

[2] a) A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 957–977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 934–955; b) A. Müller, E. Diemann, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 79–122.

[3] a) C. F. Mills, *Chem. Br.* **1979**, *15*, 512–520; b) *Molybdenum and Molybdenum Containing Enzymes* (Hrsg.: M. P. Coughlan), Pergamon, Oxford, **1980**; c) *Molybdenum Enzymes, Cofactors and Model Systems* (Hrsg.: E. I. Stiefel, D. Coucouvanis, W. E. Newton), American Chemical Society, Washington, **1993**.

[4] C. Bianchini, A. Meli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 801–814.

[5] a) S. C. Lee, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9654–9655; b) S. C. Lee, J. Li, J. C. Mitchell, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4333–4338; c) J. Sola, Y. Do, J. M. Berg, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1706–1713; d) D. Coucouvanis, S. Chen, B. S. Mandimutsira, C. G. Kim, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4429–4430; e) B. S. Mandimutsira, S. Chen, R. A. Reynolds III, D. Coucouvanis, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3911–3920.

[6] A. Lorenz, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, im Druck.

[7] J. Guo, X. Wu, W. Zhang, T. Sheng, Q. Huang, P. Lin, Q. Wang, J. Lu, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2574–2576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2464–2466.

[8] **I** kann aus der Reaktionslösung von $(\text{NEt}_4)_2[\text{NbSe}_3(\text{S}i\text{Bu})]$ und $[\text{CuCl}(\text{PMe}_3)_3]$ (1:5) in DMF isoliert werden. Die Kristallisation der analogen Nb-Cu-Se-Verbindung ausgehend von $(\text{NEt}_4)_2[\text{NbSe}_3(\text{S}i\text{Bu})]$ gelingt bislang nicht.

[9] Röntgenstrukturanalysen: STOE-IPDS, Datensammlung und Verfeinerung (SHELXS-97, SHELXL-97). **1**: orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcn* (Nr. 60), $Z=8$, $T=200\text{ K}$, $a=2216.8(4)$, $b=2167.3(4)$, $c=4766.9(10)\text{ pm}$, $V=22902(8)\times 10^6\text{ pm}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=74.80\text{ cm}^{-1}$, $2\Theta_{\text{max}}=41^\circ$, 57352 Reflexe, davon 11223 unabhängige ($R_{\text{int}}=0.070$) und 9132 beobachtete mit $I>2\sigma(I)$, 733 Parameter, max. Restelektronendichte $0.78\times 10^{-6}\text{ e}^{-\text{pm}^{-3}}$, $R_1=0.055$, $wR_2=0.143$. Nb, Cu, Se, Cl und P wurden anisotrop verfeinert. **2**: monoklin, Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15), $Z=4$, $T=190\text{ K}$, $a=1806.3(4)$, $b=1300.4(3)$, $c=2209.4(4)\text{ pm}$, $\beta=92.73(3)^\circ$, $V=5183.8(18)\times 10^6\text{ pm}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=65.16\text{ cm}^{-1}$, $2\Theta_{\text{max}}=40^\circ$, 3536 Reflexe, davon 1654 unabhängige ($R_{\text{int}}=0.103$) und 1183 beobachtete mit $I>2\sigma(I)$, 139 Parameter, max. Restelektronendichte $0.69\times 10^{-6}\text{ e}^{-\text{pm}^{-3}}$, $R_1=0.113$, $wR_2=0.256$. Nb, Cu, Se und P wurden anisotrop verfeinert. **3**: orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62), $Z=4$, $T=190\text{ K}$, $a=2092.5(4)$, $b=3235.5(7)$, $c=1228.9(3)\text{ pm}$, $V=8320(3)\times 10^6\text{ pm}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=22.20\text{ cm}^{-1}$, $2\Theta_{\text{max}}=43^\circ$, 11702 Reflexe, davon 3621 unabhängige ($R_{\text{int}}=0.035$) und 3146 beobachtete mit $I>2\sigma(I)$, 278 Parameter, max. Restelektronendichte $0.83\times 10^{-6}\text{ e}^{-\text{pm}^{-3}}$, $R_1=0.057$, $wR_2=0.153$. Nb, Cu, Se, Cl und P wurden anisotrop verfeinert. **4**: triklin, Raumgruppe *P\bar{1}* (Nr. 2), $Z=2$, $T=180\text{ K}$, $a=1348.9(8)$, $b=1532.1(8)$, $c=1782.7(9)\text{ pm}$, $\alpha=104.33(3)$, $\beta=105.41(3)$, $\gamma=100.05(3)^\circ$, $V=3325(3)\times 10^6\text{ pm}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=56.17\text{ cm}^{-1}$, $2\Theta_{\text{max}}=42^\circ$, 4338 Reflexe, davon 3629 unabhängige ($R_{\text{int}}=0.082$) und 3366 beobachtete mit $I>2\sigma(I)$, 352 Parameter, max. Restelektronendichte $1.12\times 10^{-6}\text{ e}^{-\text{pm}^{-3}}$, $R_1=0.064$, $wR_2=0.169$. Nb, Cu, Te, Cl und P wurden anisotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-165897–165900 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).

[10] F. A. Cotton, M. Shang, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 969–976.

[11] V. P. Fedin, I. V. Kalinina, A. V. Virovets, N. V. Podberezhskaya, I. S. Neretin, Y. L. Slovokhotov, *Chem. Commun.* **1998**, 2579–2580.

[12] M. Sokolov, H. Imoto, T. Saito, V. Fedorov, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 85–90.

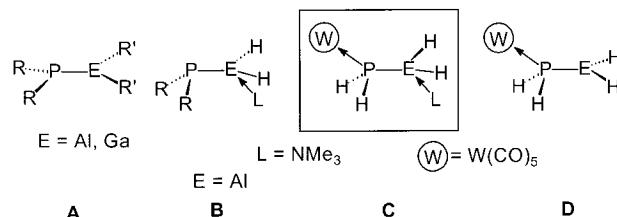
[13] D. Fenske, J. Steck, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 254–257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 238–242.

[14] W. Clegg, C. D. Garner, J. R. Nicholson, P. R. Raithby, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 1007–1009.

Lewis-Säure/Base-stabilisiertes Phosphanylalan und -gallan**

Ulf Vogel, Alexey Y. Timoshkin und Manfred Scheer*
Professor Max Herberhold zum 65. Geburtstag gewidmet

Für die Synthese von monomeren Phosphanylalanen und -gallanen vom Typ **A** werden sterisch anspruchsvolle Substituenten am Hauptgruppenelementatom benötigt.^[1] Im Unterschied zu den starken π -Bindungen in den B-N-, B-P- und



B-As-Derivaten werden für die schweren Elemente der 13. Gruppe nur sehr schwache π -Wechselwirkungen gemeinsam mit einer Zunahme an ionischen Bindungsanteilen diskutiert.^[1] Falls bei solchen Verbindungen der sterische Anspruch der Substituenten nicht ausreichend ist, bewirkt das freie Elektronenpaar am schweren Element der Gruppe 15 und ein unbesetztes Orbital am Element der Gruppe 13 eine Kopf-Schwanz-Di- oder -Trimerisierung. Die Synthese dieser Verbindungen gelingt hauptsächlich durch Salzeliminierungsreaktionen.^[1] Kürzlich konnte jedoch gezeigt werden, dass die Spaltung von cyclischen Oligomeren $[\text{R}_2\text{PER}'_2]_n$ ($\text{E}=\text{P, As}$; $\text{R}=\text{Me}$; $\text{R}'=\text{SiMe}_3$; $n=2, 3$) mit einer Lewis-Base, z.B. 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP), zu monomeren Komplexen führt.^[2] Unserem Wissen nach wurden die Stammverbindungen $[\text{H}_2\text{EPH}_2]$ ($\text{E}=\text{Al, Ga}$) bislang weder synthetisiert noch in Matrixisolationsexperimenten nachgewiesen.^[3a] Allerdings wurden an beiden Verbindungen Ab-initio-Rechnungen durchgeführt.^[3, 4] Ferner werden sie als wichtige Zwischenstufen bei der Bildung von Aluminium- und Galliumphosphid ausgehend von PH_3 und EH_3 bei CVD-Prozessen (CVD = chemical vapor deposition, chemische Dampfabscheidung) diskutiert.^[5] Cowley und Jones berichteten 1993 über die Synthese von monomeren basenstabilisierten Phosphanyl- und Arsanylalanen vom Typ **B** über eine Metathesereaktion.^[6] In **B** weist das Phosphoratom immer noch sterisch anspruchsvolle Substituenten auf, während die AlH_2 -Einheit durch eine Lewis-Base stabilisiert wird.

[*] Prof. Dr. M. Scheer, Dipl.-Chem. U. Vogel
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe
76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-7021
E-mail: mascheer@chemie.uni-karlsruhe.de
Dr. A. Y. Timoshkin
Philipps-Universität Marburg
35032 Marburg (Deutschland)

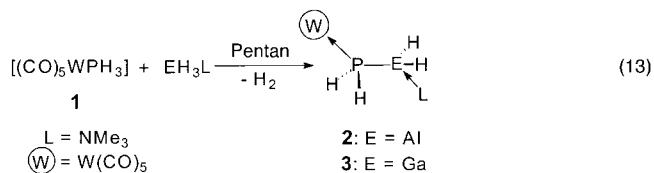
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A.Y.T. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.

Unser Interesse in diesem Forschungsgebiet liegt in der Synthese von unsubstituierten^[7] Oligomeren und Polymeren aus gemischten Liganden der Elemente der Gruppen 13 und 15. Unter Anwendung unseres generellen Konzeptes der Stabilisierung von instabilen Molekülen durch Fixierung des freien Elektronenpaares am Phosphor an Lewis-acide Metall-carbonylkomplexe^[8] gelang uns erstmals die Synthese von Lewis-Säure/Base-stabilisiertem Phosphanylalan bzw. -gallalan vom Typ **C**, über die wir im Folgenden berichten.

Laut unseren Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen^[9a] (Tabelle 1) stabilisiert die Koordination der Lewis-Base NMe_3 an $[\text{H}_2\text{AlPH}_2]$ das gebildete Addukt um 108 kJ mol^{-1} . Die zusätzliche Koordination der Lewis-Säure $[\text{W}(\text{CO})_5]$ bringt einen weiteren Energiegewinn von 154 kJ mol^{-1} . Hingegen beträgt die Stabilisierungsenergie nur 135 kJ mol^{-1} , wenn $[\text{H}_2\text{AlPH}_2]$ nur von der Lewis-Säure $[\text{W}(\text{CO})_5]$ koordiniert wird (Verbindung **D**). $[\text{H}_2\text{AlPH}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ **D** weist intramolekulare $(\text{O})\text{C} \cdots \text{Al}$ -Wechselwirkungen auf, um das Aluminiumatom zusätzlich abzusättigen. Deswegen scheint für $[\text{H}_2\text{AlPH}_2]$ die Stabilisierung durch eine Lewis-Säure und eine Base, wie es in **C** realisiert ist, sowohl aus sterischen als auch aus thermodynamischen Gründen essentiell zu sein, wobei die dadurch gewonnene Energie mit -262 kJ mol^{-1} höher ist als die Dimerisierungsenergie von $[\text{H}_2\text{AlPH}_2]$ (-147 kJ mol^{-1} , Tabelle 1). Außerdem ist interessant, dass die Gibbs-Energien der H_2 -Eliminierungsreaktionen zwischen ungeschütztem AlH_3 und PH_3 [Reaktion (9)] und zwischen ihren Donor-Acceptor Komplexen [Reaktion (7)] ähnlich groß sind. Die genutzten Schutzgruppen beeinflussen also nicht die Thermodynamik der Eliminierung, aber Folgereaktionen des gebildeten Produktes werden verhindert. Die Verbindung $[\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{AlPH}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ erweist sich bei 298 K als stabil sowohl in Bezug auf den Zerfall in die Komponenten [Reaktion (4)] als auch in Bezug auf einen möglichen Zerfall in $[\text{H}_2\text{AlPH}_2]$ und $[\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{W}(\text{CO})_5]$ [Reaktion (12)].

Weil sterisch ungeschützte σ -gebundene Verbindungen der Gruppe 13/15 empfindlich gegen Donorlösungsmittel wie THF sind, erschien uns die H_2 -Elimierung^[10] für den experimentellen Zugang zu Komplexen des Typs **C** als Methode der Wahl. So führen Reaktionen von $[W(CO)_5PH_3]$ **1** mit $EH_3 \cdot NMe_3$ in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel in guten Ausbeuten zu den neuen Komplexen $[(CO)_5W]H_2PEH_2 \cdot NMe_3$ (**2**: E = Al, **3**: E = Ga). Experimente, die entsprechende borsubstituierte Verbindung auf dem gleichen Weg zu

synthesieren, scheiterten an der geringen Reaktivität des Boran-Triethylamin-Adduktes gegenüber **1** [Gl. (13)].



Die Verbindungen **2** und **3** bilden farblose Kristalle, die sich rasch gelblich verfärben, wenn sie dem Licht ausgesetzt werden. Sie sind bei Raumtemperatur ohne Zersetzung in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel löslich.^[11] In ihren Massenspektren konnte jeweils der Molekülionenpeak detektiert werden. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **2** zeigt ein breites Triplet bei $\delta = -250$ (¹J(P,H) = 283 Hz), das im Vergleich zur Startverbindung [W(CO)₅PH₃] ($\delta = -184$) zu höherem Feld verschoben ist, wie es für die Substitution eines Protons durch das elektropositive Aluminiumatom zu erwarten ist. In Übereinstimmung damit wird im ³¹P-NMR-Spektrum von **3** ein Signal bei $\delta = -240$ beobachtet, das wegen der Kopplung des Phosphoratoms mit den Protonen am P- bzw. Ga-Atom in ein Triplet von Triplets aufgespalten ist. Das Raman-Spektrum von **2** zeigt für die C-O-Streckschwingungen vier Banden bei 1894, 1917, 1966 und 2077 cm⁻¹, eine Bande für die P-H-Schwingung bei 2323 cm⁻¹ und eine Al-H-Absorption bei 1819 cm⁻¹, was in guter Übereinstimmung mit den berechneten Frequenzen ist.^[9b] Außerdem zeigt die breite Bande bei 1680 cm⁻¹ die Anwesenheit von Al-H···Al-Hydridbrücken an. Diese Vermutung wird durch die Röntgenstrukturanalyse von **2** bestätigt, die ein H-verbrücktes Dimer im Festkörper zeigt (Abbildung 1, die H-Atome am Phosphor- und Aluminiumatom konnten lokalisiert und frei verfeinert werden).

In der Molekülstruktur von **2**^[12] (Abbildung 1) liegt das Aluminiumatom in einer verzerrten trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre vor (P-Al-N 103.28(8) $^{\circ}$), wobei der Al \cdots H3'-Abstand zum zweiten Molekül 2.053 Å beträgt (vgl. 1.553 Å für den intramolekularen Al-H3-Abstand). Ähnlich lange Hydridbrücken wurden im Dimer [H₃Al-(NMe₂CH₂Ph)]₂ gefunden (2.07(2) Å).^[13] Die lokale Geometrie um die Al-P-Achse ist fast ekliptisch (Torsionswinkel H2-P-Al-H3 11 $^{\circ}$) und deswegen nicht mit der berechneten

Tabelle 1. Berechnete Standardenthalpien ΔH_{298}^0 [kJ mol⁻¹], Gibbs-Energien ΔG_{298}^0 [kJ mol⁻¹] und -entropien ΔS_{298}^0 [J K⁻¹ mol⁻¹] von Gasphasenreaktionen auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau (ECP für W).

Reaktion		ΔH_{298}^0	ΔS_{298}^0	ΔG_{298}^0
$2\text{H}_2\text{AlPH}_2 = [\text{H}_2\text{AlPH}_2]_2$	(1)	-147.4	-181.4	-93.3
$\text{H}_2\text{AlPH}_2 + \text{NMe}_3 = [\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{AlPH}_2]$	(2)	-108.3	-160.4	-60.5
$\text{H}_2\text{AlPH}_2 + [\text{W}(\text{CO})_5] = [\text{H}_2\text{AlPH}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$	(3)	-134.9	-180.6	-81.1
$\text{H}_2\text{AlPH}_2 + \text{NMe}_3 + [\text{W}(\text{CO})_5] = [\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{AlPH}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$	(4)	-262.2	-333.6	-162.8
$\text{AlH}_3 + \text{NMe}_3 = [\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3]$	(5)	-117.0	-150.6	-72.1
$\text{PH}_3 + [\text{W}(\text{CO})_5] = [\text{H}_3\text{P}[\text{W}(\text{CO})_5]]$	(6)	-129.5	-138.1	-88.3
$[\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3] + [\text{H}_3\text{P}[\text{W}(\text{CO})_5]] = [\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{AlPH}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}] + \text{H}_2$	(7)	-44.6	-52.6	-28.9
$\text{AlH}_3 + \text{PH}_3 = \text{H}_3\text{AlPH}_3$	(8)	-49.4	-121.3	-13.3
$\text{AlH}_3 + \text{PH}_3 = \text{H}_2\text{AlPH}_2 + \text{H}_2$	(9)	-28.8	-7.6	-26.5
$\text{AlH}_3 + \text{PH}_3 = \frac{1}{2}[\text{H}_2\text{AlPH}_2]_2 + \text{H}_2$	(10)	-102.5	-98.3	-73.2
$[\text{W}(\text{CO})_5] + \text{NMe}_3 = [\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{W}(\text{CO})_5]$	(11)	-111.5	-163.2	-62.9
$[\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{AlPH}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}] = \text{H}_2\text{AlPH}_2 + [\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{W}(\text{CO})_5]$	(12)	150.7	170.4	99.9

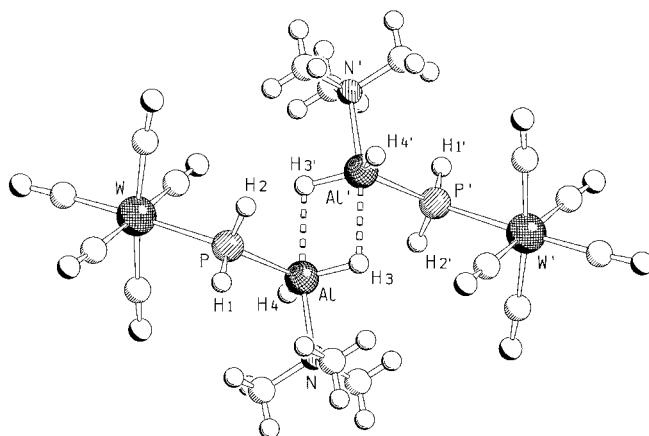


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [°]: Al-P 2.367(1), W-P 2.5491(9), Al-N 2.036(3), Al-H4 1.532, Al-H3 1.553, Al···H3 2.053; W-P-Al 118.44(4), P-Al-N 103.28(8), W-P-Al-N 118.5, H2-P-Al-H3 11.3.

Struktur für freies $[H_2AlPH_2]$ in Übereinstimmung, wo eine *gauche*-Konformation mit einer fast planaren Geometrie am Al-Atom vorliegt (Torsionswinkel 45°). Wegen der schwachen π -Wechselwirkung kombiniert mit ionischen Bindungsbeiträgen ist die Al-P-Bindung in $[H_2AlPH_2]$ (2.335 Å^[3c]) kürzer als die in **2** (2.377(1) Å), wo solche π -Wechselwirkungen nicht möglich sind. Die Al-P-Bindungslänge in **2** liegt im Bereich bekannter monomerer Verbindungen mit organischen Substituenten. Sie ist jedoch signifikant kürzer als die in $[(CO)_5CrPPh_2Al(CH_2SiMe_3)_2 \cdot NMe_3]$ (2.485(1) Å),^[14] was hauptsächlich auf die sterische Abstoßung der Substituenten am Al- bzw. P-Atom in letzterer Verbindung zurückgeführt werden kann. In **2** ist die W-P-Bindung (2.549(1) Å) bzw. die Al-N-Bindung (2.036(3) Å) ähnlich lang wie die in $[W(CO)_5PH_3]$ **1** (2.491(2) Å),^[15] $[W(CO)_5PMe_3]$ (2.516(2) Å)^[16] und $[W(CO)_5PPh_3]$ (2.545(1) Å)^[17] bzw. die in $AlH_3 \cdot N(C_2H_4)_3CH$ (1.991(4) Å)^[18] und $[(CO)_5CrP-Ph_2Al(CH_2SiMe_3)_2 \cdot NMe_3]$ (2.049(3) Å).^[14]

Die Strukturomoptimierung von $[(CO)_5W]H_2PAIH_2 \cdot NMe_3$ mittels DFT-Methoden^[9] ohne Symmetrieeinschränkungen und engen Konvergenzkriterien ergab, dass das *cis*-Isomer um 5 kJ mol⁻¹ gegenüber dem experimentell beobachteten *trans*-Isomer stabiler sein sollte. Weil dieser Energieunterschied aber relativ klein ist, könnte der Einfluss anderer Wechselwirkungen in der Festkörperstruktur von **2** gemeinsam mit der intermolekularen Dimerisierung über Al···H-Brücken von wesentlicher Bedeutung für die Bevorzugung des experimentell beobachteten *trans*-Isomers im Festkörper sein.

Wie **2** kristallisiert der Komplex **3** in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Verbindungen sind aber nicht isostrukturell, da **3** im Kristall monomer ohne intermolekulare H-Brücken vorliegt. Im Unterschied zur ekliptischen Konformation des dimeren Al-Komplexes **2** führt die monomere Struktur von **3** zu einer leicht gestaffelten Anordnung (Abbildung 2, Torsionswinkel H1-P-Ga-H4 81.4°). Das berechnete freie Molekül $[H_2GaPH_2]$ weist einen Torsionswinkel von 44° auf.^[4] Der Ga-P-Abstand in **3** (2.349(2) Å) ist etwas länger als im freien $[H_2GaPH_2]$ (2.328 Å) und in den monomeren Verbindungen, die durch sterisch anspruchsvolle Liganden stabilisiert werden (z. B. $tBu_2GaP(Mes^*)SiPh_3$, 2.295(3) Å, Mes* = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl^[19]). In letzteren Verbindungen besteht eine Wechselwirkung zwischen dem unbesetzten Orbital am planaren Ga-Atom und dem freien Elektronenpaar des Phosphoratoms, was mit einer abgeflachten Geometrie am Phosphoratom einhergeht. Der Ga-P-Abstand wird aufgeweitet, wenn der sterische Anspruch der Substituenten steigt (z. B. $tBu_2PGaTmp_2$, 2.4225(8) Å,Tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinat^[20]).

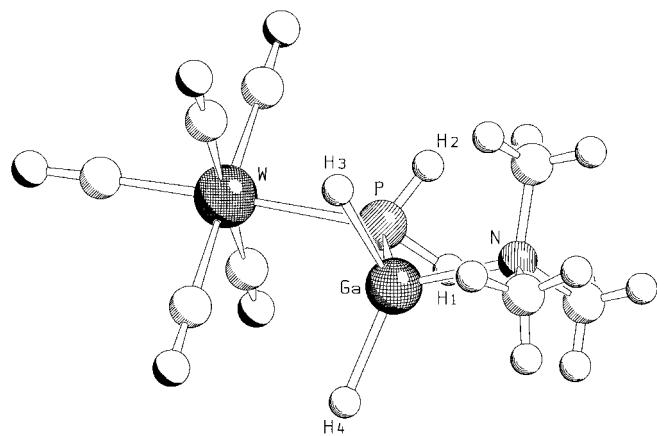


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [°]: Ga-P 2.349(2), W-P 2.537(2), Ga-N 2.039(7); W-P-Ga 114.72(7), P-Ga-N 107.4(2), W-P-Ga-N 158.95, H1-P-Ga-H4 81.4.

Den hier vorgestellten Ergebnissen zufolge ist eine Lewis-Säure/Base-Stabilisierung notwendig, um die Stammverbindungen des Phosphanylalans bzw. -gallans zu stabilisieren. Wegen ihrer starken Tendenz, Wasserstoff zu verlieren, eröffnen die neuartigen Verbindungen immense Perspektiven zur Synthese von neuen substituentenfreien Oligomeren bestehend aus den Elementen der Gruppen 13 und 15, die an Übergangsmetallzentren gebunden sind. Außerdem könnte ihre Verwendung als Molekülvorstufen für CVD-Prozesse interessant sein.

Experimentelles

$[(CO)_5W]H_2PAIH_2 \cdot NMe_3$ **2**: 358 mg (1.00 mmol) $[W(CO)_5PH_3]$ ^[15] und 89 mg (1.00 mmol) $AlH_3 \cdot NMe_3$ ^[21] werden in 50 mL *n*-Hexan unter Stickstoff so lange unter Rückfluss erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet ist (ca. 2 h). Die Reaktionslösung wird filtriert und das Filtrat auf ca. 30 mL eingeengt. Nach einem Tag bei -30°C erhält man 200 mg (45%) **2** als farblose Kristalle. 1H -NMR (300 MHz, $[D_8]Toluol$, -40°C, TMS ext.): δ = 1.41 (s, 9H; NMe₃), 1.70 (d, $^1J(P,H)$ = 283 Hz, 2H; PH₂); ^{31}P -NMR (101 MHz, $[D_8]Toluol$, -40°C, H_3PO_4 ext.): δ = -250 (t, $^1J(P,H)$ = 283 Hz); MS (FI, 10 kV, 120°C): m/z : 445 (7) [$M^+ + H$]; Raman (Festkörper): ν = 2941 (w), 2865 (w), 2803 (w), 2323 (m), 2068 (m), 1975 (sh), 1966 (vs), 1917 (w), 1894 (m), 1819 (w), 1680 (w, br.), 460 (m), 438 (m), 103 cm⁻¹ (m).

$[(CO)_5W]H_2PGaH_2 \cdot NMe_3$ **3**: 358 mg (1.00 mmol) $[W(CO)_5PH_3]$ und 132 mg (1.00 mmol) $GaH_3 \cdot NMe_3$ ^[22] werden in 50 mL *n*-Pentan unter Stickstoff so lange unter Rückfluss erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet ist (ca. 1 h). Danach wird filtriert und das Filtrat auf ca. 30 mL eingeengt. Nach der Kristallisation bei -30°C erhält man Kristalle von **3**, die unter Lichtausschluss gehandhabt werden sollten. Ausbeute 190 mg (39%). 1H -NMR (300 MHz, $[D_8]Toluol$, -40°C, TMS ext.): δ = 1.46 (s, 9H; NMe₃), 1.84 (dt, $^1J(P,H)$ = 293 Hz, $^3J(H,H)$ = 3 Hz; PH₂), 4.74 (d, br., $^2J(P,H)$ = 46 Hz; GaH₂); ^{31}P { 1H }-NMR (101 MHz, $[D_8]Toluol$, -40°C, H_3PO_4 ext.): δ = -240 (s, $^1J(W,P)$ = 165 Hz; PH₂); ^{31}P -NMR (101 MHz, $[D_8]Toluol$, -40°C, H_3PO_4 ext.): δ = -240 (tt, $^1J(H,P)$ = 293, $^2J(H,P)$ = 46 Hz; PH₂); MS (EI, 80°C): m/z : 488 (0.2) [M^+], 460 (0.2) [$M^+ - CO$], 429 (0.1) [$M^+ -$

NMe₃]; Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ = 2942 (w), 2859 (w), 2806 (w), 2335 (m), 2069 (m), 1971 (vs), 1944 (m), 1919 (m), 1895 (s), 1066 (w), 433 (m), 343 (w), 108 cm⁻¹ (s).

Eingegangen am 10. Juli 2001 [Z17464]

[1] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3503.

[2] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 161–166.

[3] a) H.-J. Himmel, A. J. Downs, J. C. Green, T. M. Greene, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 535–545; b) R. D. Davy, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3135–3142; c) berechnet auf dem TZ2P-CCSC-Niveau.

[4] T. J. Dudley, W. W. Brown, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5152–5160.

[5] a) *CVD of Compound Semiconductors: Precursor Synthesis, Development and Applications* (Hrsg.: A. C. Jones, P. O'Brien), VCH, Weinheim, **1996**; b) R. L. Wells, W. L. Gladfelter, *J. Cluster Sci.* **1997**, *8*, 217–237.

[6] D. A. Atwood, L. Contreras, A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, *Organometallics* **1993**, *12*, 17–18.

[7] D. h. frei von organischen Substituenten.

[8] M. Scheer, P. Kramkowski, K. Schuster, *Organometallics* **1999**, *18*, 2874–2883; U. Vogel, G. Stößer, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1476–1478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1443–1445; M. Scheer, K. Schuster, U. Becker, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1996**, *109*–110, 141–144.

[9] a) Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Gaussian-98-Standardprogramm durchgeführt (Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**). Das B3LYP-Funktional (A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–793) wurde zusammen mit den Standard 6-31G*-Basissätzen für H-, C-, N-, Al- und P-Atome benutzt. Für die Wolframatome wurde der ECP-Basissatz von Hay und Wadt (P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310) verwendet. Alle Strukturen wurden vollständig optimiert mit nachfolgender Schwingungsanalyse und stellen ein Minimum auf der Fläche der potentiellen Energie dar. b) Berechnete Raman-Frequenzen gemäß der B3LYP-Methode (vgl.: A. Y. Timoshkin, H. F. Bettinger, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5668–5678): $\tilde{\nu}$ (C–O): 1920, 1938, 1951, 1977, 2048 cm⁻¹; $\tilde{\nu}$ (Al–H): 1816, 1836; $\tilde{\nu}$ (P–H): 2312, 2316 cm⁻¹.

[10] Für H₂-Eliminierungsreaktionen zur Bindungsknüpfung zwischen Elementen der 13. und 15. Gruppe siehe z.B.: M. Driess, S. Kuntz, K. Merz, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1628–1632.

[11] In Toluol und CH₂Cl₂ finden H₂-Eliminierungen statt, in Donorlösungsmitteln wie THF eine rasche Zersetzung. Die ³¹P-NMR-Spektren dieser letzteren Lösungen geben Hinweise auf ein ionisches Zersetzungsprodukt der möglichen Formel $\{[(CO)_5W]_2PH_2\}^-$.

[12] Kristallstrukturdaten von **2** und **3**: IPDS-Gerät der Firma STOE mit Ag_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$) für **2** und Ag_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) für **3**, Lösung mit Direkten Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome an C-Atomen wurden in idealisierten Positionen fixiert und nach dem Reitermodell isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome an den Phosphor-, Aluminium- und Galliumatomen wurden frei verfeinert; Lösung und Verfeinerung der Strukturen gegen F^2 mit den Programmen SHELXS-93^[23a] bzw. SHELXL-97^[23b] **2**: C₈H₁₃AlNO₅PW, $M_r = 444.99$, Kristallgröße 0.40 \times 0.20 \times 0.08 mm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 6.562(1)$, $b = 13.495(3)$, $c = 17.295(4) \text{ \AA}$, $\beta = 100.29(3)^\circ$, $T = 210(2) \text{ K}$, $Z = 4$, $V = 1506.9(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.961 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Ag}_{\text{K}\alpha}) = 4.219 \text{ mm}^{-1}$, 4058 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0435$, $2\theta_{\text{max.}} = 46.3^\circ$), davon 3637 beobachtet mit $F_o = 4\sigma(F_o)$; 173 Parameter, $R_1 = 0.0246$, $wR_2 = 0.0638$. **3**: C₈H₁₃GaNO₅PW, $M_r = 487.73$, Kristallgröße 0.50 \times 0.30 \times 0.02 mm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 6.629(1)$, $b = 11.533(2)$, $c = 20.112(4) \text{ \AA}$, $\beta = 90.27(3)^\circ$, $T = 200(1) \text{ K}$, $Z = 4$, $V = 1537.4(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.107 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 9.338 \text{ mm}^{-1}$, 2912 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.1058$, $2\theta_{\text{max.}} = 52^\circ$), davon 2623 beobachtet mit $F_o = 4\sigma(F_o)$; 161 Parameter, $R_1 = 0.0437$, $wR_2 = 0.1137$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-166049 (**2**) und -166050 (**3**) 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).

[13] J. L. Atwood, F. R. Bennett, F. M. Elms, C. Jones, C. L. Raston, K. D. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8183–8185.

[14] C. Tessier-Youngs, C. Bueno, O. T. Beachley, Jr., M. R. Churchill, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1054–1059.

[15] U. Vogel, M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1593–1598.

[16] F. A. Cotton, D. J. Daresbourg, B. W. S. Kolthammer, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4440–4442.

[17] M. J. Aroney, I. E. Buys, M. S. Davies, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2827–2834.

[18] J. L. Atwood, K. W. Butz, M. G. Gardiner, C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, K. D. Robinson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3482–3487.

[19] M. A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4038–4039.

[20] G. Linti, R. Frey, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 663–668.

[21] K. Ruff, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 30–37.

[22] D. F. Shriver, A. E. Shirk, *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 42–45.

[23] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-93, Universität Göttingen, **1993**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.

P₅X₂⁺ (X = Br, I), ein phosphorreiches binäres P-X-Kation mit einem C_{2v}-symmetrischen P₅-Käfig**

Ingo Krossing* und Ines Raabe

Jack Passmore gewidmet

Unser Wissen über einfache Kationen mit einem Polyphosphorskelett ist noch immer sehr begrenzt. Dies ist auf das Unvermögen des Phosphors zurückzuführen, positive Ladung zu übernehmen. In der Gasphase konnte man durch massenspektrometrische Untersuchungen nackte Polyphosphatkationen bis P₈₉^[1, 2] und binäre P-X-Kationen (X = Halogen) detektieren.^[3] Ihre Strukturen wurden mit quanten-

[*] Dr. I. Krossing, I. Raabe

Universität Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-48-54
E-mail: krossing@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. H. Schnöckel für hilfreiche Diskussionen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.