

- Norman, M. J. Packer, T. Saue, P. R. Taylor, O. Vahtras, *Dalton: An electronic structure program*, Release 1.0 ed., **1997**.
- [21] B. Fehrensens, D. Luckhaus, M. Quack, *Z. Phys. Chem. (München)* **1999**, *209*, 1–19.
- [22] B. Fehrensens, D. Luckhaus, M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 312–320.
- [23] M. Gottselig, D. Luckhaus, M. Quack, J. Stohner, M. Willeke, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1846–1861.
- [24] A. Garg, *Am. J. Phys.* **2000**, *68*, 430–437.
- [25] A. Bakasov, M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *303*, 547–557.
- [26] B. Kuhn, T. R. Rizzo, D. Luckhaus, M. Quack, M. A. Suhm, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2565–2587.
- [27] M. Quack, J. Stohner, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3807–3810.
- [28] J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, H. M. Quiney, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3811–3814.
- [29] R. Berger, M. Quack, J. Stohner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1716–1719; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1667–1670.
- [30] „Energy Storage and Redistribution in Molecules“: P. Pfeiffer in *Proc. of Two Workshops, Bielefeld in June 1980* (Hrsg.: J. Hinze), Plenum, New York, **1983**, S. 315–326.
- [31] R. A. Harris, L. Stodolski, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 2145–2155.
- [32] M. Simonius, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *40*, 980–983.
- [33] H. Primas, *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism*, Springer, Berlin, **1981**.
- [34] M. J. M. Pepper, I. Shavitt, P. v. R. Schleyer, M. N. Glukhovtsev, R. Janoschek, M. Quack, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 207–225.
- [35] R. Berger, M. Quack, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 57–60.
- [36] R. N. Zare, W. Bonner, P. Frank in *Chemistry for the 21st Century* (Hrsg.: E. Keinan, I. Schechter), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 175–208.
- [37] „Theories of the Origin of Biomolecular Homochirality“: R. Janoschek in *Chirality* (Hrsg.: R. Janoschek), Springer, Berlin, **1991**, S. 18.
- [38] G. E. Tranter, *Mol. Phys.* **1985**, *56*, 825–838.
- [39] O. Kiyonaga, K. Morihashi, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2041–2043.
- [40] J. Laerdahl, R. Wesendrup, P. Schwerdtfeger, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 60–62.

Natriumtetra-*tert*-butylcyclopentaphosphanid – Synthese, Struktur und unerwartete Bildung eines Nickel(0)-tri-*tert*-butylcyclopentaphosphen-Komplexes**

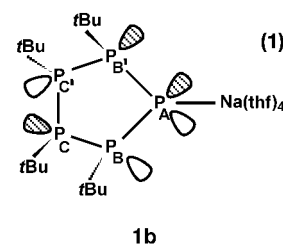
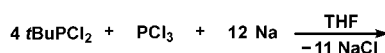
Andrea Schisler, Peter Lönnecke, Uwe Huniar, Reinhart Ahlrichs und Evamarie Hey-Hawkins*

Professor Hans Georg von Schnering
zum 70. Geburtstag gewidmet

Während das erste zu Cycloalkanen isolobale Cyclooligophosphan (PR)_n^[1] bereits 1877 synthetisiert wurde,^[2] wurden die ersten Cyclooligophosphanid-Ionen *cyclo*-(P_nR_{n-1})⁻ erst 100 Jahre später beschrieben,^[3, 4] und bis heute ist die Zahl der gezielt herstellbaren Verbindungen nur gering.^[5] So wurden die Alkalimetallverbindungen K[*cyclo*-(P₃*t*Bu₂)],^[3] K[*cyclo*-(P₅*t*Bu₄)],^[6, 7] und Li[*cyclo*-(P_n*t*Bu_{n-1})] (*n* = 3–5)^[6, 7] nicht in reiner Form isoliert und nur in nicht trennbaren Gemischen ³¹P-NMR-spektroskopisch identifiziert; über ihr komplexchemisches Verhalten ist bisher nichts bekannt. Einige wenige Komplexe mit linearen Oligophosphanidliganden P_nR_n²⁻ wurden bisher beschrieben: Metallocentriphosphan-1,3-diyl-Komplexe [Cp₂M(P₃R₃)] (M = Ti, Zr, Hf; R = Me, Et, Ph, *t*Bu),^[8] ein Nickeltetraphosphan-1,4-diyl-Komplex [Ni(η²-P₂*t*Bu₂)(P₄*t*Bu₄)]^[9] und die Stannatetraphospholane (*t*BuP)₄SnR₂ (R = *t*Bu, *n*Bu, Ph) und (*t*BuP)₄Sn(Cl)*n*Bu.^[10]

Wie wir feststellten, liefert die Reaktion von Natrium mit *t*BuPCl₂ und PCl₃ im Verhältnis 12:4:1 in THF ein Produktgemisch aus Na[*cyclo*-(P₃*t*Bu₂)],^[3, 7] Na[*cyclo*-(P₄*t*Bu₃)],^[7] *cyclo*-(P₄*t*Bu₄)^[11] Na₂(P₄*t*Bu₄)^[3] und Natriumtetra-*tert*-butylcyclopentaphosphanid Na[*cyclo*-(P₅*t*Bu₄)] **1a**. Wir haben nun die Synthese von **1a** durch systematische Variation der Reaktionsbedingungen optimiert. Bereits beim achtstündigen Erwärmen des Gemisches auf 80 °C bildet sich als Hauptprodukt *cyclo*-(P₄*t*Bu₄) (δ(³¹P) = –58.4), das sich nach fünf Tagen weitgehend zu **1a** und geringen Mengen der anderen Natriumsalze umgesetzt hat [Gl. (1)]. Da *cyclo*-(P₄*t*Bu₄)

selbst bei mehrtägigem Erhitzen in THF nicht mit Na reagiert, wird **1a** wahrscheinlich durch den direkten Angriff von Na₃P, das aus Natrium und PCl₃ entsteht, gebildet.^[12] Da nur **1a** und *cyclo*-(P₄*t*Bu₄) in *n*-Pentan löslich sind, können sie von den Nebenprodukten abgetrennt werden. Die Trennung von *cyclo*-(P₄*t*Bu₄) und **1a** gelingt nur durch Sublimation; zurück bleibt reines **1a** (Ausbeute 56 %). Umkristallisieren aus THF liefert [Na(thf)₄][*cyclo*-(P₅*t*Bu₄)] **1b**. Die Verbindung ist unter Schutzgas bei Raumtemperatur beständig, gut löslich in Ethern sowie aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.



Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt **1b** Signale für ein ABB'CC'-Spinsystem.^[13] Es liegt nur ein Konformationsisomer vor. Von den mit der Spektrensymmetrie verträglichen vier Möglichkeiten^[3] sollte angesichts der Raumerfüllung der *tert*-Butylgruppen das all-*trans*-Isomer begünstigt sein, was auch durch die Kopplungskonstanten belegt wird.^[5, 14]

In Übereinstimmung mit den ³¹P-NMR-spektroskopischen Befunden liegt auch im Feststoff eine all-*trans*-Konfiguration der *tert*-Butylgruppen an den Phosphoratomen mit „Briefumschlag“ (Envelope)-Konformation^[15] des chiralen P₅-Ringsystems vor (Abbildung 1).^[16] Der P1–P5-Abstand (213.20(11) pm) ist deutlich kleiner als die übrigen P–P-Bindungslängen (220.35(12)–222.92(11) pm). Das Na-Atom liegt in einer ungewöhnlichen Fünffachkoordination mit vier thf-Molekülen und dem P₅*t*Bu₄-Ring als Liganden vor.^[17] Der

[*] Prof. Dr. E. Hey-Hawkins, Dipl.-Chem. A. Schisler, Dr. P. Lönnecke
Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig
Johannisallee 29, 04103 Leipzig (Deutschland)
Fax: (+49) 341-9739319
E-mail: hey@rz.uni-leipzig.de

Dipl.-Phys. U. Huniar, Prof. Dr. R. Ahlrichs
Institut für Theoretische Chemie der Universität Karlsruhe
Kaiserstraße 12, 76128 Karlsruhe (Deutschland)

[**] A.S. dankt der Graduiertenförderung des Landes Sachsen für ein Promotionsstipendium.

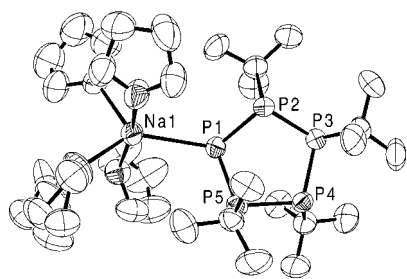
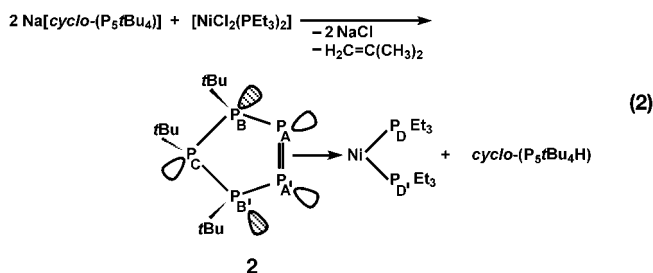


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1b** (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Na-P1 293.82(15), P1-P5 213.20(11), P1-P2 220.35(12), P2-P3 222.92(11), P3-P4 220.81(11), P4-P5 221.11(12), Na-O 235.4(3), 236.6(3), 236.8(3) und 241.2(3); P5-P1-P2 103.74(4), P1-P2-P3 99.97(4), P4-P3-P2 102.56(4), P3-P4-P5 106.34(4), P1-P5-P4 104.99(4) (Winkelsumme 517.6°).

Na-P1-Abstand liegt mit 293.82(15) pm in dem Bereich, der für andere Natriumphosphanide (277.8(2)–335.7(2) pm)^[18] und das Triphosphid [Na(thf)₄][1,3-(Si*t*Bu₃)₂P₃]^[19] angegeben wurde.

1a reagiert glatt mit Bis(triethylphosphan)nickel(II)-chlorid in polaren oder unpolaren Lösungsmitteln unter Bildung von (η^2 -3,4,5-Tri-*tert*-butylcyclopentaphosphen)bis(triethylphosphan)nickel(0) **2** [Gl. (2)]. Als Nebenprodukt entsteht *cyclo*-(P₅*t*Bu₄H).^[20] Bemerkenswert bei der Bildung von **2** ist die



Abspaltung einer *t*Bu-Gruppe des anionischen *cyclo*-(P₅*t*Bu₄)-Rings als *t*BuCl unter Bildung des bislang unbekannten Cyclopentaphosphen-Rings; einige wenige isolobale Cyclopenten^[21] und 1,2,3-Triphospholen-Komplexe^[22] sind hingegen bekannt. Offensichtlich reagiert *t*BuCl sofort mit **1b** unter Bildung von *cyclo*-(P₅*t*Bu₄H) und Isobuten, was durch eine unabhängige Umsetzung belegt werden konnte.^[23]

Im Massenspektrum von [Ni{*cyclo*-(P₅*t*Bu₃)}(PEt₃)₂] **2** tritt neben dem Molekülionenpeak auch ein Signal für *cyclo*-(P₅*t*Bu₃) auf. Weitergehende Aussagen zur Struktur von **2** ergeben sich aus dem ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum, das das typische Muster eines AA'BB'CDD'-Spinsystems aufweist.^[13] Die ermittelten chemischen Verschiebungen der fünf Phosphorkerne (P_A, P_{A'}, P_B, P_{B'}, P_C) liegen im Bereich *tert*-Butyl-substituierter Cyclopentaphosphane.^[24] Wie bei **1b** kann auch hier die Stellung der freien Elektronenpaare anhand der ¹J- und ²J-Kopplungskonstanten abgeleitet werden.^[5, 14] Demnach sind die Substituenten am P₅-Ring aus sterischen Gründen, wie bei **1b**, in *all-trans*-Stellung angeordnet. Die gegenüber den anderen ¹J-Kopplungskonstanten im Ring große (negative) Kopplungskonstante ¹J_{AA'} ist auf die Mehrfachbindung zwischen den beiden Phosphoratomen zurückzuführen. In Übereinstimmung mit den NMR-spektroskopi-

schen Daten liegen in **2** auch im Feststoff (Abbildung 2)^[16] eine *all-trans*-Konfiguration der *t*Bu-Gruppen und eine Envelope-Konformation^[25] des P₅-Rings vor. Das Nickelatom ist

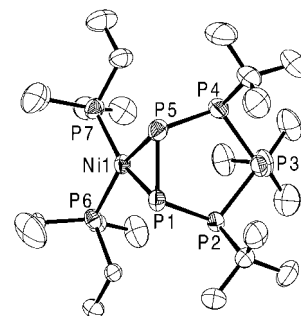


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ni1-P7 219.04(9), Ni1-P6 219.69(8), Ni1-P1 223.22(8), Ni1-P5 223.91(8), P1-P5 211.83(11), P1-P2 219.92(10), P2-P3 221.08(11), P3-P4 220.20(11), P4-P5 220.10(12); P6-Ni-P7 108.22(3), P1-Ni1-P5 56.55(3), P1-P5-Ni1 61.56(3), P5-P1-Ni1 61.89(3).

verzerrt planar-quadratisch umgeben, wobei die Atome P7, P6, P1, P5 coplanar sind und das Nickelatom um 17.73(5) pm aus dieser Ebene herausragt. Die P1-P5-Bindung des P₅-Rings weist mit einer Länge von nur 211.83(11) pm deutlichen Mehrfachbindungscharakter auf.^[9, 26] Die restlichen P-P-Bindungslängen liegen im Bereich von Einfachbindungen.^[27] Die Nickeldiphosphen-Komplexe [Ni{ η^2 -P₂(SiMe₃)₂}(PEt₃)₂],^[28] [Ni{ η^2 -P₂Ph₂}L] (L = 2,3-Bis(diphenylphosphanyl)-*N*-methylmaleinimid)^[29] und [Ni{ η^2 -P₂(tBu)₂}(P₄*t*Bu₄)]^[9] weisen ähnliche Ni-P- (223.6(6)–225.8(2) pm)^[9, 28, 29] und größere (ca. 214 pm)^[28, 29] oder ähnlich große (211.0(5) pm)^[9] P-P-Bindungslängen auf.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter strengem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten, mit Argon gesättigten Lösungsmittel wurden über einem Kaliumspiegel aufbewahrt. *t*BuPCl₂^[30] und [NiCl₂(PEt₃)₂]^[31] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

1a, 1b: Zu 38.4 g (0.24 mol) *t*BuPCl₂ in 300 mL THF wurden vorsichtig 8.29 g (0.06 mol; 5.3 mL) PCl₃ und 17.3 g (0.75 mol) Na gegeben. Das Gemisch wurde 5 d unter Rückfluss erhitzt. Nach 6 h war die anfangs farblose Lösung gelbgrün, nach 5 d dunkelbraun. Anschließend wurde das THF abkondensiert und der dunkelbraune Rückstand mit 450 mL *n*-Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und *cyclo*-(P₄*t*Bu₄) von **1a** durch Sublimation (120 °C/10^{−3} Torr) abgetrennt. Umkristallisieren aus THF lieferte bei −27 °C gelbe, würfelförmige Kristalle von [Na(thf)₄][*cyclo*-(P₅*t*Bu₄)] **1b** (Schmp. 126.2–129.3 °C). Auf Zellstoff entzündet sich die Verbindung an der Luft spontan. Ausbeute 16.3 g (56 %). ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.51 (d, ³J(P,H) = 3.0 Hz, 18H; *t*Bu), 1.58 (m, ³J(P,H) = 3.0 Hz, 18H; *t*Bu), 1.40 (m, thf), 3.60 (m, thf); ¹³C{¹H, ³¹P}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 26.26 (s, thf), 30.71 (s, C(CH₃)₃), 31.77 (s, C(CH₃)₃), 32.83 (s, C(CH₃)₃), 33.32 (s, C(CH₃)₃), 68.15 (s, thf); ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 26.26 (m, thf), 30.71 (m, C(CH₃)₃), 31.77 (q/m, ¹J(C,H) = 123.6 Hz; C(CH₃)₃), 32.83 (m, C(CH₃)₃), 33.32 (q/m, ¹J(C,H) = 126.1 Hz; C(CH₃)₃), 68.15 (m, thf); ³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_A = −105.6, δ_B = $\delta_{B'}$ = 82.7, δ_C = $\delta_{C'}$ = 75.0; ¹J_{AB} = ¹J_{AB'}} = −379.2, ¹J_{BC} = ¹J_{BC'}} = −317.3, ¹J_{CC'}} = −309.4, ²J_{AC} = −0.1, ²J_{BC} = ²J_{BC'}} = −5.4, ²J_{BB'}} = −17.2 Hz.

2: Zu 1.02 g (2.79 mmol) [NiCl₂(PEt₃)₂] in 20 mL THF wurde bei −55 °C unter kräftigem Rühren langsam eine Lösung von 2.24 g (5.51 mmol) **1a** in 20 mL THF getropft. Die rote Mischung wurde augenblicklich dunkel-

braun. Nach vollendeter Zugabe wurde noch 2 h bei -55°C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurde das Lösungsmittel abkondensiert und der verbleibende braune, ölige Rückstand mit 10 mL *n*-Pentan versetzt. Anschließend wurde die Lösung durch eine Filterkanüle filtriert. Bei -27°C kristallisierten gelbe Stäbchen von $[\text{Ni}(\text{cyclo}-(\text{P}_5\text{tBu}_3))(\text{PEt}_3)_2]$ **2** aus. (Schmp. $173.2-175.9^{\circ}\text{C}$). Ausbeute 0.92 g (53 %). **2** ist gut löslich in Toluol und THF, mäßig löslich in *n*-Pentan und *n*-Hexan. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 0.95$ (dt, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$, $^3J(\text{P,H}) = 14.0$ Hz, 18H; CH_3), 1.46 (d, $^3J(\text{P,H}) = 12.0$ Hz, 9H; *t*Bu), 1.66 (br., 30H; 2*t*Bu, CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 9.32$ (t/d/m, $^1J(\text{C,H}) = 127.0$, $^2J(\text{C,H}) = 4.1$ Hz; CH_3), 19.45 (t/d/m, $^1J(\text{C,H}) = 126.8$, $^2J(\text{C,H}) = 2.1$, $^1J(\text{C,P}) = 21.7$ Hz; CH_2), 32.13 (q/m, $^1J(\text{C,H}) = 124.8$ Hz; CH_3 von *t*Bu), 32.97 (q/m, $^1J(\text{C,H}) = 123.1$ Hz; CH_3 von *t*Bu), 33.16 (m; C(CH_3)) von *t*Bu; nur ein Signal beobachtet); $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta_{\text{A}} = \delta_{\text{A}'} = 56.6$, $\delta_{\text{B}} = \delta_{\text{B}'} = 128.0$, $\delta_{\text{C}} = 98.0$, $\delta_{\text{D}} = \delta_{\text{D}'} = 13.5$; $^1J_{\text{AA}'} = -434.6$, $^1J_{\text{AB}} = ^1J_{\text{A'B}'} = -376.6$, $^1J_{\text{BC}} = ^1J_{\text{B'C}'} = -332.4$, $^2J_{\text{AB}} = ^2J_{\text{A'B}'} = 18.6$, $^2J_{\text{BB}'} = -26.7$, $^2J_{\text{CA}} = ^2J_{\text{CA}'} = -11.9$, $^2J_{\text{AD}} = 17.6$, $^2J_{\text{A'D}'} = 31.6$, $^2J_{\text{DD}'} = 4.9$, $^3J_{\text{BD}} = 6.3$, $^3J_{\text{B'D}'} = -9.9$, $^4J_{\text{CD}} = 0.02$ Hz; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 620.3 (3.4) [M^+], 590.2 (3.4) [$\text{M}^+ - \text{P}$], 533.0 (5.1) [$\text{M}^+ - \text{PtBu}$], 502.0 (10.2) [$\text{M}^+ - \text{P}_2\text{tBu}$], 445.0 (15.3) [$\text{M}^+ - 2\text{PtBu}$], 356.9 (5.1) [$\text{M}^+ - 3\text{PtBu}$], 327.0 (4.2) [$\text{M}^+ - \text{Ni} - 2\text{PEt}_3 = \text{P}_3\text{tBu}_3^+$], 294.1 (8.5) [$\text{M}^+ - \text{Ni} - 2\text{PEt}_3 - \text{P} = \text{P}_3\text{tBu}_3^+$], 264 (7.6) [$\text{M}^+ - \text{Ni} - 2\text{PEt}_3 - 2\text{P} = \text{P}_3\text{Bu}_3^+$], 118.1 (44) [PEt_3^+] und Abbauprodukte hiervon; Molekülpeak: gef.: 620.3/621.3/622.0/623.0; theor.: 620.2/621.2/622.2/623.2; UV/Vis (*n*-Pentan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 237$ (5809), 273 sh (2440), 338 (1074), 355 nm (1045).

Dichtefunktionalrechnungen: Die elektronischen Strukturen von **1b** und **2** wurden mit dem Programmsystem Turbomole^[33] unter Benutzung des Becke-Perdew-Funktional B-P86^[32] untersucht. Die Rechnungen für **1b** bestätigen die in Abbildung 1 angegebenen Strukturparameter mit einer P1-P5-Bindung, die 7 pm kürzer ist als die anderen P-P-Bindungen. Die berechnete Struktur des freien Anions $[\text{P}_5\text{tBu}_4]^-$ ergibt dasselbe Bild. Da **2** nahezu C_5 -Symmetrie aufweist (siehe Abbildung 2), wurde das auch in den Rechnungen angenommen.^[34] Ausgehend von der für das freie Molekül energetisch günstigsten all-*trans*-Envelope-Form von P_5tBu_3 wurde die Struktur von **2** für verschiedene Konformationen der PEt_3 -Gruppe optimiert. In der energetisch günstigsten Struktur weist PEt_3 nur C_1 -Symmetrie auf wie auch in Abbildung 2. Die Bindungslängen der verschiedenen Konformere unterscheiden sich nur um 1 pm, sie sind bis zu 5 pm größer als die in Abbildung 2 angegebenen (Ni-P6, Ni-P7 219, Ni-P1, Ni-P5 227, P1-P2 215, restliche P-P-Abstände 225 pm), die dort angegebenen Winkel werden auf 1° genau erhalten.

Die elektronische Struktur von **2** weist eindeutig eine Singulett-Wellenfunktion mit formaler d^{10} -Konfiguration für Ni auf: Die Mulliken-Populationsanalyse^[35] liefert die Besetzung $\text{Ni } 3d^{8.7}4s^{0.8}4p^{0.8}$, die mit der von $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$ mit trigonal-planarer NiP_3 -Konformation identisch ist. Ni fungiert als Acceptor für die freien Elektronenpaare der beiden PEt_3 -Liganden und das bindende π -MO der P=P-Bindung in P_5tBu_3 und liegt in einer angenähert trigonal-planaren Umgebung vor. Diese Interpretation ist in Übereinstimmung mit dem P=P-Abstand und dem Winkel von 97° zwischen den Ebenen Ni-P1-P5 und P1-P2-P4-P5.

Das UV/Vis-Spektrum wurde mit TDDFT^[36] (time-dependent density functional theory) berechnet. Trotz des Näherungscharakters dieser Methode stimmt das berechnete Spektrum gut mit dem gemessenen überein. Die Zuordnung der einzelnen Peaks ist schwierig, da die MOs relativ stark delokalisiert sind. Die Banden beinhalten alle einen Elektronentransfer von Ni auf P.

Eingegangen am 16. Juli 2001 [Z17521]

- [1] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1623–1667.
- [2] H. Köhler, A. Michaelis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, 10, 807–814.
- [3] M. Baudler, C. Gruner, G. Fürstenberg, B. Kloth, F. Saykowski, U. Özer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 446, 169–176.
- [4] M. Baudler, B. Makowka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 528, 7–21.
- [5] A. Schmidpeter, G. Burget, *Phosphorus Sulfur* **1985**, 22, 323–336.
- [6] G. Fritz, K. Stoll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 538, 78–112.
- [7] G. Fritz, R. Biastoch, K. Stoll, T. Vaahs, D. Hanke, H. W. Schneider, *Phosphorus Sulfur* **1987**, 30, 385–388.

- [8] a) H. Köpf, R. Voigtländer, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2731–2743; b) E. Hey, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 561–563; c) E. Hey, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 1271–1273.
- [9] R. A. Jones, M. H. Seeberger, B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6424–6426.
- [10] D. Bongert, H.-D. Hausen, W. Schwarz, G. Heckmann, H. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1167–1172.
- [11] K. Issleib, M. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1320–1325.
- [12] Schon nach kurzem Erhitzen des Gemisches verschwindet das ^{31}P -NMR-Signal für PCl_3 bei $\delta = 219.8$; S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1993**, S. 70.
- [13] Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten $^1J_{\text{PP}}$ wurden generell negativ gesetzt, und die restlichen Vorzeichen und alle Kopplungskonstanten wurden mit dem Programm SPINWORKS (K. Marat, SPINWORKS, Version 05.10.2000, University of Manitoba, **2000**) ermittelt.
- [14] M. Baudler, D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 425, 227–235; M. Baudler, W. Driehsen, S. Klautke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 459, 48–58.
- [15] Das Atom P1 weicht von der P2-P3-P4-P5-Ebene um $-89.2(1)$ pm ab; der Diederwinkel zwischen den Ebenen P2-P1-P5 und P2-P3-P4-P5 beträgt $41.83(4)^{\circ}$.
- [16] Kristallstrukturdaten für **1b**: $\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{NaO}_4\text{P}_5$, $M_r = 694.70$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, $a = 1790.1(2)$, $b = 2107.3(3)$, $c = 2227.9(3)$ pm; $V = 8.4044(19)$ nm³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.098$ Mg m⁻³, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha} = 71.073$ pm, $\mu = 0.258$ mm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 52.8^{\circ}$, $R = 0.0498$, $R_w = 0.1656$, 47959 gemessene, 8610 unabhängige Reflexe, 419 verfeinerte Parameter, max. Restelektronendichte 0.34 e \AA^{-3} . Die Atome C25, C26, C27, C28 und O3 (ein thf-Molekül) sind fehlgeordnet. Kristallstrukturdaten für **2**: $\text{C}_{24}\text{H}_{57}\text{NiP}_7$, $M_r = 621.20$, monoklin, Raumgruppe *C2/c*, $a = 4115.8(5)$, $b = 912.65(11)$, $c = 2082.8(3)$ pm, $\beta = 117.831(2)^{\circ}$; $V = 6.9187(15)$ nm³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.193$ Mg m⁻³, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha} = 71.073$ pm, $\mu = 0.896$ mm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 57.8^{\circ}$, $R = 0.0389$, $R_w = 0.1063$, 21921 gemessene, 8290 unabhängige Reflexe, 459 verfeinerte Parameter, max. Restelektronendichte 0.40 e \AA^{-3} . Die Atome C19–C24 (Ethylgruppen an P6) sind fehlgeordnet. Die Daten wurden mit einem Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer gesammelt ($T = 223$ K). Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm SADABS (G. M. Sheldrick, SADABS, Program for Scaling and Correction of Area-detector Data). Nichtwasserstoffatome wurden mit Direkten Methoden (SHELXS97: G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**) lokalisiert und die Parameter in den sich anschließenden Fourier-Synthesen (SHELXL97: G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**) anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatomlagen für **1b** wurden idealisiert berechnet, konnten für **2** aber auch zum Teil bestimmt und frei isotrop verfeinert werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-166890 und -166891 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [17] Nur eine andere strukturell charakterisierte Verbindung des Typs $[\text{Na}(\text{thf})_4\text{X}]$ wurde bisher beschrieben; $\text{X} = \mu_2$ -Oxo-(5,11,17,23-tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetraoxycalix(4)aren)niob(v): A. Caselli, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8296–8305.
- [18] Übersichten: a) K. Izod, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, 50, 33–107; b) J. D. Smith, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2181–2183; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2071–2073.
- [19] N. Wiberg, A. Wörner, H.-W. Lerner, K. Karaghiosoff, D. Fenske, G. Baum, A. Dransfeld, P. von R. Schleyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 833–841.
- [20] a) W. Hölderich, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 457, 127–142; b) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 429–451, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 419–441.
- [21] a) Re-Komplex: M. A. Green, J. C. Huffmann, K. G. Caulton, W. K. Rybak, J. J. Ziolkowski, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 218, C39–C43; b) Re-Komplex: L. E. Helberg, T. B. Gunnoe, B. C. Brooks, M. Sabat,

- W. D. Harman, *Organometallics* **1999**, *18*, 573–581; c) Pt-Komplex: J. Bordner, D. W. Wertz, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1639–1643; d) W-Komplex: C. A. Toledano, A. Parlier, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 576–578; e) W-Komplex: R. R. Schrock, S. W. Seidel, N. C. Mösch-Zanetti, D. A. Dobbs, K.-Y. Shih, W. M. Davis, *Organometallics* **1997**, *16*, 5195–5208.
- [22] I. G. Phillips, R. G. Ball, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4074–4079.
- [23] Ganz ähnlich verläuft die Reaktion von $K_2(P_4tBu_4)$ mit $tBuCl$, die $H_2P_4tBu_4$ und Isobuten liefert: M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hellmann, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *499*, 89–98.
- [24] a) J. P. Albrand, J. B. Robert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 644–645; b) L. R. Smith, J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3852–3857; c) M. C. Fermin, S. W. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 50, 12645–12646; d) K. Diemert, B. Kottwitz, W. Kuchen, *Phosphorus Sulfur* **1986**, *26*, 307–320.
- [25] Das Atom P3 weicht von der P1-P2-P4-P5-Ebene um 41.5(1) pm ab; der Diederwinkel zwischen den Ebenen P6-Ni1-P7 und P1-P2-P4-P5 beträgt 78.29(2)°.
- [26] V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1997**, 1739–1740.
- [27] D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, **1974**.
- [28] B. Deppisch, H. Schäfer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 748–752.
- [29] D. Fenske, K. Merzweil, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 600–602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 635–637.
- [30] W. Vokusil, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1963**, *82*, 302–304.
- [31] K. A. Jensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, *229*, 265–281.
- [32] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [33] Die Geometrien wurden mit dem Becke-Perdew-Funktional und SVP- sowie TZVP-Basis berechnet. Turbomole: a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354 (Dichtfunktionaltheorie, DFT); c) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theo. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124 (RI/J); d) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577 (SVP); e) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835 (TZVP).
- [34] Eine Frequenzberechnung ergab in einem Fall eine imaginäre Frequenz, die Erniedrigung auf C_1 senkte die Energie nur um 3 kJ mol⁻¹ und veränderte die Bindungslängen um maximal 1 pm.
- [35] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
- [36] Die TDDFT^[36a,b]-Anregungen wurden mit der SVP-Basis^[33d] und in der RI/J-Näherung^[33c] berechnet. Rydberg-Anregungen werden mit TDDFT nur unzureichend beschrieben, weshalb das Spektrum nur bis zu 240 nm berechnet wurde. a) R. Bauernschmitt, M. Haeser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 573–578; b) R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454–464.

NaBa₂O – eine neue Perspektive in der Suboxidchemie**

Grigori V. Vajenine und Arndt Simon*

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie^[1] zitiert in der Ausgabe von 1932 sämtliche Untersuchungen, in denen ein vermutlich metallisches Bariumsuboxid mit der Zusammensetzung Ba₂O beschrieben wurde. Das Suboxid könne z. B. aus Ba und BaO bei ca. 1100 °C hergestellt werden. Im 1960 erschienenen Ergänzungsband^[2] wurde jedoch die Existenz des Suboxids in Frage gestellt, und die Beobachtungen wurden auf eine Löslichkeit des metallischen Bariums in BaO zurückgeführt. Bisher wurde kein Bariumsuboxid verlässlich charakterisiert. Allerdings wurde vor etwa 30 Jahren die Chemie der Alkalimetall(A)-Suboxide entwickelt,^[3] lange nach ersten Berichten über Caesiumsuboxide Anfang des letzten Jahrhunderts.^[4] Alle untersuchten Caesium- und Rubidium-Verbindungen enthalten sauerstoffzentrierte A₆O-Oктаeder, die in größeren Clustern flächenverknüpft vorliegen.

Das Motiv des oktaedrischen Clusters tritt auch in der wachsenden Familie der Erdalkalimetall(EA)-Subnitride auf, in denen EA₆N-Cluster, diskret oder kondensiert, stöchiometrische Verbindungen mit Natrium bilden.^[5] Die Alkalimetallsuboxide und Erdalkalimetallsubnitride sind durch eine ungewöhnliche räumliche Separierung von Bereichen mit ionischer Bindung innerhalb der A₆O- oder EA₆N-Cluster und metallischer Bindung zwischen den Clustern durch die überschüssigen Elektronen ausgezeichnet.

Unsere Suche nach entsprechenden Erdalkalimetallsuboxiden wurde auch durch Berichte über M₃Ba₂₀O₅ (M = Ga, In)^[6] und M₂Ba₂₁O₅ (M = Si, Ge),^[7] die durch Flächenverknüpfung zwischen fünf Ba₆O-Oктаedern gebildete Ba₁₈O₅-Cluster enthalten, ausgelöst. Diese Verbindungen erwiesen sich allerdings als Oxidhydride, wie etwa das rein ionische (Ba²⁺)₂₁(Ge⁴⁻)₂(O²⁻)₅(H⁻)₂₄.^[8,9]

Flüssige Na-K-Legierung, Reaktionsmedium bei der Herstellung der Erdalkalimetallsubnitride, wurde auch bei Versuchen zur Bildung von Bariumsuboxiden eingesetzt. Dabei konnte man hoffen, ähnlich wie bei den Subnitriden NaBa₃N,^[13] Na₅Ba₃N^[14] und Na₁₆Ba₆N,^[15] durch zusätzliches Natrium stabilisierte Suboxide zu erhalten.

In ersten Versuchen^[16] gelang es, Einkristalle einer neuen Verbindung zu erhalten. Die Kristallstruktur wurde anhand von Einkristall-^[18] und Pulver-Röntgenbeugungsdaten^[20] gelöst und verfeinert. Demnach hat die erste Verbindung im Na-Ba-O-System die Zusammensetzung NaBa₂O.^[22]

Als besonderes Merkmal der Struktur von NaBa₂O fallen die statt der erwarteten Ba₆O-Oктаeder vorliegenden Ba₄O-

[*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. G. V. Vajenine
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1642
E-mail: simon@sim.mpi-stuttgart.mpg.de

[**] G.V.V. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und der Max-Planck-Gesellschaft für finanzielle Unterstützung. Dank geht auch an O. Oeckler für die Einkristallbeugungsaufnahmen, an W. Röthenbach für die temperaturabhängigen Guinier-Aufnahmen und an O. Reckeweg für hilfreiche Diskussionen.