

NMe<sub>3</sub>]; 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<sup>-1</sup> (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. Stöber, 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 (Gaussian98 (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 Wolframatom 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<sup>-1</sup>;  $\tilde{\nu}$ (Al–H): 1816, 1836;  $\tilde{\nu}$ (P–H): 2312, 2316 cm<sup>-1</sup>.
- [10] Für H<sub>2</sub>-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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> finden H<sub>2</sub>-Eliminierungen statt, in Donorlösungsmitteln wie THF eine rasche Zersetzung. Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren dieser letzteren Lösungen geben Hinweise auf ein ionisches Zersetzungsprodukt der möglichen Formel [(CO)<sub>5</sub>W]<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.
- [12] Kristallstrukturdaten von **2** und **3**: IPDS-Gerät der Firma STOE mit AgK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.56087 Å) für **2** und AgK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å) 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<sup>2</sup> mit den Programmen SHELXS-93<sup>[23a]</sup> bzw. SHELXL-97<sup>[23b]</sup> **2**: C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>AlNO<sub>3</sub>PW, M<sub>r</sub> = 444.99, Kristallgröße 0.40 × 0.20 × 0.08 mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14); a = 6.562(1), b = 13.495(3), c = 17.295(4) Å,  $\beta$  = 100.29(3)°, T = 210(2) K, Z = 4, V = 1506.9(5) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.961 Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{AgK}\alpha)$  = 4.219 mm<sup>-1</sup>, 4058 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$  = 0.0435,  $2\theta_{\text{max}}$  = 46.3°), davon 3637 beobachtet mit  $F_o = 4\sigma(F_o)$ ; 173 Parameter,  $R_1$  = 0.0246,  $wR_2$  = 0.0638. **3**: C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>GaNO<sub>3</sub>PW, M<sub>r</sub> = 487.73, Kristallgröße 0.50 × 0.30 × 0.02 mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14); a = 6.629(1), b = 11.533(2), c = 20.112(4) Å,  $\beta$  = 90.27(3)°, T = 200(1) K, Z = 4, V = 1537.4(5) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 2.107 Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 9.338 mm<sup>-1</sup>, 2912 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$  = 0.1058,  $2\theta_{\text{max}}$  = 52°), davon 2623 beobachtet mit  $F_o = 4\sigma(F_o)$ ; 161 Parameter,  $R_1$  = 0.0437,  $wR_2$  = 0.1137. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) 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. Darensbourg, 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**.

## P<sub>5</sub>X<sub>2</sub><sup>+</sup> (X = Br, I), ein phosphorreiches binäres P-X-Kation mit einem C<sub>2v</sub>-symmetrischen P<sub>5</sub>-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 Polyphosphorkationen bis P<sub>89</sub><sup>+[1,2]</sup> und binäre P-X-Kationen (X = Halogen) detektieren.<sup>[3]</sup> Ihre Strukturen wurden mit quanten-

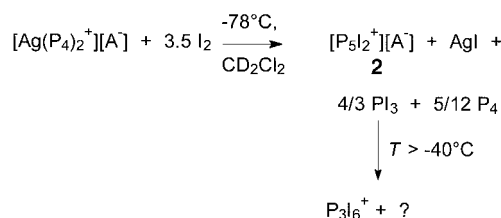
[\*] Dr. I. Krossing, I. Raabe  
Universität Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie  
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-48-54  
E-mail: krossing@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] 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.<sup>[4, 5]</sup> Im festen Zustand hingegen sind nur die  $PX_4^{+}$ - ( $X = F-I$ )<sup>[6]</sup> und  $P_2I_5^{+}$ -Ionen<sup>[7, 8]</sup> bekannt – dies sei mit der Vielfalt bekannter Polyphosphor-(Zintl)-Anionenstrukturen kontrastiert.<sup>[9]</sup> Klassische schwach basische Gegenanionen werden von diesen Kationen zersetzt.<sup>[10]</sup> Kürzlich berichteten wir über nichtoxidierende, schwach koordinierende Anionen des Typs  $Al(OR)_4^{-}$  ( $OR$  = polyfluoriertes aliphatisches Alkoxid).<sup>[11, 12]</sup> Diese Anionen stabilisieren auch binäre Ag-P-Kationen, z.B.  $D_{2h}$ -symmetrisches  $Ag(P_4)_2^{+} \mathbf{1}^{+}$ .<sup>[13, 14]</sup> Die Umsetzung von  $[1^{+}][A^{-}]$  ( $A^{-} = Al[OC(CF_3)_3]_4^{-}$ ) mit  $X_2$  ( $X = Br, I$ ) 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.<sup>[15]</sup>

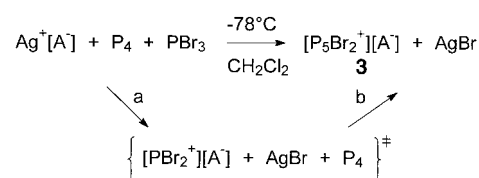
In dieser Arbeit beschreiben wir eine neue Untersuchung dieser Reaktion mit Tieftemperatur-in-situ-NMR-Spektroskopie. Nach Umsetzung von  $[Ag(P_4)_2^{+}][A^{-}]$  mit 3.5 Äquivalenten  $I_2$  in  $CD_2Cl_2$  bei  $-78^{\circ}C$  findet man im In-situ- $^{31}P$ -NMR-Spektrum bei  $-80^{\circ}C$  Signale für ein einziges Hauptprodukt (Spektrum siehe Hintergrundinformationen):  $[P_5I_2^{+}][A^{-}] \mathbf{2}$  (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  $\mathbf{2}$ ,  $PI_3$ - und  $P_4$ -Bildung). Das Reaktionsgemisch reagiert nach Schema 1 bereits bei  $-40^{\circ}C$  zu  $P_3I_6^{+}$  und anderen, bislang nicht identifizierten Verbindungen weiter.<sup>[15]</sup> 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  $P_2I_4$ ).<sup>[16]</sup>  $PI_3$  reagiert mit dem stark polarisierenden nackten Silberkation des  $Ag^{+}[A^{-}]$  unter Bildung von  $AgI$  und  $PI_2^{+}$ . Dieses „carbenoide“<sup>[15]</sup> 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  $-40^{\circ}C$  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  $26 \text{ kJ mol}^{-1}$  exergon (COSMO-Solvatationsmodell<sup>[17, 18]</sup> und MP2/TZVPP-Rechnungen<sup>[26–29]</sup>).

Um die  $PI_2^{+}$ -Insertions-Hypothese zu belegen, setzten wir  $P_4$ ,  $PBr_3$  und  $Ag^{+}[A^{-}]$  nach Schema 2 bei  $-78^{\circ}C$  um. Tatsächlich ergab das In-situ- $^{31}P$ -NMR-Spektrum bei  $-80^{\circ}C$ , dass  $[P_5Br_2^{+}][A^{-}] \mathbf{3}$  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<sup>[26–29]</sup> be-



Schema 2. Reaktionsweg für die Bildung des  $P_5Br_2^{+}$ -Ions: Das intermediär 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<sup>[17]</sup>:  $\Delta_r G$  (Schritt b,  $CH_2Cl_2$ ) =  $-111 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[18]</sup> Ein größerer präparativer Ansatz lieferte temperatur-, luft- und feuchtigkeitsempfindliches, kristallines  $\mathbf{3}$  in nahezu quantitativer Ausbeute. Festes  $\mathbf{3}$  ist bei  $-30^{\circ}C$  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<sup>[19–21]</sup> ( $X = Br, I$ ; siehe Abbildung 1 für  $P_5Br_2^{+}$ -Spektrum).

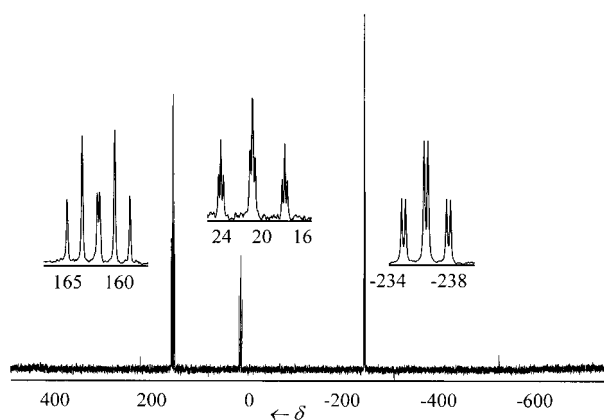


Abbildung 1.  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von  $\mathbf{3}$  in  $CD_2Cl_2$  bei 203 K.

Das  $P_5Br_2^{+}$ -Ion ist laut  $^{31}P$ -NMR-Spektrum bei 298 K starr. Die Einkristallstrukturanalyse<sup>[22]</sup> eines farblosen monoklinen Blocks von  $\mathbf{3}$  bestätigte das Vorliegen des nahezu  $C_{2v}$ -symmetrischen  $P_5Br_2^{+}$ -Ions (Abbildung 2) und des intakten  $Al[OC(CF_3)_3]_4^{-}$ -Ions (siehe Hintergrundinformationen).<sup>[23]</sup> Dieser  $P_5$ -Käfig ist präzedenzlos und ist auch nicht als Ausschnitt in einem der vielen bisher bekannten Polyphosphide oder Organopolyphosphane enthalten.<sup>[24, 25]</sup> Die P-P-Bindungslängen in  $P_5Br_2^{+}$  (2.150(7)–2.262(8) Å) ähneln denen in  $P_4$  (2.21 Å) oder  $Ag(P_4)_2^{+}$  (2.15–2.32 Å),<sup>[13]</sup> und die P-Br-Abstände liegen im normalen Bereich. Ab-initio-MP2/TZVPP<sup>[26–29]</sup> und HF-DFT-MPW1PW91/6-311G(2df)-Rechnungen<sup>[30–32]</sup> reproduzieren die Festkörpergeometrie innerhalb von 0.024 Å und  $1.2^{\circ}$ .  $P_5Br_2^{+}$  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.

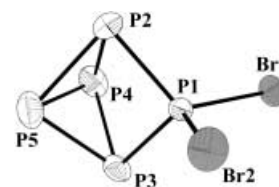


Abbildung 2. Die Struktur des  $P_5Br_2^{+}$ -Ions in  $\mathbf{3}$  bei 200 K (25%-Ellipsoide).

Tabelle 1. Strukturparameter der  $P_5X_2^+$ -Ionen ( $X = \text{Br}$  (**3**),  $\text{I}$  (**2**)).<sup>[a]</sup>

Parameter	<b>3</b> , Exp. <sup>[b]</sup>	<b>3</b> , MP2 <sup>[c]</sup>	<b>3</b> , MPW1PW91 <sup>[d]</sup>	<b>2</b> , MP2 <sup>[c]</sup>
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 Br<sub>1,2</sub> 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.<sup>[30]</sup> 10 (**2**) bzw. 13 (**3**) der 15 erwarteten Normal-schwingungen 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  $\text{cm}^{-1}$ ) ist gegenüber der  $A_1$ -Schwingung von  $P_4$  (600  $\text{cm}^{-1}$ ) nur leicht abgeschwächt und energiereicher als die P-P-Schwingungen von rotem Phosphor (Bande bei höchster Energie: 461  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[33]</sup>

Das sehr schwach basische  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4^-$ -Ion stabilisiert in **2** und **3** das erste phosphorreiche binäre P-X-Kation ( $X = \text{Halogen, H, Organyl}$ ), dessen Herstellung und Charakterisierung hier beschrieben ist. Die Verwendung dieser nichtoxidierenden Gegenionen liefert einen allgemeinen Ansatz zur Synthese solcher Verbindungen. Während der Reaktion treten intermediär  $PX_2^+$ -Ionen auf ( $X = \text{Br, I}$ ) – isoelektronisch mit Silylen  $\text{SiX}_2^-$ , 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, entgast 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)  $\text{Ag}(\text{P}_4)_2^+[\text{A}^-]$  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  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  in das Gemisch hineinkondensiert. Das NMR-Röhrchen wurde abgeschmolzen und bei  $-78^\circ\text{C}$  etwa 10 min in einem mit Trockeneis/2-Propanol gefüllten Ultraschallbad behandelt. Die ersten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden 30 min später aufgenommen und die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren nach Aufbewahrung bei  $-80^\circ\text{C}$  eine Woche später (das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigte keine Zersetzung an).  $^{13}\text{C}$ -NMR (63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-90^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 122.4$  (q,  $J(\text{C,F}) = 290.1$  Hz;  $\text{CF}_3$ );  $^{27}\text{Al}$ -NMR (78 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-90^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 39.5$  (s,  $\nu_{1/2} = 27$  Hz);  $^{31}\text{P}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-90^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 168.2$  (dt,  $^1J(\text{P2,3, P1}) = 278.5$  Hz,  $^1J(\text{P2,3, P4,5}) = 152.6$  Hz, 2P),  $-89.0$  (tt,  $^1J(\text{P1, P2,3}) = 278.5$  Hz,  $^2J(\text{P1, P4,5}) = 26.7$  Hz, 1P),  $-193.9$  (td,  $^1J(\text{P4,5, P2,3}) = 152.6$  Hz,  $^2J(\text{P4,5, P1}) = 26.7$  Hz, 2P). Nach Erwärmung auf  $-40^\circ\text{C}$  verschwinden die  $P_3I_2^+$ -Signale und diejenigen für  $P_3I_6^+$  erscheinen als Hauptprodukt-Peaks, neben weniger intensiven, nicht zugeordneten Signalen:  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 89.2$  (d,  $^1J(\text{P,P}) = 385.5$  Hz, 2P),  $-4.6$  (t,  $^1J(\text{P,P}) = 385.5$  Hz, 1P).

Synthese von **2**:  $\text{Ag}(\text{P}_4)_2^+[\text{A}^-]$  (1.020 g, 0.765 mmol) wurde in einen Zweischenkel-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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in das Gemisch hineinkondensiert. Der Kolben wurde in ein Trockeneis/2-Propanol-Bad gestellt, bis das Lösungsmittel geschmolzen war, und bei  $-80^\circ\text{C}$  aufbewahrt, wobei das Gemisch alle 30 Minuten für etwa eine Minute heftig geschüttelt wurde ( $10 \times$ ). Nach vier Tagen bei  $-80^\circ\text{C}$  wurde die gelbe Lösung über dem gelb-orangefarbenen Niederschlag bei  $-80^\circ\text{C}$  filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden dann bei  $0^\circ\text{C}$  im dynamischen Vakuum rasch abkondensiert (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  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ] für **2** und **3**.

<b>2</b> , $\nu_{\text{exp.}}$ (Int. [%])	<b>2</b> , $\nu_{\text{ber.}}$ <sup>[a]</sup>	Symmetrie	<b>3</b> , $\nu_{\text{exp.}}$ (Int. [%])	<b>3</b> , $\nu_{\text{ber.}}$ (Int. [%]) <sup>[b]</sup>	Symmetrie	Zuordnung für <b>3</b>
796 (21)			797 (34)			Al-O (vgl. 798 für $\text{Ag}(\text{P}_4)_2[\text{A}]$ ) <sup>[13]</sup>
745 (20)			747 (29)			Al-O (vgl. 746 für $\text{Ag}(\text{P}_4)_2[\text{A}]$ ) <sup>[13]</sup>
541 (32)	544	$A_1$	553 (71)	571 (100)	$A_1$	$\nu_s$ ; Atmungsschwingung des $P_5$ -Käfigs
unter $A_1$ bei 541?	537	$B_1$	534 (20)	557 (7)	$B_1$	$\nu_{\text{as}}$ ; P2-P1-P3
502 (20)	505	$A_1$	523 (51)	538 (27)	$A_1$	$\nu_s$ ; $P_5$ -Käfig
unter $B_1$ bei 448?	450	$B_2$	504 (11)	486 (4)	$B_2$	$\nu_{\text{as}}$ ; P2,3,1 und Br <sub>1,2</sub>
448 (10)	444	$B_1$	443 (20)	465 (10)	$B_1$	$\nu_{\text{as}}$ ; P2,3,4,5
385 (30)	390	$B_1$	387 (31)	409 (35)	$B_2$	$\nu_{\text{as}}$ ; $P_5$ -Käfig
359 (sh)	357	$A_2$	375 (77)	383 (34)	$A_1$	$\nu_s$ ; P2,3,4,5
354 (80)	350	$A_1$	361 (37)	382 (17)	$A_2$	$\nu_{\text{as}}$ ; P2,3,4,5
329 (70)	314	$A_1$	331 (29)	344 (12)	$A_1$	$\nu_s$ ; $P_5$ -Käfig
318 (sh)			321 (24)			Anion (vgl. 322 für $\text{Ag}(\text{P}_4)_2[\text{A}]$ ) <sup>[13]</sup>
234 (4)			234 (8)			Anion (vgl. 234 für $\text{Ag}(\text{P}_4)_2[\text{A}]$ ) <sup>[13]</sup>
unter $A_1$ bei 168?	170	$B_1$	203 (100)	203 (35)	$A_1$	$\nu_s$ ; $\text{PBr}_2$ -Einheit
168 (100)	169	$A_1$	191 (37)	191 (11)	$B_2$	$\nu_{\text{as}}$ ; $\text{PBr}_2$ -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)	$A_1$	$\text{PBr}_2$ -Biegeschwingung
n.b. <sup>[c]</sup>	79	$A_2$	n.b. <sup>[c]</sup>	84 (3)	$A_2$	Käfigdeformation
n.b. <sup>[c]</sup>	56	$B_1$	n.b. <sup>[c]</sup>	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,  $^1J(P_{2,3}, P_1) = 320.9$  Hz,  $^1J(P_{2,3}, P_{4,5}) = 148.7$  Hz, 2P), 20.0 (tt,  $^1J(P_1, P_{2,3}) = 320.9$  Hz,  $^2J(P_1, P_{4,5}) = 25.8$  Hz, 1P),  $-237.1$  (td,  $^1J(P_{4,5}, P_{2,3}) = 148.7$  Hz,  $^2J(P_{4,5}, P_1) = 25.8$  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  $M_nF_{3n+1}^-$  ( $n = 1-4$ ,  $M = As, Sb$ ) oder  $SO_3F^-$ . Reaktionen von  $P_4$  mit  $S_2O_6F_2$  führten zu elementarem Schwefel und  $P_4F_6O$ -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 ( $M = As, Sb$ ).<sup>[8]</sup>
- [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  $P_3I_2^{+4}$ “: 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  $\delta(^{31}P) = +23$  ( $X = Br$ ) nach  $\delta(^{31}P) = -89$  ( $X = I$ ) durch einen effektiven Fermi-Kontakt-Mechanismus<sup>[20]</sup> stark hochfeldverschoben. Dieser Effekt führt auch zu einer extremen Hochfeldverschiebung des  $PI_4^+$ -Signals ( $\delta(^{31}P) = -475$ <sup>[6, 20, 21]</sup>).
- [20] M. Kaupp, 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  $\delta(^{31}P) = -517$  ( $M = As$ ) und  $-519$  ( $M = Sb$ ).<sup>[20]</sup>
- [22] Kristallstrukturanalyse von **3**: IPDS (Stoe), Graphitmonochromator,  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung,  $T = 200(2)$  K, Bestimmung der Elementarzelle: 5000 Reflexe, Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionkorrektur,  $\mu = 2.61$  cm $^{-1}$ , Lösung durch Direkte Methoden mit SHELXS-97, Verfeinerung gegen  $F^2$  mit SHELXL-97. Raumgruppe:  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 13.536(3)$ ,  $b = 9.554(2)$ ,  $c = 14.508(3)$  Å,  $\beta = 90.15(3)^\circ$ ,  $V = 1876.2(6)$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.269$  g cm $^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 52^\circ$ , Reflexe: 14525 gesammelt, 3469 unabhängig, 2323 beobachtet ( $4\sigma$ ), 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 Gütefaktoren bleiben relativ hoch. Zudem ist das  $P_3Br_2^+$ -Ion über zwei unterschiedliche Positionen mit jeweils 50 % Besetzung fehlgeordnet (siehe Hintergrundinformationen). Die kristallographischen Daten (ohne Struktur Faktoren) 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  $P_3Br_2^+$ -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.<sup>[25]</sup>
- [25] M. Scheer, U. Becker, E. Matern, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 721.
- [26] Durchgeführt mit dem Programm TURBOMOLE.<sup>[27]</sup>
- [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.<sup>[31]</sup> Schwingungsfrequenzen wurden durch Visualisierung der Schwingungen mit Gauss-View 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.