.10 Å [1]). Obwohl weder die K-O-Bindungen noch die Winkel im äquatorialen $[\text{K}(\mu_2\text{-OtBu})_3]$ -Fragment völlig symmetrisch sind, ist der Ring planar (durchschnittliche Bindungslängen und -winkel: K-O 2.904 Å, O-K-O 112.3°, K-O-K 127.7°). Der Ring ist durch K-N- und O-Li-Bindungen symmetrisch mit den beiden $[(\text{CyNLi})_3\text{Sb}]$ -Fragmenten verknüpft (durchschnittliche Bindungslängen: K-N 2.854 Å, O-Li 1.90 Å). Somit stabilisieren die endständigen $[(\text{CyNLi})_3\text{Sb}]$ -Einheiten sowohl als Donoren als auch als Acceptoren den Ring. Der K_3O_3 -Ring in **1** ist ein sehr ungewöhnliches Strukturelement; ein Analogon findet sich lediglich in der Verbindung $[\text{K}(\text{NCS})_3 \cdot 5\text{HMPA}]$ (HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriäthyläther) [7], deren Käfigstruktur einen äquatorialen K_3O_3 -Ring enthält, der aus den O-Atomen von drei HMPA-Liganden und drei K^+ -Ionen gebildet wird; der Ring wird von zwei μ_3 -O-HMPA-Liganden überbrückt.

Die K^+ -Ionen sind pseudo-quadratisch-pyramidal von zwei O-Atomen des K_3O_3 -Rings und zwei N-Atomen der beiden $[(\text{CyNLi})_3\text{Sb}]$ -Fragmente koordiniert (durchschnittliche Bindungswinkel: N-K-N 125.5°, Li-O-Li 125.3°, O-K-N 75.2°). Diese Geometrie erlaubt eine lockere Koordination der K^+ -Ionen durch Toluol in der äquatorialen Käfigebene. Die Ionen-Dipol-Wechselwirkung aromatischer Liganden mit K^+ -Ionen ist gut dokumentiert [8]; üblicherweise liegen die Abstände K^+ -Ringzentrum zwischen 3.18 und 3.59 Å, bei **1** betragen sie 3.43 und 3.79 Å. Schließlich gibt es noch schwache agostische Wechselwirkungen zwischen Cyclohexyl- α -C-H und K^+ -Ionen ($\alpha\text{-C} \cdots \text{K}^+$ 3.21(1)–3.352(9) Å). Diese Abstände sind typisch für Organokaliumverbindungen [9].

Die ungewöhnliche, zu **1** führende Cokomplexierung von $[(\text{CyNLi})_3\text{Sb}]_2$ und KOtBu wird wahrscheinlich durch die Bildung starker Li-O-Bindungen begünstigt. Wir untersuchen derzeit weitere Reaktionen von $[(\text{CyNLi})_3\text{Sb}]_2$ und verwandten Polyamidoantimon-Komplexen mit Alkaliden und Amiden der Haupt- und Nebengruppenmetalle.

Experimentelles

$[(\text{CyNLi})_3\text{Sb}]_2$ wurde durch Metallierung von CyNH_2 (8.91 g, 90 mmol) in Toluol mit $n\text{BuLi}$ (56.25 mL, 1.6 mol L⁻¹ in Hexan, 90 mmol) und anschließende Zugabe von $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ (7.59 g, 30 mmol) bei 20 °C hergestellt. Nach Filtration der gelben Lösung und Einengung im Vakuum (auf ca. 10 mL) wurde der Komplex als hellgelbes Pulver isoliert (10.4 g, 80%). Zu einer farblosen Suspension von $[(\text{CyNLi})_3\text{Sb}]_2$ (2.165 g, 2.5 mmol) in Toluol (20 mL) wurde KOtBu (0.841 g, 7.5 mmol) zugegeben. Durch 30 min Rühren bei 20 °C verfärbte sich die Lösung orangerot. Der verbleibende Feststoff wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum auf ca. 5 mL eingengt. Es fiel ein gelber Feststoff aus, der durch Erwärmung erneut in Lösung gebracht wurde; nach 24 h bei 5 °C erhielt man gelbe Kristalle von **1** in niedriger, aber reproduzierbarer Ausbeute (0.20 g aus der ersten Fällung, 10%). (Obwohl wir annehmen, daß die niedrige Ausbeute auf die große Löslichkeit von **1** in Toluol zurückzuführen ist, können Neben- oder Gleichgewichtsreaktionen nicht ausgeschlossen

[*] 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 CB11EW (Großbritannien)
Dr. D. Barr
Associated Octel, GB-Ellesmere Port, South Wirral L65 4HF (Großbritannien)

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

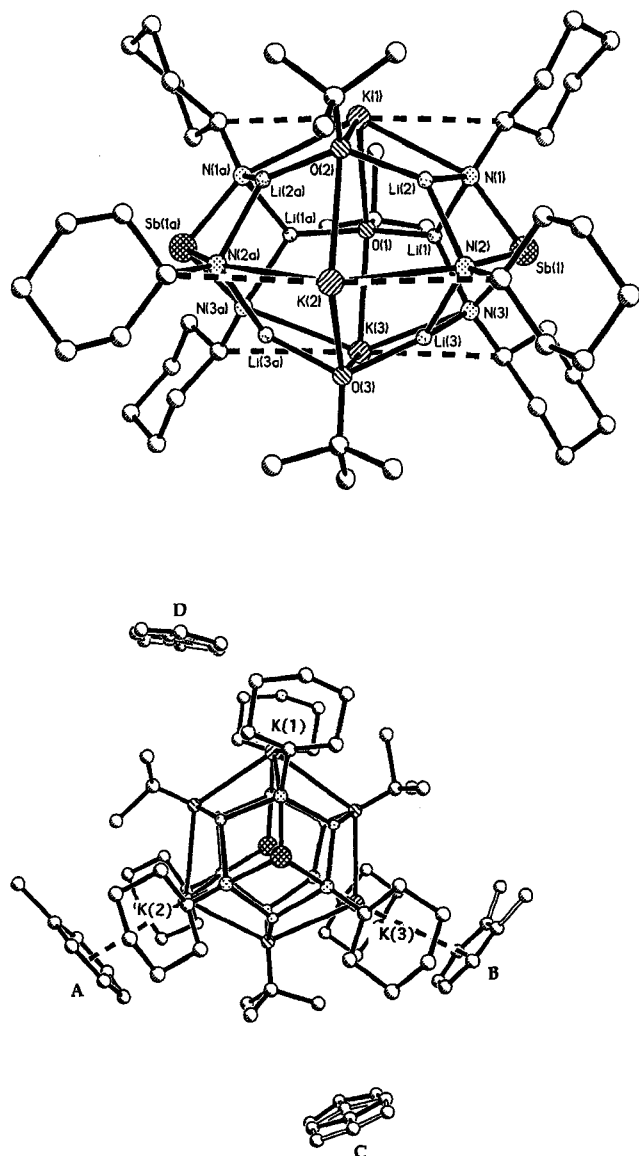


Abb. 1. Oben: Molekülstruktur von **1** im Kristall. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte, durchschnittliche Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sb-N 2.063, N-Li 2.01, K-N 2.854, K-O 2.90 (von 2.83 bis 3.05), Li-O 1.90, Cy- α -C...K von 3.21(1) bis 3.352(9); N-Sb-N 91.3, O-K-O 112.3, K-O-K 127.7, N-K-N 125.5, Li-O-Li 125.3, O-K-N 75.2. Unten: Solvatisierung von **1** durch Toluol. Die Fehlordnung der Ringe B, C und D wurde mit 50% Besetzungswahrscheinlichkeit für jede aufgezeigte Position modelliert; K(2)...A(Ringzentrum) 3.43 Å, K(3)...B(Ringzentrum) 3.78 Å.

werden.) Die Kristalle von **1** verfärben sich bei 155 °C und verflüssigen sich unter Freisetzung von Toluol bei 178–180 °C. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , + 25 °C): δ = 7.10 (m, Aryl-C-H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 3.63 (m, α -C-H von CyN), 2.10 (s, CH_3 von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 0.7–3.0 (br. m, CH_2 von CyN), 1.25 (*t*BuO); die relativen Intensitäten konnten aufgrund der Überlappung der *t*BuO-, CyN- CH_2 - und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ -Signale nicht bestimmt werden. Die Elementaranalyse (C,H,N) bestätigt die Anwesenheit von 3.5–4.0 Toluolmolekülen pro Molekülen von **1**.

Eingegangen am 11. November 1994,
veränderte Fassung am 11. Februar 1995 [Z 7470]

Stichworte: Antimonverbindungen · Kaliumverbindungen · Käfigverbindungen · Lithiumverbindungen

- [1] A. J. Edwards, M. A. Paver, M.-A. Rennie, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1277.
- [2] R. Alton, D. Barr, A. J. Edwards, M. A. Paver, M.-A. Rennie, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1481.
- [3] 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.
- [4] D. Barr, A. J. Edwards, S. Pullen, M. A. Paver, M.-A. Rennie, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1875.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{76}\text{H}_{125}\text{K}_3\text{Li}_6\text{N}_6\text{O}_3\text{Sb}_2$, $M_r = 1573.26$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/m$, 13.022(3), $b = 19.661(4)$, $c = 16.686(3)$ Å, $\beta = 99.86(3)^\circ$, $V = 4209(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.241$ Mg m⁻³, $F(000) = 1556$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 153(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.835$ mm⁻¹. Stoe-AED-Diffraktometer; der Kristall ($0.35 \times 0.35 \times 0.26$ mm) wurde direkt der Lösung entnommen, mit Öl ummantelt und schnell abgekühlt. (Technik nach: T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615); θ/ω -Methode ($7.20 \leq 2\theta \leq 45.00$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL PLUS) und in der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Quadrate in F^2 (SHELXL-93; G. M. Sheldrick, Göttingen, **1993**) bis $R1 = 0.072$ und $wR2 = 0.195$ [$F > 4\sigma(F)$] sowie $R1 = 0.093$ und $wR2 = 0.232$ (alle Daten) [$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR2 = \sqrt{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP^2]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$] verfeinert. Größtes Merkmal in der endgültigen Elektronendichteverteilung: 1.949 und -0.910 e Å⁻³. Die Toluolmoleküle A und B (Abb. 1 unten) sind 3.43 und 3.78 Å von K(2) bzw. K(3) entfernt, wobei Toluol B eine Fehlordnung bezüglich der CH_3 -Gruppe zeigt, welche zwei unterschiedliche Positionen mit jeweils 50% Wahrscheinlichkeit besetzt. Die gitterständigen Toluolmoleküle C und D zeigen ebenfalls eine auf zwei Positionen verteilte 50proz. Fehlordnung; zur besseren Visualisierung ist dies schematisch in Abbildung 1 unten gezeigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] L. Zsolnai, G. Huttner, M. Driß, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1439; D. J. Brauer, H. Bürger, G. L. Liewald, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 305; D. J. Brauer, H. Bürger, G. L. Liewald, *ibid.* **1986**, *308*, 119; M. Veith, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 269; M. Veith, A. Spaniol, J. Pöhlmann, F. Gross, V. Huch, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2625.
- [7] D. Barr, M. J. Doyle, S. R. Drake, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1767.
- [8] a) C. J. Schaveien, J. B. van Mechelen, *Organometallics* **1991**, *10*, 1704; b) G. R. Fuentes, P. S. Coan, W. E. Streih, K. G. Caulton, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2371; c) M. J. Geary, R. H. Cayton, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *ibid.* **1992**, *11*, 1369; d) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 554.
- [9] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169.