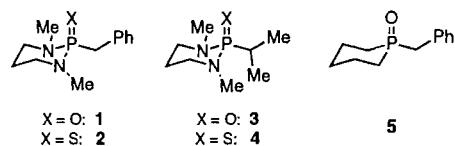


Über die Struktur eines lithiierten Phosphanoxids in Lösung und in festem Zustand**

Scott E. Denmark*, Kevin A. Swiss und Scott R. Wilson

Die Veröffentlichung von Horner et al. im Jahre 1959 über den Einsatz lithierter Phosphanoxide bei Carbonylolefinierungen unterstrich die Bedeutung von Organophosphorverbindungen für organische Synthesen^[1]. Anders als bei den bereits vielfach genutzten Wittig-^[2] und Wadsworth-Emmons^[3]-Reaktionen war es möglich, durch Abfangen des Zwischenprodukts bei der Olefinierung Einblick in den Reaktionsablauf zu gewinnen. Obwohl diese Reagentien von großer Bedeutung bei modernen Synthesen sind^[4], wurde bemerkenswerterweise die Struktur lithierter Phosphanoxide weder in Lösung noch in festem Zustand beschrieben^[5, 6].

Lithiierte Phosphanoxide haben wir im Zusammenhang mit der Planung, Entwicklung und Anwendung von chiralen, anionischen Reagentien auf Phosphorbasis untersucht^[7]. Wir haben Phosphanimid- und Thiophosphanimid-Ionen^[8] ausführlich untersucht und über die Strukturen der Lithiumphosphanamide $\text{Li}(\mathbf{1}-\text{H})$ ^[8a] und $\text{Li}(\mathbf{3}-\text{H})$ sowie der Lithiumthiophosphanamide $\text{Li}(\mathbf{2}-\text{H})$ ^[8c] und $\text{Li}(\mathbf{4}-\text{H})$ ^[8e] sowohl in Lösung als auch



in festem Zustand berichtet. Die Anionen mit Benzylsubstituenten haben auffallend ähnliche Eigenschaften: 1) Sie weisen keinen C-Li-Kontakt auf. 2) Die Benzylgruppe ist antiparallel zur $\text{P}=\text{X}$ -Bindung angeordnet ($\theta = 180^\circ$, siehe Abb. 1). 3) Das anionische Kohlenstoffatom ist planar umgeben. Ein wichtiger Unterschied zwischen Phosphanimid- und Thiophosphanimid-Ionen besteht darin, daß die Rotationsbarriere um die C-P-Bindung in $\text{Li}(\mathbf{4}-\text{H})$ ^[8e] ca. 3.1 kcal mol⁻¹ größer ist als in $\text{Li}(\mathbf{3}-\text{H})$ ^[8c, e, 9].

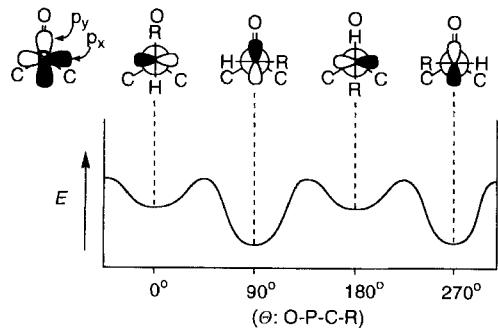


Abb. 1. Qualitative Darstellung des Energiegehalts einiger Konformere P-stabilisierter Anionen.

[*] Prof. Dr. S. E. Denmark, Dr. K. A. Swiss, Dr. S. R. Wilson
Department of Chemistry, University of Illinois
Urbana, IL 61801 (USA)
Telefax: Int. + 217/333-3984
E-mail: denmark@aries.scs.uiuc.edu

[**] Wir danken den National Institutes of Health (GM 45532) für die Unterstützung. Wir danken Dr. Vera Mainz für ihre Hilfe bei den NMR-Untersuchungen.

Wir haben ein Phosphanoxid-Ion ausgewählt, um den Einfluß elektronischer Beiträge auf die Konformation und auf den Energieinhalt dieses Anions zu untersuchen. Wir schlugen vor, daß die bevorzugte Grundzustandskonformation von der Aufspaltung der $2e_x$ - und $2e_y$ -Acceptororbitalen am Phosphor herführt (Abb. 1)^[8d, 9]. In Phosphanamiden ist das $2e_x$ -Orbital das bessere Acceptororbital (bestehend aus $\text{P}-\text{N}-\sigma^*$ -Orbitalen), so daß ein Anion mit parallel angeordneten Substituenten entsteht. Wenn das zuträfe, würde ein Ersatz des Stickstoffatoms in $\text{Li}(\mathbf{1}-\text{H})$ und $\text{Li}(\mathbf{2}-\text{H})$ durch weniger elektronegative Kohlenstoffatome die Acceptor-eigenschaften des $2e_x$ -Orbitals ab schwächen und wegen eines stärker wirksamen $2e_y$ -Acceptororbitals zu einer Begünstigung eines Anions mit orthogonaler Substituentenanordnung führen ($\theta = 90^\circ$, Abb. 1).

Für diese Untersuchungen wurde wegen seiner strukturellen Ähnlichkeit mit **1** und **2** das *P*-Benzylphosphorinan-1-oxid **5** ausgewählt. Ferner würde uns die Benzylgruppe die selektive Bildung nur einer Anionenart garantieren. Da lithiierte Phosphanoxid-Ionen bisher spektroskopisch noch nicht charakterisiert worden sind, wurde $\text{Li}(\mathbf{5}-\text{H})$ mit $\text{Li}(\mathbf{1}-\text{H})$ und $\text{Li}(\mathbf{2}-\text{H})$ verglichen (Tabelle 1)^[10]. In verschiedenen Punkten

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Daten von $\text{Li}(\mathbf{1}-\text{H})$, $\text{Li}(\mathbf{2}-\text{H})$ und $\text{Li}(\mathbf{5}-\text{H})$ [a].

Verb.	$\Delta\delta^{31}\text{P}$ C6	$\Delta\delta^{13}\text{C}$ C6	Δ^1J_{CP} [b]	Δ^1J_{CH} [c]	$\delta^7\text{Li}$ [d]	${}^6\text{Li}$ -Signal, ${}^2J_{\text{HP}}$ [f]	${}^2J_{\text{LiP}}$ [e]
$\text{Li}(\mathbf{5}-\text{H})$	0.0	9.8	85.3	24.6	-0.26	t, 0.8	24.8
$\text{Li}(\mathbf{2}-\text{H})$	-13.5	6.5	90.0	25.8	-0.06	s	25.9
$\text{Li}(\mathbf{1}-\text{H})$	18.4	4.6	105.7	21.3	-0.45	t, 1.2	13.7

[a] Die Δ -Werte geben die Differenz zwischen einer chemischen Verschiebung oder einer Kopplungskonstante [Hz] im Anion und in der Neutralverbindung an; negative Zahlen bedeuten Verschiebung zu höherem Feld. [b] ${}^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz), -5°C , $[\text{D}_6]\text{JTHF}$. [c] ${}^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz), HET2DJ, -2°C , $[\text{D}_8]\text{JTHF}$. [d] ${}^7\text{Li}$ -NMR (116 MHz), $[\text{D}_8]\text{JTHF}$ (LiCl , D_2O , äußerer Standard). [e] -105°C , $[\text{D}_8]\text{JTHF}$. [f] ${}^1\text{H}$ -NMR (500 MHz), -105°C , $[\text{D}_8]\text{JTHF}$.

unterschied sich $\text{Li}(\mathbf{5}-\text{H})$ auf den ersten Blick von den Phosphanamiden. Erstens waren die ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen von **5** und $\text{Li}(\mathbf{5}-\text{H})$ sehr ähnlich. Das ist ein bemerkenswerter Unterschied zu $\text{Li}(\mathbf{1}-\text{H})$ und $\text{Li}(\mathbf{2}-\text{H})$, deren ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Signale stark zu niedrigerem bzw. höherem Feld verschoben sind. Wahrscheinlich heben sich die Polarisation der $\text{P}=\text{O}$ -Bindung und der Anstieg der anionischen Ladung am C6 gegenseitig auf. Das ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des Benzylkohlenstoffatoms C6 ist in $\text{Li}(\mathbf{5}-\text{H})$ stark zu niedrigerem Feld verschoben. Das weist klar auf ein Carbanion hin, das nicht mit Lithium wechselwirkt^[11]. Die große Änderung der chemischen Verschiebung spricht für eine größere Delokalisierung über den Phenylring in $\text{Li}(\mathbf{5}-\text{H})$ im Vergleich zu den anderen Anionen. Die Differenzen der Kopplungskonstanten, Δ^1J_{CP} und Δ^1J_{CH} , die ein Maß für die Hybridisierung sind, stiegen nach Lithiierung von **5** auch an, was auf einen höheren s-Charakter des carbanionischen Kohlenstoffzentrums hindeutet. Diese Daten weisen auf ein sp^2 -hybridisiertes Carbanion hin. Schließlich wurde noch ein Triplet im ${}^6\text{Li}$ -NMR-Spektrum gefunden, was für ein statisches, dimeres Anion spricht, ähnlich wie in $\text{Li}(\mathbf{1}-\text{H})$, jedoch mit etwas kleinerer ${}^6\text{Li}$ -P-Kopplungskonstante.

Die Bestimmung der P-C6-Rotationsbarriere und der Konformation der Benzylgruppe in Lösung war bei $\text{Li}(\mathbf{5}-\text{H})$ sehr schwierig. Es ist zu erwarten, daß die Grundzustandskonformationen degeneriert sind und daß sie C_1 -Symmetrie aufweisen ($\theta = 90^\circ/270^\circ$, Abb. 1). Die ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Überprüfung der Signale der $\text{H}_2\text{C}1$ - und $\text{H}_2\text{C}5$ -Gruppen von $\text{Li}(\mathbf{5}-\text{H})$ ergab keine Verbreiterung bis -100°C .

Einen Einblick in die bevorzugte Grundzustandskonformation erhält man durch Analyse der $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante (P-C6-H). Es ist bereits experimentell^[12] und theoretisch^[13] gezeigt worden, daß diese sich bei Konformationsänderungen an der P-C-Bindung deutlich ändert. Wir und andere konnten zeigen, daß eine $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplung von mehr als 20 Hz auf eine Konformation mit einem O-P-C-H-Diederwinkel von 0–60° hinweist, während eine < 9 Hz einen Diederwinkel von ungefähr 120–180° anzeigt (Abb. 1)^[14]. Bemerkenswerterweise sind die Proton-Phosphor-Kopplungskonstanten von Li(5–H) und Li(2–H) ähnlich (Tabelle 1). Diesen Daten zufolge nimmt die Verbindung in Lösung eine Konformation ein, die im \pm -synclinalen Bereich liegt.

Aus THF konnten von Li(5–H) nur Zwillingskristalle erhalten werden, aber glücklicherweise befand sich darunter ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall^[15]. Wie auch die Phosphonamide kristallisiert Li(5–H) in Form eines C_2 -symmetrischen Dimers, in dem jedes Lithiumzentrum an beide P=O-Gruppen gebunden ist und von zwei THF-Molekülen solvatisiert wird; das anionische Kohlenstoffzentrum C6 ist nahezu planar umgeben (Abb. 2). Die Planarität der Kohlenstoffumgebung wird anhand folgender Kriterien beurteilt: 1) Die Summe der Winkel um C6 beträgt 358.9°. 2) Der Abstand von C6 zur P1-H6-C7-Ebene beträgt 0.08 Å. 3) Der Winkel γ zwischen dem C6-P1-Vektor und der C6-H6-C7-Ebene beträgt 10.4°^[16].

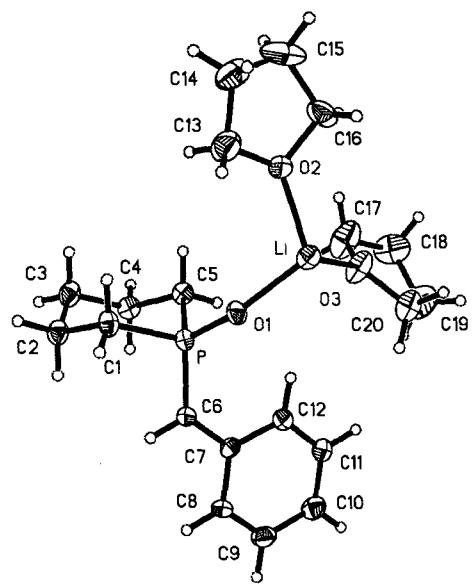


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von Li(5–H) · 2 THF. Im Kristall liegt die Verbindung als Dimer vor; zum besseren Verständnis ist nur eine monomere Einheit gezeigt (Schwingungssellipsoide sind für 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-O1 1.522(4), P-C1 1.806(5), P-C5 1.806(5), P-C6 1.690(5), Li-O1 1.918(10), O1-P-C1 111.2(2), O1-P-C5 106.9(1), O1-P-C6 118.2(2), P-O1-Li 142.7(3), P-C6-C7 127.5(4).

Die entscheidenden Unterschiede von Li(5–H) zu ähnlichen Verbindungen haben mit den Konformationen des Rings und der Benzylgruppe zu tun. In allen bekannten Anionen dieser Art nimmt das Chalkogen, das an das Phosphorzentrum gebunden ist, eine axiale Position ein und bringt so das Carbanion in eine äquatoriale Lage. In Li(5–H) ist die Benzylgruppe axial am Phosphoriniring angeordnet. Außerdem ist in allen früher untersuchten Anionen die Benzyl- (oder Isopropyl-)Gruppe antiparallel bezüglich der P=X-Gruppe angeordnet. In Li(5–H) nimmt die Benzylgruppe eine *gauche*-Konformation ein. Der O1-P-C6-C7-Diederwinkel beträgt der Röntgenstrukturanalyse zufolge –65.1(6)° und der P-C6-C7-C12-Diederwinkel 6.4(8)°.

In Li(1–H) führt die idealisierte anomere Stabilisierung von Elektronenpaaren an Stickstoff- und Kohlenstoffzentren zu der bekannten „pinwheel“-Konformation von Methyl- und Benzylgruppen^[8e, 9]. Dies kann am besten in einer Sesselkonformation mit axialer Orientierung der P=O-Gruppe erreicht werden. Die Substitution der Stickstoffatome in Li(1–H) durch Kohlenstoffatome wie in Li(5–H) hat einen drastischen Effekt auf die elektronische Struktur des Phosphanylcarbanions. Nun gibt es keine elektronische Begünstigung zur Orientierung der P=O-Gruppe in einer axialen Position. Die primäre, einer Hyperkonjugation ähnelnde Stabilisierung kommt von einem $n \rightarrow \sigma_{\text{PO}}^*$ -Elektronenschub, der am besten in einer perfekt orthogonalen Konformation ($\theta = 90^\circ$, Abb. 1) verwirklicht werden kann. Jedoch scheint die Tendenz zur Vermeidung von van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-Wasserstoffatomen des Benzolrings und den äquatorialen Wasserstoffatomen an C1 und C5 den Torsionswinkel zu bestimmen. Der Mangel elektronischer Einflüsse in dieser nicht-idealen Konformation wird durch die identischen P-C1- und P-C5-Bindungslängen unterstrichen.

Unter den vier P-stabilisierten und mit Benzylgruppen substituierten Anionen, die wir kristallographisch charakterisiert haben, ist Li(5–H) am stärksten pyramidalisiert und ähnelt in dieser Hinsicht sehr Li(3–H). Dies resultiert wahrscheinlich aus der weniger wirksamen Stabilisierung durch die Phosphoryleinheit und die niedrigere Symmetrie um das Phosphorzentrum. Künftige Untersuchungen werden der Rotationsschwelle und den Grundzustandskonformationen ähnlicher Anionen in Lösung gelten.

Experimentelles

5[17]: Zu einer siedenden Lösung von Diethylbenzylphosphonat (11.12 g, 49 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (250 mL) wurde eine Lösung von Natrium-bis(2-methoxyethoxy)-aluminiumhydrid (Red-Al, 70 %, 3.4 M in Toluol, 30 mL, 102 mmol, 2.08 Äquiv.) in THF (30 mL) während 1 h zugetropft. Die Mischung wurde noch 1 h am Rückfluß erhitzt. Dann wurde 1,5-Dibrompentan (7.2 mL, 53 mmol, 1.04 Äquiv.) auf ein Mal zugegeben und die Mischung 16 h unter Rückfluß erhitzt. Die Suspension wurde in einem Eisbad abgekühlt, und Wasser (7 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde durch eine Celitschicht filtriert und das Filtrat im Vakuum zu einem viskosen Öl eingedampft, das durch Säulenchromatographie (SiO_2) mit Ethylacetat (1 L), 10 % *i*PrOH-EtOAc (500 mL), 20 % *i*PrOH-EtOAc (500 mL) und schließlich 50 % *i*PrOH-EtOAc (1 L) gereinigt wurde. Es wurden 4.395 g (46 %) 5 in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Zweimaliges Umkristallisieren aus heißem Toluol (5 mL g⁻¹) ergaben 2.16 g (22 %) an analytisch reinem 5. – Schmp. 143–145 °C (Toluol); R_f : 0.28 (3/7, *i*PrOH/EtOAc); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 7.28 (m, 5H, HC8–12), 3.16 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.9, 2H, H₂C6), 2.04 (m, 2H, H_{ax}(2,4)), 1.72 (m, 6H, H_{eq}(2,4), H₂C1,5), 1.52 (m, 2H, H₂C3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 131.61 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 7.7, C7), 129.24 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 4.6, C8,12 oder C9,11), 128.50 (d, J_{CP} = 2.3, C9,11 oder C8,12), 126.54 (d, $^5J_{\text{CP}}$ = 2.3, C10), 35.46 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 60.3, C6), 26.39 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 62.5, C1,5), 26.07 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.9, C3), 22.41 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.4, C2,4); $^{31}\text{P-NMR}$ (121.7 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 39.32; IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3080, 2946, 2934, 2926, 1600, 1493, 1161 (P=O); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 209(14) [$M^+ + 1$], 208(94) [M^+], 207(27) [$M^+ - \text{H}_2$], 91(100); Elementaranalyse: C₁₂H₁₇OP (208.24), ber. C 69.21, H 8.23, P 14.87; gef. C 69.23, H 8.26, P 14.82.

In-situ-Herstellung von Li(5–H): Ein NMR-Röhrchen (Länge 10 mm) wurde mit 5 (56.6 mg, 0.291 mmol) und [D₈]THF (2.5 mL) beschickt. Die Probe wurde auf –60 °C abgekühlt, und *n*-Butyllithium (10 M, 29 μ L, 0.29 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde zugegeben (unter $^{31}\text{P-NMR}$ -Kontrolle); man erhielt eine 0.11 M Lösung.

Ein eingegangen am 22. Mai 1996 [Z 9145]

Stichworte: Carbanionen · Lithiumverbindungen · NMR-Spektroskopie · Phosphorverbindungen · Strukturaufklärung

- [1] a) L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2499; b) L. Horner, H. Hoffmann, W. Klinik, H. Ervel, V. G. Toscano, *ibid.* **1962**, 95, 581; c) Übersicht: B. J. Walker in *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis* (Hrsg.: J. I. G. Cadogan), Academic Press, London, 1979, Kap. 3; d) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 863.
[2] E. Vedejs, M. Petersen, *Top. Stereochem.* **1994**, 21, 1.
[3] W. S. Wadsworth, *Org. React.* **1977**, 25, 73.

- [4] a) S. E. Kelly in *Comprehensive Organic Synthesis, Additions to C-X- π -Bonds, Part 1, Vol. 1* (Hrsg.: S. L. Schreiber), Pergamon, Oxford, 1991, Kap. 3.1; b) J. Clayden, S. Warren, *Angew. Chem.* 1996, 108, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 241.
- [5] Studien über die Struktur stabilisierter Phosphanoxid-Ionen: a) T. Bottin-Strzalko, G. Etemad-Moghadam, J. Seyden-Penne, M.-J. Pouet, M.-P. Simonin, *Nouv. J. Chim.* 1983, 7, 155; b) T. Strzalko, J. Seyden-Penne, I. Froment, J. Corset, M.-P. Simonin, *Can. J. Chem.* 1988, 66, 391; c) J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1988, 238.
- [6] Es existiert eine umfangreiche Literatur über die Anwendung von Mono-, Bis- und Tris(diphenylphosphanyl)methan und verschiedenen Kombinationen von Schwefelanaloga als Liganden für Ni^{II}, Pt^{II}, Pt^{IV}, Hg^{II}, Ag^I, Au^I, Au^{III}, Rh^I, Ir^I, Pb^{IV}, W^{VI} und Al^{IV}. Alle diese Derivate von Diphenylphosphanylmethan (mit Ausnahme der Wolframverbindung) sind C-metalliert und haben keine Bedeutung für Horner-Wittig-Reaktionen.
- [7] S. E. Denmark, C.-T. Chen, R. A. Read, *Adv. Carbanion Chem.*, in Vorbereitung.
- [8] a) S. E. Denmark, R. L. Dorow, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 864; b) S. E. Denmark, P. C. Miller, *ibid.* 1991, 113, 1468; c) S. E. Denmark, K. A. Swiss, S. R. Wilson, *ibid.* 1993, 115, 3826; d) S. E. Denmark, K. A. Swiss, *ibid.* 1993, 115, 12195; e) M. Kranz, S. E. Denmark, K. A. Swiss, S. R. Wilson, *J. Org. Chem.* 1996, 61, im Druck; f) zu phosphonatstabilisierten Anionen vgl.: W. Zarges, M. Marsch, K. Harns, F. Haller, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* 1991, 124, 861.
- [9] a) S. E. Denmark, C. J. Cramer, P. M. Miller, R. L. Dorow, K. A. Swiss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 2437; b) M. Kranz, S. E. Denmark, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 5867.
- [10] Die Spektren wurden auf folgenden Geräten gemessen: General-Electric-GN-500 (¹H 500, 10 MHz, ⁷Li 194.35 MHz, ¹³C 125.75 MHz und ⁶Li 73.59 MHz), General-Electric-GN-300 (⁷Li 116.19 MHz und ³¹P 121.65 MHz), Varian-U-400 (¹³C 100.58 MHz und ¹H 399.95 MHz, HET2DJ ausschließlich). Die Temperierung der Proben wurde nach der Methanol-Methode von A. L. Van Geet, *Anal. Chem.* 1968, 40, 2227, durchgeführt. Temperaturen unter -100 °C wurden aus der Methanolkurve extrapoliert.
- [11] S. Brandamante, G. A. Pagani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 1035, 1047.
- [12] a) A. Bond, M. Breen, S. C. Pearson, *J. Chem. Soc. (B)* 1968, 929; b) W. R. Purdum, K. D. Berlin, *J. Org. Chem.* 1974, 39, 2904; c) D. M. Waschecheck, D. van der Helm, W. R. Purdum, K. D. Berlin, *ibid.* 1974, 39, 3305; d) O. Averbouch, Y. Kashman, *Tetrahedron* 1975, 31, 33; e) M. Rotem, Y. Kashman, *Tetrahedron Lett.* 1978, 63; f) A. Fitzgerald, J. A. Campbell, G. D. Smith, C. N. Caughlan, S. E. Cremer, *J. Org. Chem.* 1978, 43, 3513; g) H. Yamamoto, K. Yamamoto, H. Kawamoto, S. Inokawa, M.-A. Armour, T. T. Nakashima, *ibid.* 1982, 47, 191.
- [13] a) Y. Y. Samitov, R. K. Saphyullin, R. M. Aminova, N. D. Chuvylkin, G. M. Zhidomirov, *Phosphorus* 1975, 5, 151; b) Y. Y. Samitov, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 1983, 52, 1967.
- [14] W. G. Bentruude, W. N. Setzer in *Phosphorus-31-NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH, Deerfield Beach, 1987, S. 380.
- [15] Röntgenstrukturanalyse von Li(S-H): Ein geeigneter Kristall wurde aus einer THF-Lösung bei -20 °C erhalten: Summenformel C₄₀H₆₈Li₂O₆P₂, M_r = 720.81, 0.4 × 0.5 × 0.5 mm³, a = 10.531(3), b = 19.504(6), c = 10.656(3) Å, β = 112.98(2)°, V = 2015 Å³, ρ_{ber.} = 1.181 g cm⁻³, μ = 1.45 cm⁻¹. Empirische Absorptionskorrektur, Z = 2, monoklin, P₂/c (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD-Vierkern-Achsendiffraktometer mit Mo_{Kα}-Strahlung, T = 198 K, 3564 gemessene Reflexionen (± h, -k, +l), 2θ_{max} = 48.0°, 3148 unabhängige und 1621 beobachtete Reflexe (I > 2.58σI), R = 0.061, wR = 0.051, verwendete Programme: SHELXS-76, SHELXS-86. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre als „supplementary publication no. CCDC-179-100“ hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (UK) (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: tecched@chemcrys.ac.uk).
- [16] Zur Erläuterung der Planaritätskriterien siehe Lit. [8b]. Für ein idealisiertes sp²-Anion gilt d = 0.00 Å, γ = 0.0°.
- [17] Analog der Herstellung von 1-Phenylphosphorinan-1-oxid: R. B. Wetzel, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 1774; R. B. Wetzel, G. L. Kenyon, *J. Org. Chem.* 1974, 39, 1531.

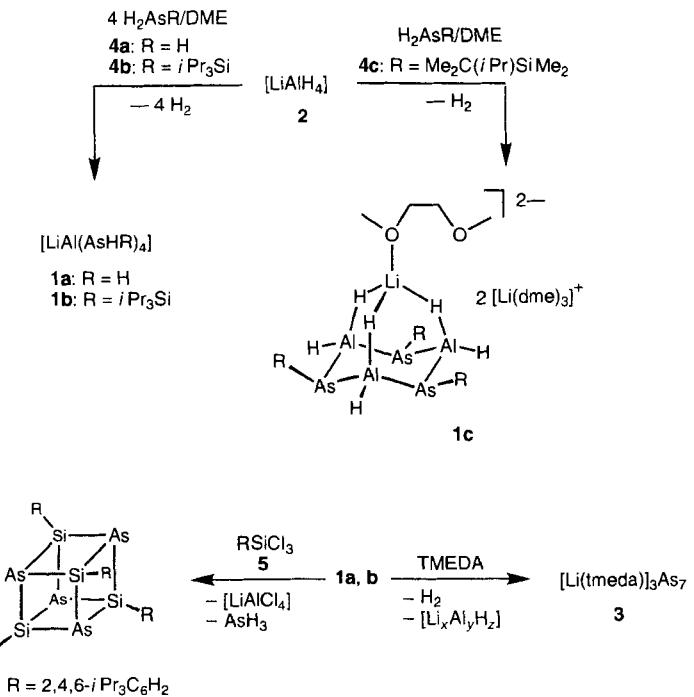
Lithiumarsanylalanate als Arsenidquellen: ein einfacher Zugang zum Zintl-Anion As₇³⁻ und Synthese eines Tetraarsatetrasilacubans**

Matthias Driess*, Klaus Merz, Hans Pritzkow und Rudolf Janoschek

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

Mehrach phosphanyl- und arsanylsubstituierte Elementhydride der 3. und 4. Hauptgruppe, E_n(XH₂)_m (E = B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn; X = P, As), sind als potentielle Ausgangsverbindungen zur Herstellung von optoelektronischen Schichten (Dotierung, MOCVE-Verfahren, MOCVE = metalorganic chemical vapor epitaxy) von Bedeutung^[1]. Wir beschäftigen uns daher unter anderem mit der Synthese von mehrfach arsanylsubstituierten Silanen, Germanen und Stannanen wie RE(AsH₂)₃ und E₂(AsH₂)₆ (E = Si, Ge, Sn; R = Alkyl, Aryl), die durch schonende Arsanylierung der entsprechenden Elementhalogenide hergestellt werden können. Um nun in Analogie zur erfolgreichen Oligophosphanylierung von Chlorsilanen, -germanen und -stannanen, die mit dem nucleophilen und gleichzeitig wenig basischen [LiAl(PH₂)₄]^[2] gelingt, auch Mehrfacharsanylierungen durchführen zu können, haben wir uns zunächst mit der Existenz von Lithiumarsanylalanaten **1** beschäftigt.

Wir berichten hier über das thermolabile, lediglich in Lösung beständige Lithiumtetraarsanylalanat **1a** und die verwandten Verbindungen **1b** und **1c**, die im Vergleich zu [LiAsH₂(dme)] bei



[*] Priv.-Doz. Dr. M. Driess, Dr. K. Merz, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/544197
E-mail: dp0@ix.urz.uni-heidelberg.de

Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Polyeder“), vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Land Baden-Württemberg (Landesforschungsschwerpunkt „Von Molekülen zu Stoffen: Neue Materialien“) gefördert. Wir danken der Messer-Griesheim GmbH und der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalienspenden.