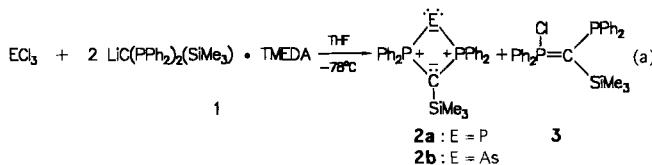


**Ein Triphosphet und ein spirocyclisches Kation mit  $\text{PP}_4$ -Grundgerüst und einem 10e-Spiro-P-Atom**

Hans H. Karsch\*, Eva Witt und F. Ekkehardt Hahn

P-P-Bindungen lassen sich in besonders vielseitiger Weise durch geeignete Redoxprozesse bilden. So konnten Schmidpeter et al. bei der Reaktion von weißem Phosphor mit Phosphanen und Phosphaniden cyclische und acyclische Triphosphphenium-Ionen mit zentralen, acht Elektronen aufweisenden Phosphor(I)-Zentren erhalten<sup>[1]</sup>. Zur Synthese von Heterocyclen mit einer  $\text{P}_3$ -Baueinheit sind Diphosphinomethanide besonders geeignet, die mit  $\text{PCl}_3$  zu Acht-, Sieben- oder Sechsring-Heterocyclen<sup>[2]</sup> reagieren können. Bei der Reaktion von  $\text{PCl}_3$  mit  $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$  konnte aber nicht sicher ausgeschlossen werden, daß statt einem Acht- ein bisher unbekanntes Vierring-System (Triphosphet) gebildet wird<sup>[2]</sup>.

1,2-Diphosphetene<sup>[3]</sup>, 1,2,3-Triphosphetene<sup>[4]</sup> und 1,3-Diphosphete<sup>[5]</sup> sind seit längerem bekannt. Um herauszufinden, ob sich ein Acht- oder ein Vierring bildet, haben wir an den Phosphoratomen des Phosphanomethanids die Methyl- gegen Phenylsubstituenten ausgetauscht [Gl. (a)].



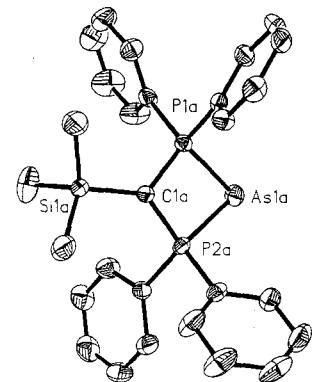
Tatsächlich lassen sich die Vierringverbindungen **2a,b** als farblose Kristalle aus Pentan erhalten und durch Elementaranalysen, Massen- und NMR-Spektren eindeutig charakterisieren. Formuliert man **2a** mit formalen Ladungen, wird die Phosphanimnatur des zweibindigen Phosphoratoms (Oxidationsstufe +1) deutlich, die sich in einer Hochfeldverschiebung des  ${}^3\text{P}$ -NMR-Signals ( $\delta = -86.31$ ) widerspiegelt. Der Reaktionsablauf lässt sich im Sinne eines Li/Cl-Austauschs mit nachfolgender LiCl-Abspaltung und einem weiteren Substitutionsschritt problemlos verstehen. Er unterscheidet sich damit von dem, der bei den methylierten Verbindungen auftritt<sup>[2]</sup>, was offensichtlich auf die aus sterischen Gründen ausgeschlossene  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPH}_2$ -Kupplung der Phosphanomethanide als redoxrelevantem Schritt zurückzuführen ist<sup>[6]</sup>.

Werden  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{BiCl}_3$  analog mit **1** umgesetzt, erhält man das *P*-Chlor(methylen)phosphoran **3** neben elementarem Antimon bzw. Bismut. Alternativ lässt sich **2a** auch in Anlehnung an das Schmidpeter-Verfahren<sup>[1]</sup> aus weißem Phosphor und **1**, allerdings in nur mäßigen Ausbeuten (30%), aber frei von **3**, erhalten, wobei die Stöchiometrie im Sinne einer (hypothetischen) Bildung von  $\text{Li}_3\text{P}_7$  gewählt wurde<sup>[7]</sup> [Gl. (b)].



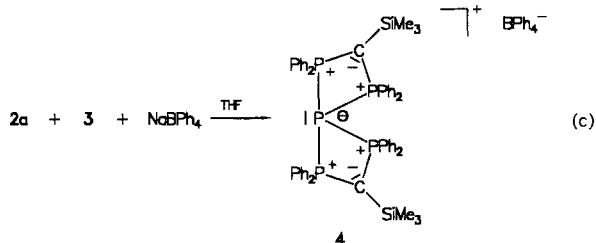
Die isotop in der Raumgruppe ( $P\bar{1}$ ) kristallisierenden Verbindungen **2a, b** weisen Röntgenstrukturanalysen zufolge<sup>[8]</sup> je zwei unabhängige, sehr ähnliche Moleküle in der Zelle auf (Abb. 1). Die Vierringe sind nicht völlig planar:  $\text{P3a}$  und  $\text{As1a}$  sind um

Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall (die asymmetrische Einheit enthält zwei, im Rahmen der Fehlergrenze identische Moleküle). **2a** kristallisiert isomorph (Ersatz von  $\text{As1a,b}$  durch  $\text{P3a,b}$ ). Ausgewählte Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von Molekül **a** [Molekül **b**] in **2a**: P1-P3 2.1489(5) [2.1526(5)], P2-P3 2.1530(6) [2.1488(5)], P1-C1 1.729(1) [1.738(1)], P2-C1 1.738(1) [1.733(1)], P1...P2 2.5483(5) [2.5347(5)], P1-C1-P2 94.64(7) [93.83(7)], C1-P1-P3 96.44(5) [96.77(5)], C1-P2-P3 96.03(5) [97.07(5)], P1-P3-P2 72.65(2) [72.21(2)]. **2b** Molekül **a** [Molekül **b**]: P1-As1 2.2710(7) [2.2729(7)], P2-As1 2.2692(7) [2.2681(7)], P1-C1 1.741(2) [1.740(2)], P2-C1 1.731(2) [1.730(2)], P1...P2 2.6008(9) [2.5868(9)], P1-C1-P2 97.01(1) [96.41(1)], C1-P1-As1 96.21(8) [96.78(8)], C1-P2-As1 96.59(8) [97.27(8)], P1-As1-P2 69.90(2) [69.45(2)].



0.148(1) bzw. 0.177(1)  $\text{\AA}$  aus der C1a-P1a-P2a-Ebene ausgelenkt. Besonders auffällend sind der für zweibindigen Phosphor (Arsen) kleinste bisher festgestellte Bindungswinkel P1a-P3a(As1a)-P2a sowie der relativ kurze nichtbindende P1a-P2a-Abstand, besonders bei **2a**<sup>[9]</sup>. Die Strukturparameter, besonders die nahezu gleich langen P1a-P3a(As1a)- und P2a-P3a(As1a)-Bindungslängen, legen eine Beschreibung als cyclisches Bis-Ylid nahe, wie sie in heteropolarer Schreibweise in Gleichung (a) zum Ausdruck kommt<sup>[10]</sup>. Alternativ können **2a, b** als intern donorstabilisiertes Phosphanid bzw. Arsinid aufgefaßt werden. Ebensogut kommt eine vom  $\text{P}^1$ -Phosphonium-Ion<sup>[1b]</sup> oder auch vom Phosphanid-Ion<sup>[11]</sup> abgeleitete Beschreibung in Betracht<sup>[12]</sup>. Weniger überzeugend ist eine Beschreibung als Heterocyclobutadien (vgl. Lit.<sup>[5]</sup>) mit dem  $\lambda^5\text{P}-\lambda^3\text{P}(\text{As})-\lambda^5\text{P}$ -Strukturelement. Eine Besonderheit von **2a, b** ist, daß die Phosphoniumzentren in 1,3-Stellung organische Reste tragen<sup>[2b]</sup>.

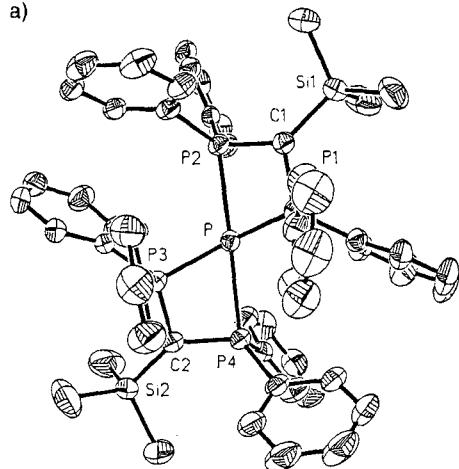
Der kleine P1a-P3a(As1a)-P2a-Winkel könnte zu einer besonderen Reaktivität, etwa einer hohen Nucleophilie führen. Allerdings konnten **2a, b** nicht in größeren Mengen frei von **3** erhalten werden, so daß Reaktionen mit **2a, b** als Nucleophilen bisher nicht gelangen. Um diesen „Nachteil“ im positiven Sinne auszunutzen, wurde der nach Gleichung (a) erhaltenen Mischung aus **2a** und **3** eine äquivalente Menge  $\text{NaBPh}_4$  zugesetzt. Dabei wird **3** in situ in das Kation **4** umgewandelt<sup>[13]</sup> und so unter Angriff des nucleophilen **2a** in das spirocyclische Phosphor(III)-Kation **4** mit einem  $\text{PP}_4$ -Grundgerüst überführt [Gl. (c)].



Aus THF werden hellgelbe Kristalle von **4-BPh4** erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[14]</sup> belegt die aus dem  ${}^3\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (siehe unten) für **4** abgeleitete Struktur (Abb. 2b). Wie in Phosphonium-Ionen ist das zentrale Phosphoratom vierbindig, allerdings ist es nicht (verzerrt) tetraedrisch umgeben, sondern weist ein verzerrtes pseudo-trigonal-bipyramidales Grundgerüst auf (Abb. 2a, b). Eine freie äquatoriale Position weist auf ein freies Elektronenpaar hin. Somit ist **4** in eine

[\*] Prof. Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. E. Witt  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Telefax: Int. +89/2891-4421  
Prof. Dr. F. E. Hahn  
Institut für anorganische und analytische Chemie der FU Berlin  
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin

a)



b)

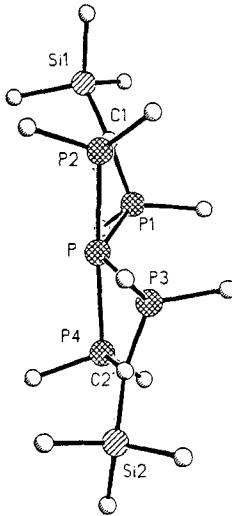


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall.  
a) Aufsicht. b) Seitenansicht. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: P-P1 2.2012(9), P-P2 2.4077(8), P-P3 2.2009(9), P-P4 2.4616(9), P1-C1 1.712(2), P2-C1 1.737(2), P3-C2 1.718(2), P4-C2 1.733(2); P1-P-P2 71.15(3), P1-P-P3 125.12(4), P1-P-P4 107.81(3), P2-P-P3 107.22(3), P2-P-P4 176.41(3), P3-P-P4 70.41(3), P1-C1 93.97(8), P2-C1 86.46(8), P3-C2 95.06(8), P4-C2 85.98(9), P1-C1-P2 102.3(1), P3-C2-P4 102.8(1).

Reihe mit den in weiterem Sinne isovalenzelektronischen Element(II)-Verbindungen  $E[C(P\text{Me}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_2$  **5** ( $E = \text{Si}^{[15]}$ ,  $\text{Ge}^{[16]}$ ,  $\text{Sn}^{[17]}$ ,  $\text{Pb}^{[18]}$ ), formal handelt es sich um einen isoelektronischen Ersatz von Si durch  $P^+$ ) zu stellen. Danach lässt sich **4** als zweifaches Phosphanaddukt eines Phosphonium-Ions (kurz Zehn-Elektronen-Phosphonium-Ion) auffassen, bei dem allerdings, anders als bei einfachen Phosphonium-Ionen (z.B.  $[(R_2N)_2P]^+$ , sechs Elektronen<sup>[19a]</sup>) oder einfachen Basenaddukten solcher Ionen der Form  $[R_3N-PR_2]X$ <sup>[19b, 20]</sup> und  $[R_3P-PR'_2]X$ <sup>[21]</sup> (acht Elektronen), die Chelatfunktion der beiden Diphenyldiphenylmethanliganden in **4** zu einem Elektronendezett am zentralen P-Atom führt<sup>[22]</sup>. Damit wird auch eine Beschreibung als Tetraonio-substituiertes Phosphoranid<sup>[23]</sup> mit teilweisem Ladungsausgleich durch zwei interne Carbanionfunktionen möglich. Während der Phosphonium-Formalismus die Ladung richtig wiedergibt und die Analogie zu den genannten Vergleichssystemen herstellt, verdeutlicht der Phosphoranid-Formalismus eindeutiger die Natur des zentralen Phosphoratoms. Beide Beschreibungen sind also nützlich und parallel einzusetzen.

Wie bei den Verbindungen **5** sind die axialen P-P-Bindungen in **4** länger als die gleich langen äquatorialen P-P-Bindungen und leicht unterschiedlich. Die Differenz  $\Delta d$  P-P<sub>ax</sub>-P-P<sub>eq</sub> (0.21 und 0.26 Å, ca. 8 %) liegt dabei im für diese Geometrie üblichen Bereich.

Auch hier sind die Chelatvierringe nicht planar – die Auslenkung von C1 aus der Ebene P1-P-P2 beträgt 0.480(2), die von C2 aus der Ebene P3-P-P4 0.467(3) Å –, aber die Atome C1 und C2 sind planar koordiniert.

Im Gegensatz zu den Bindungswinkeln der Verbindungen **5** wirkt sich die Ringspannung der beiden Chelatvierringe bei **4** anders aus: Sowohl der P2-P-P4- als auch der P1-P-P3-Winkel sind stark aufgeweitet. Damit wird die P2-P-P4-Achse nahezu linear, während P1 und P3 sehr deutlich aus der äquatorialen „Ebene“ des pseudo-trigonal-bipyramidalen Grundgerüsts ausgelenkt sind. Ursache hierfür könnten die Wechselwirkungen der sperrigen Phenyl- und Methylgruppen in **4** bzw. **5** sein.

Nach den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in Lösung findet bei Raumtemperatur ein rascher Austausch äquatorialer und axialer Positionen statt. Das Signal des zentralen Phosphoratoms ist dabei, wie bei **2a**, zu hohem Feld verschoben ( $\delta = -76.26$ ). Die gemittelte „Kopplungskonstante“  $^1J(\text{PP})$  ist mit 137.3 Hz etwa halb so groß wie bei **2a**. Beim Kühlen auf  $-107^\circ\text{C}$  lässt sich dieser Austauschprozeß weitgehend einfrieren; man beobachtet ein  $\text{A}_2\text{B}_2\text{M}$ -Spinsystem.

Vierbindige Phosphor(III)-Verbindungen, Zehn-Elektronen-P-Zentren mit freiem Elektronenpaar, sind sonst nur in Phosphoranid-Ionen realisiert<sup>[23]</sup>. Auch hinsichtlich möglicher Bindungsarten in P-P-Systemen<sup>[24]</sup> ist **4** neu. Ähnliche PP<sub>4</sub>-Gerüste – weder kationische noch neutrale noch anionische – sind bisher nicht nachgewiesen worden. Für die Bildung des neuartigen Strukturtyps in **4** kann offensichtlich das nucleophile Verhalten des Triphosphets **2a** und ein amphiphiler Charakter von „Diphosphinocarbokationen“ wie **3a** verantwortlich gemacht werden.

### Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit N<sub>2</sub> als Schutzgas durchgeführt.

**2a:** Zu 2.66 g (4.6 mmol) **1**<sup>[25]</sup> in 30 mL THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.15 mL (1.72 mmol) PCl<sub>3</sub> pipettiert. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur und kondensiert nach 12 h Röhren das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der zurückbleibende, orangefarbene Schaum wird zweimal mit je 40 mL Pentan extrahiert. Aus den vereinigten Pentanextrakten erhält man durch sehr langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur orange Kristalle. Es verbleiben 0.31 g (37 %) **2a**;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $+20^\circ\text{C}$ ): AB<sub>2</sub>-Spinsystem:  $\delta_{\text{P}_\text{A}} = -86.31$ ;  $\delta_{\text{P}_\text{B}} = +20.18$ ;  $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 261.0$  Hz. MS(Cl):  $m/z = 487$  ( $M^+ + 1$ , 100%). Im verbleibenden Öl wird  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch **3** neben HC(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>) identifiziert.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $+20^\circ\text{C}$ ) von **3**: AB-Spinsystem:  $\delta_{\text{P}_\text{A}} = +0.15$ ;  $\delta_{\text{P}_\text{B}} = +70.15$  ( $J = 164.0$  Hz).

**2b:** Zu 1.76 g (3.04 mmol) **1** in 30 mL THF lässt man bei  $-90^\circ\text{C}$  0.11 mL (1.31 mmol) AsCl<sub>3</sub> in 15 mL THF langsam zutropfen. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum verdampft und der Rückstand dreimal mit je 30 mL Pentan extrahiert. Bei Abkondensieren des Lösungsmittels aus den vereinigten Pentanextrakten fällt das Produkt **2b** als roter, kristalliner Feststoff (0.32 g, 46 %) an.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $+20^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{P}} = -0.51$ , s. MS(Cl):  $m/z = 530$  ( $M^+ + 1$ , 100%).

**4-BPh<sub>4</sub>:** Zu einer Mischung aus 0.403 g (0.82 mmol) **3** und 0.398 g (0.82 mmol) **2a** in 35 mL THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.281 g (0.82 mmol) trockenes NaBPh<sub>4</sub> gegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird nach 10 h Röhren das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdampft. Mit Pentan werden geringe Spuren von **3** und HC(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>) extrahiert. Mit THF wird ein gelboranges Öl extrahiert, aus dem sich im Verlauf von 5 d bei Raumtemperatur orangefarbene Kristalle von **4** (0.40 g, 39 %) abscheiden.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{THF}$ ,  $+20^\circ\text{C}$ ): AB<sub>2</sub>-Spinsystem:  $\delta_{\text{P}_\text{A}} = -76.26$ ,  $\delta_{\text{P}_\text{B}} = +37.73$ ,  $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 137.3$  Hz; ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3 + \text{THF}$ ,  $-107^\circ\text{C}$ ): A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>M-Spinsystem:  $\delta_{\text{P}_\text{A}} = +44.39$ ;  $\delta_{\text{P}_\text{B}} = +26.25$ ;  $\delta_{\text{P}_\text{M}} = -83.71$ ;  $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 172.0$  Hz,  $J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{M}) = 86.0$  Hz,  $J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{M}) = 172.0$  Hz.

Eingegangen am 23. Februar 1996 [Z 8852]

**Stichworte:** Heterocyclen · Niedervalente Verbindungen · Phosphorverbindungen · Redoxprozesse

[1] a) A. Schmidpeter, G. Burget, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1985**, *22*, 323–335; b) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 214–215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 226–227; c) A. Schmidpeter, F. Steinmüller, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *579*, 158–172.

[2] a) E = P: H. H. Karsch, E. Witt, A. Schneider, E. Herdtweck, M. Heckel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 628–631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 557–560; b) E = As: H. H. Karsch, A. Schier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2703–2704.

- [3] G. Becker, W. Becker, G. Uhl. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *518*, 21–35.
- [4] H. Pucknat, J. Grobe, D. Le Van, B. Broschek, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 208–213.
- [5] a) B. Neumüller, E. Fluck, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1986**, *29*, 23–29; b) H. H. Karsch, T. Rupprich, M. Heckel, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 959–961; c) H. Keller, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1903–1906; d) Es existiert auch ein dikationisches Analogon: J. Weiss, B. Nuber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *473*, 101–106, zit. Lit.
- [6] Diese P-P-Kupplung ist beim P-methylsubstituierten Phosphinomethanid reaktionsbestimmend und führt letztlich zum isolierbaren Bis-Ylid  $(\text{Me}_2\text{P})(\text{Me}_2\text{Si})\text{C}=\text{PMe}_2-\text{PMe}_2=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{PMe}_2)$ : H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 517–518. Dieser Schritt ist beim P-phenylsubstituierten Analogon entgegen früheren Berichten (H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Grauvogl, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 95–105) auszuschließen. Siehe hierzu auch: P. Braunstein, R. Hasselbring, A. DeCian, J. Fischer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 691–695. Dementsprechend reagiert **3** unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht mit überschüssigem **1**, wie unabhängig gezeigt werden kann.
- [7] Auf einen Nachweis der reduzierten Phosphorspezies wurde aber verzichtet, so daß die Formulierung in Gleichung (b) als  $\text{Li}_3\text{P}$  nur die gewählte Stöchiometrie verdeutlicht, aber durchaus im Einklang mit entsprechenden Formulierungen in Lit. [1] steht.
- [8] Kristallstrukturbestimmungen: Kristalle von **2a** und **2b** durch Umkristallisieren aus Pentan. **2a** [2b]:  $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{P}_2\text{Si}[\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{AsP}_2\text{Si}]$ , triklin [triklin], Raumgruppe  $P\bar{1}$  [ $P\bar{1}$ ],  $a = 9.606(1)$  [9.687(1)],  $b = 16.227(1)$  [16.317(1)],  $c = 17.172(1)$  [17.274(1)] Å,  $\alpha = 106.30(2)$  [106.35(1)],  $\beta = 90.13(2)$  [90.34(1)],  $\gamma = 93.12(2)$  [92.55(1)],  $V = 2564.9(9)$  [2616.9(3)] Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  [4] (jeweils zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit),  $\rho_{\text{ber}} = 1.260$  [1.346] g cm<sup>-3</sup>,  $\text{MoK}_\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2.86$  [14.81] cm<sup>-1</sup>. 11157 [9108] symmetrieeunabhängige Daten gemessen mit  $\omega$ -2θ-scans bei  $-120(2)$  [ $-68(2)$ ] °C im 20-Bereich [°] 2–54 [3–50]. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung der Positionsparameter aller Nicht-H-Atome mit anisotropen thermischen Parametern, Wasserstoffatome auf berechneten Positionen mit  $B_{\text{H}}$  [ $U_{\text{H}}$ ] = 1.3  $B_{\text{eq}}$ , c [1.2–1.5  $U_{\text{eq}}$ ]. Verfeinerung der Positionsparameter mit MolEN gegen  $F$  (für **2a**) und mit SHELXL-93 gegen  $F^2$  (für **2b**).  $R = 0.0287$  [0.0311],  $R_w = 0.0480$  [0.0747] für 8849 [7116] Strukturfaktoren  $F_0^2 \geq 3 \sigma(F_0^2)$  [ $F_0 \geq 4 \sigma(F_0)$ ] und 577 [583] Variable. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59325 angefordert werden.
- [9] Dieser kurze nichtbindende Abstand ist typisch für viele Diphosphinomethanidkomplexe. Er beträgt beispielsweise in  $\text{Br}_2\text{B}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_2$  2.59(1) Å: H. H. Karsch, K. Zellner, A. Schier, noch unveröffentlicht. Bei 1,3-Diphospheten ist dieser Abstand wegen der Wechselwirkung der carbanionoiden C-Atome noch viel kleiner, z.B. 2.39 Å in  $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Si}_2)_2\text{P}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]_2$  [5b].
- [10] Dabei ist das Ausmaß einer möglichen Ladungsdelokalisierung im Sinne Heteroallylkation/P-Anion unberücksichtigt, vgl.: G. Alcaraz, A. Acebedo, M. Niger, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2458–2462.
- [11] Zweifach koordiniertes P-Atom mit (formal) zwei freien Elektronenpaaren wie in  $\text{R}_2\text{P}^-$ .
- [12] Diese Betrachtungsweise trägt auch der bei Bindungen zwischen gleichen Elementen ansonsten obsoleten Zuordnung der Oxidationsstufe +1 für die zweibindigen P- und As-Atome Rechnung.
- [13] P-Chlor-Methylenphosphorane sind bekannt: O. I. Kolodyazhnyi, *Russ. Chem. Rev.* **1991**, *60*, 391–409; R. Appel, J. Peters, R. Schmitz, *Z. anorg. allg. Chem.* **1981**, *475*, 18–26. Sie können z.B. mit  $\text{AlCl}_3$  in die Kationen überführt werden: N. Burford, R. E. v. H. Spenze, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5006–5008; H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 92–94, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 99–101. Allerdings sind C-phosphinosubstituierte P-Chlor-Methylenphosphorane wie **3** und ihre Kationen, z.B.:  $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]^+$  **3a** bisher nicht beschrieben. **3a** läßt sich spektroskopisch nicht nachweisen, wenn **3** mit  $\text{NaBH}_4$  umgesetzt wird. Andererseits entsteht **4** auch bei der Umsetzung der Mischung **2a/3** mit  $\text{GeCl}_4$ ; das Gegenion ist  $[\text{GeCl}_4]^-$ . Dies belegt, daß für die Chloridabstraktion aus **3** die Gegenwart eines (starken) Nucleophils essentiell ist. Mit dem starken Chloridaceceptor  $\text{AlCl}_3$  bildet **3** allerdings eine neue Spezies, deren <sup>31</sup>P-NMR-Signal bei  $\delta = +67.26$  erscheint und dem „Diphosphinocarbokation“ **3a** zugeordnet werden kann. Eine eindeutige Identifizierung von **3a** steht allerdings noch aus.
- [14] Kristallstrukturbestimmung: Kristalle von 4-BPh<sub>4</sub> durch Umkristallisieren aus THF.  $\text{C}_{50}\text{H}_{78}\text{BP}_2\text{Si}_2$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 14.817(1)$ ,  $b = 18.639(1)$ ,  $c = 25.665(2)$  Å,  $\beta = 94.08(1)$  °,  $V = 7070.0(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.185$  g cm<sup>-3</sup>,  $\text{MoK}_\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 20.6$  cm<sup>-1</sup>, 12373 symmetrieeunabhängige Daten gemessen mit  $\omega$ -scans bei  $-68(2)$  °C im 20-Bereich [°] 3–50. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung der Positionsparameter aller Nicht-H-Atome mit anisotropen thermischen Parametern, H-Atome auf berechneten Positionen mit  $U_{\text{H}} = 1.2–1.5 U_{\text{eq}, \text{c}}$ . Verfeinerung der Positionsparameter mit SHELXL-93 gegen  $F^2$ ,  $R = 0.0403$ ,  $R_w = 0.0950$  für 8783 Strukturfaktoren  $F_0 \geq 4 \sigma(F_0)$  und 799 Variable. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59325 angefordert werden.
- [15] H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 297–298, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 295–296.
- [16] H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Hanika, J. Riede, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 153–161.
- [17] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 404–406, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 402–404.
- [18] H. H. Karsch, G. Baumgartner, noch unveröffentlicht (1991); für  $\text{Pb}[\text{C}(\text{PPh}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_2$  siehe: A. L. Balch, D. E. Oram, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1906–1912.
- [19] a) A. H. Cowley, M. C. Cushner, J. S. Szobota, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7784–7786; b) M. Sanchez, M. R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 129.
- [20] a) G. Bouhadir, R. W. Reed, R. Réau, G. Bertrand, *Heteroat. Chem.* **1995**, Vol. 6, 371–375. b) R. Weiß, S. Engel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 239–240, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 216–217.
- [21] a) F. Sh. Shagvaleev, T. V. Zykova, R. I. Tarasova, T. Sh. Sirdikova, V. V. Moskva, *J. Gen. Chem.* **1990**, *60*, 1585–1589, zit. Lit.; *Zh. Obrsch. Khim.* **1990**, *60*, 1775–1779, zit. Lit.; b) N. Burford, P. Losier, S. V. Sereda, T. S. Cameron, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6474–6475; zit. Lit.
- [22] Dem steht auch nicht entgegen, daß in der Schreibweise mit Formalladungen das zentrale Phosphoratom eine negative Ladung erhält, z.B. kommt im „Triphosphenium-Ion“  $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{P}-\text{PPh}_3]^+$  [1b] dem Phosphor eine negative Formalladung zu. Die Beschreibung als Phosphan-Basenaddukt eines Trioniosubstituierten Phosphans [20a] mit teilweisem Ladungsausgleich durch zwei Carbanionfunktionen ist sehr künstlich. Allerdings wird so deutlich, daß **4** auch als erstes Phosphan-Phosphanaddukt aufgefaßt werden kann – wenn auch mit sehr speziellen Phosphanen.
- [23] K. B. Dillon, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1441–1456.
- [24] L. Lamandé, K. Dillon, R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *103*, 1–24.
- [25] H. H. Karsch, G. Grauvogl, P. Mikulcik, P. Bissinger, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 65–71.
- [26] Anmerkung bei der Korrektur (21. August 1996): Bei dem nach Einreichung dieser Zuschrift publizierten ersten Triphosphet tragen die 1,3-P-Atome je zwei Aminogruppen: W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin, G. J. Reiß, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1616–1618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1512–1514.

## Möglichkeiten pH-abhängiger Selbstorganisation von Donator/Acceptor-Komplexen in Wasserstoffbrücken-Netzwerken \*\*

Hans Bock\*, Wolfgang Seitz, Mark Sievert, Markus Kleine und Jan W. Bats

Donator/Acceptor-Komplexe  $\{\text{D}^{\delta+} \cdots \text{A}^{\delta-}\}$ <sup>[1, 2]</sup> zwischen Donator-Molekülen geringer Ionisierungsenergie, die auch als Lewis-Basen, Nucleophile oder Reduktionsmittel wirken, und Elektronenmangel-Acceptor-Molekülen mit ihren Funktionen als Lewis-Säuren, Elektrophile oder Oxidationsreagentien werden durch schwache Coulomb-Wechselwirkungen zusammengehalten und können daher Zwischenprodukte entlang mikroskopischer Substitutions- oder Redox-Reaktionspfade sein<sup>[1d, 2]</sup>. Ihre faszinierende Farbigkeit beruht auf der langwelligeren Anregung eines kurzlebigen Ladungstransfer-Zustandes  $\{\text{D}^{+} \cdots \text{A}^{-}\}$ <sup>[1a]</sup>. Für ihre Grundzustände sichern Strukturanalysen an gezielt in gemischten Stapeln kristallisierten Aggregaten aus Sechsring-Donatoren und Sechsring-Acceptoren<sup>[2c–g]</sup>, daß sich die Bindungslängen und Winkel der Einzelkomponenten bei ihrer π-Komplexbildung nicht ändern. Versuche, durch kürzere Donator · · · Acceptor-Abstände die π-Wechselwirkung zu verstärken und hierdurch erkennbare Strukturstörungen zu

[\*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. W. Seitz, Dipl.-Chem. M. Sievert, Dipl.-Chem. M. Kleine, Dr. J. W. Bats  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt

[\*\*] Wechselwirkungen in Kristallen, 90. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Adolf-Messer-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 89. Mitteilung: H. Bock, K. Zierner, C. Näther, H. Schödel, M. Kleine, M. Sievert, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, im Druck.