

Supersilylhaltige Phosphorverbindungen, III^[1]

Bildung und Charakterisierung des Dinatrium-tetraphosphendiids $(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{NaP}-\text{P}=\text{P}-\text{PNa}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ und seines Dimeren^[2]

Nils Wiberg^{*a}, Angelika Wörner^a, Konstantin Karaghiosoff^{a[+]} und Dieter Fenske^{b[++]}

Institut für Anorganische Chemie der Universität München^a
Meiserstrasse 1, D-80333 München, Germany

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe^b
Engesserstrasse, Gebäude 30.45, D-76131 Karlsruhe, Germany

Received July 11, 1996

Keywords: Synthesis / Phosphorus / Supersilyl oligophosphides / Crystal structure

Supersilyl-Containing Phosphorus Compounds, III^[1]. — Formation and Characterization of the Disodium Tetraphosphene-diide (*t*Bu₃Si)NaP—P=P—PNa(Si*t*Bu₃) and of Its Dimer^[2]

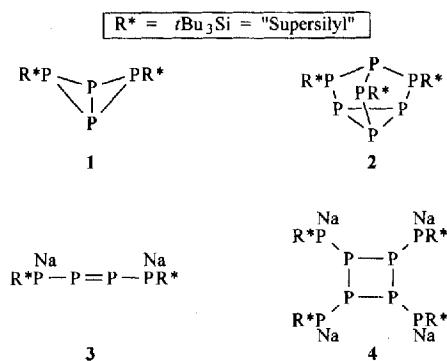
Reaction of P_4 in THF or DME with 2 R^*Na ($R^* = SiBu_3$) at $-78^\circ C$ leads quantitatively to deep red THF or DME adducts of $R^*NaP-P=P-PNaR^*$ (**3**). According to ^{31}P NMR, the P_4 skeleton **3** is *cis*-configurated. On the other hand, reaction of P_4 in TBME with 2 R^*Na at $-78^\circ C$ leads quantitatively to $(R^*NaP)_4P_4$ (**4**), a [2+2] cycloadduct of **3**, the Na_4P_8 skeleton of which according to X-ray structure analysis forms a double cube with four P atoms in the second layer and two P and two Na atoms in alternating positions in the first and

in the third layer (the Na atoms are coordinated with donors). By resolving the THF adduct **3** in TBME (the TBME adduct of **4** in THF) the compound **4** (the compound **3**) is rapidly formed under reversal of the P–P=P–P configuration by way of [2+2] cycloaddition (by way of [2+2] cycloreversion). **3** and **4** are sensitive to oxidation and to protolysis. With TCNE, **3** is oxidized to R^*P_4 (bicyclic P_4 skeleton), with CF_3SO_3H , **3** may be transformed into $R^*P_5Na_2 \times 4$ THF or in $(R^*P_3)_3$ and R^*PH_2 .

1. Einleitung

Wie wir an anderer Stelle mitteilten^[4], setzt sich Hexa-*tert*-butyldisilan $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ („Superdisilan“) mit weißem Phosphor in Toluol bei 110°C langsam unter Bildung der *Supersilylphosphane* **1** und **2** (Hauptprodukt) um: Hierbei wirkt Superdisilan, das Molekül mit der bisher längsten SiSi-Bindung^[5] im Sinne von $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{Si}t\text{Bu}_3 \xrightarrow{\text{P}_4} t\text{Bu}_3\text{Si}^\bullet$ als Quelle für *Supersilylradikale* $t\text{Bu}_3\text{Si}^\bullet$, welche P_4 in **1** und **2** umwandeln.

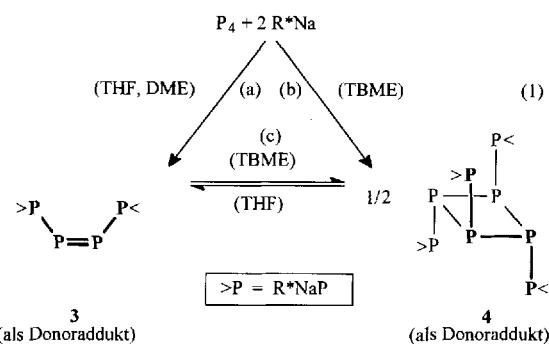
Sehr viel rascher als Superdisilan, d.h. bei weit niedrigeren Temperaturen wirkt Supersilylnatrium $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$, eine Quelle für *Supersilylanionen* $t\text{Bu}_3\text{Si}^-$, auf weißen Phosphor unter Bildung von *Supersilylolygophosphiden* ($t\text{Bu}_3\text{Si}$)_{*n*} $\text{P}_n\text{-Na}_p$ ein. Ihre Zusammensetzung wird nach unseren Ergebnissen wesentlich durch die Reaktionsstöchiometrie der Edukte, durch die Höhe der Reaktionstemperatur sowie durch die Art des genutzten Reaktionsmediums bestimmt^[3]. Nachfolgend soll in diesem Zusammenhang etwas eingehender auf Bildung, Charakterisierung und Strukturen der Phosphide 3 und 4 eingegangen werden. In weiteren Mitteilungen wird dann über andere Produkte der Reaktion von P_4 mit $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ zu berichten sein^[6].



2. Bildung von 3 sowie 4

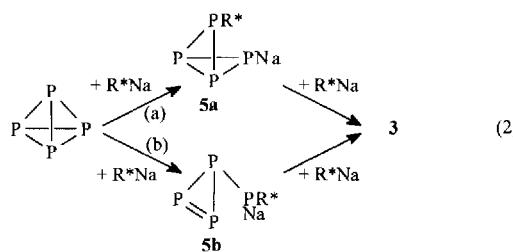
Tropft man zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von weißem Phosphor in Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME) oder *tert*-Butylmethylether (TBME) die doppelt-stöchiometrische Menge Supersilylnatrium in THF, DME oder TBME, so bildet sich in ersteren beiden Fällen gemäß Gleichung (1a) eine tiefrote Lösung des Dinatriumsalzes **3** von 1,4-Bis(supersilyl)-2-tetraphosphhen $\text{R}^*\text{HP}=\text{P}=\text{P}\text{H}\text{R}^*$ und in letzterem Falle gemäß Gleichung (1b) eine orangefarbene Lösung des Tetranatriumsalzes **4** von 1,2,3,4-Tetrakis(supersilylphosphanyl)cyclotetraphosphan ($\text{R}^*\text{HP})_4\text{P}_4$ (bzgl. der wiedergegebenen Strukturen von **3** und **4** siehe weiter unten).

[+] Simulation der NMR-Spektren. — [+] Röntgenstrukturanalyse.



Das Phosphid **4** steht als „Dimeres“ des Phosphids **3** mit diesem im Gleichgewicht. Dies folgt etwa aus dem durch Gleichung (1c) zum Ausdruck gebrachten Befund, daß **3** nach Ersatz des Mediums THF durch das Lösungsmittel TBME quantitativ unter [2 + 2]-Cycloaddition in **4** übergeht, während sich **4** umgekehrt nach Austausch von TBME durch THF oder DME quantitativ unter [2 + 2]-Cycloreversion in **3** umwandelt. In DME/Benzol bzw. DME/Pentan, nicht aber in THF/Benzol, liegen die Phosphide **3** und **4** nebeneinander vor. Auch in Gemischen aus Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) und Benzol bestehen **3** und **4** nebeneinander.

Das Phosphid **3** bildet sich ersichtlicherweise durch Anlagerung zunächst eines, dann eines weiteren Moleküls Supersilylnatrium an weißen Phosphor. Ungeklärt bleibt hierbei die Frage, ob der erste Teilschritt der Bildung von **3** unter β - oder unter α -Addition von $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ an P_4 erfolgt, d.h. ob sich **3** etwa auf dem Wege (2a) über **5a** oder auf dem Wege (2b) über **5b** bildet (vgl. hierzu Lit.^[7]). Offensichtlich addiert sich aber das erste Molekül $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ etwas rascher an P_4 als das zweite Molekül. Tropft man nämlich zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von P_4 in THF statt einer doppelt-stöchiometrischen eine äquimolare Menge $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in THF, so enthält die Lösung nach ihrem Erwärmen auf Raumtemperatur nicht **3**, sondern andere Phosphide^[8].

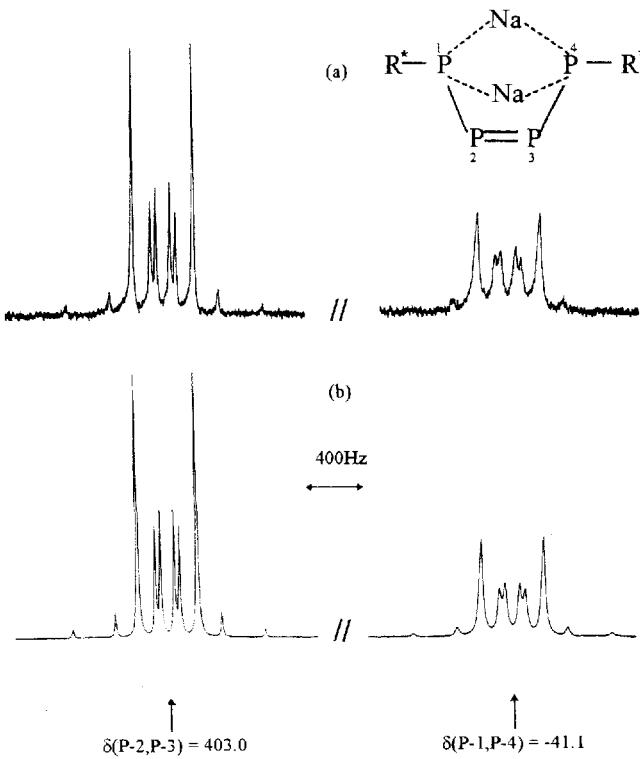


3. Charakterisierung und Struktur von **3**

Ein Tetrahydrofuran-Addukt **3** · n THF (n bisher unbekannt) des Phosphids **3** fällt aus konzentrierten THF-Lösungen nach längerem Stehenlassen bei -78°C in Form tiefroter, luft- und hydrolyseempfindlicher Kristalle aus, welche ab -30°C „schmelzen“, indem sie koordiniertes THF abgeben und sich darin auflösen. Leider konnten bisher keine Kristalle von **3** · n THF gewonnen werden, welche sich für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet hätten.

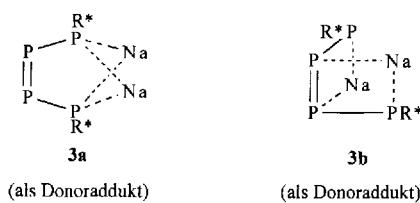
Die 2-Tetraphosphhenstruktur von **3** wird aber durch das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eindeutig belegt. Es zeigt das charakteristische Aufspaltungsmuster eines AA'XX'-Spektrums^[9]. Die NMR-Signale der beiden mittleren (P2, P3) bzw. der beiden terminalen Phosphoratome (P1, P4) erscheinen bei tiefem bzw. hohem Feld in Bereichen, welche für $\delta^{31}\text{P}$ in Diphosphinen^[10] bzw. Phosphiden^[11] typisch sind. Die Kopplungskonstante zwischen P2 und P3 von $(-)$ 502.6 Hz ist ebenfalls nur mit dem Vorliegen einer $(-\text{P}=\text{P}-)$ -Einheit in **3** vereinbar^[10] (vgl. Abb. 1).

Abb. 1. Experimentelles (a) und berechnetes (b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** · n THF in C_6D_6 /THF (25°C ; 85% H_3PO_4 extern) bei 109.37 MHz. δ (P2, P3) = 403.0, δ (P1, P4) = -41.1 mit $^1\text{J}_{\text{P}2\text{P}3} = -502.6$, $^1\text{J}_{\text{P}1\text{P}2} = ^1\text{J}_{\text{P}3\text{P}4} = -432.3$, $^2\text{J}_{\text{P}1\text{P}3} = ^2\text{J}_{\text{P}2\text{P}4} = -34.7$, $^3\text{J}_{\text{P}1\text{P}4} = 184.1$ Hz



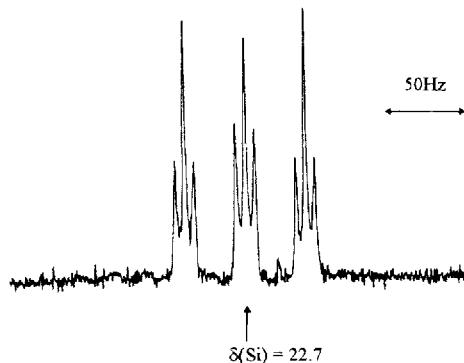
Der auffallend große Betrag (184.1 Hz) der $^3\text{J}_{\text{P}1\text{P}4}$ Kopplungskonstante spricht für das Vorliegen von *cis*-konfiguriertem **3** (zum Vergleich $\text{Me}_3\text{Si}-\text{PtBu}-\text{PtBu}-\text{PtBu}-\text{SiMe}_3$ mit *cisoider*-Anordnung der P_4 -Kette: $^3\text{J}_{\text{P}1\text{P}4} = 207.0$ Hz^[12a]; $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{M}_2\text{P}-\text{P}=\text{P}-\text{PM}_2-\text{SiMe}_3]^{2-}$ [$\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5$] mit *trans*-Anordnung der P_4 -Kette: $^3\text{J}_{\text{P}1\text{P}4} = 0$ Hz^[12b]). Die *cis*-Anordnung wird vermutlich dadurch stabilisiert, daß die Na-Ionen im Sinne der Formel **3a** die phosphidischen Zentren verbrücken. Vereinbar wäre der Betrag von $^3\text{J}_{\text{P}1\text{P}4}$ allenfalls noch mit dem Vorliegen von *gauche*-konfiguriertem **3**, dessen Anordnung im Sinne der Formel **3b** durch Verbrückung übernächster Phosphoratome mit Na-Ionen – d.h. einer auch im Falle von $\text{R}^*\text{P}=\text{P}-\text{PNaR}^*$ aufgefundenen Anordnung^[8] – stabilisiert würde. Doch dürfte der Energieinhalt von **3b** wegen der gegenseitiger Verdrillung der beiden $\text{P}=\text{P}-\text{P}$ -Ebenen und der damit verbundenen Schwächung der p_πp_π -Wechsel-

wirkung größer als der von **3a** sein (eine 90°-Verdrillung bedingt einen diradikalischen Verbindungszustand).



Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von **3** (X-Teil eines AA'MM'X-Spektrums^[13]) bildet, bedingt durch die starke Kopplung zwischen P2 und P3 sowie zwischen P1 und P4 ein „deceptively simple“ Triplet aus Triplets (vgl. Abb. 2).

Abb. 2. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -INEPT-NMR Spektrum von **3** (n THF) (vgl. **3a**) in C_6D_6 /THF (25°C, TMS extern) bei 53.67 MHz (ca. 0.2 M Lösung, $\delta = 22.7$, 11000 Pulse, Polarisationstransfer mit $^3J_{\text{SiH}} = 5.5$ Hz). Die intensitätsschwachen Linien an der Peripherie des Signals lassen sich nicht lokalisieren; das Spektrum liefert daher lediglich $^1J_{\text{SiP}} + ^4J_{\text{SiP}} = 66.6$ Hz sowie $^2J_{\text{SiP}} + ^3J_{\text{SiP}} = 5.3$ Hz



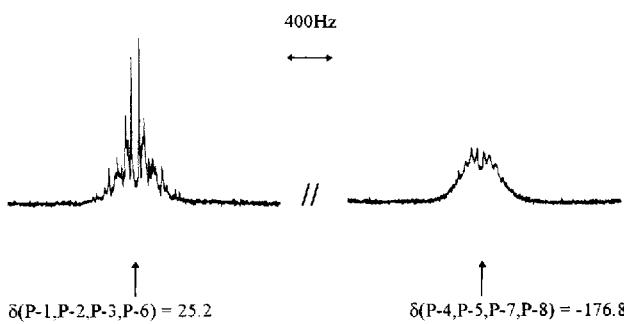
Die *Oxidation* von **3** mit TCNE führt in THF bei Raumtemperatur quantitativ zum Bicyclus **1**. Auch Luft in Spuren verwandelt **3** in **1**. Der in THF gelöste Bicyclus **1** lässt sich umgekehrt durch Reaktion mit Natrium in **3** zurückverwandeln. Der somit reversibel erfolgende Übergang ($t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{P}_4^{2-} \rightarrow (t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{P}_4 + 2\text{e}^-$) deutet seinerseits auf strukturelle Verbindungsverwandtschaften. Tatsächlich nehmen die P-Atome von **3** nach leichter Verdrillung um die PP-Doppelbindung näherungsweise die Lagen der P-Atome von **1** ein.

Unterwirft man das Phosphid **3** der *Protopolyse*, indem man zu einer Lösung von **3** in THF bei -78°C langsam eine halbäquimolare Menge Triflatsäure $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ tropft, so bildet sich auf unbekannte Weise u.a. das Pentaphosphid $(t\text{Bu}_3\text{Si})_3\text{P}_5\text{Na}_2 \cdot 4\text{ THF}$ neben dem Mononatriumsalz $t\text{Bu}_3\text{SiPHNa}$ des Supersilylphosphans $t\text{Bu}_3\text{SiPH}_2$ (vgl. hierzu Lit.^[3,8]). Gibt man umgekehrt **3** in THF zu einer auf -78°C gekühlten Lösung der doppelt-stöchiometrischen Menge Triflatsäure in Pentan, so bildet sich neben Supersilylphosphoran $t\text{Bu}_3\text{SiPH}_2$ das Oligophosphoran $(t\text{Bu}_3\text{SiP}_3)_n$ als formales Folgeprodukt eines Intermediates $t\text{Bu}_3\text{SiP}_3$ (n wohl 3; vgl.^[8]). Offensichtlich führt hiernach die Protonierung von **3** im Sinne von **3** + $\text{H}^+ \rightarrow \{t\text{Bu}_3\text{SiP}_3\} + t\text{Bu}_3\text{SiPHNa} + \text{Na}^+$ zunächst zu einer Abspaltung von Mono-phosphid aus dem Tetraphosphendiid.

4. Charakterisierung und Struktur von **4**

Vieltägiges Stehenlassen einer eingegangten TBME-Lösung von **4** bei -78°C bzw. einer DME/Pentan-Lösung von **4/3** bei -25°C führt zu orangefarbenen, luft- und hydrolyseempfindlichen Kristallen des Addukts **4** · 4 TBME bzw. **4** · 4 DME. Die 1,2,3,4-Tetraphosphanylcyclotetraphosphoran-Struktur ergibt sich wiederum zweifelsfrei aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Es zeigt zwei Signale mit dem Aufspaltungsmuster eines $[\text{AX}]_4$ -Spinsystems in den für Cyclotetraphosphoran- ($\delta = 25.2$) bzw. Phosphid-Phosphor ($\delta = -176.8$) zu erwartenden Bereichen (vgl. Abb. 3).

Abb. 3. Experimentelles $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** · 4 TBME in C_6D_6 /TBME (25°C; 85% H_3PO_4 extern) bei 109.37 MHz (zur P-Numerierung vgl. Abb. 4) δ (P1, P2, P3, P6) = 25.2, δ (P4, P5, P7, P8) = -176.8



Kristalle des Phosphids **4** · 4 DME wurden auch *röntgenstrukturanalytisch* untersucht. Eine Ansicht des Moleküls im Kristall (monoklin, Raumgruppe $P2(1)/a$) gibt Abb. 4 zusammen mit wichtigen Bindungslängen und -winkeln wieder. Ersichtlicherweise bilden die acht P-Atome und vier Na-Atome in **4** · 4 DME näherungsweise einen Doppelwürfel mit gemeinsamer, fast quadratischer Fläche aus vier P-Atomen (Winkelsumme 359.5° ; $\text{P}_{\text{Ring}}-\text{P}_{\text{Ring}} = 2.26 \pm 0.01$ Å). Jedes Atom P_{Ring} ist mit einem weiteren, geringfügig nach außen geneigten, abwechselnd nach oben und unten ausgerichteten P-Atom ($\text{P}_{\text{Ring}}-\text{P}_{\text{exo}} = 2.19 \pm 0.01$ Å) sowie – diametral hierzu – mit einem ebenfalls nach außen geneigten Na-Atom ($\text{P}_{\text{Ring}}-\text{Na} = 3.0 \pm 0.1$ Å) verknüpft, so daß also die Ringphosphoratome jeweils verzerrt-tetraedrisch von drei P-Atomen und einem Na-Atom koordiniert vorliegen. Analog weisen die exoständigen P-Atome eine verzerrt-tetraedrische Umgebung mit einem P_{ring} -Atom, zwei Na-Atomen ($\text{P}_{\text{exo}}-\text{Na} = 2.9 \pm 0.1$ Å) und einem Si-Atom ($\text{P}_{\text{exo}}-\text{Si}$ ca. 2.23 Å) auf. Die Na-Atome sind ihrerseits mit drei P-Atomen ($\text{P}_{\text{Ring}} + \text{P}_{\text{exo}} + \text{P}_{\text{exo}}$), mit denen sie zusammen eine stumpfe Pyramide bilden, sowie zwei O-Atomen jeweils eines DME-Liganden ($\text{Na}-\text{O}$ ca. 2.44 Å; $\text{O}-\text{Na}-\text{O}$ ca. 67°) fünffach koordiniert.

5. Abschließende Bemerkungen zur reversiblen Dimerisierung **3** \rightleftharpoons **4**

Da viergliedrige Phosphorringe vor fünf-, drei- und sechsgliedrigen Ringen energetisch beschränkt sind^[14], überrascht die glatt verlaufende Dimerisierung von **3** unter [2 + 2]-Cycloaddition zu **4**. Offensichtlich trägt die

Abb. 4. Struktur eines Moleküls **4** · 4 DME im Kristall und verwendete Atomnummerierung (SCHAKAL-Plot; Atome mit willkürlichen Radien; CMe_3 -Gruppen und $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ -Liganden nur durch Striche angedeutet und ohne H-Atome)

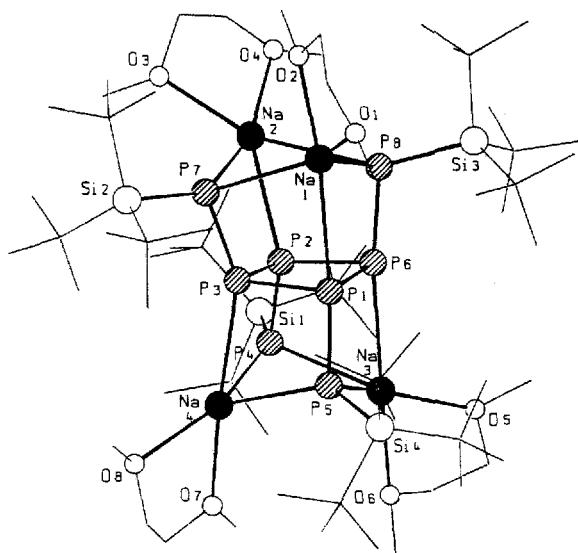


Table 1. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in der Molekülstruktur von **4** · 4 DME mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern (bezüglich Numerierung vgl. Abb. 4)

Abstände	[\AA]	Abstände	[\AA]	Abstände	[\AA]
P1-P3	2.266(5)	P5-Si4	2.229(6)	P5-Na4	2.910(6)
P1-P5	2.189(4)	P7-Si2	2.229(5)	P6-Na3	3.097(6)
P1-P6	2.273(4)	P8-Si3	2.249(5)	P7-Na1	2.916(6)
P2-P3	2.254(4)	P1-Na1	3.106(6)	P7-Na2	2.824(6)
P2-P4	2.185(4)	P2-Na2	2.939(6)	P8-Na1	2.926(6)
P2-P6	2.251(4)	P3-Na4	2.983(6)	P8-Na2	3.062(6)
P3-P7	2.186(4)	P4-Na3	2.928(6)	Na-O 2.44 (Mittelwert)	
P6-P8	2.197(4)	P4-Na4	2.969(6)	Si-C 1.95 (Mittelwert)	
P4-Si1	2.229(4)	P5-Na3	2.926(7)		
Winkel	[$^\circ$]	Winkel	[$^\circ$]	Winkel	[$^\circ$]
P3-P1-P5	93.5(2)	P2-P4-Na4	93.0(1)	O1-Na1-O2	67.6(4)
P3-P1-P6	90.6(2)	P1-P5-Na3	96.6(2)	O3-Na2-O4	68.2(4)
P5-P1-P6	102.6(2)	P1-P5-Na4	101.6(2)	O5-Na3-O6	67.6(4)
P3-P2-P4	103.6(2)	P1-P6-Na3	90.3(2)	O7-Na4-O8	66.3(4)
P3-P2-P6	91.5(1)	P2-P6-Na3	86.1(2)	Si1-P4-Na3	124.6(2)
P4-P2-P6	108.1(2)	P8-P6-Na3	162.7(2)	Si1-P4-Na4	148.8(2)
P1-P3-P2	88.7(1)	P3-P7-Na1	91.5(2)	Si4-P5-Na3	118.4(2)
P1-P3-P7	108.9(2)	P3-P7-Na2	97.7(2)	Si4-P5-Na4	138.8(2)
P2-P3-P7	98.1(2)	P6-P8-Na1	93.0(1)	Si2-P7-Na1	117.1(2)
P1-P6-P2	88.7(2)	P6-P8-Na2	99.3(2)	Si2-P7-Na2	145.7(2)
P1-P6-P8	107.0(2)	P1-Na1-P7	73.9(1)	Si3-P8-Na1	111.4(2)
P2-P6-P8	93.2(2)	P1-Na1-P8	73.1(1)	Si3-P8-Na2	149.6(2)
P3-P1-Na1	85.3(2)	P7-Na1-P8	91.2(2)	Na3-P4-Na4	81.2(2)
P5-P1-Na1	170.5(2)	P2-Na2-P7	71.2(1)	Na1-P7-Na2	84.0(2)
P6-P1-Na1	86.9(2)	P2-Na2-P8	65.1(1)	Na3-P5-Na4	82.3(2)
P3-P2-Na2	93.0(2)	P7-Na2-P8	90.2(2)	Na1-P8-Na2	79.8(2)
P4-P2-Na2	145.2(2)	P4-Na3-P5	90.3(2)	P2-P4-Si1	102.5(2)
P6-P2-Na2	101.6(2)	P4-Na3-P6	73.1(1)	P1-P5-Si4	110.0(2)
P1-P3-Na4	97.6(2)	P5-Na3-P6	70.6(1)	P3-P7-Si2	107.8(2)
P2-P3-Na4	91.2(2)	P3-Na4-P4	71.8(1)	P6-P8-Si3	108.0(2)
P7-P3-Na4	152.0(2)	P3-Na4-P5	66.8(1)	C-Si-C 109.9 (Mittelwert)	
P2-P4-Na3	91.6(2)	P4-Na4-P5	89.8(2)		

„Verclusterung“ des deprotonierten Tetraphosphanylcyclotetraphosphan-Gerüsts mit Natriumionen wesentlich zur thermodynamischen Stabilisierung der Verbindung **4** bei. Der Befund, daß gute, räumlich kleine Donoren wie THF

oder DME das Molekül **4** unter [2 + 2]-Cycloreversion des P_4 -Rings in zwei Moleküle **3** aufspalten, spräche zusätzlich für obige Vorstellung, falls die Koordinationsphäre der Na-Atome wie in **3a** weniger P-Atome und/oder – wegen höheren Raumangebots – mehr Donoratome von Fremdliganden als jene der Na-Atome in **4** aufweisen würde.

Die röntgenographisch ermittelte all-*trans*-Struktur des Tetraphosphanylcyclotetraphosphan-Gerüsts von **4** verleiht dazu, in *trans*-konfiguriertem Tetraphosphendiid **3** das Edukt der Dimerisierung zu sehen. Andererseits folgt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine *cis*-Konfiguration für **3**, so daß sich also im Zuge der Dimerisierung von **3** gemäß Gl. (1) die Konfiguration beider an der [2 + 2]-Cycloaddition beteiligten Moleküle **3** im Zuge der Bildung von **4** ändern muß und umgekehrt.

Das Gleichgewicht **3** ⇌ **4** stellt sich unter Normalbedingungen rasch ein, obwohl der Ablauf von konzertierten $[2_\pi + 2_\pi]$ -Cycloadditionen bzw. -reversionen auf suprafacialem Wege orbitalsymmetrie-verboten^[15], auf antarafacialem Wege zwar orbitalsymmetrie-erlaubt^[15], aber aus sterischen Gründen ungünstig und deshalb ebenfalls energieaufwendig ist^[16]. Möglicherweise erfolgt aber ein Radikalstufenprozeß der Dimerisierung von **3** bzw. der Spaltung von **4** deshalb leicht, weil das *cis*-konfigurierte Tetraphosphid **3a** unter Minderung der p_πp_π -Wechselwirkung ohne allzu hohen Energieaufwand auf dem Wege über *gauche*-konfiguriertes **3b** in das Octaphosphid **4** übergehen kann.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Untersuchungen mit Sach- und Personalmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Synthese von $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in Tetrahydrofuran (THF) erfolgte nach Literaturvorschrift^[5]. Hieraus $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in *tert*-Butylmethylether (TBME) oder Dimethoxyethan (DME) durch Abkondensieren von THF im Hochvakuum und Lösen des Rückstands in TBME oder DME. Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) stand zur Verfügung. – NMR-Spektren: Multikerninstrumente Jeol GSX 270, Jeol EX 400.

Darstellung von **3 · *n* THF:** a) Man tropft zur strohgelben, auf -78°C gekühlten Lösung von 0.818 g (6.60 mmol) P_4 in 70 ml THF 13.20 mmol $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in 30 ml THF und beläßt das Reaktionsgemisch, das rasch eine tiefrote Farbe annimmt, 3 h bei -78°C , bevor man es langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Laut NMR-Spektren (s. unten) haben sich P_4 und $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ vollständig in eine neue Substanz (**3**; s. unten) umgewandelt. Beim Einengen der Lösung fällt ein tiefroter Kristallbrei aus, beim vollständigen Abkondensieren von THF verbleibt ein tiefrotes Pulver. Längeres Stehenlassen der eingeengten THF-Lösung bei -78°C führt zu tiefroten Kristallen, welche sich bei -30°C in abgegebenem THF lösen. Bisher ließen sich die betreffenden Kristalle röntgenstrukturanalytisch nicht vermessen.

b) Man löst 2.235 g (1.50 mmol) **4** · 4 TBME (für Darstellung s. unten) in 10 ml THF und röhrt die Lösung 1 h bei Raumtemperatur (innerhalb weniger Minuten nimmt die orangefarbene Lösung eine tiefrote Farbe an). Laut NMR-Spektren (s. unten) hat sich **4** · 4 TBME quantitativ in **3** · *n* THF umgewandelt.

1,4-Dinatrium-1,4-bis(supersilyl)-2-tetraphosphendiid-Tetrahydrofuran (*1/n*) (3** · *n* THF):** ^1H -NMR (C_6D_6 /THF, iTMS): $\delta =$

1.31 (breit; 2 Si*t*Bu₃). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆/THF, iTMS): δ = 25.49 (breit; 6 CMe₃), 32.54 (breit, 6 CMe₃). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆/THF, INEPT, eTMS): vgl. Abb. 2. – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆/THF, 85% H₃PO₄, extern): vgl. Abb. 1. Bzgl. der ³¹P-NMR-Spektren-Simulation vgl. Lit.^[10,17]. Die getroffene Vorzeichenzuordnung erfolgte unter Annahme negativer Werte für J_{PP} ^[18].

Darstellung von **3 · n DME:** a) Man tropft zur strohgelben, auf –78°C gekühlten Lösung von 0.261 g (2.11 mmol) P₄ in 20 ml DME 4.22 mmol *t*Bu₃SiNa in 12 ml DME und erwärmt die tiefrote Reaktionslösung auf Raumtemperatur. Laut NMR-Spektren (s. unten) hat sich ausschließlich **3** gebildet.

b) Man löst 2.97 g (1.99 mmol) **4 · 4 TBME** (für Darstellung s. unten) in 6 ml DME, wobei die zunächst orangefarbene Lösung innerhalb weniger Minuten eine tiefrote Farbe annimmt. Laut NMR-Spektren (s. unten) hat sich **4 · 4 TBME** quantitativ in **3 · n DME** umgewandelt.

1,4-Dinatrium-1,4-bis(supersilyl)-2-tetraphosphendid-Dimethoxyethan (1h) (3 · n DME**):** ¹H-NMR (DME, iTMS): δ = 1.39 (breit; 2 Si*t*Bu₃). – ¹³C{¹H}-NMR (DME; iTMS): δ = 25.41 (breit; 6 CMe₃), 32.20 (breit; 6 CMe₃). – ²⁹Si-NMR (DME, INEPT, eTMS): δ = 22.8 (m; 2 Si*t*Bu₃; vgl. Abb. 2). – ³¹P{¹H}-NMR (DME; 85% H₃PO₄, extern): δ = 402.3/–38.0 (vgl. Abb. 1).

Reaktion von **3 · n THF mit PMDTA:** Man löst den durch Reaktion von 0.164 g (1.32 mmol) P₄ und 2.64 mmol *t*Bu₃SiNa in 20 ml THF bei –78°C erzeugten und bei Raumtemperatur im Hochvakuum von THF befreiten tiefroten Festkörper **3 · n THF** (s. oben) in 3 ml PMDTA und röhrt das tiefrote Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 1 h lang. Laut NMR-Spektren einer Probe in 0.5 ml PMDTA/0.5 ml C₆D₆, haben sich **3** und **4**, die wohl als PMDTA-Addukte vorliegen im Molverhältnis 2:1 gebildet. – ¹H-NMR (iTMS): δ = 1.32 breit (**3**), 1.35 breit (**4**). – ¹³C{¹H}-NMR (iTMS): δ = 25.53/32.62 (**3**), 26.11/33.39 (**4**). – ²⁹Si-NMR (INEPT, eTMS): δ = 23.2 (**3**; vgl. Abb. 2), 19.8 (**4**; s. weiter unten). – ³¹P{¹H}-NMR (85% H₃PO₄, extern): δ = 400.8/–39.2 (**3**; vgl. Abb. 1); 25.0/–175.6 (**4**, vgl. Abb. 3).

Reaktion von **3 · n THF mit TCNE:** Man löst den durch Reaktion von 0.062 g (0.50 mmol) P₄ und 1.00 mmol *t*Bu₃SiNa in 10 ml THF bei –78°C erzeugten und bei Raumtemperatur im Hochvakuum von THF befreiten tiefroten Festkörper **3 · n THF** (s. oben) in 10 ml THF und tropft die gewonnene Reaktionslösung bei Raumtemperatur langsam zu einer Lösung von 0.065 g (0.510 mmol) TCNE in 5 ml THF. Nach Abkondensieren von THF, Lösen des braunen Rückstands in 5 ml Pentan, Abfiltrieren des ungelösten Salzes Na₂TCNE, Abkondensieren von Pentan, verbleibt ein gelber Festkörper, der nur aus **1** besteht (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[4]).

1,4-Bis(supersilyl)bicyclo-tetraphosphoran (1**):** ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.21 (breit, 2 Si*t*Bu₃). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 26.25 (breit, 6 CMe₃); 31.72 (breit, 6 CMe₃). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆, INEPT, eTMS): δ = 16.40 (m; 2 Si*t*Bu₃). – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 85% H₃PO₄, extern): δ = –139.14/–334.40 (t/t; J_{PP} = 170.5 Hz; Si–P</–P>). – MS: *m/z* = 465 [M⁺ – *t*Bu].

Darstellung von **4 · 4 TBME:** a) Man tropft zur strohgelben, auf –78°C gekühlten Lösung von 0.976 g (7.88 mmol) P₄ in 70 ml TBME 15.76 mmol *t*Bu₃SiNa in 35 ml TBME und beläßt das Reaktionsgemisch, das rasch eine intensiv orangefarbene Farbe annimmt, 3 h bei –78°C, bevor man es langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Laut NMR-Spektren (s. unten) haben sich P₄ und *t*Bu₃SiNa vollständig in **4** (s. unten) umgewandelt. Beim Einengen der Lösung fällt ein orangefarbener Kristallbrei aus, beim vollständigen Abziehen von TBME verbleibt ein orangefarbenes Pulver.

b) Man löst den durch Reaktion von 0.164 g (1.32 mmol) P₄ und 2.64 mmol *t*Bu₃SiNa in 20 ml THF bei –78°C erzeugten und bei Raumtemperatur im Hochvakuum von THF befreiten tiefroten Festkörper **3 · n THF** (s. oben) in 5 ml TBME und röhrt das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 1 h lang (die Lösung wird bereits innerhalb weniger Minuten orangefarben). Laut NMR-Spektren hat sich **3** quantitativ in **4** (s. unten) umgewandelt.

trans,trans,trans-1,2,3,4-Tetrakis(natrium-supersilylphosphanidyl)cyclotetraphosphoran-tert-Butylmethylether (1/4) (4 · 4 TBME**):** Zers. 145°C. – ¹H-NMR (C₆D₆/TBME; iTMS): δ = 1.33 (breit; 4 Si*t*Bu₃). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆/TBME, iTMS): δ = 25.90 (breit; 12 CMe₃), 33.12 (breit, 12 CMe₃). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆/TBME, INEPT, eTMS): δ = 19.6 (d; breite Linien; J_{SiP} = 74.0 Hz; 4 Si*t*Bu₃). – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆/TBME, 85% H₃PO₄, extern): vgl. Abb. 3. – UV-VIS: λ_{max} = 285 nm, Schulter bei 322 nm. – Zehntägiges Stehenlassen der eingeengten, gemäß (a) gewonnenen Reaktionslösung lieferte orangefarbene Kristalle, die zur weiteren Strukturklärung nach Überführung in Perfluorpolyetheröl (Riedel-de-Haen RS 3000) röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Allerdings ließen sich nur die P-, Si-, Na- und O-Lagen des vorliegenden Moleküls **4 · 4 TBME** im Kristall mit hinreichender Genauigkeit bestimmen^[19]. Das Molekülgerüst entspricht dem des Moleküls **4 · 4 DME** im Kristall (vgl. Abb. 4, TBME anstelle von DME).

Darstellung von **4 · 4 DME:** a) Man tropft zur strohgelben, auf –78°C gekühlten Lösung von 0.13 g (1.05 mmol) P₄ in 10 ml DME 2.10 mmol *t*Bu₃SiNa in 6 ml DME und erwärmt die tiefrote Reaktionslösung von **3** (s. oben) auf Raumtemperatur. Nach Zugabe von Benzol oder Pentan zur Lösung setzt sich – laut NMR-Spektren – **3** mit **4** ins Gleichgewicht (die als DME-Addukte vorliegenden Phosphide liegen gemäß dem ³¹P-NMR-Spektrum einer Probe in 0.5 ml DME/0.5 ml C₆D₆ im Molverhältnis 8:3 vor). Mehrtägiges Stehenlassen der auf 5 ml eingeengten und mit 2 ml Pentan versetzten tiefroten Lösung bei –25°C führte zu orangefarbenen Kristallen des Phosphids **4 · 4 DME** (s. unten).

b) Man löst den durch Reaktion von 0.88 g (7.10 mmol) P₄ und 14.20 mmol *t*Bu₃SiNa in 100 ml THF bei –78°C erzeugten und bei Raumtemperatur im Hochvakuum von THF befreiten tiefroten Festkörper **3 · n THF** (s. oben) in 20 ml DME. Nach Zugabe von Benzol oder Pentan zur Reaktionslösung setzt sich – laut NMR-Spektren – **3** mit **4** ins Gleichgewicht (die als DME-Addukte vorliegenden Phosphide liegen gemäß ³¹P-NMR-Spektrum einer Probe in 0.5 ml DME/0.5 ml C₆D₆ im Molverhältnis 8:3 vor). Mehrtägiges Stehenlassen der auf 10 ml eingeengten und mit 2 ml Pentan versetzten dunkelroten Lösung bei –25°C führte zu orangefarbenen Kristallen des Phosphids **4 · 4 DME**, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden (vgl. Abb. 4).

NMR-spektroskopische Studien des Gemisches aus **3 und **4**:** ¹H-NMR (DME/C₆D₆; iTMS): δ = 1.41 (**3**), 1.47 (**4**). – ¹³C{¹H}-NMR (DME/C₆D₆; iTMS): δ = 25.46/32.24 (**3**), 25.73/32.67 (**4**). – ²⁹Si-NMR (DME/C₆D₆, INEPT, eTMS): δ = 22.8 (**3**), 19.3 (**4**). – ³¹P{¹H}-NMR (DME/C₆D₆, 85% H₃PO₄, extern): δ = 402.6/–37.8 (**3**; vgl. Abb. 1), 22.3/–175.3 (**4**, vgl. Abb. 3).

Kristallstruktur von **4 · 4 DME^[20]:** Diffraktometer STOE IPDS, Mo- K_{α} -Strahlung, λ = 0.71069 Å. Ein orangefarbener Kristall von $0.15 \times 0.23 \times 0.18$ mm wurde in Perfluorether fixiert und in einem Markröhren bei $T = 200$ K vermessen; der Kristall zeigte ein schlechtes Streuvermögen. **Kristallographische Daten:** C₆₄H₁₄₈Na₄O₈P₈Si₄, M_r = 1497.9, monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$: $a = 15.147(2)$, $b = 48.091(8)$, $c = 24.940(7)$ Å, $\beta = 90.52(3)$ °, $V = 18166(6)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{ber.} = 1.066$ g cm^{–3}, $\mu = 2.66$ cm^{–1}, $F(000) = 6208$. **Datensammlung:** ω -Scans, $2\theta = 3.65\text{--}24.12^\circ$ in $-17 \leq h \leq 17$, $-35 \leq k \leq 55$, $-28 \leq l \leq 26$. 58621 gemessene Reflexe, 24585

symmetrieunabhängig. *Strukturlösung und Verfeinerung*: Verfeinerung mit voller Matirx gegen F^2 , 22382 Daten, 0 Restraints, 1123 Parameter verfeinert, $R1 [I > 4\sigma(I)] = 0.1183$, $wR2 = 0.2800$, $GOF = 1.035$; Restelektronendichte = 1.240 und -0.746 e Å^{-3} .

- [¹] II. Mitteilung: Lit.^[3], I. Mitteilung: Lit.^[4].
- [²] 112. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. 111. Mitteilung: N. Wiberg, T. Passler, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.*, im Druck. Zugleich 11. Mitteilung über sterisch überladene Supersilylverbindungen. 10. Mitteilung: N. Wiberg, W. Hochmuth, H. Nöth, A. Appel, M. Schmidt-Amelunxen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1333.
- [³] N. Wiberg, A. Wörner, H. Nöth, K. Karaghiosoff in *Organosilicon Chemistry II* (Eds. N. Auner, J. Weis), VCH, **1996**, S. 195.
- [⁴] I. Kovács, G. Baum, G. Fritz, D. Fenske, N. Wiberg, H. Schuster, K. Karaghiosoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 453.
- [⁵] N. Wiberg, K. Schurz, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 145.
- [⁶] Auszugsweise vorgestellt auf den II. Münchener Silicontagen, **1994**^[3].
- [⁷] Vgl. hierzu E. Fluck, R. Riedel, H.-D. Hausen, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *551*, 85.
- [⁸] N. Wiberg, A. Wörner et al., Veröffentlichungen in Vorbereitung.
- [⁹] P. Diehl, R. K. Harris, R. G. Jones, *Progr. NMR Spectrosc.* **1967**, *2*, 1.
- [¹⁰] K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and low coordination in Phosphorus Chemistry* (Eds. M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, **1990**, S. 463.
- [¹¹] M. J. Gallagher in *Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data* (Ed. J. C. Tebby), CRC Press, **1991**, S. 45.
- [¹²] [^{12a}] M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 847. – [^{12b}] G. Fritz, E. Layher, H. Krautscheid, B. Mayer, E. Matern, W. Höhle, H. G. v. Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *611*, 56.
- [¹³] R. J. Abraham, *The Analysis of High Resolution NMR Spectra*, Elsevier, Amsterdam, **1971**, S. 202.
- [¹⁴] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520 und **1987**, *99*, 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 492 und **1987**, *26*, 419; M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623.
- [¹⁵] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 79.
- [¹⁶] Vgl. hierzu: N. Wiberg, Ch. M. M. Finger, H. Auer, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 377.
- [¹⁷] LAOCOON-Programm, L. Cassidei, O. Sciacovelli, QCPE-Programm Nr. 458; PC-Version: K. J. Tupper, Programm QCMP 049.
- [¹⁸] K. Karaghiosoff in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance* (Eds. D. M. Grant, R. K. Harris), Wiley, **1996**, Vol. 6, S. 3612.
- [¹⁹] H. Nöth, M. Schmidt-Amelunxen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [²⁰] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59361 angefordert werden.

[96138]