

Metallderivate von Molekülverbindungen. VII [1]

Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*]lithium-disilylphosphanid – Synthese und Struktur

G. Becker*, B. Eschbach, D. Käshammer und O. Mundt

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1993.

Professor Otto J. Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Untersuchungen an kristallinen Lithiumphosphaniden ergeben in Abhängigkeit von den Liganden am Lithium- und den Substituenten am Phosphoratom eine überraschend große Strukturvielfalt. Das aus Silylphosphan durch zweifache Lithinierung mit Lithium-dimethylphosphanid, nachfolgende einfache Silylierung mit Silyl-trifluormethansulfonat und anschließende Komplexierung gut zugängliche Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*]lithium-disilylphosphanid (**1**) gehört zur bislang kleinen Gruppe der im Festkörper ionisch vorliegenden Verbindungen. Nach einer Röntgenstruktur-

analyse ($wR = 0,038$) an den aus Diethylether isolierten Kristallen {monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 897,8(1)$; $b = 1673,6(2)$; $c = 1466,8(1)$ pm; $\beta = 90,73(1)^\circ$ bei $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; $Z = 4$ Formeleinheiten} ist Lithium verzerrt tetraedrisch von vier Stickstoffatomen aus zwei 1,2-Bis(dimethylamino)ethan-Molekülen umgeben. Das Disilylphosphanid-Anion weist einen gegenüber dem Standard von 225 auf 217 pm verkürzten mittleren P—Si-Abstand und einen Si—P—Si-Winkel von $92,3^\circ$ auf.

Metal Derivatives of Molecular Compounds. VII.

Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethane-*N,N'*]lithium Disilylphosphanide – Synthesis and Structure

Abstract. Crystalline lithium phosphanides studied so far show a remarkably high diversity of structure types dependent on the ligands at lithium and the substituents at phosphorus. Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethane-*N,N'*]lithium disilylphosphanide (**1**) discussed here, belongs to the up to now small group of compounds which are ionic in the solid state. It is best prepared from silylphosphane by twofold lithiation with lithium dimethylphosphanide first and subsequent monosilylation with silyl trifluoromethanesulfonate, followed by complexation. As found by X-ray structure determination ($wR = 0.038$) on crystals obtained from diethyl ether {monoclinic; space group

$P2_1/c$; $a = 897.8(1)$; $b = 1673.6(2)$; $c = 1466.8(1)$ pm; $\beta = 90.73(1)^\circ$ at $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; $Z = 4$ formula units}, the lithium cation is tetrahedrally coordinated by four nitrogen atoms of two 1,2-bis(dimethylamino)ethane molecules. Characteristic parameters of the disilylphosphanide anion are a shortened average P—Si bond length of 217 pm (standard value 225 pm) and a Si—P—Si angle of 92.3° .

Keywords: Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethane-*N,N'*]lithium disilylphosphanide; [Li(tmeda)]⁺ cation¹⁾; [(H₃Si)₂P]⁻ anion; X-ray structure determination

Einleitung

Die vor etwas mehr als zehn Jahren verstärkter einsetzende Untersuchung kristalliner, meist organylsubstituierter Phosphanide, Arsanide und Stibanide mit ether- oder amin-komplexiertem Lithium ergab eine überraschende Vielfalt an unterschiedlichen Strukturen. In Abhängigkeit von den an Pnikogen und Alkalimetall gebundenen Liganden können die Verbindungen im Festkörper entwe-

der ionisch oder molekular als Monomere, Oligomere und Polymere vorliegen:

Zur ersten Gruppe gehören bislang nur einige wenige Vertreter. Außer dem hier beschriebenen Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethan-

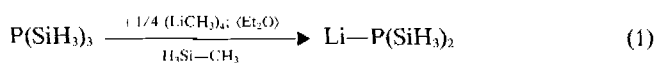
¹⁾ 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (tmeda); Tetrahydrofuran (thf); 1,4,7,10-Tetraoxa-cyclo-dodecan ([12]Krone-4); 1,2-Dimethoxyethan (dme); Tetramethylsilan (TMS); Lösungsmittel (L. M.)

nicht im Detail analysiert. Im (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-phosphanid sind die Schrauben zu noch chiralen Zick-Zack-Ketten entartet [19, 37]; die Struktur des entsprechenden Arsaniids konnte aufgrund seiner ausgeprägten Tendenz, unter Abgabe des koordinierten Ethers zu verwittern, bisher nicht bestimmt werden [8].

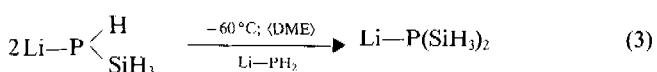
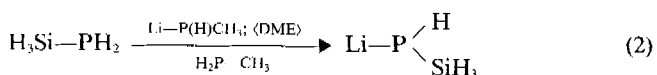
Überraschenderweise ergaben die zuvor aufgeführten Röntgenstrukturanalysen an den dimeren bzw. polymeren (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-bis(trimethylsilyl)pnikogenaniden Si—E-Bindungslängen (E = P bis Bi), die gegenüber dem Standard oder der Summe der kovalenten Radien um durchschnittlich drei Prozent signifikant verkürzt sind [19]. Zur Erklärung ähnlicher Befunde bei silylierten Methaniden wird sowohl eine größere elektrostatische Anziehung in der durch Lokalisierung negativer Ladung am Kohlenstoffatom verstärkt nach $\text{Si}^{\delta+} - \text{C}^{\delta-}$ polarisierten Bindung als auch im Sinne der Hyperkonjugation die Überlappung zwischen einem sp^3 -Hybridorbital am negativ geladenen Kohlenstoffatom und σ^* -Orbitalen der Si—C-Bindungen herangezogen ([38]; s. auch [19]). Da bei entsprechenden Verbindungen der 5. Hauptgruppe erst mit der systematischen Änderung der Substituenten am Pnikogenatom eine tiefere Einsicht in die zugrunde liegenden Bindungsverhältnisse zu erwarten war, haben wir mit entsprechenden Untersuchungen an SiH_3 - bzw. CH_3 -Derivaten begonnen und berichten hier über Synthese und Struktur des Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*]lithium-disilylphosphanids (**1**), in einer nachfolgenden Publikation [36] über polymeres (2,5,8-Trioxanonan-*O^2,O^5*)lithium-methylphosphanid.

Synthese und Charakterisierung

Lithium-disilylphosphanid bildet sich nach *Ebsworth* und Mitarb. [39, 40] bei der Umsetzung von Trisilylphosphan mit Lithiummethanid in Diethylether (Gl. (1)), nach *Fritz, Schäfer* und *Hölderich* [41] bei der Dismutie-

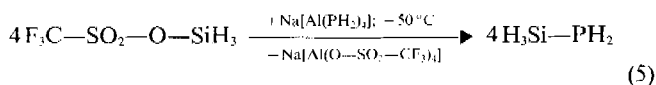
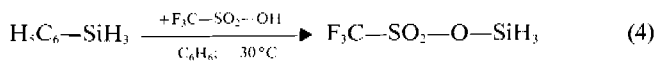


rung des aus Silylphosphan und Lithium-methylphosphanid in 1,2-Dimethoxyethan dargestellten, aber selbst bei -60°C instabilen Lithium-silylphosphanids (Gl. (2) und (3)). Da das Trisilyl-Derivat sehr schwer und in bislang nur kleinen Mengen zugänglich ist [42], gingen wir



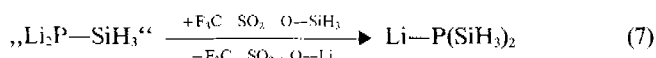
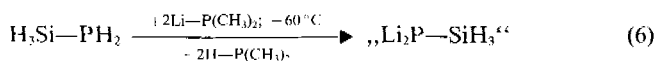
bei unseren präparativ orientierten Arbeiten von Silylphosphan [43] aus. Nach diesen Untersuchungen entsteht die Verbindung $\text{H}_3\text{Si}-\text{PH}_2$ bei -50°C mit befriedigender Ausbeute durch Reaktion von Natrium-tetraphosphanidoaluminat(III) [43] mit dem nach *Bassindale* und

Stout [44] bei -30°C aus Phenylsilan und Trifluormethansulfonsäure leicht darstellbaren Silyl-trifluormethansulfonat (Gl. (4) und (5)). Da Benzol bei der Silylierung nicht stört, kann es im Ansatz verbleiben; gebil-



detes Silylphosphan wird anschließend im Vakuum vom schwer flüchtigen Solvens Bis(2-methoxyethyl)ether abdestilliert und über eine fraktionierende Kondensation gereinigt.

Unseren Erfahrungen nach führt der in Gl. (3) beschriebene Weg über die Dismutierung des Lithium-silylphosphanids nicht zu einer reinen, kristallinen Verbindung; nach Abdestillieren aller flüchtigen Anteile im Vakuum bleibt vielmehr ein braunes Öl zurück, das noch geringe Anteile an (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-phosphanid enthält. Auch die nur 50proz. Nutzung der nur über mehrere Stufen zugänglichen Phosphor-Komponente erwies sich im Laufe der Arbeiten als Nachteil. Wir haben deshalb Silylphosphan zunächst mit zwei Äquivalenten Lithium-dimethylphosphanid in 1,2-Dimethoxyethan bei -60°C zur Reaktion gebracht (Gl. (6)), dann den Ansatz mit nur einem Äquivalent Silyl-trifluormethansulfonat versetzt und das zu vermutende Intermediat Dilithium-silylphosphandiid²⁾ [41] in die gesuchte Verbindung überführt (Gl. (7)). Gebildetes Lithium-trifluormethansulfonat kristallisiert im Laufe von 24 Stunden bei -60°C nahezu vollständig aus und



wird abgetrennt. Man ermittelt den Gehalt an Lithium-disilylphosphanid durch Titration, entfernt alle flüchtigen Komponenten weitgehend bei Zimmertemperatur im Vakuum, nimmt den gelbbraunen, öligen Rückstand mit Diethylether unter Zugabe der stöchiometrischen Menge 1,2-Bis(dimethylamino)ethan auf und kühlt den Ansatz wieder auf -60°C ab. Nach einigen Tagen fällt Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*]lithium-disilylphosphanid (**1**) in Form farbloser Quader aus. Die isolierten Kristalle sind bei Zimmertemperatur nicht stabil und verwittern unter Abgabe des Liganden; sie sollten deshalb nur in Kontakt mit der Mutterlauge aufbewahrt werden.

²⁾ Dilithium-silylphosphandiid ließ sich bislang weder spektroskopisch nachweisen noch isolieren. Nur einige der im ³¹P-NMR-Spektrum auftretenden Signale können den Verbindungen $\text{Li}-\text{PH}_2$, $\text{Li}-\text{P}(\text{SiH}_3)_2$, $\text{Li}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{H}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ zugeordnet werden; eine für das Phosphandiid zu erwartende Resonanz bei hohem Feld wird nicht beobachtet.

Die Instabilität von Verbindung **1** verhinderte eine Charakterisierung durch Elementaranalyse oder Molmassenbestimmung. Nach Aussage des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums sind zwei Moleküle 1,2-Bis(dimethylamino)ethan in der Formeleinheit enthalten; das Dublett der SiH_3 -Gruppen tritt mit einer $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten von 15,3 Hz bei 4,60 ppm auf. Die Lage der ^{31}P -Resonanz ist solvensabhängig: Lösungen in d_6 -Benzol zeigen ein Septett bei $-416,2$ ppm; an einem Gemisch aus d_6 -Benzol und 1,2-Dimethoxyethan im Volumenverhältnis 1:2 ermittelten wir eine chemische Verschiebung von $-425,0$ ppm. *Ebsworth* und Mitarb. [40] publizierten ohne Angabe des Lösungsmittels mit -406 ppm einen vergleichbaren Wert; gegenüber Disilylphosphan ($\delta = -323$ ppm [45]) ist somit eine starke Hochfeldverschiebung zu verzeichnen. Hinsichtlich der Si—P-Kopplung scheint dieser Arbeitsgruppe ein Fehler unterlaufen zu sein. Wir können nur die Lage des Signals im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum bei -62 ppm (hier: $-62,6$ ppm), nicht aber die mit 256 Hz ungewöhnlich große, von *Marsmann* in einen Übersichtsartikel [46] übernommene $^1J_{\text{Si,P}}$ -Kopplungskonstante bestätigen. Für die Richtigkeit des von uns zu 62,0 Hz bestimmten Parameters spricht, daß wir am Lithium-bis(phenylsilyl)phosphanid mit 77,2 Hz einen ähnlichen Wert ermitteln konnten. Demnach zeigt das $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum ein Quartett von Dubletts von Quartetts mit $^1J_{\text{Si,H}}$, $^1J_{\text{Si,P}}$ - und $^3J_{\text{Si,H}}$ -Kopplungskonstanten von 177,0, 62,0 und 7,7 Hz.

Kristallstrukturanalyse

Kristalldaten, Meßtechnik und Strukturbestimmung

Zur Gewinnung geeigneter Einkristalle kühlt man eine mit der stöchiometrischen Menge 1,2-Bis(dimethylamino)ethan versetzte Lösung des Lithium-disilylphosphanids in Diethylether auf

-60°C ab, läßt die bei dieser Temperatur im Laufe eines Tages ausgefallenen, feinen Kriställchen bei -20°C langsam weiterwachsen und entfernt dann die überstehende Mutterlauge vorsichtig mit einer Pipette. Ausgewählte Exemplare werden nach dem von *Veith* und *Frank* [47] beschriebenen Verfahren noch mit Solvens bedeckt unter gekühltem Stickstoff in Glaskapillaren überführt, eingeschmolzen und am Vierkreisdiffraktometer auf ihre Tauglichkeit hin überprüft. Die thermische Instabilität der Komplexverbindung erfordert dabei ein rasches und konsequentes Arbeiten.

Die mit den Positionen von 33 Reflexen im Bereich $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ bei $-100 \pm 3^\circ\text{C}$ ermittelten und verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Dem Datensatz ließen sich die Auslöschungen $\{h0l: l \neq 2n; 0k0: k \neq 2n\}$ entnehmen; mit der Metrik der Elementarzelle und statistischen Tests über die Verteilung der E-Werte ergab sich hieraus eindeutig die zentrosymmetrische Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ [48 a]. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich in Tab. 2. Die im Programmsystem SHELXTL Plus [48 d] vorgeschienen statistischen Methoden lieferten einen zutreffenden Strukturvorschlag; die Lagen noch fehlender schwererer Atome ließen sich im Verlauf nachfolgen-

Tabelle 1 Kristalldaten des Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*]lithium-disilylphosphanids (**1**). $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{LiN}_4\text{PSi}_2$; monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ (Nr. 14 [48 a]); $Z = 4$ Formeleinheiten; Meßtemperatur $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; Raumerfüllung nach *Kitaigorodskii* [48 b] 68%^{a)}.

$a = 897,8(1) \text{ pm}$	$b = 1673,6(2) \text{ pm}$	$c = 1466,8(1) \text{ pm}$
$\beta = 90,73(1)^\circ$	$V = 2203,4 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$	$d_{\text{ber}} = 1,12 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$F(000) = 736$	$\text{FM}^b) = 332,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	

^{a)} Den Berechnungen liegen die in Tab. 4 angegebenen Bindungslängen, ein C—H-Abstand von 108 pm und folgende Werte für die intermolekularen Radien zugrunde: Si 210, P 185, C 180, Li 180, N 145, H 120 pm [48 b, c]. ^{b)} Formelmass (FM).

Tabelle 2 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung.

Automatisch gesteuertes Vierkreisdiffraktometer P2, der Firma SYNTEX, Cupertino (USA); $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; Graphitmonochromator; 2θ -Abtastung^{a)} nach Wyckoff mit einer Breite von 2° und einer variablen Geschwindigkeit zwischen 2 und $59^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; Kontrolle von Intensität und Orientierung durch je zwei Messungen in einem Intervall von je 98 Reflexen; Aufbereitung der Daten und Ermittlung der Struktur unter Anwendung statistischer Methoden mit dem Programmsystem SHELXTL Plus [48 d]; keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktoren der neutralen Atome Li, C, N, Si und P nach *Cromer* und *Mann* [48 e], für H nach *Stewart, Davidson* und *Simpson* [48 f]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließenden Differenz-Fouriersynthesen; Minimalisierung der Funktion $\Sigma w \cdot (F_o - |F_c|)^2$; Wichtung nach der statistischen Varianz der Messung.

Kristallgestalt und ungefähre Abmessungen (mm)	quaderförmig; $0,8 \times 0,6 \times 0,7$
Meßbereich und -temperatur	$3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; $-100 \pm 3^\circ\text{C}$
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 \leq h \leq 16$; $0 \leq k \leq 30$; $-16 \leq l \leq 16$
linearer Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{ber}}(\text{m}^{-1})$ [48 g]	$2,3 \cdot 10^2$
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3884
Anzahl der Meßwerte mit $\{F_o < 3\sigma(F_o)\}$ ^{b)}	962
Zahl der verfeinerten Parameter	333
Gütefaktoren ^{c)}	$R = 0,050$; $wR = 0,038$
maximale Restelektronendichte ($\text{e} \cdot \text{m}^{-3}$)	$0,28 \cdot 10^{30}$

^{a)} Registrierung der Untergrundintensität zu Beginn und am Ende der Messung mit einer der halben Meßzeit entsprechenden Dauer. ^{b)} Die unbeobachteten Reflexe wurden bei den Verfeinerungen nicht berücksichtigt. ^{c)} $R = \Sigma |F_o - |F_c|| / \Sigma F_o$; $wR = \{\Sigma w \cdot (F_o - |F_c|)^2 / \Sigma (w \cdot F_o^2)\}^{1/2}$.

Tabelle 3 Lage- und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit.

Die Numerierung der Atome ist im Text erläutert oder Abb. 2 zu entnehmen. Die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} (10^{-22} m^2) der schwereren Atome beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$; der zugehörige isotrope U_{eq} -Wert berechnet sich hieraus als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	X/a · 10 ⁴	Y/b · 10 ⁴	Z/c · 10 ⁴	U _{eq}	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
P	786,3(9)	2 141,3(5)	405,8(5)	4,88(3)	4,26(4)	5,72(5)	4,65(4)	-1,25(4)	0,75(3)	0,59(4)
Si1	2 049,6(9)	3 130,5(6)	-157,0(6)	5,01(3)	4,26(5)	5,89(6)	4,88(5)	0,39(4)	0,05(4)	1,20(4)
Si2	2 582,4(9)	1 822,7(5)	1 338,4(5)	4,53(3)	4,13(5)	4,97(5)	4,47(5)	0,13(4)	0,03(4)	0,51(4)
Li	-2 163(5)	3 701(3)	2 734(3)	3,9(1)	3,9(3)	4,3(3)	3,6(2)	0,2(2)	0,3(2)	0,0(2)
N1	-3 513(2)	3 816(1)	3 907(1)	4,0(1)	4,3(1)	4,4(1)	3,4(1)	0,7(1)	0,0(1)	0,3(1)
N2	-2 542(2)	2 441(1)	2 798(1)	3,6(1)	3,3(1)	4,0(1)	3,7(1)	0,0(1)	0,1(1)	0,7(1)
C11	-3 572(4)	2 984(2)	4 224(2)	4,3(1)	4,5(2)	4,8(2)	3,6(2)	0,1(1)	0,7(1)	0,2(1)
C12	-5 001(4)	4 094(3)	3 638(3)	6,1(1)	5,7(2)	7,4(3)	5,2(2)	2,2(2)	0,3(2)	0,1(2)
C13	-2 963(4)	4 318(2)	4 665(2)	5,5(1)	7,1(3)	5,0(2)	4,4(2)	0,5(2)	0,4(2)	-1,0(2)
C21	-3 773(3)	2 401(2)	3 449(2)	4,4(1)	4,3(2)	4,2(2)	4,5(2)	0,3(1)	0,2(1)	0,1(1)
C22	-1 200(4)	2 086(2)	3 197(2)	5,1(1)	4,5(2)	5,1(2)	5,7(2)	0,6(2)	0,5(2)	0,5(2)
C23	-2 940(4)	1 967(2)	1 988(2)	5,0(1)	5,0(2)	5,1(2)	4,8(2)	0,4(2)	0,0(2)	-1,2(2)
N3	-2 657(3)	4 248(1)	1 466(1)	4,5(1)	5,4(2)	4,2(1)	3,9(1)	0,4(1)	-1,0(1)	0,1(1)
N4	-76(2)	4 306(1)	2 739(1)	4,3(1)	4,1(1)	4,2(1)	4,6(1)	0,3(1)	0,7(1)	0,2(1)
C31	-1 134(4)	4 465(2)	1 188(2)	5,6(1)	7,0(2)	5,4(2)	4,4(2)	0,3(2)	0,3(2)	1,0(2)
C32	-3 596(4)	4 952(2)	1 552(3)	6,1(1)	6,0(2)	6,0(2)	6,4(2)	0,1(2)	0,8(2)	0,9(2)
C33	-3 305(7)	3 732(3)	749(3)	7,7(2)	10,9(4)	7,1(3)	4,9(2)	-1,1(3)	-2,5(2)	0,6(2)
C41	-253(4)	4 838(2)	1 942(2)	5,4(1)	5,0(2)	5,2(2)	6,0(2)	0,5(2)	0,3(2)	0,6(2)
C42	1 071(4)	3 708(2)	2 565(3)	5,6(1)	4,8(2)	5,4(2)	6,6(2)	0,1(2)	0,6(2)	0,5(2)
C43	413(5)	4 783(2)	3 528(3)	6,1(1)	6,6(3)	5,6(2)	6,1(2)	-1,0(2)	0,8(2)	-1,2(2)

Atom	X/a · 10 ³	Y/b · 10 ³	Z/c · 10 ³	U	Atom	X/a · 10 ³	Y/b · 10 ³	Z/c · 10 ³	U
H11	123(4)	360(2)	-77(2)	10(2)	H231	-314(3)	143(2)	217(2)	5(1)
H12	329(4)	297(2)	-56(2)	11(2)	H232	-378(3)	219(2)	174(2)	5(1)
H13	257(4)	369(2)	46(2)	10(2)	H233	-203(3)	198(2)	154(2)	5(1)
H21	214(3)	136(2)	203(2)	7(1)	H311	-118(3)	487(2)	66(2)	6(1)
H22	317(3)	243(2)	179(2)	9(1)	H312	-61(3)	393(2)	96(2)	7(1)
H23	371(3)	139(2)	103(2)	7(1)	H321	-365(4)	525(2)	98(2)	9(1)
H111	-437(3)	291(2)	465(2)	5(1)	H322	-467(3)	478(2)	169(2)	5(1)
H112	-266(3)	286(2)	457(2)	6(1)	H323	-320(3)	529(2)	207(2)	6(1)
H121	-574(3)	400(2)	416(2)	7(1)	H331	-337(4)	402(2)	20(2)	8(1)
H122	-499(3)	468(2)	347(2)	7(1)	H332	-270(5)	329(3)	67(3)	11(2)
H123	-530(3)	381(2)	315(2)	5(1)	H333	-433(5)	360(2)	93(3)	11(2)
H131	-362(3)	428(2)	515(2)	6(1)	H411	75(4)	500(2)	170(2)	7(1)
H132	-192(3)	412(2)	488(2)	6(1)	H412	-78(3)	532(2)	218(2)	6(1)
H133	-300(3)	485(2)	449(2)	7(1)	H421	203(3)	396(2)	241(2)	7(1)
H211	-384(3)	186(2)	371(2)	6(1)	H422	133(3)	340(2)	310(2)	5(1)
H212	-461(3)	252(2)	312(2)	4(1)	H423	77(3)	335(2)	207(2)	6(1)
H221	-143(3)	156(2)	347(2)	6(1)	H431	133(4)	505(2)	345(2)	7(1)
H222	-42(3)	206(2)	274(2)	5(1)	H432	-37(3)	521(2)	364(2)	7(1)
H223	-83(3)	243(2)	367(2)	5(1)	H433	55(3)	443(2)	402(2)	6(1)

der Berechnungen problemlos ermitteln. Beim Übergang von isotropen zu anisotropen Auslenkungsparametern sank der Gütefaktor R von 0,116 auf 0,090. In diesem Stadium der Strukturbestimmung konnten einer Differenz-Fouriersynthese die Positionen aller Wasserstoffatome entnommen und mit ihren zugehörigen isotropen U -Werten sinnvoll verfeinert werden. In Tab. 3 sind die Koordinaten sowie die anisotropen und isotropen Auslenkungsparameter zusammengestellt; Bindungslängen, Bindungswinkel und charakteristische Torsionswinkel finden sich in Tab. 4.

Kristallstruktur

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse liegen im kristallinen Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethan-*N, N'*]lithium-disilylphosphanid (**1**) isolierte Ionen vor; Abb. 2 zeigt Anion und Kation in stereoskopischer Darstellung.

Phosphor und Lithium sind nur durch ihr Elementsymbol, die an sie gebundenen Silicium- und Stickstoffatome durch eine zusätzliche Ziffer gekennzeichnet. Diese Numerierung wird im

Tabelle 4 Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$), charakteristische Torsionswinkel und Angaben zum Biß sowie zur Geometrie des Disilylphosphanid-Anions.

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen neben den Koordinatenungenauigkeiten (Tab. 3) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Die C—N—C- und die N—C—C-Winkel streuen bei Mittelwerten von $109,5^{\circ}$ und $112,4^{\circ}$ geringfügig zwischen $107,2^{\circ}$ und $111,3^{\circ}$ bzw. zwischen $112,1^{\circ}$ und $112,7^{\circ}$; die C—H-Abstände nehmen Werte zwischen 92 und 110 pm, die N—C—H-, C—C—H- und H—C—H-Winkel in den Chelatliganden zwischen 103° und 116° an. Das Vorzeichen eines Torsionswinkels A—B—C—D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A—B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der Bindung C—D zur Deckung gebracht wird [48 h].

a) Bindungslängen und Angaben zum Biß des Chelatliganden

Anion:	P—Si1	217,5(1)	Si1—H11	139(3)	Si1—H12	130(4)	Si1—H13	137(3)	
	P—Si2	216,8(1)	Si2—H21	133(3)	Si2—H22	131(3)	Si2—H23	132(3)	
Kation:	Li—N1	212,6(5)	N1—C11	147,0(4)	N1—C12	146,4(4)	N1—C13	147,3(4)	C11—C21 150,8(4)
	Li—N2	213,8(5)	N2—C21	147,1(4)	N2—C22	145,9(4)	N2—C23	147,0(4)	
	Li—N3	211,5(5)	N3—C31	147,7(4)	N3—C32	145,5(5)	N3—C33	147,5(5)	C31—C41 148,9(5)
	Li—N4	212,9(5)	N4—C41	147,7(4)	N4—C42	146,1(4)	N4—C43	146,9(4)	
	N1 ··· N2	295,6(5)	N3 ··· N4	295,9(5)					
Mittel:	P—Si	217;	Si—H	134;	Li—N	213;	N—CH ₂	147;	N—CH ₃ 147; C—C 150

b) Bindungswinkel

Anion:	Si1—P—Si2	92,3(1)	P—Si1—H11	114(1)	P—Si1—H12	118(2)	P—Si1—H13	116(1)	
			H11—Si1—H12	106(2)	H11—Si1—H13	102(2)	H12—Si1—H13	99(2)	
			P—Si2—H21	113(1)	P—Si2—H22	115(1)	P—Si2—H23	119(1)	
			H21—Si2—H22	101(2)	H21—Si2—H23	100(2)	H22—Si2—H23	107(2)	
Kation:	N1—Li—N2	87,8(2)	N1—Li—N3	123,9(2)	N1—Li—N4	117,7(2)	N2—Li—N3	115,7(2)	
	N2—Li—N4	127,5(2)	N3—Li—N4	88,4(2)					
	C11—N1—Li	101,2(2)	C21—N2—Li	101,3(2)	C31—N3—Li	99,5(2)	C41—N4—Li	101,4(2)	
	C12—N1—Li	109,8(2)	C22—N2—Li	106,7(2)	C32—N3—Li	112,9(2)	C42—N4—Li	107,2(2)	
	C13—N1—Li	118,3(2)	C23—N2—Li	122,3(2)	C33—N3—Li	116,7(3)	C43—N4—Li	121,0(2)	
Mittel:	P—Si—H	116;	H—Si—H	103;	Cm1—Nm—Li	101;	Cm2—Nm—Li	109;	Cm3—Nm—Li 120 (m = 1 bis 4)

c) Torsionswinkel

Kation:	Li—N1—C11—C21	-42	N1—C11—C21—N2	+61	C11—C21—N2—Li	-40
	C21—N2—Li—N1	+13	N2—Li—N1—C11	+15		
	Li—N3—C31—C41	-46	N3—C31—C41—N4	+60	C31—C41—N4—Li	-35
	C41—N4—Li—N3	+8	N4—Li—N3—C31	+20		
	C12—N1—C11—C21	+75	C13—N1—C11—C21	-167	C22—N2—C21—C11	+73
	C23—N2—C21—C11	-170				
	C32—N3—C31—C41	+74	C33—N3—C31—C41	-168	C42—N4—C41—C31	+78
	C43—N4—C41—C31	-164				

d) Abstand der Wasserstoffatome von der Ebene Si1—P—Si2 im Anion

Anion:	H11	14	H12	-101	H13	102	H21	39	H22	87	H23	-114
--------	-----	----	-----	------	-----	-----	-----	----	-----	----	-----	------

Kation auf die zugehörigen Kohlenstoffatome übertragen und, beim jeweiligen Atom der Ethylenbrücke beginnend, um eine zweite Ziffer ergänzt. Bei den Wasserstoffatomen der Silyl-, Methyl- und Methylen-Gruppen kommt eine weitere Laufzahl hinzu.

Das Disilylphosphanid-Anion weist unter dem Vorbehalt, daß Wasserstoff-Positionen mit Röntgenbeugungsmethoden nur ungenau zu bestimmen sind, C_{2v} -Symmetrie auf. Mit nur geringer Abweichung liegen die Wasserstoffatome H11 und H21 in der von Phosphor und

Silicium aufgespannten Ebene, die anderen jeweils paarweise davor und dahinter (Tab. 4d).

Bei der Diskussion der zu 217,5 und 216,8 pm bestimmten Abstände P—Si1 und P—Si2 geht man zweckmäßigerweise von der nach *Schomaker* und *Stevenson* [49] von 228 auf 225 pm reduzierten Summe der Kovalenzradien [48 c] aus und beachtet, daß nahezu identische Bindungslängen von 224,0 bis 225,1 pm mit den Methoden der Elektronen- und Röntgenbeugung sowie der Mikrowellenspektroskopie auch an den Verbindungen H_3Si-PH_2 [50 a, b], $H_3Si-P(H)CH_3$, $H_3Si-P(CH_3)_2$

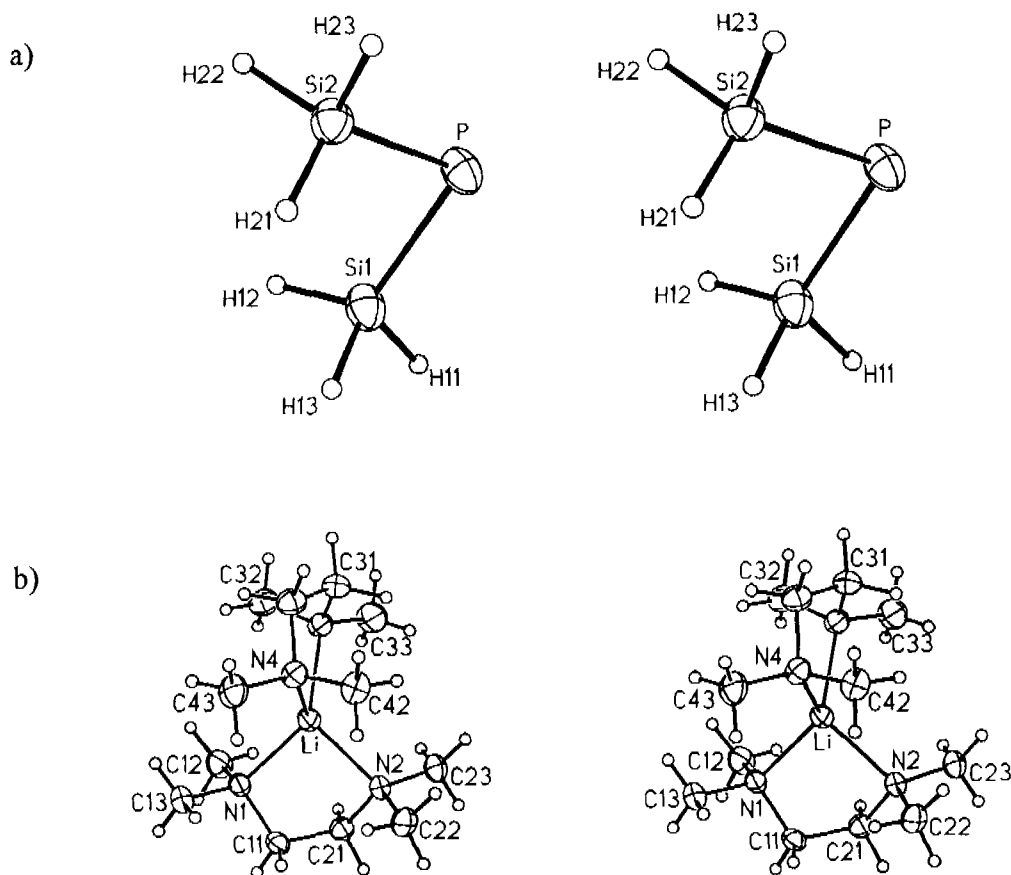


Abb. 2 Stereoskopische Darstellung von Anion a) und Kation b) des Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*]lithium-disilylphosphanids (**1**).

Der besseren Übersicht wegen haben wir Anion und Kation nicht im gleichen Maßstab abgebildet. Fehlende Numerierung im Kation ist sinngemäß zu ergänzen.

[50 b] und $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{P}$ [50 c, d] ermittelt wurden³⁾. Leider sind vom ähnlichen Disilylphosphan $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{PH}$ bisher keine entsprechenden Strukturdaten bekannt.

Die niedrige Koordinationszahl 2 des Phosphoratoms im Disilylphosphanid-Anion erfordert eine weitere Korrektur des oben abgeleiteten Standards. Aufgrund von Strukturvergleichen am polymeren Bis(tetrahydrofuran)lithium- und (Diethylether)lithium-diphenylphosphanid mit mittleren P—C-Abständen von 183 bzw. 185 pm [33] einerseits sowie am ionisch aufgebauten Bis([12]Krone-4)lithium-diphenylphosphanid mit einer etwas kürzeren mittleren P—C-Bindungslänge von 181 pm [2] andererseits wird unter Vernachlässigung eventuell vorhandener mesomerer Effekte eine Verkür-

zung um 3 pm vorgeschlagen. Demzufolge erwartet man für das Disilylphosphanid-Anion einen P—Si-Abstand von annähernd 223 pm.

In der Einleitung wurde die Frage angesprochen, ob für die beobachtete Verkürzung des P—Si-Abstandes auf 217 pm ein infolge negativer Ladung am Phosphoratom erhöhter ionischer Bindungsanteil verantwortlich sein könnte. Da sich aber die Elektronegativität des Phosphors bei Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons zweifelsohne erniedrigt, müßte auch die Polarität einer P—Si-Bindung zurückgehen. Nach *ab-initio*-SCF-Berechnungen von *Glidewell* und *Thomson* [53] mit dem Basissatz 3-21 G soll das Disilylphosphanid-Anion hinsichtlich des P—Si-Bindungsdipols zwischen dem Disilylphosphan- und dem Trisilylphosphan-Molekül liegen. Eine verstärkte elektrostatische Anziehung scheidet demnach als Grund für eine Bindungsverkürzung aus.

Weiterhin wäre zu klären, ob sich mit der negativen Ladung der Kovalenzradius des Phosphoratoms erhöht. Da beispielsweise nach Untersuchungen von *Busmann* [54], *Klemm* und Mitarb. [55] oder *Nesper* [56] der Si—Si Abstand in den Si_4^{4-} Tetraedern der Alkalimetallsilicide gegenüber dem Standard um 10 bis 12 pm vergrößert ist, wäre auch für Diphosphan-1,2-diide $\text{RP}^- - \text{PR}$ ein entsprechend längerer P—P-Abstand zu erwarten. Eine Abschätzung auf Grundlage eines Punkt-

³⁾ Die nach der Methode von *O'Keefe* und *Brese* [51] oder mit einer modifizierten Schomaker-Stevenson-Beziehung nach *Blom* und *Haaland* [52] durchgeführten Berechnungen ergeben für die P—Si-Bindungslänge einen Standard von 220 bzw. 222 pm. Diese Werte erscheinen im Vergleich zu den an einfachen Silylphosphanen bestimmten P—Si-Abständen [50] zu klein und werden deshalb nicht in die Diskussion einbezogen.

ladungsmodells und einer Valenzkraftkonstanten von $200 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ [57] zeigt, daß sich die Bindung zwischen zwei einfach negativ geladenen Phosphoratomen allein aufgrund der elektrostatischen Abstoßung um etwa 6 pm dehnen sollte. Bei Bindungen zu ungeladenen Atomen kommt aber dieser Effekt verständlicherweise nicht zum Tragen.

Zur Erklärung der zusätzlichen Verkürzung des P—Si-Abstandes von 223 auf 217 pm müssen wir also die an trimethylsilyl-substituierten Carbanionen entwickelten Vorstellungen [38] übernehmen. So zeigen sehr genaue, erst kürzlich publizierte Kristallstrukturanalysen beispielsweise am donorsolvens-freien Lithium-tris(trimethylsilyl)methanid [58] oder am 2-[1,2-Bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*]lithium-1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disiletanid [59] eine gegenüber dem Standard signifikante Verkürzung der zentralen Si—C-Bindung. Colvin [38] erklärt diesen Effekt mit der Hyperkonjugation zwischen einem sp^3 -Hybridorbital am negativ geladenen Kohlenstoffatom und σ^* -Orbitalen der Si—CH₃-Bindungen. Allerdings muß angemerkt werden, daß die nach einem derartigen Modell zu erwartende Verlängerung der Si—CH₃-Abstände offenbar infolge einer Verteilung des Effektes auf mehrere Bindungen nicht zu beobachten ist. Diesem Bild entsprechend wäre im Disilylphosphanid-Anion die Wechselwirkung zwischen einem *p*-Orbital am Phosphor und einem Satz linear kombinierter σ^* -Orbitale der Si—H-Bindungen zur Erklärung des unerwartet kurzen P—Si-Abstandes von 217 pm heranzuziehen. In ähnlicher Weise haben wir auch im dimeren (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid [19] die gegenüber dem Standard von 225 pm zu beobachtende Verkürzung der P—Si-Bindung auf 221 pm erklärt, jedoch weist hier das Phosphoratom die wesentlich höhere Koordinationszahl 4 auf.

Im Rahmen der bereits erwähnten SCF-Berechnungen ermittelten die Autoren [53] beim Übergang vom Di- oder Trisilylphosphan-Molekül zum Disilylphosphanid-Anion eine Verkürzung des p—Si-Abstandes um 4 bzw. 3 pm. Bemerkenswerterweise bestätigt diese Rechnung die zu erwartende, hiermit einhergehende Verlängerung der Si—H-Bindung; allerdings sind sämtliche Absolutwerte infolge der zu kleinen Basis systematisch um fast 10 pm zu hoch. Eine Geometrie-Optimierung des Anions, wie sie kürzlich von Klingebiel u. a. [7] mit dem umfangreichen Basissatz 6-31+G* durchgeführt wurde, ergab hingegen eine P—Si-Bindungslänge, die mit 220,8 pm dem hier experimentell bestimmten Wert von 217 pm nahe kommt.

Für das zum Disilylphosphanid-Anion isoelektronische Disilylsulfan erwartet man eine nach der Schomaker-Stevenson-Beziehung [49] auf 217 pm korrigierte Summe der kovalenten Radien. Im Vergleich mit diesem Erwartungswert ist der experimentell zu 214 pm bestimmte Abstand [60] ebenfalls verkürzt. Überraschenderweise tritt aber im Phosphanid-Anion ein mit $92,3^\circ$ sowohl dem Trisilylphosphan- [50c] als auch dem Disilylsulfan-Molekül [60] gegenüber um 5 bzw. 6° verkleinerter Si—E—Si-Winkel (E = P, S) auf; eine plausible Erklärung dieses Unterschieds steht bislang noch aus. Bei den zitierten Berechnungen [7, 53] ergab sich für das Disilylphosphanid-Anion mit 99° ein beide Male deutlich größerer Wert.

Das durch 1,2-Bis(dimethylamino)ethan komplexierte Lithium-Kation ist von vier Stickstoffatomen aus zwei Chelatliganden verzerrt tetraedrisch umgeben. Die charakteristischen Ebenen N1—Li—N2 und N3—Li—N4 stehen mit $97,9^\circ$ annähernd senkrecht aufeinander. Nach Literaturrecherchen sind die kristallinen 1,2-Bis(dimethylamino)ethan-Komplexe von Lithiumorganen und verwandten elementorganischen Verbindungen nur selten aus isolierten Ionen aufgebaut. Wir haben für eine Reihe derartiger Verbindungen typische Bindungslängen und Winkel im Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*]lithium-Kation aus publizierten Koordinaten berechnet und in Tab. 5 zum Vergleich zusammengestellt. Die am Disilylphosphanid **1** bestimmten mittleren Li—N-, N—CH₂-, N—CH₃- und CH₂—CH₂-Abstände entsprechen mit 213, 147, 147 und 150 pm den dort aufgeführten Mittelwerten; auch bei den mittleren endocyclischen Winkeln Nn—Li—Nn' und Li—Nn—Cn1 findet man sehr gute Übereinstimmung. Bemerkenswerterweise unterscheiden sich aber die exocyclischen Winkel Li—Nn—Cn2 und Li—Nn—Cn3 mit Mittelwerten von 109° einerseits und 120° andererseits deutlich voneinander.

Nach Tab. 5 treten derartige Winkelaufweitungen bevorzugt in Chelatringen mit *twist*-Konformation auf⁴⁾. Die im Detail schwer zu analysierenden sterischen Wechselwirkungen sollen am Kation von Verbindung **1** (Abb. 2b) erläutert werden: Beide Chelatringe liegen in der δ -Form der *twist*-Konformation vor, so daß das Kation selbst chiral ist und angenähert die nur selten zu beobachtende Symmetrie D₂ (222) aufweist. In einer hypothetischen Struktur mit ebenen Chelatringen und der Symmetrie D_{2d} (42m) müßten die C—C-Bindungen der Ethenbrücken senkrecht zueinander verlaufen, und die Abstände zwischen benachbarten Methylgruppen aus unterschiedlichen Liganden wären gleich. Beim Übergang zur *twist*-Konformation erfolgt eine gegenseitige Verdrehung der C—C-Bindungen um die Hauptachse des Kations; dabei rücken diejenigen Methyl-Substituenten, auf die sich die jeweils benachbarten Methylen-Kohlenstoffatome zubewegen, paarweise zusammen. Die hieraus resultierende sterische Abstoßung führt zur beobachteten, charakteristischen Aufweitung der zugehörigen Winkel Li—Nn—Cn3.

Die Packung der Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*]lithium-Kationen und der Disilylphosphanid-Anionen läßt sich auf den *anti*-Nickelarsenid-Typ zurückführen. Die voluminösen, in Abb. 3 nur durch ihre Zentren wiedergegebenen komplexen Kationen bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung; die kleineren Anionen finden in den Oktaederlücken Platz. Die beim Anion besonders deutlichen Abweichungen von der Kugelsymmetrie haben Verzerrungen zur Folge, die sich einerseits in einer geringfügigen gegenseitigen Verschiebung benachbarter Kationenschichten parallel [010] (Abb. 3a) und andererseits in einer Wellung sowohl der Kationen- als auch der Anionenschichten äußern (Abb. 3b).

⁴⁾ Nach Allmann [63] läßt sich die Konformation fünfgliedriger Ringe an der Abfolge der Torsionswinkel leicht erkennen: $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_2, \alpha_1$ (*twist*) bzw. $\alpha_1, -\alpha_2, 0, \alpha_2, -\alpha_1$ (*envelope*).

Tabelle 5 Gemittelte Strukturparameter von Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*]lithium-Kationen.

Die Angaben (pm bzw. °) beruhen auf den in der Datenbank CSD [61] gespeicherten bzw. auf publizierten Strukturdaten. Im Gegensatz zu Tab. 4b werden gleichartige Atome aus demselben Liganden durch die Symbole *n* und *n'* voneinander unterschieden, die Kohlenstoffatome der Methylengruppe und der beiden Methyl-Substituenten durch die Ziffern 1 bzw. 2 und 3 gekennzeichnet. Bei Verbindung **9** weisen je ein Chelatring *twist-* (*tw*) bzw. *envelope-*Konformation (*env*) auf, bei **11** unterscheiden sich die beiden *envelope-*Formen hinsichtlich des ausgezeichneten Atoms (*Cn1* bzw. Li) und bei **12** die beiden *twist-*Formen in ihrer Chiralität (δ bzw. λ); dies wurde bei den Einträgen teilweise berücksichtigt. Ein weiteres, uns erst später bekannt gewordenes Beispiel [5] haben wir nicht mehr ausgewertet.

Verb. ^{a)} Lit.	1	8 [62a]	9 [62b]	10 [62c]	11 [62d]	12 [62e]	13 [62f]	14 [62g]	15 [62h]	16 [62i]	MW
Konformation der Chelatringe	δ - <i>tw</i> ^{b)}	λ - <i>tw</i> ^{c)}	λ - <i>tw</i> ; <i>env</i>	δ - <i>tw</i> ^{c)}	<i>env</i> ; <i>env</i>	δ - <i>tw</i> ; λ - <i>tw</i>	^{d)}	λ - <i>tw</i> ^{b)}	^{e)}	λ - <i>tw</i> ^{c)}	
Li—N	213	219	217	212	213	211	214	213	211	214	214
N—CH ₂	147	152	148	147	150	147	145	147	146	144	147
N—CH ₃	147	150	147	146	149	147	159	146	147	144	148
CH ₂ —CH ₂	150	143	151	145	159	145	155	149	149	141	149
Nn · · Nn'	296	300	300	296	311	293	296	295	294	294	298
Diederwinkel ^{f)}	98	91	99	92	101	92	91	90	94	93	94
Nn—Li—Nn'	88	87	87	89	94	88	88	88	89	87	89
Li—Nn—Cn1	101	101	103	101	— ^{g)}	102	102	101	100	102	101
Li—Nn—Cn2	109	111	113; 107	111	101	111	114	111	110	111	110
Li—Nn—Cn3	120	113	123; 121	119	115	120	118	117	119	118	118
Cn2—Nn—Cn1—Cn'1 ^{h)}	75	81	82; — ^{g)}	81	— ^{g)}	82	89	78	76	85	81
Cn3—Nn—Cn1—Cn'1 ^{h)}	167	158	164; — ^{g)}	162	— ^{g)}	163	164	163	166	158	163
Li—Nn—Cn1—Cn'1	−43	38	39; 21	−39	25; 10	∓37	−46	41	46	31	
Nn—Cn1—Cn'1—Nn'	60	−57	−57; −25	55	−28; −1	±53	61	−59	−60	−49	
Cn1—Cn'1—Nn'—Li	−38	39	36; 15	−35	12; −8	∓34	−36	38	34	34	
Cn'1—Nn'—Li—Nn	11	−11	−11; −2	9	1; 12	±10	9	−11	−6	−12	
Nn'—Li—Nn—Cn1	17	−14	−14; −10	15	−12; −10	±13	22	−16	−21	−8	

^{a)} zugehörige Anionen; **1** Disilylphosphanid; **8** [1,2-Bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*]lithio-bis(μ_2 -benzyl)-dibenzylmagnesat(II); **9** Trimethyl- $(\eta^5$ -pentamethyl-cyclo-pentadienyl)lutetat(III); **10** Bis(pentafluorphenyl)iodat(I); **11** Tetra-*tert*-butyl-lutetat(III); **12** Iodid; **13** [η^4 -Naphthalin-tris(trimethylphosphan)]manganat(-I); **14** 1,1-Dimethyl-2-trimethylsilyl-3,3-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-1-sila-3-alanatan; **15** Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-*tert*-butyl-hydridoalanat; **16** Bis(ethen)-methylnickelat(0); ^{b)} beide Chelatliganden mit gleicher Konformation. ^{c)} Werte aus dem fehlgeordneten Chelatliganden blieben unberücksichtigt. ^{d)} Konformation nicht eindeutig zuzuordnen. ^{e)} Der Diederwinkel gibt die gegenseitige Verdrehung der zu den beiden Chelatringen gehörenden Flächen Nn—Li—Nn' an. ^{f)} Betrag des Torsionswinkels. ^{g)} Mittelung nicht sinnvoll.

Präparativer Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas – mit BTS-Katalysator [64] und Phosphor(V)-oxid nachgereinigtem Argon – durchgeführt. Die als Lösungsmittel verwendeten Ether haben wir mit Natriumdraht vorgetrocknet und dann mit Ausnahme des Bis(2-methoxyethyl)ethers (Diglyme) über Natrium in Gegenwart von Benzophenon destilliert, den schwerer flüchtigen Ether Diglyme und die eingesetzten Kohlenwasserstoffe durch Destillation über Lithiumalanat bei reduziertem bzw. bei Normaldruck gereinigt und wie die anderen Solventien mit Argon gesättigt. Bei den NMR-Spektren stehen positive δ -Werte für Tieffeldverschiebungen.

Ausgangsverbindungen

Silyl-trifluormethansulfonat [44]. In einem auch bei der späteren Synthese von Silylphosphan oder Verbindung **1** zu verwenden-

denden Tropftrichter mit Kühlmantel und Druckausgleich legt man bei -30°C unter Argon 3,00 g (20,0 mmol) Trifluormethansulfonsäure vor und tropft unter Rühren 2,16 g (20,0 mmol) Phenylsilan langsam zu. Die Reaktion setzt umgehend ein; die Temperatur des Ansatzes darf 0°C nicht übersteigen. Das jeweils erst unmittelbar vor der weiteren Umsetzung darzustellende Silyl-trifluormethansulfonat-Benzol-Gemisch kann ohne Auftrennung weiter verwendet werden; man sollte es wegen der ausgeprägten Tendenz der Silyl-Verbindung zu dismutieren nicht aufbewahren. ¹H- und ²⁹Si-NMR-Parameter stimmen mit publizierten Werten [44] überein; das ¹³C- {50,323 MHz; ext. Stand. TMS¹}; L.M.¹) *d*₈-Toluol; 0°C : $\delta_{\text{C}13}$ = 118,2 ppm; ¹J_{C-F} = 317,1 Hz} und das ¹⁹F-NMR-Spektrum {188,313 MHz; ext. Stand. CFCl₃; L.M. *d*₈-Toluol; 0°C : δ = $-77,8$ ppm} wurden zusätzlich aufgenommen.

Silylphosphan (vgl. [43]). 250 ml einer 0,1-M-Lösung von Natrium-tetraphosphanidoaluminat(III) (4,57 g; 25,0 mmol; 25proz. Überschuß) in Bis(2-methoxyethyl)ether (Diglyme),

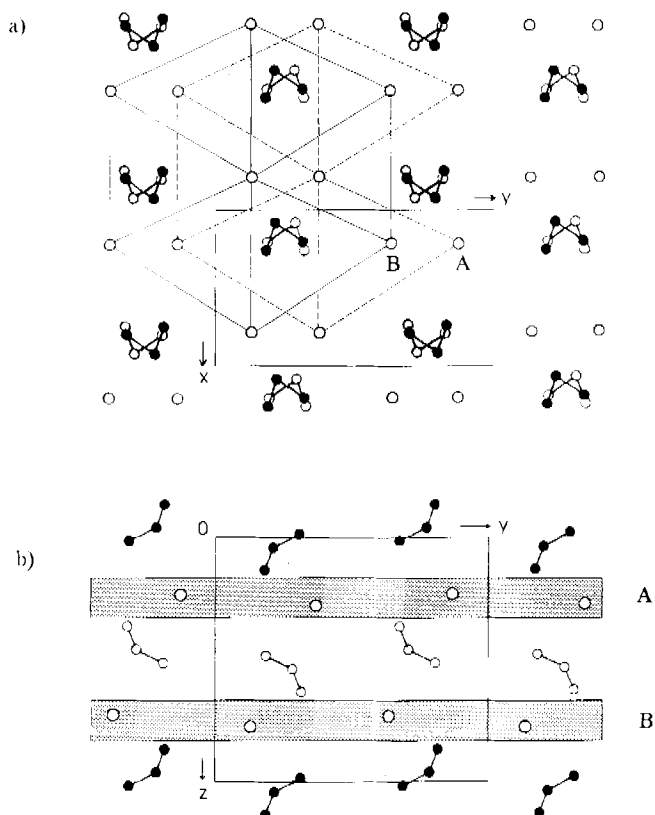


Abb. 3 Struktur des Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*]lithium-disilylphosphanids (I) in Parallelprojektion auf die Ebenen a) (001) und b) (100).

Der besseren Übersicht wegen haben wir die Chelatliganden am Lithium und die Wasserstoffatome am Silicium nicht wiedergegeben. In Abb. 3a verdeutlichen die über unterbrochene bzw. durchgehende Linien verbundenen kationischen Zentren die Schichten A und B einer hexagonal dichtesten Kugelpackung. Die Schwerpunkte der durch gefüllte und offene Kreise dargestellten Disilylphosphanid-Anionen liegen auf den Höhen $z \approx 0$ oder 1 bzw. $z \approx 0,5$. In der um 90° gedrehten Ansicht b) sind die Kationenschichten als punktierte Zonen hervorgehoben.

dargestellt aus 3,33 g (25,0 mmol) frisch sublimiertem Aluminium(III)-chlorid und 5,60 g (100,0 mmol) Natriumphosphanid, werden auf -50°C abgekühlt und langsam unter Rühren mit einem aus 12,01 g (80,0 mmol) Trifluormethansulfonsäure und 8,66 g (80,0 mmol) Phenylsilan erzeugten, auf -20°C gekühlten Silyl-trifluormethansulfonat-Benzol-Gemisch versetzt. Man rührt den Ansatz noch weitere 15 min bei -50°C , entfernt dann das Kühlbad und destilliert alle flüchtigen Anteile im Vakuum über eine Kühlfalle von -40°C , in der mitgerissenes Solvens weitgehend zurückgehalten wird, in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage. Zur weiteren Abtrennung und Reinigung des gebildeten Silylphosphans wird das Rohprodukt mehrfach durch ein System von Kühlfällen fraktioniert kondensiert. Schwerer flüchtige Verunreinigungen bleiben bei -90°C (schmelzendes 2-Propanol) zurück, leichter flüchtige werden bei -129°C (schmelzendes *n*-Pentan) vom kondensierenden Silylphosphan abgetrennt. Durch eine abschließende, langsame Destillation aus einer Kühlfalle von -90°C in eine auf -196°C gekühlte Vorlage erhält man ein sehr reines Produkt.

Die Ausbeute (3,08 g (48,0 mmol); 60%, bezogen auf Silyl-trifluormethansulfonat) hängt stark von der Reinheit der verwendeten Natrium-tetraphosphanidoaluminat(III)-Lösung ab.

Die zur Charakterisierung des Silylphosphans (Kp. $101,3\text{ mmHg}$ + 10°C) ermittelten ^1H - und ^{31}P -NMR-Parameter sowie die beobachteten Banden im IR-Spektrum stimmen mit publizierten Werten [43, 65] weitestgehend überein; ein ^{29}Si -NMR-Spektrum (39,761 MHz; ext. Stand. TMS; L.M. d_6 -Toluol; -10°C : $\delta = -73,8$ ppm; $^1J_{\text{SiH}} = 207,4$; $^1J_{\text{SiP}} = 25,8$; $^2J_{\text{SiH}} = 8,4$ Hz) wurde zusätzlich aufgenommen.

Lithium-dimethylphosphanid (vgl. [66]). 12,4 g (200,0 mmol) Dimethylphosphan, dargestellt nach einer Vorschrift von *Issleib* und *Tzschach* [67] durch Reduktion des aus Methylmagnesiumbromid und Phosphor(V)-trichloridsulfid leicht zugänglichen Tetramethyldiphosphandisulfids mit Lithiumalanat, löst man in 200 ml 1,2-Dimethoxyethan, versetzt langsam unter Rühren bei -60°C mit der stöchiometrischen Menge (80 ml) einer 2,5-M-Lösung von Lithium-*n*-butanid in *n*-Hexan und destilliert nach beendeter Reaktion die Kohlenwasserstoffe *n*-Butan und *n*-Hexan weitgehend bei -10°C im Vakuum ab. Der Gehalt an Lithium-dimethylphosphanid wird durch Titration⁵⁾ bestimmt. Die Lösung kann bei -60°C einige Wochen aufbewahrt werden; bei Zimmertemperatur reagiert Lithium-dimethylphosphanid sehr rasch mit dem Solvens unter Etherspaltung. Die ermittelte chemische Verschiebung des ^{31}P -Kerns ($\delta = -141,2$ ppm) stimmt mit dem publizierten Wert [66] überein; das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett ($\delta = 0,80$ ppm; $^2J_{\text{HP}} = 2,6$ Hz).

Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*]lithium-disilylphosphanid (I)

Synthese: 1,6 g (25,0 mmol) Silylphosphan werden bei -60°C in 30 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst und langsam unter Rühren mit 55 ml einer 0,9-M-Lösung (49,5 mmol) von Lithium-dimethylphosphanid im gleichen Solvens versetzt. Man rührt den Ansatz noch weitere 30 min und tropft dann wiederum bei dieser Temperatur die für eine Monosilylierung notwendige Menge (4,5 g; 25,0 mmol) eines Silyl-trifluormethansulfonat-Benzol-Gemisches zu. Wird die Zwischenzeitlich auf Zimmertemperatur erwärmte, stets klare Lösung 24 h im Tiefkühlschrank bei -60°C aufbewahrt, so kristallisiert das gebildete Lithium-trifluormethansulfonat nahezu vollständig aus. Man filtriert noch kalt ab und bestimmt den Gehalt an Lithium-disilylphosphanid durch Titration⁵⁾. Ausbeute: 18,8 mmol; 75%.

Zur Gewinnung des 1,2-Bis(dimethylamino)ethan-Komplexes 1 entfernt man alle flüchtigen Anteile weitestgehend bei $+20^\circ\text{C}$ im Vakuum, nimmt den verbleibenden, gelbbraunen, öligen Rückstand in 30 ml Diethylether auf, gibt die stöchiometrische Menge (4,4 g; 38,0 mmol) 1,2-Bis(dimethylamino)ethan hinzu und kühlt die klare Lösung auf -60°C ab. Im Laufe einiger Tage kristallisiert Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*]lithium-disilylphosphanid (I) in farblosen Quadern aus. Ausbeute: 5,1 g (15,3 mmol); 61%, bezogen auf eingesetztes Silyl-trifluormethansulfonat.

Charakterisierung. Zers. im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon ab $+62^\circ\text{C}$; bei Temperaturerhöhung Verfestigung der nur teilweise flüssigen Probe; Vorgang nicht reversibel. Verbin-

⁵⁾ 2 ml der zu untersuchenden Lösung trägt man unter Argon in einen Überschuss an 0,1-M-Salzsäure ein und titriert mit 0,1-M-Natronlauge gegen Phenolphthalein zurück.

dung **1** ist in Ethern nur mäßig, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen weniger gut löslich. Die Kristalle zerfallen bei Zimmertemperatur auch im geschlossenen Gefäß langsam unter Verlust des Komplexliganden, sind aber mit Solvens bedeckt einige Zeit haltbar. Lösungen des Lithium-disilylphosphanids können mehrere Tage bei Zimmertemperatur und einige Monate bei -60°C aufbewahrt werden.

Elementaranalyse und Molmassenbestimmung waren wegen des zusätzlichen Gehalts an stabilisierendem Solvens nicht durchzuführen.

NMR-Spektren: ^1H (250,133 MHz; ext. Stand. TMS; L.M. $\text{d}_8\text{-THF}$; $+27^{\circ}\text{C}$): H_3Si $\delta - 4,60$ ppm; $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 15,3$ Hz; ^{31}P (81,015 MHz; ext. Stand. 85proz. H_3PO_4 ; $+27^{\circ}\text{C}$): L.M. $\text{d}_6\text{-Benzol}$, $\delta = -416,2$ ppm; L.M. $\text{d}_6\text{-Benzol/DME}$ (1:2), $\delta = -425,0$ ppm; ^{29}Si (39,761 MHz; ext. Stand. TMS; L.M. $\text{d}_8\text{-THF}$; $+27^{\circ}\text{C}$): $\delta = -62,6$ ppm; $^1\text{J}_{\text{SiH}} = 177,0$; $^1\text{J}_{\text{SiP}} = 62,0$; $^3\text{J}_{\text{SiH}} = 7,7$ Hz.

IR-Spektrum (cm^{-1}); Verreibung in Nujol zwischen CsBr-Platten; sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw), breit (br), Schulter (sh); Angabe ohne Nujolbanden): 2070 vs ($\nu_{\text{as}} \text{SiH}_3$), 2030 s (sh) ($\nu_{\text{s}} \text{SiH}_3$), 1410 vw, 1360 s, 1290 s, 1250 m, 1185 m, 1160 s, 1130 s, 1100 w, 1070 m, 1030 s, 1015 s, 950 vs, 930 vs, 897 s (δSiH_3), 785 s, 775 m (sh), 640 w, 590 m, 570 m, 492 m (br) (νLiN), 470 m (sh), 435 mw ($\nu_{\text{as}} \text{PSi}_2$), 355 w (sh), 330 s.

Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Weidlein für seine Hilfe bei der Diskussion des IR-Spektrums sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, 53170 Bonn-Bad Godesberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, 60054 Frankfurt a.M. und der Firma Hoechst AG, 65926 Frankfurt a.M./Höchst für großzügige Unterstützung.

Literatur

- [1] VI. Mitteilung: G. Becker, K. Hübler, J. Weidlein, Z. anorg. allg. Chem. **619** (1993) 16
- [2] H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, X. Xu, J. Am. Chem. Soc. **106** (1984) 819
- [3] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. **108** (1986) 6921
- [4] R. A. Bartlett, X. Feng, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. **108** (1986) 6817
- [5] M. A. Petrie, S. C. Shoner, H. V. R. Dias, P. P. Power, Angew. Chem. **102** (1990) 1061
- [6] M. Andrianarison, D. Stalke, U. Klingebiel, J. Organomet. Chem. **381** (1990) C38
- [7] U. Klingebiel, M. Meyer, U. Pieper, D. Stalke, J. Organomet. Chem. **408** (1991) 19
- [8] G. Becker, B. Eschbach, H.-D. Hausen, D. Käshammer, O. Mundt, N. Seidler, unveröffentlicht
- [9] R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, G. A. Sigel, Inorg. Chem. **26** (1987) 1941
- [10] K. Niedek, B. Neumüller, Z. anorg. allg. Chem. **619** (1993) 885
- [11] R. E. Mulvey, K. Wade, D. R. Armstrong, G. T. Walker, R. Snaith, W. Clegg, D. Reed, Polyhedron **6** (1987) 987
- [12] A. Schmidpeter, G. Burget, W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **118** (1985) 3849
- [13] M. Andrianarison, U. Klingebiel, D. Stalke, G. M. Sheldrick, Phosphorus, Sulfur, Silicon **46** (1989) 183
- [14] M. Driß, H. Pritzkow, Angew. Chem. **104** (1992) 350
- [15] R. Boese, D. Bläser, M. Andrianarison, U. Klingebiel, Z. Naturforsch. **B 44** (1989) 265
- [16] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, X. Feng, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. **111** (1989) 1306
- [17] D. C. Pestana, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. **113** (1991) 8426
- [18] E. Hey, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, J. Organomet. Chem. **325** (1987) 1
- [19] G. Becker, H.-M. Hartmann, W. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. **577** (1989) 9
- [20] G. Becker, C. Witthauer, Z. anorg. allg. Chem. **492** (1982) 28
- [21] a) D. Dou, G. L. Wood, E. N. Duesler, R. T. Paine, H. Nöth, Inorg. Chem. **31** (1992) 1695; b) E. Hey, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. I. White, J. Organomet. Chem. **362** (1989) 1; c) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. P. Power, S. J. Smith, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 1669; d) A. M. Arif, R. A. Jones, K. B. Kidd, J. Chem., Soc., Chem. Commun. **1986**, 1440; e) G. Stieglitz, B. Neumüller, K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **B 48** (1993) 156; f) D. Dou, M. Westerhausen, G. L. Wood, G. Linti, E. N. Daesler, H. Nöth, R. T. Paine, Chem. Ber. **126** (1993) 379
- [22] E. Niecke, E. Klein, M. Nieger, Angew. Chem. **101** (1989) 792
- [23] D. M. Anderson, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, J. A. Zora, J. Organomet. Chem. **333** (1987) C13
- [24] R. E. Mulvey, Chem. Soc. Rev. **20** (1991) 167
- [25] R. A. Jones, A. L. Stuart, T. C. Wright, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 7459
- [26] E. Hey-Hawkins, E. Sattler, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1992**, 775
- [27] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Smith, J. Organomet. Chem. **320** (1987) C27
- [28] D. M. Anderson, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Moss, Inorg. Chim. Acta **141** (1988) 157
- [29] P. Brooks, D. C. Craig, M. J. Gallagher, A. D. Rae, A. Sarroff, J. Organomet. Chem. **323** (1987) C1
- [30] S. Kurz, E. Hey-Hawkins, Organometallics **11** (1992) 2729
- [31] D. Stalke, M. Meyer, M. Andrianarison, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, J. Organomet. Chem. **366** (1989) C15
- [32] E. Hey, F. Weller, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1988**, 782
- [33] R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, Inorg. Chem. **25** (1986) 1243
- [34] G. Becker, A. Münch, C. Witthauer, Z. anorg. allg. Chem. **492** (1982) 15
- [35] G. Becker, O. Mundt, M. Rößler, C. Witthauer, Z. anorg. allg. Chem. **506** (1983) 42
- [36] G. Becker, B. Eschbach, O. Mundt, N. Seidler, Z. anorg. allg. Chem., im Druck
- [37] R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, Inorg. Chem. **26** (1987) 3610
- [38] E. Colvin, Silicon in Organic Synthesis; Butterworths, London 1981, S. 12f.
- [39] S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, H. Moretto, D. W. H. Rankin, W. J. Savage, Angew. Chem. **85** (1973) 344
- [40] S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, W. J. Savage, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1661
- [41] G. Fritz, H. Schäfer, W. Hölderich, Z. anorg. allg. Chem. **407** (1974) 266

- [42] *E. Amberger, H. D. Boeters*, Chem. Ber. **97** (1964) 1999
- [43] *G. Fritz, H. Schäfer*, Z. anorg. allg. Chem. **385** (1971) 243
- [44] *A. R. Bassindale, T. Stout*, J. Organomet. Chem. **271** (1984) C1
- [45] *G. Fritz, H. Schäfer*, Z. anorg. allg. Chem. **409** (1974) 137
- [46] *H. Marsmann* in *P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld* (Hrsgg.), NMR, Basic Principles and Progress, Grundlagen und Fortschritte, Bd. 17, Springer, Berlin 1981, S. 131
- [47] *M. Veith, W. Frank*, Chem. Rev. **88** (1988) 81
- [48] a) *Th. Hahn* (Hrsgg.), International Tables for Crystallography, Bd. A, Space-Group Symmetry, 2. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (NL) 1989; b) *A. I. Kitai-gorodskii*, Organic Chemical Crystallography, Consultants Bureau, New York 1961; c) *J. E. Huheey*, Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität, de Gruyter, Berlin 1988, S. 158 u. 278; d) SHELXTL Plus, Siemens Analytical X-Ray-Instruments, Inc., Madison, WI (USA) 1989; e) *D. T. Cromer, J. B. Mann*, Acta Crystallogr. A **24** (1968) 321; f) *R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson*, J. Chem. Phys. **42** (1965) 3175; g) *J. A. Ibers, W. C. Hamilton* (Hrsgg.), International Tables for X-ray Crystallography, Bd. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974, S. 47; h) *W. Klyne, V. Prelog*, Experientia **16** (1960) 521
- [49] *V. Schomaker, D. P. Stevenson*, J. Am. Chem. Soc. **63** (1941) 37
- [50] a) *R. Vrama, K. R. Ramaprasad, J. F. Nelson*, J. Chem. Phys. **63** (1975) 915; b) *C. Glidewell, P. M. Pinder, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1402; c) *B. Beagley, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick*, J. Chem. Soc. A **1968**, 3002; d) *A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, S. G. D. Henderson*, Acta Crystallogr. C **47** (1991) 486
- [51] *M. O'Keeffe, N. E. Brese*, J. Am. Chem. Soc. **113** (1991) 3226
- [52] *R. Blom, A. Haaland*, J. Mol. Struct. **128** (1985) 21
- [53] *C. Glidewell, C. Thomson*, J. Comput. Chem. **3** (1982) 495
- [54] *E. Busmann*, Z. anorg. allg. Chem. **313** (1961) 90
- [55] *W. Klemm, E. Busmann*, Z. anorg. allg. Chem. **319** (1963) 297; *I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm*, Z. anorg. allg. Chem. **328** (1964) 283
- [56] *R. Nesper*, Habilitationsschrift, Universität Stuttgart 1989
- [57] *J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke*, Schwingungsspektroskopie, Thieme, Stuttgart 1982, S. 44
- [58] *W. Hiller, M. Layh, W. Uhl*, Angew. Chem. **103** (1991) 339
- [59] *J. L. Robison, W. M. Davis, D. Seyferth*, Organometallics **10** (1991) 3385
- [60] *M. J. Barrow, E. A. V. Ebsworth*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1982**, 211
- [61] *Cambridge Crystallographic Data Centre* (Hrsgg.), Cambridge Structural Database, Cambridge, University Chemical Laboratory, 07/1991
- [62] a) *B. Schubert, E. Weiss*, Chem. Ber. **117** (1984) 366; b) *H. Schumann, I. Albrecht, J. Pickardt, E. Hahn*, J. Organomet. Chem. **276** (1984) C5; c) *W. B. Farnham, J. C. Calabrese*, J. Am. Chem. Soc. **108** (1986) 2449; d) *H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, J. Pickardt, H. Schwarz, K. Eckart*, J. Organomet. Chem. **306** (1986) 215; e) *C. L. Raston, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White*, Aust. J. Chem. **41** (1988) 1925; f) *K. Jonas, G. Burkart, C. Häselhoff, P. Betz, C. Krüger*, Angew. Chem. **102** (1990) 291; g) *W. Uhl, Z. anorg. allg. Chem.* **579** (1989) 75; h) *W. Uhl, E. Schnepf, J. Wagner*, Z. anorg. allg. Chem. **613** (1992) 67; i) *K. Jonas, K. R. Pörschke, C. Krüger, Y.-H. Tsay*, Angew. Chem. **88** (1976) 682
- [63] *R. Allmann*, in: *A. L. Rheingold* (Hrsgg.), Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements, Elsevier, Amsterdam 1977, S. 25
- [64] *M. Schütze*, Angew. Chem. **70** (1958) 697
- [65] *C. Glidewell, G. M. Sheldrick*, J. Chem. Soc. A **1969**, 350 u. zit. Lit.
- [66] *S. O. Grim, R. P. Molenda*, Phosphorus **4** (1974) 189
- [67] *K. Issleib, A. Tzschach*, Chem. Ber. **92** (1959) 704
- [68] *L. Zsolnai, G. Huttner, M. Drieß*, Angew. Chem. **105** (1993) 1549

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. G. Becker, Dr. B. Eschbach, Dr. D. Käshammer und Dr. O. Mundt
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
 Pfaffenwaldring 55 (Vaihingen)
 D-70550 Stuttgart