

Oligophosphandiid-Ionen

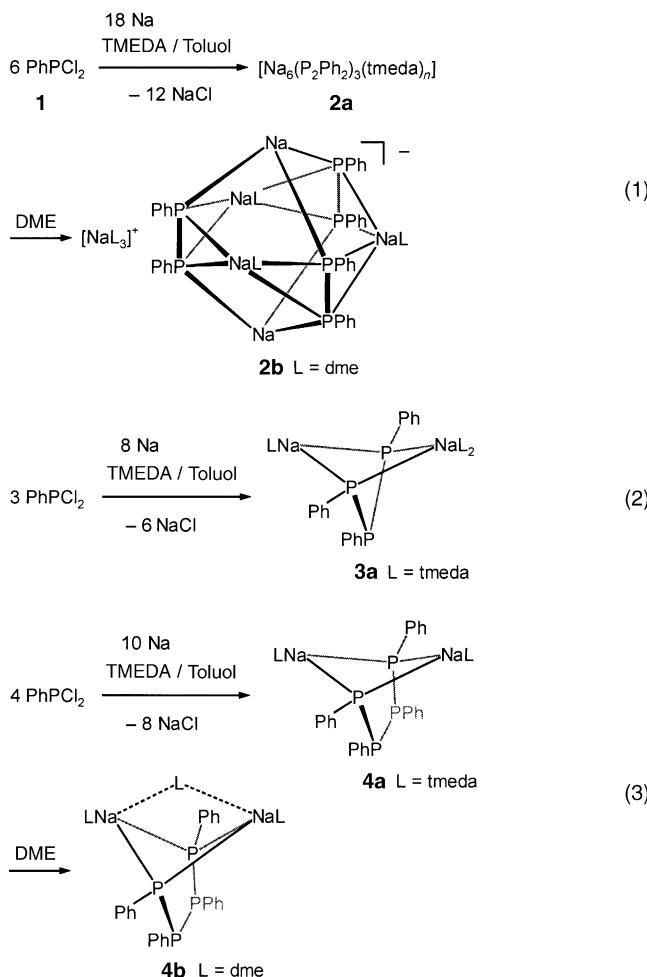
Synthese und Struktur von Natriumoligo-phosphandiiden im System $\text{PhPCl}_2/\text{Na}^{**}$

Jens Geier, Heinz Rüegger, Michael Wörle und Hansjörg Grützmacher*

Obwohl die reduktive Kupplung von Organophosphorhalogeniden durch Metalle und die reduktive Spaltung der zunächst gebildeten Oligophosphane zu Metallphosphaniden schon über 50 Jahre intensiv untersucht worden ist,^[1] wird das unter grundsätzlichen wie praktischen Gesichtspunkten besonders wichtige System PhPCl_2/Na noch immer unzureichend verstanden.^[2] Phenylphosphonigsäuredichlorid, PhPCl_2 (**1**), ist eine der billigsten in großem Maßstab produzierten Organophosphorverbindungen, Natrium das gebräuchlichste unter den stark reduzierenden Metallen. Informationen über Dinatrium-1,2,3-triphenyltriphosphoran-1,3-diid, $[\text{Na}_2(\text{P}_3\text{Ph}_3)]$ und Dinatrium-1,2,3,4-tetraphenyltetraphosphoran-1,4-diid, $[\text{Na}_2(\text{P}_4\text{Ph}_4)]$, stammen aus ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen in den Pionierarbeiten von Baudler et al.^[3] und Caulton et al.^[4] Weder zu diesen noch zu den kleineren Dianionen 1,2-Diphenyldiphosphoran-1,2-diid in $[\text{Na}_2(\text{P}_2\text{Ph}_2)]$ ^[5] und Phenylphosphandiid in $[\text{Na}_2(\text{PPh})]$ sind weitere Strukturdaten vorhanden. Darüber hinaus ist die Existenz^[2] von $[\text{Na}_2(\text{PPh})]$ nicht hinreichend gesichert.^[6] Hier beschreiben wir eine einfache Herstellungsmethode für drei Natrium-*catena*-oligocephosphan- α,ω -diide, die aus dem System PhPCl_2/Na isoliert werden konnten,^[7] sowie die Röntgenstrukturanalysen dieser Verbindungen. Besonders $[\text{Na}_2(\text{P}_2\text{Ph}_2)]$ konnte in hoher Ausbeute zugänglich gemacht werden. Diese Verbindung ist das erste strukturell charakterisierte s-Block-Metall-Diphosphandiid^[8] und repräsentiert einen neuen Clustertyp.

Ether eignen sich nur bedingt als Lösungsmittel bei der Enthalogenierung von Organophosphorchloriden mit Natrium, da die stark basischen Natriumphosphanide Etherspaltungsreaktionen hervorrufen und die Isolierung reiner Produkte erschweren. Darüber hinaus wird das Natrium durch die Abscheidung von unlöslichem Natriumchlorid auf der Oberfläche deaktiviert – ein Problem, das besonders die Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel behindert.^[2] Wir fanden mit einer 10:1,5-Mischung aus

Toluol und Tetramethylethyldiamin (TMEDA) ein Lösungsmittel für die effiziente Synthese eines Dinatriumsalzes des 1,2-Diphenyldiphosphans **2a** in ca. 90% Ausbeute gemäß Gleichung (1) in Schema 1. Nach einigen Stunden

Schema 1. Synthese der *catena*-Oligophosphan- α,ω -diide **2–4**.

Röhren von PhPCl_2 (**1**) mit drei oder mehr Äquivalenten geschmolzenem Natrium bei über 100°C (Rückfluss) fällt **2a** frei von phosphorhaltigen Verunreinigungen als leuchtend gelbes Pulver aus. Die Verbindung löst sich in Dimethoxyethan (DME) oder THF mäßig gut unter Bildung dunkelroter Lösungen (^{31}P -NMR: $\delta = -106.4$ ppm), die bei Raumtemperatur einige Tage stabil sind; längere Lagerung resultiert in der Deprotonierung des Lösungsmittels. **2a** kann auf diese Weise durch Extraktion vom Natriumchlorid abgetrennt werden. Die phenylsubstituierten Dinatrium-*catena*-oligocephosphan- α,ω -diide **3a** und **4a** sind durch Reaktionen mit den in Gleichung (2) und (3) angegebenen stöchiometrischen Verhältnissen in befriedigenden Ausbeuten von 55 bzw. 73% zugänglich. Eine alternative Synthesemethode für **4a** besteht in der Umsetzung von **2a** mit dem *cyclo*-Pentaphosphoran (PhP_5) in THF oder DME. Das Triphosphandiid **3a** wird überdies auch durch die langsame, nahezu quantitative Synproportionierung von **2a** und **4a** erhalten. Die Verbin-

[*] Prof. Dr. H. Grützmacher, Dipl.-Chem. J. Geier, Dr. H. Rüegger, Dr. M. Wörle
Departement für Chemie, HCl
ETH Zürich Hönggerberg
8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1032
E-mail: gruetzmacher@inorg.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde durch Ciba Specialty Chemicals und die ETH Zürich unterstützt. Wir danken Prof. Dr. T. F. Fässler, TU Darmstadt, und Dr. J. Richter, STOE & CIE GmbH, Darmstadt, für ihre Hilfe bei den Strukturbestimmungen.

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

dungen **2–4** sind sehr lufempfindlich, **2a** und **2b** sind pyrophor.

Aus einer gesättigten DME-Lösung von **2a** wurden extrem lufempfindliche, stabförmige, orangefarbene Kristalle von $[\text{Na}(\text{dme})_3]^+[\text{Na}_5(\text{P}_2\text{Ph}_2)_3(\text{dme})_3]^-$ (**2b**) erhalten. $[\text{Na}_2(\text{P}_3\text{Ph}_3)(\text{tmeda})_3]$ (**3a**) und $[\text{Na}_2(\text{P}_4\text{Ph}_4)(\text{tmeda})_2]$ (**4a**) mit tmeda-Liganden kristallisierten nach Filtration und Einengen des jeweiligen Reaktionsgemisches.^[9] Umkristallisation von **4a** aus DME führte wie bei **2a** zum Austausch von TMEDA gegen DME und lieferte Kristalle von $[\text{Na}_2(\text{P}_4\text{Ph}_4)(\text{dme})_3]$ (**4b**). Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **2b**, **3a**, **4a** und **4b** sind in Abbildung 1 A–D gezeigt.

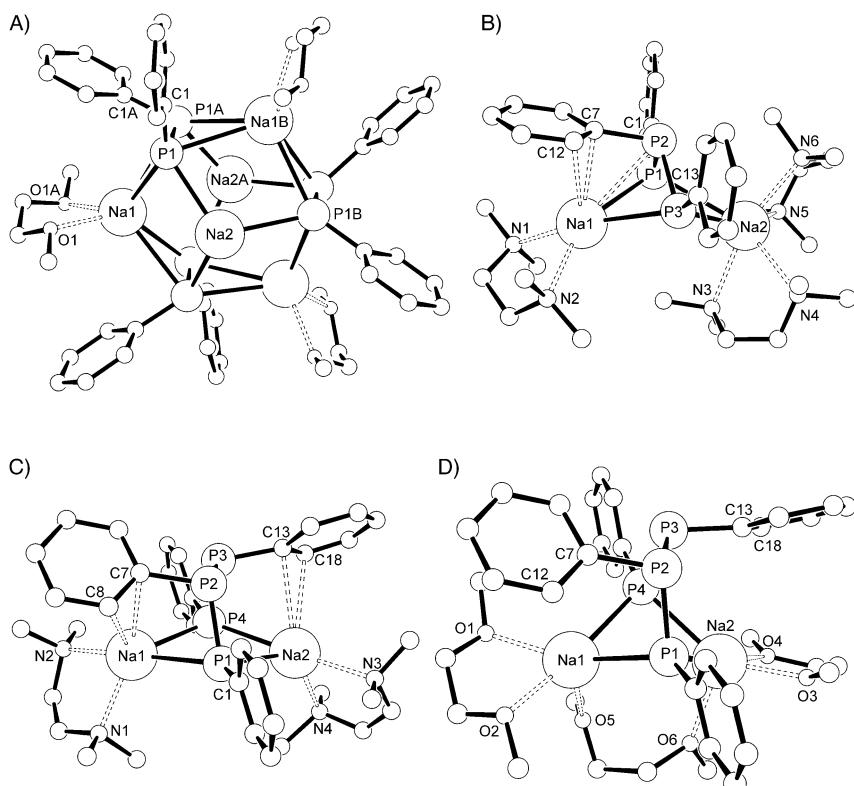


Abbildung 1. A) Struktur des Anions von **2b**. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: P1-P1A 2.205(10), Na1-P1 3.063(6), Na1-P1A 3.158(7), Na2-P1 2.831(5), Na1-Na2 3.669(7), Na1-Na1B 5.347(13), Na2-Na2A 3.965(13), P1-C1 1.835(11); Na2-P1-P1A 108.1(2), Na1-P1-Na1B 118.5(2), Na1-P1-C1 150.5(3), Na1B-P1-C1 85.7(4), P1-Na1-P1A 41.5(2), P1-Na1B-P1B 97.0(2), P1-Na2-P1B 110.8(1), C1-P1-P1A-C1A $-71.6(7)$, Na2-P1-P1A-Na2A 4.2(4). B) Struktur von **3a**. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: P1-P2 2.192(1), P2-P3 2.188(1), P1-P3 3.146(1), Na1-P1 2.968(1), Na1-P2 3.177(1), Na1-P3 2.966(1), Na2-P1 3.106(1), Na2-P2 3.759(1), Na2-P3 3.097(1), Na1-Na2 4.781(1), Na1-C7 2.728(2), Na1-C12 3.056(3), Na1-N1 2.452(2), Na1-N2 2.478(2), P1-C1 1.818(2), P2-C7 1.860(3), P3-C13 1.823(2); C1-P1-P2 103.44(8), P1-P2-P3 91.81(3), P2-P3-C13 103.62(8), P1-Na1-P3 64.03(2), P1-Na2-P3 60.94(2), C7-P2-P3-C13 $-84.65(10)$, Normalenwinkel Na1P1P3/Na2P1P3 45.77(3). C) Struktur von **4a**. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: P1-P2 2.162(3), P2-P3 2.185(3), P3-P4 2.156(3), Na1-P1 2.848(4), Na2-P1 2.829(4), Na1-P2 3.385(4), Na2-P2 3.611(5), Na1-P3 3.704(5), Na2-P3 3.372(4), Na1-P4 2.885(4), Na2-P4 2.972(5), Na1-Na2 4.587(5), P1-C1 1.813(7), P2-C7 1.837(8), P3-C13 1.845(8), P4-C19 1.816(7), Na1-N1 2.393(9), Na1-N2 2.431(8), Na1-C7 2.985(8), Na1-C8 3.100(9), Na2-C13 2.931(7), Na2-C18 2.901(8); C1-P1-P2 102.5(3), P1-P2-P3 105.3(1), P2-P3-P4 105.3(1), P3-P4-C19 102.1(3), P1-Na1-P4 72.9(1), P1-Na2-P4 71.9(1), N1-Na1-N2 73.3(3), P1-P2-P3-P4 20.3(1), Normalenwinkel Na1P1P4/Na2P1P4 19.2(1). (C19 = ipso-Kohlenstoffatom an P4). D) Struktur von **4b**. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: P1-P2 2.168(4), P2-P3 2.190(4), P3-P4 2.167(4), Na1-P1 2.916(6), Na1-P4 2.933(6), Na2-P1 2.960(6), Na2-P4 2.849(6), Na2-C13 3.627(11), Na2-C18 3.695(12), Na1-Na2 3.948(7); P1-Na1-P4 74.0(1), P1-Na2-P4 74.6(1), P1-P2-P3-P4 27.8(2), Normalenwinkel Na1P1P4/Na2P1P4 63.7(2).

2b kristallisiert in der seltenen^[10] chiralen Raumgruppe $P\bar{6}22$. Die Verbindung bildet ein Ionengitter aus oktaedrisch koordinierten $[\text{Na}(\text{dme})_3]^+$ -Ionen und $[\text{Na}_5(\text{P}_2\text{Ph}_2)_3(\text{dme})_3]^-$ -Käfigionen. Die Ansicht entlang der *c*-Achse (Abbildung 2) zeigt die Stapelung der Anionen zu Säulen, in denen jedes Anion gegenüber seinem Vorgänger um 60° verdreht ist. Die Säulen sind trigonal von $[\text{Na}(\text{dme})_3]^+$ -Ionen umgeben, die sich in Ebenen senkrecht zu den Säulen der Anionen anordnen. Das $[\text{Na}_5(\text{P}_2\text{Ph}_2)_3(\text{dme})_3]^-$ -Anion ist D_3 -symmetrisch: Die C_3 -Achse verläuft durch Na2 und Na2A (siehe Abbildung 1 A), die drei C_2 -Achsen durch Na1 und die Mittelpunkte der jeweils gegenüberliegenden P-P-Bindungen (2.21(1) \AA). Das Na_5P_6 -Polyeder kann als leicht verzerrtes ($\text{Na}_2\text{-P1-P1A-Na2A} = 4.2(4)^\circ$) trigonales P_6 -Prisma aus drei $[\text{P}_2\text{Ph}_2]^{2-}$ -Einheiten beschrieben werden, das fünfachsig durch Natriumatome überdeckt ist. Der Äquator des Käfigions besteht aus drei eckenverknüpften $[\text{Na}_2(\text{P}_2)]$ -Bicyclobutan-Einheiten. Solche $\text{A}^+_{2}\text{B}^{2-}$ -Ionen-Tripel sind ein wohlbekanntes Strukturmotiv in der Dicarbanionen-Chemie^[11] und werden ebenso für *N,N*'-Dilithiohydrazine^[12] gefunden. Die beiden apicalen Natriumatome Na2 und Na2A sind lediglich durch drei Phosphoratome mit kurzen Na-P-Bindungen (2.831(5) \AA) pyramidal koordiniert (P1-Na2-P1B = 110.8(1) $^\circ$), die drei radialen Natriumatome, Na1 und seine Symmetriäquivalente, dagegen durch vier Phosphoratome und die beiden DME-Sauerstoffatome sechsfach koordiniert. Letztere haben eine leicht verzerrte, trigonal-prismatische Koordinationssphäre mit längeren Na-P-Bindungen (Na1-P1: 3.063(6) und Na1-P1A: 3.158(7) \AA).

Die Strukturen von $[\text{Na}_2(\text{P}_3\text{Ph}_3)(\text{tmeda})_3]$ (**3a**) und $[\text{Na}_2(\text{P}_4\text{Ph}_4)(\text{tmeda})_2]$ (**4a**) sind in Abbildung 1 B bzw. 1 C gezeigt.^[13,14] Wie bereits für die Reduktion von $(\text{PhP})_5$ in THF berichtet wurde,^[3,4] erfolgt die Bildung von **4a** diastereoselektiv: Das Produkt wurde aufgrund sterischer Überlegungen richtig als *2R,3R/2S,3S*-Racemat beschrieben.^[3] Sowohl in **3a** als auch in **4a** befinden sich die Natriumatome ober- und unterhalb der Ebene der P_n -Kette ($n=3,4$), und der Na_2P_2 -Cyclus ist entlang der P-P-Verbindungsgeraden in **3a** um 45.8(1) $^\circ$ und in **4a** um 19.2(1) $^\circ$ gefaltet (Normalenwinkel Na1P1P3/Na2P1P3 bzw. Na1P1P4/Na2P1P4). Bei einem Van-der-Waals-Radius von 1.8 \AA für Phosphor^[15] sind in **3a** der geringe Abstand der terminalen Phosphoratome P1 und P3 (3.146(1) \AA) und der kleine P1-P2-P3-Winkel von 91.81(3) $^\circ$ bemerkenswert. Bei **3a** und **4a**

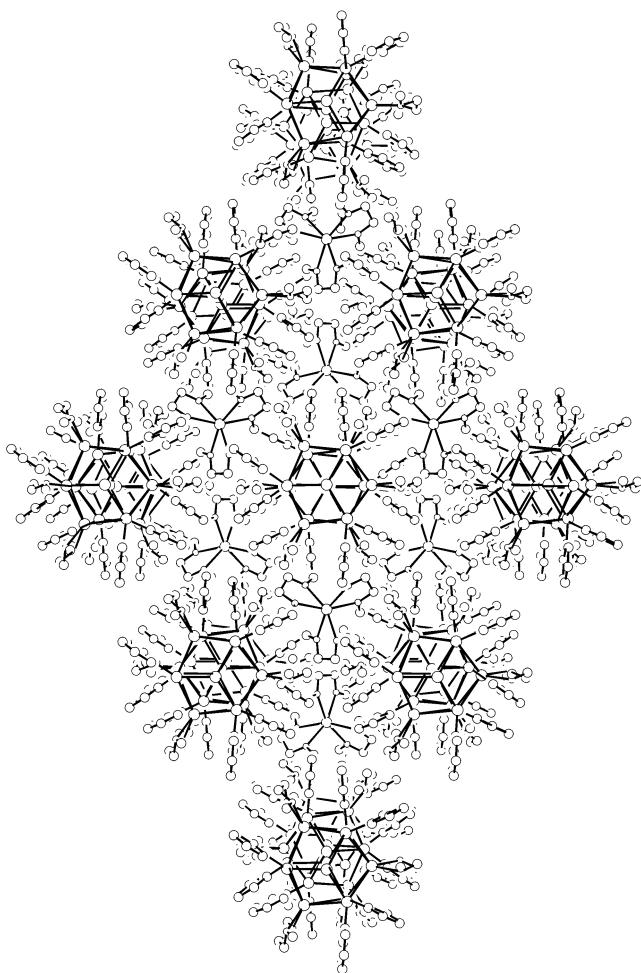


Abbildung 2. Blick entlang der *c*-Achse der Kristallstruktur von **2b** (vier Elementarzellen sind abgebildet). Die sechs $[\text{Na}(\text{dme})_3]^+$ -Ionen, welche die zentrale Säule aus Anionen umgeben, liegen abwechselnd bei $c = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$.

beobachtet man eine intramolekulare π -Solvatation^[16] der Na^+ -Ionen durch die Phenylgruppen im unsymmetrischen η^2 -Modus. In $[\text{Na}_2(\text{P}_4\text{Ph}_4)(\text{dme})_3]$ (**4b**) dagegen werden die Natriumatome $\text{Na}1$ und $\text{Na}2$ durch je ein Molekül DME chelatisiert und zusätzlich durch ein drittes miteinander verknüpft. Dies verursacht eine beträchtlich stärkere Faltung des Na_2P_2 -Rings ($63.7(2)^\circ$). Die Strukturparameter der unterschiedlichen Phenylgruppen und die P-C-Bindungslängen unterscheiden sich nicht signifikant und geben folglich keine Hinweise auf eine Delokalisierung der negativen Ladung in die Arenringe.

Während in THF oder DME bei 248 K nur ein breites ^{23}Na -NMR-Signal ($b_{1/2} \approx 1300$ Hz) gefunden wird, zeigt das ^{23}Na -MAS-NMR-Spektrum von kristallinem $[\text{Na}(\text{dme})_3]^+ \cdot [\text{Na}_5(\text{P}_2\text{Ph}_2)_3(\text{dme})_3]^-$ (**2b**) wie erwartet drei Signale. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren in Lösung sind bei Raumtemperatur gut aufgelöst: Sie zeigen, dass nur ein Typ von Phosphoratomen und Phenylgruppen vorliegt. Die isotrope chemische Verschiebung im ^{31}P -CPMAS-NMR-Spektrum ($\delta = -105$ ppm; Hauptkomponenten des anisotropen Abschirmungstensors: 0, -46 und -268 ppm) ist nahezu

identisch mit dem Wert in Lösung ($\delta = -106.4$ ppm). Darüber hinaus stimmt das sphärische Volumen (1630 \AA^3), das mittels Stokes-Gleichung und dem Diffusionskoeffizienten von **2b** ($5.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, bestimmt mit den Phenylprotonenresonanzen in einem Pulsed-Gradient-Spin-Echo(PGSE)-NMR-Experiment^[17]) berechnet wurde, gut überein mit dem anhand der Festkörperstruktur ermittelten Wert (1580 \AA^3). Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass das Gerüst des Anions von **2b** in Lösung erhalten bleibt. Der analog gemessene Diffusionskoeffizient der DME-Moleküle ist deutlich größer ($2.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), was den Austausch dieser Liganden gegen das Lösungsmittel THF anzeigt. Während das ^{31}P -NMR-Spektrum von **3a** in THF ein AB_2 -Spinsystem zeigt, wie es auch bei der TMEDA-freien Verbindung beobachtet wurde,^[3b] finden wir in THF-Lösungen des Tetraphosphandiids $[\text{Na}_2(\text{P}_4\text{Ph}_4)(\text{L})_n]$ zwei miteinander austauschende Hauptkomponenten: Wahrscheinlich besteht entsprechend Gleichung (4) ein Gleichgewicht zwischen einem C_2 -symmet-



rischen bicyclischen Ionen-Tripel (links) mit einer Struktur wie **4a** und **4b** und einem asymmetrischen monocyclischen Ionenpaar mit gefaltetem NaP_4 -Ring (rechts, siehe auch *Experimentelles* sowie Hintergrundinformationen).

Experimentelles

Alle Operationen wurden unter Inertbedingungen durchgeführt. Natrium (**2a**: 3.86 g, 0.168 mol; **3a**: 3.43 g, 0.149 mol; **4a**: 3.21 g, 0.140 mol) wurde in einer unter Rückfluss erhitzten Mischung aus Toluol (100 mL) und TMEDA (15 mL) geschmolzen und durch Röhren dispergiert. **1** (10.0 g, 0.056 mol) wurde vorsichtig zugegeben. Die Abscheidung von NaCl setzte sofort ein. Zunächst entstehen *cyclo*-Polyphosphane (PPh_n , $n = 3\text{--}6$), die ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden. Die Mischung wurde unter Rückfluss erhitzt bis das Natrium verbraucht war (4–6 h).

2a fiel nach 2–6 h als gelber Feststoff aus. Durch Filtration und Trocknen im Vakuum wurde **2a** (Zusammensetzung $[\text{Na}_2(\text{P}_2\text{Ph}_2)_3(\text{tmeda})_{0.5\text{--}1}]$) in etwa 90 % Ausbeute als gelbes, pyrophores Pulver im Gemisch mit NaCl isoliert. Extraktion mit DME bei Raumtemperatur ergab eine dunkelrote Lösung, aus der nach Einengen im Vakuum ein orangefarbener Feststoff der Zusammensetzung $[\text{Na}_2(\text{P}_2\text{Ph}_2)_3(\text{dme})_{0.5\text{--}1}]$ erhalten wurde. Einkristalle von **2b** wurden aus einer gesättigten Lösung von **2a** in DME bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages erhalten. **2a** und **2b** sind im festen Zustand mehrere Monate haltbar.^[18] ^{31}P -NMR (121.49 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K): $\delta = -106.4$ ppm (s).

3a wurde nach Filtration und Einengen der Reaktionslösung durch wiederholte Kristallisation aus Toluol/TMEDA in Form gelber Kristalle erhalten (55 %), die weniger als 5 Mol-% **4a** enthielten. ^{31}P -NMR (101.25 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K): $\delta_A = -54.0$ (P2), $\delta_B = -56.7$ ppm (P1,3), $J_{AB} = 242.4$ Hz (acht Linien, AB_2 -Spinsystem).

4a kristallisierte in reiner Form direkt aus der heiß filtrierten Toluol/TMEDA-Reaktionslösung in Form leuchtend gelber Kristalle (73 %). Ionen-Tripel $[\text{Na}_2(\text{P}_4\text{Ph}_4)(\text{L})_n]$ ($\text{L} = \text{thf}$, tmeda): ^{31}P -NMR (202.49 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 183 K): $\delta = -25.7$ (br., $\text{AA}'\text{XX}'$, A-Teil; P-2,3), -89.7 ppm (br., $\text{AA}'\text{XX}'$, X-Teil; P1,4). Die Parameter $\delta_A = -24.9$ und $\delta_B = -89.1$ ppm sowie $J_{AA'} = 310$, $J_{XX'} = 306$, $J_{AX} = 11$ und $J_{AX} = 322$ Hz wurden durch Simulation^[19] des bei 253 K gut aufgelösten Spektrums erhalten. $[\text{Na}(\text{P}_4\text{Ph}_4)(\text{L})_m]^-$: ^{31}P -NMR (202.49 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 183 K): $\delta = -16.8$ (m, 1P; P3), -30.8 (td,

$^1J_{1,2} = 340$, $^1J_{2,3} = 340$, $^2J_{2,4} = 148$ Hz, 1P; P2), -70.4 (dd, $^1J_{3,4} = 274$ Hz, 1P; P4), -73.3 ppm (br. d, 1P; P1).

Die Reaktionen von **2a** mit **4a** und **2a** mit $(\text{PhP})_5$ wurden bei Raumtemperatur in THF durchgeführt und ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Umsetzung von **4a** mit $(\text{PhP})_5$ gab keinerlei Hinweise auf die Bildung höherer Oligophosphan- α,ω -diide $[\text{Na}_2(\text{P}_n\text{Ph}_n)]$ ($n > 4$).

Eingegangen am 9. Dezember 2002,
auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z50725]

Stichwörter: Alkalimetalle · Anionen · Phosphor · Reduktionen

- [1] a) Übersichtsartikel: K. Issleib, *Z. Chem.* **1962**, 6/7, 163; b) K. Issleib, K. Krech, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1310; c) A. Schisler, P. Lönncke, U. Huniar, R. Ahlrichs, E. Hey-Hawkins, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4345; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4217.
- [2] a) F. Pass, H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem.* **1959**, 90, 148; b) L. Horner, P. Beck, H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2088. Die meisten Reduktionen mit Natrium gehen nicht von PhPCl_2 , sondern von $(\text{PhP})_5$ aus, siehe Lit. [3–5].
- [3] a) M. Baudler, D. Koch, E. Tolls, K. M. Diedrich, B. Kloth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 420, 146; b) M. Baudler, D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 425, 227.
- [4] P. R. Hoffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6370.
- [5] a) J. W. B. Reesor, G. F. Wright, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 385. $[\text{Li}_2(\text{P}_2\text{Ph}_2)]$ und $[\text{K}_2(\text{P}_2\text{Ph}_2)]$ sind ohne Angabe spektroskopischer Daten in Lit. [1b,4] beschrieben worden.
- [6] In vielen Reaktionen, bei denen $[\text{M}_2(\text{PPh})]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) als Zwischenstufe postuliert wurde, könnte das tatsächlich vorliegende Reagens ebenso gut ein Monometallsalz des Phenylphosphans gewesen sein. Für einen neueren Bericht und die Röntgenstrukturanalyse eines Derivats siehe: V. L. Rudzevich, H. Gornitzka, K. Miqueu, J.-M. Sortiopoulos, G. Pfister-Guillouzo, V. D. Romanenko, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1241; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1193, zit. Lit.
- [7] Unsere Versuche zur Isolierung und Charakterisierung von $[\text{Na}_2(\text{PPh})]$ sind bislang erfolglos geblieben. Die Herstellung von unlöslichem – und daher nicht spektroskopisch charakterisierte – $[\text{K}_2(\text{PPh})]$ ist beschrieben in: a) H. Schumann, H. Benda, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 333; b) M. Baudler, A. Zarkadas, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3970. Kristallographisch charakterisierte reine s-Block-Metall-Monophosphandiide sind bislang nur mit Magnesium bekannt (ein $[\text{Mg}_6(\text{PR})_6]$ -Prisma und ein $[\text{Mg}_4(\text{PR})_4]$ -Würfel); c) M. Westerhausen, M. Krofta, A. Pfitzner, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 598; d) M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, J. Knizek, H. Nöth, A. Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2215.
- [8] Die Struktur anderer Metallphosphanide wurde in den letzten zehn Jahren intensiv untersucht. Übersichtsartikel: a) M. Driess, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, 50, 236; b) K. Izod, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, 50, 33; c) M. Driess, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 1017.
- [9] Die Datensammlung erfolgte auf Bruker-AXS-SMART-CCD-**(2b, 4a)** sowie STOE-IPDS-I- und -II-Diffraktometern (**4b** bzw. **3a**). Die Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden, alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELLX-97, Universität Göttingen, 1997). **2b**: $\text{C}_{60}\text{H}_{90}\text{O}_{12}\text{Na}_6\text{P}_6$, orangefarbenes Stäbchen, $0.60 \times 0.35 \times 0.35$ mm, hexagonal, Raumgruppe $P6_{3}22$, $a = 15.04(2)$, $c = 20.93(4)$ Å, $V = 4102(10)$ Å 3 , $Z = 2$, $\mu = 0.21$ mm $^{-1}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 293$ K, Detektorabstand = 60 mm, $t = 40$ s, $2\theta_{\max}/2\theta_{\min} = 38.22^\circ/5.76^\circ$, gemessene (unabhängige) Reflexe = 10445 (1127), $R_{\text{int}} = 0.0695$; 116 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0996$ für 747 Reflexe mit $I > 2\sigma$, $wR_2 = 0.2921$ für alle Daten, $\text{GooF}(F^2) = 1.969$, max./min. Restelektronendichte = 0.51/–0.29 e Å $^{-3}$. Die C-C- und C-O-Bindungslängen der stark fehlgeordneten DME-Moleküle wurden auf Standardwerte festgesetzt („Restraints“); der Benzolring wurde als regelmäßiges Sechseck mit $d(\text{C-C}) = 1.39$ Å verfeinert („Constraint“). **3a**: $\text{C}_{36}\text{H}_{63}\text{N}_6\text{Na}_2\text{P}_3$, gelber Quader, $0.62 \times 0.44 \times 0.42$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.500(1)$, $b = 14.914(1)$, $c = 27.046(1)$ Å, $\beta = 91.890(4)^\circ$, $V = 4233.0(3)$ Å 3 , $Z = 4$, $\mu = 0.19$ mm $^{-1}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 173$ K, Detektorabstand = 120 mm, $t = 3$ min, $2\theta_{\max}/2\theta_{\min} = 52.74^\circ/3.02^\circ$, gemessene (unabhängige) Reflexe = 52111 (8656), $R_{\text{int}} = 0.0774$; verfeinerte Parameter = 425, $R_1 = 0.0513$ für 5712 Reflexe mit $I > 2\sigma$, $wR_2 = 0.1621$ für alle Daten, $\text{GooF}(F^2) = 1.068$, max./min. Restelektronendichte = 0.86/–0.82 e Å $^{-3}$. Die Länge der C-C-Bindung (C27-C28) eines TMEDA-Moleküls wurde auf einen Standardwert festgesetzt („Restraint“). **4a**: $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Na}_2\text{P}_4$, gelber Quader, $0.40 \times 0.20 \times 0.20$ mm, triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 10.17(1)$, $b = 10.27(1)$, $c = 11.94(1)$ Å, $\alpha = 76.40(2)$, $\beta = 71.33(2)$, $\gamma = 62.14(2)^\circ$, $V = 1039(2)$ Å 3 , $Z = 1$, $\mu = 0.23$ mm $^{-1}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 293$ K, Detektorabstand = 40 mm, $t = 30$ s, $2\theta_{\max}/2\theta_{\min} = 46.62^\circ/3.62^\circ$, gemessene (unabhängige) Reflexe = 4576 (3655), $R_{\text{int}} = 0.0304$, verfeinerte Parameter = 415, $R_1 = 0.0484$ für 2576 Reflexe mit $I > 2\sigma$, $wR_2 = 0.1137$ für alle Daten, $\text{GooF}(F^2) = 1.014$, max./min. Restelektronendichte = 0.21/–0.18 e Å $^{-3}$. **4b**: $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{O}_6\text{Na}_2\text{P}_4$, gelber Quader, $0.26 \times 0.18 \times 0.17$ mm, orthorhombisch, Raumgruppe $Pna2_1$, $a = 20.597(4)$, $b = 12.301(3)$, $c = 16.647(3)$ Å, $V = 4218(2)$ Å 3 , $Z = 4$, $\mu = 0.24$ mm $^{-1}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 293$ K, Detektorabstand = 80 mm, $t = 10$ min, $2\theta_{\max}/2\theta_{\min} = 47.68^\circ/3.86^\circ$, gemessene (unabhängige) Reflexe = 21216 (5390), $R_{\text{int}} = 0.2537$, verfeinerte Parameter = 433, $R_1 = 0.0755$ für 2349 Reflexe mit $I > 2\sigma$, $wR_2 = 0.1806$ für alle Daten, $\text{GooF}(F^2) = 0.997$, max./min. Restelektronendichte = 0.23/–0.18 e Å $^{-3}$. Die beiden 1,3-Abstände zwischen den Methyl- und Methylen-Kohlenstoffatomen im fehlgeordneten μ_2 -DME-Liganden wurden auf gleiche Werte festgesetzt („Restraint“). CCDC-203787 (**2b**), -203788 (**3a**), -203789 (**4a**) und -203790 (**4b**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] Bis zum 26.06.2002 sind nur 20 Einträge in der Cambridge Structural Database vorhanden.
- [11] A. Streitwieser, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 353.
- [12] B. Gemünd, H. Nöth, H. Sachdew, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1335. Das Stickstoff-Analogon von **2a,b** wurde in Form des Addukts $[(\text{Na}_2\text{N}_2\text{Ph}_2)(\text{NaHN}_2\text{Ph}_2)_2(\text{dme})_2]$ strukturell charakterisiert: J. Knizek, I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk, T. Seifert, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1053.
- [13] Das einzige weitere strukturell charakterisierte Dinatriumtriphosphandiid ist $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]^+[\text{Na}(\text{NH}_3)_3(\text{P}_3\text{H}_3)]^-$, das eine einfache Natrium-überbrückte $\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$ -Kette mit Wasserstoffatomen in all-trans-Anordnung enthält: N. Korber, J. Aschenbrenner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1165.
- [14] Ein Dinatrium-1,4-tetraphosphandiid liegt als Teilstruktur in den silylsubstituierten Verbindungen $[\text{Na}_4(\text{P}_8\text{R}_4)(\text{dme})_4]$ und $[\text{Na}_2(\text{P}_5\text{R}_5)(\text{thf})_4]$ ($\text{R} = t\text{Bu}_3\text{Si}$) vor: a) N. Wiberg, A. Wörner, K. Karaghiosoff, D. Fenske, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 135; b) N. Wiberg, A. Wörner, H.-W. Lerner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 1004.
- [15] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [16] Die π -Solvatation von Alkalimetallkationen durch Arenringe ist ein häufiges Phänomen. Übersichtsartikel: a) C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 169; b) H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 550; c) J. D. Smith, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 43, 267.

- [17] M. Valentini, H. Rüegger, P. S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2833.
- [18] Nach einigen Tagen Aufbewahrung bei Raumtemperatur zer-setzen sich Lösungen von **2a** oder **2b** in Ethern (DME, THF), wobei zunächst $\text{Na}(\text{P}_2\text{Ph}_2)$ gebildet wird [$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, DME, 298 K): $\delta = -63.0$ (dd, $^1J_{\text{PP}} = 375.9$, $^1J_{\text{PH}} = 208.9$ Hz; HPPh), -91.8 ppm (dd, $^1J_{\text{PP}} = 375.9$, $^2J_{\text{PH}} = 15.2$ Hz; PPh^-)], welches dann zu gleichen Teilen NaHPPh [^{31}P -NMR (101.25 MHz, DME, 298 K): $\delta = -107.9$ ppm (d, $^1J_{\text{PH}} = 157.5$ Hz)] und $\text{Na}_2\text{P}_3\text{Ph}_3$ disproportioniert. Diese Protonie-rung/Disproportionierung ist nach zwei Monaten quantitativ.
- [19] Programm MEXICO (Version 3.0, A. D. Bain, <http://www.chemistry.webmaster.ca/faculty/bain/exchange>).