

Nach dem Entfernen des Solvens im Vakuum wurde entgastes Toluol einkondensiert. Man entfernte das Lithium und kühlte die Lösung ab, wobei quantitativ dunkelrote Kristalle von **2** erhalten wurden. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K, TMS): $\delta = 0.13$ (s, 8H, CH_2), 0.32 (s, 48H, CH_3), 1.26 (br. s, 8H, THF), 3.46 (br. s, 8H, THF); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K, TMS): $\delta = 6.0$ (CH_3), 9.5 (CH_2), 25.3 (THF), 69.7 (THF), 73.2 (C), 182.8 (C); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K, TMS): $\delta = -11.8$; $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K, LiCl in MeOH, externer Standard): $\delta = -0.66$.

Eingegangen am 23. Januar 1998 [Z11396]

Stichwörter: Carbanionen • Ionenpaare • Lithium • Silicium

- [1] Übersichten: a) K. Müllen, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 603; b) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353; c) C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169; d) M. Rabinovitz, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *14*, 99; e) A. B. Sannigrahi, T. Kar, B. G. Niyogi, P. Hobza, P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1061; f) H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H. F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550; g) A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer, *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview*, Wiley, New York, **1995**.
- [2] Neuere Untersuchungen über die Dynamik von Inversionen bei Carbanionen: a) H. J. Reich, K. J. Kulicke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6621; b) R. W. Hoffmann, R. K. Dress, T. Ruhland, A. Wenzel, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 861; c) H. J. Reich, K. J. Kulicke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 273.
- [3] [4]Radialen **1** wurde in Form gelber Kristalle in 11% Ausbeute in intramolekularer Reaktion von Hexadecamethyl-3,5,8,10,13,15,18,20-octasilacycloicosa-1,6,11,16-tetraen mit $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (3 Mol-äquiv.) durch Bestrahlen ($\lambda > 300$ nm) unter Rückfluß in THF-Lösung erhalten. Verwendet man nur 1 Moläquiv. des Mangankomplexes erhielt man das Octasilyl-substituierte Trimethylencyclopentenderivat in 17% Ausbeute. Für π -Elektronensysteme wie **1**, die aus siliciumhaltigen makrocyclischem Polyacetylen erhalten werden, siehe: H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 327. Über Trimethylen-cyclopenten und dessen vielfach lithiiertes Tetraanion wurde berichtet: A. Sekiguchi, T. Matsuo, C. Kabuto, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2462.
- [4] Spektroskopische und physikalische Daten von **1**: Schmp. 219–220 °C; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]\text{Chloroform}$, TMS): $\delta = 0.05$ (s, 8H, CH_2), 0.14 (s, 48H, CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_1]\text{Chloroform}$, TMS): $\delta = 2.1$ (CH_3), 10.8 (CH_2), 134.7 (C), 167.5 (C); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_1]\text{Chloroform}$, TMS): $\delta = -7.8$.
- [5] Das durch Metallieren von 1,2-Dimethyl-3,4-bismethylen-cyclobuten mit $n\text{BuLi/KORBu}$ oder $n\text{BuLi}/N,N,N',N'\text{-Tetramethylethylendiamin}$ erhaltene [4]Radialen-Dianion konnte durch Abfangexperimente charakterisiert werden: W. T. Thorstad, N. S. Mills, D. Q. Buckelew, L. S. Govea, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 773.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **2**: Einkristall mit den Abmessungen $0.35 \times 0.30 \times 0.25$ mm³ in einer abgeschmolzenen Glaskapillare, $T = 150$ K, Mac-Science-DIP2020-Image-Plate-Diffraktometer, graphit-monochromatisierte MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å); $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Li}_2\text{O}_2\text{Si}_8$, $M_r = 767.47$, $a = 9.506(1)$, $b = 22.105(1)$, $c = 11.869(1)$ Å, $\beta = 112.197(1)^\circ$, $V = 2309.20(1)$ Å³, monoklin, Raumgruppe = $P2_1/c$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.164$ g cm⁻³. Der abschließende R -Wert war 0.031 ($R_w = 0.038$) für 4208 Reflexe mit $I_o > 2\sigma(I_o)$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als "supplementary publication no. CCDC-101602" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] Die temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen können nicht mit $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ als Solvens durchgeführt werden. Beim Abkühlen entstanden Kristalle des Bis-Kontaktionenpaars, die die NMR-Dynamik-Untersuchungen verhinderten.

- [8] Spektroskopische Daten von **2** in $[\text{D}_8]\text{THF}$: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K, TMS): $\delta = -0.23$ (d, $J = 12.6$ Hz, 4H, CH_2), -0.17 (d, $J = 12.6$ Hz, 4H, CH_2), 0.04 (s, 48H, CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K, TMS): $\delta = 6.4$ (CH_3), 6.9 (CH_3), 11.4 (CH_2), 66.8 (C), 180.7 (C); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K, TMS): $\delta = -13.5$; $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K, LiCl in MeOH, externer Standard): $\delta = -0.38$, -0.66 .
- [9] Das Signal bei $\delta = -0.38$, das dem solvatisierten Li^+ -Ion zugeordnet wurde, wird bei Zugabe von $^6\text{LiBr}$ zur Lösung infolge des schnellen Austausches intensiver. Die Intensität des Signals bei $\delta = -0.66$ für das Li^+ -Ion des CIPs verändert sich dabei wegen der Bindung dieses Ions an das π -Elektronensystem nicht.
- [10] Bei 173 K bewegt sich das Li^+ -Ion des CIPs nicht mehr, sondern ist an einer Stelle des Radialengerüsts fest gebunden. Daher sind im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum acht $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale von SiMe_2 - und drei Methylengruppen ($\delta = 9.7, 10.4, 11.4$) sowie von zwei endocyclischen ($\delta = 185.9, 177.8$) und zwei exocyclischen Kohlenstoffatomen ($\delta = 83.5, 50.2$) enthalten. Das $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum weist vier Signale bei $\delta = -15.7, -14.3, -12.6$ und -11.6 auf.

$[(\text{CO})_5\text{Cr}]_6\text{Ge}_6]^{2-}$, ein molekulares metallorganisches Derivat des bislang unbekannten Zintl-Ions $[\text{Ge}_6]^{2-}$

Peter Kircher, Gottfried Huttner,* Katja Heinze und Gerd Renner

Professor Manfred Weidenbruch zum 60. Geburtstag gewidmet

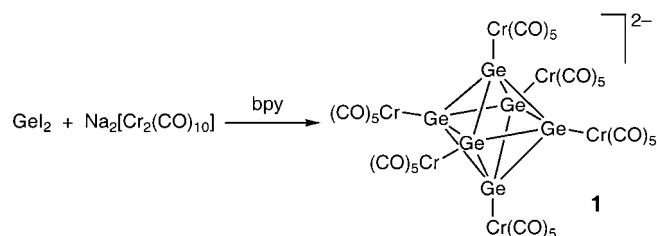
Mit der Synthese von $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_6\text{Sn}_6]^{2-}$ war gezeigt worden, daß Cluster, die ausschließlich aus Hauptgruppenelementen zusammengesetzt sind, aus metallorganischen Vorstufen gebildet werden können, wodurch die Cluster zugleich in eine Matrix metallorganischer Schutzgruppen eingebettet werden. Zugleich war nachgewiesen worden, daß oktaedrische Cluster, die in Bau und Elektronenzahl den üblichen Zählregeln^[2] entsprechen, auch außerhalb der Borchemie^[3] in der Hauptgruppenchemie auftreten können. Während das durch metallorganische Gruppen geschützte $[\text{Sn}_6]^{2-}$ -Ion^[1] zunächst das einzige Beispiel dafür war, sind zwischenzeitlich oktaedrische, den Zählregeln^[2] entsprechende Cluster als Bausteine von Festkörpern nachgewiesen worden. Sowohl $[\text{Ga}_6]^{8-}$ als auch $[\text{Ti}_6]^{8-}$ weisen bei Gerüstelektronenzahlen von 14 oktaedrische Strukturen auf.^[4] Zweidimensional eckenverknüpfte Indiumoktaeder liegen in Rb_2In_3 vor.^[4] In der Phase KTI liegen bei 12 Gerüstelektronen tetragonal gestauchte Thalliumoktaeder vor.^[4] Alle diese oktaedrischen Cluster werden von Elementen der Gruppe 13 aufgebaut.^[5, 6] Für Elemente anderer Gruppen war bisher das durch metallorganische Gruppen geschützte $[\text{Sn}_6]^{2-}$ -Ion das einzige Beispiel.^[1]

Das Reaktionsprinzip, nach dem Pentacarbonylchromate mit Elementhalogeniden umgesetzt werden, hatte mit

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. P. Kircher, Dipl.-Chem. K. Heinze, G. Renner
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Fax: (+49) 6621-545707

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) gefördert.

$K_2[Cr(CO)_5]$ und $SnCl_2$ zum oktaedrischen Cluster $[(CO)_5Cr)_6Sn_6]^{2-}$ geführt.^[1] Die Übertragung dieses Prinzips auf andere Pentacarbonylmetallate und andere Elementhalogenide ist naheliegend, gelang jedoch trotz vieler Versuche lange nicht. Wir fanden jetzt, daß die Umsetzung von GeI_2 mit $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ dann zum gewünschten anionischen Cluster $[(CO)_5Cr)_6Ge_6]^{2-}$ **1** führt, wenn der Reaktionsmischung 2,2'-Bipyridin zugesetzt wird (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **1**. bpy = 2,2'-Bipyridin.

2,2'-Bipyridin (bpy) ist nach der Reaktion im wesentlichen als Ligand im Hauptprodukt $[(CO)_5Cr)_2Ge(bpy)]$ enthalten.^[7] Die Rolle des 2,2'-Bipyridins bei der Bildung von **1** ist nicht klar, wohl aber, daß **1** nur in Gegenwart von 2,2'-Bipyridin entsteht. Da bei der Reaktion der Ausgangsverbindungen zu **1** Elektronen übertragen werden müssen, ist es plausibel anzunehmen, daß der Ligand als Redoxvermittler fungiert. Allerdings könnte 2,2'-Bipyridin auch als Chelatligand intermediär Vorstufen koordinieren und so stabilisieren, die für den Aufbau des Clusters gebraucht werden.^[8] Das rote Ph_4P -Salz von **1** kann analysenrein und in einkristalliner Form erhalten werden. Die Lagen und Intensitäten der CO-Banden im IR-Spektrum ähneln denen des analogen $[Sn_6]^{2-}$ -Derivats, was auf den analogen Bau beider Verbindungen hinweist, der strukturanalytisch abgesichert ist (Abb. 1).^[9, 10]

Der Cluster **1** hat kristallographische D_4 -Symmetrie (Abb. 1), die $[Ph_4P]^+$ -Ionen kristallographische S_4 -Symmetrie. Die Abstände zwischen äquatorialen und axialen Germaniumatomen sind nur unwesentlich verschieden von denen zwischen den äquatorialen Germaniumatomen (Abb. 1). Auch die Ge-Cr-Abstände sind nicht wesentlich verschieden. Die Ge-Ge-Cr-Winkel, die bei ideal-oktaedrischem Bau und streng radialer Richtung der Ge-Cr-Bindung 135° betragen müßten, entsprechen diesem Wert. Anders als in $[(CO)_5Cr)_6Sn_6]^{2-}$, dessen kristallographische C_i -Symmetrie dazu führt, daß die $[(CO)_5Cr]$ -Gruppen, die einander apical gegenüberstehen, so orientiert sind, daß ihre äquatorialen Carbonylgruppen auf Deckung stehen, sind diese Gruppen in **1** gestaffelt angeordnet. Die Ge-Cr-Abstände entsprechen denen, die für Pentacarbonylchromgermylen-Komplexe $[(CO)_5Cr)GeR_2]$ und deren Basenaddukte bestimmt wurden.^[11] Die Ge-Ge-Abstände ähneln denen in Organo-Germanium-Käfigverbindungen (Abb. 1): Im prismatischen Käfig von R_6Ge_6 ($R = CH(SiMe_3)_2$) liegen Ge-Ge-Abstände zwischen 252 und 258 pm vor.^[12] Verglichen mit $[Ge_9]^{4-}$ (Ge-Ge 252–300 pm^[4, 13]), einem Zintl-Ion, das in Bau und Elektronenzahl den Clusterzählregeln^[2] ebenso entspricht wie das $[Ge_6]^{2-}$ -Ion in **1**, sind die Ge-Ge-Abstände in **1** kurz. Auch in anionischen Germaniumclustern, deren Elektronen-

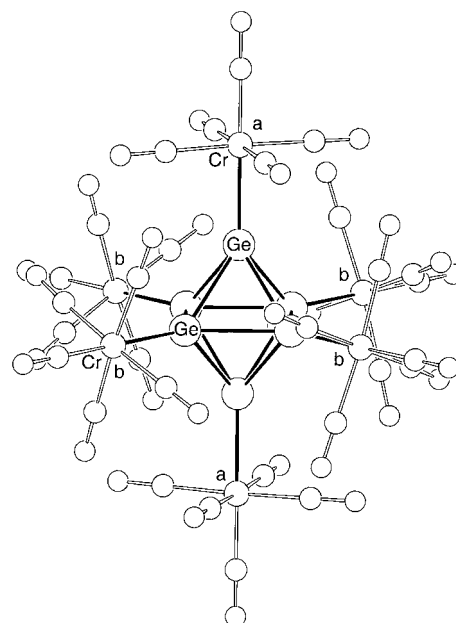


Abb. 1. Ansicht der Struktur von **1** im Kristall. Die Bezeichnung der Germaniumatome folgt der symbolischen Signatur (a, b) der Chromatome. Das Anion hat kristallographische D_4 -Symmetrie. Die apicalen Bausteine Ge_a und Cr_a liegen auf der C_4 -Achse, die äquatorialen Ge_b und Cr_b auf zwei der vier C_2 -Achsen in der Äquatorebene. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $^\circ$: Ge_a-Cr_a 242.6(2), Ge_b-Cr_b 239.5(2), Ge_a-Ge_b 254.1(1), Ge_b-Ge_b 252.5(2); $Ge_b-Ge_a-Cr_a$ 134.64(3), $Ge_a-Ge_b-Cr_b$ 135.36(3), $Ge_b-Ge_b-Cr_b$ 135.00.

zahl vom Idealwert abweicht, sind die mittleren Ge-Ge-Abstände länger als in **1** ($[Ge_4]^{2-}$: 277–279, $[Ge_9]^{2-}$: 254–286, $[Ge_9]^{3-}$: 253–327 und 249–332, $[Ge_{10}]^{2-}$: 251–295 pm).^[4, 14] Auch beim Heterometallcluster $[Ge_9(\mu_{10}-Ge)Ni(PPh_3)]^{2-}$, der ein Germaniumatom im Zentrum enthält, sind die an der Clusteroberfläche gebundenen Germaniumatome im Durchschnitt weiter voneinander entfernt (Ge-Ge 274 pm).^[15]

Den normalen bis kurzen Bindungslängen in **1** und der beträchtlichen thermischen Stabilität von $[Ph_4P]_2[(CO)_5Cr)_6Ge_6]$ zufolge (Zersetzung bei $105^\circ C$) sind Cluster dieser Art intrinsisch stabil. Da **1** aber nur entsteht, wenn im Reaktionsgemisch 2,2'-Bipyridin vorhanden ist, ist der Weg, auf dem solche Cluster aus durch Übergangsmetallorganische Gruppen geschützten Bausteinen entstehen, so komplex, daß diese Synthesemethode nicht ohne weiteres allgemein verwendet werden kann.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden mit Schlenk-Technik unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff unter Argon durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden frisch getrocknet eingesetzt. NMR: Bruker Avance DPX 200, $T = 298 K$, 1H -NMR (200.13 MHz), $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50.323 MHz), als interner Standard wurde das Lösungsmittel, als externer TMS verwendet: $[D_6]DMSO$ ($\delta(^1H) = 2.49$, $\delta(^{13}C) = 39.7$), $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81.015 MHz), externer Standard 85proz. H_3PO_4 . IR: Bruker FT-IR IFS 66, CaF_2 -Küvetten. C,H-Analyse: Mikroanalytisches Labor, Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg.

Zu einer Lösung von $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ (430 mg, 1 mmol) in THF (50 mL) wird unter Rühren GeI_2 (326 mg, 1 mmol) auf einmal zugegeben. Die rote Lösung wird nach 5 min mit 2,2'-Bipyridin (156 mg, 1 mmol) versetzt, unmittelbar danach durch Kieselgur filtriert und im Hochvakuum auf 3 mL

eingengt. Der dunkelrote Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (20 cm, Ø = 3 cm, Diethylether). Mit Diethylether und THF als Laufmittel werden $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{bpy})]$ und $[(\text{CO})_5\text{Cr}_2\text{Ge}(\text{bpy})]$ abgetrennt.^[7] Das Na-Salz von **1** bleibt als dunkelrote Bande auf der Säule zurück und läßt sich mit Ethanol eluieren. Die Ethanollösung wird mit festem $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ (750 mg; 2 mmol) versetzt. Das Ph_4P -Salz von **1** fällt sofort nach Zugabe als orangefarbenes Pulver aus und wird über eine Fritte (G4) von der Reaktionslösung abgetrennt. Nach Waschen mit Ethanol (2 × 5 mL) und Diethylether (2 × 5 mL) wird der orangefarbene Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Das Ph_4P -Salz von **1** wird auf der Fritte in 3 mL Dimethylacetamid (DMA) gelöst und mit Ethanol (50 mL) überschichtet. Man erhält analysenreine, rote Einkristalle, die für die Kristallstrukturuntersuchung geeignet sind. Ausbeute an kristallinem Material 250 mg (11 %). $^1\text{H-NMR}$: δ = 8.01–7.67 (m, H_{arom}); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 222.2 (s, CO_{ax}), 217.0 (s, CO_{eq}), 136.2 (s, C_{para}), 135.4 (d, C_{ortho} , $^3J_{\text{C,P}} = 10$ Hz), 131.3 (d, C_{meta} , $^3J_{\text{C,P}} = 13$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 23.5 (s); IR (DMA): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2043$ vs, 2010 w, 1951 vs, 1910 s cm^{-1} ; C,H-Analyse (ber.): C 41.27 (41.33), H 2.01 (1.78).

Eingegangen am 8. Januar 1998 [Z11341]

Stichwörter: Carbonylkomplexe • Chrom • Cluster • Germanium • Zintl-Ionen

- [1] B. Schiemenz, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 295–296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 297–298.
- [2] a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66; b) D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *68*, 29–87, zit. Lit.
- [3] R. Schaeffer, Q. Johnson, G. S. Smith, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 917–918.
- [4] J. D. Corbett, *Struct. Bonding (Berlin)* **1997**, *87*, 157–193, zit. Lit.
- [5] Oktaedrische Aggregate aus Elementen der Gruppe 2, die ein Stickstoffzentrum aufweisen, konnten kürzlich in $\text{Na}_6\text{Ba}_6\text{N}$ und $\text{Ag}_6\text{Ca}_6\text{N}$ nachgewiesen werden: A. Simon, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 253–270, zit. Lit.
- [6] Der lockeren, oktaedrischen Assoziation von $[\text{Cp}^*\text{In}]$ zu $[(\text{Cp}^*\text{In})_6]$ ($\text{Cp}^* = \text{Me}_5\text{C}_5$) liegt eine andere Art von Wechselwirkung zugrunde: O. T. Beachley, R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri, J. C. Fettingner, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, *8*, 346–356.
- [7] P. Kircher, G. Huttner, K. Heinze, B. Schiemenz, L. Zsolnai, M. Büchner, A. Driess, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [8] a) F. Ettel, G. Huttner, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *397*, 299–307; b) F. Ettel, M. Schollenberger, B. Schiemenz, G. Huttner, L. Zsolnai, *ibid.* **1994**, *476*, 153–162.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{78}\text{H}_{40}\text{Cr}_6\text{Ge}_6\text{O}_{30}\text{P}_2$, $0.20 \times 0.20 \times 0.25$ mm³, tetragonal, Raumgruppe $P4/nnc$, $a = 1462.1(6)$, $c = 1970(1)$ pm, $V = 4211(3)$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.787$ g cm⁻³, $\mu = 29.67$ cm⁻¹, $Z = 2$. Siemens-P4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, ω -Scan, $\Delta\omega = 0.60^\circ$, $\omega = 11^\circ \text{ min}^{-1}$, 200 K, 4251 gemessene Reflexe ($4.1 < 2\theta < 50^\circ$), 1864 symmetrieunabhängige Reflexe, 1067 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$. Empirische Absorptionskorrektur mit ψ -Scans. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen F^2 , Wasserstoffatome isotrop und mit idealisiertem Abstand in die Strukturfaktorberechnung einbezogen, 144 verfeinerte Parameter, $wR_2 = 0.134$ (alle Reflexe), $R = 0.042$ für $I_0 > 2\sigma(I_0)$. Restelektronendichte 0.85×10^{-6} e pm⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408093 angefordert werden.
- [10] Strukturlösung und -verfeinerung: G. M. Sheldrick, *SHELXS 86*, Universität Göttingen, **1986**; *SHELXL 93*, Universität Göttingen, **1993**; graphische Datenbearbeitung: L. Zsolnai, G. Huttner, *XPM*, Universität Heidelberg, **1998**; <http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~v54/xpm.html>.
- [11] a) P. Jutzi, W. Steiner, E. König, G. Huttner, A. Frank, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 606–614; b) A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, M. Abhala, J. Jaud, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 205–218.
- [12] A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 97–98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 55–56.

- [13] V. Queneau, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1818–1820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1754–1756.
- [14] a) S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 236–237; b) T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5380–5381.
- [15] D. R. Gardner, J. C. Fettingner, B. W. Eichhorn, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3032–3033; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2852–2853.

Partiell oxidierte Zintl-Ionen? – die Charakterisierung von $[(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-O})_3(\text{OEt})_3\{(\text{CO})_5\text{W}\}_7\text{Sn}_7]^{2-}$

Peter Kircher, Gottfried Huttner,* Laszlo Zsolnai und Alexander Driess

Professor Heribert Offermanns zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Charakterisierung gemischtvalenter und subvalenter Verbindungen ist ein wesentliches Leitprinzip bei der Suche nach Festkörperphasen mit ungewöhnlichen Materialeigenschaften.^[1] Molekulare Analoga solcher subvalenter Phasen finden sich in der Chemie der Hauptgruppenelemente nur vereinzelt bei den als Zintl-Ionen bezeichneten gleichkernigen Aggregaten $[\text{E}_x]^{m-}$ ^[2] und den Isopolykationen $[\text{E}_y]^{n+}$.^[3] Subvalente Verbindungen gibt es auch in Form nur partiell oxidierte Derivate molekularer Elementmodifikationen (z. B. $\text{P}_4/\text{P}_4\text{S}_3$). Neuartige Verbindungen dieser Art wären nur partiell oxidierte Zintl-Ionen $[\text{E}_x]^{m-}$, bei denen – ähnlich wie in P_4S_3 – ein Teil der Element-Element-Bindungen erhalten bliebe. Eine direkte Umwandlung von Zintl-Ionen in diesem Sinne gelang allerdings bisher nicht.

Mit der Charakterisierung von $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_6\text{Sn}_6]^{2-}$ war gezeigt worden, daß eine De-novo-Synthese von Zintl-Ionen unter Anwendung metallorganischer Schutzgruppen aus ein-kernigen Vorstufen möglich ist.^[4] Außerdem konnte mit der Herstellung von $[(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}_6\text{Sn}_6]$ gezeigt werden,^[5] daß durch analoge Synthesen auch Verbindungen zugänglich sind, die formal als vollständig oxidierte Derivate von Zintl-Ionen angesehen werden können. Daher lag es nahe, zu versuchen, unter entsprechend modifizierten Bedingungen Käfigverbindungen aufzubauen, die in ein und demselben Molekül Bausteine enthalten, in denen die Hauptgruppenelemente wie in Zintl-Ionen direkt miteinander verknüpft sind, und Bausteine, in denen die Hauptgruppenelemente durch Sauerstoff verbrückt sind.

In Analogie zur Herstellung von $[(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}_6\text{Sn}_6]$ aus $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$, SnCl_2 und H_2O in THF^[5] wurde SnCl_2 mit $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ in der Hoffnung umgesetzt, daß $[(\text{CO})_5\text{W}]$ -Derivate der gewünschten Käfigverbindun-

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. P. Kircher, Dr. L. Zsolnai, Dipl.-Chem. A. Driess
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Fax: (+49) 6621-545707

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) gefördert.