

Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte gemittelte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: U-P 290.5  $\pm$  0.8, U-C 281.1  $\pm$  4.3, U-B 255.3  $\pm$  0.1, U-H 229  $\pm$  20, P-C 176.4  $\pm$  1, C-C (Ring) 140.4  $\pm$  2.1, B-H 110  $\pm$  15; B-U-B 100.4(2), C-P-C 90.4  $\pm$  0.3, P-C-C (Ring) und C-C-C (Ring) 112.3  $\pm$  0.7.

In der pseudo-tetraedrischen Struktur von **4** im Kristall (Abb. 1)<sup>[14]</sup> sind die Phospholyl-Liganden pentahapto am Uran-Atom gebunden. Die Geometrie des Ringes unterscheidet sich kaum von der verwandter Li<sup>[11]</sup> oder Zr<sup>[13]</sup> Komplexe. Der kurze U-B-Abstand von 255 pm ist typisch für Bindungen mit einem dreizähnigen BH<sub>4</sub>-Liganden<sup>[6c]</sup>. Abschließend möchten wir noch betonen, daß es im Gegensatz zu zwei früheren Arbeiten<sup>[15, 16]</sup> gelang, für alle beschriebenen Verbindungen die <sup>31</sup>P-NMR-Signale ohne größere Schwierigkeiten zu beobachten. So wurde das <sup>31</sup>P-NMR-Signal für Cp<sub>3</sub>UPPh<sub>2</sub><sup>[15]</sup> bei  $\delta = 2515$  ( $W_{1/2} \approx 200$  Hz) gefunden. Trotz des Mangels an Daten für eine Korrelation zwischen Koordinationstypen und den dazugehörigen <sup>31</sup>P-NMR-Parametern erweist sich die <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie als wertvolle Untersuchungsmethode phosphorhaltiger Uranverbindungen.

### Experimentelles

<sup>1</sup>H-NMR (TMS int.): Bruker-WP 60 (60 MHz) und -AC 200 (200 MHz); <sup>31</sup>P-NMR (85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> int.): Bruker-WP 80 (32.4 MHz) und -AM 400 (162 MHz).

**1:** Eine Lösung von 1,4-Bis(Tetramethylphospholyl)butan [17] (5.16 g, 15.4 mmol) in Dimethoxyethan (100 mL) wurde mit 1.8 g K versetzt und 3 h bei 50 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung filtriert und das Filtrat zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde mit THF (2 x 50 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Weißer Feststoff, Ausbeute 17.9 mmol (58 %). – **2:** THF (20 mL) wurde bei –78 °C auf eine Mischung von [(Mes)UBH<sub>4</sub>]<sub>3</sub>] (277 mg, 0.69 mol) und **1** (245 mg, 1.37 mmol) kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Einengen der Toluol-Lösung und Zugabe von kaltem Pentan ergab bei –78 °C Kristalle von **2**. Ausbeute 118 mg (0.22 mmol, 32 %) – **3:** Eine Lösung von **2** (150 mg, 0.28 mmol) und Ph<sub>3</sub>PO (78 mg, 0.28 mmol) in Toluol wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Einengen der gekühlten Lösung ergab mikrokristallines **3**, welches mit kaltem (–78 °C) Toluol und Pentan gewaschen wurde. Ausbeute 84 mg (0.11 mmol, 40 %). – **4:** Eine Mischung von U(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (173 mg, 0.58 mmol) und **1** (207 mg, 1.16 mmol) in Toluol (15 mL) wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Abkühlen bis –50 °C ergab dunkelbraune Kristalle von **4**. Ausbeute 188 mg (0.34 mmol, 59 %).

Eingegangen am 23. Juli 1990 [Z 4085]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 130149-60-9; **2**, 130168-03-5; **3** (E = OPPh<sub>3</sub>), 130168-04-6; **3** (E = THF), 130168-07-9; **4**, 130168-05-7; **4-K**, 130168-06-8; MesU(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, 122627-85-4;

U(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, 47097-99-4; TiBH<sub>4</sub>, 61204-71-5; Ph<sub>3</sub>PO, 791-28-6; 1,4-Bis(Tetramethylphospholyl)butan, 125706-15-2.

- [1] K. Theopold, H. Douglas, *Angew. Chem. 101* (1989) 1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 1367.
- [2] F. Nief, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 800.
- [3] F. Nief, F. Mathey, L. Ricard, *Organometallics 7* (1988) 921; F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *ibid.* 8 (1989), 1473.
- [4] F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *J. Organomet. Chem. 384* (1990) 271.
- [5] T. J. Marks, J. R. Kolb, *J. Organomet. Chem. 82* (1974) C35.
- [6] a) D. Baudry, E. Bulot, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1369; b) *ibid.* 1989, 1316; c) D. Baudry, E. Bulot, P. Charpin, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, *J. Organomet. Chem. 371* (1989) 163.
- [7] **1:** <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 1.87$  (CH<sub>3</sub>), 2.09 (d, *J*(PH) = 10.3 Hz, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 13.9$  (CH<sub>3</sub>), 16.1 (d, *J*(PC) = 30.5 Hz, CH<sub>3</sub>), 124.1 (C3), 134.7 (d, *J*(PC) = 36 Hz, C2); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 74.1$ . Diese Verbindung wurde bereits als Addukt mit [18]Krone-6 beschrieben [1].
- [8] K[Li<sub>2</sub>U(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 303 K):  $\delta = -13.29$  ( $W_{1/2} = 15$  Hz, 4CH<sub>3</sub>), 4.08 ( $W_{1/2} = 15$  Hz, 4CH<sub>3</sub>), 65.47 (2BH<sub>4</sub>),  $W_{1/2} = 300$  Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (307 K):  $\delta = 618$  ( $W_{1/2} = 200$  Hz)
- [9] **2:** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 303 K):  $\delta = -46.80$ , –40.95, –35.59, –20.08, –12.45, 5.57, 8.33, 13.45 (2CH<sub>3</sub>, für jedes Resonanzsignal  $W_{1/2} = 15$  Hz), 165 (2BH<sub>4</sub>),  $W_{1/2} = 300$  Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (307 K):  $\delta = 727$  ( $W_{1/2} = 150$  Hz), 3471 ( $W_{1/2} = 1000$  Hz).
- [10] Die ungewöhnliche Lage der Resonanzsignale (obwohl wegen des Paramagnetismus aller U<sup>III</sup>- und U<sup>IV</sup>-Komplexe nicht unerwartet) wurde durch Messungen bei verschiedenen Offset-Frequenzen und bei laufender Überprüfung mit Kontrollsubstanzen bei 32.4 und 162 MHz registriert.
- [11] T. J. Marks, R. D. Ernst, in G. Wilkinson (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 21. Vgl. die trimere Festkörperstruktur von (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>UCl mit verbrückenden Chloro-Liganden: P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Marks, C. S. Day, S. H. Vollmer, V. W. Day, *Organometallics 1* (1982) 170.
- [12] **3:** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 303 K):  $\delta = -18.99$ , –8.76, –1.45, 3.49 (2CH<sub>3</sub>, für jedes Resonanzsignal,  $W_{1/2} = 20$  Hz), 5.85 (3H, *para*-H), 5.05 (6H, *meta*-H), 0.16 (6H, *ortho*-H), 86.94 (1BH<sub>4</sub>,  $W_{1/2} = 300$  Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (307 K):  $\delta = 86$  (OPPh<sub>3</sub>,  $W_{1/2} = 20$  Hz), 650 (PC<sub>4</sub>Me<sub>4</sub>,  $W_{1/2} = 200$  Hz). Korrekte Elementaranalyse.
- [13] **4:** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 303 K):  $\delta = -36.73$  (q, 2BH<sub>4</sub>, *J*(BH) = 86 Hz), –13.01 (4CH<sub>3</sub>,  $W_{1/2} = 12$  Hz), 35.13 (4CH<sub>3</sub>,  $W_{1/2} = 3$  Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (307 K):  $\delta = 960$  ( $W_{1/2} = 200$  Hz). Korrekte Elementaranalyse.
- [14] Kristalle von **4** wurden aus einer auf –18 °C gekühlten Pentan-Lösung erhalten. Triklin, **P**<sub>1</sub>,  $a = 803.1(1)$ ,  $b = 873.7(1)$ ,  $c = 1569.3(2)$  pm,  $\alpha = 81.59(1)$ ,  $\beta = 80.66(1)$ ,  $\gamma = 72.89(1)^{\circ}$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.026$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54865, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] G. Paolucci, G. Rossetto, P. Zanella, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem. 284* (1985) 213.
- [16] M. R. Dutta, V. W. Day, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc. 106* (1984) 2907.
- [17] C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett. 25* (1987) 5025.

### Synthese und Struktur von $[\text{Se} = \text{W}(\text{PSe}_4)(\text{PSe}_2)]^{2-}$ ; ein Dianion mit einer heteroallylischen $\text{PSe}_2^{\ominus}$ -Einheit \*\*

Von Samuel C. O'Neal, William T. Pennington und Joseph W. Kolis\*

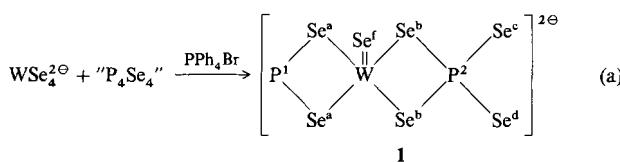
Seit kurzem werden molekulare Übergangsmetall-Polysele-nide und -telluride intensiv untersucht<sup>[1]</sup>, da sie sich im Reaktionsverhalten deutlich von Metallsulfiden unterscheiden und auch zur Herstellung neuer Festkörper eingesetzt werden können<sup>[2]</sup>. Wir verwenden Selen und Tellur zur Synthese von Käfigverbindungen mit neuartigen Strukturen und

[\*] Prof. J. W. Kolis, S. C. O'Neal, W. T. Pennington  
Department of Chemistry  
Clemson University  
Clemson, SC 29634 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (Grant-Nr. CHE-8802217).

elektronischen Eigenschaften<sup>[3]</sup>. Chalcogenatome sind jedoch im allgemeinen zweibindig, was das Vorkommen echter Käfigverbindungen und Cluster etwas einschränkt. Im Gegensatz dazu wurden vor kurzem Verbindungen beschrieben, die dreibindige Atome der Gruppe 15 enthalten und eine außergewöhnliche Strukturvielfalt zeigen<sup>[4]</sup>.

Käfigverbindungen wie  $P_4S_3$  können für die Darstellung neuartiger Cluster verwendet werden, entweder intakt<sup>[5]</sup> oder als Quelle für ungewöhnliche Fragmente<sup>[6]</sup>. Wir berichten hier von der Synthese eines Wolfram-Phosphorselenid-Clusters, der mehrere ungewöhnliche Merkmale aufweist. Das gut zugängliche  $[Ph_4P]_2[WSe_4]$ <sup>[7]</sup>, reagiert mit „ $P_4Se_4$ “ in Dimethylformamid (DMF) leicht und in guter Ausbeute



zum Tetraphenylphosphoniumsalz des Dianions **1** [Gl. (a)], das im Kristall ein DMF-Molekül pro Clustereinheit enthält. Die Charakterisierung erfolgte spektroskopisch und durch eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse<sup>[8]</sup>. Die Struktur von **1** ist in mehrerer Hinsicht ungewöhnlich (Abb. 1). **1** enthält einen tetraedrischen  $PSe_3^{3-}$ -Liganden, der

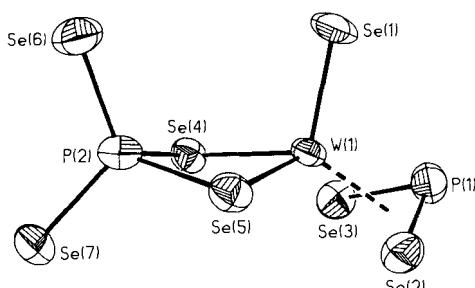


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit) Wichtige Abstände [pm]: W(1)-Se(1) 226.0(3), W(1)-Se(2) 252.6(3), W(1)-Se(3) 252.9(3), W(1)-Se(4) 248.9(3), W(1)-Se(5) 249.6(3), W(1)-P(1) 248.3(7), P(1)-Se(2) 222.9(7), P(1)-Se(3) 223.3(9), P(2)-Se(4) 228.0(7), P(2)-Se(5) 229.9(8), P(2)-Se(6) 212.7(6), P(2)-Se(7) 213.6(6).

zweizähnig an das Zentralmetall koordiniert ist. Dies steht im Gegensatz zu den Metallphosphaten, die gewöhnlich Brücken zwischen mehreren Metallzentren bilden, kommt jedoch bei Dithiophosphaten häufig vor<sup>[9]</sup>. Die Koordinationschemie der schwereren Phosphorchalcogenide ist jedoch nicht gut untersucht; meist handelt es sich um Festkörperverbindungen, die sich von der Sulfosalz-Klasse der Minerale ableiten<sup>[9]</sup>.

Das interessanteste Strukturmerkmal des Moleküls ist die an das Wolframzentrum gebundene, gewinkelte  $PSe_2$ -Einheit. Ordnet man dieser Gruppe eine Formalladung von  $-1$  zu, wird sie isoelektronisch und isolobal mit dem Allyl-Anion und  $NO_3^-$ . Der Abstand zwischen Wolfram und den  $PSe_2$ -Selenatomen entspricht mit 252.7(3) pm recht gut der Länge einer Einfachbindung. Er ist nicht wesentlich länger als die W-Se-Abstände zum  $PSe_3^{3-}$ -Liganden (durchschnittlich 249.3(3) pm), jedoch beträchtlich länger als die Doppelbindung zum endständigen Selenid (226.0(3) pm). Der Abstand zwischen dem Wolframatom und dem Phosphoratom des  $PSe_2$ -Liganden entspricht mit 248.3(7) pm eindeutig einer bindenden Wechselwirkung<sup>[10]</sup>. Die P-Se-Abstände

in der  $PSe_2$ -Einheit betragen im Mittel 223.1(8) pm und liegen damit zwischen den formalen Doppelbindungen entsprechenden terminalen P-Se-Abständen (213.2(6) pm) und den verbrückenden P-Se-Einfachbindungsängen (229.0(7) pm) der koordinierten  $PSe_3^{3-}$ -Gruppe. Der Se-P-Se-Winkel beträgt 102.3(3) $^\circ$ , d. h. am Phosphoratom liegt ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar vor.

Die  $PSe_2$ -Einheit kann somit als ein side-on-koordinierter Heteroallyl-Ligand bezeichnet werden. Aus der einfach negativen Ladung folgt für das Wolframatom die formale Oxidationsstufe IV. Die Chemie niederkordinierter Phosphorliganden ist zwar intensiv untersucht worden<sup>[11]</sup>, die  $PSe_2$ -Gruppe wurde jedoch unseres Wissens weder in freiem noch in komplexiertem Zustand beschrieben.

Wir konnten  $(Ph_4P)_2\cdot\mathbf{1}$  auch NMR-spektroskopisch anhand der  $^{31}P$ - $^{77}Se$ -Kopplungen vollständig charakterisieren (siehe *Experimentelles* und Abb. 2). Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum

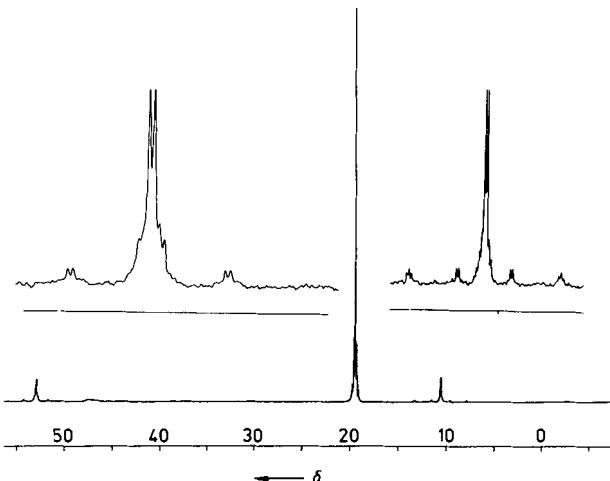


Abb. 2.  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von  $(Ph_4P)_2\cdot\mathbf{1}$ . Oben: gespreiztes Spektrum im Bereich des P(1)- und P(2)-NMR-Signals mit  $^{77}Se$ -Satelliten.

liegt das P(2)-Signal mit  $\delta = 10.49$  im Vergleich zu dem des Tetraphenylphosphonium-Ions bei etwas höherem Feld. Es weist Dublett-Satellitenpeaks mit  $J_{P-Se} = 227.8$  Hz und  $J_{P-Se} = 654.5$  Hz auf. (Aufgrund der Fernkopplung mit dem anderen Phosphoratom sind alle Peaks Doublets.) Die Satelliten mit der größeren Kopplungskonstante können den endständigen Selenidgruppen am Phosphor zugeordnet werden. Da diese beiden Selenide etwas unterschiedlich umgeben sind, ergeben ihre Satelliten zwei sich zu einem Pseudotriplett überlagernde Doublets. Das Resonanzsignal von P(1) (der „ $PSe_2$ -Phosphor“) liegt bei tiefem Feld ( $\delta = 52.85$ ,  $J_{P-Se} = 309.4$  Hz). Mit dieser Kopplungskonstanten lassen sich alle  $^{77}Se$ -NMR-Signale, die aufgrund der Kopplung mit dem Phosphor zu Doublets aufspalten, zuverlässig zuordnen. Das Signal des terminal an Wolfram gebundenen Selenatoms erscheint erwartungsgemäß bei sehr tiefem Feld<sup>[12]</sup>.

### Experimentelles

„ $P_4Se_4$ “: Äquimolare Mengen von rotem Phosphor und grauem Selen wurden in einem Quarzglas-Rohr gemischt und 16 h auf 450 °C erhitzt. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt zerstäubt und unter Argon aufbewahrt. Das „ $P_4Se_4$ “-Pulver (0.40 g, 0.91 mmol) wurde zu einer Lösung von 0.56 g (0.48 mmol)  $[Ph_4P]_2[WSe_4]$  in 10 mL DMF gegeben. Die rote Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und mit 10 mL THF überschichtet. Bei 4 °C fielen glänzende, analysesreine Kristalle aus. Ausbeute: 70%, korrekte C,H-Analyse. – IR:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 495(s), 441(s), 328(m), 123(m). – NMR-Daten [zur Bezeichnung der P- und Se-Atome siehe Gleichung (a)]:  $^{31}P$ -NMR (DMF,  $H_3PO_4$  extern):  $\delta = 52.85$  (d, 1P, P(1)),  $J(P(1)-P(2)) 9.8$  Hz,  $J(P(1)-Se(a)) 309$  Hz, 10.49 (d, 1P, P(2)),  $J(P(2)-Se(b)) 227.8$  Hz,

$\text{JP}(2\text{-Se(c,d)})$  654.5 Hz), 19.37 (s, 2 P,  $\text{Ph}_4\text{P}^{\oplus}$ );  $^{77}\text{Se-NMR}$  (DMF, bezogen auf  $\text{Me}_2\text{Se}$ ):  $\delta = 1073$  (d, 2 Se, Se(a)), 1210 (d, 2 Se, Se(b)), 993 (d, 2 Se, Se(c,d)), 2288 (s, 1 Se, Se(f)).

Eingegangen am 13. Juni 1990 [Z 4013]

- [1] a) M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* 100 (1990) 223; b) M. Kanatzidis, *Comments Inorg. Chem.* 10 (1990) 161; c) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgeni, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1277; d) H. G. Gysling in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Wiley, New York 1986, S. 679; e) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56.
- [2] J. G. Brennan, T. Siegrist, S. M. Stuczynski, M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9240.
- [3] a) W. A. Flomer, S. C. O'Neal, W. T. Pennington, D. Jeter, A. W. Cordes, J. W. Kolis, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1702; b) W. A. Flomer, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3682.
- [4] a) O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* 6 (1987) 1; b) O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Organometallics* 8 (1989) 841; c) M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* 6 (1987) 351; d) P. T. Wood, J. D. Woollins, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)* 11 (1986) 358; e) A. J. DiMaio, A. L. Rheingold, *Chem. Rev.* 90 (1990) 169; f) B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1032.
- [5] a) A. W. Cordes, R. D. Joyner, R. D. Shores, E. D. Dill, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 132; b) C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Angew. Chem.* 95 (1983) 801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 790.
- [6] a) M. DiVaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 903; b) M. DiVaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 291; c) *Polyhedron* 4 (1986) 945; d) G. A. Zank, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7621.
- [7] S. C. O'Neal, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1971.
- [8] Kristallstrukturdaten:  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2[\text{Se} = \text{W}(\text{PSe}_4)(\text{PSe}_2)] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ , triklin, Raumgruppe  $\overline{\text{P}1}$ ,  $a = 10.582(4)$ ,  $b = 13.770(5)$ ,  $c = 20.159(6)$  Å,  $\alpha = 88.35(3)$ ,  $\beta = 77.00(3)$ ,  $\gamma = 70.28(3)$ °,  $V = 2692(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.91$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu\text{MoK}_{\alpha} = 70.30$  cm $^{-1}$ , (Transmissionsfaktoren: 0.47–1.00),  $T = 21$  °C. Verfeinerung unter Verwendung von 4395 Reflexen ( $20 \leq 45^\circ$ ) mit  $F_0^2 > 3\sigma(F_0^2)$  bis  $R = 0.0702$  und  $R_w = 0.0868$  für 587 Parameter (alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54758, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] D. E. C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam 1974.
- [10] L. Aslanov, R. Mason, A. G. Wheeler, P. O. Whimp, *J. Chem. Soc. D* 1970, 30.
- [11] a) Neueste Übersicht: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1104, zit. Lit. b) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1327.
- [12] R. W. M. Wardle, S. Bhaduri, C.-N. Chau, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1747.

## Ein Aluminaphosphacuban, ein neuer Vorläufer für Aluminiumphosphid\*\*

Von Alan H. Cowley\*, Richard A. Jones\*, Miguel A. Mardones, Jerry L. Atwood\* und Simon G. Bott

Cubane und ihre Hetero-Analoga sind von steigendem Interesse. Höhepunkte der Synthesechemie phosphorhal-

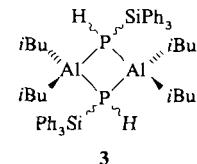
[\*] Prof. Dr. A. H. Cowley, Prof. Dr. R. A. Jones, M. A. Mardones  
Department of Chemistry  
University of Texas at Austin  
Austin, TX 78712 (USA)

[+] Prof. Dr. J. L. Atwood, Dr. S. G. Bott  
Department of Chemistry  
University of Alabama  
Tuscaloosa, AL 35486 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, der Robert A. Welch Foundation und dem US Army Research Office gefördert.

tiger Cubane waren  $[\text{iBuE}(\mu_3\text{-P})_4]$  1 ( $\text{E} = \text{C}^{[1]}$ ,  $\text{Si}^{[2]}$ ),  $[\text{PhSn}(\mu_3\text{-P})_4]$  2<sup>[3]</sup> und mehrere metallorganische Derivate des Typs  $[(\text{L}_n\text{M})_4(\text{P})_4]$ <sup>[4]</sup>. Diese Verbindungen können als Derivate des hypothetischen Cubans  $\text{P}_8^{[5]}$  aufgefaßt werden. Alternativ lassen sich die Cubane 1 und 2 als Tetramere des dreifach gebundenen Monomers  $\text{RE} \equiv \text{P}$  betrachten. Im Prinzip sollte eine weitere Klasse von phosphorhaltigen Cubanen durch Tetramerisierung von Monomeren des Typs  $\text{RM} \equiv \text{PR}'$  zugänglich sein, wobei M ein Element der Gruppe 13 ist. Wir berichten über das erste Aluminaphosphacuban.

Werden äquimolare Mengen  $\text{iBu}_2\text{AlH}$  und  $\text{Ph}_3\text{SiPH}_2^{[6]}$  12 h in Toluol bei 25 °C umgesetzt, so entstehen  $\text{H}_2$  und weißes, kristallines 3.



3 liegt als Dimer vor, wie massenspektrometrisch durch den Molekülpunkt bei  $m/z$  864 und Fragment-Ionen, die  $[\text{MH}^{\oplus} - \text{iBu} - \text{Ph}_3\text{Si}]$  und  $[\text{M}^{\oplus} - 2\text{iBu} - \text{Ph}_3\text{Si}]$  entsprechen, gezeigt wurde. Zwei  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale weisen darauf hin, daß 3 wie auch  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{AlP}(\text{Ph})(\text{SiMe}_3)]_2^{[7]}$  als eine 1:2-Mischung von *syn*- und *anti*-Isomeren vorliegt<sup>[8]</sup>. 3 fängt bei 80 °C zu schmelzen an; der Schmelzvorgang ist von Gasentwicklung (MS: Isobutan) und erneuter Erstarrung begleitet. Wird eine Lösung von 3 in Toluol 12 h unter Rückfluß erhitzt, eingedampft und auf –20 °C gekühlt, läßt sich weißes, kristallines  $[\text{iBuAl}(\mu_3\text{-PSiPh}_3)]_4$  4 in 83 % Ausbeute isolieren. Die Massenspektrometrie war für die Charakterisierung von 4 nicht sehr nützlich; der intensivste Peak (EI- oder CI) trat bei  $m/z$  259 auf und entspricht  $[\text{Ph}_3\text{Si}^{\oplus}]$ . Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erscheint ein Singulett bei  $\delta = -213.0$ , die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren deuten auf eine gleiche Anzahl von iBu- und  $\text{Ph}_3\text{Si}$ -Substituenten hin. Das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Signal von 4 war sehr breit ( $\Delta W_{1/2} = 4700$  Hz), eine Kopplung mit  $^{31}\text{P}$  nicht zu erkennen. Die Werte aus der Elementaranalyse entsprachen der empirischen Zusammensetzung  $\text{iBu}_4\text{AlSiPh}_3$ . Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> zeigt, daß 4 als Cuban vorliegt (Abb. 1). Kurze, intermolekulare Kon-

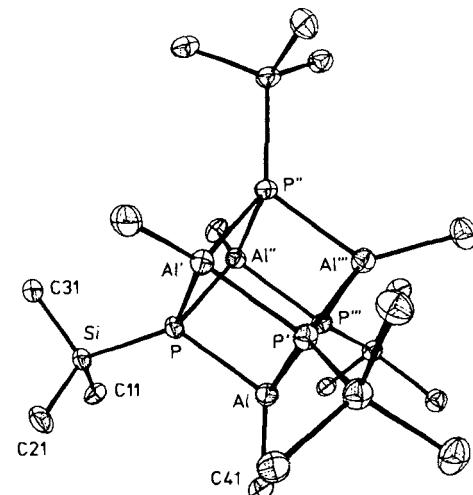


Abb. 1. (ORTEP) Struktur von 4 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-Al 2.409(4), P-Al' 2.415(4), P-Al" 2.417(4), P-Si 2.236(4), Al-C41 1.96(1); Al'-P-Al" 89.0(2), Al-P-Al" 87.8(2), Al'-P-Al" 87.7(2), Al-P-Si 127.3(2), Al'-P-Si 125.6(2), Al"-P-Si 126.8(2), P-Al'-P" 90.9(2), P-Al"-P" 92.3(2), P'-Al-P" 92.2(2), P-Al-C41 120.6(4), P"-Al-C41 127.7(4), P"-Al-C41 123.6(4).