

Abb. 1. Struktur von  $[(\text{Ph}_2\text{O})\text{P}-\text{P}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}\cdot\text{CH}_3\text{CN}_2$  2b, R = Ph, im Kristall. Von den Phenylgruppen ist nur C1 gezeigt. Monoklin, C2 (Nr. 5),  $a = 2130.0(7)$ ,  $b = 896.9(4)$ ,  $c = 1522.2(14)$  pm,  $\beta = 118.22(6)$ °,  $Z = 2$ ,  $V = 2562.35 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL 3.0),  $R = 0.091$  ( $R_w = 0.089$ ). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: P1-P2 212.3(5), P1-P3 215.9(5), P2-O2 150.5(7), P3-O3 150.3(7), O2-Li 198.9(25), O3-Li 185.0(27), P2-P1-P3 95.3(1), P1-P2-O2 118.2(4), P1-P3-O3 117.6(4), P3-O3-Li 129.3(9), P2-O2-Li 125.4(9), O2-Li-O3 107.6(10). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50917, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Struktur der Verbindungen 2 bzw. 1 ist durch ihre charakteristischen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale ( $\text{A}_2\text{X}$ - bzw.  $[\text{AX}]_2$ -System) gesichert (Tabelle 1), die Struktur von 2b, R = Ph, außerdem durch eine Röntgen-Strukturanalyse<sup>[6]</sup> (Abb. 1). Lithium ist in 2b, R = Ph, nicht (wie etwa in  $\text{LiP}(\text{iBu})_2$ <sup>[7]</sup>) an Phosphor, sondern an die beiden Sauerstoffatome des Anions koordiniert, was den Anteil der mesomeren Grenzformel mit der Anionladung am Sauerstoff unterstreicht. Der Chelat-Sechsring hat Wannenform (mit P1 und Li außerhalb der  $\text{P}_2\text{O}_2$ -Ebene). Der PPP-Winkel entspricht mit 95.3(1)° insbesondere dem im Pyrrolidinium-Salz 2, M =  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$ , R =  $i\text{PrO}$ <sup>[8]</sup>. Die beiden PP-Bindungen sind aufgrund der durch die Dimerisierung gestörten Spiegelsymmetrie des Rings ungleich lang und mit 214.1 pm im Durchschnitt etwas länger als im Pyrrolidinium-Salz von 2.

Eingegangen am 21. Mai,  
ergänzt am 29. Juni 1984 [Z 843]

- [1] A. Schmidpeter, F. Zwaschka, *Angew. Chem.* 89 (1977) 747; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 704.
- [2] A. Schmidpeter, G. Burget, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [3] Über Umsetzungen von Li oder  $\text{KPH}_2$  und  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $\text{P}_4$ , die aber zu weitergehenden Reaktionen führen, ist mehrfach berichtet worden: a) F. Knoll, G. Bergerhoff, *Monatsh. Chem.* 97 (1966) 814; b) M. Baudler, W. Faber, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3394; c) M. Baudler, O. Exner, *ibid.* 116 (1983) 1268; d) G. Fritz, J. Härrer, K. Stoll, T. Vaahs, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 65.
- [4] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, G. Burget, W. S. Sheldrick, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 23.
- [5] Vgl. W. Höhle, H. G. von Schnerring, A. Schmidpeter, G. Burget, *Angew. Chem.* 96 (1984) 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 10.
- [6] 100 mmol  $\text{LiPPH}_2\text{O}$  in 150 mL THF und 13.0 g (105 mmol)  $\text{P}_4$  werden 24 h unter Rückfluß erhitzt. Der sich bildende schwarze, verbackene, feste Niederschlag wird durch eine Fritte abgesaugt. Das rote Filtrat wird eingengt und das farblose 2b ·  $\text{CH}_3\text{CN}$  (R = Ph) daraus durch Zugabe von Acetonitril und Pentan zur Kristallisation gebracht; Ausbeute 17.3 g (72%).
- [7] R. A. Jones, A. L. Stuart, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7459.
- [8] D. Weber, G. Heckmann, E. Fluck, *Z. Naturforsch.* B31 (1976) 81; D. Weber, K. Peters, H. G. von Schnerring, E. Fluck, *ibid.* B38 (1983) 208.

## $[\text{Li}(\text{tmeda})_3\text{P}_7]$ – Ein solvatisierter Ionenkomplex von Trilithiumheptaphosphid<sup>\*\*</sup>

Von Wolfgang Höhle, Hans Georg von Schnerring\*,  
Alfred Schmidpeter und Günther Burget

Kristalline Solvate salzartiger Verbindungen sind Zwischenstufen des Übergangs von der durch Kationen und Anionen gemeinsam gebildeten polymeren Struktur zur Lösung, in der solvatisierte, voneinander getrennte Ionen vorherrschen. Dabei ist der Wechsel zwischen der Struktur aus hochkoordinierten Ionen  $\text{M}^{\oplus}$ ,  $\text{X}^{\ominus}$  und dem solvatisierten Ionenkomplex oder Molekül mit einer einschneidenden Reorganisation verbunden. Ein schönes Beispiel dafür ist das Lithiumphosphid  $\text{Li}_3\text{P}_7$ . Das leuchtend gelbe *solvatfreie*  $\text{Li}_3\text{P}_7$ <sup>[1]</sup> bildet eine hochkoordinierte Struktur ohne Andeutung von „ $\text{Li}_3\text{P}_7$ “-Einheiten, dagegen mit Bindungen von Lithium zu allen Phosphor-Atomen. Kristallines  $\text{Li}_3\text{P}_7$  löst sich nicht in Toluol, sehr langsam in Ethern zu gelbgrünen und langsam in Ethyldiamin zu *farblosen* Lösungen<sup>[2]</sup>. Jedoch erhält man solvatisiertes  $\text{Li}_3\text{P}_7$ , auch direkt bei Reaktionen in Ethern<sup>[3-5]</sup> als *farbloses Solvat*  $\text{Li}_3\text{P}_7(\text{solv})_3$ . In Lösung wird Valenzfluktuation im  $\text{P}_7^{\ominus}$ -Ion beobachtet<sup>[3-5]</sup>. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale weisen auf  $^7\text{Li}$ -Kopplungen hin<sup>[3]</sup>, so daß offenbar auch in Lösung solvatisierte  $\text{Li}_3\text{P}_7$ -Ionenkomplexe vorliegen, aber keine isolierten  $\text{P}_7^{\ominus}$ -Ionen, was für den Ablauf der Valenzfluktuation bedeutsam ist<sup>[6]</sup>. Die Bestimmung der Struktur eines Solvats erschien uns deshalb wichtig<sup>[7]</sup>.

Als erstes gut kristallisierendes Solvat wurde  $[\text{Li}(\text{tmeda})_3\text{P}_7$  bei der Umsetzung von weißem Phosphor mit  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2(\text{tmeda})$  erhalten (tmeda = Tetramethylethylenediamin)<sup>[8]</sup>. Alkalimetallsalze von  $\text{Ph}_2\text{PX}^{\ominus}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{NPh}$ ) bewirken eine Disproportionierung von  $\text{P}_4$  in  $(\text{XPPH}_2)_2\text{P}^{\ominus}$  mit  $\text{P}^{\text{I}}$  als oxidierte und ein Polyphosphid als reduzierte Stufe<sup>[9]</sup>. Im vorliegenden Fall ( $\text{X} = \text{CH}_2$ ) fällt das Oxidationsprodukt als rote Schmiede an und konnte nicht identifiziert werden, während das Reduktionsprodukt  $[\text{Li}(\text{tmeda})_3\text{P}_7$  in Lösung bleibt und daraus kristallisiert werden kann. Sein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur ein breites Signal ( $\delta = -122$ , Hochfeld) wie bei anderen Solvaten  $\text{Li}_3\text{P}_7(\text{solv})_3$ , solv = Tetrahydrofuran, Monoglyme<sup>[3,4]</sup>. Für solv = Ethyldiamin findet man dagegen schon bei Raumtemperatur ein scharfes Singulett mit gleicher chemischer Verschiebung. Das weist darauf hin, daß die Fluktionsfrequenz nicht nur vom Kation, sondern auch vom koordinierenden Solvens abhängt.

$[\text{Li}(\text{tmeda})_3\text{P}_7$ -Kristalle verwittern schon bei Raumtemperatur oberflächlich unter Verlust von tmeda (Analyse) und lassen sich nicht schmelzen. Die Abgabe von tmeda läßt sich massenspektrometrisch verfolgen; sie steigt mit der Temperatur zunächst langsam, über 100°C sprunghaft an. Im Massenspektrum (180°C, 70 eV) beobachtet man hohe Intensitäten für die Ionen  $\text{tmeda}^{\oplus}$  und  $\text{P}_4^{\oplus}$  und daneben vor allem für Fragmente, die mit einer Spezies  $\text{LiP}_3(\text{tmeda})^{\oplus}$  – vermutlich tetraedrisch aufgebaut – in Zusammenhang stehen. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt das Vorliegen eines isolierten, solvatisierten Ionenkomplexes  $[\text{Li}^{\oplus}(\text{tmeda})_3\text{P}_7^{\ominus}]$  mit der angeneherten Symmetrie 3m ( $\text{C}_{3v}$ ). Die Li-Atome sind verzerrt tetraedrisch an je zwei

[\*] Prof. Dr. H. G. von Schnerring, Dr. W. Höhle  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. G. Burget  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[\*\*] Zur Chemie und Strukturanalyse von Phosphiden und Polyphosphiden,  
37. Mitteilung. – 36. Mitteilung: H. P. Abicht, W. Höhle, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

zweibindige P-Atome und die beiden N-Atome eines tme<sub>da</sub>-Moleküls koordiniert (Abb. 1). Ein besonders wichtiges

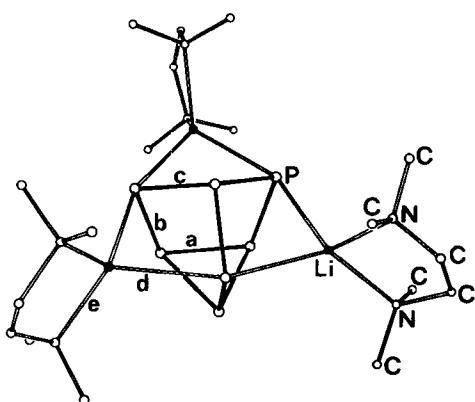


Abb. 1. Struktur des solvatisierten Ionenkomplexes  $[Li(tmeda)]_2P$  im Kristall. Mittlere Bindungslängen:  $a = 225.5$ ,  $b = 215.0$ ,  $c = 220.4$ ,  $d = 255.5$ ,  $e = 207.1$  pm.

Detail ist dabei die Brückenfunktion der Li-Atome am Heptaphosphan(3)-Gerüst, die offenbar auch für andere Kationen typisch ist<sup>[1,2]</sup> und auf deren Bedeutung in Organolithium-Verbindungen kürzlich erneut hingewiesen wurde<sup>[10]</sup>. Die dreibindigen P-Atome sind an der Koordination der Li-Atome nicht beteiligt, was für solvensfreie Polyphosphide typisch ist. Die Bindungslängen (Abb. 1) zeigen mit der Reihenfolge  $a > c > b$  sowie mit der relativen Höhe  $Q^*$  des Polycycles  $Q^* = h/a = 302$  pm/226 pm = 1.34,  $h$  = Abstand des apicalen P-Atoms von der  $P_3$ -Basis, eindeutig das Vorliegen eines ionischen  $P_7^{2-}$ -Gerüstes<sup>[11]</sup>. Die Li(tmeda)-Ringe sind verdrillt. Die sehr starke Anisotropie der Schwingungsellipsoide an den Atomen der Li(tmeda)-Ringe kann auf Orientierungsfehlordnungen oder eventuell auch auf dynamische Konformationsänderungen zurückgehen<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 7. Juni,  
in veränderter Fassung am 6. Juli 1984 [Z 866]

- [1] a) H. G. von Schnering, W. Höhne, V. Manriquez, T. Meyer, C. Mensing, W. Giering, *Proceedings of the Second European Conference of solid State Chemistry*, Veldhoven, Niederlande, Juni 1982; R. Metselaar, H. J. M. Heijligers, J. Schoonman: *Studies in Inorganic Chemistry*, Bd. 3, Elsevier, Amsterdam 1983; b) V. Manriquez, Dissertation, Universität Stuttgart 1983.
- [2] W. Höhne, V. Manriquez, C. Mujica, D. Weber, H. G. von Schnering, *Collect. Abstr. 29th IUPAC Congress*, Köln 1983, S. 36.
- [3] M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1690.
- [4] G. Fritz, J. Härer, K. H. Scheider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 487 (1982) 44.
- [5] M. Baudler, T. Pontzen, J. Hahn, H. Ternberger, W. Faber, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 517.
- [6] H. G. von Schnering in A. H. Cowley: *Rings, Clusters and Polymers of the Main Group Elements*, ACS Symp. Ser. 232, Am. Chem. Soc., Washington D.C. 1983, Kap. 4.
- [7] Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19);  $a = 1614.9(17)$ ,  $b = 1963.1(18)$ ,  $c = 1131.0(9)$  pm;  $Z = 4$ ; SYNTEX-R3-Diffraktometer;  $M_{\text{rel}}$ ; 2684 Reflexe, davon 1089 Reflexe mit  $|F_0| \geq 3\sigma(F_0)$ . Starker Intensitätsabfall nach  $2\theta > 30^\circ$ ;  $R(\text{aniso}) = 0.08$ ;  $R(\text{w}) = 0.063$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50918, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Die frisch bereitete dunkelrote Lösung von 20 mmol  $LiCH_2PPh_2 \cdot tmeda$  [12] in je 20 mL Tetrahydrofuran und *n*-Hexan wurde mit 2.48 g (20 mmol)  $P_4$  30 min unter Rückfluß erhitzt. Dabei bildete sich ein ölicher, dunkelroter Niederschlag. Die Lösung zeigte ausschließlich das  $^{31}P$ -NMR-Signal von  $P_7^{2-}$ . Aus der noch warm abdekantierten roten Lösung schieden sich bei Raumtemperatur in ca. 12 h ca. 1.5 g blaßorange  $Li_2P_7(tmeda)_2$ -Kristalle ab.
- [9] A. Schmidpeter, G. Burget, H. G. von Schnering, D. Weber, *Angew. Chem.* 96 (1984) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 10; A.

Schmidpeter, S. Lochschmidt, G. Burget, W. S. Sheldrick, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 23.

[10] P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 355.

[11] W. Höhne, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440 (1978) 171.

[12] D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* 8 (1967) 199.

### Vanadium-Thiolat-Komplexe mit

#### $VS_5^-$ - und $VOS_4^-$ -Zentren:

Synthese und Struktur von  $[VS(SC_2H_4S)_2]^{2-}$  und  $Na_2[VO(SC_2H_4S)_2] \cdot 8 MeOH^{**}$

Von *Detlef Szeymies, Bernt Krebs und Gerald Henkel\**

Aufgrund der Bedeutung von S(Cys)-Metall-Bindungen in Metalloproteinen wird gegenwärtig die Thiolatchemie biologisch essentieller Spurenelemente, zu denen auch Vanadium gehört, intensiv bearbeitet. Untersuchungen zum Problem der V-Nitrogenase<sup>[1,2]</sup> haben dabei Hinweise auf eine mögliche Vanadium-Schwefel-Koordination in Proteinen ergeben. Das im Titel genannte Anion  $[VS(edt)]^{2-}$  1 ( $edt^{2-}$  = Ethan-1,2-dithiolat) und das Salz  $Na_2[VO(edt)] \cdot 8 MeOH$  2 sowie das in Lösungen von 2 auftretende Anion  $[VO(edt)]^{2-}$  3 könnten neben den mehrkernigen Komplexanionen  $[V_2(edt)]^{2-}$  4 und  $[Fe_2VS_4(SPh)_4]^{2-}$ <sup>[3c]</sup> als Vergleichsverbindungen zur Identifizierung von Vanadium-Schwefel-Zentren in Metalloproteinen nützlich sein.

Bei der Umsetzung von  $VS_4^{2-}$  mit  $[V_2(edt)]^{2-}$  oder mit  $edt^{2-}$  im Überschuß in Methanol entsteht neben dem Hauptprodukt 3 der Thiovandylkomplex  $[VS(edt)]^{2-}$  1, der neben grünem  $Na_2[VO(edt)] \cdot 8 MeOH$  2 nach Zugabe von  $Ph_4PBr$  als  $(Ph_4P)_2[VS(edt)] \cdot MeOH$  5 in braunroten Säulen kristallisiert<sup>[4]</sup>. 3 bildet sich auch durch Oxidation von 4 mit  $Na_2S_2$  in Methanol oder aus  $[VO(acac)_2]$  ( $acac^{2-}$  = Acetylacetonat) durch Ligandenaustausch<sup>[3c]</sup>. Das einkernige Anion 1 ist nach  $[VS(acen)]$  6 ( $acen^{2-}$  = *N,N'*-Ethyl-bis(acetylacetonidamin)-dianion)<sup>[5]</sup> der zweite Thiovandylkomplex, dessen Struktur bestimmt werden konnte; daneben ist 1 der erste fünffach koordinierte Vanadiumkomplex mit vollständiger Schwefel-Ligandenosphäre und auch der erste Sulfid-Thiolat-Komplex von Vanadium.

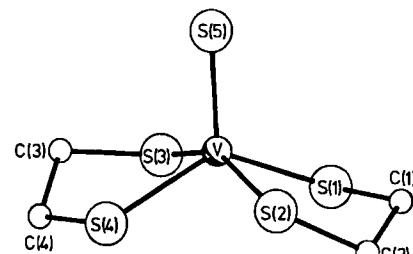


Abb. 1. Struktur des Anions 1 im Kristall von 5 mit Atombezeichnungen (ohne H-Atome). Wichtige Abstände [Å]:  $V-S_a = 2.098(2)$ ,  $V-S_b = 2.348(2)-2.386(2)$ ; Winkelbereiche [°]:  $S_a-V-S_b = 103.48(7)-113.88(7)$ ;  $S_b-V-S_a = 82.96(6)-85.86(6)$  und  $132.54(6)-152.96(6)$  ( $S_a = S(5)$ ;  $S_b = S(1)-S(4)$ ).

Das Anion 1 (Abb. 1) enthält ein Metallzentrum, das von vier S-Atomen zweier  $edt^{2-}$ -Liganden und einem sulfidischen S-Atom umgeben ist. Das Koordinationspolyeder ist eine stark verzerrte quadratische Pyramide mit dem Sulfid-Substituenten an der Spitze. Die  $V=S$ -Bindung ist in 1 mit  $2.098(2)$  Å etwas länger als in 6 (2.061(1) Å). Die

[\*] Dr. G. Henkel, Dipl.-Chem. D. Szeymies, Prof. Dr. B. Krebs  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.