

- [15] Elementaranalyse: Ni: 40%, Fe: 8.8%, CO₃: 8%, K: 0.47%. Der OH-Anteil der Hauptschicht wurde über die Zahl der Nickel- und Eisen-Ionen bestimmt: $n_{\text{OH}} = 2(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Fe}})$. Die IR-Spektren zeigen mit einer Carbonatbande ($\tilde{\nu}_{\text{as}} = 1480 \text{ cm}^{-1}$) und einer starken Hydrogencarbonatbande ($\tilde{\nu}_s = 1370 \text{ cm}^{-1}$) das Vorliegen beider Anionen an. Das Verhältnis von Carbonat zu Hydrogencarbonat in der Zwischenschicht wurde – unter Berücksichtigung der Kalium-Ionen – auf die Ladung der kationischen Brucitschicht abgeglichen. Der Wassergehalt ergibt sich nach Abzug aller anderen Bestandteile. Die Röntgenpulveraufnahme (hexagonale Indizierung) ergab $a = 3.1$, $c = 23.3 \text{ \AA}$; A. Mendioure und R. Schöllhorn (*Rev. Chim. Miner.* **1986**, *23*, 819) ermittelten $a = 3.08$, $c = 23.34 \text{ \AA}$ für den Brucit mit Ni:Fe = 3:1.
- [16] Die Isomerieverschiebung δ ist relativ zu α -Eisen angegeben.
- [17] a) G. Demazeau, M. Pouchard, N. Chevreau, J. F. Colombet, M. Thomas, F. Menil, P. Hagenmuller, *J. Less. Common Met.* **1980**, *76*, 279: High-spin-Fe^{IV} im Sr_{0.5}La_{1.5}Li_{0.5}Fe_{0.5}O₄ (K₂NiF₄-Typ) bei $\delta = -0.19 \text{ mm s}^{-1}$; b) G. Demazeau, Z. Li-Ming, L. Fournes, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **1988**, *72*, 31: Für Fe finden die Autoren im A_{0.5}⁺La_{1.5}Li_{0.5}Fe_{0.5}O₄ (K₂NiF₄-Typ; A = Erdalkalimetall) $\delta = -0.14 \text{ mm s}^{-1}$, die sie dem d⁴-High-spin-Zustand zuordnen, was durch Struktur- und magnetische Daten gestützt wird. Weitere Mößbauer-Daten für Low-spin-Fe^{IV}-Ionen; c) P. Adler, *J. Solid State Chem.* **1994**, *108*, 275: Sr₂FeO₄: $\delta = -0.017 \text{ mm s}^{-1}$; d) P. K. Gallagher, J. B. Mac Chesney, D. N. E. Buchanan, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2429: SrFeO₃: $\delta = +0.054 \text{ mm s}^{-1}$; e) M. Takano, N. Nakanishi, Y. Takeda, S. Naka, T. Takada, *Mater. Res. Bull.* **1977**, *12*, 923: CaFeO₃: $\delta = +0.073 \text{ mm s}^{-1}$.
- [18] In SrFeO₃ liegt Eisen in formal vierwertigem Zustand vor. Nach Untersuchungen von A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda, M. Takano, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 1561, ist die Bindungssituation als Folge des hohen Ladungstransfers über die Fe-O-Bindungen jedoch besser mit Fe³⁺-O⁻ als mit Fe⁴⁺-O²⁻ zu beschreiben. Nach Demazeau [17a, b] ist für Fe in dieser Verbindung der Low-spin-Zustand anzunehmen. Die Mößbauer-Parameter ($\delta = +0.054 \text{ mm s}^{-1}$) deuten darauf hin, daß der Rückbindungsanteil im SrFeO₃ einen stärkeren Einfluß hat als der in dem von uns beschriebenen Material ($\delta = -0.19 \text{ mm s}^{-1}$). Durch Röntgenstrahl-angeregte Photoelektronen-Spektroskopie würde eine genauere Beschreibung dieses Sachverhalts ermöglicht, doch ist diese Methode für die von uns untersuchten stark wasserhaltigen Hydroxid-Verbindungen ungeeignet, da sich diese im Ultravhochvakuum zersetzen.
- [19] R. Barnard, C. F. Randell, F. L. Tye, *J. Appl. Electrochem.* **1980**, *10*, 109.
- [20] G. Demazeau, N. Chevreau, L. Fournes, J.-L. SoubeYROUX, Y. Takeda, M. Thomas, M. Pouchard, *Rev. Chim. Miner.* **1983**, *20*, 155.
- [21] Vgl. hierzu P. Gülich, *Top. Appl. Phys.* **1975**, *53*; in O_h-symmetrischem Ligandenfeld ist das vierte Elektron im e_g-Orbitalsatz delokalisiert und trägt wie das Ligandenfeld nicht zum elektrischen Feldgradienten am Kernort bei.
- [22] In der entladenen Elektrode und ebenso im reinen Ausgangsmaterial (Pyroaurittyp) weist das Fe^{III}-Signal eine Quadrupolaufspaltung auf. Die d⁵-High-spin-Konfiguration sollte mit ihren symmetrisch gefüllten Unterschalen nicht zur Quadrupolaufspaltung beitragen, so daß wir als Grund eine geringfügige Verzerrung des Oktaeders entlang der C₃-Achse annehmen, wie sie in Schichtstrukturen auftreten kann.
- [23] Quadrupolaufspaltungen für High-spin-Fe^{IV} siehe z.B. [17a]: $\Delta E_Q = 1.10 \text{ mm s}^{-1}$.
- [24] K.-H. Höck, N. Nickisch, H. Thomas, *Helv. Phys. Acta* **1983**, *56*, 237.
- [25] D. Reinen, U. Kesper, D. Belder, *J. Solid State Chem.* **1995**, *116*, 355.
- [26] Auch unter Annahme der Low-spin-Konfiguration für die am Cluster beteiligten Ionen würden kleine Oktaederverzerrungen von den elektronischen d-Zuständen nicht registriert, da die Breite dieser Zustände bei der starken Elektronendelokalisierung größer als die entsprechenden kleinen Symmetrieaufspaltungen wären. Hier sollte Mößbauer-spektroskopisch ebenfalls eine fast reguläre Oktaedersymmetrie festgestellt werden.
- [27] H. T. Evans, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3275.
- [28] H. Kondo, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 661.
- [29] D. A. Corrigan, R. S. Conell, C. A. Pierro, D. Scherson, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5009.
- [30] S. Kim, D. A. Tryk, M. R. Antonio, R. Carr, D. Scherson, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10269.
- [31] Corrigan et al. [29] bestimmten für Fe^{IV} $\delta = +0.22 \text{ mm s}^{-1}$. Die von uns ermittelten Werte $\delta = -0.18$ bis -0.20 mm s^{-1} sind unzweifelhaft Fe^{IV} zuzuordnen.
- [32] Die relativen Fe^{IV}-Gehalte erhält man aus den Mößbauer-Spektren. Über den elementaranalytisch bestimmten Eisengehalt der Elektrode kann hieraus der Anteil der Eisen-Ionen am Entladeprozess Fe^{IV} + e⁻ → Fe^{III} (Q_{Fe}) wie folgt bestimmt werden: 1.00 g redoxaktives Material der Probe enthalten 0.088 g (8.8%, $n = 1.576 \times 10^{-3}$ mol) Fe-Ionen, was bei vollständiger Umsetzung nach Fe^{IV} + 1 e⁻ → Fe^{III} einem Ladungsanteil von $Q_{100\% \text{ Fe}} = n z F = 42.2 \text{ mAh g}^{-1}$ entspricht ($z = 1$ und $F = 26803 \text{ mAh mol}^{-1}$). Nehmen, wie Mößbauer-spektroskopisch bestimmt, z.B. 30% Fe am Redoxprozeß teil, entspricht dies einem Anteil von 12.7 mAh g^{-1} an der elektrochemisch bestimmten Gesamtladungsmenge.
- [33] Die direkte galvanostatische Bestimmung der Ladungsmenge einer vollständig geladenen Elektrode aus dem Ladeprozess ist nicht möglich. Ein nicht erfassbarer Teil der Ladung geht durch die parallel ablaufende Elektrolytzerersetzung
- unter Sauerstoffentwicklung verloren. Aus diesem Grund läßt sich in guter Näherung für die Ladungsmenge die Entladekapazität des vorangegangenen Cyclus annehmen: In dem untersuchten Cyclusbereich 5–7 sind die aufeinanderfolgenden Kapazitätswerte nahezu gleich (Abweichungen <1%).
- [34] Um den Anteil der Nickel-Ionen am Entladeprozess (Q_{Ni}) zu ermitteln, zieht man den Beitrag der Fe^{IV}-Ionen [32] von der elektrochemisch gemessenen Gesamtladungsmenge ($Q_{\text{Ni+Fe}} = 247.0 \text{ mAh g}^{-1}$; vgl. Lit. [33]) ab. Man erhält so für den Nickelanteil einen Wert von $Q_{\text{Ni}} = Q_{\text{Ni+Fe}} - Q_{\text{Fe}} = (247.0 - 12.7) \text{ mAh g}^{-1} = 234.3 \text{ mAh g}^{-1}$.
- [35] Bezieht man Q_{Ni} auf den theoretischen Kapazitätswert bei 100proz. Ausnutzung des Ein-Elektronen-Schriffts Ni^{III} + e⁻ → Ni^{II} ($Q_{100\% \text{ Ni}}$), so ergibt sich die pro Nickel-Ion im Durchschnitt ausgetauschte Ladungsmenge wie folgt: 1.00 g aktive Masse enthalten 0.40 g (40%, $n = 6.81 \times 10^{-3}$ mol) Nickel-Ionen, was für den theoretischen Ein-Elektronen-Schritt einer Ladungsmenge von $Q_{100\% \text{ Ni}} = 182.6 \text{ mAh g}^{-1}$ entspricht. Die pro Nickel-Ion ausgetauschte Ladung beträgt dann $Q_{\text{Ni}}/Q_{100\% \text{ Ni}} = 234.3/182.6 = 1.28$, woraus sich ein mittlerer Ni-Oxidationsgrad +3.28 ergibt. Aus der Verteilung des mittleren Oxidationsgrades auf Ionen in definierten Ladungszuständen können der relative Anteil an Ni^{IV} und unter Berücksichtigung des analytischen Ni/Fe-Verhältnisses das Ni^{IV}/Fe^{IV}-Absolutverhältnis berechnet werden.
- [36] F. Foerster, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1907**, *28*, 414; O. Glemser, J. Einerhand, *ibid.* **1950**, *54*, 302.
- [37] A. N. Mansour, C. A. Melendres, *Extended Abstr. Pap. 186th Meeting Electrochem. Soc. (Miami Beach, FL)*, **1994**, 94-2.
- [38] A. N. Mansour, C. A. Melendres, *Physica B (Amsterdam)* **1995**, 208–209, 583.
- [39] C. Greaves, A. M. Malsbury, M. A. Thomas, *Solid State Ionics* **1986**, *18*–19, 763.
- [40] M. Wohlfahrt-Mehrens, R. Oesten, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, eingereicht.
- [41] J. Balej, J. Divisek, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 929, 933.

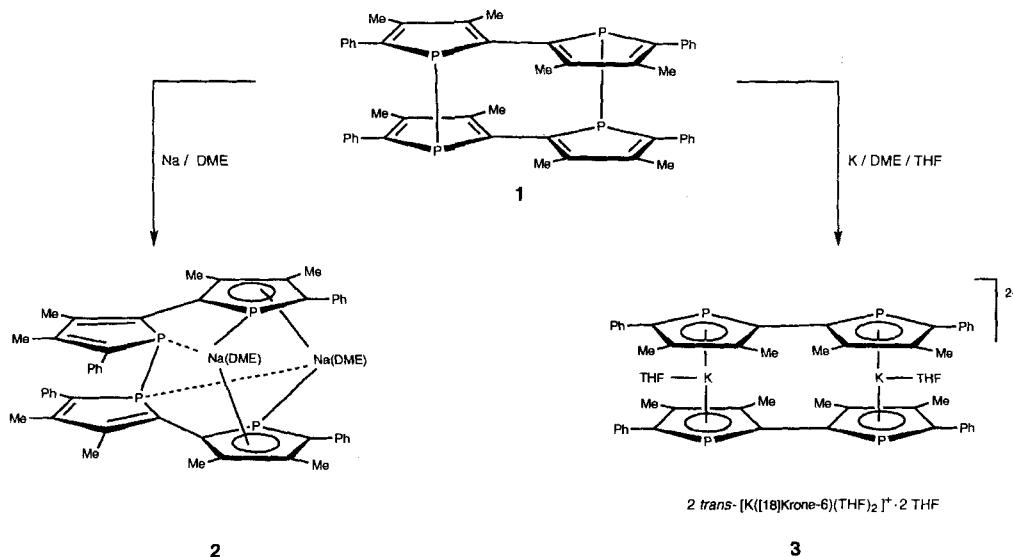
Strukturvielfalt bei Alkalimetallphospholiden: eine Kalocen-artige Struktur

Frédéric Paul, Duncan Carmichael, Louis Ricard und François Mathey*

Alkalimetallcyclopentadienide treten in vier Strukturformen auf^[1]. In der Regel liegen verbrückende η^5 -Cp-Ringe innerhalb einer Polymerkette vor, was normalerweise zu geringer Löslichkeit führt. Diese Struktur kann durch ein Donorlösungsmittel (Solv.) aufgebrochen werden, wobei monomere Halbsandwich-Verbindungen der Formel [CpM(Solv)_n] entstehen. Die interessanteste Strukturform, der anionische Sandwichkomplex [Cp₂M]⁻, wurde vor kurzem in Form der Lithiumverbindung kristallographisch charakterisiert^[2]. A priori ist bei den Alkalimetallverbindungen der anionischen Phospholide (Phosphacyclopentadienide) dieselbe Strukturvielfalt zu erwarten. Bisher wurde jedoch nur Lithiumtetramethylphospholid kristallographisch charakterisiert. Es hat – nach Kristallisation in Gegenwart von Tetramethylethylendiamin – eine Halbsandwichstruktur^[3]. Vor einiger Zeit untersuchten wir eine Reihe konformativ beweglicher Tetraphosphol-Makrocyclen^[4] und erzeugten dabei in situ die Phospholid-Ionen **2** und **3** (Schema 1), indem eine oder zwei der P-P-Bindungen des Phosphol-Tetramers (,,P₄⁴⁻) **1** gelöst wurden. Da wir an der Verwendung dieser Phospholide als Liganden interessiert sind, brauchten wir genaue Auskunft über ihre Struktur.

Die Verbindung **2** wurde wie beschrieben^[4] synthetisiert, aus 1,2-Dimethoxyethan umkristallisiert, und frei von „P₂“Na₂ erhalten. Die Struktur des DME-Addukts [**2** · (DME)₂] ist in Abbildung 1 gezeigt. [**2** · (DME)₂] ist – wie die tetramere Ausgangs-

[*] Prof. Dr. F. Mathey, Dr. F. Paul, Dr. D. Carmichael, Dr. L. Ricard
Laboratoire „Hétéroéléments et Coordination“
URA 1499 CNRS, DCPH
Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. +1/69 33 39 90



Schema 1.

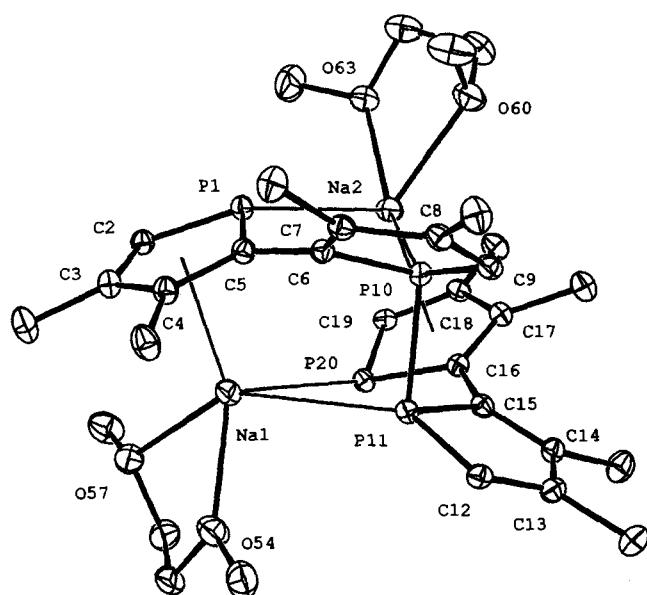
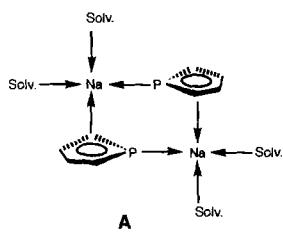


Abb. 1. Struktur von 2 (DME-Addukt) im Kristall; Phenylgruppen der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Na1-P1 3.001(1), Na1-P11 3.172(2), Na1-P20 3.083(2), Na2-P1 2.909(1), Na2-P10 3.250(2), Na2-P20 3.033(2), P10-P11 2.214(3), Na1-O54 2.335(2), Na1-O57 2.433(2), Na2-O60 2.366(2), Na2-O63 2.418(2), P1-C2 1.765(2), P1-C5 1.766(2), P10-C6 1.796(3), P10-C9 1.801(3), C2-C3 1.413(2), C3-C4 1.423(1), C4-C5 1.406(2), C5-C6 1.467(3), C6-C7 1.366(3), C7-C8 1.470(3), C8-C9 1.371(3), Na1-C2 2.807(2), Na1-C5 2.937(2), Na1-C3 2.820(1), Na1-C4 2.891(1); nichtbindend: Na1-N2 4.264(1), P1-Na1-P11 88.10(4), P1-Na1-P20 87.42(4), P11-Na1-P20 64.85(5), O54-Na1-O57 70.29(7), C2-P1-C5 91.0(1), C6-P10-C9 92.2(1).

verbindung 1^[5] – stark verdrillt. Das Natriumion (Na1) ist an den ersten Phospholyrlring (P1) η^5 -gebunden, an den zweiten Phospholyrlring (P20) σ -gebunden und bildet mit einem Molekül DME ein Chelat. Der Abstand von 3.172(2) Å zwischen

Na1 und P11 (zum Vergleich: 3.001(1) Å für Na1-P1 und 3.083(2) Å für Na1-P20) deutet auf eine fünfte, schwache Koordination an das neutrale Phosphoratom hin. In der vereinfachten Darstellung A wird die „Kopf-Schwanz“-Anordnung der beiden Phospholyrlinge und die η^1 -



P, η^5 -PC₄-Koordination deutlich. In einigen Phospholy-Uran-Komplexen wurden ähnliche Bindungsformen gefunden^[6].

Der ziemlich kurze Na1-P20-Abstand ist wahrscheinlich auf eine hohe Konzentration der Ladung des Phospholid-Ions auf das Phosphoratom zurückzuführen, wie Rechnungen vorschreiben^[7]. Auf eine starke σ -Donorbindung von P20 zu Na1 weist der Na1-Phospholy(P1)-Abstand von 2.569 Å hin, der am oberen Ende der Skala der bekannten Na-Cp-Bindungslängen (2.40–2.65 Å^[1]) liegt. [Cp*Na(Py)₃] (Cp* = C₅Me₅; Py = Pyridin) mit drei Py-Dormolekülen in der Koordinationssphäre des Natriumatoms hat einen ähnlichen Na-Cp*(Ringmitte)-Abstand von nur 2.40 Å^[8]. Wichtig scheint auch der Einfluß der Substituenten auf die Strukturparameter des Phospholid-Rings zu sein. Bei 2 weist der recht geringe Unterschied der Bindungslängen C_aC_b – C_bC_{b'} auf eine ausgedehnte Delokalisation der Elektronen über den Kohlenstoffbereich des Phospholy-Ions hin. Darüber hinaus lassen die P-C-Abstände (1.762(3) und 1.770(3) Å, die wesentlich länger als in [C₄Me₄P][Li(tmeda)] (1.750–1.752(2) Å)^[3] sind (TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylenthylendiamin), vermuten, daß die Phosphorzentren in 2 an der Delokalisation der Elektronen im Ring weniger beteiligt sind als im Tetraalkylphospholid. So verringert möglicherweise eine ausgedehnte Konjugation zwischen den Substituenten und dem Dienteil des Phospholids die Wechselwirkung zwischen den Phosphoratomen und dem Kohlenstoffgerüst von 2. Ein derartiger Einfluß des Substitutionsmusters auf die Strukturparameter des Phospholid-Ions ist etwas unerwartet, da kürzlich durchgeführte Rechnungen ergaben, daß die Aromatizität des unsubstituierten Phospholid-Ions nur 10% geringer als die von Cp⁻ ist^[7]. Vor kurzem wurde jedoch gezeigt, daß Substituenten wie Alkinylgruppen, die mit dem π -Elektronensystem in Konjugation treten können, das Ausmaß der Aromatizität im Phospholkern verringern^[9]. Wahrscheinlich läßt sich dieses Phänomen erst durch eine rechnerische Analyse vollständig klären.

Verbindung 3 erhielten wir durch Spaltung von 1 mit vier Äquivalenten Kalium in DME als gelben Niederschlag, der weiter gereinigt wurde. Zur Strukturbestimmung geeignete Kristalle von 3 · 2 THF bildeten sich beim Umkristallisieren aus einer Mischung von THF und [18]Krone-6. Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2) zeigt einen zweifach negativ geladenen Sandwichkomplex, der sich vom bisher nicht bekannten Kalocen-Anion^[11] ableiten läßt und der wegen der Koordination mit THF gewinkelt ist. Da die Struktur ein Symmetriezentrum aufweist, genügt es, die Größen einer P1K1P10'-Untereinheit zu betrachten. Die beiden Phospholide (P1 und P10') sind in „Kopf-Schwanz“-Position angeordnet. Die besten Ebenen bilden miteinander einen Winkel von 47°; das THF-Molekül ist an das Kaliumion auf der offenen Seite des gewinkelten Sandwichkomplexes gebunden: (P1)Ringmitte-K1-(P10')Ringmitte = 137.9°, (P1)Ringmitte-K1-O27 = 110.8°, O27-K1-(P10')Ringmitte = 106.2°. Die Abstände der Kaliumionen von der besten Phospholyebene (2.855–2.833 Å) sind im Vergleich zu denen anderer CpK-Strukturen (ca. 2.79 Å^[1]) lang. Das ergibt sich

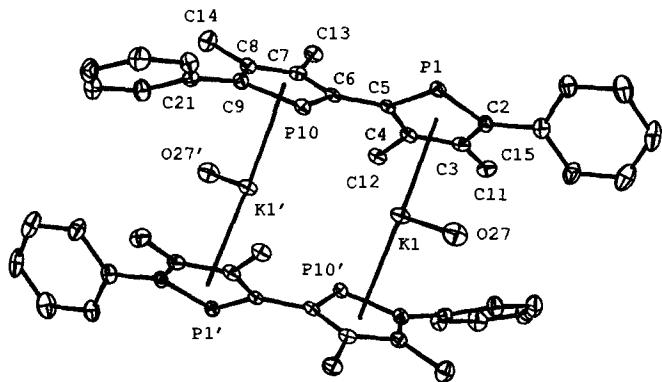


Abb. 2. Struktur des Anions von 3 im Kristall (THF-Addukt). Die Struktur des Kations wurde bereits beschrieben [10] und ist hier nicht gezeigt. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: K1-P1 3.264(1), K1-P10 3.256(1), K1-O27 2.722(3), P1-C2 1.779(4), P1-C5 1.759(3), P10-C6 1.761(4), P10-C9 1.779(4), C2-C3 1.399(5), C3-C4 1.415(5), C4-C5 1.411(5), C5-C6 1.474(5), C6-C7 1.402(5), C7-C8 1.408(5), C8-C9 1.411(5), K-C(α), Mittelwert 3.155, K-C(β), Mittelwert 3.162; C2-P1-C5 90.8(2), C6-P10-C9 90.8(2).

vermutlich einfach aus einer Anpassung der K-C-Abstände an den per se größeren P-K1-Abstand, der mit 3.264(1) \AA normal lang ist^[12]. Die beiden 2,2'-Biphospholid-Einheiten schließlich zeigen eine nicht erwartete cisoide Konfiguration. Aus dem Abstand von 4.266(2) \AA zwischen den beiden Kaliumionen K1 und K1' ergibt sich, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen zu vernachlässigen ist.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Strukturchemie von Alkalimetallphospholiden noch vielfältiger als die der Alkalimetallcyclopentadienide ist.

Experimentelles

2: Zu Natriummetall (1.00 g, 43 mmol) in frisch destilliertem THF (15 mL) wurde unter Argon Naphthalin gegeben. Nach fünf Minuten wurde Tetramer 1 (1.00 g, 1.34 mmol) zugegeben. Die schwarzgrüne Lösung wurde nach zwei Stunden vom Natrium abgehebert und mit weiterem Tetramer 1 (0.95 g, 1.28 mmol) behandelt. Die rote Suspension wurde einige Stunden bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Auflösung des zugesetzten Tetramers gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der orangefarbene Niederschlag mehrmals mit 20 mL *n*-Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 2.75 g, 97% rohes luftempfindliches, orangefarbenes **2 · 4 THF**. Durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **2** in DME erhielten wir reines **2 · 2 DME**, $C_{56}H_{64}Na_2O_4P_4$, $M_r = 971.01$, triklin, Raumgruppe P1 (Nr. 2), $a = 11.909(1)$, $b = 14.819(2)$, $c = 16.901(2)$ \AA , $\alpha = 95.29(1)$, $\beta = 101.23(1)$, $\gamma = 112.58(1)^\circ$, $V = 2654.0(1)$ \AA^3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.215 \text{ g cm}^{-3}$, orangefarbene Kristalle, Kristallabmessungen 0.32 \times 0.32 \times 0.32 mm, Mo_K -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Messung bei $T = 123 \pm 0.5 \text{ K}$, 9550 gemessene unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$) mit $F_o^2 > 3.0\sigma(F_o^2)$, $\mu = 2.0 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1028$, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Vollmatrixverfeinerung mit $\omega(|F_o| - |F_c|)^2$, 595 Parameter, GOF = 1.19, $R = 0.044$, $R_w = 0.065$, $(\Delta\rho)_{\text{max},\text{min}} = 1.05 \text{ \AA}^3$ [13]. **3:** Kaliummetall (0.91 g, 23.3 mmol) und Tetramer 1 (4.00 g, 5.38 mmol) wurden 12 Stunden bei 70 °C in frisch destilliertem DME (100 mL) erhitzt. Der rohe Niederschlag aus luftempfindlichen blaßgelben Nadeln wurde gesammelt, mit DME gewaschen und getrocknet. Ausbeute von **3 · 4 DME**: 6.30 g, 93%. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhielten wir durch Diffusion von Hexan in eine THF-Lösung mit äquimolaren Mengen von **3** und [18]Krone-6.

$C_{104}H_{156}K_4O_2P_4$, $M_r = 2006.69$, monoklin, Raumgruppe $P21/n$ (Nr. 14), $a = 17.445(2)$, $b = 15.783(1)$, $c = 20.382(2)$ \AA , $\beta = 102.27(1)^\circ$, $V = 5483.5(2)$ \AA^3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.215 \text{ g cm}^{-3}$, blaßgelbe Kristalle, Kristallabmessungen 0.20 \times 0.30 \times 0.34 mm, Mo_K -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Messung bei $T = 123 \pm 0.5 \text{ K}$, 5664 gemessene unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$) mit $F_o^2 > 3.0\sigma(F_o^2)$, $\mu = 2.8 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 2152$, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Vollmatrixverfeinerung mit $\omega(|F_o| - |F_c|)^2$, 595 Parameter, GOF = 122, $R = 0.056$, $R_s = 0.072$, $(\Delta\rho)_{\text{max},\text{min}} = 0.57 \text{ \AA}^3$ [13].

Eingegangen am 11. Dezember 1995 [Z 8640]

Stichworte: Alkalimetallverbindungen · Metallocene · Phospholide · Phosphorverbindungen

- [1] Kurze Übersicht: D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2168.
- [2] S. Harder, M. H. Prosenec, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1744.
- [3] T. Douglas, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1367.
- [4] F. Laporte, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3306.
- [5] J. Fischer, A. Mitschler, F. Mathey, F. Mercier, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 841.
- [6] D. Baudry, M. Ephritikhine, F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1485.
- [7] E. J. Padma Malar, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3694, zit. Lit.
- [8] G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 11.
- [9] S. Holand, F. Gandolfo, L. Ricard, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. France* **1996**, *133*, 33. Zur Diskussion um die Gültigkeit des $(C_xC_\beta - C_\beta C_\beta)$ -Kriteriums vgl. auch: P. von R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337.
- [10] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, A. McCamley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 248.
- [11] In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit, die den kristallographischen Nachweis für ein Natrocen-Anion erbrachte, wurde auch von einem Kalocen-Anion berichtet. Es wurden jedoch keine Strukturdaten angegeben: J. Wessel, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2376. Auch über die Struktur eines Caesocen-Tripeldeckerkomplexes wurde seit dem Einreichen dieser Arbeit berichtet: S. Harder, M. H. Prosenec, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 97.
- [12] M. Andrianarison, D. Stalke, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 71.
- [13] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-25“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

N-apicale $1,2\lambda^5$ -Azaphosphetidine mit P-Pentakoordination und ihre N-äquatorialen Pseudorotamere **

Takayuki Kawashima*, Tomokazu Soda und Renji Okazaki*

Im Zuge unserer Arbeiten zu Oxetanen mit einem hochkoordinierten Hauptgruppenelement in der O-Nachbarposition gelang uns die Synthese und Isolierung von 1,2-Oxaphosphetanen^[1], 1,2-Oxasiletaniden^[2], 1,2-Oxagermetaniden^[3] und 1,2-Oxastannetaniden^[4] mit pentakoordiniertem P-, Si-, Ge- bzw. Sn-Zentrum sowie von 1,2-Oxaboretaniden mit tetrakoordiniertem B-Zentrum^[5]. Diese Verbindungen sind Intermediate bei der Wittig-Reaktion^[6], bei Reaktionen vom Peterson-Typ^[7] oder bei der boranalogen Wittig-Reaktion^[8]. Bestmann et al. beschrieben schon vor über dreißig Jahren, daß sich Phosphor-Ylide mit Schiffsschen Basen anstelle von Carbonylverbindungen in einer Reaktion vom Wittig-Typ zu den entsprechenden Olefinen umsetzen lassen^[9]; diese Reaktion verläuft möglicherweise über ein $1,2\lambda^5$ -Azaphosphetidine. Wir berichten nun über

[*] Prof. Dr. T. Kawashima, T. Soda, Prof. Dr. R. Okazaki
Department of Chemistry, Graduate School of Science
The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)
Telefax: Int. +3/58 00/68 99
E-mail: takayuki@chem.s.u-tokyo.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Kurata Research Grant (T. K.) und ein Grant-in-Aid for General Scientific Research (B) (No. 07454160, T. K.) des Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft und Kultur unterstützt. Wir danken Prof. N. Tokitoh, The University of Tokyo, für die Röntgenstrukturanalyse von 4, Central Glass für die Überlassung von Hexafluorcumylalkohol und Tosoh Akzo für die von Alkyllithiumverbindungen.