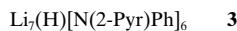
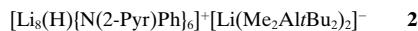
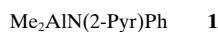


## Die ersten molekularen Hauptgruppenmetallverbindungen mit einem interstitiellen Hydridion\*\*

David R. Armstrong, William Clegg, Robert P. Davies, Stephen T. Liddle, David J. Linton, Paul R. Raithby, Ronald Snaith und Andrew E. H. Wheatley\*

Als Teil unserer Arbeiten<sup>[1]</sup> zum Mechanismus, nach dem „gemischte“ Organolithium/Organoaluminium-Reagentien die 1,4-Addition an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone unterstützen, versuchten wir,  $\text{Me}_2(t\text{Bu})\text{Al}[\text{N}(2\text{-Pyr})\text{Ph}]\text{Li}$  (2-Pyr = 2-Pyridyl) durch Behandlung von Dimethyl(2-pyridylanilido)aluminium **1** mit einem Äquivalent  $t\text{BuLi}$  zu synthetisieren. Bemerkenswerterweise liefert diese Reaktion in Toluol jedoch in annehmbarer Ausbeute (über 40 %) die aus diskreten Ionen bestehende Verbindung **2**, bei der keine Komponente eine Al-N-Bindung enthält. Das Anion ist vielmehr ein zuvor unbekanntes Lithiumbis(aluminat), während das Kation, das ebenfalls noch nicht beschrieben wurde, ein Hydridion innerhalb eines verzerrten kubischen ( $\text{Li}^+$ )<sub>8</sub>-Käfigs enthält. Die Behandlung dieser Reaktionsmischung mit THF führt zur Entfernung von einem  $\text{Li}^+$ -Ion aus diesem Käfig unter Bildung von **3**.



Die Behandlung von **1** in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einem Äquivalent  $t\text{BuLi}$  liefert eine Suspension, die durch erneuten Zusatz von Toluol aufgelöst werden kann; aus der so erhaltenen Lösung werden farblose Kristalle von **2** als einziges isolierbares Produkt erhalten. Höhere Ausbeuten wurden bei Verwendung von 1.5 Äquivalenten  $t\text{BuLi}$  erhalten (siehe *Experimentelles*). Eine röntgenographische Untersuchung<sup>[2]</sup> zeigte, daß **2** im festen Zustand ein ungewöhnliches gemischtes Aggregat ist, das sowohl ein beispielloses Bis(aluminat)-Anion als auch ein hydridhaltiges Lithiumamid-Kation erhält. Das  $[\text{Li}(\text{Me}_2\text{Al}t\text{Bu}_2)_2]^-$ -Ion (Abbildung 1) enthält zwei Al-Zentren, die so angeordnet sind, daß zwei Methylsubstituenten von jedem Zentrum das  $\text{Li}(5)$ -Atom tetraedrisch umgeben, woraus ein  $\text{Al}(\mu\text{-C})_2\text{Li}(\mu\text{-C})_2\text{Al}$ -Struk-

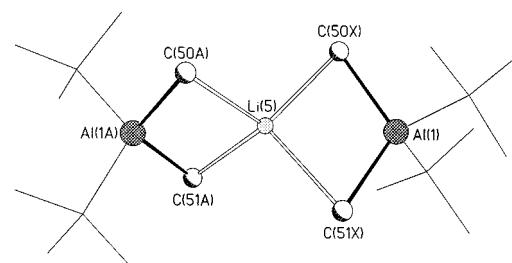


Abbildung 1. Struktur des  $[\text{Li}(\text{Me}_2\text{Al}t\text{Bu}_2)_2]^-$ -Anions von **2** im Kristall; Wasserstoffatome und Fehlordinationspositionen wurden der besseren Übersicht wegen weggelassen.

turmotiv resultiert. Dies ist eines der wenigen Beispiele für ein alkalinmetallhaltiges Anion.<sup>[3]</sup> Dieses molekulare Motiv ist mit der Baueinheit von polymeren Lithiumtetra(alkyl)aluminaten verwandt, und die mittleren  $\text{Li}(\mu\text{-C})$ - und  $\text{Al}(\mu\text{-C})$ -Abstände von 2.25 bzw. 2.07 Å ähneln denen in  $\text{LiAlEt}_4$  (2.30 bzw. 2.02 Å).<sup>[4]</sup>

Der  $[\text{Li}_8(\text{H})\{\text{N}(2\text{-Pyr})\text{Ph}\}_6]^+$ -Teil von **2** (Abbildung 2) beruht auf einem ungewöhnlichen kubischen ( $\text{Li}^+$ )<sub>8</sub>-Käfig, über dessen sechs Flächen sich die N-C-N-Rückgrate der sechs Pyridylamid-Einheiten befinden. Jedes N-Atom koordiniert

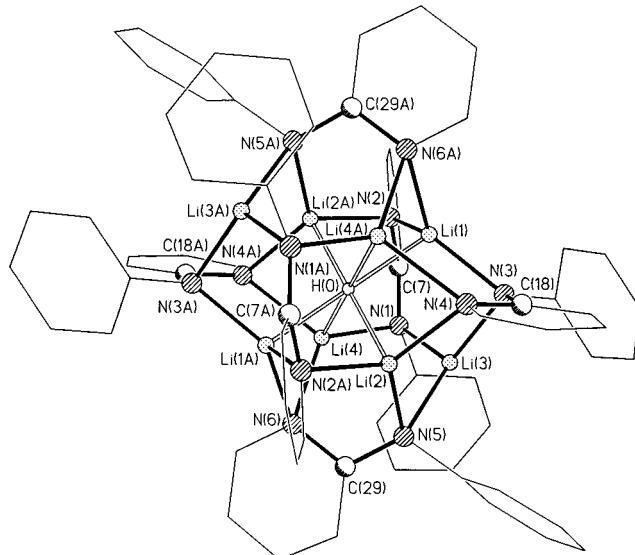


Abbildung 2. Struktur der hydridhaltigen Komponente von **2**,  $[\text{Li}_8(\text{H})\{\text{N}(2\text{-Pyr})\text{Ph}\}_6]^+$ , im Kristall; Wasserstoffatome wurden der besseren Übersicht wegen weggelassen.

so an zwei  $\text{Li}^+$ -Zentren, daß dieses Dikation  $C_1$ -Symmetrie aufweist (mittlerer  $\text{Li-N}$ -Abstand 2.047 Å). Während sechs  $\text{Li}^+$ -Kationen jeweils mit einer Amidgruppe und zwei Pyridyl-N-Atomen wechselwirken, binden  $\text{Li}(3)$  und  $\text{Li}(3\text{A})$  jedoch nur an je drei deprotonierte N-Atome (N(1), N(3) und N(5) für  $\text{Li}(3)$ ). Wegen der resultierenden Verzerrungen im ( $\text{Li}^+$ )<sub>8</sub>-Kern gibt es zwei Arten von nichtbindenden Abständen zwischen den Metallzentren: Solche, an denen Zentren mit tetragonal verlängerter Geometrie beteiligt sind ( $\text{Li}(3)$  und  $\text{Li}(3\text{A})$ ), sind größer (mittlerer  $\text{Li}(3) \cdots \text{Li}$ -Abstand 2.701 Å) als diejenigen, an denen sie nicht beteiligt sind (mittlerer  $\text{Li} \cdots \text{Li}$ -Abstand 2.488 Å).

[\*] Dr. A. E. H. Wheatley, Dr. R. P. Davies, D. J. Linton, Dr. P. R. Raithby, Dr. R. Snaith

Department of Chemistry

University of Cambridge

Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

Fax: (+44) 1223-336-362

E-mail: aehw2@cam.ac.uk

Dr. D. R. Armstrong

Department of Pure and Applied Chemistry

University of Strathclyde, Glasgow G11XL (Großbritannien)

Prof. W. Clegg, S. T. Liddle

Department of Chemistry, University of Newcastle

Newcastle upon Tyne NE1 7RU (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom U.K. EPSRC (W.C.), von der Royal Society (P.R.R.), vom St. Catharine's College, Cambridge, (R.P.D.) und vom Gonville & Caius College, Cambridge, (A.E.H.W.) gefördert.

Die Gegenwart des zentralen Hydridions im Kation ist auch mit der verfeinerten Kristallstruktur, den gemessenen Li-H-Abständen sowie mit dem Verhältnis von  $[\text{Li}(\text{Me}_2\text{Al}(\text{Bu})_2)_2]^-$  zu  $[\text{Li}_8\{\text{N}(2\text{-Pyr})\text{Ph}\}_6]^{2+}$  in Einklang; in der Hauptgruppenchemie gibt es hierfür bislang keine Beispiele.<sup>[5]</sup> Die unterschiedliche Koordination von Li(3) und Li(3A) und die resultierende Vergrößerung der entsprechenden Li…Li-Abstände stimmen mit der Annahme einer oktaedrischen Koordinationssphäre für das Hydridion (mittlerer Li-H(0)-Abstand 2.015 Å) überein, da weder Li(3) noch Li(3A) an das interstitielle Ion binden (Li(3)…H(0) 2.828(9) Å). Vorläufige Ergebnisse einer ab-initio-Molekül-orbitalrechnung (6-31G\*-Basissatz auf SCF-Niveau) an Modellen des Kations von **2** stützen diesen Strukturvorschlag. Eine lebensfähige und stabile Spezies entsteht bei der Insertion von  $\text{H}^-$  in den  $\text{Li}_8$ -Hohlraum einer würfelförmigen Struktur des Typs  $[\text{Li}_8\{\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{NH}_2\}_6]^{2+}$ . Außerdem lässt diese optimierte Struktur Merkmale erkennen, die in der Struktur des Kations von **2** zu finden sind: Zwei der  $\text{Li}^+$ -Ionen sind merklich herausgerückt (Li…H 3.45 Å), während die anderen sechs an das  $\text{H}^-$ -Anion binden (Li-H 2.11 Å).

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Bildung des interstitiellen Hydrids wird anhand der Behandlung der Reaktionsmischung mit THF (siehe *Experimentelles*) deutlich. Die resultierende Lösung liefert eine kristalline Mischung des Lithiumamids **3** und  $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+[\text{Li}(\text{Me}_2\text{AltBu}_2)_2]^-$  **4**. Durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> wurde gezeigt, daß **3** der neue hydridhaltige Cluster  $\text{Li}_7(\text{H})[\text{N}(2\text{-Pyr})\text{Ph}]_6$  ist (Abbildung 3). Der Lithiumamid-Monokation-Teil von **3** weist ein ähnliches

der Abwesenheit eines einzelnen  $\text{Li}^+$ -Ions wechselwirken drei der sechs Pyridyl-N-Zentren ( $\text{N}(3)$ ,  $\text{N}(3\text{A})$ ,  $\text{N}(3\text{B})$ ) jeweils mit je einem ( $\text{Li}(1)$ ,  $\text{Li}(1\text{A})$  bzw.  $\text{Li}(1\text{B})$ ) und nicht mit zwei Metallionen, während das zur vakanten Stelle *trans*-ständige Lithiumion  $\text{Li}(3)$  an drei Amido-N-Zentren ( $\text{N}(2)$ ,  $\text{N}(2\text{A})$ ,  $\text{N}(2\text{B})$ ) bindet. Folglich gibt es nun drei verschiedene nicht-bindende  $\text{Li} \cdots \text{Li}$ -Wechselwirkungen im  $(\text{Li}^+)_3$ -Kern (mittlerer Abstand 2.565 Å); diejenigen davon, die das einzelne  $\text{Li}(3)$  beinhalten, sind von mittlerer Reichweite (2.586(8) Å). Das Atom  $\text{Li}(3)$  weist einen vergrößerten  $\text{Li} \cdots \text{H}$ -Abstand auf (2.49(3) Å). Diese relativ langreichweite Wechselwirkung bewirkt die pseudo-siebenfache Koordination des interstitiellen Hydridions, und  $\text{Li}(3)$  überdacht eine Fläche einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsschale. Die restlichen Metall-Hydrid-Wechselwirkungen sind mit denen von 2 vergleichbar (mittlere  $\text{Li}-\text{H}(0)$ -Abstände 2.06 Å).

Während es verschiedene Beispiele für Übergangsmetallcluster gibt, die interstitielle Hydridoliganden enthalten,<sup>[5]</sup> sind keine molekularen Hauptgruppenmetall-Analoga bekannt. (Die Makrostruktur von z.B. Lithiumhydrid (Li-H 2.04 Å)<sup>[7]</sup> könnte so betrachtet werden, als ob von Metallzentren umschlossene Hydridionen enthalten wären.) Daher sind die Strukturen von **2** und **3** einzigartig. Die vermutlich am engsten verwandten Analoga sind verschiedene O<sup>2-</sup>-haltige Lithiumspezies,<sup>[8]</sup> die durch Feuchtigkeitsspuren während der Synthese gebildet werden, obwohl sie traditionell als Li<sub>2</sub>O-haltig betrachtet worden sind. In einer neueren Arbeit<sup>[9]</sup> wurde gezeigt, daß verschiedene dikationische [Li<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>(Amid)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>-Ringe („inverse Kronen“) sowohl O<sup>2-</sup> als auch O<sub>2</sub><sup>2-</sup> einfangen, und Li[*(t*BuCH<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>·</sup>OEt<sub>2</sub> ist als Verbindung beschrieben worden, die molekulares LiH, welches oberhalb der Al-Atome eines Al<sub>3</sub>O<sub>5</sub>-Sessels liegt, einschließt.<sup>[10]</sup> Neben dem Einschluß von Hydridionen oder anderen Anionen im Inneren molekularer Metallverbindungen sind **2** und **3** auch insofern einmalig, als sie auf polyedrischen (Li<sup>+</sup>)<sub>n</sub>/X-Netzen (*n* = 8, H<sup>-</sup> für **2**; *n* = 7, H<sup>-</sup> für **3**) beruhen. Unseres Wissens haben alle anderen bekannten Alkalimetall-haltigen organischen Verbindungen (Amide, aber auch Imide, Alkoxide, Enolate, Alkyle, Aryle usw.) Strukturen, die auf Ringen beruhen.<sup>[9, 11]</sup>

Trotz des kristallographischen Beweises für das Vorliegen von interstitiellen Hydridionen in **2** und **3** lieferten die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen kein Signal, das einem Hydridion zuzuschreiben wäre. Diese Verbindungen sind nur in polaren Lösungsmitteln löslich, und die identischen Signale der aromatischen Gruppen (trotz der vielen verschiedenen kristallographischen Symmetrien der Amidionen in **2** und **3**) in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren deuten darauf hin, daß die Käfige von **2** und **3** in solchen Medien zerstört sind. Somit resultiert die Schwierigkeit, das Hydridion in Lösung nachzuweisen, aus der Fragmentierung des Käfigs und der damit verbundenen Freisetzung und Reaktion von  $\text{H}^-$ . Dies stimmt mit der Beobachtung einer deutlichen Gasbildung während des Auflösens von **2** und **3** überein. Vorläufige IR-spektroskopische Studien weisen ebenfalls auf die Existenz eines interstitiellen Hydridions hin. Das Spektrum von **2** enthält eine Bande bei  $583\text{ cm}^{-1}$  (vgl.  $588\text{ cm}^{-1}$  für  $(\text{LiH})_\infty^{[12]}$ ). In den Spektren der Amin-Stammverbindung  $\text{HN}(2\text{-Pyr})\text{Ph}$  und des Lithium-amids  $\text{LiN}(2\text{-Pyr})\text{Ph}$ , die im Fingerprint-Bereich im wesent-

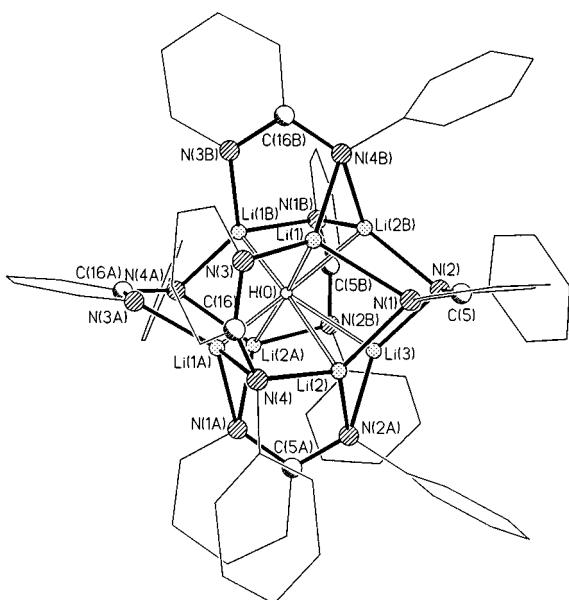


Abbildung 3. Struktur von **3** im Kristall; Wasserstoffatome wurden der besseren Übersicht wegen weggelassen.

Strukturmotiv auf wie die Dikation-Komponente des Würfels in **2**, außer daß eine Ecke des kubischen Käfigs fehlt. Es ist erwähnenswert, daß die relativen Orientierungen der organischen Liganden in **3** (die zur Einnahme von  $C_3$ -Symmetrie führen) mit dessen Bildung durch einfache THF-induzierte Verdrängung eines Metallions aus **2** unvereinbar sind. Wegen

lichen die gleichen Banden wie das Spektrum von **2** enthalten, fehlt dieses Signal.

Wir versuchen zur Zeit, den Mechanismus aufzuklären, nach dem diese Verbindungen gebildet werden. Vorläufige Experimente legen nahe, daß die Bildung der hydridhaltigen polyedrischen Amidolithium-Cluster die Gegenwart eines Pyridylamidions oder eines ähnlichen heterocyclischen Anions und einer Organolithium-Verbindung im Überschuß erfordert, die eine  $\beta$ -Eliminierung von LiH eingehen kann.<sup>[13]</sup> Bezuglich des letztgenannten Punktes lieferte z. B. die Reaktion von **1** mit *n*BuLi oder *s*BuLi, gefolgt von Umkristallieren aus THF, **3** und Analoga von **4**, d. h.  $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+[\text{Li}(\text{Me}_2\text{AlR}_2)_2]^-$  ( $\text{R} = \text{nBu}$ , *s*Bu); im Unterschied dazu reagiert **1** mit MeLi erwartungsgemäß ausschließlich zu dem erwarteten Lithiumaluminat  $\text{Li}[\text{AlMe}_3\{\text{N}(2\text{-Pyr})\text{Ph}\}]$ .

## Experimentelles

**2:** Trimethylaluminium (0.5 mL, 2.0 M in Toluol, 1.0 mmol) wurde zu 2-Pyridylanilin (0.17 g, 1.0 mmol) in Toluol (2 mL) bei  $-78^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$  gegeben. Die resultierende gelbe Lösung wurde bei dieser Temperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand, und dann noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Man gab *tert*-Butyllithium (0.88 mL, 1.7 M in Hexanen, 1.5 mmol) bei  $-78^\circ\text{C}$  zu und ließ die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen, wobei eine gelbe Suspension erhalten wird. Zugabe von Toluol (5 mL) und Filtrieren liefert eine gelbe Lösung. Nach Aufbewahrung bei Raumtemperatur (2 d) werden farblose Kristalle von **2** erhalten. Ausbeute 42 % (bezüglich des umgesetzten *t*BuLi), Schmp. 268–270 °C. Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_{86}\text{H}_{103}\text{Al}_2\text{Li}_9\text{N}_{12}$ : C 72.68, H 7.25, N 11.83, Li 4.44; gef.: C 72.07, H 7.34, N 12.69, Li 3.99;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 7.48$  (dd, 6 H, 6-Pyr), 6.85 (dd, 12 H, 3-Ph), 6.79 (ddd, 6 H, 4-Pyr), 6.75 (d, 12 H, 2-Ph), 6.51 (d, 6 H, 3-Pyr), 6.35 (t, 6 H, 4-Ph), 5.69 (dd, 6 H, 5-Pyr), 0.67–0.55 (m, 36 H, *t*Bu),  $-1.46$  (sext.,  $^2\text{J}(\text{H},\text{Al}) = 5.9$  Hz, 12 H, Me).

Cosynthese von **3** und **4**: Wie für **1** beschrieben, aber mit Auflösen bei Raumtemperatur durch Zugabe von THF (0.2 mL). Filtrieren und Aufbewahrung der orangefarbenen Lösung bei 5 °C über 2 d lieferte eine farblose cokristalline Mischung von **3** und **4**; Schmp. 307–311 °C. Elementaranalyse: ber. für **3** ( $\text{C}_{66}\text{H}_{55}\text{Li}_7\text{N}_{12}$ ): C 73.32, H 5.69, N 13.55, Li 3.71; gef. (für manuell isoliertes **3**): C 74.44, H 5.17, N 15.79, Li 4.61;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 7.58$  (d, 6 H, 6-Pyr), 6.95 (dd, 12 H, 3-Ph), 6.90 (ddd, 6 H, 4-Pyr), 6.86 (d, 12 H, 2-Ph), 6.61 (d, 6 H, 3-Pyr), 6.46 (t, 6 H, 4-Ph), 5.80 (dd, 6 H, 5-Pyr), 3.59 (m, 1 H, 0.25 THF), 1.75 (m, 1 H, 0.25 THF), 0.77–0.66 (m, 1.5 H, 0.2 *t*Bu), (sext.,  $^2\text{J}(\text{H},\text{Al}) = 5.6$  Hz, 0.5 H, 0.2 Me).

Eingegangen am 12. April,

ergänzte Fassung am 15. Juli 1999 [Z 13273]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3367–3370

**Stichwörter:** Aluminium • Hydridokomplexe • Lithiierungen • Lithium

[1] a) W. Clegg, E. Lamb, S. T. Liddle, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 573, 305–312; b) A. E. H. Wheatley, Dissertation, Cambridge (Großbritannien), **1998**.

[2] a) Kristalldaten für **2**:  $\text{C}_{86}\text{H}_{102}\text{Al}_2\text{Li}_9\text{N}_{12}$ ,  $M_r = 1420.2$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbcn$ ,  $a = 19.546(4)$ ,  $b = 16.098(1)$ ,  $c = 26.168(6)$  Å,  $V = 8234(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.146$  g cm $^{-3}$ ;  $\text{Cu}_\text{K}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.54178$  Å,  $\mu = 0.698$  mm $^{-1}$ ;  $T = 180$  K. Insgesamt 6434 Reflexe (5111 unabhängige Reflexe,  $R_{\text{int.}} = 0.0439$ ,  $\theta < 55.02^\circ$ ) wurden mit einem Stoe-Siemens-Vierkreis-Diffraktometer gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und durch Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfahren gegen  $F^2$ -Werte aller Daten verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELXTL manual, Version 5.1, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **1998**):  $wR2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/\Sigma(w(F_o^2)^2)]^{1/2} = 0.2476$ ,  $R = 0.0792$

für  $F$ -Werte von 3583 Reflexen mit  $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ , und  $S = 1.033$  für 541 Parameter. Eine zweifache Fehlordnung wurde für an Al gebundene Methylgruppen aufgelöst und verfeinert. Max./min. Restelektronendichte: 0.35/–0.42 e Å $^{-3}$ . b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-118874 (**2**) und -118873 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [3] Alkalimetall-haltige Anionen: a) H. Gornitzka, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 695–698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 693–695; b) S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, M. Mallien, J. D. Smith, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1336–1338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1268–1270; c) W. Clegg, L. Horsburgh, R. E. Mulvey, M. J. Ross, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2393–2394; d) W. Clegg, M. R. J. Elsegood, L. Horsburgh, R. E. Mulvey, M. J. Ross, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 621–631.
- [4] R. L. Gerteis, R. E. Dickerson, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 872–875.
- [5] Für interstitielle Übergangsmetall-Hydride siehe: a) V. G. Albano, G. Ciamician, G. Ciani, S. Martinengo, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 978–982; b) C. R. Eady, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 383–392; c) P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, K. D. Rouse, J. Allibon, S. A. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 295–297; d) C. E. Housecroft, A. L. Rheingold, X. Song, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4023–4025.
- [6] Kristalldaten für **3**:  $\text{C}_{66}\text{H}_{55}\text{Li}_7\text{N}_{12}$ ,  $M_r = 1064.8$ , rhomboedrisch, Raumgruppe  $R\bar{3}$ ,  $a = 14.383(2)$  Å,  $\alpha = 85.822(3)^\circ$  (Achsen der primitiven Zelle),  $V = 2952.8(7)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.198$  g cm $^{-3}$ ;  $\text{Mo}_\text{K}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 0.071$  mm $^{-1}$ ;  $T = 160$  K. Insgesamt wurden 12479 Reflexe (3475 unabhängige Reflexe,  $R_{\text{int.}} = 0.1492$ ,  $\theta < 25.0^\circ$ ) mit einem Bruker-SMART-CCD-Diffraktometer gesammelt. Die Struktur wurde wie für **2** beschrieben gelöst und verfeinert:<sup>[2a]</sup>  $wR2 = 0.1147$ , konventionelles  $R = 0.0494$  für  $F$ -Werte von 1407 Reflexen mit  $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ , und  $S = 0.802$  für 259 Parameter. An C gebundene isotrope H-Atome wurden als starr betrachtet. Max./min. Restelektronendichte: 0.15/–0.16 e Å $^{-3}$ .<sup>[2b]</sup>
- [7] K. M. Mackay in *Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon, Oxford, **1973**, S. 30.
- [8] a) H. J. Gais, J. Vollhardt, H. Günther, D. Moskau, H. J. Lindner, S. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 978–980; b) C. Lambert, F. Hampel, P. von R. Schleyer, M. G. Davidson, R. Snaith, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 487, 139–141; c) S. C. Ball, I. Cragg-Hine, M. G. Davidson, R. P. Davies, M. I. Lopez-Solera, P. R. Raithby, D. Reed, R. Snaith, E. M. Vogl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2147–2149; d) M. Driess, H. Pritzkow, S. Martin, S. Rell, D. Fenske, G. Baum, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1064–1066; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 986–988; e) W. Clegg, L. Horsburgh, P. R. Dennison, F. M. Mackenzie, R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* **1996**, 1065–1066.
- [9] R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 339–346.
- [10] H. Nöth, A. Schlegel, J. Knizek, H. Schwenk, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2754–2758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2640–2643.
- [11] a) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, 37, 47–142; b) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 167–209; c) M. A. Beswick, D. S. Wright in *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 1–34.
- [12] W. B. Zimmerman, D. J. Montgomery, *Phys. Rev.* **1960**, 120, 405.
- [13] G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade, *Organometallic Compounds, Vol. 1: The Main Group Elements*, Methuen, London, **1967**, Kap. 1, zit. Lit.