

- [19] L. E. Bauman, J. Laane, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1040.
 [20] L. A. Carreira, G. J. Jiang, W. B. Person, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1440.
 [21] L. Ferguson, I. Raber, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4370.
 [22] Die ähnlichen Aktivierungsbarrieren auf dem HF/3-21G*- und dem BECKE3LYP/6-311+G*-Niveau von 5.7 bzw. 6.2 kcal mol⁻¹ rechtfertigen das Verwenden des ökonomischeren HF/3-21G*-Niveaus für die IRC-Berechnung. Siehe auch Lit. [23] für eine ähnliche Berechnungsmethode. Das isomere *cyclo*-SeOSSS (sein globales C₁-Minimum ist 10.8 kcal mol⁻¹ weniger stabil als **5a** auf dem BECKE3LYP/6-31G*-Niveau) verhält sich ähnlich und wird an anderer Stelle diskutiert werden. Studien an fünfgliedrigen Ringen, die aus anderen Kombinationen von Chalkogenatomen bestehen, lieferten keine chiralen Reaktionspfade (die PES-Suche führte beispielsweise auf dreigliedrige Ringe).
 [23] K. Raghavachari, C. M. Rohlfsing, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5862.

Mehrzählige cyclische Phosphorliganden mit einem Silicium-Phosphor-Rückgrat: Templatssynthese eines 1,4,7-Triphospho-2,3,5,6,8,9-hexasilacyclononans und eines 1,3,5,7,9,11-Hexaphospho-2,4,6,8,10,12-hexasilacyclododecans**

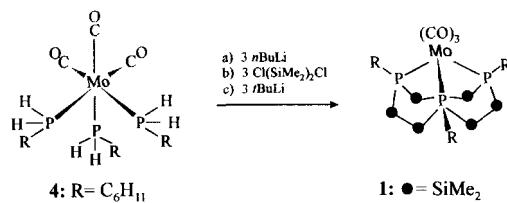
Matthias Driess,* Markus Faulhaber und Hans Pritzkow

Professor Malcolm Chisholm gewidmet

Mehrzählige cyclische Liganden mit Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Phosphor-Donoratomen spielen in der Koordinationschemie der Übergangsmetalle eine große Rolle. Sie sind besser als acyclische Chelatliganden zur Synthese von Komplexen mit rigider Gestalt und definierten Redox- und magnetischen Eigenschaften geeignet. In solchen Komplexen ist das Metall häufig von einer Seite her vollständig abgeschirmt, während der „freie“ Koordinationsraum auf der anderen Seite nahezu beliebig und planbar geformt werden kann, um eine hohe Selektivität zu erzielen. Dies ist durch zahlreiche Untersuchungen unter Verwendung von Makrocyclen mit Stickstoffatomen^[1] als harten und Schwefelatomen als weichen Donorzentren^[2] belegt; allerdings sind bisher nur wenige P-Makrocyclen („Phosphakronen“) als Liganden^[3] bekannt. Der Bedarf an derartigen Liganden ist allerdings groß, da diese den analogen acyclischen Phosphanliganden „stereochemisch überlegen“ sind. Allerdings ist der präparative Zugang zu cyclischen Phosphanen noch stark eingeschränkt. So ist die Synthese von Analoga des 1,5,9-Triazacyclododecans (tacdo) und des 1,4,7-Triazacyclononans (tacn) bisher nur schwer oder gar nicht möglich. Kürzlich wurde über eine Templatssynthese eines 1,5,9-Triphosphacyclododecans^[4] berichtet. Eine Alternative, um zu cyclischen Triphosphorliganden zu gelangen, besteht in der einfachen Synthese von 1,3,5-Triphospho-2,4,6-trisilacyclohexanen, die ebenfalls als effiziente Kronenliganden dienen können, was wir mit der Synthese von Tricarbonylmetall-Komplexen zeigten.^[5] Mit einem Metallzen-

trum als Templat wurden auch 1,4-Diphospho-2,3,5,6-tetrasilacyclohexane synthetisiert.^[6] Größere Si_nP_m-Gerüste mit n + m > 6 waren bisher jedoch nicht bekannt. Hier berichten wir über die Templatssynthese des ersten Homologen von tacn, des 1,4,7-Triphospho-2,3,5,6,8,9-hexasilacyclononan-Derivats, im Komplex **1**, und über die ungewöhnliche „Fusion“ zweier 1,3,5-Triphospho-2,4,6-trisilacyclohexan-Derivate **2** (Cy = Cyclohexyl) in der Koordinationssphäre von Cu¹- und Ag¹-Ionen, bei der der 1,3,5,7,9,11-Hexaphospho-2,4,6,8,10,12-hexasilacyclododecan-Ligand in den Komplexen **3a** und **3b** entsteht.

Ausgehend vom Tris(phosphan)-Komplex *fac*-[Mo(CO)₃-(PH₂R)₃] **4**, R = C₆H₁₁, der durch Umsetzung von [Mo(CO)₃(NCMe)₃] mit drei Äquivalent RPH₂ leicht zugänglich ist, wird in einer überraschend einheitlich verlaufenden Eintopfreaktion durch Lithierung mit nBuLi in THF bei -70 °C, anschließender Silylierung mit 1,2-Dichlortetramethylsilan und nachfolgender Cyclo kondensation mit tBuLi der gewünschte Komplex **1** in 48 % Ausbeute in Form von ockergelben Kristallen entsteht.



len erhalten. Seine Zusammensetzung ist massenspektrometrisch und durch befriedigende C,H-Analysen gesichert. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, daß der neuartige Si₆P₃-Ligand am Metall überraschend *nicht* hochsymmetrisch (C_{3v}) koordiniert ist: Für die Si₂Me₄-Brücken werden vier Methylprotonensorten bei δ = 0.4, 0.5, 0.7 und 1.0 beobachtet. Die Diskriminierung der Resonanzsignale in CH-, CH₂- (Cyclohexylgruppen) und CH₃-Substituenten im ¹H-NMR-Spektrum ist durch ein Gradienten-1D-HMQC-NMR-Experiment (HMQC = Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) gesichert. Wäre **1** C_{3v}-symmetrisch, so sollten für die Si₂Me₄-Protonen lediglich zwei Signale beobachtet werden. In diesem Fall würden die *syn* und *anti* zum Mo-Zentrum orientierten Me-Gruppen die ekliptische Konformation einnehmen. Offenbar ist eine *gauche*-artige Konformation der Me-Gruppen in der Si₂Me₄-Brücke in **1** aber günstiger; daraus resultieren unterschiedliche Umgebungen für alle vier Me-Gruppen. Im ³¹P-NMR-Spektrum wird ein Singulett bei δ = -100.2 beobachtet. Das IR-Spektrum enthält zwei Banden für die CO-Streckschwingungen bei ν = 1837 (s) und 1927 (br.) cm⁻¹, was mit lokaler C_{3v}-Symmetrie des [Mo(CO)₃]-Fragments vereinbar ist. Der Si₆P₃-Ligand kann in geringer Ausbeute durch Umsetzung von **1** mit mehrzähligen Stickstoff- und anderen Phosphorliganden freigesetzt werden (³¹P-NMR-spektroskopische Kontrolle); seine Isolierung gelang aber bisher nicht.

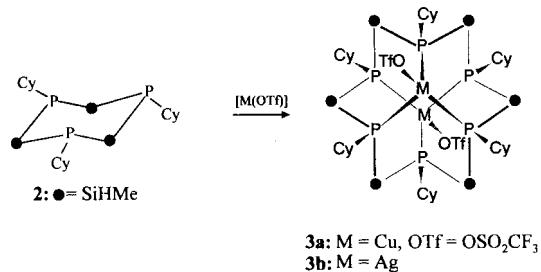
Eine neue Methode, um cyclische P₆-Liganden aufzubauen, bietet die Reaktion des in hoher Ausbeute leicht zugänglichen P₃-Liganden **2**^[7] mit den stark Lewis-aciden Cu- und Ag-Triflaten [M(OSO₂CF₃)₂] (M = Cu, Ag). Diese Umsetzungen, die bei -30 °C in Toluol durchgeführt wurden, liefern eine klare Lösung, aus der nach Entfernen des Solvens, anschließender Extraktion mit Toluol und Kristallisation die Komplexe **3a**, **b** in Form farbloser, extrem luftempfindlicher Feststoffe isoliert werden konnten. Die Bildung dieser Komplexe ist erstaunlich, weil Silylphosphane mit Cu¹- bzw. Ag¹-Salzen üblicherweise unter Bildung metallreicher Cu/Ag/P-Cluster reagieren.^[8] Die dia-

[*] Prof. Dr. M. Driess, Dipl.-Chem. M. Faulhaber
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Fakultät für Chemie
Universitätsstraße 150, D-44801 Bochum
Telefax: Int. + 234/709-4378
E-mail: driess@ibm.anch.ruhr-uni-bochum.de

Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Selektivität in der Organischen und Metallorganischen Synthese und Katalyse“) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

magnetischen Verbindungen sind in aromatischen, aliphatischen und etherischen Lösungsmitteln schlecht löslich und zersetzen sich allmählich unter Bildung von $[(\text{Cy}_2\text{P})_3\text{M}(\text{OTf})]$ ($\text{M} = \text{Cu}; \delta^{31}\text{P} = -85$, $\text{M} = \text{Ag}; \delta^{31}\text{P} = -100$), was ihre NMR-spektroskopische Charakterisierung stark limitiert. Für



3b wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum zumindest ein sehr breites Resonanzsignal bei $\delta \approx -140$ mit $^{31}\text{P}^{107/109}\text{Ag}$ -Kopplungen ($J \approx 2600$ Hz) beobachtet, während dies für **3a** wegen der Quadrupolverbreiterung durch die $^{63/65}\text{Cu}$ -Kerne ($I = 3/2$) nicht gelang. Die Struktur der Komplexe konnte aber durch Einkristall-Röntgenbeugungsanalysen^[9] zweifelsfrei bestimmt werden (Abb. 1), und ihre Zusammensetzung ist durch korrekte C,H-

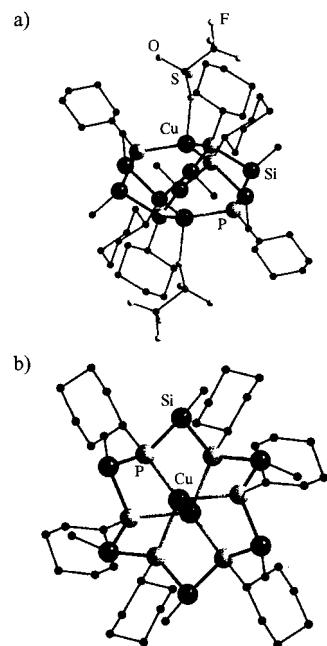


Abb. 1. a) Molekülstruktur von **3a** im Kristall. **3b** und **3a** sind isotop. Ausgewählte Abstände [Å] für **3a**: Cu-O 2.192(4), Cu-P 2.345(2), 2.348(2), 2.349(2), P-Si (gemittelt) 2.253(2), P-C (gemittelt) 1.880(4), Si-C (gemittelt) 1.851(5). Ausgewählte Abstände [Å] für **3b**: Ag-O 2.507(10), Ag-P 2.510(2), 2.517(2), 2.519(2), P-Si (gemittelt) 2.257(2), P-C (gemittelt) 1.874(5), Si-C (gemittelt) 1.826(6). b) Seitenansicht von **3a** entlang der Cu-Cu-Achse. Die Triphosphatliganden an Cu sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Analysen gesichert. Die isotypen Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Der kronenartige Si_6P_6 -Ligand bindet zwei Metallzentren, und der M-M-Abstand beträgt 3.521 (**3a**) bzw. 3.455 Å (**3b**), signalisiert also keine M-M-Bindung. Die M-P-Abstände liegen in einem engen Bereich (**3a**: 2.345, 2.349(2) Å, **3b**: 2.510, 2.519(2) Å) und sind nur geringfügig länger als die, die bei anderen Tris(phosphan)-substituierten Cu^{1+} ^[10] bzw. Ag^+ -Komplexen^[11] beobachtet wurden. Die unauffälligen und nur wenig verschiedenen Si-P-Abstände in **3a** und **3b** sowie der M-P-Abstand implizieren eine nahezu ideale tetraedrische Koordination der Si- und P-Atome, mit erwartungsgemäß etwas kleineren Bindungswinkel an den Phosphor- als an den Siliciumzentren. Die jeweils koordinativ gesättigten Metallzentren weisen eine stark abgeflachte tetraedrische Umgebung mit der P-M-P-Winkelsumme von 348.7 (**3a**) und 349.8° (**3b**) auf.

Die hohe Symmetrie der Komplexe bleibt in Lösung offenbar erhalten, da im ^1H -NMR-Spektrum von **3b** nur eine Sorte von SiH-Protonen für die potentiell stereogene SiHMe-Brücke beobachtet wird. Der Mechanismus der Bildung von **3a**, **b** ist bisher nicht bekannt. Wir nehmen an, daß die metalltemplatgesteuerte, mehrstufige Fusion von **2** hauptsächlich durch zwei Faktoren initiiert wird, erstens durch die thermodynamisch favorisierte dreizähnige Koordination des Cu^{1+} - oder Ag^+ -Ions mit Phosphor und zweitens durch die Ringspannung in **2**, die eine Ringerweiterungsreaktion begünstigt. Dagegen ist eine oxidative Addition zu einem reaktiven Intermediat mit einem $d^8\text{-M}^{III}$ -Zentrum, das beispielsweise durch Inserierung eines M^{1+} -Ions in eine Si-P-Bindung entstehen könnte, sehr unwahrscheinlich. NMR-spektroskopische Hinweise auf eine Zwischenstufe liegen nicht vor. Da die elektrophilen Metallzentren in **3a**, **b** in einer elementorganischen Tasche eingebettet vorliegen und die Triphosphatgruppe eine hervorragende nucleofuge Abgangsgruppe ist, sollten **3a**, **b** für selektive Reaktionen und für mechanistische Untersuchungen wie die Isolierung von Zwischenstufen bei der Inserierung ungesättigter organischer Substrate in Kupfer(I)-bzw. Silber(I)-Element-Bindungen geeignet sein. Entsprechende Untersuchungen und Versuche zur Freisetzung des Si_6P_6 -Liganden in **3a**, **b** durch Dekomplexierung mit anderen Chelatliganden sind im Gange.

Experimentelles

1: Eine Lösung von 1.3 g **4** (2.5 mmol) in 80 mL THF wird bei -70°C mit 3 mL (7.5 mmol) einer 2.5 M *n*BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Die Mischung wird anschließend auf -30°C erwärmt; danach wird bei -70°C eine Lösung von 1.6 g (7.5 mmol) 1,2-Dichlortetramethyldisilan in 20 mL THF zugetropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung wieder auf -70°C gekühlt und zur Vervollständigung der Reaktion werden 3.75 mL (7.5 mmol) einer 2.0 M *t*BuLi-Lösung in Pentan zugegeben. Nach dem Einengen bei Raumtemperatur im Vakuum (10^{-2} Torr) wird der Rückstand mit 20 mL Toluol extrahiert. Einengen der Lösung auf 3 mL liefert **1** in Form von ockergelben Kristallen. Ausbeute: 1.0 g (1.2 mmol, 48%). Schmp. 211 °C (Zers.). ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.4$ (s, SiMe), 0.5 (s, SiMe), 0.7 (s, SiMe), 1.0 (s, SiMe), 1.1 (d, CH-Cy, $J(\text{H},\text{P}) = 6$ Hz), 1.15 (m, $\text{CH}_2\text{-Cy}$), 1.35 (m, $\text{CH}_2\text{-Cy}$), 1.65 (m, $\text{CH}_2\text{-Cy}$); ^{31}P -NMR (36 MHz, CDCl_3): $\delta = -100.2$ (s); IR (Toluol): $\nu(\text{CO}) = 1837$ (s), 1927 cm⁻¹ (br.); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 872 (M^{+} , 19), 844 (($M - \text{CO}$)⁺, 54), 816 (($M - 2\text{CO}$)⁺, 20), 761 (($M - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_{11}$)⁺, 8), 733 (($M - 2\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_{11}$)⁺, 100).

3a: 455 mg (0.9 mmol) **2** werden bei -30°C in 30 mL Toluol mit 180 mg $\text{CuOTf} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ (Aldrich) (0.4 mmol) umgesetzt. Nach dem Einengen der Lösung auf ca. 5 mL erhält man bei Raumtemperatur nach mehreren Tagen farblose, sehr luftempfindliche Kristalle. Ausbeute: 395 mg (0.3 mmol, 74%). Schmp. 148 °C (Zers.).

3b: Analog zur Synthese von **3a** wird aus 1.0 g (2.2 mmol) **2** und 0.51 g (2.0 mmol) AgOTf (Aldrich) dieser Komplex in Form von farblosen Kristallen erhalten. Ausbeute: 1.2 g (0.83 mmol, 83%). Schmp. 134 °C (Zers.). ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.7 - 2.3$ (m, Me und C_6H_{11}), 5.4 (s, Si-H); ^{31}P -NMR (36 MHz, CDCl_3): $\delta \approx -143$ (br., $J(^{31}\text{P}, ^{105/107}\text{Ag}) \approx 2600$ Hz).

Eingegangen am 10. Februar 1997 [Z 10094]

Stichworte: Kupfer · Makrocyclen · Liganden · P-Liganden · Silber · Si-Liganden

[1] Übersichten: *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds* (Hrsg: G. A. Melson), Plenum, New York, 1979; L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge Univ. Press, 1992; R. I. Haines, A. McAuley, *Coord. Chem. Rev.* 1981, 39, 77; G. Haselhorst, S. Stoetzel, A. Strassburger, W. Walz, K. Wieghardt, B. Nuber, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993, 83, zit. Lit.

[2] Übersichten: P. G. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* 1987, 76, 121; L. Sacconi, F. Mani, A. Bencini, *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, Vol. 5, Kap. 5, S. 166; J. S. Bradshaw, J. Y. K. Hui, *J. Heterocycl. Chem.* 1974, 11, 649; C. McDaniel, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *Heterocycles* 1990, 30, 665, zit. Lit.

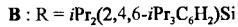
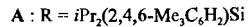
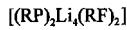
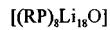
- [3] Übersichten: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1991, S. 45; A.-M. Caminade, J. P. Majoral, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1183; T. A. Del-Donno, W. Rosen, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8051; *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3714; E. P. Kyba, C. W. Hudson, M. J. McPhaul, A. M. John, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8053; R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 375; D. J. Brauer, T. Lebbe, O. Stelzer, *ibid.* **1988**, *100*, 432 bzw. **1988**, *27*, 438; D. J. Brauer, F. Dörenbach, T. Lebbe, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1785; T. Mizuta, A. Okano, T. Sasaki, H. Nakazawa, K. Niyoshi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 200.
- [4] S. J. Coles, P. G. Edwards, J. S. Fleming, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1139; *ibid.* **1995**, 4091; S. J. Coles, P. G. Edwards, J. S. Fleming, M. B. Hursthouse, S. S. Liyanage, *Chem. Commun.* **1996**, 293; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1801.
- [5] M. Driess, M. Reisgys, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1510; *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 247.
- [6] G. Johannsen, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3438, zit. Lit.
- [7] M. Driess, M. Faulhaber, H. Pritzkow, M. Reisgys, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Übersicht: D. Fenske in *Clusters and Colloids-From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, S. 219, zit. Lit.; M. Driess, S. Martin, K. Merz, V. Pintchouk, H. Pritzkow, H. Grützmacher, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 17.
- [9] **3a:** triklin $P\bar{1}$, $a = 13.318(7)$, $b = 13.435(7)$, $c = 14.227(7)$ Å, $\alpha = 117.76(2)$, $\beta = 98.03(3)$, $\gamma = 103.57(3)$ °, $V = 2103(2)$ Å³, $Z = 1$, $\theta_{\max} = 25^\circ$, 7308 unabhängige Reflexe, davon 5366 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.052$, $wR2 = 0.142$, 420 Parameter. **3b:** triklin $P\bar{1}$, $a = 13.244(10)$, $b = 13.602(11)$, $c = 14.421(12)$ Å, $\alpha = 117.82(6)$, $\beta = 96.71(6)$, $\gamma = 104.77(6)$ °, $V = 2136(3)$ Å³, $Z = 1$, $\theta_{\max} = 25^\circ$, 7528 unabhängige Reflexe, davon 6111 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.046$, $wR2 = 0.126$, 548 Parameter. Die Messungen wurden mit einem Siemens-Stoe-AED2-Diffraktometer ($Mo_K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.7107$ Å, ω -Scan) durchgeführt; empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS86), Verfeinerung mit allen gemessenen Reflexen gegen F^2 , Nicht-Wasserstoffatome (außer Solvensmoleküle) anisotrop [12]. Für **3a** wurden die H-Atome in berechneten Lagen eingegeben, es wurden nur gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren verfeinert; für **3b** wurden die H-Atome in beobachteten Lagen isotrop verfeinert. Beide Verbindungen enthalten pro Elementarzelle vier Toluolmoleküle, die alle Fehlordnungen zeigen. Bei der Verfeinerung wurden nur die C-Atome der Ringe isotrop (teilweise als starre Ringe) verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100164“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [10] C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4096, zit. Lit.
- [11] P. G. Jones, H. W. Roesky, H. Grützmacher, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 590; V. Saboontchian, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1991**, *10*, 737.
- [12] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS86*, Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL93*, Universität Göttingen, **1993**.

[Sn₆(PR)₆], [Sn₃(PR)₂Cl₂] und [Cu₂₄(PR)₁₂] (R = Triorganosilyl): neue Zinn- und Kupfer-Phosphandiyl-Cluster**

Matthias Driess,* Stefan Martin, Klaus Merz, Vassili Pintchouk, Hans Pritzkow, Hansjörg Grützmacher und Martin Kaupp

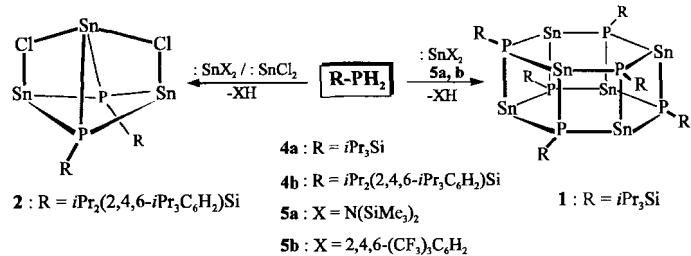
Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

Während monometallierte Diorganophosphane MPR₂ der s-, p- und d-Block-Metalle bestens untersucht sind, ist über die Strukturen von am Phosphor dimetallierten Phosphanen (Phosphandiiden oder Phosphandiylkomplexen) M₂PR (R = Alkyl, Aryl, Silyl) wenig bekannt. Sie tendieren stärker zur Oligomerisation als die verwandten Metallorganophosphanide.^[1, 2] Kürzlich berichteten wir über den Aufbau der ersten ionogenen Phosphandiyl-Heteroaggregate **A**^[3] und **B**,^[4] deren Li,P-Gerü-



ste als eine dichte Packung von Li-Kationen und RP-Dianionen beschrieben werden können. Nachfolgend beschreiben wir die molekularen Zinn(II)-Phosphandiyl-Cluster **1** und **2** sowie den ersten ungeladenen phosphandiylverbrückten Kupfercluster **3**, an dessen Cu^I-Zentren keine terminalen Donorliganden gebunden sind. **1–3** repräsentieren neue Strukturmotive von M₂PR-Aggregaten (Phosphandiiden); die M-P-Bindung ist stärker kovalent als die Li-P-Bindung in **A** und **B**. Bei **3** sind außerdem attraktive M-M-Dispersionskräfte wirksam.

Der Sn₆P₆-Cluster **1** ist auf zwei Wegen durch Brønsted-Säure-Base-Reaktionen zugänglich: So führt die Umsetzung des primären Silylphosphans **4a** mit dem Diaminostannandiyl **5a**



[*] Prof. Dr. M. Driess, Dipl.-Chem. S. Martin, Dr. K. Merz, Dr. V. Pintchouk Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Bochum Fakultät für Chemie Universitätsstraße 150, D-44801 Bochum Telefax: Int. + 234/709-4378 E-mail: driess@ibm.anch.ruhr-uni-bochum.de

Dr. H. Pritzkow Anorganisch-chemisches Institut der Universität Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

Prof. Dr. H. Grützmacher Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich Universitätstrasse 6, CH-Zürich (Schweiz)

Dr. M. Kaupp Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Polyedermoleküle“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Messer-Griesheim GmbH für Chemikalien-spenden. M. K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium sowie Dr. V. G. Malkin, O. L. Malkina (Bratislava) und Prof. P. Pykkö (Helsinki) für hilfreiche Diskussionen.