

- [12] P. R. Ashton, V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M. C. T. Fyfe, G. Mattersteig, S. Menzer, M. B. Nielsen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3951–3957.
- [13] J. N. H. Reek, H. Engelkamp, A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 716–722.
- [14] R. W. Hoffmann, I. Münster, *Liebigs Ann.* **1997**, 1143–1150.
- [15] A. G. De Oliveira Santos, W. Klute, J. Torode, V. P. W. Böhm, E. Cabrita, J. Runsink, R. W. Hoffmann, *New. J. Chem.* **1998**, 993–997.
- [16] A. Bilyk, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2783–2790.
- [17] a) I. Aoki, T. Harada, T. Sakaki, Y. Kawahara, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1341–1345; b) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515–1566.
- [18] M. Raban, D. L. Burch, E. R. Hortelano, D. Durocher, D. Kost, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1283–1287.
- [19] R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, London, **1969**, S. 128.
- [20] H. Braatz, S. Hecht, H. Seifert, S. Helm, J. Bendig, W. Rettig, *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, *123*, 99–108.

## Lithium-, Natrium- und Kupfer(I)- supersilylphosphandiide $M_2PSiBu_3$ : Verbindungen mit neuartigen sphärischen ( $M_2P$ )<sub>n</sub>-Gerüsten\*\*

Nils Wiberg,\* Angelika Wörner, Dieter Fenske,  
Heinrich Nöth, Jörg Knizek und Kurt Polborn

*Professor Gerd Becker zum 60. Geburtstag gewidmet*

Unter den für Phosphanidierungen nutzbaren<sup>[1]</sup> Alkalimetallphosphaniden und -diiden **1–3** sind bisher nur die – leichter löslichen und besser kristallisierbaren – Phosphanide

MPHR	MPR <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> PR
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>

(M = Alkalimetall; R = H, Organyl, Silyl)

**1** und **2** (Verhältnis M:P = 1:1) strukturell eingehend untersucht worden (siehe unten). Nachfolgend berichten wir über Synthese, Reaktionen und Strukturen einiger Phosphandiide **3** (Verhältnis M:P = 2:1) mit raumerfüllenden Supersilylresten R = R\* = Si*t*Bu<sub>3</sub><sup>[2]</sup> (bezüglich der strukturell aufgeklärten

[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dr. A. Wörner, Prof. Dr. H. Nöth,<sup>[+]</sup>

Dr. J. Knizek,<sup>[+]</sup> Dr. K. Polborn<sup>[+]</sup>

Department Chemie der Universität

Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)

Fax: (+49) 89-2180-7865

Prof. Dr. D. Fenske<sup>[+]</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität

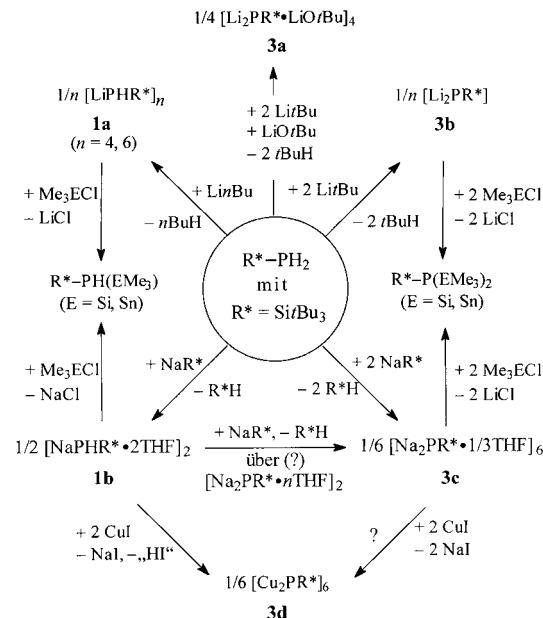
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)

[+] Röntgenstrukturanalysen

[\*\*] Verbindungen des Siliciums, 133. Mitteilung; Supersilylverbindungen des Phosphors, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 132. Mitteilung: N. Wiberg, T. Passler, S. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598/2, 304; 5. Mitteilung: N. Wiberg, A. Wörner, H.-W. Lerner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 1004.

Alkalimetallphosphide M<sub>3</sub>P mit M:P = 3:1 siehe Lit. [3], bezüglich einiger Supersilylphosphanide und -diide des Typs **1** und **3** mit den zweiwertigen Metallen Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> und Sn<sup>2+</sup> siehe Lit. [4]).

**Synthesen:** Donorhaltige und -freie *Supersilylphosphanide* **1** sind gemäß Schema 1 in einfacher Weise durch Einwirkung von Alkalimetallorganylen oder -silylen auf Supersilylphosphan R\*PH<sub>2</sub> in Alkanen, Benzol oder Ethern zugänglich. So



Schema 1. Herstellung von Lithium-, Natrium- und Kupfer(I)-supersilylphosphandiiden (NaR\* eingesetzt als tBu<sub>3</sub>SiNa(THF)<sub>2</sub>).

entstehen die hydrolyse- und luftempfindlichen Phosphanide **1a** sowie **1b** bei Raumtemperatur durch Reaktion äquimolarer Mengen R\*PH<sub>2</sub> und LinBu in *n*-Pantan sowie NaR\* in Tetrahydrofuran (THF; NaR\* ist aufgrund seiner guten Löslichkeit in organischen Medien und seiner hohen Basizität ein ideales Natriierungsmittel). Die in heißem Benzol sowie Toluol lösliche Verbindung **1a** kristallisiert aus den erwähnten Lösungsmitteln beim Abkühlen in farblosen Quadern. Diese enthalten – laut vorläufiger Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> – Moleküle [LiPHR\*]<sub>4</sub> (aus C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) bzw. [LiPHR\*]<sub>6</sub> (aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>). **1b** kristallisiert aus THF bei –25 °C in farblosen Nadeln mit Baueinheiten [NaPHR\*·2THF]<sub>2</sub> (siehe *Experimentelles*).

Unter den *Supersilylphosphandiiden* **3** entstehen gemäß Schema 1 luft- und hydrolyseempfindliches **3a** durch Reaktion von R\*PH<sub>2</sub> in *n*-Heptan mit der doppeltmolaren Menge LitBu/*n*-Pantan in Gegenwart von LiOtBu sowie luft- und hydrolyseempfindliches **3b** durch Reaktion von R\*PH<sub>2</sub> in Toluol mit der doppeltmolaren Menge LinBu/*n*-Hexan oder LitBu/*n*-Pantan als farblose, bei 100 °C in Toluol lösliche Pulver. Bei langsamer Abkühlung der Lösungen kristallisiert **3a** in farblosen Oktaedern, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten (siehe unten), während **3b** wieder als farbloses Pulver anfällt. Die Reaktion von **1b** mit einer äquimolaren Menge NaR\* (als THF-Addukt) in Benzol führt bei 60 °C gemäß Schema 1 – wohl über dimeres Na<sub>2</sub>PR\* (siehe

*Experimentelles*) – zum äußerst luft- und hydrolyseempfindlichen, blassgelben, donorarmen Phosphandiid **3c**. Das ebenfalls luft- und hydrolyseempfindliche Phosphandiid  $K_2PR^*$  lässt sich besonders bequem durch Reaktion von  $PCl_3$  mit der vier- bis fünffachen molaren Menge  $KR^*$  in Benzol bei Raumtemperatur gewinnen. Es kristallisiert aus Benzol in orangerote Quadern aus, die sich bisher nicht für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten.

*Reaktionen:* Unter den Umsetzungen der Supersilylphosphanide und -phosphandiide seien die Silylierungen und Stannylierungen von **1a**, **1b**, **3b** und **3c** mit  $Me_3ECl$  ( $E = Si$ ,  $Sn$ ) erwähnt, die glatt im Sinne des Schemas 1 bei erhöhter Temperatur ( $Me_3SiCl$ ) oder bei Raumtemperatur ( $Me_3SnCl$ ) zu den Verbindungen  $R^*PH(EMe_3)$  und  $R^*P(EMe_3)_2$  führen, deren Zusammensetzung umgekehrt Rückschlüsse auf die Zahl der Alkalimetallatome in den eingesetzten Phosphaniden und -diiden ermöglicht. Eine weitere, die Eignung der gewonnenen Verbindungen als Phosphanidierungsmittel<sup>[1]</sup> demonstrierende Reaktion besteht gemäß Schema 1 in der unter Ummetallierung zu luft- und hydrolysestabilem Dikupferphosphandiid **3d** führenden Umsetzung von  $CuI$  und **1b** (und wohl auch **3c**). Die in gelbgrünen Prismen anfallende Verbindung konnte wegen ihrer Unlöslichkeit in organischen Solventien wie THF oder Benzol nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert werden; die Kristalle eigneten sich aber für eine Röntgenstrukturanalyse (siehe unten).

*Strukturen:* Nach bisherigen Strukturuntersuchungen weisen Monolithiumphosphanide MPH<sub>R</sub> **1** und MPR<sub>2</sub> **2** Kettengerüste -M-P-M-P- aus miteinander verknüpften MP-Gruppen auf<sup>[6, 7]</sup> (z.B. polymeres  $LiPH_2 \cdot DME$ ,  $LiPHMe \cdot DME$ ,  $LiPPPh_2 \cdot 2THF$ ; DME =  $MeOCH_2CH_2OMe$ ; bezüglich komplexerer Strukturen von Lithium- und auch Natriumphosphaniden siehe Lit. [8]). Die Abstoßungskräfte zwischen gleichgeladenen Ionen bleiben in den Ketten mit abwechselnd kationischen und anionischen Gliedern naturgemäß klein. Die betreffenden Ketten können sich zu Doppelketten<sup>[6, 9]</sup> (Leiterstrukturen; z.B. hexameres  $LiP(SiMe_3)_2$ ) oder Ringen<sup>[6, 10-12]</sup> (z.B.  $3 LiP(SiPr_3)_2 \cdot LiPH(SiPr_3)$ ; vgl. auch **1a**, **1b**) zusammenschließen; darüber hinaus liegen die Ketten gespalten als Monomere vor<sup>[6, 13]</sup> (z.B.  $LiP(SiMe_3)_2 \cdot (Me_2NCH_2CH_2)_2NMe$ ). Die Dilithiumphosphanide M<sub>2</sub>PR **3** weisen nach ersten Strukturuntersuchungen von Driess et al.<sup>[8, 14]</sup> sphärische Gerüste aus miteinander verknüpften M<sub>2</sub>P-Gruppen auf. Offensichtlich ermöglicht die Bildung derartiger Strukturen eine Minimierung der Abstoßungskräfte gleichgeladener Ionen in Dialkalimetallphosphandiiden. Eine zusätzliche Stabilisierung der sphärischen Phosphandiide **3** erfolgt nach bisherigen Ergebnissen<sup>[14]</sup> durch Anioneneinlagerung im Zentrum (z.B.  $[Li_2PSiR_3]_8 \cdot Li_2O$  und  $[Li_2PSiR'_3]_{12} \cdot Li_2O$  mit  $SiR_3 = SiPr_2Mes$  und  $SiR'_3 = SiMe_2(CMe_2iPr)$ ) oder durch Kationenauslagerung (z.B.  $Li_{16}P_{10} \cdot (SiPr_3)_{10}$  mit  $Li:P = 1.6:1$ ). Die nachfolgend vorgestellten Phosphandiide weisen – wohl als Folge der phosphangebundenen raumerfüllenden Supersilylgruppen – erstmals Strukturen sphärischer (M<sub>2</sub>P)<sub>n</sub>-Gerüste ohne Anionenzentren auf.

Abbildung 1 gibt die vergleichsweise symmetrische Struktur von  $[Li_2PR^* \cdot LiOrBu]_4$  **3a** im Kristall (orthorhombisch; Molekülpunktgruppe  $S_4$ ) zusammen mit ausgewählten Bin-

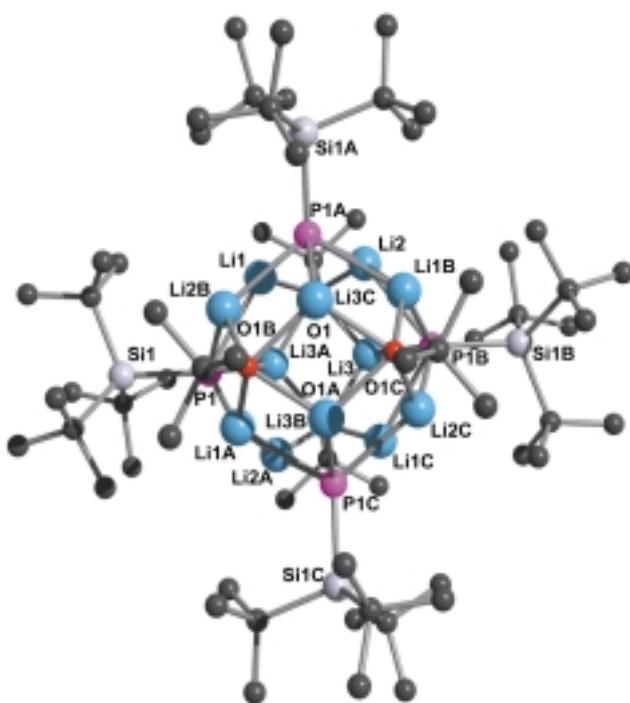


Abbildung 1. Struktur von  $[Li_2PSiR_3 \cdot LiOrBu]_4$  **3a** im Kristall (Lokalsymmetrie  $S_4$ ; SCHAKAL; Wasserstoffatome übersichtlichkeitshalber nicht gezeichnet) und verwendete Atomnummerierung. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: P1-Si1 2.218(2), P1-Li1/Li1B/Li2A/Li2B/Li3A 2.54(1)/2.49(1)/2.54(1)/2.52(1)/2.48(1), P1A-Li2/Li3 2.54(1)/2.48(1), P1C-Li1/Li2 2.49(1)/2.52(1), O1-Li1/Li2/Li3/Li3A 2.06(1)/2.08(1)/2.00(1)/2.01(1), O1A-Li3 2.01(1), Si-C 1.96 (Mittelwert).

dungslängen und -winkeln wieder.<sup>[15]</sup> Ersichtlicherweise liegt der Verbindung ein sphärisches Gerüst aus P-, O- und Li-Atomen zugrunde. Jedes P-Atom ist sechsfach ( $Si + 5Li$ ), jedes O-Atom fünfach (C + 4Li) und jedes Li-Atom dreifach (2P + O oder P + 2O) koordiniert. Die Struktur von **3a** lässt sich wie folgt beschreiben: Die zwölf Li-Atome besetzen die Ecken eines aus anellierten  $Li_5$ - und  $Li_4$ -Ringen gebildeten, in Abbildung 2 wiedergegebenen Polyeders, wobei alle  $Li_5$ -Ringe durch je eine zweifach negativ geladene  $PR^*$ -Gruppe

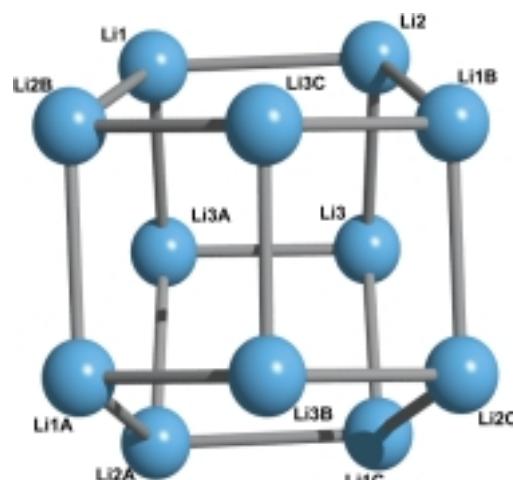


Abbildung 2. Positionen der Li-Atome von **3a** (Abbildung 1) im Kristall (Lokalsymmetrie  $S_4$ ; die ausgezogenen Linien stellen keine Bindungen dar, sondern veranschaulichen nur das Polyeder, dessen Ecken durch Li-Atome besetzt sind).

und alle Li<sub>4</sub>-Ringe durch je eine der weniger ausgedehnten, nur einfach negativ geladenen *OtBu*-Gruppen überkappt sind. Die vier P- und die vier O-Atome besetzen damit Ecken von ineinander geschachtelten Tetraedern (Abbildung 1).

Den Bau von [Na<sub>2</sub>PR\*]<sub>6</sub>·2THF **3c** im Kristall (monoklin, Molekülpunktgruppe *C*<sub>s</sub>) veranschaulicht Abbildung 3 zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln.<sup>[15]</sup>

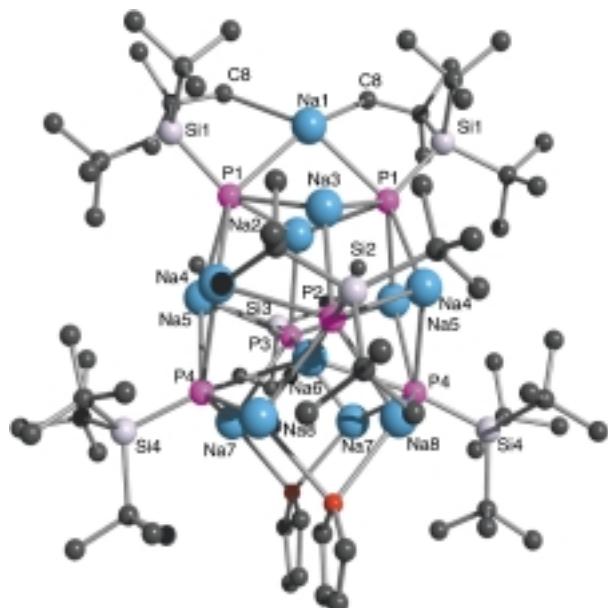


Abbildung 3. Struktur von [Na<sub>2</sub>PSi(Bu<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] · 2 THF **3c** im Kristall (Lokalsymmetrie *C*<sub>s</sub>; SCHAKAL; Wasserstoffatome übersichtlichkeitshalber nicht gezeichnet) und verwendete Atomnummerierung. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ]: P1-Na1/Na2/Na3 2.832(3)/2.898(5)/2.871(5), P2-Na3/Na4/Na6/Na8 2.839(6)/3.112(4)/3.006(7)/2.890(4), P3-Na2/Na5/Na6/Na7 2.876(5)/3.085(4)/3.021(7)/2.877(4), P4-Na4/Na5/Na6/Na7/Na8 2.942(4)/2.979(4)/2.959(2)/2.822(5)/2.820(5), P1-Si1/P2-Si2/P3-Si3/P4-Si4 2.210(3)/2.210(6)/2.223(6)/2.201(3), Na7-O1/Na8-O2 2.624(12)/2.548(9), Na1-C8 3.03(2).

Hiernach bilden Na und P ein – auf einer Seite eingedelltes – „sphärisches“ Atomgerüst. Die zwölf Na-Atome besetzen im Sinne der Abbildung 4 die Ecken von sechs miteinander

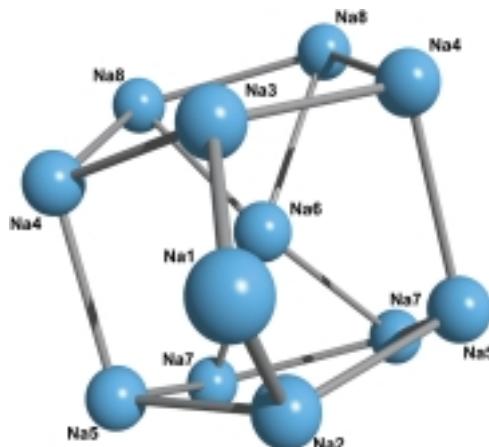


Abbildung 4. Positionen der Na-Atome von **3c** (Abbildung 3) im Kristall (Lokalsymmetrie *C*<sub>s</sub>; die ausgezogenen Linien stellen keine Bindungen dar, sondern veranschaulichen nur das Polyeder, dessen Ecken durch Na-Atome besetzt sind).

anellierten fünfgliedrigen Ringen (Halbsessel), die ihrerseits von jeweils einer PR\*-Gruppe überkappt werden. Das vorliegende Na<sub>12</sub>-Polyeder (Abbildung 4) geht dabei aus dem Li<sub>12</sub>-Polyeder (Abbildung 2) nach Ersatz von Li gegen Na dadurch hervor, dass die gemeinsamen Atome eines Paars anellerter M<sub>4</sub>-Ringe einzeln verschoben werden, und zwar jeweils in die Mitte der gemeinsamen Kanten beider Paare anellerter M<sub>4</sub>-Ringe (Li3/Li3A in Abbildung 2 entsprechen dann Na1/Na6 in Abbildung 4). Hierdurch wandeln sich die für zweifach negativ geladene PR\*-Kappen offensichtlich weniger geeigneten M<sub>4</sub>-Ringe des Li<sub>12</sub>-Polyeders in M<sub>5</sub>-Ringe des Na<sub>12</sub>-Polyeders um. Eines der versetzten M-Atome (Na6 in Abbildung 3) wandert zudem in Richtung Polyedermitte, wodurch es zusätzlich durch zwei P-Atome koordiniert werden kann (Abbildung 3). Die diesem Na-Atom in den Na<sub>5</sub>-Ring benachbarten vier Na-Atome (Na7/Na7/Na8/Na8) koordinieren zusätzlich zwei THF-Moleküle (Abbildung 3). Das andere versetzte M-Atom (Na1 in Abbildung 3) nimmt seinerseits Kontakte mit jeweils einer Methylgruppe (C8/C8 in Abbildung 3) von zwei benachbarten Supersilylgruppen auf. Damit ergibt sich die Koordinationszahl der P-Atome zu sechs (Si + 5Na) oder sieben (Si + 6Na), die der Na-Atome zu drei (3P oder 2P + O) oder vier (4P oder 2P + 2CH<sub>3</sub>). Die P-Atome besetzen ihrerseits die Ecken eines verzerrten Oktaeders (Abbildung 3).

Abbildung 5 gibt den hochsymmetrischen Bau von [Cu<sub>2</sub>PR\*]<sub>6</sub> **3d** im Kristall (trigonal; Molekülpunktgruppe *S*<sub>6</sub>) zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln wieder.<sup>[15]</sup> Hiernach bilden Cu und P ein sphärisches Atomgerüst, in welchem jedes P-Atom fünffach (Si + 4Cu) und jedes Cu-Atom sechsfach (2P + 4Cu) koordiniert ist. Die zwölf Cu-Atome besetzen die Ecken eines regelmäßigen

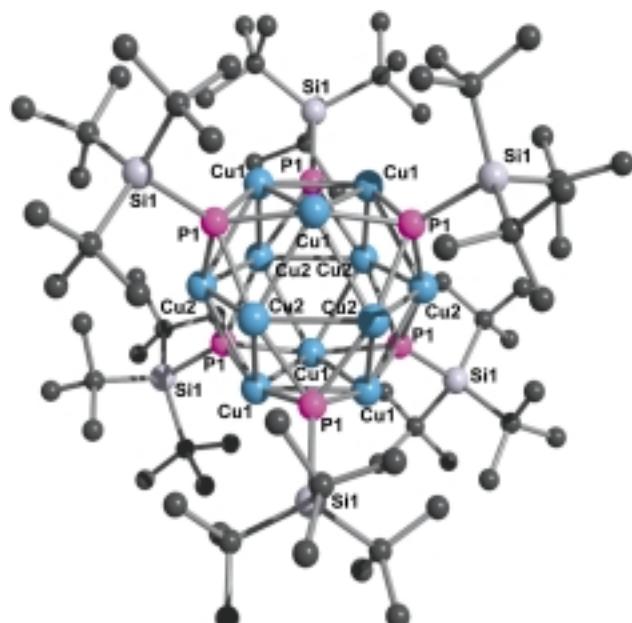


Abbildung 5. Struktur von [iBu<sub>3</sub>SiPCu<sub>2</sub>]<sub>6</sub> **3d** im Kristall (Lokalsymmetrie *S*<sub>6</sub>; SCHAKAL; Wasserstoffatome übersichtlichkeitshalber nicht gezeichnet) und verwendete Atomnummerierung. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Cu1-Cu2 2.611(1), Cu2-P1 2.239(2), P1-Si1 2.241(3), Si-C 1.95 (Mittelwert), P1-Cu2-Cu1 113.90(7), Cu2-P1-Si1 125.9(1), C-Si-C 112.2 (Mittelwert).

Kuboktaeders, wobei nur dessen sechs Cu<sub>4</sub>-Ringe PR\*-Kappen tragen. Während demnach in den weiter oben diskutierten Polyedern aus Alkalimetallkationen jede Polymererfläche – zwecks guten Ladungsausgleichs – überkappt ist, erfordern Polymereder aus Kupferkationen, deren Ionenbindungen zu Phosphor wohl deutlich polarisiert sind, keine Überkapzung aller Flächen. Auch werden M<sub>4</sub>-Ringe anstelle von M<sub>5</sub>-Ringen überkappt. Die Struktur von **3d** gleicht dem Bau des kürzlich aus PhP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und CuCl in Gegenwart von PPh<sub>3</sub> und THF synthetisierten Clusters [Cu<sub>2</sub>PPh × PPh<sub>3</sub>]<sub>6</sub>, dessen zwölf Cu-Atome die Ecken eines gestauchten Kuboktaeders besetzen und dessen sechs PPh-Gruppen die Cu<sub>4</sub>-Ringe des Cu<sub>12</sub>-Polyeders überkappen.<sup>[16]</sup> Allerdings reichen die sechs Ph-Gruppen nicht zur vollständigen Umhüllung des Cu<sub>12</sub>-Gerüsts aus, das als Folge hiervon – zur Stabilisierung des Cu<sub>12</sub>-Polyeders – noch sechs PPh<sub>3</sub>-Gruppen unter Bildung von CuPPh<sub>3</sub>-Baueinheiten addiert. Das einzige weitere neutrale Dikupferphosphandiid ohne zusätzliche Donorliganden, [Cu<sub>2</sub>PR\*]<sub>12</sub> mit R = SiMe<sub>2</sub>(CMe<sub>2</sub>iPr), synthetisierten Driess und Mitarbeiter.<sup>[17]</sup>

## Experimentelles

**1a:** Im Laufe von 3 d fällt aus einer Lösung von 0.770 g (3.31 mmol) R\*PH<sub>2</sub><sup>[18]</sup> in 5 mL n-Pentan und 3.42 mmol LinBu in 2 mL n-Hexan **1a** als farbloses, feines Pulver aus. (Bezüglich der Reaktion in Et<sub>2</sub>O siehe **1b**.)

Laut NMR ist die Lösung dann eduktfrei und enthält noch geringe Mengen an **1a**. Man löst **1a** durch 5 h Erhitzen in 3 mL Benzol oder Toluol. Beim langsamen Abkühlen der Lösungen bilden sich farblose kubische, luft- und hydrolyseempfindliche Kristalle (Ausbeuten ca. 60 %), die nach vorläufigen röntgenstrukturanalytischen Studien Tetramere (aus Benzol) bzw. Hexamere (aus Toluol) von Lithiumsupersilylphosphanid **1a** enthalten. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = 1.31 (br.; SiBu<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = 24.25/32.30 (br./br.; 3 CMe<sub>3</sub>/3 CMe<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS extern): δ = 34.15 (d, br., <sup>1</sup>J<sub>Si,P</sub> = 54.83; SiBu<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = -335.4 (h<sub>1/2</sub> = 90.0 Hz; LiHPR\*); <sup>7</sup>Li-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, LiCl in D<sub>2</sub>O extern): δ = 3.75 (h<sub>1/2</sub> = 35.7 Hz; LiHPR\*). Anmerkungen: 1) 0.225 g (0.950 mmol) LiHPR\* und 4.0 mmol Me<sub>3</sub>SiCl werden in 1 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 24 h auf 60 °C erwärmt. Laut NMR vollständiger Umsatz zu Supersilyltrimethylsilan R\*PHSiMe<sub>3</sub>, das nach Abfiltrieren löslicher und Abkondensieren flüchtiger Anteile als hydrolyse- und luftempfindliche, farblose Festsubstanz verbleibt. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = 0.297 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 4.42 Hz; SiMe<sub>3</sub>), 1.186 (s; SiBu<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = 7.55 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 11.6 Hz; SiMe<sub>3</sub>), 24.5/31.9 (d mit <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 9.1 Hz/br.; 3 CMe<sub>3</sub>/3 CMe<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS extern): δ = 28.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>Si,P</sub> = 45.8 Hz; SiBu<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern): δ = -245.58 (d, <sup>1</sup>J<sub>H,P</sub> = 194.8 Hz; R\*PHSiMe<sub>3</sub>). 2) Nach Vereinigung von 0.225 g (0.950 mmol) LiHPR\* in 1 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit 2.0 mmol Me<sub>3</sub>SnCl bildet sich schlagartig ein farbloser Niederschlag (LiCl). Laut NMR vollständiger Umsatz zu Supersilyltrimethylstannan R\*PHSnMe<sub>3</sub>, das nach Abfiltrieren unlöslicher und Abkondensieren flüchtiger Anteile als hydrolyse- und luftempfindlicher, farbloser Feststoff verbleibt. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = 0.046 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 2.36 Hz, Sn-Kopplungskonstanten 46.66, 43.02 Hz; SnMe<sub>3</sub>), 1.160 (s; SiBu<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = -1.31 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 7.08 Hz, Sn-Kopplungskonstanten 308.88, 277.99 Hz; SnMe<sub>3</sub>), 24.30/31.18 (d/d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 7.8, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 2.68 Hz; 3 CMe<sub>3</sub>/3 CMe<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS extern): δ = 28.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>Si,P</sub> = 56.08 Hz; SiBu<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern): δ = -275.30 (d, <sup>1</sup>J<sub>H,P</sub> = 187.9 Hz, Sn-Kopplungskonstanten 723.9, 694.9 Hz; R\*PHSnMe<sub>3</sub>); <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 15.26 (d, <sup>1</sup>J<sub>119Sn,P</sub> = 723.9 Hz). 3) LiHPR\* reagiert mit tBu<sub>2</sub>HSiF sowie tBu<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub> zu R\*PHSiF/tBu<sub>2</sub> bzw. R\*PHSiF/tBu<sub>2</sub>.<sup>[18]</sup>

**1b:** Zu 0.500 g (2.15 mmol) R\*PH<sub>2</sub><sup>[18]</sup> in 3 mL THF werden 2.15 mmol NaR\*<sup>[19]</sup> in 5 mL THF gefügt. Man engt die tiefrote Lösung – die laut NMR ausschließlich **1b** und R\*H<sup>[20]</sup> enthält – nach 1 h auf 4 mL ein. Aus ihr fallen nach Zugabe von 1 mL n-Pentan bei -25 °C im Laufe von 5 d dunkelrote Nadeln von dimerem Natriumsupersilylphosphanid-Tetrahydrofuran (1/2) **1b** (Überführung in R\*PHSiMe<sub>3</sub> und R\*PHSnMe<sub>3</sub> durch Reaktion mit

Me<sub>3</sub>SiCl und Me<sub>3</sub>SnCl möglich; siehe **1a**). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = 1.40 (2 SiBu<sub>3</sub>), 1.42/3.40 (m/m; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O von 4 THF); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = 23.95/32.12 (6 CMe<sub>3</sub>/6 CMe<sub>3</sub>), 25.67/67.78 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O von 4 THF); <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS extern): δ = 33.74 (d, <sup>1</sup>J<sub>Si,P</sub> = 56.4 Hz; 2 SiBu<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern): δ = -327.72 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 164.1 Hz; NaHPR\*). Laut Röntgenstrukturanalyse<sup>[21]</sup> enthält **1b** einen planaren NaPnP-Vierring (Na-P 2.840(4) Å, Na-P-Na-P 85.7(1)/94.3(1)°) mit verzerrt tetraedrisch koordinierten P- (2Na + H + R\*) und Na-Atomen (2P + 2THF) sowie trans-ständigen R\*-Gruppen (P-Si 2.197(3), Na-O 2.281(7), Na-O 2.330(8) Å; O-Na-O 91.5(3)°). Anmerkung: Analog **1b** ist laut NMR wohl der aus R\*PH<sub>2</sub> in Et<sub>2</sub>O und LinBu in n-Hexan zugängliche dimere Lithiumsupersilylphosphanid-Diethylether(1/1) LiHPR\* · Et<sub>2</sub>O aufgebaut,<sup>[18]</sup> der nur einen raumerfüllenden Donor pro Li-Atom aufweist.

**3a:** Man tropft zu 0.851 g (3.66 mmol) R\*PH<sub>2</sub><sup>[18]</sup> in 10 mL n-Heptan 8.00 mmol LiOtBu-haltiges LinBu in 8 mL n-Pentan, worauf im Laufe von 5 d farbloses **3b** als unlösliches Pulver entsteht (siehe unten), das durch Abdekantieren von der Lösung, die laut NMR noch etwas **3b** und ähnlich viel LiOtBu enthält, abgetrennt wurde. Nach Abkondensieren aller im Ölumpenvakuum flüchtigen Anteile der abdekantierten Lösung, Aufnahme des Rückstands in 1 mL Benzol, 5 h Erhitzen der Suspension auf 100 °C und 2 d langsamem Abkühlen der nunmehr vorliegenden Lösung auf Raumtemperatur kristallisiert tetrameres Dilithiumsupersilylphosphanid-Lithium-tert-butylat (1/1) **3a** in farblosen Oktaedern (Ausbeute nicht berechenbar, da Konzentration von LiOtBu und **3b** unbekannt). Die Zusammensetzung von **3a** wurde durch Röntgenstrukturanalyse geklärt (siehe Abbildung 1). Laut NMR-Spektren zerfällt **3a** in Lösung in die Komponenten **3b** (siehe unten) und LiOtBu [<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = 1.22 (s; OtBu); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = 69.9/32.0 (OCMe<sub>3</sub>/OCMe<sub>3</sub>)].

**3b:** Man tropft zu 0.770 g (3.31 mmol) tBu<sub>2</sub>SiPH<sub>2</sub><sup>[18]</sup> in 8 mL Toluol 6.68 mmol LinBu in 4 mL n-Hexan oder 6.72 mmol LiOtBu in 4 mL n-Pentan und engt die hellgelben klaren Reaktionslösungen auf 2 mL ein, wobei ein Teil von farblosem **3b** als feines Pulver in 90 % Ausbeute ausfällt. Die beiden Lösungen enthalten laut NMR (Austausch des Solvens durch C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) die gleiche supersilylgruppenhaltige Verbindung (**3b**) und sind eduktfrei. Farbloses, feinkristallines, luft- und hydrolyseempfindliches, in Pentan unlösliches, in Benzol und Toluol mäßig lösliches oligomeres Dilithiumsupersilylphosphanid **3b** fällt beim Abkühlen von Toluollösungen wieder in Mikrokristallen aus, die sich nicht für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = 1.41 (sehr br.); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = 24.2/33.1 (sehr br./sehr br.; CMe<sub>3</sub>/CMe<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS extern): sehr breites Signal (h<sub>1/2</sub> = 136 Hz) mit vier scharfen aufsitzenden Linien bei δ = 39.59, 38.98, 38.44, 37.91; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern): sehr breites Signal (h<sub>1/2</sub> = 1243 Hz) mit fünf Maxima bei δ = -395.5, -397.0, -400.0, -404.5, -406.5; <sup>7</sup>Li-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, LiCl in D<sub>2</sub>O extern): δ = 6.6 (h<sub>1/2</sub> = 130 Hz; Li<sub>2</sub>PR\*). Anmerkungen: 1) Nach 3 d Erwärmen von 0.230 g (0.94 mmol) Li<sub>2</sub>PR\* und 4.0 mmol Me<sub>3</sub>SiCl in 1 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> auf 100 °C beobachtet man laut NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) vollständigen Umsatz zu Supersilylbis(trimethylsilyl)phosphan R\*P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, das nach Abfiltrieren unlöslicher und Abkondensieren flüchtiger Anteile als hydrolyse- und luftempfindliche, farblose Festsubstanz zurückbleibt. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = 0.463 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 4.21 Hz; 2 SiMe<sub>3</sub>), 1.230 (s; SiBu<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = 25.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 8.83 Hz; 3 CMe<sub>3</sub>), 32.2 (br.; 3 CMe<sub>3</sub>), 4.23 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 10.45 Hz; 2 SiMe<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS extern): δ = 35.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>Si,P</sub> = 50.85; SiBu<sub>3</sub>). 2) Man vereinigt 0.230 g (0.94 mmol) Li<sub>2</sub>PR\* in 1 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit 3.0 mmol Me<sub>3</sub>SnCl. Laut NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) vollständiger Umsatz zu Supersilylbis(trimethylstannyl)phosphan R\*P(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, das nach Abfiltrieren unlöslicher und Abkondensieren flüchtiger Anteile als hydrolyse- und luftempfindliche, farblose Festsubstanz zurückbleibt. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = 1.201 (s; SiBu<sub>3</sub>), 0.398 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 2.25 Hz; Sn-Kopplungskonstanten 51.24, 47.49 Hz; 2 SnMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = -1.21 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 7.07 Hz; Sn-Kopplungskonstanten 302.68, 291.53 und 7.83 Hz; 2 SnMe<sub>3</sub>), 24.57 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 7.63 Hz; Sn-Kopplungskonstanten 7.72 Hz; 3 CMe<sub>3</sub>), 31.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.06 Hz; 3 CMe<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR: δ = 32.68 (d, <sup>1</sup>J<sub>Si,P</sub> = 78.24 Hz; Sn-Kopplungskonstanten 37.4, 37.4 Hz; SiBu<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern): δ = -293.10 (s; Sn-Kopplungskonstanten 839.3, 799.2 Hz; R\*P(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR: 25.42 (d, <sup>1</sup>J<sub>119Sn,P</sub> = 839.3, <sup>2</sup>J<sub>119Sn,117Sn</sub> = 236.5 Hz; 2 SnMe<sub>3</sub>).

**3c:** Zu 0.359 g (1.55 mmol)  $R^*PH_2^{[18]}$  wird eine Lösung von 3.10 mmol  $NaR^*_{[19]}$  in 3.5 mL THF getropft, wobei sich **1b** neben  $R^*H$  bildet (siehe oben). Hierauf kondensiert man alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab, löst verbleibendes  $R^*PHNa \cdot 2THF$  und  $NaR^* \cdot 2THF$  (jeweils 1.55 mmol) in 1.5 mL Benzol und erhitzt die Lösung 18 h auf 60 °C, welche hiernach eduktfrei ist (quantitative Bildung des Phosphandiids, das sich bei Raumtemperatur aus **1b** nur sehr langsam bildet; siehe Anmerkung 1). Nach 24 h Abkondensieren aller flüchtigen Anteile ( $C_6H_6$ , THF,  $R^*H$ ) im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur und Lösen des Rückstands in 1 mL Benzol fällt hexameres Dinatriumsupersilylphosphandiid als THF-Addukt **3c** aus der Lösung langsam in gelben Kristallen aus (Ausbeute ca. 50%).  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS intern):  $\delta = 1.40$  (br.; 6  $SitBu_3$ ), 1.42/3.40 (m/m; 2 THF);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS intern):  $\delta = 24.3/33.0$  (br./br.); 18  $CM_{3}$ /18  $CM_{3}$ );  $^{29}Si$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS extern):  $\delta = 39.2$  (br.,  $h_{1/2} = 130$  Hz; 6  $SitBu_3$ );  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ , 85-proz.  $H_3PO_4$  extern):  $\delta = -398.0/-405.5/-409.0$  (sehr breit;  $h_{1/2} = 350/404/404$  Hz; 6  $PR^*$ ); Röntgenstrukturanalyse: siehe Abbildung 3. Anmerkungen: 1) Die nach 18 h Reaktion des THF-Addukts **1b** in Benzol mit  $NaR^* \cdot 2THF$  bei 60 °C gebildete Lösung enthält laut NMR-Spektrum zunächst  $Na_2PR^*$  als THF-Addukt (nicht isoliert; Überführung in  $R^*P(SiMe_3)_2$  und  $R^*P(SnMe_3)_2$  durch Reaktion mit  $Me_3SiCl$  und  $Me_3SnCl$  möglich; vgl. **3b**). Wegen seiner guten Löslichkeit kann das Diphosphandiid höchstens dimer sein und ist laut NMR symmetrisch gebaut [ $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS extern):  $\delta = 40.0$  (d,  $J_{Si,P} = 84.0$  Hz;  $SitBu_3$ );  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ , 85-proz.  $H_3PO_4$  extern):  $\delta = -405.0$  (s;  $h_{1/2} = 40$  Hz;  $Na_2PSitBu_3$ )]. Möglicherweise liegt der Verbindung ein Gerüst aus vier an den Ecken eines Quadrats lokalisierten, mit THF koordinierten Na-Atomen zugrunde, wobei die  $Na_4$ -Ringe auf beiden Seiten von  $PR^*$ -Gruppen überkapppt wären. 2)  $[K_2PR^*]_x$  (gemeinsam mit H.-W. Lerner): Man beläßt 0.131 g (0.550 mmol)  $KR^*_{[19]}$  und 0.021 g (0.15 mmol)  $PCl_3$  in 0.6 mL  $C_6D_6$  4 Wochen bei Raumtemperatur. Laut NMR enthält die zunächst grüne Lösung  $R^*KP-PKR^*$  ( $\delta^{(31)P} = -255.2$ ). Sie wird im Zuge der Bildung von  $K_2PR^*$  rot (nach Zugabe von  $Me_3SiCl$  oder  $Me_3SnCl$  erhält man  $R^*P(SiMe_3)_2$  bzw.  $R^*P(SnMe_3)_2$ ; vgl. **3b**). Aus der Reaktionslösung bilden sich im Laufe einiger Monate orangefarbene Würfel, welche sich nicht für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS intern):  $\delta = 1.387$  (br.;  $SitBu_3$ );  $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS extern): wie im Falle anderer Kaliumsalze von Supersilylolygophosphanen<sup>[2]</sup> wurden keine  $^{29}Si$ -NMR-Signale gefunden;  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ , 85-proz.  $H_3PO_4$  extern):  $\delta = -319.4$  ( $K_2PR^*$ ). Bei der Reaktion von  $KR^*$  und  $PCl_3$  im Molverhältnis 2:1 entsteht quantitativ  $R^*CIP-PCIR^*$  ( $\delta^{(31)P} = 188$ ).<sup>[2]</sup>

**3d:** Man gibt zu 0.160 g (0.840 mmol) CuI eine Lösung von 0.199 g (0.500 mmol) **1b** in 2 mL THF und zentrifugiert nach 1 h unlösliche Anteile ab. Aus der verbleibenden Lösung kristallisiert im Laufe von 5 d hexameres Dikupfersupersilylphosphandiid **3d** in gelbgrünen Prismen (Ausbeute ca. 50%). Die Charakterisierung der in organischen Medien unlöslichen Verbindung erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 5).

Eingegangen am 27. Dezember 1999 [Z14465]

- [1] G. Fritz, H. Schäfer, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *407*, 266; R. Appel, K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 61; G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *443*, 42; G. Fritz, *Chem. Rev.* **2000**, im Druck, zit. Lit.
- [2] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 217.
- [3] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1984**, S. 841; H. G. von Schnerring, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243.
- [4] M. Westerhausen, M. H. Digeser, M. Krofta, N. Wiberg, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 743; M. Westerhausen, M. Krofta, N. Wiberg, J. Knizek, H. Nöth, A. Pfitzner, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 1489; M. Westerhausen, M. Krofta, A. Pfitzner, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 598.
- [5] N. Wiberg, A. Wörner, H. Nöth, H.-S. Hwang-Park, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3610, zit. Lit.
- [7] G. Becker, B. Eschbach, O. Mundt, N. Seidler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1381; G. Becker, B. Eschbach, D. Käshammer, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 29, zit. Lit.

- [8] M. Driess, G. Huttner, N. Knopf, H. Pritzkow, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 316; M. Driess, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 1017.
- [9] E. Hey-Hawkins, E. Sattler, *Chem. Commun.* **1992**, 775, zit. Lit.
- [10] M. Westerhausen, R. Löw, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 213; M. Driess, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1524, zit. Lit.
- [11] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. P. Power, S. Smith, *Chem. Commun.* **1984**, 1669.
- [12] G. A. Koutsantonis, P. C. Andrews, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1995**, *47*, zit. Lit.
- [13] K. Niediek, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 885.
- [14] M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Chem. Commun.* **1996**, *305*; M. Driess, H. Pritzkow, S. Martin, S. Rell, D. Fenske, G. Baum, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1064; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 986; M. Driess, U. Hoffmanns, S. Martin, K. Merz, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2733.
- [15] Kristallstrukturanalysen: **3a:** orthorhombisch, Raumgruppe  $P4(2)/n$ ,  $a = 17.9170(2)$ ,  $c = 13.0721(2)$  Å,  $Z = 9$ ,  $V = 4196.39(9)$  Å $^3$ , 2439 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome in berechneten Lagen eingegeben.  $R1 = 0.0904$  (beobachtete Reflexe),  $wR2 = 0.1984$  (alle Daten). – **3c:** monoklin, Raumgruppe  $P2(1)/m$ ,  $a = 16.320(2)$ ,  $b = 22.210(4)$ ,  $c = 18.410$  (4) Å,  $\beta = 108.46(2)$ °,  $Z = 4$ ,  $V = 6329.5(1)$  Å $^3$ , 10419 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome in berechneten Lagen eingegeben.  $R1 = 0.099$  (beobachtete Reflexe),  $wR2 = 0.265$  (alle Daten). Die Zelle enthält noch zwölf Solvensmoleküle ( $C_6H_6$ ). Als Folge mangelnder Kristallqualität und einer Fehlordnung der an Si gebundenen iBu-Gruppen sowie der mitkristallisierenden Benzolmoleküle konnte der  $R1$ -Wert nicht weiter verbessert werden. – **3d:** trigonal, Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Nr. 148),  $a = 14.742(3)$ ,  $c = 39.586(7)$  Å,  $Z = 3$ ,  $V = 7451(2)$  Å $^3$ , 2488 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome in berechneten Lagen eingegeben.  $R1 = 0.0541$  (beobachtete Reflexe),  $wR2 = 0.1334$  (alle Daten). – Die Intensitäten wurden mit einem Siemens-P4-Gerät mit CCD-Flächendetektor (**3a**), einer Stoe-Imagingplate (**3c**) und einem Mach-3-Gerät der Fa. Nonius (**3d**) gemessen ( $Mo_K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\omega$ -Scan, **3c**:  $\phi = 0-120$ °,  $\Delta\phi = 0.3$ °; 10 min Belichtungszeit),  $T = 173(2)$ , 193(2) bzw. 293(2) K). Strukturlösungen erfolgten mit der Direkten Methode (SHELXS-97, SHELXL-93), Verfeinerungen mit voller Matrix gegen  $F^2$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-138960 (**3a**), -139064 (**3c**) und -138956 (**3d**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [16] A. Eichhöfer, D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 242. Vgl. auch D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277; H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1303; D. Fenske, J.-C. Steck, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 238; D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1290).
- [17] In  $[Cu_2PR]_{12}$  mit  $R = (iPrMe_2C)Me_2Si$  bilden die Cu-Atome ein Kuboktaeder, in welchem der mittlere planare  $Cu_6$ -Ring durch drei auf Deckung übereinander liegende planare  $Cu_6$ -Ringe ersetzt ist. Die zwölf PR-Gruppen sind auf den äußeren vier sowie – alternierend – auf den inneren zwölf  $Cu_4$ -Flächen des  $Cu_{24}$ -Polyeders platziert: M. Driess, S. Martin, K. Merz, P. Pintchouk, H. Pritzkow, H. Grützmacher, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1894. Bezuglich einer ersten Erwähnung von  $[Cu_2PR]_6$  siehe Lit. [2].
- [18] N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 93.
- [19] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 1.