

# Bildung und Charakterisierung des Dinatrium-tetraphosphendiids (*t*Bu<sub>3</sub>Si)NaP–P=P–PNa(Si*t*Bu<sub>3</sub>) und seines Dimeren<sup>[2]</sup>

Nils Wiberg<sup>\*a</sup>, Angelika Wörner<sup>a</sup>, Konstantin Karaghiosoff<sup>a[+]</sup> und Dieter Fenske<sup>b[++]</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität München<sup>a</sup>  
Meiserstrasse 1, D-80333 München, Germany

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe<sup>b</sup>  
Engesserstrasse, Gebäude 30.45, D-76131 Karlsruhe, Germany

Received July 11, 1996

**Keywords:** Synthesis / Phosphorus / Supersilylolphosphides / Crystal structure

## Supersilyl-Containing Phosphorus Compounds, III<sup>[1]</sup>. – Formation and Characterization of the Disodium Tetraphosphene-diide (*t*Bu<sub>3</sub>Si)NaP–P=P–PNa(Si*t*Bu<sub>3</sub>) and of Its Dimer<sup>[2]</sup>

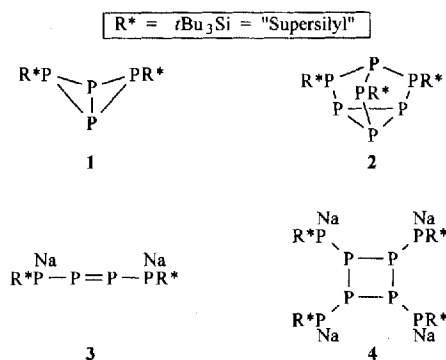
Reaction of P<sub>4</sub> in THF or DME with 2 R<sup>\*</sup>Na (R<sup>\*</sup> = Si*t*Bu<sub>3</sub>) at –78 °C leads quantitatively to deep red THF or DME adducts of R<sup>\*</sup>NaP–P=P–PNaR<sup>\*</sup> (**3**). According to <sup>31</sup>P NMR, the P<sub>4</sub> skeleton **3** is *cis*-configured. On the other hand, reaction of P<sub>4</sub> in TBME with 2 R<sup>\*</sup>Na at –78 °C leads quantitatively to (R<sup>\*</sup>NaP)<sub>4</sub>P<sub>4</sub> (**4**), a [2+2] cycloadduct of **3**, the Na<sub>4</sub>P<sub>8</sub> 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<sup>\*</sup><sub>2</sub>P<sub>4</sub> (bicyclic P<sub>4</sub> skeleton), with CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, **3** may be transformed into R<sup>\*</sup><sub>3</sub>P<sub>5</sub>Na<sub>2</sub> × 4 THF or in (R<sup>\*</sup>P<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and R<sup>\*</sup>PH<sub>2</sub>.

## 1. Einleitung

Wie wir an anderer Stelle mitteilten<sup>[4]</sup>, setzt sich Hexa-*tert*-butyldisilan *t*Bu<sub>3</sub>Si–Si*t*Bu<sub>3</sub> („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<sup>[5]</sup> im Sinne von *t*Bu<sub>3</sub>Si–Si*t*Bu<sub>3</sub>  $\xrightarrow{\cdot}$  *t*Bu<sub>3</sub>Si<sup>•</sup> als Quelle für *Supersilylradikale* *t*Bu<sub>3</sub>Si<sup>•</sup>, welche P<sub>4</sub> in **1** und **2** umwandeln.

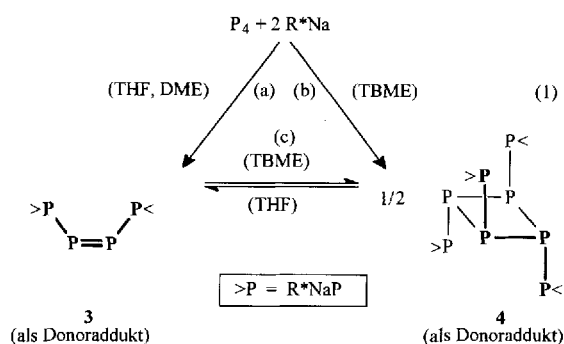
Sehr viel rascher als Superdisilan, d.h. bei weit niedrigeren Temperaturen wirkt Supersilylnatrium *t*Bu<sub>3</sub>SiNa, eine Quelle für *Supersilylanionen* *t*Bu<sub>3</sub>Si<sup>–</sup>, auf weißen Phosphor unter Bildung von *Supersilylolphosphiden* (*t*Bu<sub>3</sub>Si)<sub>m</sub>P<sub>n</sub>Na<sub>p</sub> 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<sup>[3]</sup>. 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<sub>4</sub> mit *t*Bu<sub>3</sub>SiNa zu berichten sein<sup>[6]</sup>.



## 2. Bildung von **3** sowie **4**

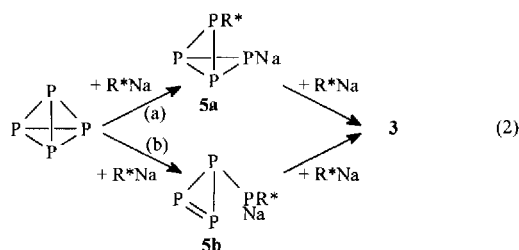
Tropft man zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von weißem Phosphor in Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME) oder *tert*-Butylmethylether (TBME) die doppelt-stöchiometrische Menge Supersilylnatrium in THF, DME oder TBME, so bildet sich in ersteren beiden Fällen gemäß Gleichung (1a) eine tiefrote Lösung des Dinatriumsalzes **3** von 1,4-Bis(supersilyl)-2-tetraphosphene (*R*<sup>\*</sup>HP)–P=P–P–PH*R*<sup>\*</sup> und in letzterem Falle gemäß Gleichung (1b) eine orangerote Lösung des Tetranatriumsalzes **4** von 1,2,3,4-Tetrakis(supersilylphosphanyl)cyclotetraphosphan (*R*<sup>\*</sup>HP)<sub>4</sub>P<sub>4</sub> (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  $\beta$ - oder unter  $\alpha$ -Addition von  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  an  $\text{P}_4$  erfolgt, d.h. ob sich **3** etwa auf dem Wege (2a) über **5a** oder auf dem Wege (2b) über **5b** bildet (vgl. hierzu Lit.<sup>[7]</sup>). Offensichtlich addiert sich aber das erste Molekül  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  etwas rascher an  $\text{P}_4$  als das zweite Molekül. Tropft man nämlich zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von  $\text{P}_4$  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<sup>[8]</sup>.

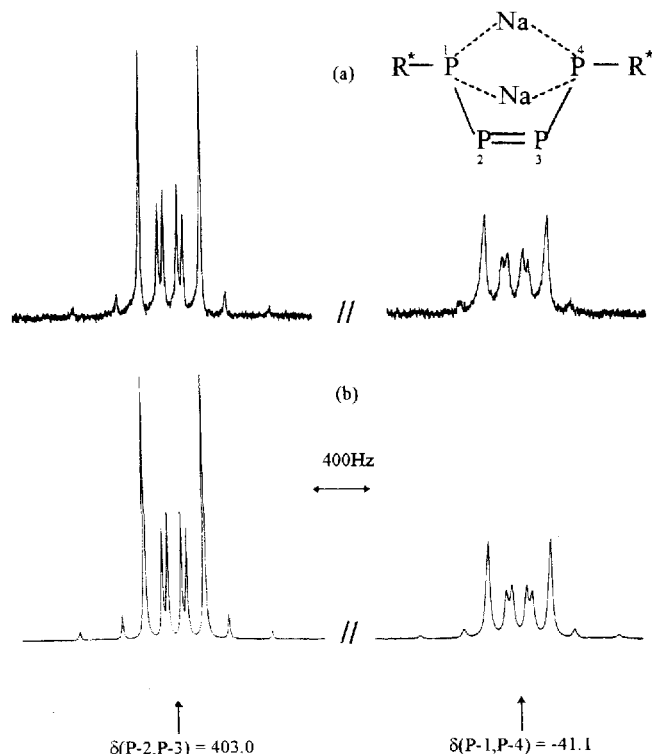


### 3. Charakterisierung und Struktur von **3**

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

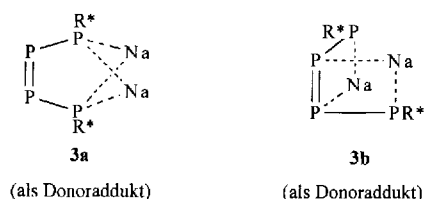
Die 2-Tetraphosphorenstruktur von **3** wird aber durch das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eindeutig belegt. Es zeigt das charakteristische Aufspaltungsmuster eines AA'XX'-Spektrums<sup>[9]</sup>. Die NMR-Signale der beiden mittleren (P2, P3) bzw. der beiden terminalen Phosphoratome (P1,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

Abb. 1. Experimentelles (a) und berechnetes (b)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $3 \cdot n\text{THF}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$  ( $25^\circ\text{C}$ ; 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern) bei 109.37 MHz.  $\delta(\text{P}2, \text{P}3) = 403.0$ ,  $\delta(\text{P}1, \text{P}4) = -41.1$  mit  $^1J_{\text{P}2\text{P}3} = -502.6$ ,  $^1J_{\text{P}1\text{P}2} = ^1J_{\text{P}3\text{P}4} = -432.3$ ,  $^2J_{\text{P}1\text{P}3} = ^2J_{\text{P}2\text{P}4} = -34.7$ ,  $^3J_{\text{P}1\text{P}4} = 184.1\text{ Hz}$



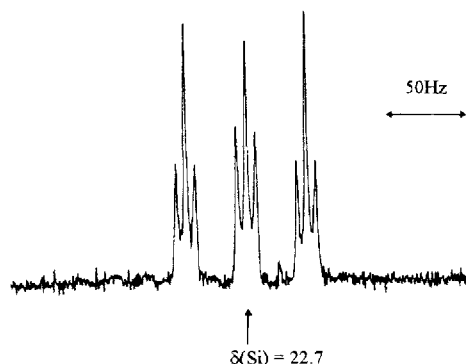
Der auffallend große Betrag (184.1 Hz) der  $^3J_{\text{P}1\text{P}4}$  Kopplungskonstante spricht für das Vorliegen von *cis*-konfiguriertem **3** (zum Vergleich  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{PrBu}-\text{PrBu}-\text{PrBu}$  mit *cisoider*-Anordnung der  $\text{P}_4$ -Kette:  $^3J_{\text{P}1\text{P}4} = 207.0\text{ Hz}$ <sup>[12a]</sup>;  $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{M}_2\text{P}-\text{P}=\text{P}-\text{PM}_2-\text{SiMe}_3]^{2-}$  [ $\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5$ ] mit *trans*-Anordnung der  $\text{P}_4$ -Kette:  $^3J_{\text{P}1\text{P}4} = 0\text{ Hz}$ <sup>[12b]</sup>). 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  $^3J_{\text{P}1\text{P}4}$  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<sup>[8]</sup> – stabilisiert würde. Doch dürfte der Energieinhalt von **3b** wegen der gegenseitigen Verdrillung der beiden  $\text{P}=\text{P}-\text{P}$ -Ebenen und der damit verbundenen Schwächung der  $p_\pi p_\pi$ -Wechsel-

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



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

Abb. 2.  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -INEPT-NMR Spektrum von **3** · *n* THF (vgl. **3a**) in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$  (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



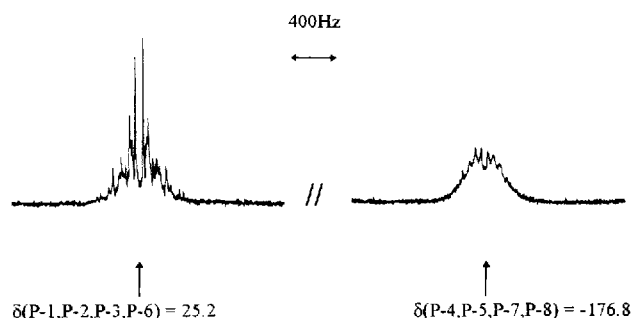
Die Oxidation von **3** mit TCNE führt in THF bei Raumtemperatur quantitativ zum Bicyclus **1**. Auch Luft in Spuren verwandelt **3** in **1**. Der in THF gelöste Bicyclus **1** läßt sich umgekehrt durch Reaktion mit Natrium in **3** zurückverwandeln. Der somit reversibel erfolgende Übergang  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{P}_4^{2-} \rightarrow (t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{P}_4 + 2e^-$  deutet seinerseits auf strukturelle Verwandtschaften. 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 Protolyse, indem man zu einer Lösung von **3** in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  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.<sup>[3,8]</sup>). Gibt man umgekehrt **3** in THF zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung der doppelt-stöchiometrischen Menge Triflatsäure in Pentan, so bildet sich neben Supersilylphosphan  $t\text{Bu}_3\text{SiPH}_2$  das Oligophosphan  $(t\text{Bu}_3\text{SiP}_3)_n$  als formales Folgeprodukt eines Intermediates  $t\text{Bu}_3\text{SiP}_3$  (*n* wohl 3; vgl.<sup>[8]</sup>). Offensichtlich führt hiernach die Protonierung von **3** im Sinne von  $\mathbf{3} + \text{H}^+ \rightarrow \{t\text{Bu}_3\text{SiP}_3\} + t\text{Bu}_3\text{SiPHNa} + \text{Na}^+$  zunächst zu einer Abspaltung von Monophosphid aus dem Tetraphosphendiid.

#### 4. Charakterisierung und Struktur von **4**

Vieltägiges Stehenlassen einer eingeeengten TBME-Lösung von **4** bei  $-78^\circ\text{C}$  bzw. einer DME/Pentan-Lösung von **4/3** bei  $-25^\circ\text{C}$  führt zu orangeroten, luft- und hydrolyseempfindlichen Kristallen des Addukts **4** · 4 TBME bzw. **4** · 4 DME. Die 1,2,3,4-Tetraphosphanylecyclotetraphosphan-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 Cyclotetraphosphan- ( $\delta = 25.2$ ) 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  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TBME}$  (25°C; 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern) bei 109.37 MHz (zur P-Numerierung vgl. Abb. 4)  $\delta(\text{P}1, \text{P}2, \text{P}3, \text{P}6) = 25.2$ ,  $\delta(\text{P}4, \text{P}5, \text{P}7, \text{P}8) = -176.8$



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  $359.5^\circ$ ;  $\text{P}_{\text{Ring}} - \text{P}_{\text{Ring}} = 2.26 \pm 0.01$  Å). Jedes Atom  $\text{P}_{\text{Ring}}$  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  $\text{P}_{\text{ring}}$ -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.  $67^\circ$ ) fünffach koordiniert.

#### 5. Abschließende Bemerkungen zur reversiblen Dimerisierung $\mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{4}$

Da viergliedrige Phosphorringe vor fünf-, drei- und sechsgliedrigen Ringen energetisch besonders benachteiligt sind<sup>[14]</sup>, 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 Atomnumerierung (SCHAKAL-Plot; Atome mit willkürlichen Radien; CMe<sub>3</sub>-Gruppen und MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe-Liganden nur durch Striche angedeutet und ohne H-Atome)

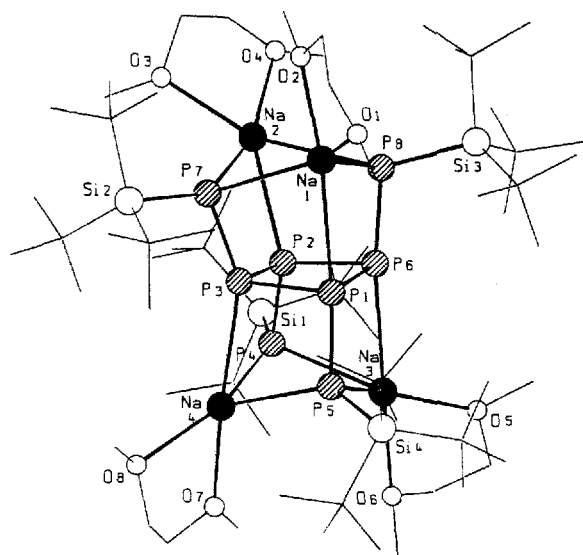


Table 1. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in der Molekülstruktur von **4** · 4 DME mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern (bezüglich Numerierung vgl. Abb. 4)

Abstände	[Å]	Abstände	[Å]	Abstände	[Å]
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	[°]	Winkel	[°]	Winkel	[°]
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)		

„Verclustering“ des deprotonierten Tetraphosphanylcyctetraphosphan-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<sub>4</sub>-Rings in zwei Moleküle **3** aufspalten, spräche zusätzlich für obige Vorstellung, falls die Koordinationssphäre 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 Tetraphosphanylcyctetraphosphan-Gerüsts von **4** verleitet dazu, in *trans*-konfiguriertem Tetraphosphendiid **3** das Edukt der Dimerisierung zu sehen. Andererseits folgt aus dem <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>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<sub>π</sub> + 2<sub>π</sub>]-Cycloadditionen bzw. -reversionen auf suprafaciale Wege orbitalsymmetrie-verboten<sup>[15]</sup>, auf antarafaciale Wege zwar orbitalsymmetrie-erlaubt<sup>[15]</sup>, aber aus sterischen Gründen ungünstig und deshalb ebenfalls energieaufwendig ist<sup>[16]</sup>. 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<sub>π</sub>p<sub>π</sub>-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*Bu<sub>3</sub>SiNa in Tetrahydrofuran (THF) erfolgte nach Literaturvorschrift<sup>[5]</sup>. Hieraus *t*Bu<sub>3</sub>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<sub>4</sub> in 70 ml THF 13.20 mmol *t*Bu<sub>3</sub>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<sub>4</sub> und *t*Bu<sub>3</sub>SiNa vollständig in eine neue Substanz (**3**; s. unten) umgewandelt. Beim Einengen der Lösung fällt ein tieferer Kristallbrei aus, beim vollständigen Abkondensieren von THF verbleibt ein tiefrotes Pulver. Längeres Stehenlassen der eingengten 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 rührt die Lösung 1 h bei Raumtemperatur (innerhalb weniger Minuten nimmt die orangerote 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):** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/THF, iTMS): δ =

1.31 (breit; 2 SiBu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/THF, iTMS): δ = 25.49 (breit; 6 CMe<sub>3</sub>), 32.54 (breit, 6 CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/THF, INEPT, eTMS): vgl. Abb. 2. – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/THF, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, extern): vgl. Abb. 1. Bzgl. der <sup>31</sup>P-NMR-Spektrensimulation vgl. Lit.<sup>[10,17]</sup>. Die getroffene Vorzeichenzuordnung erfolgte unter Annahme negativer Werte für <sup>1</sup>J<sub>PP</sub><sup>[18]</sup>.

**Darstellung von 3 · n DME:** a) Man tropft zur strohgelben, auf –78 °C gekühlten Lösung von 0.261 g (2.11 mmol) P<sub>4</sub> in 20 ml DME 4.22 mmol *t*Bu<sub>3</sub>SiNa 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 orangerote 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-tetraphosphendiid-Dimethoxyethan (1/n)** (**3** · n DME): <sup>1</sup>H-NMR (DME, iTMS): δ = 1.39 (breit; 2 SiBu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (DME; iTMS): δ = 25.41 (breit; 6 CMe<sub>3</sub>), 32.20 (breit; 6 CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si-NMR (DME, INEPT, eTMS): δ = 22.8 (m; 2 SiBu<sub>3</sub>; vgl. Abb. 2). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (DME; 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 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) P<sub>4</sub> und 2.64 mmol *t*Bu<sub>3</sub>SiNa 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 rührt das tiefrote Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 1 h lang. Laut NMR-Spektren einer Probe in 0.5 ml PMDTA/0.5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, haben sich **3** und **4**, die wohl als PMDTA-Addukte vorliegen im Molverhältnis 2:1 gebildet. – <sup>1</sup>H-NMR (iTMS): δ = 1.32 breit (**3**), 1.35 breit (**4**). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (iTMS): δ = 25.53/32.62 (**3**), 26.11/33.39 (**4**). – <sup>29</sup>Si-NMR (INEPT, cTMS): δ = 23.2 (**3**; vgl. Abb. 2), 19.8 (**4**; s. weiter unten). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 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) P<sub>4</sub> und 1.00 mmol *t*Bu<sub>3</sub>SiNa 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 Abdampfen von THF, Lösen des braunen Rückstands in 5 ml Pentan, Abfiltrieren des ungelösten Salzes Na<sub>2</sub>TCNE, Abdampfen von Pentan, verbleibt ein gelber Festkörper, der nur aus **1** besteht (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe<sup>[4]</sup>).

**1,4-Bis(supersilyl)bicyclo-tetraphosphan (1):** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; iTMS): δ = 1.21 (breit, 2 SiBu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; iTMS): δ = 26.25 (breit, 6 CMe<sub>3</sub>), 31.72 (breit, 6 CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, INEPT, eTMS): δ = 16.40 (m; 2 SiBu<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, extern): δ = –139.14/–334.40 (t/t; <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 170.5 Hz; Si–P</–P<). – MS: m/z = 465 [M<sup>+</sup> – tBu].

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

b) Man löst den durch Reaktion von 0.164 g (1.32 mmol) P<sub>4</sub> und 2.64 mmol *t*Bu<sub>3</sub>SiNa 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 rührt das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 1 h lang (die Lösung wird bereits innerhalb weniger Minuten orangerot). Laut NMR-Spektren hat sich **3** quantitativ in **4** (s. unten) umgewandelt.

**trans,trans,trans-1,2,3,4-Tetrakis(natrium-supersilylphosphanidyl)cyclotetraphosphan-tert-Butylmethylether (1/4)** (**4** · 4 TBME): Zers. 145 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/TBME; iTMS): δ = 1.33 (breit; 4 SiBu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/TBME, iTMS): δ = 25.90 (breit; 12 CMe<sub>3</sub>), 33.12 (breit, 12 CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/TBME, INEPT, eTMS): δ = 19.6 (d; breite Linien; <sup>1</sup>J<sub>SiP</sub> = 74.0 Hz; 4 SiBu<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/TBME, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, extern): vgl. Abb. 3. – UV-VIS: λ<sub>max</sub> = 285 nm, Schulter bei 322 nm. – Zehntägiges Stehenlassen der eingegengten, gemäß (a) gewonnenen Reaktionslösung lieferte orangerote Kristalle, die zur weiteren Strukturklärung nach Überführung in Perfluorpolyetheröl (Riedel-De-Haën 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<sup>[19]</sup>. 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) P<sub>4</sub> in 10 ml DME 2.10 mmol *t*Bu<sub>3</sub>SiNa 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 <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum einer Probe in 0.5 ml DME/0.5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> im Molverhältnis 8:3 vor). Mehrtägiges Stehenlassen der auf 5 ml eingegengten und mit 2 ml Pentan versetzten tiefroten Lösung bei –25 °C führte zu orangeroten Kristallen des Phosphids **4** · 4 DME (s. unten).

b) Man löst den durch Reaktion von 0.88 g (7.10 mmol) P<sub>4</sub> und 14.20 mmol *t*Bu<sub>3</sub>SiNa 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 <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum einer Probe in 0.5 ml DME/0.5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> im Molverhältnis 8:3 vor). Mehrtägiges Stehenlassen der auf 10 ml eingegengten und mit 2 ml Pentan versetzten dunkelroten Lösung bei –25 °C führte zu orangeroten Kristallen des Phosphids **4** · 4 DME, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden (vgl. Abb. 4).

**NMR-spektroskopische Studien des Gemischs aus 3 und 4:** <sup>1</sup>H-NMR (DME/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; iTMS): δ = 1.41 (**3**), 1.47 (**4**). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (DME/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; iTMS): δ = 25.46/32.24 (**3**), 25.73/32.67 (**4**). – <sup>29</sup>Si-NMR (DME/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, INEPT, eTMS): δ = 22.8 (**3**), 19.3 (**4**). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (DME/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, extern): δ = 402.6/–37.8 (**3**; vgl. Abb. 1), 22.3/–175.3 (**4**, vgl. Abb. 3).

**Kristallstruktur von 4 · 4 DME<sup>[20]</sup>:** Diffraktometer STOE IPDS, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, λ = 0.71069 Å. Ein orangeroter Kristall von 0.15 × 0.23 × 0.18 mm wurde in Perfluorether fixiert und in einem Markröhrchen bei T = 200 K vermessen; der Kristall zeigte ein schlechtes Streuvermögen. **Kristallographische Daten:** C<sub>64</sub>H<sub>148</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>, M<sub>r</sub> = 1497.9, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/a: a = 15.147(2), b = 48.091(8), c = 24.940(7) Å, β = 90.52(3)°, V = 18166(6) Å<sup>3</sup>, Z = 8, ρ<sub>ber.</sub> = 1.066 g cm<sup>–3</sup>, μ = 2.66 cm<sup>–1</sup>, F(000) = 6208. **Datensammlung:** ω-Scans, 2θ = 3.65–24.12° in –17 ≤ h ≤ 17, –35 ≤ k ≤ 55, –28 ≤ l ≤ 26. 58621 gemessene Reflexe, 24585

symmetrieunabhängig. *Strukturlösung und Verfeinerung*: Verfeinerung mit voller Matrix 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  $-0.746 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ .

[1] II. Mitteilung: Lit.<sup>[3]</sup>, I. Mitteilung: Lit.<sup>[4]</sup>.

[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. Auer, 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**<sup>[3]</sup>.

[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. Tebbby), 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. Schnering, *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 QCOMP 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]