

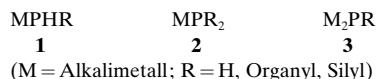
- [12] P. R. Ashton, V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M. C. T. Fyfe, G. Mattersteig, S. Menzer, M. B. Nielsen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3951–3957.
- [13] J. N. H. Reek, H. Engelkamp, A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, *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_2PSiR_3 : Verbindungen mit neuartigen sphärischen $(M_2P)_n$ -Gerüsten**

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

Professor Gerd Becker zum 60. Geburtstag gewidmet

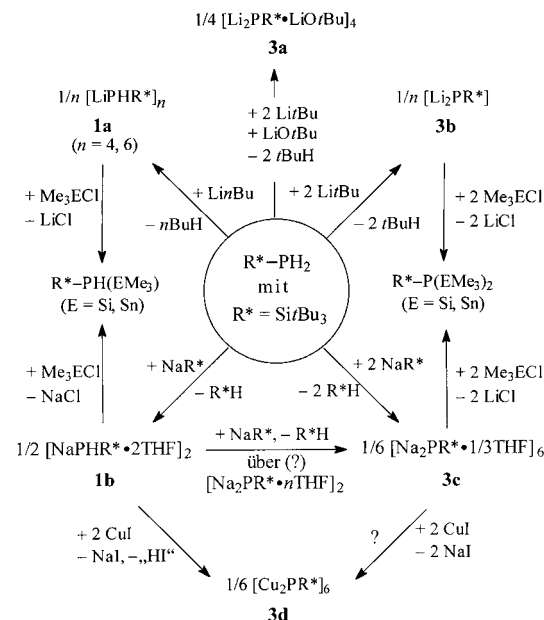
Unter den für Phosphanidierungen nutzbaren^[1] Alkalimetallphosphaniden und -diiden **1–3** sind bisher nur die – leichter löslichen und besser kristallisierbaren – Phosphanide



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 $R = R^* = SiR_3$ ^[2] (bezüglich der strukturell aufgeklärten

Alkalimetallphosphide M_3P mit M:P = 3:1 siehe Lit. [3], bezüglich einiger Supersilylphosphanide und -diide des Typs **1** und **3** mit den zweiwertigen Metallen Mg^{2+} , Ba^{2+} und Sn^{2+} siehe Lit. [4]).

Synthesen: Donorhaltige und -freie Supersilylphosphanide **1** sind gemäß Schema 1 in einfacher Weise durch Einwirkung von Alkalimetallorganen oder -silylen auf Supersilylphosphan R^*PH_2 in Alkanen, Benzol oder Ethern zugänglich. So



Schema 1. Herstellung von Lithium-, Natrium- und Kupfer(I)-supersilylphosphandiiden (NaR* eingesetzt als $tBu_3SiNa(THF)_2$).

entstehen die hydrolyse- und luftempfindlichen Phosphanide **1a** sowie **1b** bei Raumtemperatur durch Reaktion äquimolarer Mengen R^*PH_2 und LiR in *n*-Pentan 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^[5] – Moleküle $[LiPHR^*]_4$ (aus C_6H_6) bzw. $[LiPHR^*]_6$ (aus $C_6H_5CH_3$). **1b** kristallisiert aus THF bei $-25^\circ C$ in farblosen Nadeln mit Baueinheiten $[NaPHR^* \cdot 2THF]_2$ (siehe Experimentelles).

Unter den Supersilylphosphandiiden **3** entstehen gemäß Schema 1 luft- und hydrolyseempfindliches **3a** durch Reaktion von R^*PH_2 in *n*-Heptan mit der doppelmolaren Menge LiR in Gegenwart von $LiOR$ sowie luft- und hydrolyseempfindliches **3b** durch Reaktion von R^*PH_2 in Toluol mit der doppelmolaren Menge LiR in *n*-Hexan oder LiR in *n*-Pentan als farblose, bei $100^\circ C$ in Toluol lösliche Pulver. Bei langsamer Abkühlung der Lösungen kristallisiert **3a** in farblosen Oktaedern, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen (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 $60^\circ C$ gemäß Schema 1 – wohl über dimeres Na_2PR^* (siehe

[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dr. A. Wörner, Prof. Dr. H. Nöth,^[+] Dr. J. Knizek,^[+] Dr. K. Polborn^[+]
Department Chemie der Universität
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49)89-2180-7865
Prof. Dr. D. Fenske^[+]
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.

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 orangefarbene Quadern aus, die sich bisher nicht für eine Röntgenstrukturanalyse eignen.

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^[1] 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 $MPHR$ **1** und MPR_2 **2** Kettengerüste -M-P-M-P- aus miteinander verknüpften MP-Gruppen auf^[6, 7] (z. B. polymeres $LiPH_2 \cdot DME$, $LiPHMe \cdot DME$, $LiPPh_2 \cdot 2 THF$; $DME = MeOCH_2CH_2OMe$; 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^[6, 9] (Leiterstrukturen; z. B. hexameres $LiP(SiMe_3)_2$) oder Ringen^[6, 10–12] (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^[6, 13] (z. B. $LiP(SiMe_3)_2 \cdot (Me_2NCH_2CH_2)_2NMe$). Die Dilithiumphosphandiide M_2PR **3** weisen nach ersten Strukturuntersuchungen von Driess et al.^[8, 14] sphärische Gerüste aus miteinander verknüpften M_2P -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^[14] 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. $Li_{16}P_{10}(SiPr_3)_{10}$ mit $Li:P = 1.6:1$). Die nachfolgend vorgestellten Phosphandiide weisen – wohl als Folge der phosphangebundenen raumerfüllenden Supersilylgruppen – erstmals Strukturen sphärischer $(M_2P)_n$ -Gerüste ohne Anionenzentren auf.

Abbildung 1 gibt die vergleichsweise symmetrische Struktur von $[Li_2PSiR^* \cdot LiOtBu]_4$ **3a** im Kristall (orthorhombisch; Molekülpunktgruppe S_4) zusammen mit ausgewählten Bin-

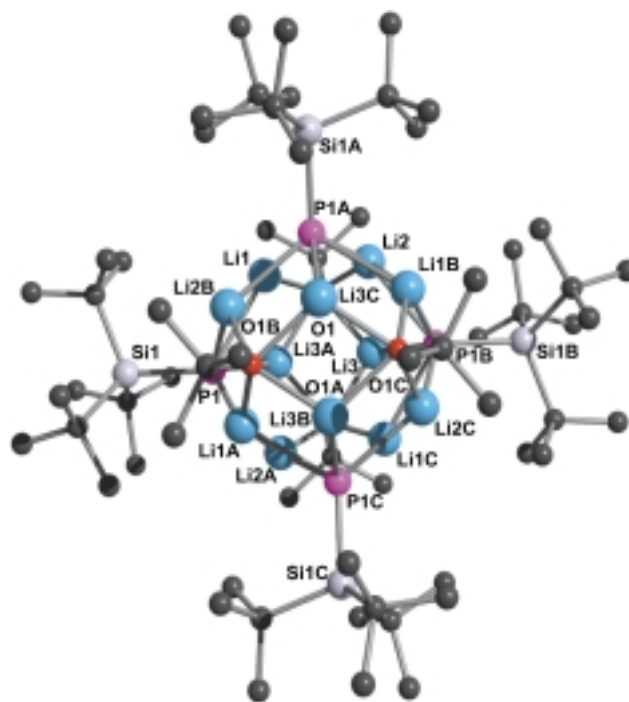


Abbildung 1. Struktur von $[Li_2PSiR^* \cdot LiOtBu]_4$ **3a** im Kristall (Lokalsymmetrie S_4 ; SCHAKAL; Wasserstoffatome übersichtlichshalber nicht gezeichnet) und verwendete Atomnummerierung. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: P1-Si1 2.218(2), P1-Li1/Li1B/Li2A/Li2B/Li3A 2.54(1)/2.49(1)/2.54(1)/2.52(1)/2.48(1), 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.^[15] Evidenterweise liegt der Verbindung ein sphärisches Gerüst aus P-, O- und Li-Atomen zugrunde. Jedes P-Atom ist sechsfach ($Si + 5 Li$), jedes O-Atom fünffach ($C + 4 Li$) 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

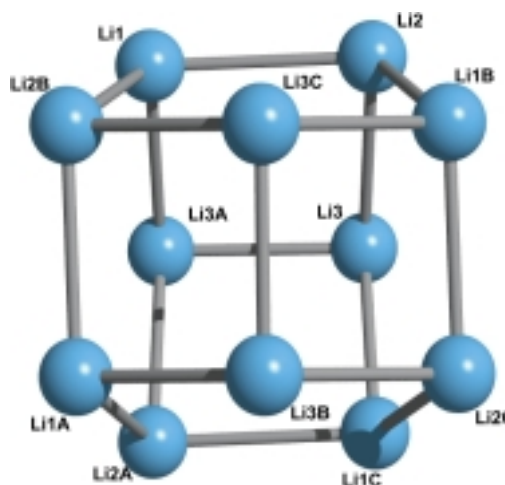


Abbildung 2. Positionen der Li-Atome von **3a** (Abbildung 1) im Kristall (Lokalsymmetrie S_4 ; die ausgezogenen Linien stellen keine Bindungen dar, sondern veranschaulichen nur das Polyeder, dessen Ecken durch Li-Atome besetzt sind).

und alle Li_4 -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 $[\text{Na}_2\text{PR}^*]_6 \cdot 2\text{THF}$ **3c** im Kristall (monoklin, Molekülpunktgruppe C_2) veranschaulicht Abbildung 3 zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln.^[15]

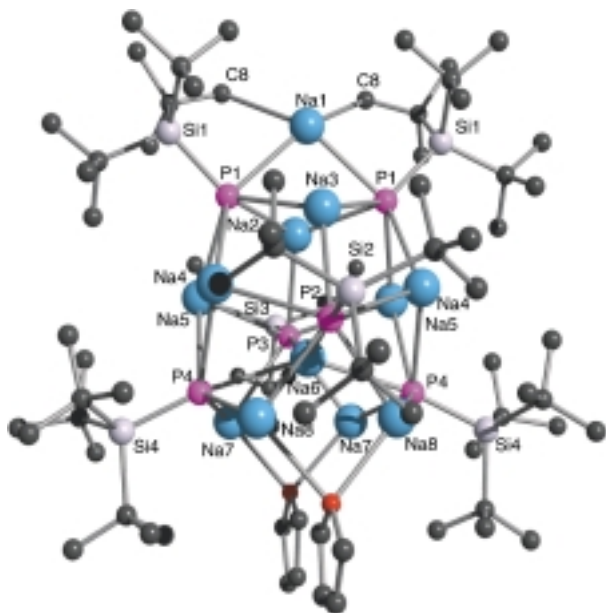


Abbildung 3. Struktur von $[\text{Na}_2\text{PSiBu}_3]_6 \cdot 2\text{THF}$ **3c** im Kristall (Lokalsymmetrie C_2 ; SCHAKAL; Wasserstoffatome übersichtlichkeithalber nicht gezeichnet) und verwendete Atomnummerierung. Ausgewählte Abstände [Å]: P1-Na1/Na2/Na3 2.832(3)/2.898(5)/2.871(5), P2-Na3/Na4/Na6/Na8 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

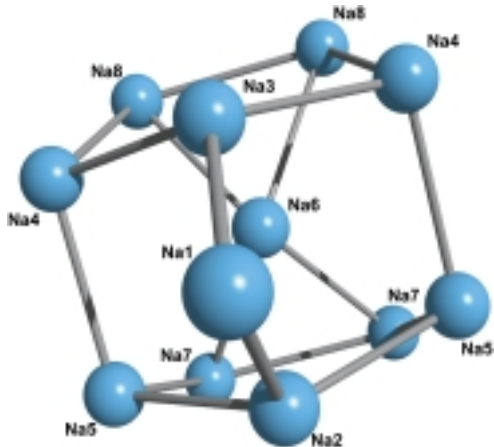


Abbildung 4. Positionen der Na-Atome von **3c** (Abbildung 3) im Kristall (Lokalsymmetrie C_2 ; die ausgezogenen Linien stellen keine Bindungen dar, sondern veranschaulichen nur das Polyeder, dessen Ecken durch Na-Atome besetzt sind).

anellierten fünfgliedrigen Ringen (Halbessel), die ihrerseits von jeweils einer PR^* -Gruppe überkappt werden. Das vorliegende Na_{12} -Polyeder (Abbildung 4) geht dabei aus dem Li_{12} -Polyeder (Abbildung 2) nach Ersatz von Li gegen Na dadurch hervor, dass die gemeinsamen Atome eines Paares anellierter M_4 -Ringe einzeln verschoben werden, und zwar jeweils in die Mitte der gemeinsamen Kanten beider Paare anellierter M_4 -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_4 -Ringe des Li_{12} -Polyeders in M_5 -Ringe des Na_{12} -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_5 -Ringen 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 + 5 Na) oder sieben (Si + 6 Na), die der Na-Atome zu drei (3P oder 2P + O) oder vier (4P oder 2P + 2CH₃). Die P-Atome besetzen ihrerseits die Ecken eines verzerrten Oktaeders (Abbildung 3).

Abbildung 5 gibt den hochsymmetrischen Bau von $[\text{Cu}_2\text{PR}^*]_6$ **3d** im Kristall (trigonal; Molekülpunktgruppe S_6) zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln wieder.^[15] Hiernach bilden Cu und P ein sphärisches Atomgerüst, in welchem jedes P-Atom fünffach (Si + 4 Cu) und jedes Cu-Atom sechsfach (2P + 4 Cu) koordiniert ist. Die zwölf Cu-Atome besetzen die Ecken eines regelmäßigen

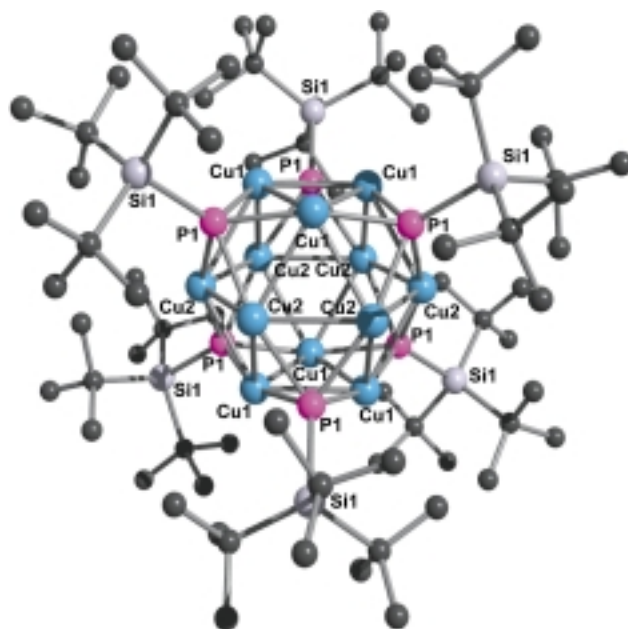


Abbildung 5. Struktur von $[\text{tBu}_3\text{SiPCu}_2]_6$ **3d** im Kristall (Lokalsymmetrie S_6 ; SCHAKAL; Wasserstoffatome übersichtlichkeithalber nicht gezeichnet) und verwendete Atomnummerierung. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1-Cu2 2.611(1), Cu2-P1 2.239(2), P1-Si1 2.241(3), 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_4 -Ringe PR^* -Kappen tragen. Während demnach in den weiter oben diskutierten Polyedern aus Alkalimetallkationen jede Polyederfläche – zwecks guten Ladungsausgleichs – überkappt ist, erfordern Polyeder aus Kupferkationen, deren Ionenbindungen zu Phosphor wohl deutlich polarisiert sind, keine Überkappung aller Flächen. Auch werden M_4 -Ringe anstelle von M_5 -Ringen überkappt. Die Struktur von **3d** gleicht dem Bau des kürzlich aus $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ und CuCl in Gegenwart von PPh_3 und THF synthetisierten Clustern $[\text{Cu}_2\text{PPh} \times \text{PPh}_3]_6$, dessen zwölf Cu-Atome die Ecken eines gestauchten Kuboktaeders besetzen und dessen sechs PPh -Gruppen die Cu_4 -Ringe des Cu_{12} -Polyeders überkappen.^[16] Allerdings reichen die sechs Ph-Gruppen nicht zur vollständigen Umhüllung des Cu_{12} -Gerüsts aus, das als Folge hiervon – zur Stabilisierung des Cu_{12} -Polyeders – noch sechs PPh_3 -Gruppen unter Bildung von CuPPh_3 -Baueinheiten addiert. Das einzige weitere neutrale Dikupferphosphandiid ohne zusätzliche Donorliganden, $[\text{Cu}_2\text{PR}^*]_{12}$ mit $\text{R} = \text{SiMe}_2(\text{CMe}_2\text{iPr})$, synthetisierten Driess und Mitarbeiter.^[17]

Experimentelles

1a: Im Laufe von 3 d fällt aus einer Lösung von 0.770 g (3.31 mmol) R^*PH_2 ^[18] in 5 mL *n*-Pentan und 3.42 mmol *Li**n*Bu in 2 mL *n*-Hexan **1a** als farbloses, feines Pulver aus. (Bezüglich der Reaktion in Et_2O 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. ^1H -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 1.31$ (br.; SiR_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 24.25/32.30$ (br./br.; $3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS extern): $\delta = 34.15$ (d, br., $^1J_{\text{SiP}} = 54.83$; SiR_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = -335.4$ ($h_{1/2} = 90.0$ Hz; LiHPR^*); ^7Li -NMR (C_6D_6 , LiCl in D_2O extern): $\delta = 3.75$ ($h_{1/2} = 35.7$ Hz; LiHPR^*). Anmerkungen: 1) 0.225 g (0.950 mmol) LiHPR^* und 4.0 mmol Me_3SiCl werden in 1 mL C_6D_6 24 h auf 60°C erwärmt. Laut NMR vollständiger Umsatz zu Supersilyltrimethylsilan $\text{R}^*\text{PHSiMe}_3$, das nach Abfiltrieren löslicher und Abkondensieren flüchtiger Anteile als hydrolyse- und luftempfindliche, farblose Festsubstanz verbleibt. ^1H -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 0.297$ (d, $^3J_{\text{H,P}} = 4.42$ Hz; SiMe_3), 1.186 (s; SiR_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 7.55$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 11.6$ Hz; SiMe_3), 24.5/31.9 (d mit $^2J_{\text{C,P}} = 9.1$ Hz/br.; $3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS extern): $\delta = 28.0$ (d, $^1J_{\text{SiP}} = 45.8$ Hz; SiR_3); ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85-proz. H_3PO_4 extern): $\delta = -245.58$ (d, $^1J_{\text{H,P}} = 194.8$ Hz; $\text{R}^*\text{PHSiMe}_3$). 2) Nach Vereinigung von 0.225 g (0.950 mmol) LiHPR^* in 1 mL C_6D_6 mit 2.0 mmol Me_3SnCl bildet sich schlagartig ein farbloser Niederschlag (LiCl). Laut NMR vollständiger Umsatz zu Supersilyltrimethylstannan $\text{R}^*\text{PHSnMe}_3$, das nach Abfiltrieren unlöslicher und Abkondensieren flüchtiger Anteile als hydrolyse- und luftempfindlicher, farbloser Feststoff verbleibt. ^1H -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 0.046$ (d, $^3J_{\text{H,P}} = 2.36$ Hz, Sn-Kopplungskonstanten 46.66, 43.02 Hz; SnMe_3), 1.160 (s; SiR_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = -1.31$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 7.08$ Hz, Sn-Kopplungskonstanten 308.88, 277.99 Hz; SnMe_3), 24.30/31.18 (d/d, $^2J_{\text{C,P}} = 7.8$, $^3J_{\text{C,P}} = 2.68$ Hz; $3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS extern): $\delta = 28.1$ (d, $^1J_{\text{SiP}} = 56.08$ Hz; SiR_3); ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85-proz. H_3PO_4 extern): $\delta = -275.30$ (d, $^1J_{\text{H,P}} = 187.9$ Hz, Sn-Kopplungskonstanten 723.9, 694.9 Hz; $\text{R}^*\text{PHSnMe}_3$); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 15.26$ (d, $^1J_{^{119}\text{Sn,P}} = 723.9$ Hz). 3) LiHPR^* reagiert mit $t\text{Bu}_2\text{HSiF}$ sowie $t\text{Bu}_2\text{SiF}_2$ zu $\text{R}^*\text{PHSiHtBu}_2$ bzw. $\text{R}^*\text{PHSiFtBu}_2$.^[18]

1b: Zu 0.500 g (2.15 mmol) R^*PH_2 ^[18] in 3 mL THF werden 2.15 mmol NaR^* ^[19] in 5 mL THF gefügt. Man engt die tiefrote Lösung – die laut NMR ausschließlich **1b** und R^*H ^[2] 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 $\text{R}^*\text{PHSiMe}_3$ und $\text{R}^*\text{PHSnMe}_3$ durch Reaktion mit

Me_3SiCl und Me_3SnCl möglich; siehe **1a**). ^1H -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 1.40$ (2 SiR_3), 1.42/3.40 (m/m; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ von 4 THF); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 23.95/32.12$ (6 $\text{CMe}_3/6\text{CMe}_3$), 25.67/67.78 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ von 4 THF); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS extern): $\delta = 33.74$ (d, $^1J_{\text{PSi}} = 56.4$ Hz; 2 SiR_3); ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 85-proz. H_3PO_4 extern): $\delta = -327.72$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 164.1$ Hz; NaHPR^*). Laut Röntgenstrukturanalyse^[2] enthält **1b** einen planaren NaPNaP -Vierring (Na-P 2.840(4) Å, Na-P-Na-P 85.7(1)/94.3(1) $^\circ$) mit verzerrt tetraedrisch koordinierten P- (2 $\text{Na} + \text{H} + \text{R}^*$) und Na-Atomen (2 $\text{P} + 2\text{THF}$) sowie *trans*-stehenden R^* -Gruppen (P-Si 2.197(3), Na-O 2.281(7), Na-O 2.330(8) Å; O-Na-O 91.5(3) $^\circ$). Anmerkung: Analog **1b** ist laut NMR wohl der aus R^*PH_2 in Et_2O und *Li**n*Bu in *n*-Hexan zugängliche dimerer Lithiumsupersilylphosphanid-Diethylether(1/1) $\text{LiHPR}^* \cdot \text{Et}_2\text{O}$ aufgebaut,^[18] der nur einen raumerfüllenden Donor pro Li-Atom aufweist.

3a: Man tropft zu 0.851 g (3.66 mmol) R^*PH_2 ^[18] in 10 mL *n*-Heptan 8.00 mmol *Li**Or*Bu-haltiges *Li**r*Bu 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 *Li**Or*Bu enthält, abgetrennt wurde. Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum 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 Dilithiumsupersilylphosphandiid-Lithium-*tert*-butylat (1/1) **3a** in farblosen Oktaedern (Ausbeute nicht berechenbar, da Konzentration von *Li**Or*Bu 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 *Li**Or*Bu [^1H -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 1.22$ (s; *Or*Bu); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 69.9/32.0$ ($\text{OCMe}_3/\text{OCMe}_3$)].

3b: Man tropft zu 0.770 g (3.31 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiPH}_2$ ^[18] in 8 mL Toluol 6.68 mmol *Li**n*Bu in 4 mL *n*-Hexan oder 6.72 mmol *Li**r*Bu 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_6D_6) die gleiche supersilylgruppenhaltige Verbindung (**3b**) und sind eduktfrei. Farbloses, feinkristallines, luft- und hydrolyseempfindliches, in Pentan unlösliches, in Benzol und Toluol mäßig lösliches oligomeres Dilithiumsupersilylphosphandiid **3b** fällt beim Abkühlen von Toluollösungen wieder in Mikrokristallen aus, die sich nicht für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. ^1H -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 1.41$ (sehr br.); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 24.2/33.1$ (sehr br./sehr br.; $\text{CMe}_3/\text{CMe}_3$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS extern): sehr breites Signal ($h_{1/2} = 136$ Hz) mit vier scharfen aufsteigenden Linien bei $\delta = 39.59, 38.98, 38.44, 37.91$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 85-proz. H_3PO_4 extern): sehr breites Signal ($h_{1/2} = 1243$ Hz) mit fünf Maxima bei $\delta = -395.5, -397.0, -400.0, -404.5, -406.5$; ^7Li -NMR (C_6D_6 , LiCl in D_2O extern): $\delta = 6.6$ ($h_{1/2} = 130$ Hz; Li_2PR^*). Anmerkungen: 1) Nach 3 d Erwärmen von 0.230 g (0.94 mmol) Li_2PR^* und 4.0 mmol Me_3SiCl in 1 mL C_6D_6 auf 100°C beobachtet man laut NMR (C_6D_6) vollständigen Umsatz zu Supersilylbis(trimethylsilyl)phosphan $\text{R}^*\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$, das nach Abfiltrieren unlöslicher und Abkondensieren flüchtiger Anteile als hydrolyse- und luftempfindliche, farblose Festsubstanz zurückbleibt. ^1H -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 0.463$ (d, $^3J_{\text{H,P}} = 4.21$ Hz; 2 SiMe_3), 1.230 (s; SiR_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 25.0$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 8.83$ Hz; 3 CMe_3), 32.2 (br.; 3 CMe_3), 4.23 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10.45$ Hz; 2 SiMe_3); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS extern): $\delta = 35.3$ (d, $^1J_{\text{SiP}} = 50.85$; SiR_3). 2) Man vereinigt 0.230 g (0.94 mmol) Li_2PR^* in 1 mL C_6D_6 mit 3.0 mmol Me_3SnCl . Laut NMR (C_6D_6) vollständiger Umsatz zu Supersilylbis(trimethylstannyl)phosphan $\text{R}^*\text{P}(\text{SnMe}_3)_2$, das nach Abfiltrieren unlöslicher und Abkondensieren flüchtiger Anteile als hydrolyse- und luftempfindliche, farblose Festsubstanz zurückbleibt. ^1H -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 1.201$ (s; SiR_3), 0.398 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 2.25$ Hz; Sn-Kopplungskonstanten 51.24, 47.49 Hz; 2 SnMe_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = -1.21$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 7.07$ Hz; Sn-Kopplungskonstanten 302.68, 291.53 und 7.83 Hz; 2 SnMe_3), 24.57 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 7.63$ Hz; Sn-Kopplungskonstanten 7.72 Hz; 3 CMe_3), 31.86 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 3.06$ Hz; 3 CMe_3); ^{29}Si -NMR: $\delta = 32.68$ (d, $^1J_{\text{SiP}} = 78.24$ Hz; Sn-Kopplungskonstanten 37.4, 37.4 Hz; SiR_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 85-proz. H_3PO_4 extern): $\delta = -293.10$ (s; Sn-Kopplungskonstanten 839.3, 799.2 Hz; $\text{R}^*\text{P}(\text{SnMe}_3)_2$); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 25.42 (d, $^1J_{^{119}\text{Sn,P}} = 839.3$, $^2J_{^{119}\text{Sn,P}} = 236.5$ Hz; 2 SnMe_3).

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 SiBu₃), 1.42/3.40 (m; 2 THF); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 24.3/33.0$ (br./br.; 18 $CM_2/18 CM_3$); ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , TMS extern): $\delta = 39.2$ (br., $h_{1/2} = 130$ Hz; 6 SiBu₃); $^{31}P\{^1H\}$ -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; SiBu₃); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 85-proz. H_3PO_4 extern): $\delta = -405.0$ (s; $h_{1/2} = 40$ Hz; Na_2PSiBu_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 überkappt 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 eignen. 1H -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 1.387$ (br.; SiBu₃); $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS extern): wie im Falle anderer Kaliumsalze von Supersilylphosphanen^[2] 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 $R^*CIP-PCIR^*$ ($\delta(^{31}P) = 188$).^[2]

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 Schnering, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243.
- [4] M. Westerhausen, M. H. Digeser, M. Krofta, N. Wiberg, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikvar, 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, $Z = 9$, $V = 4196.39(9)$ Å³, 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, $\beta = 108.46(2)^\circ$, $Z = 4$, $V = 6329.5(1)$ Å³, 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 *t*Bu-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, $Z = 3$, $V = 7451(2)$ Å³, 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 (MoK_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, ω -Scan, **3c:** $\phi = 0-120^\circ$; $\Delta\phi = 0.3^\circ$; 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 Strukturaktoren) 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, V. Pintchouk, H. Pritzkow, H. Grütz-macher, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1894. Bezüglich 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.