

Metallderivate von Molekülverbindungen. VIII [1]

**catena-Poly[(2,5,8-trioxanonan- O^2, O^5)lithium-methylphosphanid] —
eine Verbindung mit *meso*-Helix-Struktur**

G. Becker*, B. Eschbach, O. Mundt und N. Seidler

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1994.

Professor Wilhelm Preetz zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Nach Untersuchungen von Fritz u. a. [10] wird in 1,2-Dimethoxyethan oder Bis(2-methoxyethyl)ether¹⁾ gelöstes Methylphosphan bei -60°C durch Lithium-*n*-butanid in *n*-Hexan metalliert. Beim Abkühlen der von Kohlenwasserstoffen weitgehend befreiten Ansätze auf wiederum -60°C kristallisiert (1,2-Dimethoxyethan- O, O')lithium- (1) bzw. (2,5,8-Trioxanonan- O^2, O^5)lithium-methylphosphanid (2) in farblosen Quadern aus. Nach einer Röntgenstrukturanalyse (monoklin, $P2_1/n$; $a = 805,5(1)$; $b = 1820,6(2)$; $c = 851,5(1)\text{pm}$; $\beta = 116,76(1)^\circ$ bei $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; $Z = 4$ Formeleinheiten; $R = 0,034$) liegt Komplex 2 als Polymer in der bislang wenig beachteten achiralen Abfolge einer „*meso*-Helix“ vor. Lithium weist

mit Bindungen zu zwei Phosphor- (P—Li 252,9 und 253,2 pm; P—Li—P 131,8°; Li—P—Li 132,1°) und zu nur zwei Sauerstoffatomen (Li—O 203,9 und 206,8; O · · O 270,7 pm; O—Li—O 82,5°) des a priori dreizähligen 2,5,8-Trioxanonan-Liganden ebenso wie Phosphor die Koordinationszahl 4 auf. Der P—C-Abstand ist mit 187,4 pm gegenüber dem Standard (185 pm) geringfügig verlängert. Vor einigen Jahren veröffentlichte Strukturen [26, 27] von (2,5,8-Trioxanonan- O^2, O^5, O^8)lithium-1-(phenylsulfonyl)alkyl-Verbindungen ermöglichen einen Vergleich charakteristischer Molekülparameter im zwei- oder dreifach koordinierenden Chelatliganden.

Metal Derivatives of Molecular Compounds. VIII.

**catena-Poly[(2,5,8-trioxanonane- O^2, O^5)lithium-methylphosphanide] —
a Compound with a *meso*-Helix Structure**

Abstract. Studies of Fritz et al. [10] showed methylphosphane to be lithiated at -60°C in 1,2-dimethoxyethane or bis(2-methoxyethyl) ether¹⁾ solution by stoichiometric amounts of lithium *n*-butanide in *n*-hexane. After removing the hydrocarbons almost completely by distillation and cooling the solutions to -60°C again, colourless square crystals of (1,2-dimethoxyethane- O, O')lithium (1) and (2,5,8-trioxanonane- O^2, O^5)lithium methylphosphanide (2) precipitate. As shown by an X-ray structure determination (monoclinic, $P2_1/n$; $a = 805.5(1)$; $b = 1820.6(2)$; $c = 851.5(1)\text{pm}$; $\beta = 116.76(1)^\circ$ at $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; $Z = 4$ formula units; $R = 0.034$) complex 2 forms a polymer which has the shape of an up to now scarcely noted *meso*-helix. Four-coordinated lithium is bound to two phosphorus (P—Li 252.9 and 253.2 pm; P—Li—P 131.8°; Li—P—Li 132.1°) and

to two oxygen atoms (Li—O 203.9 and 206.8; O · · O 270.7 pm; O—Li—O 82.5°) of the inherently tridentate 2,5,8-trioxanonane ligand. As compared to the standard value (185 pm) the P—C distance (187.4 pm) is slightly lengthened. Structure determinations of (2,5,8-trioxanonane- O^2, O^5, O^8)lithium 1-(phenylsulfonyl)alkyl compounds published some years ago [26, 27], allow a comparison of molecular parameters characteristic for the twofold or threefold coordinating chelate ligand.

Keywords: (1,2-dimethoxyethane- O, O')lithium methylphosphanide; (2,5,8-trioxanonane- O^2, O^5)lithium methylphosphanide; *catena*-poly(lithium-organylphosphanide); X-ray structure determination; *meso*-helix.

¹⁾ Zur einfacheren Beschreibung der Koordination am Lithium wählen wir beim Bis(2-methoxyethyl)ether (diglyme) das Synonym 2,5,8-Trioxanonan. 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (tmeda), Tetrahydrofuran (thf), 1,2-Dimethoxyethan (dme), Diethylether (OEt₂).

Einleitung

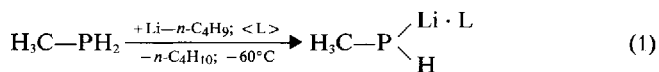
In der vorausgehenden Publikation über Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethan- N, N']lithium-disilylphosphanid [1] haben wir die an Li-komplexierten Lithium-pnikogenaniden mit Röntgenbeugungsmethoden ermittelten Strukturtypen zusammengestellt:

Einige dieser Verbindungen liegen im Festkörper ionisch, andere wiederum monomer als Neutralkomplexe vor. Verschiedene Phosphanide dimerisieren unter Ausbildung eines 2,4-Diphospha-1,3-dilithietan-Ringes; über eine Anellierung derartiger Heterocyclen kommt man zu den sogenannten Leiterstrukturen. Diese bemerkenswerte Vielfalt setzt sich auch bei den als Polymere kristallisierenden Verbindungen fort. Die a priori zu erwartenden Rechts- oder Linksschrauben werden bei den Verbindungen $\text{H}_2\text{P}-\text{Li}(\text{tmeda})^{\text{I}}$, $\text{H}_2\text{As}-\text{Li}(\text{tmeda})$ [2], $[\text{2,4,6}-(\text{H}_3\text{C})_3\text{H}_2\text{C}_6-\text{IHP}-\text{Li}(\text{thf})_2]^{\text{I}}$ [3], $(\text{H}_3\text{C}_6-\text{)}_2\text{P}-\text{Li}(\text{dme})^{\text{I}}$ [4], $(\text{H}_1\text{C}_6-\text{)}_2\text{P}-\text{Li}(\text{thf})$ [5] sowie $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-]_2\text{Sb}-\text{Li}(\text{dme})$ [6] und $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-]_2\text{Bi}-\text{Li}(\text{dme})$ [7] angetroffen; im Phosphanid $\text{H}_2\text{P}-\text{Li}(\text{dme})$ [8, 9] sind sie zu Zick-Zack-Ketten entartet. Die bislang kaum beachtete und im Rahmen dieser Arbeit ausführlich diskutierte achirale Abfolge einer „meso-Helix“ tritt in den von Power und Mitarb. publizierten Verbindungen $(\text{H}_3\text{C}_6-\text{)}_2\text{P}-\text{Li}(\text{thf})_2$ (3) und $(\text{H}_3\text{C}_6-\text{)}_2\text{P}-\text{Li}(\text{OEt}_2)$ (4) [5] auf, wurde aber von den Autoren nicht näher analysiert.

In unseren Arbeiten zur Struktur der Silyl-Derivate $\{[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-]_2\text{P}-\text{Li}(\text{dme})\}_2$ [8] und $[(\text{H}_3\text{Si}-)_2\text{P}]^- \cdot [\text{Li}(\text{tmeda})_2]^+$ [1] hatten wir die gegenüber dem Standard stark verkürzten P—Si-Abstände mit dem Bindungsmodell einer hyperkonjugativen Wechselwirkung zwischen Phosphor und Silicium erklärt. Da ein derartiger Effekt nach Austausch des Silyl- gegen den Methyl-Substituenten nicht mehr auftreten sollte, lagen in Fortführung dieser Untersuchungen Röntgenstrukturanalysen an Lithium-methylphosphaniden nahe.

Komplexe des Lithium-methylphosphanids

Nach Arbeiten von Fritz u. a. [10] können Komplexe des Lithium-methylphosphanids durch Metallierung von Methylphosphan mit einer *n*-Hexan-Lösung von Lithium-*n*-butanid bei möglichst tiefen Temperaturen in Donorsolventien wie 1,2-Dimethoxyethan, Bis(2-methoxyethyl)ether (Diglyme)¹⁾ (Gl. (1)) oder 2-[2-(Methoxy)ethoxy]ethyl-2'-methoxyethylether (Triglyme) leicht dargestellt werden. Die Autoren charakterisierten die Verbindungen vor allem NMR-spektroskopisch, verzichteten aber auf die Isolierung kristalliner Etherate.



1: L = dme; 2: L = diglyme

(1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-methylphosphanid (1). Verbindung 1 gleicht dem von uns bereits früher untersuchten, durch Lithinierung von Phosphorwasserstoff in ähnlicher Weise zugänglichen, im Festkörper polymeren (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-phosphanid [8]; s. auch [9]]. Erwärmt man die nach Gl. (1) erhaltene Suspension bei Unterdruck auf Zimmertemperatur, so destilliert zunächst *n*-Butan, bei stärkerem Einengen vornehmlich das mit dem Lithinierungsreagenz in den Ansatz eingebrachte *n*-Hexan ab. Erst nach weitgehender Entfernung der Alkane löst sich der gebildete Nieder-

schlag in dem nun überwiegenden Solvens 1,2-Dimethoxyethan vollständig auf. Kühlt man diese Lösung wiederum auf -60°C ab, so kristallisiert über Nacht eine Vielzahl kleiner, farbloser Quader aus. Sie schmelzen bei $+21^\circ\text{C}$; nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums enthält das gebildete Lithium-methylphosphanid 1 ein Molekül 1,2-Dimethoxyethan pro Formeleinheit. Leider schlugen bisher alle Versuche, Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen, fehl. Selbst die Züchtung größerer Individuen aus der bei -60°C erhaltenen Kristallfraktion durch mehrwöchiges Aufbewahren des Ansatzes bei -20°C führte nicht zum Ziel. Aufgrund einer leichten Spaltbarkeit lagen stets mehrere Individuen vor, die bereits in Weißenberg-Äquinklinationsaufnahmen dicht beieinander liegende Reflexe mit gleichem 2θ -Wert zeigten.

(2,5,8-Trioxanonan-*O',O'*)lithium-methylphosphanid (2). Die Darstellung von Verbindung 2 erfolgt in der gleichen, zuvor beschriebenen Weise (Gl. (1)). Nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums kristallisiert sie mit einem Molekül Bis(2-methoxyethyl)ether¹⁾ pro Formeleinheit. Die sich bei -20°C langsam abscheidenden, farblosen Quader zeichnen sich gegenüber dem 1,2-Dimethoxyethan-Komplex 1 durch eine wesentlich größere Härte aus und sind für eine Röntgenstrukturanalyse besser geeignet.

Kristallstruktur des catena-Poly[(2,5,8-trioxanonan-*O',O'*)lithium-methylphosphanid]s (2)

Kristalldaten, Meßtechnik und Strukturbestimmung

Da Verbindung 2 bereits bei $+24^\circ\text{C}$ schmilzt, wurden ausgesuchte Einkristalle nach der von Veith und Frank [11] publizierten Methode im Stickstoffstrom unter Kühlung abgefüllt, die Kapillaren abgeschmolzen und auf dem Vierkreisdiffraktometer montiert. Die mit den 2θ -Werten von 34 Reflexen im Bereich $25^\circ < 2\theta < 35^\circ$ bei $-100 \pm 3^\circ\text{C}$ ermittelten und verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Dem Datensatz ließen sich die Auslöschungen $\{h0l: h + l = 2n + 1, 0k0: k = 2n + 1\}$ entnehmen; mit der Metrik der Elementarzelle und statistischen Tests zur Verteilung der E-Werte ergab sich hieraus eindeutig die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/n$ [12a]. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich in Tab. 2. Die im Programmsystem SHELXTL Plus [12d] vorgesehenen statistischen Methoden ergaben einen zutreffenden Strukturvorschlag; die Lagen noch fehlender schwererer Atome ließen sich im Verlauf nachfolgender Berechnungen problemlos ermitteln. Beim Übergang von isotropen zu anisotropen Auslenkungsparametern sank der Gütefaktor R von 0,102 auf 0,068. In diesem Stadium der Strukturbestimmung konnten einer Differenz-Fouriersynthese die Positionen aller Wasserstoffatome entnommen und mit den 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.

Tabelle 1 Kristalldaten des *catena*-Poly[(2,5,8-trioxanonan- O^2, O^5)lithium-methylphosphanid]s (**2**).

$C_7H_{13}LiO_3P$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14 [12a]); $Z = 4$ Formeleinheiten; Meßtemp. $-100 \pm 3^\circ C$; Raumerfüllung nach *Kitaigorodskii* [12b] 70%^a); Schmp. $+24^\circ C$ (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon).

$a = 805,5(1) \text{ pm}$	$b = 1820,6(2) \text{ pm}$	$c = 851,5(1) \text{ pm}$
$\beta = 116,76(1)^\circ$	$V = 1115 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$	$d_{\text{ber}} = 1,12 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$F(000) = 408$	$FM^b) = 188,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	

^a) Der Berechnung liegen die in Tab. 4 angegebenen Bindungslängen, ein C—H-Abstand von 108 pm und folgende Werte für die van-der-Waals-Radien zugrunde: P 185, Li 180, C 180, O 136, H 120 pm [12b, c]; ^b) Formelmass (FM).

Tabelle 2 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung.

Automatisch gesteuertes Vierkreisdiffraktometer P2, der Firma SYNTEX, Cupertino (USA); $MoK\alpha$ -Strahlung mit 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 48 Reflexen; Aufbereitung der Daten und Ermittlung der Struktur unter Anwendung statistischer Methoden mit dem Programmsystem SHELXTL Plus [12d]; keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktoren für die neutralen Atome Li, C, O und P nach *Cromer* und *Mann* [12e], für H nach *Stewart, Davidson* und *Simpson* [12f]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließenden Differenz-Fouriersynthesen; Minimalisierung der Funktion $\sum w \cdot (F_o - |F_c|)^2$; Wichtung $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0,000544 F_o^2]$.

Kristallgestalt und ungefähre -abmessungen (mm)	quaderförmig; $1,0 \times 0,6 \times 0,7$
Meßbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
Meßtemperatur	$-100 \pm 3^\circ C$
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 \leq h \leq 16; 0 \leq k \leq 30; -16 \leq l \leq 16$
linearer Absorptionskoeffizient μ_{ber} [12 g] (m^{-1})	$2,06 \cdot 10^3$
Anzahl der symmetrie-unabhängigen Reflexe	3241
Anzahl der Meßwerte mit $\{F_o < 3\sigma(F_o)\}^b)$	435
Zahl der verfeinerten Parameter	181
Gütefaktoren ^{c)}	$R = 0,034; R_w = 0,037$
maximale Restelektronendichte ($e \cdot \text{m}^{-3}$)	$0,27 \cdot 10^{30}$

^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) $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum |F_o|$; $R_w = \sum \sqrt{w} \cdot |F_o - |F_c|| / \sum \sqrt{w} \cdot F_o$.

Struktur der monomeren Einheit

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse liegt (2,5,8-Trioxanonan- O^2, O^5)lithium-methylphosphanid (**2**) im Festkörper polymer vor. Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt aus der Kette in stereoskopischer Darstellung:

In der monomeren Einheit sind Phosphor und Lithium nur durch ihr Elementsymbol, das an Phosphor gebundene Kohlenstoff- und Wasserstoffatom sowie die Sauerstoffatome des 2,5,8-Trioxanonan-Liganden durch eine erste Ziffer jeweils fortlaufend gekennzeichnet. Bei den noch fehlenden Kohlenstoff- sowie den Wasserstoffatomen aus den Methyl- und Methylengruppen tritt eine zweite bzw. dritte Laufzahl hinzu. Die durch Symmetrioperationen der Gleitspiegelebene n erzeugten Kettenglieder werden durch Minutenzeichen von den Atomen der monomeren Einheit unterschieden: P', Li' ($0,5 + x; 1,5 - y; 0,5 + z$); Li'' ($-0,5 + x; 1,5 - y; -0,5 + z$).

Die im Polymer jeweils aufeinander folgenden Atome Phosphor und Lithium weisen durch Bindungen zum überraschend gut lokalisierbaren Wasserstoff- (H1) und zum Kohlenstoffatom C1 bzw. zu den beiden Sauerstoffatomen O1 und O2 des a priori dreizähligen 2,5,8-Trioxanonan-Liganden die Koordinationszahl 4 auf. Die verständlicherweise mit einem großen Meßfehler behaftete Bindungslänge P—H1 entspricht mit 131(2) pm (Tab. 4) dem von uns [8] sowie von *Hey* und *Weller* [3] an den gleichfalls polymeren Verbindungen (1,2-Dimethoxyethan- O, O')lithium-phosphanid und Bis(tetrahydrofuran)lithium-2,4,6-trimethylphenylphosphanid zu 131 und 138 bzw. 139(3) pm ermittelten Parameter. Aus den Mikrowellenspektren der Phosphorwasserstoff-Isotopomere PH_2D und PHD_2 ergeben sich aber wesentlich genauere Werte von 141,8 und 141,2 pm [13].

Der Abstand P—C1 ist mit 187,4(2) pm gegenüber den an Methyl-, Dimethyl- und Trimethylphosphan zu 185,8(3), 185,3(3) [14] bzw. 184,6(3) pm [15] bestimmten Werten geringfügig verlängert. Wir führen diese Abweichung vom Standard auf die höhere Koordinationszahl des Phosphors zurück, weisen aber gleichzeitig darauf hin, daß in den eingangs erwähnten Silylphosphaniden $\{(H_3C)_3Si\}_2P-Li(dme)_2$ [8] und $[(H_3Si)_2P]^- \cdot [Li(tmeda)_2]^+$ [1] die mittleren P—Si-Bindungslängen gegenüber der nach *Schomaker* und *Stevenson* [16] korrigierten Summe der kovalenten Radien von 225 auf 221 bzw. 217 pm deutlich verkürzt sind. Diese unterschiedlichen Befunde einer geringfügigen Verlängerung des P—C- und einer starken Kontraktion des P—Si-Abstandes rechtfertigen unseres Erachtens die bei Silylphosphaniden getroffene Interpretation der Bindungsverhältnisse über hyperkonjugative [35] P—Si-Wechselwirkungen. Offenbar überwiegt im P—CH₃-Fragment — begünstigt durch die kürzeren Abstände — eine schwache Abstoßung zwischen einem besetzten p -Orbital am Phosphoratom und den ebenfalls besetzten σ -Orbitalen der C—H-Bindungen, während in der Gruppierung P—SiH₃ die anziehende Wechselwirkung mit leeren $\sigma^*(Si-H)$ -Orbitalen vorherrscht.

In Tab. 5 sind die bislang strukturell untersuchten polymeren Phosphanide mit komplexiertem Lithiumatom zusammengestellt; umfassendere Übersichten, in denen auch die ionischen Vertreter, die monomeren Neutralkomplexe sowie dimere und oligomere Verbindungen erfaßt sind, finden sich in der vorausgehenden Mitteilung

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

Die Numerierung der Atome ist im Text erläutert oder Abb. 1 zu entnehmen. Die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} (10^{-22} m²) 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	1891,5(3)	7072,0(1)	8932,6(3)	2,80(1)	2,52(1)	3,09(1)	2,45(1)	-0,43(1)	0,83(1)	-0,31(1)
C1	3324(2)	6280(1)	8830(2)	4,26(5)	4,43(6)	3,92(6)	4,16(6)	0,74(5)	1,70(5)	0,39(5)
Li	4542(2)	7933(1)	10723(2)	2,88(6)	2,69(8)	2,95(8)	2,65(8)	-0,08(6)	0,90(7)	0,02(6)
O1	5896(1)	7992(1)	9200(1)	3,11(3)	3,32(4)	2,72(3)	3,76(4)	0,08(3)	2,01(3)	0,21(3)
O2	3715(1)	8983(1)	9761(1)	2,85(3)	3,06(4)	2,91(3)	2,59(3)	0,58(3)	1,26(3)	0,38(3)
O3	2555(1)	9786(1)	12091(1)	3,77(3)	4,94(5)	3,01(4)	4,14(4)	-0,69(3)	2,74(4)	-0,21(3)
C11	7573(2)	7615(1)	9521(2)	4,13(5)	4,09(6)	3,80(6)	5,12(7)	0,61(5)	2,62(6)	0,02(5)
C12	5935(2)	8739(1)	8725(2)	3,55(4)	4,59(6)	3,04(5)	3,90(6)	-0,15(4)	2,68(5)	0,38(4)
C13	4070(2)	9064(1)	8268(2)	3,80(4)	5,09(7)	3,61(6)	3,02(5)	1,02(5)	2,10(5)	0,93(4)
C14	1859(2)	9188(1)	9381(2)	3,52(4)	3,08(5)	3,34(5)	3,51(5)	0,85(4)	0,92(4)	0,01(4)
C15	1658(2)	9170(1)	11043(2)	3,42(4)	3,18(5)	2,71(5)	4,69(6)	-0,01(4)	2,06(5)	-0,12(4)
C16	2598(2)	9750(1)	13762(2)	4,54(5)	4,72(7)	5,43(8)	4,06(6)	-0,55(6)	2,51(6)	-0,36(6)

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
H1	105(2)	675(1)	976(2)	5,1(4)	H131	308(2)	881(1)	722(2)	4,3(4)
H11	422(3)	614(1)	1003(2)	6,5(5)	H132	412(2)	959(1)	803(2)	4,2(4)
H12	408(3)	645(1)	819(2)	5,7(5)	H141	106(2)	885(1)	859(2)	4,0(4)
H13	253(2)	589(1)	823(2)	5,7(5)	H142	164(2)	967(1)	891(2)	4,1(4)
H111	868(3)	781(1)	1056(3)	7,1(6)	H151	36(2)	917(1)	1079(2)	4,8(4)
H112	776(2)	763(1)	854(2)	5,2(4)	H152	220(2)	872(1)	1169(2)	3,8(4)
H113	739(3)	712(1)	975(2)	5,4(5)	H161	133(3)	971(1)	1364(3)	6,6(5)
H121	623(2)	875(1)	778(2)	4,7(4)	H162	312(3)	1020(1)	1433(3)	6,4(5)
H122	692(2)	901(1)	971(2)	4,8(4)	H163	337(2)	934(1)	1441(2)	5,4(5)

Tabelle 4 Bindungslängen (pm) und -winkel (°), charakteristische Torsionswinkel (°) und Angabe zum Biß des Chelatliganden. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen neben den Koordinatenungenauigkeiten (Tab. 3) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Die C—H-Abstände streuen zwischen 91 und 103 pm, die P—C—H-, O—C—H-, C—C—H- und H—C—H-Winkel zwischen 106° und 113°. Das Vorzeichen des Torsionswinkels 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 [12h]. Die Kennzeichnung symmetrieäquivalenter Atome ist im Text erläutert.

a) Bindungslängen und Angabe zum Biß des Chelatliganden

P—C1	187,4(2)	P—H1	131(2)	P—Li	253,2(2)	P—Li''	252,9(2)	Li—O1	203,9(3)
Li—O2	206,8(2)	O1—C11	142,7(2)	O1—C12	142,3(1)	O2—C13	143,0(2)	O2—C14	143,0(1)
O3—C15	141,3(1)	O3—C16	140,9(2)	C12—C13	149,4(2)	C14—C15	149,5(2)	O1 ··· O2	270,7(4)

Mittelwerte: P—Li 253; Li—O 205; C—O (Li) 143; C—O 141; C—C 149

b) Bindungswinkel

C1—P—Li	97,8(1)	C1—P—Li''	97,1(1)	C1—P—H1	99(1)	Li—P—Li''	132,1(1)
Li—P—H1	117(1)	Li''—P—H1	105(1)	P—Li—P'	131,8(1)	P—Li—O1	101,4(1)
P—Li—O2	107,5(1)	P'—Li—O1	109,5(1)	P'—Li—O2	112,5(1)	O1—Li—O2	82,5(1)
Li—O1—C11	125,7(1)	Li—O2—C14	116,6(1)	Li—O1—C12	108,5(1)	Li—O2—C13	106,8(1)
C11—O1—C12	112,0(1)	O1—C12—C13	107,7(1)	C12—C13—O2	107,9(1)	C13—O2—C14	112,3(1)
O2—C14—C15	109,1(1)	C14—C15—O3	109,7(1)	C15—O3—C16	112,0(1)		
Mittelwerte:	C—P—Li 97;	P—Li—O 108;	C—O—C 112;	Li—O—C 108 (endocycl.);	C—C—O 108 (endocycl.);	121 (exocycl.);	109 (exocycl.)

c) Torsionswinkel

Li'—P'—Li—P*)	+67	P'—Li—P—Li'' ^{a)}	-180	P'—Li—P—C1	-73	Li'—P'—Li—O1	-59
Li'—P'—Li—O2	-149	P—Li—O1—C11	-102	P—Li—O1—C12	+121	P—Li—O2—C14	+43
Li—O2—C14—C15	+63	O2—C14—C15—O3	+75	C14—C15—O3—C16	-173	O2—Li—O1—C12	+15
Li—O1—C12—C13	-42	O1—C12—C13—O2	+58	C12—C13—O2—Li	-43	C13—O2—Li—O1	+16

^{a)} s. hierzu Tab. 6.

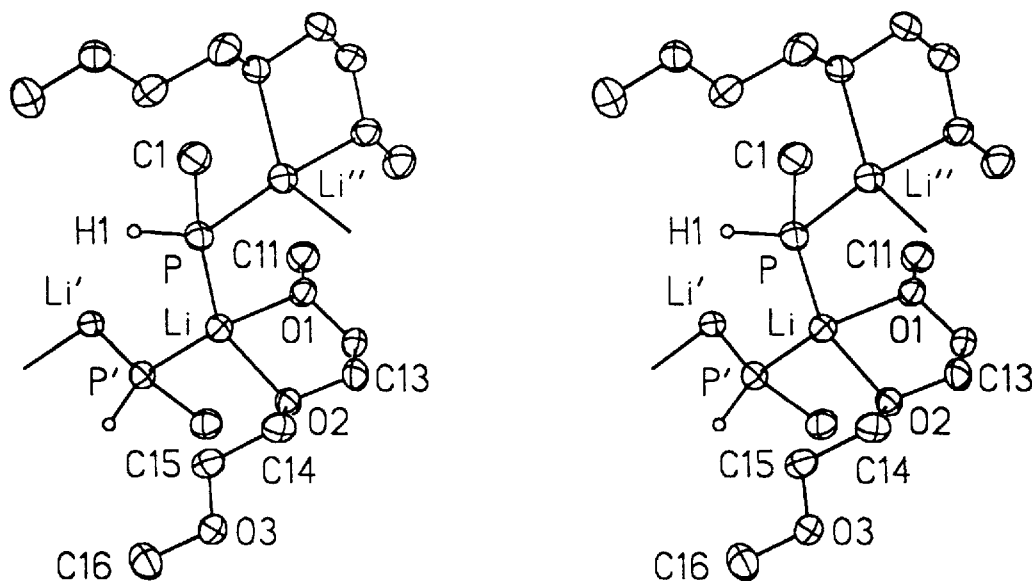


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung eines Ausschnitts aus der Kette des *catena*-Poly[(2,5,8-trioxanonan- O^2, O^3)lithium-methylphosphanid]s (2).

In der mit dem Programmsystem SHELXTL Plus [12 d] erstellten Zeichnung sind die Auslenkungselloipsoide der schwereren Atome auf 50% skaliert; die Wasserstoffatome aus Methyl- und Methylengruppen sowie den 2,5,8-Trioxanonan- O^2, O^3 -Liganden an Li' haben wir nicht eingezeichnet. Fehlende Numerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Tabelle 5 Gegenüberstellung der P—Li-Abstände (pm) sowie der Li—P—Li- und P—Li—P-Winkel ($^\circ$) in polymeren Lithium-phosphaniden.

Verbindung ^{a)}	P—Li	KZ(Li)	Li—P—Li	P—Li—P	Lit.
H ₂ P—Li(dme)	260; 254	4	177	118	[8] ^{b)}
H ₂ P—Li(tmeda)	258; 258	4	145	124	[2]
(H ₃ C—) ₂ P—Li(OEt ₂) (4)	250; 248	3	137; 126	140; 130	[5]
(H ₃ C—)HP—Li(diglyme) (2)	253; 253	4	132	132	
[2,4,6—(H ₃ C),H ₂ C—]HP—Li(thf) ₂	266; 264	4	130	122	[3]
(H ₃ C—) ₂ P—Li(thf) ₂ (3)	263; 263	4	123	135	[5]
(H ₃ C—) ₂ P—Li(dme)	256; 254	4	122	130	[4]
(H ₁₁ C—) ₂ P—Li(thf)	254; 246	3	120	146	[5]

^{a)} Erläuterung der Abkürzungen in Fußnote ¹⁾; ^{b)} s. auch [9].

[1] sowie in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung von *Niediek* und *Neumüller* [17]. Diese Autoren weisen darauf hin, daß die P—Li-Bindungslänge in Phosphaniden mit vierfach koordiniertem Lithiumatom zwischen ca. 255 und 265 pm variiert. Die am *catena*-Poly[(2,5,8-trioxanonan- O^2, O^3)lithium-methylphosphanid] (2) ermittelten, überraschenderweise gleich langen P—Li-Abstände liegen mit 253,2(2) und 252,9(2) pm etwas außerhalb dieses Bereiches und nähern sich damit Werten, wie sie zwischen 238 und 254 pm an Phosphaniden mit Lithiumatomen der Koordinationszahlen 3 [5, 18–21] und 2 [22], s. auch [23] ermittelt wurden.

Ein Vergleich der in Tab. 5 einander gegenübergestellten Werte bestätigt die zu erwartende Abhängigkeit des Li—P—Li-Winkels vom sterischen Anspruch vor allem der beiden Substituenten am Phosphor-, aber auch des Komplexliganden am Lithiumatom. Er sinkt von 177°

im polymeren (1,2-Dimethoxyethan- O, O')lithium-phosphanid [[8], s. auch [9]] auf 120° im (Tetrahydrofuran)-lithium-di-*cyclo*-hexylphosphanid [5]. Mit dieser auffälligen Verengung geht eine weniger starke Aufweitung des benachbarten P—Li—P-Winkels von 118° auf 146° einher. Der Bis(2-methoxyethyl)ether-Komplex 2 fällt aufgrund gleich großer Winkel von 132,1(1)° und 131,8(1)° am Phosphor- und Lithiumatom in den mittleren Bereich. Dabei bleibt die Vergrößerung des P—Li—P-Wertes ohne nennenswerten Einfluß auf die übrigen Winkel am verzerrt tetraedrisch koordinierten Lithiumatom (Tab. 4).

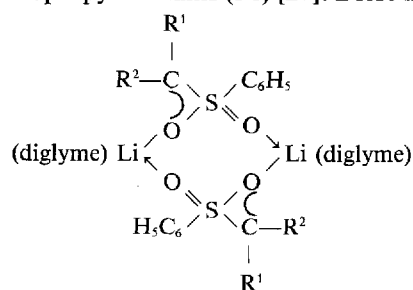
Die Abstände Li—O1 und Li—O2 des Lithiums zu den beiden über eine Ethylen-Brücke miteinander verbundenen Sauerstoffatomen O1 und O2 des hier nur zweifach gebundenen Bis(2-methoxyethyl)ether-Liganden, der intramolekulare Abstand O1··O2 (Biß) und der endocyclische Winkel O1—Li—O2

gleichen mit 203,9 und 206,8 bzw. 270,7 pm und 82,5° den in einer früheren Publikation [24] für vergleichbare 1,2-Dimethoxyethan-Komplexe zusammengestellten Mittelwerten von 205 und 266 pm bzw. 81°. Eine ebenso gute Übereinstimmung beobachtet man auch bei den anderen endocyclischen Winkeln Li—O—C und O—C—C des 1 λ^3 ,3 λ^3 -Dioxa-2 λ^4 -lithiolan-Ringes sowie mit einer Ausnahme bei den exocyclischen Li—O—C- und C—O—C-Winkeln an den Sauerstoffatomen O1 und O2; die Abweichungen dieser hier bestimmten Molekülparameter vom Mittelwert betragen weniger als 2°. Nur der Winkel Li—O2—C14 ist vermutlich aufgrund einer günstigen Anordnung des nicht koordinierenden Methoxyethyl-Restes in der Kristallstruktur von 126° [24] auf 116,6° verkleinert. Nach der von Allmann [25] publizierten, charakteristischen Abfolge der Torsionswinkel in fünfgliedrigen Ringen kommt dem 1 λ^3 ,3 λ^3 -Dioxa-2 λ^4 -lithiolan-Heterozyklus die *twist*-Konformation ($\alpha_1 = +15^\circ$, $\alpha_2 = -42^\circ$, $\alpha_3 = +58^\circ$, $\alpha'_2 = -43^\circ$, $\alpha'_1 = +16^\circ$) zu; die zugehörige Ausgleichsebene steht mit 92° auf der von den Atomen P—Li—P' aufgespannten Fläche nahezu senkrecht.

Die schwereren Atome des freien, nicht an Lithium koordinierten 2-Methoxyethyl-Restes liegen annähernd in einer Ebene und weisen überraschend kleine isotrope Auslenkungsparameter (Tab. 3) auf. Dieser Befund läßt nochmals die bereits angesprochene gute Einpassung dieses Molekülteiles in die Kristallstruktur erkennen. Die C—O- und C—C-Abstände im koordinierenden und freien Bereich des Liganden unterscheiden sich nur unwesentlich; die vom Sauerstoffatom O3 ausgehenden Bindungen sind um lediglich 1 bis 2 pm kürzer.

Bis(2-methoxyethyl)ether als zwei- oder dreizähliger Chelatligand des Lithiums

Vor einigen Jahren berichteten Gais, Lindner u. a. über die Strukturen der Bis(2-methoxyethyl)ether-Komplexe des 1-Phenylsulfonyl-allyl- (**5a**) [26], des 1-(Phenylsulfonyl)-1-methylbenzyl- (**5b**) und des 1-(Phenylsulfonyl)-isopropyl-lithiums (**5c**) [27]. Diese im Festkörper dimeren



5a: R¹ = H; R² = Vinyl

5b: R¹ = CH₃; R² = C₆H₅

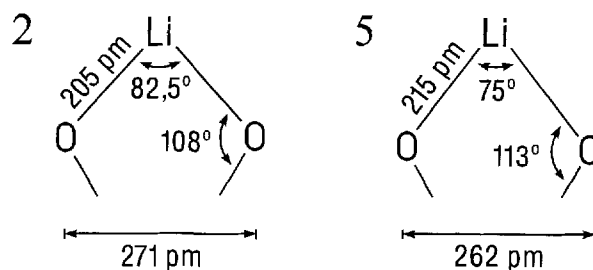
5c: R¹ = R² = CH₃

Verbindungen zeigen einen überraschend ähnlichen Aufbau mit fünffach koordiniertem Lithium in quadratisch-pyramidaler Umgebung²⁾: Vier Sauerstoffatome aus dem hier dreifach gebundenen Chelatliganden und dem

²⁾ Die Autoren geben die Umgebung des Lithiumatoms fälschlicherweise mit trigonal-bipyramidal an [26]. Die zur weiteren Diskussion verwendeten Molekülparameter mußten aus hinterlegten Daten [28] errechnet werden.

O—S—C-Fragment der primären Sulfonyl-Einheit bilden die Basisfläche des Koordinationspolyeders; Dimerisierung erfolgt über das apikal angeordnete Sauerstoffatom aus der S=O-Gruppe des inversen Molekülteils. Der Abstand des zentralen Lithiumatoms zur Basisfläche variiert nur geringfügig zwischen 57,6 und 61,8 pm, der O—Li—O-Winkel zu den diagonal gegenüberliegenden Sauerstoffatomen bei einem Mittel von 143° zwischen 140,5° und 145,8°.

Die Zwei- oder Dreizähligkeit des Bis(2-methoxyethyl)ether-Liganden im hier beschriebenen Lithium-methylphosphanid **2** und in den 1-(Phenylsulfonyl)alkyl-lithium-Verbindungen **5** [26, 27] legt trotz unterschiedlicher Koordinationszahlen am Lithium eine Diskussion charakteristischer Strukturparameter im komplexen Molekülteil nahe: Der mittlere endocyclische O—Li—O-Winkel zum dreizähligen Chelatliganden in der Grundfläche der quadratischen Pyramide ist mit 75° auffallend klein und unterscheidet sich insofern deutlich von den wesentlich größeren, bei einem Mittel von 95° zwischen 91,5° und 101,5° variierenden O—Li—O-Winkeln zum ebenfalls basalen Sauerstoffatom aus dem offenbar sperrigen Phenylsulfonyl-Substituenten. Diese gegenüber Komplex **2** mit nur zweizähligen gebundenem Chelatliganden (O1—Li—O2 82,5°; Tab. 4) zu beobachtende Verengung des Winkels um etwa 7° hat einen kürzeren, zwischen 258,1 und 265,1 pm streuenden transannularen O··O-Abstand (Biß; Mittel 262 pm) und eine Verlängerung der mittleren Li—O-Bindungslänge auf 215 pm zur Folge. Gleichzeitig kommt es zu einer Aufweitung der endocyclischen Li—O—C-Winkel auf im Mittel 113°. Am Komplex **2** wurden hingegen entsprechende Werte von 271 und 205 pm für Biß und Li—O-Abstand sowie 108° für die Li—O—C-Winkel ermittelt. Die übrigen Molekülparameter gleichen einander weitgehend.



Struktur des Polymers

Nach den bisher zugänglichen Befunden (Tab. 5) polymerisieren nur solche komplexen Lithiumphosphanide, die mit dem Wasserstoffatom wenigstens einen sehr kleinen oder mit den beiden Phenyl-Gruppen zwei sterisch nicht allzu anspruchsvolle Substituenten am Phosphoratom aufweisen. Eine vorläufige Grenze scheint beim Poly[(tetrahydrofuran)lithium-di-cyclo-hexylphosphanid] [5] erreicht zu sein; die Anwesenheit von zwei voluminösen Resten am Phosphor dürfte durch die Koordination nur eines einzähligen Tetrahydrofuran-Liganden am Lithium annähernd ausgeglichen werden. Bei noch größerer sterischer Belastung erfolgt dann ein Aufbau zu viergliedrigen Ringen, oder man beobachtet das Auftreten monomerer Neutralkomplexe bzw. getrennter Ionen [1].

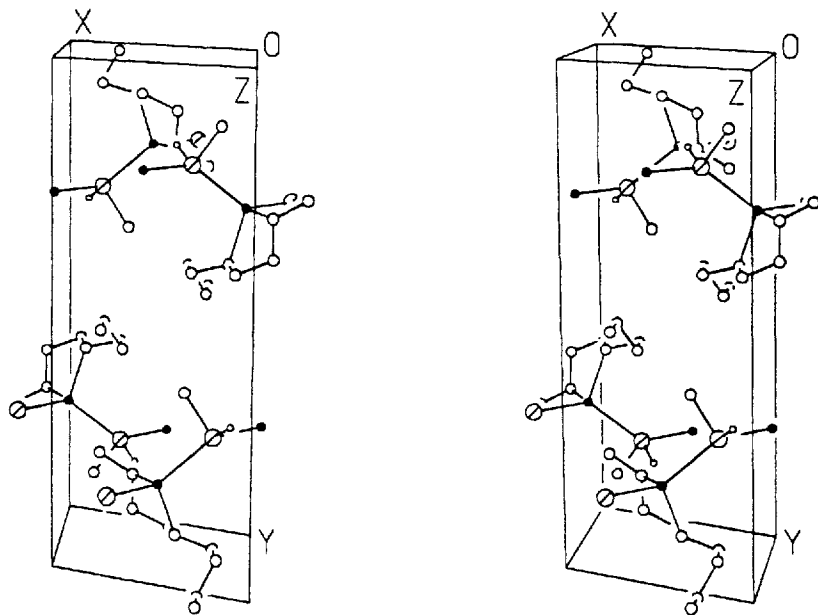


Abb. 2 Kristallstruktur des *catena*-Poly[(2,5,8-trioxanonan- O^2, O^5)lithium-methylphosphanid]s (2) in stereoskopischer Darstellung [12 d].

Die Abbildung zeigt Ausschnitte aus den vier eine Elementarzelle längs [101] durchlaufenden Ketten; allerdings sind nur im jeweils mittleren Bereich der zweifach gebundene 2,5,8-Trioxanonan-Ligand am Lithium sowie Wasserstoff- und Kohlenstoffatom am Phosphor eingezeichnet. Der besseren Übersicht wegen haben wir die Lithiumatome als ausgefüllte, die Phosphoratome als halbierte Kreise dargestellt und auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome in der Methylgruppe am Phosphor und im Liganden verzichtet.

Die aus (H_3C-) HP-Gruppen und komplexierten Lithiumatomen in alternierender Abfolge aufgebauten Ketten durchlaufen die Elementarzelle längs [101] (Abb. 2). Entsprechende P—Li-Abschnitte werden über die n -Gleitung ineinander überführt (Abb. 3 a), so daß einer derartigen Kette das Dornberger-Schiff-Symbol [29] $P(1c)1^3$ zukommt. Die Anwesenheit einer Gleitspiegel-ebene hat zur Folge, daß Phosphor- und Lithiumatome zunächst getrennt in zwei parallelen, um 48 pm voneinander getrennten, ebenen Zickzack-Ketten mit P—P- und Li—Li-Abständen von 461,9 und 462,6 pm angeordnet werden können. Durch Verbinden einander benachbarter Phosphor- und Lithiumatome aus unterschiedlichen Ebenen entsteht dann eine sehr einfache Kette, die bei ständig wechselndem Drehsinn in Schleifen mit nur zwei Atomen als Stützpunkten gewunden ist (Abb. 4) und in der die Torsionswinkel P—Li—P—Li und Li—P—Li—P gruppenweise ihr Vorzeichen periodisch ändern (Tab. 6). Für eine derartige, verständlicherweise achirale Abfolge schlagen wir in Analogie zu den *meso*-Formen organischer Moleküle den unseres Wissens in der Literatur [30] bislang nicht verwendeten Begriff „*meso*-Helix“ vor.

Dem kurzen Überblick in der Einleitung zufolge weist die Mehrzahl der bislang untersuchten, Li-komplexierten

Lithiumphosphanid-Polymere eine Rechts- bzw. Links-schraube als charakteristisches Strukturmerkmal auf; auch der Sonderfall des in einer Zickzack-Kette kristallisierenden (1,2-Dimethoxyethan- O, O')lithium-phosphanids [8, 9] wurde bereits angesprochen. Im Gegensatz hierzu ist aber bei den Verbindungen (H_3C-) HP—Li·(diglyme) (2), $(H_3C_6-)_2P$ —Li(thf)₂ (3) [5] und $(H_3C_6-)_2P$ —Li(OEt₂) (4) [5] die Translation im Polymer mit einer Gleitspiegelung verknüpft (Abb. 3). Die im vorausgehenden Abschnitt für Phosphanid 2 abgeleitete Grundstruktur eines Strangs mit Phosphor- und Lithiumatomen in zwei unterschiedlichen Ebenen findet man auch beim Diphenyl-Derivat 3 verwirklicht; die P—Li-Einheiten richten sich in sehr ähnlicher Weise annähernd parallel zur Gleitspiegelebene aus. In Verbindung 4 ist aber die Abfolge der Kettenglieder insofern komplizierter, als die Grundstruktur durch verbrückende P—Li-Gruppen periodisch unterbrochen wird und eine Schleife demzufolge vier Atome enthält. Einer übersichtlichen Darstellung wegen haben wir diese Atome in Abb. 3 a kursiv beschriftet und so von den Atomen der Grundstruktur unterschieden.

Präparativer Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas — mit BTS-Katalysator [31] und Phosphor(V)-oxid nachgereinigtem Argon — durchgeführt. Die als Solventien verwendeten Kohlenwasserstoffe und Bis(2-methoxyethyl)ether (Diglyme) haben wir mit Natrium-

³⁾ Damit die Kettenrichtung der Konvention entsprechend mit dem Basisvektor \vec{c} des Kristallgitters zusammenfällt, ist die Raumgruppe $P2_1/n$ in ihre Standardaufstellung $P2_1/c$ zu transformieren.

Tabelle 6 Torsionswinkel Li—P—Li—P und P—Li—P—Li (°) in den polymeren Lithium-phosphaniden 2 bis 4^{a, b)}.

Grundstruktur ^{c)}	2	3	4	Einzelwerte ^{c, d)}	4
P ^{'''} —Li ^{'''} —P ^{'''} —Li ^{'''}	+67,2	+40,7	+31,2 ^{e)}	P ^{'''} —Li ^{'''} —P ^{'''} —Li ^{'''}	+77,3
Li ^{'''} —P ^{'''} —Li ^{'''} —P ^{'''}	+179,7 ^{f)}	+174,3	+177,8 ^{e)}	Li ^{'''} —P ^{'''} —Li ^{'''} —P ^{'''}	+87,3
P ^{''} —Li ^{''} —P—Li	-67,2	-40,7	-31,2 ^{e, g)}	P ^{''} —Li ^{''} —P ^{''} —Li ^{''}	-150,3
Li ^{''} —P—Li—P'	-179,7 ^{f)}	-174,3	-177,8 ^{e)}	Li ^{''} —P ^{''} —Li ^{''} —P ^{''}	-66,5
				P ^{''} —Li ^{''} —P ^{''} —Li ^{''}	-77,3
				Li ^{''} —P ^{''} —Li ^{''} —P	-87,3

^{a)} 2: (H₃C—)HP—Li(diglyme); 3: (H₃C₆—)₂P—Li(thf)₂; 4: (H₃C₆—)₂P—Li(OEt)₂; ^{b)} Festlegung der Vorzeichen in der Legende zu Tab. 4; ^{c)} Erläuterungen im Text; ^{d)} Elementsymbole der verbrückenden P—Li-Einheit kursiv. ^{e)} Für eine Zuordnung des Winkels ist die in Abb. 3 gezeigte *meso*-Helix sinngemäß zu verlängern; ^{f)} Angabe einer Nachkommastelle zur Verdeutlichung des Vorzeichenwechsels auch bei Werten nahe 180°.

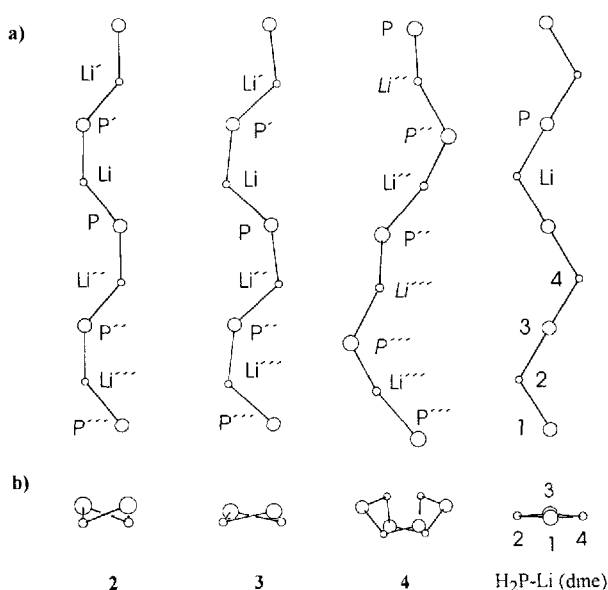


Abb. 3 *meso*-Helices der Verbindungen 2 bis 4 sowie die zu einer Zickzack-Kette entartete Schraube des H₂P—Li(dme) als Parallelprojektion mit Blick auf das Polymer (a) und entlang der Kettenrichtung (b).

Obwohl in der Zeichnung lediglich die Kettenglieder Lithium und Phosphor als unterschiedlich große Kreise dargestellt sind, lassen sich doch die in den Polymeren 2 bis 4 kristallographisch bedingten Gleitungen gut erkennen. (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-phosphanid weist hingegen eine durch die Raumgruppe *P2₁2₁2₁* vorgegebene zweizählige Schraubenachse auf [8]. Die für die Angabe von Torsionswinkeln (Tab. 6) notwendige, ausführliche Kennzeichnung der Atome haben wir von Verbindung 2 sinngemäß auf die anderen Beispiele übertragen. Die bei Polymer 4 notwendige Verwendung kursiver Elementsymbole wird im Text erläutert. Den in Abb. 3a) wiedergegebenen Projektionen liegt der gleiche Maßstab zugrunde. 2: (H₃C—)HP—Li(diglyme); 3: (H₃C₆—)₂P—Li(thf)₂; 4: (H₃C₆—)₂P—Li(OEt)₂.

draht vorgetrocknet und anschließend über Lithiumalanat bei Normal- bzw. reduziertem Druck destilliert. 1,2-Dimethoxyethan wurde in der Siedehitze mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon getrocknet, durch Destillation gereinigt und wie die anderen Lösungsmittel mit Argon gesättigt. Bei den NMR-Spektren [Lösungsmittel (L.M.), Tetramethylsilan (TMS)] stehen positive δ -Werte für Tieffeldverschiebungen.

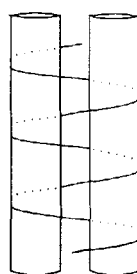


Abb. 4 Verknüpfung einer Rechts- und einer Linksschraube zur *meso*-Helix.

Die an den Polymeren 2 bis 4 zu beobachtenden *meso*-Helices (Abb. 3b) sind gegenüber dem hier dargestellten Modell insofern stark reduziert, als bei den zuerst genannten Verbindungen jede Schleife nur 2, bei 4 infolge einer Verbrückung (2 + 2) Kettenglieder aufweist.

Methylphosphan. Methylphosphan kann nach *Crosbie* und *Sheldrick* [32] durch Reduktion von Methanphosphonsäuredimethylester mit Lithiumalanat in Bis(2-methoxyethyl)ether bei 0°C dargestellt, durch fraktionierende Kondensation in einem System von Kühlfallen gereinigt und abschließend im Vakuum von -78 nach -129°C (schmelzendes *n*-Pentan) destilliert werden (Ausbeute 80%). Die ermittelten NMR- und IR-Daten sowie der Dampfdruck ($p_{-78^\circ\text{C}} = 37$ mbar) stimmen mit Literaturangaben [32 – 34] überein.

(1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-methylphosphanid (1). In Anlehnung an eine Vorschrift von *Fritz* und *Schäfer* [10] versetzt man eine 1-M-Lösung von 4,8 g (100 mmol) Methylphosphan in 100 ml 1,2-Dimethoxyethan bei -60°C unter Rühren mit der stöchiometrischen Menge einer 2,5-M-Lösung von Lithium-*n*-butanid (40 ml; 100 mmol) in *n*-Hexan, erwärmt die gebildete Suspension auf etwa 0°C und destilliert die beiden Kohlenwasserstoffe im Vakuum möglichst weitgehend bis zum vollständigen Auflösen des Niederschlages ab. Wird der nun klare Ansatz wieder auf -60°C abgekühlt, so kristallisieren über Nacht farblose Quader aus. Man pipettiert die überstehende, noch kalte Lösung möglichst vollständig ab und charakterisiert die Verbindung spektroskopisch. Ausbeute 7,3 g (51 mmol); 51%. Die Ausbeute läßt sich durch Aufarbeiten der Mutterlauge erhöhen.

Charakterisierung. Schmp. +21°C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); leicht spaltbare, oxydations- und protolyseempfindliche Kristalle; in Ethern sehr gut, in Benzol und Toluol

nur mäßig, in Alkanen kaum löslich. Lösungen des Lithium-methylphosphanids in 1,2-Dimethoxyethan oder Bis(2-methoxyethyl)ether reagieren bei Zimmertemperatur langsam unter Etherspaltung und entwickeln Methylphosphan.

Elementaranalyse: $C_3H_{14}LiO_2P$; C 40,1 (ber. 41,7); H 9,5 (9,8)%.

Molmasse, kryoskopisch in Benzol: für das Monomer ber. 144, gem. $228 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (0,025-M-Lösung)⁴⁾.

NMR-Spektren: ^1H (250,133 MHz; ext. Stand. TMS; L.M. d_8 -Tetrahydrofuran; $+27^\circ\text{C}$): $\text{H}-\text{P}$ $\delta = 0,40$; $^1\text{J}_{\text{HP}} = 160,4$; $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,9$; $\text{H}_3\text{C}-\text{P}$ $\delta = 0,96$; $^2\text{J}_{\text{HP}} = 2,0$ Hz; $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$ $\delta = 3,65$; $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$ $\delta = 3,84$ ppm. ^{13}C (50,323 MHz; ext. Stand. TMS; L.M. d_8 -Tetrahydrofuran; $+27^\circ\text{C}$): $\text{H}_3\text{C}-\text{P}$ $\delta = -2,16$; $^1\text{J}_{\text{CH}} = 125,0$; $^1\text{J}_{\text{CP}} = 25,3$; $^2\text{J}_{\text{CH}} = 3,6$ Hz; $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$ $\delta = 59,43$; $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$ $\delta = 72,67$ ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (32,3 MHz; ext. Stand. 85proz. H_3PO_4 ; L.M. d_8 -Tetrahydrofuran; $+27^\circ\text{C}$): $\delta = -200,0$ ppm.

(2,5,8-Trioxanonan- O^2, O^5)lithium-methylphosphanid (2). Verbindung **2** wird auf die zuvor beschriebene Weise dargestellt: 4,8 g (100 mmol) Methylphosphan in 100 ml Bis(2-methoxyethyl)ether; 40 ml (100 mmol) einer 2,5-M-Lösung von Lithium-*n*-butanid in *n*-Hexan. Ausbeute 15,2g (80 mmol); 80%.

Charakterisierung. Schmp. $+24^\circ\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); farblose, harte, oxydations- und protolyseempfindliche Quader; in der Löslichkeit dem 1,2-Dimethoxyethan-Komplex **1** ähnlich.

Elementaranalyse: $C_7H_{18}LiO_3P$; C 44,3 (ber. 44,7); H 9,4 (9,6)%.

Molmasse, kryoskopisch in Benzol: für das Monomer ber. 188, gem. $290 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (0,04-M-Lösung)⁴⁾.

NMR-Spektren: ^1H (250,133 MHz; ext. Stand. TMS; L.M. d_8 -Tetrahydrofuran; $+27^\circ\text{C}$): $\text{H}-\text{P}$ $\delta = 0,72$; $^1\text{J}_{\text{HP}} = 159,2$; $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,6$; $\text{H}_3\text{C}-\text{P}$ $\delta = 1,32$; $^2\text{J}_{\text{HP}}$ nicht aufgelöst; $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$ $\delta = 3,12$; $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$ $\delta = 3,32$ und $3,43$ ppm, Multipletts höherer Ordnung. ^{13}C (50,323 MHz; ext. Stand. TMS; L.M. d_8 -Tetrahydrofuran; $+27^\circ\text{C}$): $\text{H}_3\text{C}-\text{P}$ $\delta = -2,3$; $^1\text{J}_{\text{CH}} = 126,9$; $^1\text{J}_{\text{CP}} = 26,6$ Hz; $^2\text{J}_{\text{CH}}$ nicht aufgelöst; $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$ $\delta = 58,9$; $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$ $\delta = 71,2$ und $72,8$ ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (81,015 MHz; ext. Stand. 85proz. H_3PO_4 ; L.M. d_6 -Benzol; $+25^\circ\text{C}$): $\delta = -197,2$ ppm.

IR-Spektrum $\{\text{cm}^{-1}$; Schmelze zwischen CsBr-Platten; sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw), breit (br), Schulter (sh): 2980 s; 2920 vs; 2880 vs; 2820 s; 2230 vs; 1470 s; 1460 s; 1450 s; 1390 vw; 1370 m; 1350 s; 1330 w; 1290 m; 1240 s; 1200 vs; 1105 vs, br; 1080 s, sh; 1025 s; 970 s; 935 m; 850 s; 650 w; 530 m, br; 440 s, br.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, 53175 Bonn-Bad Godesberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, 60329 Frankfurt a. M. und der Firma Hoechst AG, 65926 Frankfurt a. M./Höchst für großzügige Unterstützung sowie Herrn Dr. W. Schwarz, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, für die Messung am Diffraktometer.

⁴⁾ Die ermittelte Molmasse deutet auf das Vorliegen dimerer Moleküle hin; der korrekte Wert dürfte jedoch durch geringe Mengen an anhaftendem Solvens oder zusätzliche Dissoziation verfälscht sein.

Literatur

- [1] VII. Mitteilung: G. Becker, B. Eschbach, D. Käshammer, O. Mundt, Z. anorg. allg. Chem. **620** (1994) 29
- [2] G. Becker, B. Eschbach, H.-D. Hausen, D. Käshammer, O. Mundt, N. Seidler, unveröffentlicht
- [3] E. Hey, F. Weller, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1988**, 782
- [4] G. Stieglitz, B. Neumüller, K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **48b** (1993) 156
- [5] R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, Inorg. Chem. **25** (1986) 1243
- [6] G. Becker, A. Münch, C. Witthauer, Z. anorg. allg. Chem. **492** (1982) 15
- [7] O. Mundt, G. Becker, M. Rößler, C. Witthauer, Z. anorg. allg. Chem. **506** (1983) 42
- [8] G. Becker, H.-M. Hartmann, W. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. **577** (1989) 9
- [9] R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, Inorg. Chem. **26** (1987) 3610
- [10] G. Fritz, H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. **385** (1971) 243; G. Fritz, H. Schäfer, W. Hölderich, Z. anorg. allg. Chem. **407** (1974) 266
- [11] M. Veith, W. Frank, Chem. Rev. **88** (1988) 81
- [12] a) Th. Hahn (Hrsg.), International Tables for Crystallography, Bd. A, Space-Group Symmetry, 2. Aufl., Kluwer Academic Publ., Dordrecht (NI.) 1989; b) A. I. Kitaigorodskii, Organic Chemical Crystallography, Consultants Bureau, New York 1961; c) J. E. Huheey, Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität, de Gruyter, Berlin 1988, S. 278; d) SHELXTL Plus, Rel. 4.0, Siemens Analytical X-Ray-Instruments, Inc., Madison, Wisconsin (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
- [13] M. H. Sirvetz, R. E. Weston jr., J. Chem. Phys. **21** (1953) 898; vgl. auch: L. S. Bartell, R. C. Hirst, J. Chem. Phys. **31** (1959) 449
- [14] L. S. Bartell, J. Chem. Phys. **32** (1960) 832
- [15] L. S. Bartell, L. O. Brockway, J. Chem. Phys. **32** (1960) 512
- [16] V. Schomaker, D. P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc. **63** (1941) 37; E. Wiberg, Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81. – 90. Aufl., de Gruyter, Berlin 1976, S. 128
- [17] K. Niediek, B. Neumüller, Z. anorg. allg. Chem. **619** (1993) 885
- [18] R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, G. A. Sigel, Inorg. Chem. **26** (1987) 1941
- [19] E. Hey, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, J. Organomet. Chem. **325** (1987) 1
- [20] E. Hey-Hawkins, E. Sattler, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1992**, 775
- [21] R. A. Jones, A. L. Stuart, T. C. Wright, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 7459
- [22] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. P. Power, S. J. Smith, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 1669
- [23] S. Kurz, E. Hey-Hawkins, Organometallics **11** (1992) 2729

- [24] G. Becker, H.-M. Hartmann, A. Münch, H. Riffel, Z. anorg. allg. Chem. **530** (1985) 29
- [25] R. Allmann in: A. L. Rheingold (Hrsg.), Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements, Elsevier, Amsterdam 1977, S. 25
- [26] H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. J. Lindner, Angew. Chem. **98** (1986) 916
- [27] H.-J. Gais, J. Vollhardt, G. Hellmann, H. Paulus, H. J. Lindner, Tetrahedron Lett. **29** (1988) 1259
- [28] Cambridge Crystallographic Data Centre (Hrsg.), Cambridge Structural Database, Cambridge, University Chemical Laboratory, 07/1991
- [29] J. Böhm, K. Dornberger-Schiff, Acta Crystallogr. **23** (1967) 913
- [30] I. Hargittai, M. Hargittai, Symmetry through the Eyes of a Chemist, VCH Verlagsges., Weinheim 1986
- [31] M. Schütze, Angew. Chem. **70** (1958) 697
- [32] K. D. Crosbie, G. M. Sheldrick, J. Inorg. Nucl. Chem. **31** (1969) 3684
- [33] G. M. Whitesides, J. L. Beauchamp, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **85** (1963) 2665
- [34] H. R. Linton, E. R. Nixon, Spectrochim. Acta **15** (1959) 146
- [35] A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **112** (1990) 1434; A. A. Korkin, Russ. Chem. Rev. **61** (1992) 473 sowie jeweils dort zitierte Literatur

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. G. Becker, Dr. B. Eschbach, Dr. O. Mundt und
Dr. N. Seidler
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55 (Vaihingen)
D-70569 Stuttgart