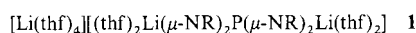


Synthese und Struktur eines zu PO_4^{3-} isoelektronischen Tetrakis(imido)phosphat-Ions**

Paul R. Raithby, Christopher A. Russell,*
Alexander Steiner und Dominic S. Wright

Oxoanionen des Phosphors sind in großer Zahl und Strukturvielfalt bekannt. Es überrascht deshalb, daß bisher nur sehr wenige analoge Anionen eindeutig identifiziert wurden, die anstelle von Sauerstoff Imidogruppen enthalten. Erst kürzlich richtete sich das Interesse auf diesem Gebiet auf cyclische PN-„Multianionen“. So wird durch Hexalithiierung von Hexakis(cyclohexylamino)cyclotriphosphazen ein Komplex erhalten, der das Hexaanion $[\{\text{NP}(\text{NCy})_2\}_3]^{6-}$ enthält.^[1] Weiterhin zeigten Untersuchungen an Verbindungen von Elementen der 6. Hauptgruppe, daß die zum Sulfat-Ion SO_4^{2-} isoelektronischen Dianionen $[\text{E}(\text{NR})_3]^{2-}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Te}$) hergestellt werden können.^[2] Wir stellten uns deshalb die Frage, ob einfache Imidophosphat-Ionen, analog zu den Oxoanionen, synthetisiert werden können, und berichten hier über die Synthese und Struktur des Komplexes **1** ($\text{R} = \text{Naphthyl } \text{C}_{10}\text{H}_7$), der das Trianion $[\text{P}(\text{NR})_4]^{3-}$ enthält, das isoelektronisch zu PO_4^{3-} ist.



1 entsteht bei der Reaktion von P_2I_4 mit 1-Naphthylamin in THF/ NEt_3 und anschließender Lithiierung mit $n\text{BuLi}$ (siehe Experimentelles). Eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse^[3] ergab das Vorliegen von $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ - und $[(\text{thf})_2\text{Li}(\mu\text{-NR})_2\text{P}(\mu\text{-NR})_2\text{Li}(\text{thf})_2]^{3-}$ -Ionen mit jeweils D_2 -Symmetrie. Im Anion sind die N-Atome verzerrt tetraedrisch um das zentrale P-Atom angeordnet, und die Li-Kationen verbrücken jeweils zwei N-Atome (Abb. 1). Die Koordinationsumgebung dieser verbrückenden Li-Kationen wird durch jeweils zwei thf-Ligan-

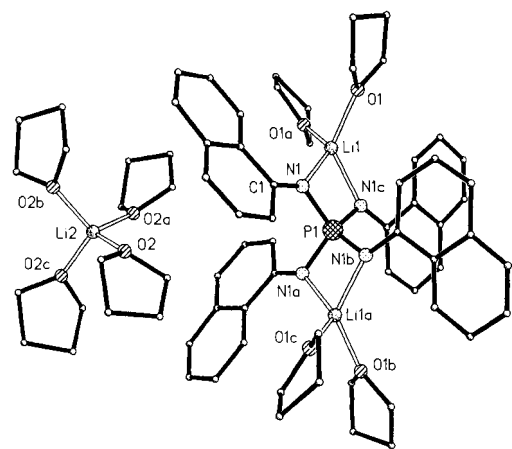


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (Wasserstoffatome zur besseren Übersicht weglassen). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-N1 1.645(4), N1-C1 1.369(6), N1-Li1 1.995(10), Li(1)-O1 1.99(2); N1a-P1-N1b 97.3(3), N1c-P1-N1b 113.1(3), N1c-P1-N1a 118.7(3), C1-N1-P1 123.8(3), N1-Li1-N1c 76.5(5).

[*] Dr. C. A. Russell, Dr. P. R. Raithby, Dr. A. Steiner, Dr. D. S. Wright
Department of Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. +1223/336362
E-mail: car1000@hermes.cam.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde von dem Engineering and Physical Sciences Research Council (P. R. R., D. S. W.), der Royal Society (P. R. R., D. S. W.), der Nuffield Foundation (D. S. W.), der Europäischen Union (Stipendium für A. S.) und dem Sidney Sussex College, Cambridge (Stipendium für C. A. R.), gefördert.

den verzerrt tetraedrisch abgesättigt. Ein ähnliches Koordinationsmuster zeigt das deprotonierte Aminoiminophosphoran in $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Me}_3\text{SiN})_2\}\text{Li}(\text{thf})_2]^{+}$.^[4]

Die P-N-Abstände in **1** sind beträchtlich kürzer (1.645(4) Å) als für eine formale Einfachbindung erwartet (1.77 Å^[5]) und liegen im oberen Bereich formaler P-N-Doppelbindungen (1.56–1.62 Å^[5]). Untersuchungen von Schnick et al. an vergleichbaren PN_4 -Anionen und -Kationen zeigen, daß die Bindungslängen anhand der formalen Bindungsordnung und des ionischen Beitrags zur Bindung erklärt werden können. So kann in PN_4^{3-} , das in festen Alkalimetallphosphornitriden identifiziert wurde, die lange Bindung (1.71 Å) der elektrostatischen Abstoßung zwischen den negativ geladenen N-Zentren zugeschrieben werden,^[6] während die kurzen Bindungen in $[\text{P}(\text{NH})_4]^+$ (1.60 Å) mit dem hohen ionischen Beitrag zur Bindungsenergie erklärbar sind.^[7] Offensichtlich liegt die Bindungssituation in **1** zwischen diesen beiden Extremen. Die Bindungswinkel um das zentrale Phosphoratom (97.3(3), 113.1(3) und 118.7(3)°) belegen eine starke Verzerrung der idealen Tetraedergeometrie, was vermutlich die starke Bindung der Stickstoff- an die verbrückenden Lithiumatome reflektiert. Ein ähnliches Koordinationsmuster des verwandten Imido-Analogons des Metaphosphat-Ions PO_3^{3-} wird in den Komplexen $[(\text{ArN})\text{P}(\mu_2\text{-NR})\text{Li}(\text{dme})]^{+}$ und $[(\text{OC})_4\text{Re}(\mu_2\text{-NR})_2\text{P}(\mu_2\text{-NR})_2\text{P}(\mu_2\text{-NR})_2\text{Re}(\text{CO})_4]^{+}$ beobachtet.

Der Mechanismus der Bildung von **1** ist noch nicht ganz klar. Wir haben bisher das Zwischenprodukt, das vor der Metallierung mit $n\text{BuLi}$ entsteht, nicht identifizieren können. Schon 1950 war darauf hingewiesen worden, daß Reaktionen von Phosphorhalogeniden mit Aminen unvorhersagbar ablaufen.^[10] Es gibt nur wenige Arbeiten zur Reaktivität von P_2I_4 , die aber dennoch deren Komplexität deutlich werden lassen. So führt die Reaktion von P_2I_4 mit Alkoholen, Aminen und Grignard-Reagentien zur Spaltung der P-P-Bindung und zur Bildung komplexer polymerer Stoffe.^[11] Auch über die Reaktion von sekundären Aminen mit P_2I_4 wurde berichtet, daß sie nicht das erwartete Tetrakis(dialkylamino)diphosphan ergibt.^[12] Wir nehmen an, daß $[\text{P}(\text{N}(\text{H})\text{C}_{10}\text{H}_7)_4]^{+}$ das nicht identifizierte Zwischenprodukt ist und daß dessen Deprotonierung letztlich **1** ergibt.

Gegenwärtig setzen wir unsere Untersuchungen der Reaktion, die zu **1** führt, fort. Darüber hinaus nehmen wir an, daß die leichte Bildung von **1** sowohl neue Möglichkeiten in der Koordinationschemie eröffnen als auch den Weg zu höheren Imidophosphathomologen der allgemeinen Formel $[\text{P}_n(\text{NR})_{3n+1}]^{(n+2)-}$ oder cyclischen Derivaten der allgemeinen Formel $[\text{P}_n(\text{NR})_{3n}]^{n-}$ ^[13] weisen wird. Weiterhin bietet sich die Möglichkeit, durch den Einbau von Imidophosphaten zu neuen Isopolyanionengittern der Übergangsmetalle zu gelangen.^[14]

Experimentelles

NEt_3 (4 mL, 28.7 mmol) wurde unter Rühren zu einer Lösung von P_2I_4 (0.57 g, 1 mmol) und 1-Naphthylamin (0.572 g, 4 mmol) in 10 mL THF gegeben. Ein schwach orangefarbener Feststoff bildete sich in der orangefarbenen Lösung. Nach 16 h Rühren wurde filtriert (Porosität 3, Celite), und man erhielt eine orangefarbene Lösung. Zu dieser Lösung wurde $n\text{BuLi}$ (2.66 mL, 1.5 M, 4 mmol) gegeben, woraufhin die Lösung blasser wurde. Die Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum (bis ca. 8 mL) führte zu einem gelben Niederschlag, der sich in der Wärme wieder löste. Nach 8 h bei 20 °C lagen gelbe Kristallquader von **1** vor. Ausbeute 0.35 g (29.3% bezogen auf 1-Naphthylamin), Zersetzung bei 83–86 °C zu einem schwarzen Feststoff. IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3022$ (C-H_{ar}-Streckschwingung), 1090 (P-N-Streckschwingung); $^1\text{H-NMR}$ (25 °C, 250 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 7.8$ –6.6 (28 H, mehrere Multipletts, Naphthyl-H), 3.60 (m, 28 H, THF), 1.73 (m, 28 H, THF); Elementaranalyse: ber. C 72.5, H 7.7, N 4.7, P 2.6; gef. C 72.2, H 8.0, N 5.2, P 2.6.

Eingegangen am 8. Oktober,
ergänzte Fassung am 4. Dezember 1996 [Z 9632]

Stichworte: Imidophosphate • Isoelektronische Analoga • Lithium • Phosphor

- [1] A. Steiner, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 636.
 [2] a) T. Chivers, X. Gao, M. Parvez, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2549; b) R. Fleischer, S. Freitag, F. Pauer, D. Stalke, *ibid.* **1996**, *108*, 208 bzw. **1996**, *35*, 204.
 [3] Kristalldaten von **1**: $C_{72}H_{92}N_4Li_3P$, $M = 596.6$, orthorhombisch, Raumgruppe *Phan*, $a = 14.557(3)$, $b = 17.451(3)$, $c = 14.532(3)$ Å, $V = 3691.6(12)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.074$ Mg m⁻³, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 193$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.089$ mm⁻¹. Die Daten wurden an einem ölschlossenen, schockgeköhlten Kristall [15] mit den Maßen $0.5 \times 0.2 \times 0.2$ mm auf einem Siemens-Stoe-AED-Diffraktometer nach der $2\theta/\omega$ -Methode ($8^\circ < 2\theta < 45^\circ$) bestimmt. Von 2991 gesammelten Reflexen waren 2378 unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst [16] und mit dem Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert [17]. $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.093$ und $wR2 = 0.346$ (alle Daten); Maximum und Minimum der letzten Differenz-Fourier-Synthese 1.020 bzw. -0.235 e Å⁻³. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome geometrisch ideal positioniert. Die beiden kristallographisch unabhängigen THF-Moleküle sind auf zwei Positionen fehlgeordnet (Besetzungsfaktoren für die jeweiligen Hauptkomponenten: 56.5 bzw. 51.5%). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-161“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse


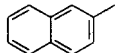
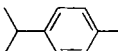
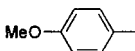
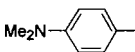
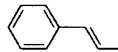


angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [4] A. Steiner, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1977.
 [5] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 1. Aufl., Pergamon, Oxford, **1984**, S. 627; *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 698.
 [6] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806.
 [7] W. Schnick, S. Horstmann, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 785.
 [8] E. Niecke, M. Frost, M. Nieger, V. von der Gönna, A. Ruban, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2111.
 [9] O. J. Scherer, P. Quintus, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1183.
 [10] G. M. Kosolapoff, *Organophosphorus Compounds*, Wiley, New York, **1950**, Kap. 6, S. 98–120.
 [11] T. Moeller, J. E. Huheey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 315.
 [12] D. S. Payne, *Top. Phosphorus Chem.* **1967**, *4*, 90–95.
 [13] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, S. 425–427.
 [14] Zu Heteropolymetallaten siehe N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 1. Aufl., Pergamon, Oxford, **1984**, S. 1184; *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 1306.
 [15] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
 [16] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm für die Kristallstrukturlösung, Göttingen, **1986**.
 [17] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm für die Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen, **1993**.

Berichtigung

In der Zuskript „Eine neue asymmetrische Formylierung von Aldehyden“ von A. Kirschning, G. Dräger und A. Jung (*Angew. Chem.* **1997**, *109*, 253–255) wurden in der Tabelle 1 die Formeln versehentlich nicht mitgedruckt. Daher wird die Tabelle hier vollständig wiedergegeben

Tabelle 1. Asymmetrische Formylierung der Aldehyde **3a–h**: Ausbeuten, Konfigurationen und Enantioselektivitäten.

Aldehyd	R	Kation [a]	Phosphanoxid (Ausb. [%]) [b]	Hydroxyester (Ausb. [%]) [c, d]	AD-mix α [(DHQ) ₂ PHAL] <i>ee</i> [%]	Konfig.	AD-mix β [(DHQD) ₂ PHAL] <i>ee</i> [%]	Konfig.
3a		K	4a (89)	5a (76, 68)	98.4	2 <i>S</i>	99.9	2 <i>R</i>
3b		K	4b (84)	5b (68, 57)	93 [e]	2 <i>S</i>	95 [e]	2 <i>R</i>
3c		K	4c (72)	5c (88, 63)	69.7	2 <i>S</i>	80.3	2 <i>R</i>
3d		K	4d (92)	5d (71, 65)	86.1	2 <i>S</i>	88.0	2 <i>R</i>
3e		Li	4e (71)	5e (23, 16)	~ [f]	—	— [f]	—
3f		Li	4f (71)	5f (73, 52)	95.7	2 <i>S</i>	93.5	2 <i>R</i>
3g		Li	4g (55)	5g (49, 27) [g]	92.6	2 <i>S</i>	92.4	2 <i>R</i>
3h		Li	4h (34)	5h (94, 32)	> 95 (de) [h]	2 <i>S</i> , 4 <i>R</i>	> 95 (de) [h]	2 <i>R</i> , 4 <i>R</i>

[a] Optimales Kation. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt nach Säulenchromatographie. [c] Die erste Zahl in Klammern bezieht sich auf die Ausbeute an isoliertem Produkt ausgehend von den Phosphanoxiden **4a–h**. [d] Die zweite Zahl in Klammern bezieht sich auf die Gesamtausbeute ausgehend von den Aldehyden **3a–h**. [e] Ermittelt über die ¹H-NMR-Spektren beider diastereomerer Mosher-Ester. [f] Racemat. [g] Geringere Ausbeuten wegen flüchtiger Ketenacetale. [h] Ermittelt aus dem ¹H-NMR-Spektrum.