

- [3] a) N. A. Petasis in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, 1995, S. 470–473; b) H. Siebeneicher, S. Doye, *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 102–106.
- [4] a) E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3584–3586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3389–3391; b) E. Haak, H. Siebeneicher, S. Doye, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1935–1937.
- [5] Die kinetischen Experimente wurden mit dem Amin **2** in zehnfachem Überschuss bei $105 \pm 0.1^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dabei wurde die Konzentration des Alkins **1** in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Reaktionszeiten lagen zwischen 10 und 96 h. Entsprechende Reaktionen unter Verwendung von 2,6-Dimethylanilin waren bei 105°C bereits in weniger als 60 min beendet.
- [6] Ergänzend wurden Experimente mit dem Alkin **1** in zehnfachem Überschuss durchgeführt, wobei die Konzentration des Amins **2** in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wurde. Da hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit mit fortschreitendem Umsatz immer kleiner wurde, war bewiesen, dass k_{obs} mit kleiner werdenden Konzentrationen an **2** abnimmt.
- [7] a) Aussagen über die noch am Titanatom befindlichen Liganden L^1 und L^2 lassen die durchgeführten kinetischen Untersuchungen nicht zu. b) Johnson und Berman stellten kürzlich fest, dass ein Cp-Ligand ($L^1 = \text{Cp}$) und ein Amid-Ligand ($L^2 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NH}$) an das Titanatom gebunden sind: J. S. Johnson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2923–2924.
- [8] Die Herleitung von Gleichung (2) ist in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [9] Die ermittelten Werte für die Koeffizienten in Gleichung (3) sind: $p_1 = 8.4574 \times 10^{-7} \pm 0.00087 \text{ s}^{-1}$, $p_2 = (3.775 \pm 1.06) \times 10^{-7} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-2}$, $p_3 = -2.1873 \times 10^{-5} \pm 0.000849 \text{ s}^{-1}$.
- [10] Die ermittelten Werte für die Koeffizienten in Gleichung (4) sind: $p_4 = (3.1595 \pm 0.802) \times 10^{-5} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $p_5 = (3.8245 \pm 0.871) \times 10^{-9} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-2}$.
- [11] M. Mena, P. Royo, R. Serrano, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1989**, 8, 476–482.
- [12] a) A. J. Blake, P. E. Collier, S. C. Dunn, W.-S. Li, P. Mountford, O. V. Shishkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1549–1558; b) S. C. Dunn, P. Mountford, D. A. Robson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 293–304.
- [13] Analoge Untersuchungen mit den ebenfalls aktiven Hydroaminierungskatalysatoren $[\text{CpTi}(\text{NHPH})_3]$, $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{NtBuPy}]$ und $[\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N})\text{TiMe}_2]$ werden derzeit durchgeführt.
- [14] Diesem Befund zufolge liegt in Übereinstimmung mit Bergmans Ergebnissen^[7b] eine Mono-Cp-Verbindung als katalytisch aktive Spezies vor, und in der mit $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ auftretenden Induktionsphase findet neben der Abspaltung von CH_4 auch der Austausch eines Cp-Liganden statt.

$[(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{NbSn}_6\text{Nb}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})]^{2-}$: ein Komplex mit einem metallstabilisierten cyclohexananalogen Sn_6^{12-} -Zintl-Ion**

Banu Kesanli, James Fettingner, and Bryan Eichhorn*

Unter den aus Lösungen gewonnenen gleichatomigen Zintl-Ionen des Zinns finden sich das *nido*- Sn_9^{4-} -Ion,^[1, 2] das *nido/closo*- Sn_9^{3-} -Ion^[3] und das *closo*- Sn_5^{2-} -Ion.^[4] Zu den metallstabilisierten Zintl-Ionen gehören das *closo*- Sn_6^{2-} -Ion^[5] in $[\text{Sn}_6[\text{Cr}(\text{CO})_5]_6]^{2-}$ und das *closo*- $\text{Li}_2\text{Sn}_8^{4-}$ -Ion.^[6] Diese Strukturen sind ähnlich wie Borane Elektronenmangel-Cluster und können ebenfalls mit den Wade-Regeln beschrieben werden.^[7] Ähnliche Ge- und Pb-Zintl-Ionen liegen ebenfalls in *closo*- und *nido*-Strukturen vor, die manchmal zu Dimeren oder Polymeren verknüpft sind.^[8, 9] Wenn auch die Bindungen zwischen den polyedrischen Clustern häufig Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen (2c-2e) sind, liegen innerhalb der Cluster stets Elektronenmangelbindungen vor.

Im Unterschied dazu sind Zintl-Ionen von Elementen der 5. Hauptgruppe durch 2c-2e-Bindungen charakterisiert und weisen dadurch eine Strukturverwandtschaft zu cyclischen Kohlenwasserstoffen auf.^[10, 11] Um sie in borwasserstoffanaloge Elektronenmangel-Strukturen zu überführen, kann man an die Clusterecken Gruppen anlagern, die sich elektronisch nicht an den Bindungen des Clusters beteiligen. So ist z. B. der nortricyclanartige Sb_7^{3-} -Cluster durch Addition von $\text{Ni}(\text{CO})$ -Fragmenten in den *nido*- $[\text{Sb}_7\text{Ni}_3(\text{CO})_3]^{3-}$ -Komplex umwandbar.^[12] Umgekehrt sollte die Umwandlung von borwasserstoffartigen Zintl-Ionen von Elementen der 4. Hauptgruppe zu solchen des Cycloalkan-Typs möglich sein, indem man – rein theoretisch – zu den Cluster-Strukturen zusätzliche Elektronen hinzufügt. Da aber bei der erforderlichen Elektronenzahl die anionischen Cluster unrealistisch hohe Ladungen hätten, ist besagte Reduktion nicht durchführbar. Eine andere Möglichkeit wäre es, eine Metallkomponente zu koordinieren, die formal ihre Valenzelektronen den clusterinternen Bindungen gibt, sodass die Ladungssumme im üblichen Bereich bliebe. In diesem Beitrag wird erstmals eine derartige Umwandlung beschrieben. Ein Polystannid wird zu einem ungewöhnlichen metallstabilisierten cyclohexananartigen Sn_6^{12-} -Zintl-Ion im Komplex $[(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{NbSn}_6\text{Nb}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})]^{2-}$ umgewandelt.

$\text{Nb}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2$ ^[13, 14] reagiert mit K_4Sn_9 in einer Ethylen-diaminlösung in Gegenwart von 2,2,2-Kryptand in zwar niedrigen, jedoch reproduzierbaren Ausbeuten zu $[(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{NbSn}_6\text{Nb}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})]^{2-}$ **1** als $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$

[*] Prof. B. Eichhorn, B. Kesanli, Dr. J. Fettingner
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Maryland
College Park, MD 20742 (USA)
Fax: (+1) 301-314-9121
E-mail: b_eichhorn@umail.umd.edu

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society und von der National Science Foundation. Wir danken Dr. John Watkin, Dr. David Clark, Dr. Steve Grumbine und Donna Gardner für die Möglichkeit, den Metaldampf-Synthesereaktor an der LANL zu nutzen, und für ihre freundliche Unterstützung dabei. Unser Dank gilt ebenfalls Dr. Yiu Fai Lam für die Hilfe bei den ^{119}Sn -NMR-Messungen.

Salz. Dieser kristalline Feststoff ist dunkelbraun, luftempfindlich und in Lösungsmitteln wie Ethylendiamin, DMF, THF, DMSO und Toluol schlecht bis gar nicht löslich. Das Salz wurde durch Röntgenstrukturanalyse, IR- und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert.

Die Kristalle des $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{-NbSn}_6\text{Nb}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})] \cdot \text{en}$ (en = Ethylendiamin) sind triklin (Raumgruppe $P\bar{1}$), und das Anion **1** befindet sich im Inversionszentrum.^[15] **1** (Abbildung 1) enthält einen sechsgliedrigen Ring von Zinnatomen, die in der vom Cyclohexan

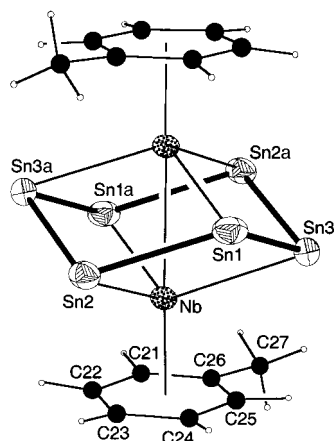


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **1** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Sn1–Sn2 2.8355(4), Sn1–Sn3 2.8348(4), Sn2–Sn3a 2.8421(4), Nb–Sn1a 2.8517(4), Nb–Sn2 2.8433(4), Nb–Sn3 2.8484(4), Nb–Nb 3.0049(6), Nb–C 2.399(4)–2.446(4); Sn2–Nb–Sn1a 107.71(1), Sn1a–Nb–Sn3 108.31(1), Sn3–Nb–Sn2 107.71(1), Sn1–Sn2–Sn3a 109.52(1), Sn3–Sn1–Sn2 108.31(1), Sn1–Sn3–Sn2a 108.22(1). Die unterschiedlichen Strichstärken sollen nur die Cyclohexan-Sesselstruktur der Sn_6 -Einheit hervorheben und keinesfalls relative Bindungskräfte suggerieren.

her bekannten Sesselkonformation angeordnet sind. Das Anion hat kristallographisch gesehen $\bar{1}$ -Symmetrie, aber in Lösung eine scheinbare D_{3d} -Punktsymmetrie, wenn man die Methylgruppen vernachlässigt. Die Sn–Sn–Abstände im Ring (2.8348(4)–2.8421(4) Å) sind auffälligerweise kleiner als in anderen Zintl-Ionen (z. B. Sn_9^{4-} : $d_{\text{Sn–Sn}} = 2.93\text{–}3.31$ Å,^[1,2] Sn_5^{2-} : $d_{\text{Sn–Sn}} = 2.901\text{–}3.128$ Å)^[4] und metalldotierten Zintl-Ionen (z. B. $[\text{Sn}_9\text{Cr}(\text{CO})_3]^{4-}$: $d_{\text{Sn–Sn}} = 2.97\text{–}3.31$ Å,^[16] $[\text{Sn}_6\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$: $d_{\text{Sn–Sn}} = 2.93\text{–}2.96$ Å).^[5] Der Sn_6 -Ring in **1** ist mit einer $\eta^3\text{-}\eta^3$ -Bindung an zwei $(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{Nb}$ -Gruppen gebunden. In Bezug auf die Bindungen zu den Zinnzentren nehmen die Niobatome die bekannte „Geometrie eines dreibeinigen Klavierhockers“ ein,^[17] wobei die Nb–Sn-Bindungslängen zwischen 2.8433(4) und 2.8517(4) Å liegen. Diese Längen sind ähnlich wie die der Nb–Sn-Bindungen in Alkylstannanankomplexen, z. B. Nb–Sn = 2.8619 Å in $[\{\text{Nb}(\text{Cp})_2(\text{SnMe}_3)\}_2(\mu\text{-O})]$.^[18] Die η^6 -Toluolliganden sind leicht asymmetrisch gebunden mit Nb–C-Bindungslängen im Bereich von 2.399(4)–2.446(4) Å (Durchschnittswert 2.42(2) Å). Die Nb–C(26)-Bindung ist sogar um 0.02 Å länger als die übrigen, aber selbst diese sind im statistischen Mittel länger als Nb–C-Bindungen in anderen bekannten $(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{Nb}$ -Verbindungen. Im Vergleich dazu liegen die Nb–C-Bindungslängen der Stammsubstanz $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2]$ mit einem Durchschnittswert von 2.334(5) Å im Längenbe-

reich von anderen Nb–C-Bindungen in $(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{Nb}$ -Verbindungen (2.305(5) und 2.362(5) Å).^[13] Andererseits liegen die C–C-Bindungen in den Toluolringen bei Werten um 1.407(5) Å, was statistisch mit den Daten anderer Moleküle übereinstimmt.^[13] Versuche, den Grad der Ladungsübertragung auf die aromatischen Ringe der Toluolkomponente IR-spektroskopisch durch Analyse der C–C- und C–H-Streckschwingungen zu messen, scheiterten an den intensiven charakteristischen Banden des $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Ions.

Den $[\text{Nb}_2\text{Sn}_6]$ -Kern dieser Struktur kann man auch als verzerrten Würfel mit zwei Niobatomen in gegenüberliegenden Ecken auffassen. Der Würfel ist entlang der von den beiden Niobatomen definierten Raumdiagonale gestaucht, was den im Vergleich zum großen Sn–Sn-Diagonalabstand von 5.38–5.45 Å kleinen Nb–Nb-Abstand von 3.0049(6) Å erklärt. Der Nb–Nb-Abstand ist mit einer Metall-Metall-Einfachbindung vereinbar, wodurch jedes Nb-Zentrum eine 18-Elektronen-Konfiguration einnehmen kann (siehe unten).

Zum Abzählen der Elektronen kann die Struktur als ein Sn_6^{12-} -Zintl-Ion aufgefasst werden, das maximal oxidierte Nb^{5+} -Zentren erfordert; dieser Formalismus ähnelt dem üblichen Schema für ME_8^{n-} -Ionen ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Mo}$; $\text{E} = \text{Sb}, \text{As}$; $n = 2, 3$).^[19–21] Die ME_8^{n-} -Ionen sind durch Einfügen nullwertiger $\text{M}(\text{aren})_2$ -Bausteine in Cluster von Elementen der 5. Hauptgruppe präparativ zugänglich. Zum Abzählen der Elektronen geht man von Strukturen mit vollständig oxidierten Metallzentren (d. h. Nb^{5+} , Mo^{6+}) und E_8^{8-} -Ringen aus. Auch wenn die Elektronenverteilung so nicht exakt wiedergegeben wird,^[22] beschreibt dieses Elektronenübertragungsmodell die wie beim S_8 -Molekül kronenförmigen Strukturen der E_8 -Ringe doch recht gut. Für die Festlegung der wirklichen Oxidationsstufen von **1** ist dieser Formalismus ungeeignet, die Bindungsverhältnisse innerhalb des Sn_6 -Rings werden jedoch sehr genau damit beschrieben. Die sich formal ergebende Ladung –12 stimmt mit der cyclohexanartigen Struktur und den kurzen Sn–Sn-2c-2e-Bindungen überein. Die *closo*- Sn_6^{2-} -Einheit des $[\text{Sn}_6\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$ -Ions hat im Vergleich dazu deutlich längere Sn–Sn-Bindungen (2.93–2.96 Å),^[5] was auf Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen (3c-2e) hinweist, wie sie für deltaedrische Cluster typisch sind. Die Bindungslängen in **1** ($d_{\text{Sn–Sn}} = 2.8348(4)\text{–}2.8421(4)$ Å) sind denen in cyclischen Polystannanen^[23] mit 2c-2e-Bindungen ($d_{\text{Sn–Sn}} = 2.77\text{–}2.91$ Å) ähnlicher als denen in den polyedrischen Zintl-Ionenclustern ($d_{\text{Sn–Sn}} = 2.90\text{–}3.31$ Å). Legt man formal neutrale Atome zugrunde, können die Nb-Ionen von **1** als 18-Elektronen-Zentren angesehen werden, wobei die Zinnatome Zwei-Elektronen-Donoren sind und die Metall-Metall-Bindung berücksichtigt wird.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **1** zeigt ein einziges Signal bei $\delta = -149$ mit $^1J_{^{119}\text{Sn},^{117}\text{Sn}} = 1975$ Hz und $^{2,3}J_{^{119}\text{Sn},^{117}\text{Sn}} \approx 630$ Hz. Zwar ist aufgrund der geringen Löslichkeit von **1** das Spektrum nur niedrig aufgelöst, doch legt die chemische Verschiebung und noch wichtiger die Kopplungskonstante, $^1J_{^{119}\text{Sn},^{117}\text{Sn}}$, Sn–Sn-2c-2e-Wechselwirkungen nahe.^[23] Die Cyclohexastannane, $(\text{R}_2\text{Sn})_6$, haben Kopplungskonstanten ($^1J_{^{119}\text{Sn},^{117}\text{Sn}}$) zwischen 462 und 1339 Hz,^[23] während die der borananaloge Elektronenmangel-Zintl-Ionen deutlich kleiner sind (z. B. *nido*- Sn_9^{4-} : $^1J_{^{119}\text{Sn},^{117}\text{Sn}} = 254$ Hz, $[\text{L}_2\text{PtSn}_9]^{4-}$: $^1J_{^{119}\text{Sn},^{117}\text{Sn}} = 79$ Hz).

Die Chemie der Stannide im festen Zustand ist vielfältig und reicht von kovalenten Verbindungen mit diskreten Zintl-Ionen bis hin zu intermetallischen Phasen, die durch delokalisierte Bindungen und metallartiges Verhalten gekennzeichnet sind.^[24] In einigen dieser Stoffe werden sechsgliedrige Ringe gefunden, z. B. im Li_5NaSn_4 (gewellte Sechsringe in der Sesselkonformation),^[25] BaSn_5 (planare Sechsringe)^[26] und im α -Zinn selbst. Jede dieser Strukturen leitet sich von ausgedehnten graphit- oder diamantähnlichen Strukturen ab und enthält keine isolierten Zintl-Ionen. Andere Verbindungen dagegen enthalten isolierte Zintl-Ionen, z. B. das Sn_2^{6-} -Ion in BaMg_2Sn_2 mit einer an Ethan oder ein Dihalogenerinnernden Struktur sowie einer kurzen Sn-Sn-Bindung (2.87 Å).^[27] Die Zahl der bekannten aus Lösungen gewonnenen zinnhaltigen Zintl-Ionen ist gering, und die Aussichten, neue herzustellen, sind durch die offenkundige Stabilität der $\text{E}_9^{3/4-}$ -Cluster sowie ihrer Derivate begrenzt. Dennoch dürften beim Einsatz geeigneter Übergangsmetall-Bausteine auch noch andere metallstabilisierte Zintl-Ionen über Clusterabbaureaktionen und interne Elektronenübertragung zugänglich sein.

Experimentelles

Herstellung von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{NbSn}_6\text{Nb}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})] \cdot \text{en}$. Alle Reaktionen wurden in einem Handschuhkasten (Vacuum Atmospheres Company) in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Im Gefäß 1 wurden K_2Sn_9 (50.0 mg, 0.041 mmol) und 2,2,2-crypt (46 mg, 0.12 mmol) in Ethylendiamin (ca. 3 mL) gelöst. Im Gefäß 2 vermischte man $\text{Nb}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2$ (11.3 mg, 0.041 mmol) in Toluol (ca. 1 mL) zu einer sich rot färbenden Lösung. Den Inhalt von Gefäß 2 gab man in Gefäß 1, rührte das nunmehr grün-braune Gemisch 12 h und filtrierte es durch eine dicht mit Glaswolle gestopfte Pipette. Nach einer Woche bildeten sich dunkelbraune Kristalle im Kolben (Ausbeute: 12 mg, 15%). Durch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Analyse konnte gezeigt werden, dass freies Toluol das einzige „Nebenprodukt“ der Reaktion war; ^{119}Sn -NMR (186.5 MHz, Ethylendiamin/Toluol, 25 °C): $\delta = -149$; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{96}\text{K}_2\text{N}_6\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{O}_{12}$: C 31.64, H 4.87, N 4.26; gef.: C 30.53, H 5.00, N 4.33.

Eingegangen am 29. Januar 2001 [Z16526]

- [1] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3313.
- [2] R. G. Teller, L. J. Krause, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1809.
- [3] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5715.
- [4] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E.-M. Peters, K. Peters, M. Kaupp, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 37.
- [5] B. Schiemenz, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 297.
- [6] S. Bobev, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4274; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4108.
- [7] K. J. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1.
- [8] C. Downie, Z. J. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 338.
- [9] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9245.
- [10] H. G. von Schnering in *Rings, Chains, and Macromolecules of Main Group Elements* (Hrsg.: A. L. Rheingold), Elsevier, Amsterdam, **1977**.
- [11] H. G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243.
- [12] S. Charles, B. W. Eichhorn, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5837.
- [13] D. L. Clark, J. C. Gordon, J. T. McFarlan, R. L. Vincent-Hollis, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *Inorg. Chem. Acta* **1996**, 244, 269, zit. Lit.
- [14] F. G. N. Cloke, M. L. H. Green, D. H. Price, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 431.
- [15] Kristalldaten für $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{NbSn}_6\text{Nb}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})] \cdot \text{en}$: Kleiner dunkelbrauner Kristall, Abmessungen

$0.268 \times 0.117 \times 0.044 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.8827(3)$, $b = 13.3303(4)$, $c = 13.8264(4) \text{ Å}$; $\alpha = 106.794(1)$, $\beta = 112.042(1)$, $\gamma = 90.841(1)^\circ$, $V = 1762.68(9) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1859 \text{ kg m}^{-3}$, $3.22^\circ < 2\theta < 55.00^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.575 \text{ mm}^{-1}$, 8060 unabhängige Reflexe, 361 Parameter. GOF (F^2) = 1.094, $R1 = 0.0283$, $wR2 = 0.0649$ für $I > 2\sigma(I)$ und $R1 = 0.0520$, $wR2 = 0.0799$ für alle Daten. Maximale Restelektronendichte 0.832 e Å^{-3} . Zur Messung diente ein Bruker-SMART-1000 Einkristall-CCD-Diffraktometer; $T = 193 \text{ K}$. Der Datensatz wurde hinsichtlich Absorptions- (SADABS) und L-P-Effekten korrigiert; die Struktur gelöst und gegen F^2 verfeinert (SHELXTL-Software). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-159171“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [16] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8704.
- [17] K. M. Smith, R. Poli, P. Legzdins, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1598.
- [18] M. L. H. Green, A. K. Hughes, P. Mountford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1407.
- [19] H. G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 353.
- [20] B. W. Eichhorn, S. P. Matamanna, D. R. Gardner, J. C. Fetting, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9708.
- [21] B. Kesanli, B. W. Eichhorn, J. C. Fetting, B. Scott, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [22] J. Li, K. C. Wu, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1538.
- [23] L. R. Sita, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, 38, 189.
- [24] T. F. Fässler, S. Hoffmann, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 722.
- [25] K. Volk, W. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 593.
- [26] T. F. Fässler in *Solid State Chemistry of Inorganic Materials II*, Vol. 547 (Hrsg.: S. M. Kauzlarich, E. M. McCarron III, A. W. Sleight, H.-C. zur Loye), Materials Research Society, Boston, **1999**.
- [27] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 403, 163.

E(SiMe₃)₄⁺ (E = P, As): persilylierte Phosphonium- und Arsoniumionen**

Matthias Driess,* Rainer Barmeyer, Christian Monsé und Klaus Merz

Professor Bob West gewidmet

Durch Verstärkung oder gar Umpolung der Bindungspolarität in isoelektronischen Verbindungen kann bekanntlich das Synthesepotential einer funktionellen Gruppe stark erweitert werden. In diesem Zusammenhang beschäftigen wir uns mit der Existenz von metallorganisch substituierten Kationen der

[*] Prof. Dr. M. Driess, Dipl.-Chem. R. Barmeyer, Dr. C. Monsé, Dr. K. Merz
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Molekül- und Koordinationschemie
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum
Fax: (+49)234-32-14378
E-mail: matthias.driess@ac1.ruhr-uni-bochum.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Ministerium für Schule, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.