

Synthese und Struktur von Sr_6P_8 -Polyedern in gemischten Phosphaniden/Phosphandiiden des Strontiums

Matthias Westerhausen*, Christin Birg, Mathias Krofta, Peter Mayer, Thomas Seifert, Heinrich Nöth

München, Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität

Arno Pfitzner, Tom Nilges, Hans-Jörg Deiseroth

Siegen, Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 9. November 1999.

Professor Gerd Becker zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Strontiierung von $\text{H}_2\text{PSi}^i\text{Pr}_3$ (**1**) mit $(\text{THF})_2\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in THF liefert farbloses Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)-strontium-bis(triisopropylsilylphosphanid) (**3**) mit einem oktaedrisch koordinierten Zentralatom und trans-ständigen Phosphanid-Liganden. Die homometallische Metallierung in Toluol führt zur Eliminierung von **1** und THF, so daß beim Kühlen dieser Lösung Kristalle von Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)-hexastrontium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanid)-tetrakis(triisopropylsilylphosphandiid) (**4**) auskristallisieren. Bei der äquimolaren Umsetzung von $\text{H}_2\text{PSi}^i\text{Bu}_3$ (**2**) mit $(\text{THF})_2\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in Toluol bildet

sich zunächst heteroleptisches, dimeres $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSr}(\text{THF})_2[\text{P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Bu}_3]\}_2$ (**5**)₂, das in THF-Lösung zunächst zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{Sr}(\text{THF})_4[\text{P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Bu}_3]$ (**6**) monomerisiert und mit den homoleptischen Verbindungen $(\text{THF})_2\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und $(\text{THF})_4\text{Sr}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Bu}_3]_2$ (**7**) im Gleichgewicht steht. Verbindung (**5**)₂ geht eine intramolekulare Strontiierung ein, so daß Bis(tetrahydrofuran-*O*)-hexastrontium-tetrakis[tri(tert-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(tert-butyl)silylphosphandiid] (**8**) isoliert wird. Die zentralen Strukturelemente von **4** und **8** stellen Sr_6P_8 -Polyeder dar.

Synthesis and Structures of Sr_6P_8 Polyhedra in Mixed Phosphanides/Phosphandiides of Strontium

Abstract. The strontiation of $\text{H}_2\text{PSi}^i\text{Pr}_3$ (**1**) with $(\text{THF})_2\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in THF yields colorless tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)-strontium bis(triisopropylsilylphosphanide) (**3**). The central alkaline earth metal atom has an octahedral environment with the phosphanide ligands in trans position. The homometallation in toluene leads to the elimination of **1** and THF. Cooling of this solution gives crystals of colorless tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)-hexastrontium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanide)-tetrakis(triisopropylsilylphosphandiide) (**4**). The equimolar reaction of $\text{H}_2\text{PSi}^i\text{Bu}_3$ (**2**) with $(\text{THF})_2\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in toluene yields in the first step heteroleptic dimeric $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSr}(\text{THF})_2[\text{P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Bu}_3]\}_2$ (**5**)₂.

This compounds monomerizes in THF to ($\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{Sr}(\text{THF})_4[\text{P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Bu}_3]$ (**6**), which forms an equilibrium with the homoleptic dismutation products $(\text{THF})_2\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ and $(\text{THF})_4\text{Sr}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Bu}_3]_2$ (**7**). Compound (**5**)₂ undergoes a intramolecular strontiation and bis(tetrahydrofuran-*O*)-hexastrontium-tetrakis[tri(tert-butyl)silylphosphanide]-tetrakis[tri(tert-butyl)silylphosphandiide] (**8**) is isolated. The central Sr_6P_8 -polyhedra of **4** and **8** are very similar.

Keywords: Alkaline earth metal; Phosphandiide; Phosphanide; Phosphorus; Strontium

Einleitung

Geminale Dianionen von Aminen und deren Homologen finden seit einigen Jahren verstärktes Interesse in der metallorganischen Chemie. Die Darstellung zweier-

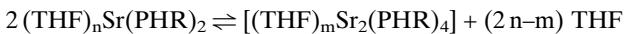
fach metallierter Amine, den Imiden, führte häufig zu schwerlöslichen und schlecht charakterisierbaren Verbindungen. Der Durchbruch erfolgte hier 1994 durch die Arbeitsgruppe von Power, die das hexamere, solvensfreie Magnesium-phenylimid synthetisierte [1] und auch ein breites Anwendungsspektrum erschloss [2]. Ein bromidhaltiges Imid mit einem Mg_6N_4 -Adamantangerüst konnte von dieser Arbeitsgruppe aus einer Imidobis(magnesiumbromid)-Lösung isoliert werden [3]. Erst in jüngster Zeit erfolgten Untersuchungen über die schweren homologen Phosphanide und Arsandiide, deren Lithiumderivate häufig

* Prof. Dr. Matthias Westerhausen
Department Chemie/Anorganische Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstr. 5–13, Haus D
D-81377 München
Tel.: +49(0)89 21 80-74 81
Fax: +49(0)89 21 80-78 67
E-mail: maw@cup.uni-muenchen.de

durch Einschluss von Li_2O sauerstoffzentriert auftreten [4, 5]. Die Beobachtung, dass die Metallierung von einer H_2 -Entwicklung begleitet sein kann, wurde erstmals von *Driess* und Mitarbeitern [6] bei der Bildung von $(^i\text{Pr}_3\text{Si}-\text{E})_{10}\text{Li}_{16}$ mit $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ beschrieben. Reine Phosphandiide sind bisher nur als Magnesiumverbindungen strukturell nachgewiesen worden. Lösemittelfreies Magnesium-tri(tert-butyl)silylphosphandiid kristallisiert hexamer mit einem nur leicht verzerrten hexagonalen Mg_6P_6 -Prisma [7], während sich der Tetrahydrofuran-Komplex von Magnesium-triisopropylsilylphosphandiid tetramer mit einem zentralen Mg_4P_4 -Würfel abscheidet [8]. Die Phosphandiide des Bariums lagern weitere Erdalkalimetall-bis(phosphanid)-Moleküle an [8, 9], so dass man bisher keine reinen Trialkylsilylphosphandiide von diesem Element kennt. Entsprechende Untersuchungen zu den Calcium- und Strontiumverbindungen fehlen bisher. Phosphandiide mit weniger elektropositiven Metallen wurden ebenfalls untersucht, stellvertretend seien hier aus jüngster Zeit nur die Zinn(II)-[10, 11], Zink-[12] und die gemischtdvalenten Indium(II)/Indium(III)-Verbindungen [13] genannt, während Imide von weniger elektropositiven Metallen wie beispielsweise Zinn(II) [14] schon seit langem bekannt sind.

Ergebnisse und Diskussion

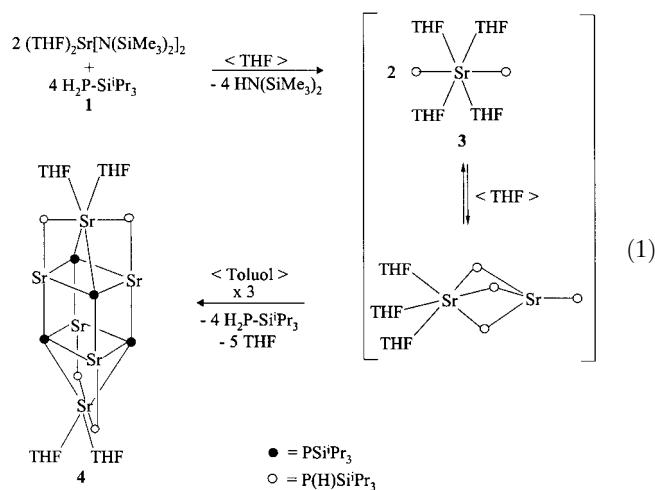
Synthese. Um in gängigen organischen Solventien lösliche Erdalkalimetall-trialkylsilylphosphandiide darzustellen, wählt man als Edukt entweder Triisopropylsilyl- (**1**) [15] oder Tri(tert-butyl)silylphosphan (**2**) [16]. Die Metallierung des primären Phosphans **1** mit Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis(trimethylsilyl)-amid [17, 18] im Molverhältnis von 2:1 liefert in Anwesenheit von THF im ersten Reaktionsschritt das Phosphanid $(\text{THF})_4\text{Sr}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Pr}_3]_2$ **3**. An einer 0,5-molaren THF-Lösung wurden die thermodynamischen Daten aus der Beobachtung eines temperaturabhängigen Monomer-Dimer-Gleichgewichtes abgeleitet. Mit Hilfe der graphischen Auswertung der van't Hoffschen Beziehung aus einem $(\text{T}^{-1} \cdot 10^3 / \ln K_e)$ -Diagramm (Abb. 1) erhält man für den Dimerisierungsprozess



ΔH - und ΔS -Werte von $6,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $11,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, wobei R den Triisopropylsilylrest symbolisiert.

Beim Aufnehmen von **3** in Toluol beobachtet man die homomolekulare Metallierung und damit die Bildung von **1** und Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)hexastrontium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanid)-tetraakis(triisopropylsilylphosphandiid) **4** entsprechend Gl. (1). Dieses Molekül enthält als zentrales Strukturfragment

einen leicht verzerrten Sr_4P_4 -Würfel eines tetrameren Strontiumphosphandiids, bei dem zwei gegenüberliegende Flächen von je einem Molekül $(\text{THF})_2\text{Sr}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Pr}_3]_2$ überdacht werden.



Bei der Metallierung des aufwendig herzustellenden Tri(tert-butyl)silylphosphans (**2**) mit $(\text{THF})_2\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in Toluol geht man von einer äquimolaren Umsetzung aus und erhält auf diese Art zunächst heteroleptisches dimeres $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{Sr}(\text{THF})_2[\mu-\text{P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Bu}_3]\}_2$ (**5**)₂, das beim Lösen in THF zunächst zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSr}(\text{THF})_4\text{P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Bu}_3$ (**6**) monomerisiert, was deutlich an einer Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals zu erkennen ist. Dann stellt sich ein Gleichgewicht mit den entsprechenden homoleptischen Verbindungen $(\text{THF})_2\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und $(\text{THF})_4\text{Sr}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Bu}_3]_2$ (**7**) ein (Gl. (2)). Die NMR-Daten dieser Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei die Angabe des THF-Gehaltes von **5** und **6** in Anlehnung an bereits beschriebene Phosphanide [17] erfolgt. Besonders auffällig ist die Verkleinerung der $^2\text{J}(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstanten bei der Aufweitung des PSrP-Bindungswinkels. Beim Lösen von (**5**)₂ in heißem Toluol entstehen Hexamethyl-disilazan und Verbindung **8**, die beim Kühlen aus-

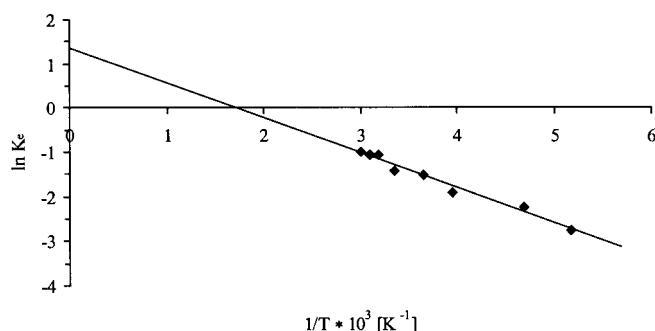


Abb. 1 Diagramm zur Ermittlung der ΔH - und ΔS -Werte des Dimerisierungsprozesses von **3** in einer 0,5-molaren THF-Lösung (siehe Text).

Tabelle 1 Ausgewählte NMR-Daten von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSr}(\text{THF})_2\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_2$ (**5**)₂, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSr}(\text{THF})_4\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3$ **6** und $(\text{THF})_4\text{Sr}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_2$ **7**

	(5) ₂ ^{a)}	6	7
¹H-NMR:			
Lösemittel	[D ₆]Benzol	[D ₆]Benzol	[D ₆]Benzol
$\delta(\text{H})$	-1,26	-1,62	-1,75
$\delta(\text{SiMe}_3)$	0,31	0,21	-
$\delta(\text{Si}^t\text{Bu}_3)$	1,30	1,39	1,31
$\delta(\text{THF})$	1,39	1,48	1,48
$\delta(\text{THF})$	3,73	3,60	3,60
¹³C(¹H)-NMR:			
Lösemittel	[D ₆]Benzol	[D ₆]Benzol	[D ₆]Benzol
$\delta(\text{SiMe}_3)$	5,91	5,48	-
$\delta(\text{SiCMe}_3)$	23,74	23,99	23,92
$\delta(\text{SiCM}e_3)$	31,82	31,95	31,92
$\delta(\text{THF})$	24,92	25,41	25,41
$\delta(\text{THF})$	69,17	67,84	67,84
³¹P-NMR:			
Lösemittel	Toluol	THF/Toluol	THF/Toluol
Spektrentyp	AA'XX'	AX (Dublett)	AA'XX'
$\delta(^{31}\text{P})$	-273,7	-287,9	-291,6
$J(\text{P},\text{H})/\text{Hz}$	152,8	160,6	158,4
$J(\text{P},\text{P})/\text{Hz}$	79,1	-	21,3
$J(\text{P},\text{H})/\text{Hz}$	1,0	-	1,9
$J(\text{H},\text{H})/\text{Hz}$	0	-	0

^{a)} Es werden weitere Isomere mit sehr geringer Intensität bei $\delta = -263,6$, $-268,0$ und $-275,2$ beobachtet; die hier angegebenen Daten beziehen sich auf das Hauptisomere.

kristallisiert und so leicht von ebenfalls gebildetem $(\text{THF})_2\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ abgetrennt werden kann. Die Wahl des stöchiometrischen Verhältnisses von 3:4 für $(\text{THF})_2\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und $\text{H}_2\text{P-Si}^t\text{Bu}_3$ führt zu einer höheren Ausbeute, allerdings beobachtet man ³¹P(¹H)-NMR-spektroskopisch auch Folgeprodukte unbekannter Zusammensetzung. Das $\text{Sr}_6\text{P}_8\text{Si}_8$ -Gerüst von **4** ähnelt dem von **8**, der THF-Gehalt ist durch die erhöhte sterische Abschirmung der Trialkylsilyl-Substituenten aber geringer.

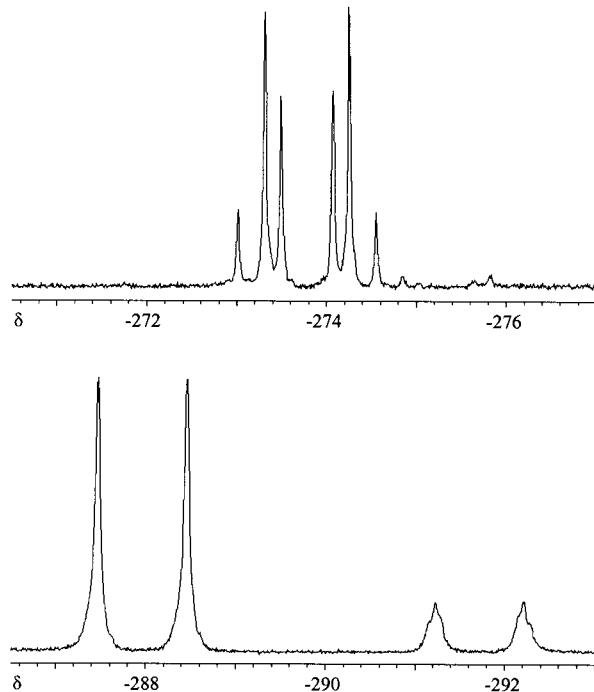
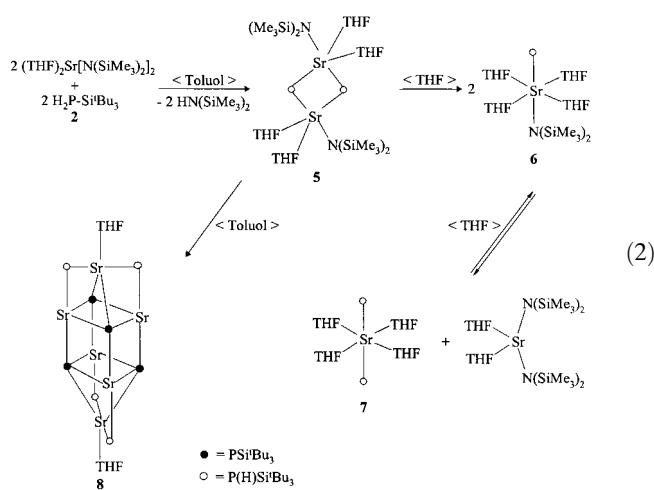


Abb. 2 ³¹P-NMR-Spektren von (**5**)₂ in Toluol (oben, 30 °C, 161,80 MHz) sowie von **6** und **7** in einem Lösemittelgemisch von THF und Toluol (unten, 30 °C, 161,80 MHz).

Molekülstrukturen

Molekülstruktur von **3**

Das Strontium-bis(phosphanid) **3** kristallisiert in der Raumgruppe $\text{Pca}2_1$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen A und B. Diese Komplexe unterscheiden sich nur in der Orientierung der Isopropylgruppen, während die Zentralfragmente nahezu identisch sind. Deswegen ist in Abb. 3 nur Molekül A dargestellt. Bei der Numerierung gibt die dem Elementsymbol folgende Laufzahl n die Zugehörigkeit zu den Molekülen A (n = 1) und B (n = 2) an. Die zweite Ziffer m dient der Unterscheidung der Atome innerhalb eines Komplexes. Tabelle 2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel beider Moleküle.

Die Strontiumatome sind verzerrt oktaedrisch mit trans-ständigen Phosphanid-Substituenten umgeben. Die $\text{Sr}(n)-\text{P}(nm)$ -Abstände liegen mit einem Mittelwert von 307,2 pm im ähnlichen Bereich wie bei $(\text{L})_4\text{Sr}[\text{P}(\text{SiMe}_2\text{R})_2]_2$ mit R als Methyl- (302 pm, L = THF [19]) und Isopropylrest (309 pm, L = THP [20]). Die $\text{Sr}(n)-\text{O}(nm)$ -Bindungslängen mit einem Mittelwert von 253,9 pm lassen auf keine nennenswerte intramolekulare sterische Spannung schließen. Im Einklang mit dieser Beobachtung findet man $\text{Sr}(n)-\text{P}(nm)-\text{Si}(nm)$ -Bindungswinkel von 123,6°, während beim homologen $(\text{THF})_4\text{Ca}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Pr}_3]_2$ die intramolekulare Spannung aufgrund der kürzeren Bindungen zu einer Ca-P-Si-Winkelauflösung auf 133,3°

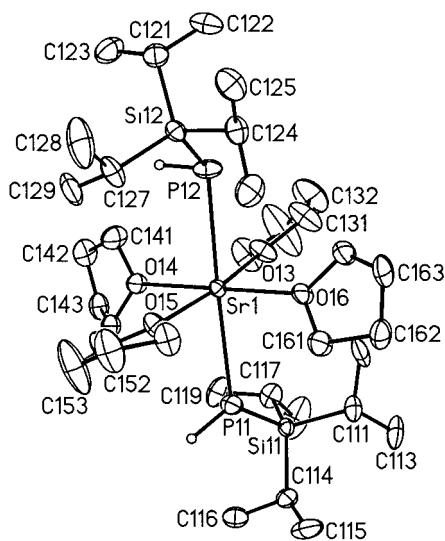


Abb. 3 Molekülstruktur und Numerierungsschema von **3**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet, die an die P-Atome gebundenen mit willkürlichen Radien dargestellt. Auf die Wiedergabe des in der Kristallstruktur enthaltenen Toluol-Moleküls wurde verzichtet.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen/pm und Winkel/ $^\circ$ in den Molekülen A ($n = 1$) und B ($n = 2$) von $(\text{THF})_4\text{Sr}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Pr}_3]_2$ **3**

	$n = 1$ (Molekül A)		$n = 2$ (Molekül B)	
	$m = 1$	$m = 2$	$m = 1$	$m = 2$
Sr(n)-P(nm)	309,0(1)	306,3(1)	306,4(1)	307,1(1)
Sr(n)-O(n,m + 2)	253,5(3)	253,7(3)	253,4(3)	254,1(3)
Sr(n)-O(n,m + 4)	253,7(3)	254,0(3)	255,2(3)	253,9(3)
P(nm)-Si(nm)	219,7(2)	219,7(2)	220,0(2)	220,5(3)
Sr(n)-P(nm)-Si(nm)	122,09(6)	124,88(7)	125,96(6)	121,35(7)
P(nm)-Sr(n)-P(n2)	177,77(4)		177,81(4)	
P(nm)-Sr(n)-O(n3)	98,73(8)	80,78(8)	96,99(8)	83,88(8)
P(nm)-Sr(n)-O(n4)	91,11(8)	91,01(8)	90,20(8)	87,74(8)
P(nm)-Sr(n)-O(n5)	82,88(8)	97,91(8)	80,72(7)	98,77(7)
P(nm)-Sr(n)-O(n6)	88,80(8)	89,08(8)	91,10(9)	90,99(9)

führt [15]. Bei einer weiteren Vergrößerung des Zentralatoms durch die Wahl des Bariumderivats tritt die Dimerisierung in den Vordergrund und es kristallisiert $(\text{THF})_3\text{Ba}[\mu\text{-P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Pr}_3]_3\text{Ba}(\text{THF})_2[\text{P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Pr}_3]$ aus [9].

Die Wasserstoffatome H(nm) an den entsprechenden Phosphoratomen P(nm) konnten isotrop auf eine gemeinsame P(nm)-H(nm)-Bindungslänge verfeinert werden. Man erhält pyramidale Koordinationsphären für die Phosphoratome ähnlich wie bei dem homologen Calciumderivat [15], wobei die Winkelsummen aber wegen der Unsicherheiten bei den Ortskoordinaten der Wasserstoffatome stark schwanken (P11: 354°, P12: 310°, P21: 338°, P22: 332°).

Vergleichende Strukturdiskussion von **4** und **8**

Die Verbindungen **4** und **8** enthalten einen Sr_6P_8 -Polyeder, der durch Triisopropylsilyl- (**4**) bzw. Tri(tert-butyl)silyl-Substituenten (**8**) sterisch abgeschirmt wird.

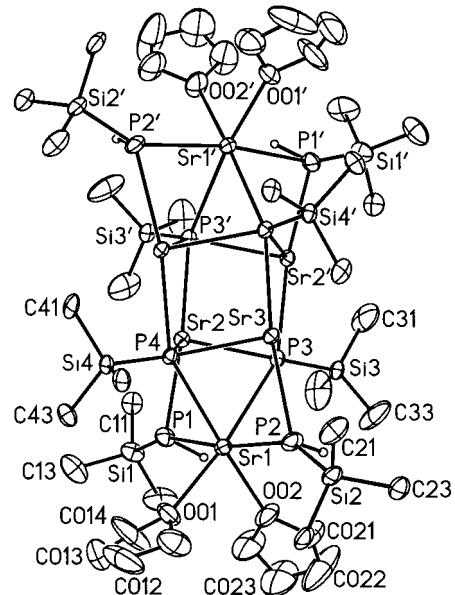


Abb. 4 Molekülstruktur und Numerierungsschema von **4**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Der Übersichtlichkeit wegen wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen und der am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome verzichtet. Symmetriäquivalente Atome ($-x, y, -z + 1/2$) sind durch ein Apostroph gekennzeichnet.

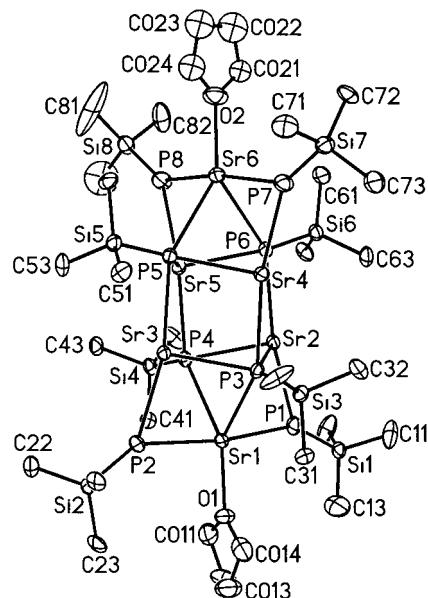


Abb. 5 Molekülstruktur und Numerierungsschema von **8**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Der Übersichtlichkeit wegen wurden weder Methylgruppen noch Wasserstoffatome eingezeichnet.

Abb. 4 zeigt Molekülstruktur und Numerierungsschema von **4**, wobei symmetriäquivalente Atome mit einem Apostroph gekennzeichnet sind. Die Kristallstrukturbestimmung von **8** ist von geringer Qualität, weil ein außerordentlich kleiner Kristall vermessen wurde. Trotzdem eignen sich die Strukturdaten für einen Vergleich. Die Molekülstruktur von **8** ist in Abb. 5 dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Der größte Unterschied dieser beiden Molekülstrukturen liegt in der Koordinationszahl 6 bzw. 5 der Atome Sr1 für **4** (oktaedrische Umgebung von Sr1) bzw. **8** (trigonal bipyramidal Koordinationssphäre von Sr1). Deswegen sind die zu Sr1 ausgebildeten Bindungen in Verbindung **8** kürzer als in **4**, während die raumfüllendere aliphatische Hülle in **8** ansonsten zu einer schwachen Aufweitung der Bindungslängen innerhalb dieses Komplexes führt. Die kürzesten Sr-P-Bindungen beobachtet man innerhalb des Sr2-P3-Sr3-P4-Cyclus, der von der P1-Sr1-P2-Einheit überdacht ist. Dieses überdachende Strontium-bis(phosphanid)-Molekül enthält mit etwa 170° ein nur wenig von der Linearität abweichendes SrP_2 -Fragment.

Das Sr_4P_4 -Heterocuban-Gerüst ist in beiden Verbindungen auf gleiche Art verzerrt. Durch die Koordination von Sr1 oberhalb einer Sr_2P_2 -Fläche wird diese leicht gefaltet, weil das Erdalkalimetalldikation

die negativ geladenen Phosphoratome P3 und P4 anzieht, während die Kationen Sr2 und Sr3 elektrostatisch abgestoßen werden.

Die P-Si-Bindungen sind im Vergleich zu **3** aufgrund sterischer intramolekularer Belastungen deutlich aufgeweitet. Besonders auffällig ist dieser Befund bei den Sr1-P(n)-Si(n)-Winkeln mit $n = 1$ und 2, weil zusätzlich die sterische Spannung zwischen Trialkylsilylresten und benachbarten, an Sr1 gebundenen THF-Molekülen hinzukommt. Folgerichtig sind diese Winkel bei **4** stärker aufgeweitet als bei **8**, da bei der erstgenannten Verbindung zwei THF-Moleküle an Sr1 koordinieren, bei **8** hingegen nur ein Neutralligand an Sr1 gebunden ist.

Zusammenfassung und Schlußbetrachtung

Die Metallierung von $\text{H}_2\text{P}-\text{SiR}_3$ ($\text{R} = ^i\text{Pr}$ (**1**), ^tBu (**2**)) mit Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] liefert zunächst die entsprechenden Strontium-bis(trialkylsilylphosphanide), die dann durch intramolekulare Metallierung ein Hexastrontium-tetrakis(trialkylsilylphosphanid)-tetrakis(trialkylsilyl)phosphandiid mit einer zentralen Sr_6P_8 -Einheit aufbauen. Eine weitergehende Metallierung mit Strontium zu einem oligomeren, homoleptischen Strontium-trialkylsilylphosphandiid gelang bisher nicht. Diese gemischten Phosphanide/Phosphandiide des Strontiums äh-

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° der Verbindungen **4** und **8**. Bei **4** sind die symmetriäquivalenten Atome ($-x, y, -z + 1/2$) mit einem Apostroph gekennzeichnet, während bei **8** der Vergleich auf eine Molekülhälfte beschränkt bleibt

n	4				8			
	1	2	3	4	1	2	3	4
P(n)-Sr1	311,7(2)	310,8(2)	320,5(2)	318,8(2)	309,1(9)	311,7(8)	318,5(8)	321,5(8)
P(n)-Sr2	307,0(2)		299,6(2)	299,0(2)	305,1(9)		302,8(8)	301,3(8)
P(n)-Sr3		305,4(2)	297,3(2)	300,0(2)		304,7(9)	302,7(7)	302,0(8)
P(n)-Sr2'/Sr4			305,7(2)				310,8(8)	
P(n)-Sr3'/Sr5				306,3(2)				310,5(8)
P(n)-Si(n)	221,8(3)	222,0(3)	219,6(3)	219,1(3)	224(1)	224(1)	223(1)	223(1)
Sr1-O(n)	256,7(5)	254,5(6)			252(2)			
P(n)-Sr1-P1		170,99(5)	86,95(5)	87,56(6)		170,0(3)	88,4(2)	86,9(2)
P(n)-Sr1-P2			84,21(5)	88,06(6)			91,4(2)	83,4(2)
P(n)-Sr1-P3				72,43(5)				75,9(2)
P(n)-Sr2-P1			91,63(6)	92,10(5)			92,03(2)	91,3(2)
P(n)-Sr2-P3				78,25(5)				81,3(2)
P(n)-Sr2-P3'/P6	169,89(5)		96,24(6)	95,70(5)	168,3(2)		97,3(2)	97,0(2)
P(n)-Sr3-P2			89,22(5)	92,59(6)			95,9(2)	88,0(2)
P(n)-Sr3-P3				78,45(5)				81,2(2)
P(n)-Sr3-P4'/P5		170,37(6)	95,90(5)	96,42(6)		167,1(2)	96,5(2)	97,5(2)
Sr1-P(n)-Sr2	77,20(5)		76,91(5)	77,25	76,5(2)		75,5(2)	75,2(2)
Sr1-P(n)-Sr3		78,29(5)	77,96(4)	77,84(5)		76,2(2)	75,4(2)	75,1(2)
Sr2-P(n)-Sr3			97,49(5)	97,05(5)			94,5(2)	95,0(2)
Sr2-P(n)-Sr2'/Sr4			82,79(6)				82,1(2)	
Sr2-P(n)-Sr3'/Sr5				83,33(5)				82,7(2)
Sr3-P(n)-Sr2'/Sr4			83,71(4)				82,9(2)	
Sr3-P(n)-Sr3'/Sr5				82,71(6)				81,7(2)
Sr1-P(n)-Si(n)	162,0(1)	151,7(1)	118,56(8)	118,47(8)	148,8(5)	145,5(4)	114,3(4)	116,0(4)
Sr2-P(n)-Si(n)	120,2(1)		131,91(9)	133,91(9)	134,6(4)		132,2(3)	130,9(4)
Sr3-P(n)-Si(n)		128,2(1)	129,30(9)	127,66(8)		136,3(4)	133,2(4)	134,0(2)
Sr2'/Sr4-P(n)-Si(n)			91,00(8)				98,5(3)	
Sr3'/Sr5-P(n)-Si(n)				91,06(8)				97,9(4)

nen den denen des Bariums [9], während man vom Calcium bisher noch keine homometallischen Phosphan-diide kennt; allerdings wurden bereits heterobimetallische Derivate mit Zinn(II) beschrieben [17, 21].

Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle Arbeiten fanden in einer Argon-Atmosphäre statt. Die Lösemittel wurden nach üblichen Verfahren getrocknet und unter Argon destilliert, deuterierte Solventien entgast und mit Argon gesättigt. Die Synthese von Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] [17, 18], Triisopropylsilylphosphan **1** [15] und Tri(tert-butyl)silylphosphan **2** [16] erfolgte entsprechend den Literaturvorschriften. Bei der Interpretation der an Nujolverreibungen zwischen KBr-Scheiben angefertigten Schwingungsspektren blieben die von Nujol überlagerten Banden unberücksichtigt (Abschätzung der Intensität: vs sehr stark, s stark, m mittelstark, w schwach, vw sehr schwach). Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an den Spektrometern Jeol GSX-270 und EX-400, positives Vorzeichen steht für Tieffeldverschiebung. Schmelzpunkte wurden an unter Argon in Kapillaren eingeschlossenen Verbindungen ermittelt. Obwohl bei den Elementaranalysen V₂O₅ zugegeben wurde, beobachtet man oft wegen Carbid- und/oder Carbonat-Bildung zu niedrige Kohlenstoffwerte.

Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis(triisopropylsilylphosphanid) **3.** Zu einer Lösung von 2.55 g Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] · 2 THF (4.61 mmol) in 20 ml THF tropft man bei RT 2.07 ml Tri-*iso*-propylsilylphosphan (9.23 mmol). Nach zweistündigem Rühren engt man den Reaktionsansatz im Vakuum auf 2/3 des Ausgangsvolumens ein. Durch Lagerung bei 4 °C scheiden sich nach mehreren Tagen farblose Kristalle ab. Ausbeute: 1.77 g (2.35 mmol); 76%. Schmp.: 92–94 °C (Zers.). – Elementaranalyse (ber. für den THF-Komplex SrP₂Si₂C₂₆H₆₀O₂, 610.48 g mol⁻¹): C: 51.99 (51.15), H: 9.77 (9.91).

Monomeres: ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.83 (d, PH, ¹J_{PH} = 158 Hz); 1.09 (sept, CH); 1.10 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, Me); 1.54 und 3.51 (THF). – ¹³C[¹H]-NMR (C₆D₆): δ 15.06 (s, CH); 19.77 (s, Me); 25.42 und 67.36 (THF). – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ –309.51 (d, ¹J_{PH} = 160 Hz). – **Dimeres:** ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.78 (d, PH, ¹J_{PH} = 164 Hz); 1.04 (sept, CH); 1.06 (d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, Me); 1.54 und 3.51 (THF). – ¹³C[¹H]-NMR (100.54 MHz, C₆D₆): δ 14.41 (s, CH); 18.50 (s, Me); 25.42 und 67.36 (THF). – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ –296.80 (d, ¹J_{PH} = 162 Hz). – IR (KBr, Nujol, [cm⁻¹]): 2289 sh, 2258 m, 1647 vw, 1462 vs, 1376 m, 1362 sh, 1294 w, 1242 w, 1234 w, 1223 w, 1179 w, 1133 sh, 1072 m, 1038 vs, 1012 m, 989 m, 916 m, 882 vs, 841 sh, 706 w, 665 sh, 640 s, 623 s, 587 s, 566 m, 513 m, 475 m, 446 vw, 432 w, 417 vw, 366 vw. – MS (70 eV): 40 (82%); 43 (84%, C₃H₇); 60 (65%, SiC₂H₈); 61 (75%); 69 (73%); 72 (45%, C₄H₈O bzw. SiC₃H₈); 73 (61%, SiC₃H₉); 75 (87%); 85 (75%, C₆H₁₃); 87 (70%, SiC₄H₁₁); 91 (75%); 101 (86%, SiC₅H₁₃); 105 (70%); 113 (76%); 115 (74%, SiC₆H₁₅); 116 (82%); 129 (90%, SiC₇H₁₇); 130 (82%); 147 (89%); 157 (81%, SiC₉H₂₁); 158 (89%, SiC₉H₂₂); 190 (100%, H₂PSi₉H₂₁); 204 (82%, PSiC₁₀H₂₅); 239 (18%); 261 (25%); 354 (54%, SrP₂Si₂C₁₀H₂₈); 466 (22%, M⁺); 599 (49%, SrP₃Si₃C₂₃H₅₈); 656 (10%, SrP₃Si₃C₂₇H₆₆).

Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)hexastrontium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanid)-tetrakis(triisopropylsilylphosphandiid) **4.** In THF hergestelltes Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis(triisopropylsilylphosphanid) **3** (0,75 g, 1,0 mmol) wird bei 10⁻² mbar und 80 °C von anhaftendem Lösemittel befreit. Das zurückbleibende gelbliche Pulver wird in ca. 10 ml Toluol aufgenommen und diese Lösung bei 70 °C etwa 1 h gerührt. Nach Einengen der Reaktionslösung auf 2/3 des Ausgangsvolumens und Lagerung bei 4 °C scheiden sich

nach mehreren Tagen farblose Kristalle ab. Ausbeute: 1.07 g (0.46 mmol); 46%. Zers. oberhalb von 300 °C. – Elementaranalyse (ber. für den THF-Komplex Sr₆P₈Si₈C₇₆H₁₈₀O, 2108.3 g mol⁻¹): C: 44.42 (44.06), H: 8.92 (8.69)%.

¹H-NMR ([D₈]-Toluol): δ –0.65 (AA'-Teil eines AA'XX'-Spektrums, ¹J_{PH} = 178.4 Hz, ²J_{PP} = 16.4 Hz, PH), 1.18 (m, CH), 1.23 (PHSi^tPr), 1.36 (PSi^tPr), 1.48 und 3.81 (THF). – ¹³C[¹H]-NMR ([D₈]-Toluol): δ 14.80 (PHSiC), 17.07 (PSiC), 19.92 (PHSiCHMe₂), 21.25 (PSiCHMe₂), 25.16 und 68.64 (THF). – ³¹P-NMR ([D₈]-Toluol): δ = –169.35 (s, PSi^tPr), –279.59 (XX'-Teil eines AA'XX'-Spektrums, PHSi^tPr). – ²⁹Si[¹H]-NMR ([D₈]-Toluol): δ = 25.08 (b). – IR (KBr, Nujol, [cm⁻¹]): 2793 vw, 2715 vw, 2612 vw, 2297 vw, 2260 vw, 1460 vs, 1378 w, 1361 w, 1294 vw, 1233 vw, 1225 sh, 1072 w, 1042 w, 1013 w, 1003 w, 991 w, 964 vw, 913 vw, 881 s, 705 vw, 652 w, 632 s, 581 w, 556 w, 512 s, 476 vw, 442 vw.

Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexastrontium-tetrakis[tri(tert-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(tert-butyl)silylphosphandiid] **8.** In 0.5 ml Toluol wurden 63 mg (0.27 mmol) Tri(tert-butyl)silylphosphan **2** mit 111 mg (0.20 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] versetzt und in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle 8 h auf 120 °C erhitzt; es bildete sich eine dunkelrote Lösung. Beim Kühlen auf 20 °C kristallisierte Hexastrontium-tetrakis[tri(tert-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(tert-butyl)silylphosphandiid] **8** in Form hydrolyse- und oxidationsempfindlicher farbloser Prismen aus. Ausbeute: 28 mg (0.010 mmol) 33%. Schmp. 359 °C (Zers.). – Elementaranalyse (ber. für THF-freies **8**, Sr₆P₈Si₈C₉₆H₂₂₀, 2373,00 g mol⁻¹): C 47.79 (48.59), H 9.66 (9.34).

¹H-NMR ([D₈]-Toluol): δ –0.72 (m, PH), 1.28 (PHSi^tBu₃), 1.32 (THF), 1.49 (PSi^tBu₃), 3.73 (THF). – ¹³C[¹H]-NMR ([D₈]-Toluol): δ 23.84 (PHSiC), 25.46 (THF), 26.20 (PSiC), 31.78 (PHSiCMe₃), 33.97 (PSiCMe₃), 68.70 (THF). – ³¹P-NMR ([D₈]-Toluol): δ –158.0 (m, PSi^tBu₃), –267.0 (m, PHSi^tBu₃). – IR (CsBr, Nujol, [cm⁻¹]): ν = 2205 vw, 2081 vw, 1648 vw, 1479 vs, 1471 s, 1443 w, 1420 w, 1390 s, 1367 m, 1260 m, 1186 m, 1116 s, 1080 s, 1065 s, 1028 s, 1013 s, 967 m, 933 m, 866 w, 817 vs, 803 s, 698 w, 668 w, 650 w, 627 m, 595 m, 571 m, 531 w, 511 s, 452 s, 409 w, 380 w, 351 w.

Kristallstrukturbestimmungen von **3**, **4** und **8**

Für die Einkristallstrukturanalysen geeignete Einkristalle wurden nujolummantelt auf einem Glasfaden [22] entweder auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer (**3** und **4**) oder auf einem mit dem Flächenzähler SMART-CCD ausgerüsteten Diffraktometer P4 der Firma Siemens (**8**) zentriert (Mo-K α -Strahlung, λ = 71,073 pm, Graphitmonochromator). In Tabelle 4 sind die Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Verfeinerung der Strukturen von **3**, **4** und **8** zusammengefaßt.

Die Strukturlösungen gelangen mit dem Programm paket SHELXTL-Plus (PC-Version) [24], die Verfeinerungen erfolgten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach Gauß mit den Programmsystemen SHELXL-93 und SHELXL-97 [25]. Es fanden die Atomformfaktoren der neutralen Elemente für C, O, P, Si und Sr nach Cromer und Mann [26] und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al. [27] Verwendung. Alle schweren Atome konnten anisotrop verfeinert werden. Bei Verbindung **8** wurde ein extrem kleiner Kristall vermessen, so daß der Datensatz von geringer Intensität war. Deswegen konnten die C-Atome C(02m) des einen THF-Liganden und einige Methylkohlenstoffatome nur isotrop berücksichtigt werden. Außerdem wurde die tert-Butylgruppe mit den Atomen C(8m) mit Hilfe von Restraints in einer sinnvollen Geometrie fixiert. Die H-Atome wurden reitend mit der 1,2-fachen Größe des dazugehörigen Kohlenstoffatoms mitgeführt. Die an Phosphor gebundenen

Tabelle 4 Kristalldaten von **3**, **4** und **8** sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Verbindung	3	4	8
Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{76}\text{O}_4\text{P}_2\text{Si}_2\text{Sr}$	$\text{C}_{88}\text{H}_{204}\text{O}_4\text{P}_8\text{Si}_8\text{Sr}_6$	$\text{C}_{104}\text{H}_{236}\text{O}_2\text{P}_8\text{Si}_8\text{Sr}_6$
Molmasse/g mol ⁻¹	754,69	2324,71	2517,21
Meßtemperatur/K	183	183	193
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	$\text{Pca}2_1$ (Nr. 29 [23])	$\text{C}2/c$ (Nr. 15 [23])	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2 [23])
<i>a</i> /pm	2549,0(1)	3607,3(3)	1478,19(7)
<i>b</i> /pm	1319,84(8)	1391,9(1)	1525,71(7)
<i>c</i> /pm	2584,1(2)	2714,5(2)	3412,3(1)
$\alpha/^\circ$	90	90	83,364(1)
$\beta/^\circ$	90	115,06(1)	71,51(1)
$\gamma/^\circ$	90	90	69,060(1)
Zellvolumen/nm ³	8,694(1)	12,347(2)	7,0493(5)
<i>Z</i>	8	4	2
$d_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,153	1,251	1,186
μ/mm^{-1}	1,400	2,794	2,450
F(000)	3264	4896	2672
Meßbereich/ ^a	$4,4 > 2\theta > 52,0$	$2,5 > 2\theta > 41,4$	$10,0 > 2\theta > 50,1$
Gemessene Reflexe	41580	19273	36980
Sym.-unabh. Reflexe	16308 ($R_{\text{int}} = 0,069$)	6091 ($R_{\text{int}} = 0,083$)	18989 ($R_{\text{int}} = 0,068$)
Restraints	7	0	65
Zahl der Parameter <i>N_p</i>	822	517	888
<i>N_o</i> / <i>N_p</i>	19,8	11,8	21,4
R-Werte (alle Daten) ^{a)}			
wR ₂ an F ²	0,0891	0,0864	0,2204
R ₁	0,0730	0,0711	0,1467
R-Werte ^{a)} ($I > 2\sigma(I)$), Daten	11161	3929	9768
wR ₂ an F ²	0,0811	0,0795	0,1928
R ₁	0,0410	0,0381	0,0766
Gütefaktor ^{b)} <i>s</i> an F ²	0,896	0,866	0,932
Flack-Parameter	0,149(4)		
Restelektronendichte/e nm ⁻³	402/-653	936/-491	1260/-978

$$a) R_1 = (\sum ||F_o|| - ||F_c||)/\sum ||F_o||$$

$$wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2} \text{ mit } w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$$

$$b) s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(N_o - N_p)\}^{1/2}$$

H-Atome in **3** wurden isotrop auf eine gemeinsame Bindungslänge verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, U.K. [Fax: (internat.) +44(0)1223/33 60 33; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk]) unter den Hinterlegungsnummern CCDC-136168 für **3**, CCDC-136169 für **4** und CCDC-136170 für **8** angefordert werden.

Der Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt a.M., und die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bonn, unterstützten unsere Arbeiten durch großzügige finanzielle Förderungen. *C. Birg* dankt dem Bayerischen Staatsministerium für Unterricht, Kultus, Wissenschaft und Kunst für ein Promotionsstipendium.

Literatur

- [1] T. Hascall, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 356.
- [2] W. J. Grigsby, T. Hascall, J. J. Ellison, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3254.
- [3] T. Hascall, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1000.
- [4] M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Chem. Commun.* **1996**, 305; siehe auch: M. Driess, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 1017.
- [5] M. Driess, H. Pritzkow, S. Martin, S. Rell, D. Fenske, G. Baum, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1064; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 986.
- [6] M. Driess, U. Hoffmanns, S. Martin, K. Merz, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2733.
- [7] M. Westerhausen, M. Krofta, A. Pfitzner, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 598.
- [8] M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, J. Knizek, H. Nöth, A. Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2215.
- [9] M. Westerhausen, M. H. Digeser, M. Krofta, N. Wiberg, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 743.
- [10] M. Driess, S. Martin, K. Merz, V. Pintchouk, H. Pritzkow, H. Grützmacher, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1894.
- [11] M. Westerhausen, M. Krofta, N. Wiberg, J. Knizek, H. Nöth, A. Pfitzner, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53 b*, 1489.
- [12] A. Eichhöfer, D. Fenske, O. Fuhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 762.
- [13] C. v. Hänisch, D. Fenske, M. Kattannek, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2900; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2736.
- [14] (a) M. Veith, M.-L. Sommer, D. Jäger, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2581. (b) M. Veith, O. Recktenwald, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38 b*, 1054. Siehe auch: (c) M. Veith, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1. (d) M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 3. (e) M. Veith, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 269.

- [15] M. Westerhausen, R. Löw, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 213.
- [16] N. Wiberg, A. Wörner, H.-W. Lerner, K. Karaghiosoff, D. Fenske, G. Baum, A. Dransfeld, P. v. R. Schleyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 833; siehe auch: N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 93.
- [17] (a) M. Westerhausen, *Trends Organomet. Chem.* **1997**, *2*, 89. (b) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 157 und dort zitierte Literatur.
- [18] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 96.
- [19] M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 141.
- [20] M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, J. Knizek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 215.
- [21] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 903.
- [22] (a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615. (b) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171.
- [23] T. Hahn (Ed.), *International Tables for Crystallography, Vol. A, Space Group Symmetry*, 2nd Ed., D. Reidel, Dordrecht, 1984.
- [24] *SHELXTL Plus 4.0*, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, 1989; *SHELXTL PC 5.03*, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, 1990.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen 1993; G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen 1997.
- [26] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **1968**, *A 24*, 321.
- [27] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175.