

vom Enantiomer getrennt werden kann, wobei sich das Ausgangsmaterial (TM α CD) sogar wiedergewinnen läßt. Überdies eignet sich TM α CD zur Lagerung von (R)-1, da es dessen Racemisierung verhindert.

Eingegangen am 6. Mai 1996 [Z 9101]

Stichworte: Chirale Erkennung · Cyclodextrine · Enantiomerentrennung · Kristallisation

Ein ferrimagnetisches Manganoxid mit einer Perowskit-Schichtstruktur: YBaMn₂O₅**

Jon P. Chapman, J. Paul Attfield*, Michele Molgg, Chris M. Friend und Tim P. Beales*

Das Interesse an perowskitartigen Ln_{1-x}A_xMnO₃-Phasen (Ln = dreiwertiges Lanthanoid; A = Ca, Sr oder Ba) ist wieder angestiegen, nachdem das Phänomen des abnorm großen negativen magnetischen Widerstands (giant negative magnetoresistance, GMR) entdeckt wurde, das am Umwandlungspunkt zwischen den leitenden ferromagnetischen und den isolierenden paramagnetischen Zuständen auftritt^[1]. GMR trat sowohl in dünnen Filmen^[2] als auch in gesinterten polykristallinen Proben^[3] mit $x \approx 0.3$ auf; kürzlich wurde über anisotrope GMR-Phänomene in Schichtperowskiten vom Ruddlesden-Popper-Typ, (Ln,A)_{n+1}Mn_nO_{3n+1} ($n = 2$), berichtet^[4]. Ähnliche Effekte wurden auch bei dem sauerstoffdefizitären kubischen Pyrochlor Ti₂Mn₂O_{7- δ} beobachtet^[5].

Die diesen Materialien gemeinsamen chemischen Merkmale sind die hochverknüpften Mn-O-Mn-Netzwerke mit ihren dreidimensionalen Mehrschichtstrukturen und mit einer mittleren Oxidationsstufe des Mangans zwischen +3 und +4, was lochdotiertem Mn^{III} entspricht. Die Lochdotierung unterdrückt die langreichweitige kooperative Jahn-Teller-Verzerrung, die man in den Basisstrukturen der Mn^{III}-Verbindungen findet; sie sorgt durch einen Doppelaustauschmechanismus für das Auftreten einer ferromagnetischen leitenden Phase bei niedrigen Temperaturen^[6]. Somit ergeben sich einige Ähnlichkeiten zur Lochdotierung bei oxidischen Cu^{II}-Schichtperowskiten, die dort die Supraleitung ermöglichen^[7]. Die strukturellen Gemeinsamkeiten dieser beiden Substanzklassen legen nahe, daß möglicherweise neuartige Mn-Analoga der Hochtemperatursupraleiter vom Kupferoxid-Typ hergestellt werden können. Es gibt aber auch chemische Ähnlichkeiten: So bildet Cu^{II} viele Oxocarbonate mit Ba und Sr wie (Ba,Sr)₂CuO₂CO₃^[8], und auch über das Mn^{III}-Oxocarbonat Sr₅Mn₄O₁₀CO₃ wurde kürzlich berichtet^[9]. Wir haben versucht, ein Mn-Analogon von YBa₂Cu₃O_{7- δ} herzustellen, bei dem die regelmäßige Anordnung der Y^{III}- und der Ba^{II}-Ionen zu einem Ordnen der Sauerstoffleerstellen und so zu anisotropen elektronischen Eigenschaften führen sollte^[10]. So haben wir die neue Phase YBaMn₂O₅ entdeckt.

Versuche, den Dreifach-Perowskiten „YBa₂Mn₃O_{9- x} “ durch Sintern von Mischungen aus BaMnO_{3- δ} und YMnO₃ bei 900 bis 1100 °C in verschiedenen Atmosphären herzustellen, waren nicht erfolgreich. Eine neue perowskitverwandte Phase wurde aber in Proben entdeckt, die unter reduzierenden Bedingungen behandelt wurden, z.B. durch Erhitzen auf 1000 °C in Argon, das weniger als 1 ppm O₂ enthielt. Diese Phase wurde als YBaMn₂O₅ identifiziert. Es ist schwierig, diese Doppel-Perowskitphase in reiner Form herzustellen. Dazu werden Reak-

[*] Dr. J. P. Attfield, J. P. Chapman

IRC in Superconductivity, University of Cambridge
Madingley Road, GB-Cambridge CB30HE (Großbritannien)
und
Department of Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. + 1223/336-362;
E-mail: jpa14@cam.ac.uk

Dr. T. P. Beales, Dr. C. M. Friend, Dr. M. Molgg
BICC Cables Ltd., Superconductivity Group
Hedgeley Road, Hebburn, Tyne & Wear NE31 1XR (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von BICC Cables Ltd. und von der Europäischen Union (BREZ-CT93-3035) gefördert. Wir danken A. Tyler (IRC), Dr. G. Witschek (IRC) und Dr. L. Le Lay (BICC) für Hilfe bei den Messungen. J.P.C. dankt der BICC Cables Ltd. und dem UK Engineering and Physical Sciences Research Council für ein CASE-Stipendium.

- [1] a) W. Saenger, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 343–359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 344–362; b) F. Cramer, *ibid.* **1952**, 64, 136; c) J. Knabe, N. S. Agarwal, *Dtsch. Apoth.-Ztg.* **1973**, 113, 1449–1453.
- [2] a) V. Schurig, H.-P. Nowotny, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 939–956; b) S. Li, W. C. Purdy, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1457–1470; c) W. A. König in *New Trends in Cyclodextrins and Derivatives* (Hrsg.: D. Duchêne), Editions de Santé, **1991**, Kap. 16, S. 551–594; d) M. L. Hilton, D. W. Armstrong, *ibid.*, Kap. 15, S. 515–549; e) J. E. H. Köhler, M. Hohla, M. Richters, W. A. König, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 319–320.
- [3] a) A. F. Casey, A. D. Mercer, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, 26, 765–774; b) A. Botsi, K. Yannakopoulou, E. Hadjoudis, B. Perly, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1085–1086; c) J. Klein, H. Hartenstein, D. Sicker, *Magn. Reson. Chem.* **1994**, 32, 727–731.
- [4] a) K. Harata, K. Uekama, M. Otagiri, F. Hirayama, *J. Incl. Phenom.* **1984**, 2, 583–594; b) J. A. Hamilton, L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5833–5841; c) N. Rysanek, G. Le Bas, F. Villain, G. Tsoucaris, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, 48, 1466–1471.
- [5] a) D. W. Armstrong, T. J. Ward, R. D. Armstrong, T. E. Beesley, *Science* **1986**, 232, 1132–1135; b) J. I. Seeman, H. V. Secor, D. W. Armstrong, K. D. Timmons, T. J. Ward, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 2120–2127.
- [6] a) K. B. Lipkowitz, S. Raghothama, J. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1554–1562; b) M. V. Rekharsky, R. N. Goldberg, F. P. Schwarz, Y. B. Tewari, P. D. Ross, Y. Yamashoji, Y. Inoue, *ibid.* **1995**, 117, 8830–8840.
- [7] a) K. Kano, K. Yoshiyasu, S. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1278–1279; b) K. Kano, M. Tashumi, S. Hashimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6579–6586.
- [8] a) B. E. Mazomenos, G. E. Haniotakis, *J. Chem. Ecol.* **1985**, 11, 397–405; b) M. T. Fletcher, W. Kitching, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 789–828, zit. Lit.
- [9] F. Perron, K. F. Alibizati, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1617–1661.
- [10] G. Haniotakis, W. Francke, K. Mori, H. Redlich, V. Schurig, *J. Chem. Ecol.* **1986**, 12, 1559–1568.
- [11] a) H. Redlich, W. Francke, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 519–520; b) K. Mori, H. Watanabe, K. Yanagi, M. Minobe, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3663–3672; c) M. T. Fletcher, M. F. Jacobs, W. Kitching, S. Krohn, R. A. I. Drew, G. E. Haniotakis, W. Francke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1457–1459.
- [12] Kristallographische Daten: C₂₇H₄₈O₁₅ · 0.5C₉H₁₆O₂ · 3H₂O, $M_r = 728.82$, C₂₂₂, $a = 24.0021(17)$, $b = 14.8120(13)$, $c = 21.7916(18)$ Å; $V = 7747$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.277$ g cm⁻³, $R = 0.0828$ für 1540 einzelne beobachtete Reflexe mit $F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$. Die vollständigen Strukturdaten werden separat veröffentlicht (in Vorbereitung).
- [13] Die geringe Abweichung des Drehwertes vom Literaturwert ist auf Spuren von TM α CD ($[\alpha]_D^{25} = 140$) zurückzuführen, die (R)-1 anhaften und nicht vollständig entfernt werden konnten.
- [14] Säule: R1- β DEX_m (30 m, 0.32 ID, Restek Corporation); isotherm, 70 °C; Trägergas: Helium; Retentionszeiten: $R_{t(0)} = 19.33$ s, $R_{t(0.1)} = 19.74$ s, Auflösung 0.6; wir danken Herrn A. Ortiz, Dr. V. Roussis und Dr. V. Mazomenos für die GC-Analyse.
- [15] a) A. Botsi, Dissertation, Universität Athen, **1994**; b) A. Botsi, K. Yannakopoulou, B. Perly, E. Hadjoudis, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4017–4023.
- [16] Dieses quantitative ¹³C-NMR-Experiment (inverse gated decoupling, INVGATE) wurde auf einem Bruker-AC-250-Spektrometer bei 298 K gemessen (Delay: 10 s; T₁-Messungen von (±)-1 in wäßriger Lösung ergaben eine maximale Relaxationszeit von 1.45 s für die protonierten Kohlenstoffatome).
- [17] K. Harata, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 799–804.
- [18] T. Steiner, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10146–10154.
- [19] Molekülmodellierprogramm „O“ von T. A. Jones, M. Kjelgaard, Version 5.9, **1993**.

tionszeiten von bis zu einer Woche bei 1000 °C und eine kontrollierte Sauerstoffatmosphäre benötigt. Synthesen in abgeschmolzenen, evakuierten Quarzglasröhren funktionierten am zuverlässigsten (siehe *Experimentelles*).

Die Rietveld-Verfeinerung des Röntgenbeugungsmusters von YBaMn_2O_5 ist in Abbildung 1 gezeigt; die verfeinerten Parame-

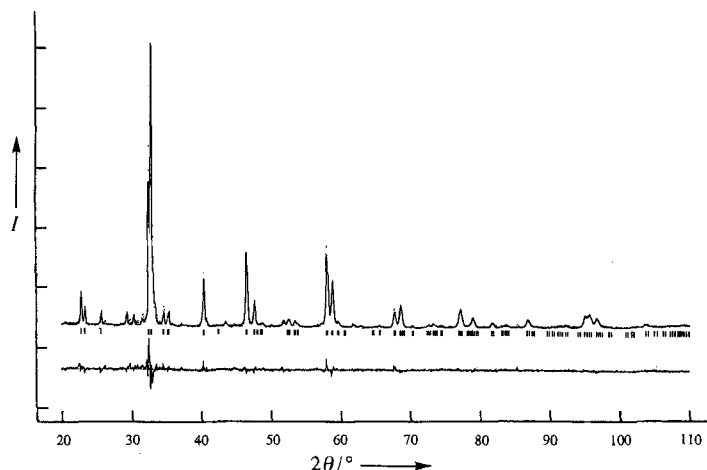


Abb. 1. Gemessene (Punkte) und berechnete Röntgenpulverdiagramme (durchgezogene Linie) und ihre Differenz; die Reflexpositionen von YBaMn_2O_5 sind markiert.

ter, die Abstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Abbildung 2 zeigt, daß sich wegen der Anwesenheit von Sauerstoffeierstellen in der Ebene des Yttriums eine Schichtstruktur bildet, wobei die Koordinationszahl von Yttrium auf acht reduziert ist, während Barium die typischen

Tabelle 1. Strukturparameter und berechnete Abstände d [Å] und Winkel [°] in YBaMn_2O_5 [a].

Atom	Position	x	y	z	U_{iso} [Å ²]
Ba	1d	0.5000	0.5000	0.5000	0.0056(9)
Y	1c	0.5000	0.5000	0.0000	0.012(1)
Mn	2g	0.0000	0.0000	0.2385(7)	0.0081(7)
O1	4i	0.5000	0.0000	0.1868(8)	0.021(2)
O2	1b	0.0000	0.0000	0.5000	0.021
d					
Ba-O1	× 8	3.098(5)	Mn-O1	× 4	2.000(2)
Ba-O2	× 4	2.7722(1)	Mn-O2	× 1	2.004(5)
Y-O1	× 8	2.427(4)	Mn...Mn	× 1	3.654(10)
Winkel					
O1-Mn-O1	× 4	87.8(1)	Mn-O1-Mn	× 1	157.1(5)
O1-Mn-O1	× 2	157.1(5)	Mn-O2-Mn	× 1	180
O1-Mn-O2	× 4	101.4(2)			

[a] Tetragonal, $P4/mmm$ mit $a = 3.9204(1)$ und $c = 7.6614(3)$ Å.

zwölfach koordinierten Plätze des Perowskit-Strukturtyps einnimmt. Das Manganoxid-Netzwerk besteht aus Doppelschichten identischer, quadratisch-pyramidalen MnO_5 -Polyeder, die über alle Ecken miteinander verknüpft sind. Die basalen und apicalen Mn-O-Abstände sind nahezu gleich. Die YBaMn_2O_5 -Struktur leitet sich von der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Struktur durch Entfernen der aus quadratisch-planaren CuO_4 -Einheiten aufgebauten Ketten ab, die sich zwischen den beiden Lagen der quadratisch-pyramidalen CuO_5 -Baugruppen befinden. Dieser Strukturtyp tritt im Y-Ba-Cu-O-System nicht auf, liegt aber in $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ [11] und in $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ ($0 < x < 0.5$) vor [12].

Die Sauerstoffstöchiometrie von YBaMn_2O_5 wird durch die thermogravimetrische Reduktion in H_2/N_2 bestätigt (siehe *Experimentelles*). In Luft oder Sauerstoff zerfällt YBaMn_2O_5 oberhalb von 220 °C irreversibel in YMnO_3 und $\text{BaMnO}_{3-\delta}$. Versuche, zusätzliche Sauerstoffatome in die Ebene des Yttriums einzulagern, um zu den oben erwähnten isostrukturellen Phasen analoge $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5+x}$ -Stöchiometrien zu erhalten, waren nicht erfolgreich. So waren nach sechsständigem Erhitzen auf 200 °C an Luft sowohl die Elementarzellenabmessungen als auch die über die Wechselstromsuszeptibilität bestimmte magnetische Ordnungstemperatur unverändert.

Messungen der Gleichstrom- und der Wechselstromsuszeptibilität zufolge beginnt ein magnetischer Ordnungsprozeß bei 167 K. Durch das Signal im Imaginärteil der Suszeptibilität (Abb. 3) und das Auftreten von Hystereseschleifen bei 10 K (Abb. 4) und bei 130 K, nicht aber bei 250 K, läßt sich eindeutig eine ferromagnetisch geordnete Komponente nachweisen. Das Sättigungsmoment, das sich aus den Gleichstromsuszeptibilitäten und den Hysteresemessungen ergibt, beträgt jedoch nur ca. $0.5 \mu_B$ pro YBaMn_2O_5 -Formeleinheit, verglichen mit einem Gesamtmoment von ca. $9 \mu_B$, das sich für eine ferromagnetische geordnete Gruppe von Mn^{II} mit $S = 5/2$ und Mn^{III} mit $S = 2$ ergäbe. Somit ist die magnetische Ordnung insgesamt nur ferromagnetisch mit einer geringen ferromagnetischen Komponente, die wegen der unvollständigen Auslöschung der antiferromagnetisch geordneten Untergitter auftritt.

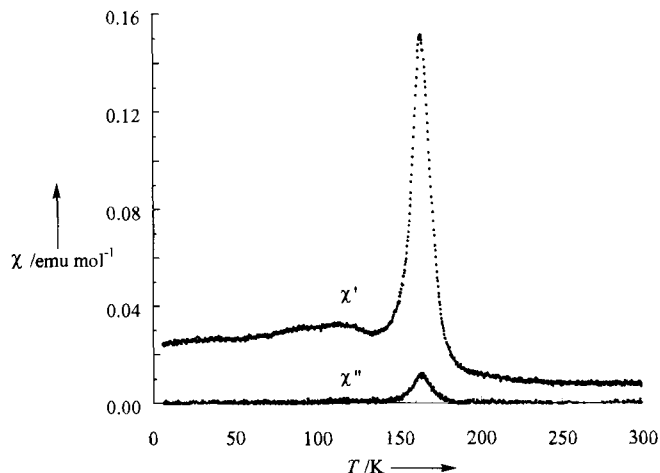


Abb. 3. Reale (χ') und imaginäre (χ'') Komponenten der mit Wechselstrom bestimmten magnetischen Suszeptibilität von YBaMn_2O_5 .

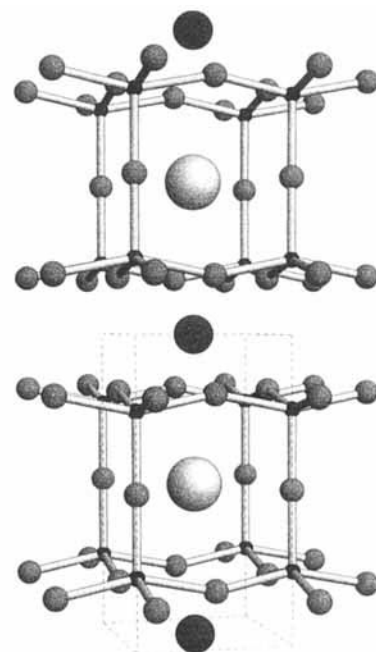


Abb. 2. Kristallstruktur und Elementarzelle von YBaMn_2O_5 . Die Mn-O-Bindungen sind eingezeichnet. Die schwarzen und weißen nicht verbundenen Atome sind die Yttrium- bzw. Barium-Atome.

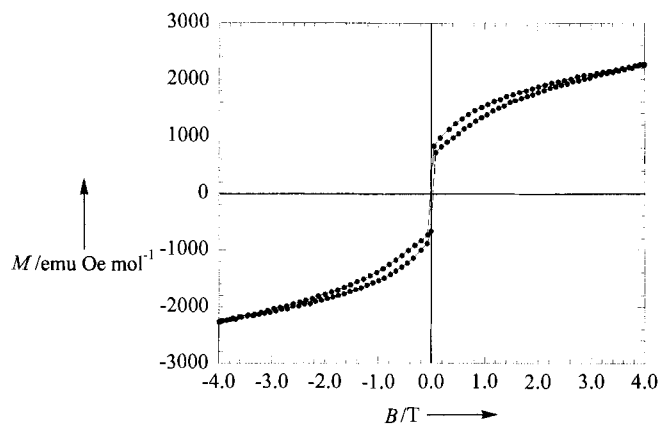


Abb. 4. Hystereseschleife der Magnetisierung von YBaMn_2O_5 bei 10 K.

Die ferrimagnetische Ordnung in YBaMn_2O_5 ist in Übereinstimmung mit einer Ordnung der Mn^{II} - und Mn^{III} -Valenzen. Auf eine solche Ordnung weist auch der hohe elektrische Widerstand hin, demzufolge die d-Elektronen zumindest unterhalb von 300 K lokalisiert sind. Valenzordnung in perowskitverwandten Strukturen führt zu einem Abwechseln der Valenzzustände (kommensurable Ladungsdichtewelle) wie im Perowskit $\text{Ba}_2\text{-Bi}^{\text{III}}\text{Bi}^{\text{VO}_6}$ [13]. Bei YBaMn_2O_5 führt dies zu einer Anordnung, wie sie in Abbildung 5 gezeigt ist: Jedes Mn^{II} -Ion ist über Mn-O-

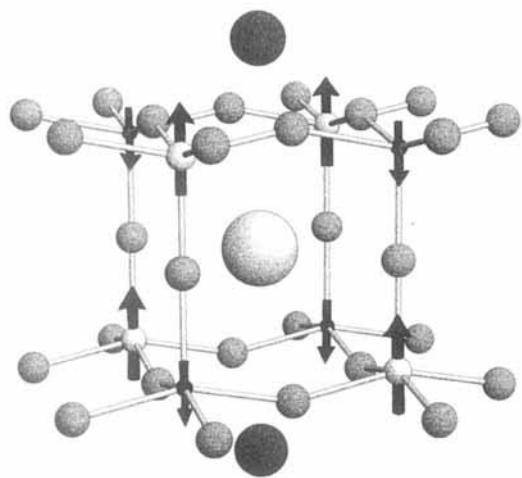


Abb. 5. Vorgeschlagenes Modell für die Valenz- und magnetische Ordnung von YBaMn_2O_5 mit einer alternierenden Abfolge von Mn^{II} (helle Kugeln) mit $S = 5/2$ (aufwärts) und Mn^{III} (dunkle Kugeln) mit $S = 2$ (abwärts). Die anderen Atome sind wie in Abbildung 2 gezeichnet.

Mn-Brücken an fünf Mn^{III} -Ionen gebunden und umgekehrt. Diese nahezu linearen $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}$ -Brücken führen wegen des σ - und π -Superaustauschs zu antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Spins der Kationen. Somit sind im magnetisch geordneten Zustand alle Mn^{II} -Spins mit $S = 5/2$ antiparallel zu den Mn^{III} -Spins mit $S = 2$. Dies ergibt einen Nettogesamtspin von $1/2$ pro YBaMn_2O_5 -Formeleinheit, was im Idealfall einem Sättigungsmoment von $1 \mu_B$ entspräche. Dies stimmt überein mit dem kleinen beobachteten Wert von $0.5 \mu_B$, wenn man die Reduzierung des magnetischen Momentes durch die Kovalenz der Mn-O-Bindung berücksichtigt [14]. Wenn sich die Ordnung über große Gebiete erstreckt, sollte die hier vorgeschlagene Valenzordnung ein $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times c$ -Übergitter hervor-

rufen. Dies konnte aus unseren Röntgendaten nicht abgeleitet werden. Hierzu wären Neutronenbeugungsdaten notwendig, die auch die magnetische Ordnung bestätigen könnten.

Wir haben den neuen Schichtperowskit YBaMn_2O_5 hergestellt. Die Phase scheint nur mit Sauerstoffgehalt stabil zu sein, die in der Nähe des stöchiometrischen Wertes liegen. Die mittlere Oxidationsstufe von Mangan beträgt $+2.5$, was für Mn in einem Oxid vom Perowskit-Typ ungewöhnlich niedrig ist; normal sind Werte zwischen $+3$ und $+4$. Möglicherweise können mit Elektronen dotierte Mn^{III} -Phasen hergestellt werden, die ähnliche Leitfähigkeiten und magnetische Eigenschaften aufweisen wie die lochdotierten Phasen. In YBaMn_2O_5 führt die exakte Einhaltung der Oxidationsstufe $+2.5$ zur $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ -Valenzordnung und zu Isolatoreigenschaften bei Temperaturen unterhalb von 300 K. Unterhalb der Übergangstemperatur von 167 K liegt ein ferrimagnetischer Zustand mit einem kleinen Gesamtmoment vor.

Experimentelles

Eine nahezu reine Probe von 2 g YBaMn_2O_5 wurde aus einer äquimolaren Mischung von YMnO_3 , BaO und MnO hergestellt. YMnO_3 wurde aus einem Gemenge von Y_2O_3 und MnCO_3 durch Erhitzen auf 1350°C an Luft erhalten. BaO und MnO wurden durch Zersetzung von BaO_2 bzw. MnCO_3 bei 900°C unter strömendem H_2/N_2 hergestellt. Alle Reaktanten waren ihren Röntgenpulverdiagrammen zufolge phasenrein. Die Reaktionsmischung wurde zerrieben, gepreßt, in eine evakuierte Quarzglasampulle eingeschmolzen und vier Tage auf 1000°C erhitzt. Dies wurde dreimal wiederholt.

Die thermogravimetrische Reduktion von 51.8 mg YBaMn_2O_5 in einer Mischung aus $0.05 \text{ mol H}_2 + 0.95 \text{ mol N}_2$ (Durchflußgeschwindigkeit: $58 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, Heizgeschwindigkeit: 2 K min^{-1}) zeigte eine einstufige Reduktion, die bei etwa 400°C begann. Der röntgenographischen Phasenanalyse zufolge war das Produkt eine Mischung aus Oxiden von Ba^{II} , Y^{III} und Mn^{II} . Der Massenverlust von 1.9% entspricht dem für 5.0 Sauerstoffatome pro Formeleinheit berechneten Wert. Die Oxidation von YBaMn_2O_5 unter strömendem O_2 führte zu einer Gewichtszunahme zwischen 220 und 400°C (nur eine Stufe); die Produkte dieser Reaktion sind YMnO_3 und $\text{BaMnO}_{3-\delta}$. Die beobachtete Massenveränderung von 3.0% ist kleiner als der theoretische Wert für diese Reaktion (3.8%), was auf ein erhebliches Sauerstoffdefizit δ in der Ba-Mn-Phase zurückzuführen sein könnte.

Pulver-Röntgenbeugungsdaten wurden zwischen $2\theta = 20$ bis 110° auf einem Philips-PW1710-Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gesammelt (Schrittweite: 0.02° , Zählzeit: 15 s). Mittels der Rietveld-Analyse [15] mit dem GSAS-Programmpaket [16] konnte das Strukturmodell verfeinert werden, wobei auch die Beiträge von Spuren der Fremdphasen YMnO_3 und MnO zum Beugungsprofil einbezogen wurden (Abb. 1). Das verfeinerte Modell von YBaMn_2O_5 (Tabelle 1 und Abb. 2) wurde zu $R_p = 0.047$, $R_p = 0.033$ und $R_F = 0.073$ verfeinert. Röntgenographisch wurde kein gegenseitiger Ersatz von Yttrium und Barium und auch kein Mn-Defizit festgestellt, was die Kationenstöchiometrie bestätigt.

Magnetische Messungen wurden zwischen 4 und 300 K an einem Quantum-Design-D.C.-SQUID-Magnetometer und einem Wechselstrom-Suszeptometer durchgeführt. Die Gleichstrommagnetisierung wurde in einem Feld von 2.0 T gemessen; die Wechselstromuntersuchungen wurden in einem Feld von 0.1 mT bei einer Frequenz von 105 Hz durchgeführt. Gleichstrom-Hystereseschleifen wurden bei 10, 130 und 250 K aufgenommen, wobei das angelegte Feld kontinuierlich mit 10 mT s^{-1} verändert wurde. Der Widerstand einer gesinterten Tablette von YBaMn_2O_5 war zwischen 30 und 300 K stets größer als $10^5 \Omega \text{ cm}$.

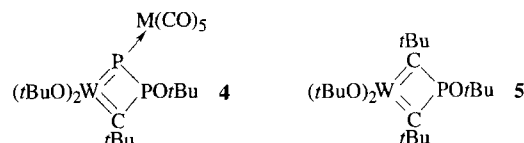
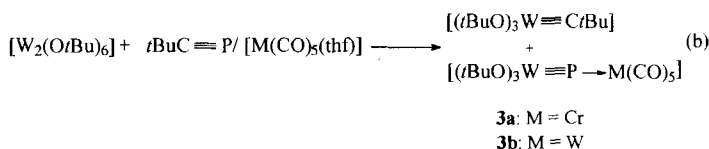
Eingegangen am 3. Juni 1996 [Z 9185]

Stichworte: Magnetische Eigenschaften · Manganverbindungen · Strukturaufklärung · Supraleitung · Yttriumverbindungen

- [1] G. H. Jonker, J. H. Van Santen, *Physica* **1950**, *16*, 337–349.
- [2] R. von Helmoltz, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 2331–2333.
- [3] B. Raveau, A. Maignan, V. Caignaert, *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*, 424–426.
- [4] Y. Morimoto, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Nature* **1996**, *380*, 141–144.
- [5] Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, *Nature* **1996**, *379*, 53–55.
- [6] C. Zener, *Phys. Rev.* **1951**, *82*, 403–405.
- [7] J. B. Torrance, A. Bezinge, A. I. Nazzari, T. C. Huang, S. S. Parkin, D. T. Keane, S. L. LaPlaca, P. A. Horn, G. A. Held, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 8872–8877.
- [8] K. Kinoshita, T. Yamada, *Nature* **1992**, *357*, 313–315.

- [9] V. Caignaert, B. Domenges, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1995**, *120*, 279–289.
 [10] W. I. F. David, W. T. A. Harrison, J. M. F. Gunn, O. Moze, A. K. Soper, P. Day, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone II, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, J. D. Grace, *Nature* **1987**, *327*, 310–312.
 [11] L. Er Rakho, C. Michel, P. Lacorre, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1988**, *73*, 531–535.
 [12] W. Zhou, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 441–447.
 [13] D. E. Cox, A. W. Sleight, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 1–8.
 [14] B. C. Tofield, *The Study of Covalency by Magnetic Neutron Scattering*, Springer, Heidelberg, **1975**.
 [15] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
 [16] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, Los Alamos Laboratory Rep. No. LA-UR-86-748, **1987**.

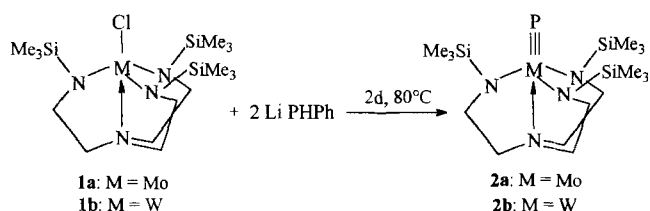
Die ^{183}W , ^{31}P -Kopplungskonstante von **2b** (138 Hz) wich deutlich von den von uns ermittelten Kopplungskonstanten der komplexstabilisierten Phosphidokomplexe **3a, b** (**3a**: 536 Hz; **3b**: 554 Hz) ab, die wir gemäß Gleichung (b) in einer Metathese-



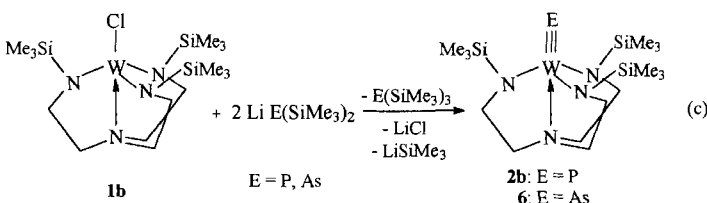
Komplexe mit Phosphor und Arsen als terminalen Liganden**

Manfred Scheer*, Jan Müller und Marco Häser

Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)phosphanide reagieren mit Halogenphosphorverbindungen unter mehrfacher P-P-Bindungsknüpfung^[1]. Dabei dient das Alkalimetallphosphanid sowohl zur Metallierung der gebildeten Silylphosphor-Funktion unter $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ -Eliminierung als auch als Quelle für das zentrale Phosphoratom in den resultierenden Tri- und Isotetraphosphanen. Wir interessierten uns nun einerseits für den Einsatz von Übergangsmetallhalogeniden statt der Halogenphosphorverbindungen^[2] und andererseits für die Erweiterung dieses Synthesekonzepts auf die schweren Homologen des Phosphors. Unter beiden Aspekten bot sich das paramagnetische W^{IV} -Halogenid $[(\text{N}_3\text{N})\text{WCl}]$ ^[3] **1b** mit dem Trisamidoliganden $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_3]^{3-}$ (N_3N) als Startverbindung an. Schrock et al. konnten mit diesem Edukt und der entsprechenden Mo-Verbindung **1a**^[4] die ersten durch Kristallstrukturanalyse charakterisierten Verbindungen **2** mit Metall-Phosphor-Dreifachbindung synthetisieren [Gl. (a)]^[5]. Cummins et al. gelang zeitgleich die Synthese eines Komplexes mit Mo-P-Dreifachbindung aus $[\text{Mo}(\text{NAr}'\text{R})_3]$ ($\text{Ar}' = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$) und weißem Phosphor^[6].



(a)



(c)

6 war eine Reaktionstemperatur von 110 °C nötig. Während Schrock et al. in der Reaktion (a) den Phosphanidokomplex $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}-\text{PHPh}]$ als Zwischenstufe beobachten und isolieren konnten, war bei Reaktion (c) ^{31}P -NMR-spektroskopisch ein analoges Me_3Si -substituiertes Phosphanidoderivat nicht zu detektieren^[9]. Statt dessen nahm parallel zum Anteil an **2b** auch der an $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ zu. Offensichtlich ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion (c) die Bildung des Phosphanidokomplexes $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$, der dann unverzüglich mit dem zweiten Äquivalent $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ unter $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ -Eliminierung metalliert wird und vermutlich unter metallkatalysierter LiSiMe_3 -Eliminierung zum Phosphidokomplex **2b** reagiert. Diese Schlussfolgerungen sind in Einklang einerseits mit unseren Ergebnissen zum Reaktionsweg der mehrfachen P-P-Bindungsknüpfung^[11] und andererseits mit Aussagen von Schrock et al.,

[*] Prof. Dr. M. Scheer, Dipl.-Chem. J. Müller
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 D-76128 Karlsruhe
 Telefax: Int. + 721/661921
 E-mail: mascheer@achibm6.chemie.uni-karlsruhe.de
 Priv.-Doz. Dr. M. Häser
 Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe
 D-76128 Karlsruhe
 Telefax: Int. + 721/608-4856
 E-mail: marco@tchibm3.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Dr. R. Ahlrichs sei für wertvolle Kommentare gedankt, seinen Mitarbeitern K. Eichkorn und F. Weigend für die Überlassung noch unpublizierter Basissätze.