

Abb. 1. Struktur von $[\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}]^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}\cdot\text{CH}_3\text{CN}]_2$ **2b**, $\text{R}=\text{Ph}$, 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, $\beta=118.22(6)^\circ$, $Z=2$, $V=2562.35\cdot 10^6$ pm³, Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL 3.0), $R=0.091$ ($R_w=0.089$). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $^\circ$: 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}P -NMR-Signale (A_2X - bzw. $[\text{AX}]_2$ -System) gesichert (Tabelle 1), die Struktur von **2b**, $\text{R}=\text{Ph}$, außerdem durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[6] (Abb. 1). Lithium ist in **2b**, $\text{R}=\text{Ph}$, nicht (wie etwa in $\text{LiP}(\text{iBu})_2$)^[7] 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 P_2O_2 -Ebene). Der PPP-Winkel entspricht mit $95.3(1)^\circ$ insbesondere dem im Pyrrolidinium-Salz **2**, $\text{M}=\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$, $\text{R}=\text{iPrO}^{\oplus}$. 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 KPH_2 und $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit 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. Härer, 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 Schnering, A. Schmidpeter, G. Burget, *Angew. Chem.* 96 (1984) 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 10.
- [6] 100 mmol LiPPh_2O in 150 mL THF und 13.0 g (105 mmol) 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** $\cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{R}=\text{Ph}$) 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 Schnering, E. Fluck, *ibid.* B38 (1983) 208.

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

Von Wolfgang Höhle, Hans Georg von Schnering*, 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 M^{\oplus} , X^{\ominus} und dem solvatisierten Ionenkomplex oder Molekül mit einer einschneidenden Reorganisation verbunden. Ein schönes Beispiel dafür ist das Lithiumphosphid Li_3P_7 . Das leuchtend gelbe *solvensfreie* Li_3P_7 ^[1] bildet eine hochkoordinierte Struktur ohne Andeutung von „ Li_3P_7 “-Einheiten, dagegen mit Bindungen von Lithium zu allen Phosphor-Atomen. Kristallines Li_3P_7 löst sich nicht in Toluol, sehr langsam in Ethern zu gelbgrünen und langsam in Ethylendiamin zu *farblosen* Lösungen^[2]. Jedoch erhält man solvatisiertes Li_3P_7 auch direkt bei Reaktionen in Ethern^[3–5] als *farbloses Solvat* $\text{Li}_3\text{P}_7(\text{sol})_3$. In Lösung wird Valenzfluktuation im P_7^{\ominus} -Ion beobachtet^[3–5]. Die ^{31}P -NMR-Signale weisen auf ^7Li -Kopplungen hin^[3], so daß offenbar auch in Lösung solvatisierte Li_3P_7 -Ionenkomplexe vorliegen, aber keine isolierten P_7^{\ominus} -Ionen, was für den Ablauf der Valenzfluktuation bedeutsam ist^[6]. Die Bestimmung der Struktur eines Solvats erschien uns deshalb wichtig^[7].

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 = Tetramethylethylen-diamin)^[8]. Alkalimetallsalze von $\text{Ph}_2\text{PX}^{\ominus}$ ($\text{X}=\text{O}$, NPh) bewirken eine Disproportionierung von P_4 in $(\text{XPPH}_2)_2\text{P}^{\ominus}$ mit P^{I} als oxidierte und ein Polyphosphid als reduzierte Stufe^[9]. Im vorliegenden Fall ($\text{X}=\text{CH}_2$) fällt das Oxidationsprodukt als rote Schmiere 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}P -NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur ein breites Signal ($\delta = -122$, Hochfeld) wie bei anderen Solvaten $\text{Li}_3\text{P}_7(\text{sol})_3$, $\text{sol}=\text{Tetrahydrofuran}$, Monoglyme^[3,4]. Für $\text{sol}=\text{Ethylendiamin}$ findet man dagegen schon bei Raumtemperatur ein scharfes Singulett mit gleicher chemischer Verschiebung. Das weist darauf hin, daß die Fluktuationsfrequenz 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 tmeda^{\oplus} und 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 angenäherten Symmetrie $3m$ (C_{3v}). Die Li-Atome sind verzerrt tetraedrisch an je zwei

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, 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 Strukturchemie von Phosphiden und Polyphosphiden, 37. Mitteilung. – 36. Mitteilung: H. P. Abicht, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

zweibindige P-Atome und die beiden N-Atome eines tmeda-Moleküls koordiniert (Abb. 1). Ein besonders wichtiges

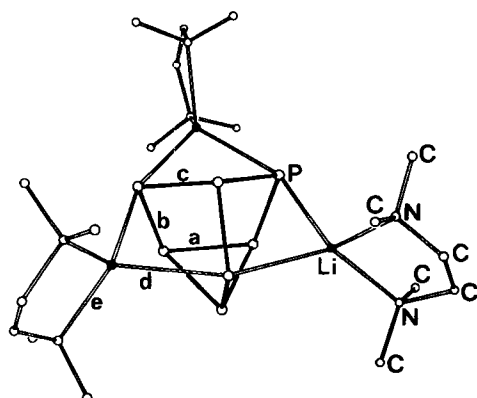


Abb. 1. Struktur des solvatisierten Ionenkomplexes $[\text{Li}(\text{tmeda})]_3\text{P}_7$ im Kristall. Mittlere Bindungslängen: $a = 225.5$, $b = 215.0$, $c = 220.4$, $d = 255.5$, $e = 207.1$ pm.

Detail ist dabei die Brückenfunktion der Li-Atome am Heptaphosphan(3)-Gerüst, die offenbar auch für andere Kationen typisch ist^[1,2] und auf deren Bedeutung in Organolithium-Verbindungen kürzlich erneut hingewiesen wurde^[10]. 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 Polycyclus $Q^* = h/a = 302 \text{ pm}/226 \text{ pm} = 1.34$, $h = \text{Abstand des apicalen P-Atoms von der } P_3\text{-Basis}$, eindeutig das Vorliegen eines ionischen P_7^{3-} -Gerüsts^[11]. Die $\text{Li}(\text{tmeda})$ -Ringe sind verdreht. Die sehr starke Anisotropie der Schwingungsellipsoide an den Atomen der $\text{Li}(\text{tmeda})$ -Ringe kann auf Orientierungsfehlordnungen oder eventuell auch auf dynamische Konformationsänderungen zurückgehen^[7].

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

- [1] a) H. G. von Schnering, W. Hönl, 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. Hönl, 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; $\text{MoK}\alpha$; 2684 Reflexe, davon 1089 Reflexe mit $|F_o| > 3\sigma(F_o)$. Starker Intensitätsabfall nach $2\theta > 30^\circ$; $R(\text{aniso}) = 0.08$; $R(w) = 0.063$. 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 $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2 \cdot \text{tmeda}$ [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 ölig-er, dunkelroter Niederschlag. Die Lösung zeigte ausschließlich das ^{31}P -NMR-Signal von P_7^{3-} . Aus der noch warm abdekantierten roten Lösung schied sich bei Raumtemperatur in ca. 12 h ca. 1.5 g blaßorange $[\text{Li}_3\text{P}_7(\text{tmeda})_3]$ -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. Hönl, 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 $[\text{VS}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_2]^{2-}$ und $\text{Na}_2[\text{VO}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_2] \cdot 8 \text{ MeOH}$ **

Von Detlef Szezmies, 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^[1,2] haben dabei Hinweise auf eine mögliche Vanadium-Schwefel-Koordination in Proteinen ergeben. Das im Titel genannte Anion $[\text{VS}(\text{edt})_2]^{2-}$ 1 ($\text{edt}^{2-} = \text{Ethan-1,2-dithiolat}$) und das Salz $\text{Na}_2[\text{VO}(\text{edt})_2] \cdot 8 \text{ MeOH}$ 2 sowie das in Lösungen von 2 auftretende Anion $[\text{VO}(\text{edt})_2]^{2-}$ 3 könnten neben den mehrkernigen Komplexanionen $[\text{V}_2(\text{edt})_4]^{2-}$ 4 und $[\text{Fe}_2\text{VS}_4(\text{SPh})_4]^{3-}$ als Vergleichsverbindungen zur Identifizierung von Vanadium-Schwefel-Zentren in Metalloproteinen nützlich sein.

Bei der Umsetzung von VS_4^{3-} mit $[\text{V}_2(\text{edt})_4]^{2-}$ oder mit edt^{2-} im Überschuß in Methanol entsteht neben dem Hauptprodukt 3 der Thiovanadylkomplex $[\text{VS}(\text{edt})_2]^{2-}$ 1, der neben grünem $\text{Na}_2[\text{VO}(\text{edt})_2] \cdot 8 \text{ MeOH}$ 2 nach Zugabe von Ph_4PBr als $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{VS}(\text{edt})_2] \cdot \text{MeOH}$ 5 in braunroten Säulen kristallisiert^[4]. 3 bildet sich auch durch Oxidation von 4 mit Na_2S_2 in Methanol oder aus $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ ($\text{acac}^- = \text{Acetylacetonat}$) durch Ligandenaustausch^[3c]. Das einkernige Anion 1 ist nach $[\text{VS}(\text{acen})]^{2-}$ 6 ($\text{acen}^{2-} = N,N'$ -Ethylen-bis(acetylacetonylidenamin)-dianion)^[5] der zweite Thiovanadylkomplex, dessen Struktur bestimmt werden konnte; daneben ist 1 der erste fünffach koordinierte Vanadiumkomplex mit vollständiger Schwefel-Ligandensphäre und auch der erste Sulfid-Thiolat-Komplex von Vanadium.

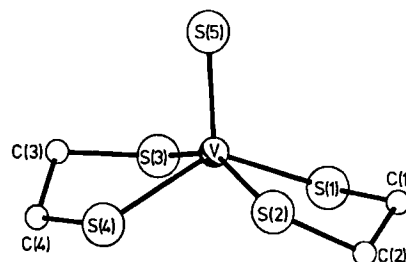


Abb. 1. Struktur des Anions 1 im Kristall von 5 mit Atombezeichnungen (ohne H-Atome). Wichtige Abstände (Å): V-S_a 2.098(2), V-S_b 2.348(2)–2.386(2); Winkelbereiche ($^\circ$): $\text{S}_a\text{-V-S}_b$ 103.48(7)–113.88(7); $\text{S}_b\text{-V-S}_c$ 82.96(6)–85.86(6) und 132.54(6)–152.96(6) ($\text{S}_a = \text{S}(5)$; $\text{S}_b = \text{S}(1)\text{--S}(4)$).

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. Szezmies, 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.