

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. Ciosowski, 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-Basisatz 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 $[(CO_5W_2)PH_2]^-$.
- [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 × 0.20 × 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 × 0.30 × 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 Struktur faktoren) 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 phosphorreichtes 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

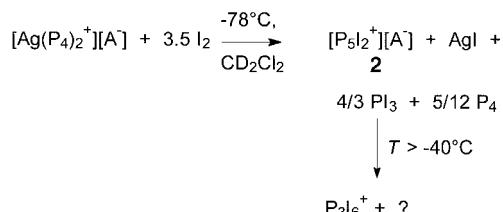
Universität Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-48-54
E-mail: krossing@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] 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.

chemischen Methoden ermittelt.^[4, 5] Im festen Zustand hingegen sind nur die PX_4^+ - ($\text{X}=\text{F}-\text{I}$)^[6] und P_2I_5^+ -Ionen^[7, 8] bekannt – dies sei mit der Vielfalt bekannter Polyphosphor-(Zintl)-Anionenstrukturen kontrastiert.^[9] Klassische schwach basische Gegenanionen werden von diesen Kationen zerstellt.^[10] Kürzlich berichteten wir über nichtoxidierende, schwach koordinierende Anionen des Typs $\text{Al}(\text{OR})_4^-$ ($\text{OR}=\text{polyfluoriertes aliphatisches Alkoxid}$).^[11, 12] Diese Anionen stabilisieren auch binäre Ag-P -Kationen, z. B. D_{2h} -symmetrisches $\text{Ag}(\text{P}_4)_2^+$.^[13, 14] Die Umsetzung von $[\text{Ag}(\text{P}_4)_2^+][\text{A}^-]$ ($\text{A}^-=\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4^-$) mit X_2 ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) lieferte zwar Hinweise auf eine intermediäre Bildung des reaktiven P_5^+ -Ions, letztlich führte die Reaktion aber lediglich zur Bildung des ersten niedervalenten binären P-X -Kations, des C_2 -symmetrischen P_3I_6^+ mit P_3 -Rückgrat.^[15]

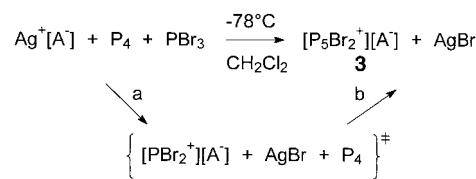
In dieser Arbeit beschreiben wir eine neue Untersuchung dieser Reaktion mit Tieftemperatur-in-situ-NMR-Spektroskopie. Nach Umsetzung von $[\text{Ag}(\text{P}_4)_2^+][\text{A}^-]$ mit 3.5 Äquivalenten I_2 in CD_2Cl_2 bei -78°C findet man im In-situ- ^{31}P -NMR-Spektrum bei -80°C Signale für ein einziges Hauptprodukt (Spektrum siehe Hintergrundinformationen): $[\text{P}_5\text{I}_2^+][\text{A}^-]$ **2** (Schema 1). Mit einem größeren präparativen



Schema 1. Reaktionsweg für die Bildung und den anschließenden Zerfall des P_5I_2^+ -Ions.

Ansatz wurde dieses Ergebnis bestätigt (Massenbilanz, Raman-Spektrum von **2**, PI_3^- und P_4 -Bildung). Das Reaktionsgemisch reagiert nach Schema 1 bereits bei -40°C zu P_3I_6^+ und anderen, bislang nicht identifizierten Verbindungen weiter.^[15] Für die Bildung und anschließende Zersetzung von P_5I_2^+ kann folgender Reaktionsverlauf vermutet werden: Es ist bekannt, dass P_4 mit I_2 direkt zu PI_3 reagiert (und erst dann weiter zu P_2I_4).^[16] PI_3 reagiert mit dem stark polarisierenden nackten Silberkation des $\text{Ag}^+[\text{A}^-]$ unter Bildung von AgI und PI_2^+ . Dieses „carbenoide“^[5] Kation inseriert unter Bildung von P_5I_2^+ in eine P-P-Bindung des P_4 -Tetraeders. Bei Erwärmung reagieren überschüssiges PI_3 und P_4 laut Raman-Spektrum zu P_2I_4 , welches bei etwa -40°C etwas löslich wird und dann mit P_5I_2^+ unter Bildung von P_3I_6^+ und P_4 reagiert. Diese Reaktion ist in CH_2Cl_2 um 26 kJ mol^{-1} exergon (COSMO-Solvatationsmodell)^[17, 18] und MP2/TZVPP-Rechnungen^[26-29].

Um die PI_2^+ -Insertions-Hypothese zu belegen, setzten wir P_4 , PBr_3 und $\text{Ag}^+[\text{A}^-]$ nach Schema 2 bei -78°C um. Tatsächlich ergab das In-situ- ^{31}P -NMR-Spektrum bei -80°C , dass $[\text{P}_5\text{Br}_2^+][\text{A}^-]$ **3** nach zehn Tagen Reaktionszeit bei dieser Temperatur das einzige P-haltige Reaktionsprodukt war. Dies bestätigt den in Schema 2, Schritt a und b beschriebenen Insertionsmechanismus und ist außerdem in Übereinstimmung mit den auf MP2/TZVPP-Niveau^[26-29] be-



Schema 2. Reaktionsweg für die Bildung des P_5Br_2^+ -Ions: Das intermedial gebildete PBr_2^+ -Ion (a) inseriert in die P-P-Bindung des P_4 -Käfigs (b).

rechneten Gibbs-Reaktionsenthalpien für diese Reaktion in CH_2Cl_2 (COSMO-Solvatationsmodell)^[17]: $\Delta_rG(\text{Schritt b}, \text{CH}_2\text{Cl}_2) = -111 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[18] Ein größerer präparativer Ansatz lieferte temperatur-, luft- und feuchtigkeitsempfindliches, kristallines **3** in nahezu quantitativer Ausbeute. Festes **3** ist bei -30°C mindestens zwei Monate stabil. Die Struktur des C_{2v} -symmetrischen P_5 -Käfigs folgt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der P_5X_2^+ -Ionen^[19-21] ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$; siehe Abbildung 1 für P_5Br_2^+ -Spektrum).

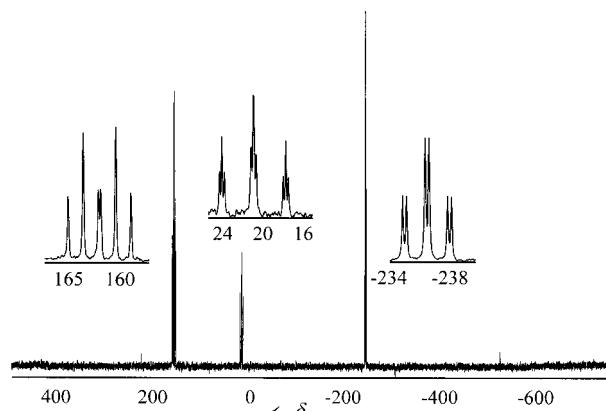


Abbildung 1. ^{31}P -NMR-Spektrum von **3** in CD_2Cl_2 bei 203 K .

Das P_5Br_2^+ -Ion ist laut ^{31}P -NMR-Spektrum bei 298 K starr. Die Einkristallstrukturanalyse^[22] eines farblosen monoklinen Blocks von **3** bestätigte das Vorliegen des nahezu C_{2v} -symmetrischen P_5Br_2^+ -Ions (Abbildung 2) und des intakten $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4^-$ -Ions (siehe Hintergrundinformationen).^[23]

Dieser P_5 -Käfig ist präzedenzlos und ist auch nicht als Ausschnitt in einem der vielen bisher bekannten Polyphosphide oder Organopolyphosphane enthalten.^[24, 25] Die P-P-Bindungslängen in P_5Br_2^+ ($2.150(7)$ – $2.262(8) \text{ \AA}$) ähneln denen in P_4 (2.21 \AA) oder

$\text{Ag}(\text{P}_4)_2^+$ (2.15 – 2.32 \AA),^[13] und die P-Br-Abstände liegen im normalen Bereich. Ab-initio-MP2/TZVPP^[26-29] und HF-DFT-MPW1PW91/6-311G(2df)-Rechnungen^[30-32] reproduzieren die Festkörpergeometrie innerhalb von 0.024 \AA und 1.2° . P_5Br_2^+ ist Rechnungen auf beiden Niveaus zufolge ein „echtes Minimum“; berechnete und experimentelle Strukturparameter sind in Tabelle 1 gegenübergestellt. Die Ergebnisse der MP2/TZVPP-Rechnungen für P_5I_2^+ sind ebenfalls angegeben.

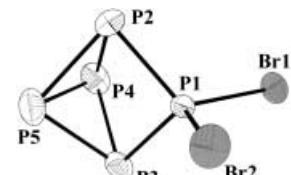


Abbildung 2. Die Struktur des P_5Br_2^+ -Ions in **3** bei 200 K (25-%-Ellipsoide).

Tabelle 1. Strukturparameter der $P_5X_2^+$ -Ionen ($X = Br$ (**3**), I (**2**)).^[a]

Parameter	3 , Exp. ^[b]	3 , MP2 ^[c]	3 , MPW1PW91 ^[d]	2 , MP2 ^[c]
P-X	2.140(3)	2.163	2.164	2.383
P1-P2,3	2.156(7)	2.167	2.171	2.181
P2,3-P4,5	2.239(8)	2.259	2.239	2.254
P4-P5	2.211(8)	2.222	2.194	2.229
X-P-X	106.4(2)	105.8	106.1	108.5
P2,3-P1-X	114.7(3)	114.6	115.0	114.2
P2-P1-P3	91.4(3)	92.6	90.9	90.9
P4,5-P2,3-P1	83.0(3)	82.0	83.1	83.1

[a] Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °. [b] Entsprechend der C_{2v} -Symmetrie gemittelt. [c] TZVPP-Basisatz. [d] 6-311G(2df)-Basisatz.

Die mit HF-DFT-Methoden berechneten Mulliken(NBO)-Ladungen zeigen, dass die einfach positive Ladung des $P_5Br_2^+$ -Ions über den P_5 -Käfig delokalisiert ist. Eine Partialladung von +0.27 (+0.47) wird P1 zugeordnet, +0.16 (+0.15) P2,3 und +0.14 (+0.13) P4,5. Die elektronegativeren Atome Br1,2 sind nahezu ungeladen (+0.06 bzw. -0.02). Raman-spektroskopisch wurde gezeigt, dass auch die erhaltenen Feststoffe, nicht nur die Einkristalle und Spezies in Lösung, aus reinem **2** und **3** bestehen. Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen von **2** und **3** sind in Tabelle 2 zusammengefasst.^[30] 10 (**2**) bzw. 13 (**3**) der 15 erwarteten Normalschwingungen des Kations wurden beobachtet. Alle Banden des P_5 -Käfigs sind gekoppelt. Die symmetrische Atmungsschwingung des P_5 -Käfigs (A_1 ; **2**: 541, **3**: 553 cm⁻¹) ist gegenüber der A_1 -Schwingung von P_4 (600 cm⁻¹) nur leicht abgeschwächt und energiereicher als die P-P-Schwingungen von rotem Phosphor (Bande bei höchster Energie: 461 cm⁻¹).^[33]

Das sehr schwach basische $Al[OC(CF_3)_3]_4^-$ -Ion stabilisiert in **2** und **3** das erste phosphorreiche binäre P-X-Kation ($X =$ Halogen, H, Organyl), dessen Herstellung und Charakterisierung hier beschrieben ist. Die Verwendung dieser nichtoxidierender Gegenionen liefert einen allgemeinen Ansatz zur Synthese solcher Verbindungen. Während der Reaktion treten intermediär PX_2^+ -Ionen auf ($X = Br, I$) – isoelektronisch mit Silylen SiX_2^- –, die eine eigene, hoch interessante Substanzklasse bilden. Ihr Vermögen, in Bin-

dungen zu inserieren, soll für Reaktionen mit anderen einfachen anorganischen oder organischen Verbindungen eingesetzt werden.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in fettfreien Apparaturen mit Schlenk- oder Handschuhbox-Techniken in gereinigtem, trockenem Argon oder Stickstoff durchgeführt. Alle Kolben waren mit Hähnen der Fa. J. Young verschlossen; das Lösungsmittel wurde über P_2O_5 getrocknet, destilliert, entgasst und unter N_2 über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Gelber Phosphor wurde sublimiert. Für weitere experimentelle Details siehe Hintergrundinformationen.

In-situ-Herstellung von **2**: 0.151 g (0.114 mmol) $Ag(P_4)_2^+[A^-]$ wurden in ein NMR-Röhrchen mit Hahn eingewogen. I_2 (0.101 g, 0.399 mmol) wurde bei 77 K auf den Feststoff sublimiert; anschließend wurden 0.9 mL CD_2Cl_2 in das Gemisch hineinkondensiert. Das NMR-Röhrchen wurde abgeschmolzen und bei -78 °C etwa 10 min in einem mit Trockeneis/2-Propanol gefüllten Ultraschallbad behandelt. Die ersten ^{31}P -NMR-Spektren wurden 30 min später aufgenommen und die ^{13}C - und ^{27}Al -NMR-Spektren nach Aufbewahrung bei -80 °C eine Woche später (das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte keine Zersetzung an). ^{13}C -NMR (63 MHz, CD_2Cl_2 , -90 °C): $\delta = 122.4$ (q, $J(C,F) = 290.1$ Hz; CF_3); ^{27}Al -NMR (78 MHz, CD_2Cl_2 , -90 °C): $\delta = 39.5$ (s, $v_{1/2} = 27$ Hz); ^{31}P -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , -90 °C): $\delta = 168.2$ (dt, $^1J(P_2,3, P_1) = 278.5$ Hz, $^1J(P_2,3, P_4,5) = 152.6$ Hz, 2P), -89.0 (tt, $^1J(P_1, P_2,3) = 278.5$ Hz, $^2J(P_1, P_4,5) = 26.7$ Hz, 1P), -193.9 (td, $^1J(P_4,5, P_2,3) = 152.6$ Hz, $^2J(P_4,5, P_1) = 26.7$ Hz, 2P). Nach Erwärmung auf -40 °C verschwinden die $P_3I_2^+$ -Signale und diejenigen für $P_3I_6^+$ erscheinen als Hauptprodukt-Peaks, neben weniger intensiven, nicht zugeordneten Signalen: ^{31}P -NMR (-80 °C): $\delta = 89.2$ (d, $^1J(P,P) = 385.5$ Hz, 2P), -4.6 (t, $^1J(P,P) = 385.5$ Hz, 1P).

Synthese von **2**: $Ag(P_4)_2^+[A^-]$ (1.020 g, 0.765 mmol) wurde in einen Zwei-Schenkel-Kolben, ausgerüstet mit einer gesinterten Glasfritte und zwei Hähnen der Fa. J. Young, eingewogen. I_2 (0.697 g, 2.746 mmol) wurde bei 77 K auf den Festkörper sublimiert; anschließend wurden 5 mL CH_2Cl_2 in das Gemisch hineinkondensiert. Der Kolben wurde in ein Trockeneis/2-Propanol-Bad gestellt, bis das Lösungsmittel geschmolzen war, und bei -80 °C aufbewahrt, wobei das Gemisch alle 30 Minuten für etwa eine Minute heftig geschüttelt wurde (10 ×). Nach vier Tagen bei -80 °C wurde die gelbe Lösung über dem gelb-orangefarbenen Niederschlag bei -80 °C filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden dann bei 0 °C im dynamischen Vakuum rasch ab kondensiert (erwartete Masse: 1.717 g, gefunden: 1.737 g), und der Kolben wurde unmittelbar in die Handschuhbox überführt. Gelbes lösliches **2** (0.963 g (0.700 mmol), erwartet: 1.052 g; Ausbeute: 92%) und 0.611 g unlösliche Bestandteile (erwartet: 0.665 g)

Tabelle 2. Experimentelle und unskalierte berechnete Schwingungsfrequenzen ν [s⁻¹] für **2** und **3**.

2 , $\nu_{exp.}$ (Int. [%])	2 , $\nu_{ber.}$ ^[a]	Symmetrie	3 , $\nu_{exp.}$ (Int. [%])	3 , $\nu_{ber.}$ (Int. [%]) ^[b]	Symmetrie	Zuordnung für 3
796 (21)			797 (34)			Al-O (vgl. 798 für $Ag(P_4)_2[A]$) ^[13]
745 (20)			747 (29)			Al-O (vgl. 746 für $Ag(P_4)_2[A]$) ^[13]
541 (32)	544	A_1	553 (71)	571 (100)	A_1	ν_s ; Atmungsschwingung des P_5 -Käfigs
unter A_1 bei 541?	537	B_1	534 (20)	557 (7)	B_1	ν_{as} ; P_2 -P1-P3
502 (20)	505	A_1	523 (51)	538 (27)	A_1	ν_s ; P_5 -Käfig
unter B_1 bei 448?	450	B_2	504 (11)	486 (4)	B_2	ν_{as} ; $P_2,3,1$ und $Br_1,2$
448 (10)	444	B_1	443 (20)	465 (10)	B_1	ν_{as} ; $P_2,3,4,5$
385 (30)	390	B_1	387 (31)	409 (35)	B_2	ν_{as} ; P_5 -Käfig
359 (sh)	357	A_2	375 (77)	383 (34)	A_1	ν_s ; $P_2,3,4,5$
354 (80)	350	A_1	361 (37)	382 (17)	A_2	ν_{as} ; $P_2,3,4,5$
329 (70)	314	A_1	331 (29)	344 (12)	A_1	ν_s ; P_5 -Käfig
318 (sh)			321 (24)			Anion (vgl. 322 für $Ag(P_4)_2[A]$) ^[13]
234 (4)			234 (8)			Anion (vgl. 234 für $Ag(P_4)_2[A]$) ^[13]
unter A_1 bei 168?	170	B_1	203 (100)	203 (35)	A_1	ν_s ; PBr_2 -Einheit
168 (100)	169	A_1	191 (37)	191 (11)	B_2	ν_{as} ; PBr_2 -Einheit
126 (4)	132	B_2	150 (20)	148 (5)	B_1	P2-P1-P3-Biegeschwingung
87 (4)	86	A_1	120 (9)	115 (10)	A_1	PBr_2 -Biegeschwingung
n.b. ^[c]	79	A_2	n.b. ^[c]	84 (3)	A_2	Käfigdeformation
n.b. ^[c]	56	B_1	n.b. ^[c]	60 (2)	B_2	Käfigdeformation

[a] MP2/TZVPP-Frequenzen. [b] MPW1PW91/6-311G(2df)-Frequenzen. [c] Nicht beobachtet.

wurden isoliert; weitere 0.140 g konnten nicht aus dem Kolben entnommen werden (gesamt: 0.963 g + 0.611 g + 0.140 g = 1.714 g; erwartet: 1.717 g). Raman-Spektren von **2** (Tabelle 2) und unlöslichen Bestandteilen (P_4 , PI_3 und Spuren von P_2I_4) wurden unmittelbar nach der Herstellung der Proben aufgenommen. Eine ^{31}P -NMR-Probe von gelbem **2** in CD_2Cl_2 ergab das gleiche Spektrum wie das aus der oben beschriebenen In-situ-Reaktion.

Synthese von **3**: $Ag^+(CH_2Cl_2)[A^-]$ (0.848 g, 0.731 mmol) und P_4 (0.086 g, 0.694 mmol) wurden in einen Zwei-Schenkel-Kolben, ausgerüstet mit einer gesinterten Glasfritte und zwei Hähnen der Fa. J. Young, eingewogen. 0.188 g (0.066 mL, 0.695 mmol) PBr_3 wurden bei 77 K zugegeben, und CH_2Cl_2 (10 mL) wurde aufkondensiert. Anschließend wurde das Gemisch 8 h bei $-78^\circ C$ gerührt und 10 d bei $-80^\circ C$ aufbewahrt. Unlösliches $AgBr$ wurde bei $-80^\circ C$ abfiltriert, und es wurde eine klare, farblose Lösung erhalten, die bei $0^\circ C$ auf etwa 1 mL eingeengt wurde. **3** kristallisierte aus dem gekühlten Filtrat ($-30^\circ C$) nahezu quantitativ in Form farbloser Blöcke. Ausbeute: 0.752 g (85%). ^{13}C -NMR (63 MHz, CD_2Cl_2 , $-70^\circ C$): $\delta = 121.5$ (q, $J(C,F) = 292.0$ Hz; CF_3); ^{27}Al -NMR (78 MHz, CD_2Cl_2 , $-70^\circ C$): $\delta = 38.7$ (s, $\nu_{1/2} = 12$ Hz); ^{31}P -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , $-80^\circ C$): $\delta = 162.0$ (dt, $J(P_2, P_1) = 320.9$ Hz, $J(P_2, P_4, 5) = 148.7$ Hz, 2P), 20.0 (tt, $J(P_1, P_2, 3) = 320.9$ Hz, $J(P_1, P_4, 5) = 25.8$ Hz, 1P), -237.1 (td, $J(P_4, 5, P_2, 3) = 148.7$ Hz, $J(P_4, 5, P_1) = 25.8$ Hz, 2P).

Eingegangen am 13. Juli 2001 [Z17496]

- [1] a) T. P. Martin, *Z. Phys. D* **1986**, 3, 211; b) R. Huang, H. Li, Z. Lin, S. Yang, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1418; c) R. B. Huang, Z. Y. Liu, P. Zhang, Y. B. Zhu, F. C. Lin, J. H. Zhao, L. S. Zheng, *Chin. J. Struct. Chem.* **1993**, 180; d) Z. Y. Liu, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Z. Phys. D* **1996**, 38, 171; e) M. D. Chen, J. T. Li, R. B. Huang, L. S. Zheng, C. T. Au, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 305, 439.
- [2] J. A. Zimmerman, S. B. H. Bach, C. H. Watson, J. R. Eyler, *J. Phys. Chem.* **1990**, 95, 98.
- [3] O. A. Mazyar, T. Baer, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 288, 327.
- [4] a) L. Latifzadeh-Masoudipour, K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 267, 545; b) L. Latifzadeh, K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 258, 393; c) L. Latifzadeh, K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 241, 13.
- [5] D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1087.
- [6] a) J. Passmore, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1251; b) C. Aubauer, M. Kaupp, T. M. Klapötke, H. Nöth, H. Pietrowski, W. Schnick, J. Senker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1880, zit. Lit.
- [7] S. Pohl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 498, 20.
- [8] C. Aubauer, G. Engelhardt, T. M. Klapötke, A. Schulz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1729.
- [9] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1623.
- [10] Die sehr hohen P-E-Bindungsenergien (E=F, O) führten zu Zersetzung der schwach basischen Gegenionen $M_nF_{5n+1}^-$ ($n = 1-4$, M=As, Sb) oder SO_3F^- . Reaktionen von P_4 mit $S_2O_6F_2$ führten zu elementarem Schwefel und P,F,O -Verbindungen, wobei der Schwefel anschließend durch überschüssiges $S_2O_6F_2$ zu Polyschwefelkationen oxidiert wurde. Versuche, $P_2I_5^+$ (vgl. $[P_2I_5][AlI_4]$) durch Reaktion von $I_3^+MF_6^-$ mit P_2I_4 in verschiedenen Lösungsmitteln bei $-78^\circ C$ herzustellen, führten zu Zersetzung unter Bildung von PF_3 , MI_3 und elementarem Iod (M=As, Sb).^[18]
- [11] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490.
- [12] S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 503.
- [13] I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4603.
- [14] „Superweak Complexes of Tetrahedral P_4 Molecules with the Silver Cation of Innocent Anions“: I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2002**, im Druck.
- [15] „Reactions of P_4 and I_2 with $Ag[Al(OC(CF_3)_3)_4]$: From Elusive Polyphosphorous Cations to Subvalent $P_3I_6^+$ and Phosphorus Rich $P_3I_2^{+/-}$ “: I. Krossing, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, angenommen.
- [16] B. W. Tattershall, N. L. Kendall, *Polyhedron* **1994**, 13, 1517.
- [17] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, 2, 799.
- [18] Einschließlich Nullpunktsenergie und Temperaturkorrekturen für die Gibbs-Enthalpie bei 298 K.
- [19] Das Signal des $P(X_2)$ -Atoms in $P_5X_2^+$ ist von $\delta(^3P) = +23$ (X=Br) nach $\delta(^3P) = -89$ (X=I) durch einen effektiven Fermi-Kontakt-Mechanismus^[20] stark hochfeldverschoben. Dieser Effekt führt auch zu einer extremen Hochfeldverschiebung des PI_4^+ -Signals ($\delta(^3P) = -475$ ^[6, 20, 21]).
- [20] M. Kaupp, C. Aubauer, G. Engelhardt, T. M. Klapötke, O. Malkina, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 3897.
- [21] Dies ist der Wert für $PI_4^+[A^-]$ (I. Krossing, unveröffentlichte Ergebnisse). Das Signal für festes $PI_4[MF_6]$ erscheint bei $\delta(^3P) = -517$ (M=As) und -519 (M=Sb).^[20]
- [22] Kristallstrukturanalyse von **3**: IPDS (Stoe), Graphitmonochromator, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, $T=200(2)$ K, Bestimmung der Elementarzelle: 5000 Reflexe, Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur, $\mu = 2.61 \text{ cm}^{-1}$, Lösung durch Direkte Methoden mit SHELXS-97, Verfeinerung gegen F^2 mit SHELXL-97. Raumgruppe: $P2/n$, $Z=2$, $a = 13.536(3)$, $b = 9.554(2)$, $c = 14.508(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90.15(3)^\circ$, $V = 1876.2(6) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.269 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max.}} = 52^\circ$, Reflexe: 14525 gesammelt, 3469 unabhängig, 2323 beobachtet (4o), 322 Parameter, 48 SADI-Restraints (zum Fixieren des Anions), $R_1 = 0.0957$, wR_2 (alle Daten) = 0.2823, $GooF = 1.082$. Durch weitere Kühlung auf 150 K wurde ein Phasenübergang induziert und alle der zehn getesteten Kristalle barsten, auch bei sehr langsamer Abkühlung. Die freie Rotation der zwölf CF_3 -Gruppen konnte daher nicht eingefroren werden und die Gütekoeffizienten bleiben relativ hoch. Zudem ist das $P_5Br_2^+$ -Ion über zwei unterschiedliche Positionen mit jeweils 50% Besetzung fehlgeordnet (siehe Hintergrundinformationen). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-167142“ 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).
- [23] Die Struktur von **3** im Festkörper lässt sich von einer verzerrten $CsCl$ -Packung herleiten, in der die nahezu sphärischen $Al(OR)_4^-$ -Ionen ein kubisch primitives Gitter bilden, in dem alle kubischen Lücken durch das $P_5Br_2^+$ -Ion besetzt sind.
- [24] Eine Suche in der „Chemical Abstracts Data Base“ mit dem Programm Scifinder und der „Cambridge Structural Database CSD“ mit dem Programm Conquest ergab keinen Treffer für diesen P_5 -Käfig. Ähnliche C_{2v} -symmetrische MP_4 -Einheiten (z.B. M=Ir), die formal eine P_4^{2-} -Gruppierung enthalten, sind bekannt.^[25]
- [25] M. Scheer, U. Becker, E. Matern, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 721.
- [26] Durchgeführt mit dem Programm TURBOMOLE.^[27]
- [27] TURBOMOLE, Version 5: a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165; b) M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 9183.
- [28] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chim. Acta* **1997**, 97, 331.
- [29] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571; b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829.
- [30] Durchgeführt mit dem Programm Gaussian 98.^[31] Schwingungsfrequenzen wurden durch Visualisierung der Schwingungen mit GaussView zugeordnet.
- [31] 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, A. G. Baboul, 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**.
- [32] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 664.
- [33] J. R. Durig, J. M. Casper, *J. Mol. Struct.* **1970**, 55, 351.