

Metallderivate von Molekülverbindungen. III [1]

## Molekül- und Kristallstruktur des Lithium-bis(trimethylsilyl)-phosphids · DME und des Lithium-dihydrogenphosphids · DME

G. BECKER\*, H.-M. HARTMANN und W. SCHWARZ

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

*Professor Egon Uhlig zum 60. Geburtstag gewidmet*

Inhaltsübersicht. Das aus Tris(trimethylsilyl)phosphan und Lithiummethanid in 1,2-Dimethoxyethan<sup>1)</sup> leicht zugängliche Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · DME **1** [2, 4] kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnnn {a = 881,1(9); b = 1308,5(9); c = 1563,4(9) pm bei  $-120 \pm 3^\circ\text{C}$ ; Z = 4 Formeleinheiten}, das aus Phosphan und Lithium-*n*-butanid im gleichen Solvens zu synthetisierende Lithium-dihydrogenphosphid · DME **2** [10] in P<sub>2</sub><sub>1</sub><sub>2</sub><sub>1</sub><sub>2</sub><sub>1</sub> {a = 671,8(1); b = 878,6(1); c = 1332,2(2) pm bei  $-120 \pm 3^\circ\text{C}$ ; Z = 4 Formeleinheiten}. Nach den Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen ( $R_w = 0,036/0,045$ ) liegt das Bis(trimethylsilyl)-Derivat **1** dimer mit planarem P–Li–P–Li-Ring (P–Li 256 pm; Li–P–Li 76°; P–Li–P 104°), die Wasserstoff-Verbindung **2** polymer mit linearem Li–P–Li-Fragment (P–Li 254 und 260 pm; Li–P–Li 177°; P–Li–P 118°) vor. Der verkürzte P–Si-Abstand (221 pm) in Verbindung **1** und die Geometrie der PH<sub>2</sub>-Gruppe in **2** werden eingehender diskutiert. Die von Lithium bevorzugte Koordinationszahl 4 wird durch den Chelatliganden 1,2-Dimethoxyethan (Li–O 202 bis 204 pm) erreicht.

### Metal Derivatives of Molecular Compounds. III. Molecular and Crystal Structure of Lithium bis(trimethylsilyl)phosphide · DME and of Lithium dihydrogenphosphide · DME

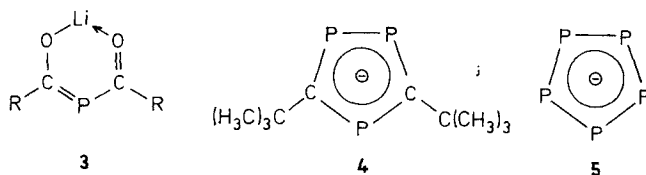
Abstract. Lithium bis(trimethylsilyl)phosphide · DME **1** prepared from tris(trimethylsilyl)phosphine and lithium methanide [2, 4] in 1,2-dimethoxyethane<sup>1)</sup>, crystallizes in the orthorhombic space group Pnnn {a = 881.1(9); b = 1308.5(9); c = 1563.4(9) pm at  $-120 \pm 3^\circ\text{C}$ ; Z = 4 formula units}, lithium dihydrogenphosphide · DME **2** [10] prepared from phosphine and lithium-*n*-butanide in the same solvent, in P<sub>2</sub><sub>1</sub><sub>2</sub><sub>1</sub><sub>2</sub><sub>1</sub> {a = 671.8(1); b = 878.6(1); c = 1332.2(2) pm at  $-120 \pm 3^\circ\text{C}$ ; Z = 4 formula units}. X-ray structure determinations ( $R_w = 0.036/0.045$ ) show the bis(trimethylsilyl) derivative **1** to be dimeric with a planar P–Li–P–Li ring (P–Li 256 pm; Li–P–Li 76°; P–Li–P 104°), and the dihydrogenphosphide **2** to be polymeric with a linear Li–P–Li fragment (P–Li 254 to 260 pm; Li–P–Li 177°; P–Li–P 118°). The shortened P–Si distance (221 pm) of compound **1** and the structure of the PH<sub>2</sub> group in **2** are discussed in detail. Lithium obtains its preferred coordination number 4 by a chelation with one molecule of 1,2-dimethoxyethane (Li–O 202 to 204 pm).

<sup>1)</sup> 1,2-Dimethoxyethan (DME); Tetrahydrofuran (THF); Bis[2-(dimethylamino)ethyl]methylamin (PMDETA).

\* jeweils Korrespondenzautor

## Einleitung

Seit vielen Jahren hat sich nicht nur Tris(trimethylsilyl)phosphan [2, 3], sondern auch Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid  $\cdot$  2 THF<sup>1)</sup> [2, 4] zu einem wichtigen Edukt vor allem bei der Synthese von Alkylden- [5, 6] und Alkyldinphosphanen [7–9] entwickelt. Neuerdings gewinnt auch Lithium-dihydrogenphosphid  $\cdot$  DME<sup>1)</sup> **2** [10] sowohl in unserem Arbeitskreis als auch bei anderen [11, 12] zunehmend an Bedeutung. So lassen sich nicht nur mit dem Bis(trimethylsilyl)-Derivat, sondern auch aus dem Dihydrogenphosphid die als 2-Phospha-1,3-dionate vorliegenden Lithium-diacylphosphide **3** [8, 13] sowie das 1,2,4-Triphospholid-Anion **4** [7, 8, 14] darstellen. Der Grund für die ähnliche Reaktivität beider Phosphide liegt in der gleichsinnigen Polarität von P–Si- und P–H-Bindung und damit im gleichartigen chemischen Verhalten dieser Gruppen beispielsweise gegenüber Metallierungsreagenzien. In diesem Zusammenhang verdient auch das von BAUDLER u. Mitarb. kürzlich aus Umsetzungen mit Lithium-dihydrogenphosphid  $\cdot$  DME **2** isolierte Pentaphospholid-Anion **5** [15] besondere Erwähnung.



R = Alkyl, Aryl

Angesichts der großen präparativen Bedeutung dieser beiden Ausgangsverbindungen sollte ihr Aufbau im Festkörper bekannt sein, zumal auch hier nicht nur von den seit langem bekannten Lithiumorganylen {[16, 17] und dort zit. Lit.}, sondern auch von den Organylsilaniden [18–20] und -phosphiden {[21, 22] und dort zit. Lit.} her ungewöhnliche Strukturen und theoretisch bemerkenswerte Bindungsverhältnisse zu erwarten sind. Zum besseren Vergleich mit früheren Arbeiten an den homologen Verbindungen  $\text{Li}-\text{E}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2 \cdot \text{DME}$  der schwereren Elemente Arsen [23], Antimon [24] und Bismut [25] wählten wir wiederum das DME-Etherat **1**; dieses Phosphid ist nach FRITZ und HÖLDERICH [4] aus Tris(trimethylsilyl)phosphan und Lithiummethanid in 1,2-Dimethoxyethan leicht zugänglich. Während unserer Untersuchungen wurden von LAPPERT u. Mitarb. [26] die Strukturen zweier THF-koordinierter<sup>1)</sup> Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphide der Zusammensetzung  $\{\mu\text{-P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}\}_2$  und  $\{\mu_2\text{-P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2\{\mu_3\text{-P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2\text{Li}_4 \cdot 2\text{THF}$  veröffentlicht. Das mit vier Molekülen Tetrahydrofuran isolierte Dimere weist zwar die gleiche Molekül-, aber eine andere Kristallstruktur auf.

Lithium-dihydrogenphosphid wurde erstmals im Jahr 1954 von KREUTZKAMP [27] aus Phosphan und Phenyllithium in Diethylether dargestellt. In einer späteren Publikation von ISSLEIB und TZSCHACH [28] wird jedoch darauf hingewiesen, daß das auf diesem Weg dargestellte Produkt größere Anteile an den höher

lithinierten Phosphiden Li<sub>2</sub>PH und Li<sub>3</sub>P enthält. Führt man aber die Reaktion nach SCHÄFER, FRITZ und HÖLDERICH [10] bei –78°C mit Lithium-*n*-butanid und einem Überschuß an Phosphan in 1,2-Dimethoxyethan durch, so fällt Lithium-dihydrogenphosphid · DME **2** als nahezu farblose Substanz aus und wird damit einer weiteren Metallierung entzogen. Da sich jedoch Lösungen des reinen Etherats in 1,2-Dimethoxyethan im Laufe von Tagen unter Trübung gelblich verfärben, könnten die Verunreinigungen auch über eine Dismutierung entstehen.

### Kristalldaten, Meßtechnik und Strukturbestimmung

Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · DME **1** scheidet sich beim Umkristallisieren (+20/–25°C) aus *n*-Pentan, dem man bis zur vollständigen Lösung des bereits vorgereinigten Festkörpers maximal 10 Volumenanteile 1,2-Dimethoxyethan zusetzt, in farblosen, für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen ab. Lithium-dihydrogenphosphid · DME **2** erhält man in Form farbloser, gut ausgebildeter Rhomboeder beim Abkühlen (+20/–20°C) eines Lösungsmittelgemisches aus 1,2-Dimethoxyethan und Benzol im Volumenverhältnis von annähernd 4:1.

Die mit den  $2\theta$ -Werten von 11 bzw. 20 Reflexen ( $16^\circ < 2\theta < 25^\circ$   $32^\circ < 2\theta < 40^\circ$ ) für die Verbindungen **1** und **2** am Vierkreisdiffraktometer bei  $-120 \pm 3^\circ\text{C}$  ermittelten und verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Symmetrie der Elementarzelle sowie dem jeweiligen Datensatz zu entnehmende systematische Auslöschungen (0k1:  $k+1 = 2n+1$ ; h01:  $h+1 = 2n+1$ ; hk0:  $h+k = 2n+1$  h00:  $h = 2n+1$ ; 0k0:  $k = 2n+1$ ; 001:  $l = 2n+1$ ) weisen eindeutig auf die orthorhombischen Raumgruppen Pnnn (Nr. 48) und P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (Nr. 19 [29a]) hin. Angaben zu den Messungen der Reflexintensitäten und zu den Strukturbestimmungen können Tab. 2 entnommen werden.

Tabelle 1 Kristalldaten der Verbindungen **1** und **2**

#### a) Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · DME **1**

Orthorhombisch, Raumgruppe Pnnn (Nr. 48 [29a]); Z = 4 Formeleinheiten; Meßtemp.  $-120 \pm 3^\circ\text{C}$ ; Raumerfüllung nach КРИГОРОДСКИЙ [29b] 66%<sup>a</sup>)

a = 881,1(9) pm	b = 1308,5(9) pm	c = 1563,4(9) pm
V = $1,803 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$	$d_{\text{röntg.}} = 1,011 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	F(000) = 600

#### b) Lithium-dihydrogenphosphid · DME **2**

Orthorhombisch, Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (Nr. 19 [29a]); Z = 4 Formeleinheiten; Meßtemp.  $-120 \pm 3^\circ\text{C}$ ; Raumerfüllung nach КРИГОРОДСКИЙ [29b] 72%<sup>a</sup>)

a = 671,8(1) pm	b = 878,6(1) pm	c = 1332,2(2) pm
V = $7,86 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$	$d_{\text{röntg.}} = 1,10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	F(000) = 280

<sup>a</sup>) Der Berechnung liegen die mittleren Bindungslängen aus Tab. 4 und folgende Werte [29c] für die intermolekularen Radien zugrunde: Si 210, P 185, Li 180, C 170, O 150, H 120 pm.

Bei den Untersuchungen am Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · DME **1** lieferte das Programmsystem MULTAN 77 [29d] mit einem Startsatz von 176 Reflexen die Lagen fast aller schwereren Atome. Die noch fehlenden Positionen zweier peripherer Kohlenstoffatome und des Lithiums ergaben sich aus nachfolgenden Differenz-Fouriersynthesen [29f]. Bei einem R<sub>w</sub>-Wert von 0,099 ließen sich dann alle Wasserstoffatome lokalisieren. Tolerierbare Parameter konnten wir jedoch erst nach Entfernen von elf Reflexen erhalten, die aufgrund der für die Messung vorzuziehenden großen Scanbreite ganz offensichtlich stark fehlerbehaftet waren.

Tabelle 2 Angaben zu den Messungen der Reflexintensitäten und zu den Strukturbestimmungen. Vierkreisdiffraktometer P2<sub>1</sub> der Firma Syntex, Cupertino (USA); MoK $\alpha$ -Strahlung mit Graphitmonochromator; 60 s pro Reflex als obere Grenze der variablen Meßzeit; Kontrolle von Intensität und Orientierung in Intervallen von 98 Reflexen; Aufbereitung der Daten und Ermittlung der Strukturen mit den Programmsystemen MULTAN 77 (1) [29d] bzw. SHELXS-86 (2) [29e] und X-RAY 76 [29f]; keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktoren für die neutralen Atome P, Si, Li, C und O nach CROMER und MANN [29g], für H nach STEWART, DAVIDSON und SIMPSON [29h]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließender Differenz-Fouriersynthese;  $w = 1/\sigma(F_o)$ ; Minimalisierung der Funktion  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ ; Ende der Verfeinerungen mit isotropen Auslenkungsparametern bei  $R_w = 0,137$  (1) bzw.  $0,115$  (2).

Verbindung	1	2
ungefähre Kristallabmessungen (mm)	0,3 · 0,3 · 0,3	0,4 · 0,4 · 0,5
Meßbereich	2° ≤ 2 $\theta$ ≤ 55°	2° ≤ 2 $\theta$ ≤ 65°
gemessene Oktanten	0 ≤ h ≤ 11; 0 ≤ k ≤ 17; 0 ≤ l ≤ 20	0 ≤ h ≤ 10; 0 ≤ k ≤ 13; 0 ≤ l ≤ 20
Scanmodus und -breite	$\omega$ -Scan; 2,0°–4,0° <sup>a)</sup>	$\omega$ -Scan; 2,0° <sup>a)</sup>
symmetrieunabhängige Reflexe	2073	1656
Meßwerte mit { $F_o \leq 3\sigma(F_o)$ }	718 <sup>b)</sup>	311 <sup>b)</sup>
linearer Absorptionskoeff. $\mu(m^{-1})$ [29i]	2,667 · 10 <sup>2</sup>	2,636 · 10 <sup>2</sup>
Konvergenz	$R_w = 0,036^c)$	$R_w = 0,045^c)$
maximale Restelektronendichte (e · m <sup>-3</sup> )	0,32 · 10 <sup>30</sup>	0,23 · 10 <sup>30</sup>

<sup>a)</sup> Registrierung des Untergrunds zu Beginn und am Ende der Messung mit einer der Meßzeit entsprechenden Dauer. <sup>b)</sup> 633 bzw. 275 Meßwerte aus der jeweiligen Gruppe genügten nicht dem Kriterium  $\{|F_c| \geq 3\sigma(F_o)\}$  und blieben bei den Verfeinerungen unbeachtet. <sup>c)</sup>  $R_w = \{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum |F_o|^2\}^{1/2}$

Beim Lithium-dihydrogenphosphid · DME 2 ergab das Programmsystem SHELXS-86 [29e] einen alle schwereren Atome einschließlich des Lithiums umfassenden Strukturvorschlag. Die noch fehlenden Wasserstofflagen waren hier einer bei einem  $R_w$ -Wert von 0,066 gerechneten Differenz-Fouriersynthese [29f] zu entnehmen; allerdings ließen sich auch unter Vorgabe eines isotropen Verschiebungsparameters, der gegenüber dem zugehörigen Schweratom um  $1,5 \cdot 10^{-20} m^2$  erhöht war, nur die Koordinaten der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome sinnvoll verfeinern. Erwartungsgemäß brachte eine probeweise Berücksichtigung der anomalen Dispersion [29f] weder für dieses Strukturmodell noch für sein Enantiomorphes eine signifikante Veränderung der Parameter. In Tab. 3 sind die Koordinaten, die isotropen sowie die anisotropen Verschiebungsparameter aufgeführt; Abstände und Winkel finden sich in Tab. 4.

### Strukturdiskussion

Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · DME (1) liegt nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse im Festkörper als Dimeres mit symmetriebedingt planarem 2,4-Dilithia-1,3-diphosphetan-Ring vor (Abb. 1). Aus der ein halbes Monomeres umfassenden asymmetrischen Einheit erfolgt der Aufbau über drei orthogonale zweizählige Drehachsen der Raumgruppe; damit gehört das dimere Molekül zur Punktgruppe 222 ( $D_2$ ). Nach der gängigen Nomenklatur [29m] ist die Verbindung als 2,4-Bis(1,2-dimethoxyethan-O, O')-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)-2,4-dilithia-1,3-diphosphetan zu bezeichnen.

Tabelle 3 Koordinaten und Verschiebungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit

Die Numerierung der Atome ist Abb. 1 zu entnehmen. Die Komponenten  $U_{ij}$  ( $10^{-22}$  m<sup>2</sup>) des anisotropen Verschiebungsparameters  $\exp[-2\pi^2(U_{11}\cdot h^2\cdot a^2+\dots+2\cdot U_{23}\cdot k\cdot l\cdot b\cdot c^*)]$  wurden nach HAMILTON [29k] in die isotropen B-Werte ( $10^{-20}$  m<sup>2</sup>) umgerechnet.

## a) Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · DME (1)

Der Ursprung der Elementarzelle liegt im Inversionszentrum (Aufstellung 2 aus [29a]); Phosphor und Lithium befinden sich auf den speziellen Positionen 4j und 4i mit der Punktsymmetrie 2.

	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	B	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
P1	7500	956,0(9)	2500	3,16(5)	5,20(7)	3,70(6)	3,09(5)	0,00	0,31(7)	0,00
Li1	7500	2500	1495(4)	3,4(3)	5,3(5)	5,0(4)	2,8(4)	-0,0(5)	0,00	0,00
Si1	5712,7(9)	-59,3(7)	3003,1(6)	3,48(4)	5,17(5)	4,71(5)	3,33(4)	-0,52(6)	-0,30(5)	0,02(5)
C11	6317(6)	-846(4)	3965(3)	5,4(2)	7,7(3)	7,7(3)	5,1(2)	-1,4(3)	-0,0(2)	2,0(2)
C12	4926(6)	-1003(4)	2207(3)	5,2(2)	8,3(3)	5,9(3)	5,7(3)	-1,3(3)	-0,5(2)	-1,1(2)
C13	4103(6)	760(4)	3370(3)	5,1(2)	6,3(3)	7,9(3)	5,2(2)	-0,9(3)	0,2(2)	-1,5(2)
O1	6014(3)	2289(2)	528(1)	4,1(1)	6,8(2)	5,3(2)	3,6(1)	-0,3(1)	-0,9(1)	-0,3(1)
C1	6867(5)	2134(3)	-241(2)	5,1(2)	9,9(4)	6,1(3)	3,4(2)	2,5(2)	-1,2(2)	-0,8(2)
C2	4738(7)	1629(4)	590(4)	6,3(3)	8,6(4)	7,3(4)	8,1(4)	-1,3(3)	-3,7(4)	-0,4(3)

	$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$	B		$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$	B
H111	727(5)	-134(3)	372(2)	9(1)	H112	681(4)	-42(2)	431(2)	4(1)
H113	534(5)	-116(3)	425(2)	8(1)	H121	449(4)	-70(3)	171(2)	6(1)
H122	573(4)	-150(2)	209(2)	4(1)	H123	387(4)	-133(2)	245(2)	5(1)
H131	427(4)	109(3)	380(2)	5(1)	H132	366(5)	118(3)	296(2)	7(1)
H133	320(4)	33(2)	347(2)	5(1)	H11	590(4)	225(3)	-75(2)	6(1)
H12	723(4)	151(2)	-23(2)	5(1)	H21	408(4)	173(3)	18(2)	5(1)
H22	505(4)	90(3)	50(2)	6(1)	H23	404(5)	185(3)	102(2)	6(1)

## b) Lithium-dihydrogenphosphid · DME (2)

	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	B	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
P1	4897(1)	7552(1)	2481(1)	2,38(2)	4,01(3)	2,16(2)	2,91(3)	0,31(4)	0,43(4)	-0,49(3)
Li1	5827(8)	5096(6)	1597(3)	2,48(2)	4,0(3)	2,6(2)	3,0(2)	0,1(3)	0,8(2)	0,3(2)
O1	8606(3)	4865(2)	1008(1)	2,5(1)	3,5(1)	3,3(1)	3,0(1)	-0,4(1)	0,4(1)	-0,6(1)
O2	5009(3)	5015(2)	132(1)	2,6(1)	4,0(1)	3,1(1)	2,8(1)	0,3(1)	0,4(1)	0,2(1)
C1	8243(5)	3945(4)	141(2)	3,0(2)	3,8(2)	4,2(2)	3,8(2)	0,0(2)	1,1(2)	-1,5(1)
C2	6726(5)	4770(4)	-486(2)	3,0(2)	4,7(2)	4,5(2)	2,6(1)	-0,7(2)	1,1(1)	-0,4(1)
C3	10168(6)	4236(5)	1615(3)	3,6(2)	3,8(2)	5,6(2)	4,7(2)	-0,3(2)	-0,1(2)	-0,3(2)
C4	3558(6)	5918(4)	-384(3)	3,4(2)	5,5(2)	4,1(2)	4,1(2)	0,6(2)	-0,4(2)	1,1(2)

	$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$	B		$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$	B
H1	321	698	216	3,9	H31	973(6)	327(4)	187(3)	5,1
H2	502	821	154		H32	1035(6)	486(5)	203(3)	
H11	784(6)	294(4)	52(2)	4,5	H33	1152(6)	417(4)	129(3)	
H12	942(6)	381(4)	-37(2)		H41	251(6)	612(5)	7(3)	4,9
H21	640(5)	404(4)	-124(2)	4,5	H42	911(6)	824(4)	74(3)	
H22	717(6)	569(4)	-85(3)		H43	288(5)	527(4)	-114(2)	

Tabelle 4 Intramolekulare Bindungslängen (pm) und -winkel (°)

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatengenauigkeiten (Tab. 3) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Die an den Verbindungen **1** und **2** ermittelten C-H-Abstände liegen zwischen 79 und 124 pm, die O-C-H-, C-C-H- und H-C-H-Winkel im koordinierten 1,2-Dimethoxyethan-Molekül sowie die H-C-H- und Si-C-H-Winkel in der Trimethylsilyl-Gruppe zwischen 93 und 124°. Die Kennzeichnung symmetrieäquivalenter Atome wird für die beiden Verbindungen **1** und **2** getrennt in den Legenden zu Abb. 1 und 2 erläutert.

a) Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · DME (**1**)

P1-Li1	255,9(4)	P1-Si1	220,5(2)	Li1-O1	201,9(6)
Si1-C11	189,8(5)	Si1-C12	188,5(5)	Si1-C13	186,8(5)
O1-C1	143,2(5)	O1-C2	142,1(6)	C1-C1'	147,0(6)
Li1-P1-Li1''	75,7(2)	Li1-P1-Si1	134,0(1)	Li1-P1-Si1''	104,9(1)
Si1-P1-Si1''	105,9(1)	P1-Li1-P1'	104,3(2)	P1-Li1-O1	110,6(1)
P1-Li1-O1'	124,6(1)	O1-Li1-O1'	83,0(3)	Li1-O1-C1	107,9(3)
Li1-O1-C2	123,0(3)	C1-O1-C2	112,8(3)	O1-C1-C1'	107,8(3)
P1-Si1-C11	114,1(2)	P1-Si1-C12	114,9(2)	P1-Si1-C13	107,8(2)

b) Lithium-dihydrogenphosphid · DME (**2**)

P1-Li1	253,7(5)	P1-Li1'	259,6(5)	P1-H1	131
P1-H2	138	Li1-O1	203,5(6)	Li1-O2	202,9(5)
O1-C1	143,2(4)	O1-C3	143,5(5)	O2-C2	143,3(4)
O2-C4	143,3(5)	C1-C2	150,4(5)		
Li1-P1-Li1'	176,5(2)	H1-P1-H2	85	Li1-P1-H1	75
Li1-P1-H2	85	Li1'-P1-H1	109	Li1'-P1-H2	95
P1-Li1-P1''	117,8(2)	P1-Li1-O1	119,3(2)	P1-Li1-O2	114,2(2)
P1''-Li1-O1	105,6(2)	P1''-Li1-O2	112,0(2)	O1-Li1-O2	82,8(2)
Li1-O1-C1	102,2(2)	Li1-O1-C3	119,4(2)	Li1-O2-C2	109,9(2)
Li1-O2-C4	128,8(2)	O1-C1-C2	106,9(3)	C1-C2-O2	107,4(2)
C1-O1-C3	111,2(3)	C2-O2-C4	110,8(2)		

Tabelle 5 Summe der kovalenten Radien  $d(E-M)_{kov}$  (pm) [29c, o] im Vergleich mit den an Verbindungen der Zusammensetzung  $E_2[-M(CH_3)_3]_4$  und  $Li-E[-M(CH_3)_3]_2 \cdot DME$  ermittelten E-M-Abständen  $d(E-M)_{beob}$

E-M	$d(E-M)_{kov}$	$d(E-M)_{beob}$ $E_2[-M(CH_3)_3]_4$	$Li-E[-M(CH_3)_3]_2 \cdot DME$
P-Si	228	229 <sup>a)</sup> [34]	221
As-Si	240	236 [35]	231 [23]
Sb-Si	261	259 [36]	253 [24]
Bi-Si	270	268 [25]	263 [25]
Sb-Ge	265	263 [37]	253 [33]

<sup>a)</sup> ermittelt am  $P_7[-Si(CH_3)_3]_3$

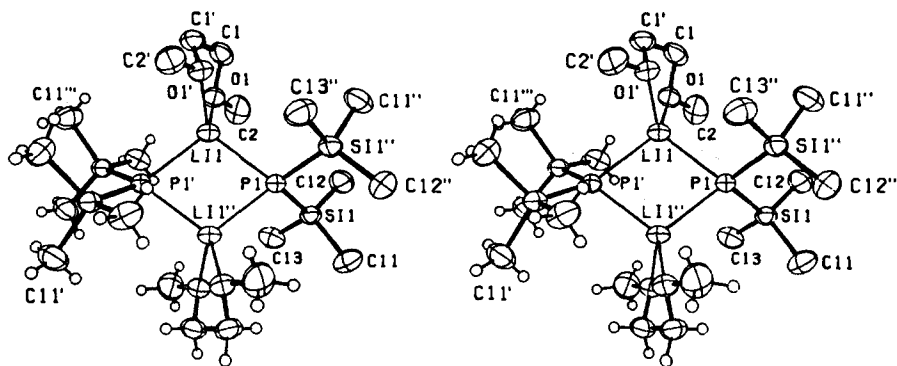


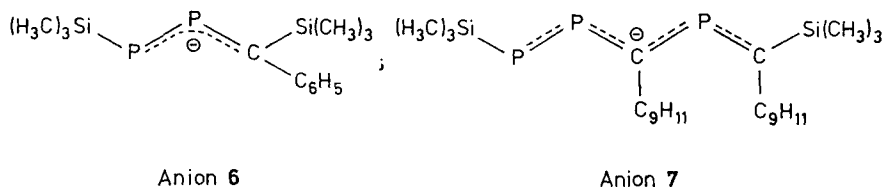
Abb. 1 Stereoskopische Darstellung eines Molekülmodells vom dimeren Lithium-bis(trimethylsilyl)-phosphid · DME (1).

In der mit dem Programm ORTEP [29j] erstellten Zeichnung sind die Schwingungsellipsoide auf 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert. Zur besseren Übersicht haben wir die Wasserstoffatome im beschrifteten Molekülteil nicht wiedergegeben, der Radius der eingezeichneten wurde willkürlich gewählt. Die Koordinaten symmetrieäquivalenter, durch Apostroph gekennzeichnete Atome ergeben sich mit folgenden Symmetrieeoperationen aus den Werten von Tab. 3a: (')  $\cong (-x+1,5; -y+0,5; z)$ ; (')  $\cong (-x+1,5; y; -z+0,5)$ ; (')  $\cong (x; -y+0,5; -z+0,5)$ .

Das charakteristische Strukturelement eines viergliedrigen E—Li—E—Li-Ringes (E = Pnikogen) tritt nicht nur in dieser Verbindung, sondern auch im bereits erwähnten Addukt  $\{\mu\text{-P}[-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Li} \cdot 2 \text{THF}\}_2$  [26], im  $[\mu\text{-P}\{\text{-CH}[-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Li}\}_2]$  [30] und im Lithium-bis(trimethylsilyl)arsenid · DME [23] auf. Weiterhin ist es bei einigen Lithium-diorganylamiden [16] zu beobachten; im Sinne einer Leiterstruktur anellierte Vierringe trifft man in den Verbindungen  $\{\mu_2\text{-P}[-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2$ ,  $\{\mu_3\text{-P}[-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Li}_4 \cdot 2 \text{THF}\}$  [26] und  $\{\mu_2\text{-P}[-\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2$ ,  $\{\mu_3\text{-P}[-\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Li}_4 \cdot 2 \text{THF}\}$  [31] an. Der bisher unbekannte Strukturtyp eines mit den Atomen in alternierender Abfolge aufgebauten  $\text{Li}_4\text{P}_4$ -Makrozyklus wurde vor kurzem von LAPPERT u. Mitarb. im  $\{[\text{Li}(\text{THF})_2]_2[(\text{H}_5\text{C}_6\text{-})\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{P}(-\text{C}_6\text{H}_5)]_2\}$  [32] beobachtet.

Bei der kritischen Durchsicht der in Tab. 4a gelisteten Molekülparameter fällt zunächst auf, daß Lithium als Element der zweiten mit  $104^\circ$  den größeren und Phosphor als Element der dritten Periode mit  $76^\circ$  den kleineren Ringinnenwinkel aufweist. Weiterhin ist der P—Si-Abstand gegenüber dem Standard bzw. der Summe der kovalenten Radien [29c] von 228 auf 221 pm signifikant verkürzt. Ähnliche Werte von 220 und 222 pm wurden auch an den beiden THF-Addukten des Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphids [26] ermittelt, aber ohne jegliche Diskussion in die Publikation aufgenommen. Nach unseren Untersuchungen an den Verbindungen  $\text{Li}-\text{E}[-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2 \cdot \text{DME}$  (E = As [23], Sb [24], Bi [25]) sowie am Lithium-bis(trimethylgermyl)antimonid · DME [33] bleibt dieser Befund nicht auf das Phosphid beschränkt, sondern tritt in einer Variationsbreite von 5 bis 7 pm auch bei den höheren Homologen auf. Da die Molekülparameter der Tris(trimethylsilyl)-Derivate bisher nicht bekannt sind, ziehen wir neben den unkorrigierten Summen der kovalenten Radien [29c] trimethylsilyl-substituierte Verbindungen mit Element-Element-Bindung zum Vergleich heran (Tab. 5). Bemerkens-

wernerweise wurde auch in den mesomeren Anionen des Lithium-3-phenyl-1,3-bis-(trimethylsilyl)-1,2-diphospha-propenids · 3 DME **6** [38] und Lithium-3,5-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphospha-pentadienids · 4 THF **7** [39] mit negativer Ladung am Phosphoratom eine verkürzte P—Si-Bindungslänge von nur 223 bzw. 225 pm ermittelt.



Die häufig zu beobachtende [6, 8] und mit einer Schrägbeziehung im Periodensystem zu erklärende Ähnlichkeit zwischen dreibindigem Phosphor und Kohlenstoff legt nahe, analoge Verkürzungen der C—Si-Bindung in trimethylsilyl-substituierten Carbanionen zum Vergleich heranzuziehen. So sind im  $\alpha, \alpha'$ -Bis- $\{[N,N,N',N'-1,2\text{-bis}(\text{dimethylamino})\text{ethan}]\text{lithio}\}$ -2,2'-bis(trimethylsilylmethyl)biphenyl [40] die entsprechenden Si—C-Abstände gegenüber dem zu 186 pm angegebenen Standard auf 180 pm verkürzt; wegen zu großer Unsicherheiten von bis zu 3 pm sind jedoch polymeres Lithium-bis(trimethylsilyl)methanid (kürzeste Abstände: 176 bis 182 pm [41]) oder das Addukt  $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_2\text{CH-Li} \cdot \text{PMDTA}^1$ ) (178 und 179 pm [42]) weniger gut geeignet. Während in der älteren Literatur aus der Anhäufung negativer Ladung am Kohlenstoff auf eine Verstärkung der nach  $\text{C}^{\sigma-} - \text{Si}^{\sigma+}$  polarisierten Bindung geschlossen wurde, setzt sich seit Mitte der siebziger Jahre die Hyperkonjugation zur Erklärung dieser Bindungsverkürzung immer stärker durch {[43] und dort zit. Lit.}. Dabei kommt es zur Überlappung eines  $\text{sp}^3$ -Hybridorbitals am negativ geladenen Zentrum mit einem  $\sigma^*$ -Orbital der zu einer Methylgruppe weisenden Si—C-Bindung<sup>2)</sup>.

Ob allerdings die für Carbanionen entwickelte Erklärung ohne wesentliche Änderung auf die oben genannten Pniktide übertragbar ist, muß theoretisch noch eingehend geprüft werden. Wir erhoffen uns von der Variation der Substituenten am Pnikogenatom eine Bestätigung des einen oder anderen Arguments und haben deshalb sowohl mit der Synthese  $\text{SiH}_3$ -substituierter Derivate begonnen als auch eine Röntgenstrukturanalyse am Lithium-dihydrogenphosphid · DME **2** durchgeführt. Aufbauend auf diese Untersuchungen soll dann über Neutronenbeugungsexperimente die Geometrie der  $\text{PH}_2$ -Gruppe noch genauer bestimmt werden.

Lithium-dihydrogenphosphid · DME (**2**) liegt im Festkörper polymer mit  $\text{PH}_2$ -Gruppen und DME-koordinierten Lithiumatomen in alternierender Abfolge vor (Abb. 2). Aufgrund dieses Befundes kommt der Verbindung der rationale Name *catena*-(1,2-Dimethoxyethan-O,O')lithium-dihydrogenphosphid zu [29m]. Infolge der durch einen  $\text{Li-P-Li}'$ -Winkel von  $177^\circ$  festgelegten Linearität am Phosphoratom entarten die entlang [010] ausgerichteten Schrauben

<sup>2)</sup> Zu große Unsicherheiten in den Si—C-Abständen, die auch hinsichtlich der anisotropen Auslenkungsparameter der beteiligten Atome nicht korrigiert sind, ließen eine Überprüfung dieses Arguments anhand einer Bindungsverlängerung unseres Wissens bisher nicht zu.



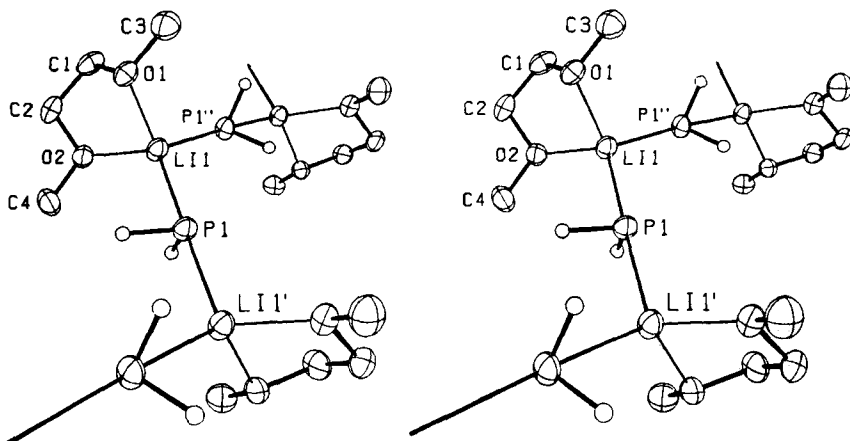


Abb. 2 Stereoskopische Darstellung eines Ausschnitts aus der Kette des polymeren Lithium-dihydrogenphosphids  $\cdot \text{DME}$  (2).

Die Schwingungsellipsoide der schwereren Atome schließen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein [29j]. Nur die beiden an Phosphor gebundenen Wasserstoffatome sind wiedergegeben; ihr Radius wurde willkürlich gewählt. Die Koordinaten symmetrieäquivalenter, durch Apostroph gekennzeichnete Atome ergeben sich mit folgenden Symmetrieoperationen aus den Werten von Tab. 3b: ( $'$ )  $\cong (-x+1; y+0,5; -z+0,5)$ ; ( $''$ )  $\cong (-x+1; y-0,5; -z+0,5)$ .

Tabelle 6 Beschreibung der Molekülkonformation durch charakteristische Torsionswinkel ( $^\circ$ ).

Das Vorzeichen des Winkels  $\Phi(\text{A-B-C-D})$  ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A-B durch Drehung im Uhrzeigersinn mit der Bindung C-D zur Deckung gebracht wird [29j]. Die Kennzeichnung symmetrieäquivalenter Atome wird für die jeweilige Verbindung getrennt in den Legenden zu Abb. 1 und 2 erläutert.

a) Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid  $\cdot \text{DME}$  (1)

P1-Li1-O1-C1	-109,4	P1'-Li1-O1-C1	+125,3	O1'-Li1-O1-C1	+15,0
Li1-O1-C1-C1'	-41,8	O1-C1-C1'-O1'	+56,3	O1-Li1-P1-Li1''	-136,2
P1'-Li1-P1-Si1	+97,0	P1'-Li1-P1-Si1''	-132,4	O1-Li1-P1-Si1	-39,1
O1'-Li1-P1-Si1	-134,9	O1-Li1-P1-Si1''	+91,5	O1'-Li1-P1-Si1''	-4,3
Li1-P1-Si1-C11	-163,7	Li1''-P1-Si1-C11	-79,3	Si1''-P1-Si1-C13	-176,1

b) Lithium-dihydrogenphosphid  $\cdot \text{DME}$  (2)

Li1'-P1-Li1-P1''	+108,0	P1-Li1-P1''-Li1''	+70,1	P1-Li1-O1-C1	-146,4
P1-Li1-O2-C2	+121,9	Li1-O1-C1-C2	+56,4	O1-C1-C2-O2	-56,9
C1-C2-O2-Li1	+26,6	C2-O2-Li1-O1	+2,9	O2-Li1-O1-C1	-32,7

zu chiralen, mit  $118^\circ$  am Lithium stark gewinkelten Zickzack-Ketten. Ihr Dornberger-Schiff-Symbol [44] ist mit  $P(1)2_1(1)$  anzugeben; die zugehörigen Torsionswinkel  $Li1'-P1-Li1-P1''$  und  $P1-Li1-P1''-Li1''$  betragen  $+108,0^\circ$  und  $+70,1^\circ$  (Tab. 6).

Vor einiger Zeit berichteten JONES u. Mitarb. über eine bei Zimmertemperatur am Lithium-dihydrogenphosphid  $\cdot$  DME **2** [45] durchgeführte Röntgenstrukturanalyse. Im Gegensatz zu diesen Autoren haben wir einen wesentlich umfangreicheren Datensatz bei  $-120 \pm 3^\circ\text{C}$  gesammelt, so daß nun die Geometrie der  $PH_2$ -Gruppe mit einer zur Diskussion hinreichenden Genauigkeit bekannt ist. Die  $P-H$ -Abstände und  $H-P-H$ -Winkel wurden zu 131 und 138 pm sowie  $85^\circ$  ermittelt (Tab. 4b). In Übereinstimmung mit der Erwartung entsprechen sie den über eine Elektronenbeugung oder mikrowellen-spektroskopisch an dem zum  $PH_2$ -Anion isoelektronischen Sulfan  $H_2S$  [46] und am Phosphan  $PH_3$  [47] bestimmten Molekülparametern von 134 und 142 pm bzw.  $92^\circ$  und  $93^\circ$ . In der kürzlich von HEY und WELLER publizierten Struktur des Lithium-hydrogen-(2,4,6-trimethylphenyl)phosphids  $\cdot$  2 THF **8** [48] beträgt der  $P-H$ -Abstand 139 pm. BERGERHOFF und SCHULTZE-RHONHOF [49] sowie später JACOBS und HASSIEPEN [50] konnten die Wasserstoffatome in den über weite Temperaturbereiche strukturell fehlgeordneten Alkalimetall-dihydrogenphosphiden  $M-PH_2$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) nicht lokalisieren, so daß diese Verbindungen zum Vergleich ungeeignet sind.

Neben den bereits erwähnten mono- und oligocyclischen Lithium-diorganylphosphiden und verwandten elementorganischen Vertretern kennt man mit den Etheraten  $Li-P(-C_6H_{11})_2 \cdot THF$  **9** [21],  $Li-P(-C_6H_5)_2 \cdot 2 THF$  **10** [21, 22] und  $Li-P(-C_6H_5)_2 \cdot O(-C_2H_5)_2$  **11** [21, 22] sowie dem zuvor angeführten  $Li-PH(-C_9H_{11}) \cdot 2 THF$  **8** [48] nur vier weitere, im Festkörper als kettenförmige Polymere vorliegende Verbindungen. In Tab. 7 sind den sich in diesen Phosphiden von  $120^\circ$  auf  $177^\circ$  öffnenden  $Li-P-Li$ -Winkeln die zwischen 246 und 266 pm variierenden  $Li-P$ -Abstände gegenübergestellt. Wenn auch die Bindung zwischen Lithium und Phosphor stark ionische Anteile aufweist, so legt doch die sich ändernde Geometrie eine starke Abnahme des s-Anteils am Valenzzustand des Phosphors auf letztlich  $p^3$  nahe: Die beiden Zweielektronen-Zweizentren-Bindun-

Tabelle 7 Gegenüberstellung von  $Li-P$ -Abständen und  $Li-P-Li$ -Winkeln in polymeren Lithiumphosphiden der Zusammensetzung  $Li-PR_2$

Verbindung <sup>a)</sup>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>8</b>	<b>11</b>	<b>2</b>
$Li-P$ (pm)	246; 254	263	264; 263	249–250	254; 260
$Li-P-Li$ ( $^\circ$ )	120	135 <sup>b)</sup>	130	126; 137	177

<sup>a)</sup> **9**: Lithium-di(cyclo-hexyl)phosphid  $\cdot$  THF [21]; **10**: Lithium-diphenylphosphid  $\cdot$  2 THF [21, 22]; **8**: Lithium-hydrogen(2,4,6-trimethylphenyl)phosphid  $\cdot$  2 THF [48]; **11**: Lithium-diphenylphosphid  $\cdot$  Diethylether [21, 22]; **2**: Lithium-dihydrogenphosphid  $\cdot$  DME. <sup>b)</sup> Unterschiedliche Angaben für den Winkel  $Li-P-Li$  mit  $135^\circ$  [21] und  $120^\circ$  [22]; der höhere Wert ist korrekt.

gen in jedem herausgegriffenen, gewinkelten  $\text{Li}-\text{P}-\text{Li}$ -Fragment ändern beim Übergang zur linearen Konfiguration ihren Charakter in Richtung auf eine Zweielektronen-Dreizentren-Bindung und ein nichtbindendes Elektronenpaar. Mit diesem Modell stimmt auch der zu  $85^\circ$  (Tab. 4b) ermittelte  $\text{H}-\text{P}-\text{H}$ -Winkel überein. Angesichts der großen Variationsbreite in den bisher publizierten  $\text{Li}-\text{P}$ -Abständen {[21, 22, 48] und dort zit. Lit.; s. auch [51]} läßt sich aber ein schwächender Einfluß der Dreizentren-Bindung und damit eine Bindungsverlängerung nicht erkennen.

Offensichtlich stellt das  $\text{Li}-\text{P}$ -Fragment in all diesen Verbindungen den durch sterische, aber auch elektronische Wechselwirkungen am leichtesten zu beeinflussenden Molekülteil dar. In diese Vielfalt der Werte [21, 22] ordnen sich die  $\text{Li}-\text{P}$ -Abstände sowohl im viergliedrigen Ring des Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphids  $\cdot \text{DME}$  **1** mit 256 pm als auch im Lithium-dihydrogenphosphid  $\cdot \text{DME}$  **2** entlang der Kette mit 254 und 260 pm ein. Der dirigierende Einfluß der Substituenten auf die Assoziation zu Ringen oder Ketten läßt sich bisher nicht abschätzen.

In beiden Phosphiden **1** und **2** wird eine Absättigung der Koordination am Lithium durch den Chelatliganden 1,2-Dimethoxyethan erreicht. Mit 202 bis 204 pm entsprechen die  $\text{Li}-\text{O}$ -Abstände den an zahlreichen derartigen Etheraten ([20] und dort zit. Lit.) beobachteten Werten. Während der fünfgliedrige Chelatring im Bis(trimethylsilyl)-Derivat **1** eine zweizählige Drehachse als kristallographisches Symmetrieelement aufweist und somit in der *twisted*-Form vorliegt, zeigt die Abfolge der Torsionswinkel im Lithium-dihydrogenphosphid  $\cdot \text{DME}$  (**2**) eindeutig eine *envelope*-Konformation an (Tab. 6) [29n]. Die Packung der für die jeweilige Verbindung charakteristischen Dimeren bzw. Polymeren ist in Abb. 3 und 4 dargestellt; auf eine Diskussion der Kristallstrukturen wird verzichtet.

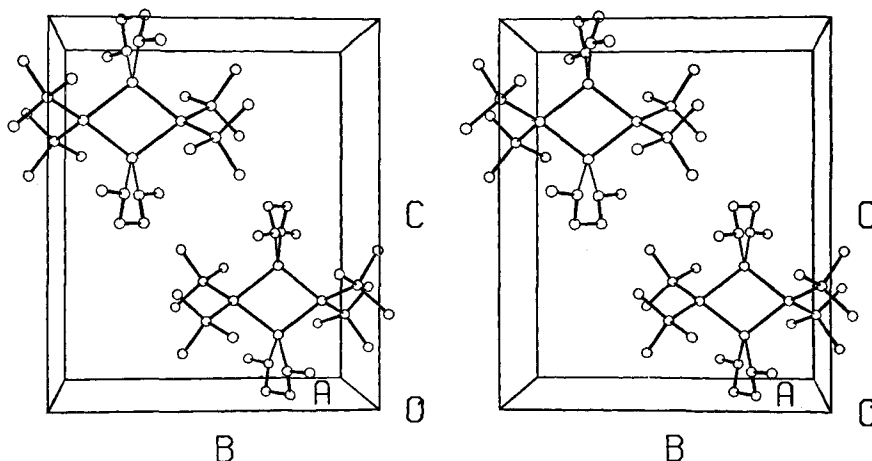


Abb. 3 Anordnung von Molekülen des dimeren Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphids  $\cdot \text{DME}$  (**1**) in der Elementarzelle.

Zur Verdeutlichung der Packung haben wir zwei Dimere eingezeichnet [29j] und auf die Wiedergabe von Wasserstoffatomen verzichtet.

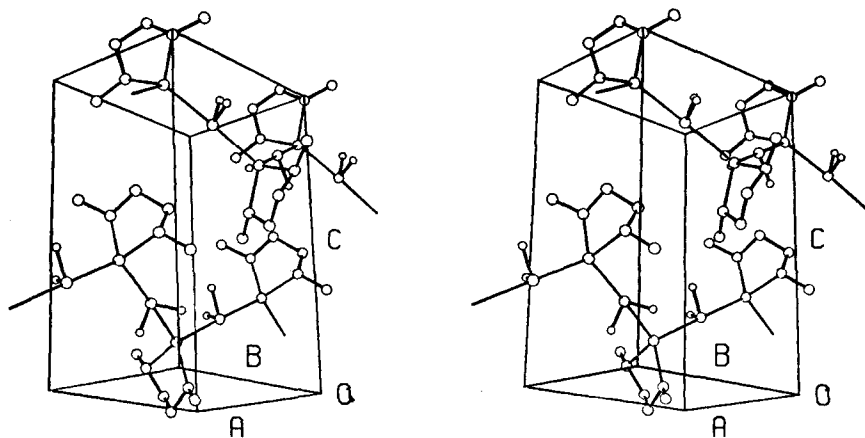


Abb. 4 Anordnung der Ketten des polymeren Lithium-dihydrogenphosphids · DME (2) in der Elementarzelle.

Zur Verdeutlichung der Packung sind nicht nur die zur Elementarzelle gehörenden vier, sondern in zwei Kettenausschnitten insgesamt sechs monomere Einheiten wiedergegeben [29j]. Die zum Chelatliganden 1,2-Dimethoxyethan gehörenden Wasserstoffatome haben wir nicht eingezeichnet.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aus Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie (BMFT) unter dem Förderkennzeichen 03-BE 1STU-0 gefördert. Die Berechnungen führten wir an den Anlagen CYBER 174 und CRAY 2 des Rechenzentrums der Universität Stuttgart durch. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, und der Firma Hoechst AG, Frankfurt/Main, für großzügige Unterstützung.

## Literatur

- [1] II. Mitteilung: MUNDT, O.; BECKER, G.; HARTMANN, H.-M.; SCHWARZ, W.: *Z. anorg. allg. Chem.* **572** (1989) 75.
- [2] BECKER, G.; SCHMIDT, H.; UHL, G.; UHL, W.: *Inorg. Synth.* **27** (1989), im Druck.
- [3] BECKER, G.; HÖLDERICH, W.: *Chem. Ber.* **108** (1975) 2484.
- [4] FRITZ, G.; HÖLDERICH, W.: *Z. anorg. allg. Chem.* **422** (1976) 104.
- [5] BECKER, G.; BECKER, W.; MUNDT, O.: *Phosphorus Sulfur* **14** (1983) 267.
- [6] APPEL, R.; KNOLL, F.; RUPPERT, I.: *Angew. Chem.* **93** (1981) 771.
- [7] BECKER, G.; BECKER, W.; KNEBL, R.; SCHMIDT, H.; HILDENBRAND, U.; WESTERHAUSEN, M.: *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 349.
- [8] BECKER, G.; BECKER, W.; KNEBL, R.; SCHMIDT, H.; WEEBER, U.; WESTERHAUSEN, M.: *Nova Acta Leopoldina, Neue Folge Nr. 264*, **59** (1985) 55.
- [9] REGITZ, M.; BINGER, P.: *Angew. Chem.* **100** (1988) 1541.
- [10] SCHÄFER, H.; FRITZ, G.; HÖLDERICH, W.: *Z. anorg. allg. Chem.* **428** (1977) 222.
- [11] BAUDLER, M.; EXNER, O.: *Chem. Ber.* **116** (1983) 1268.
- [12] BAUDLER, M.; TERNBERGER, H.; FABER, W.; HAHN, J.: *Z. Naturforsch.* **B34** (1979) 1690.
- [13] BECKER, G.; BIRKHAHN, M.; MASSA, W.; UHL, W.: *Angew. Chem.* **92** (1980) 756.
- [14] BECKER, G.; HILDENBRAND, U.; SCHMIDT, H.; SCHWARZ, W.; WESTERHAUSEN, M.: unveröffentlicht.
- [15] BAUDLER, M.; DÜSTER, D.; OUZOUNIS, D.: *Z. anorg. allg. Chem.* **544** (1987) 87; s. auch HAMILTON, T. P.; SCHAEFER, H. F. III: *Angew. Chem.* **101** (1989) 500.
- [16] SETZER, W. N.; v. RAGUÉ SCHLEYER, P.: *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 353.
- [17] v. RAGUÉ SCHLEYER, P.: *Pure Appl. Chem.* **56** (1984) 151.

- [18] ILSLEY, W. H.; SCHAAF, T. F.; GLICK, M. D.; OLIVER, J. P.: *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3769.
- [19] TECLÉ, B.; ILSLEY, W. H.; OLIVER, J. P.: *Organomet.* **1** (1982) 875.
- [20] BECKER, G.; HARTMANN, H.-M.; MÜNCH, A.; RIFFEL, H.: *Z. anorg. allg. Chem.* **530** (1985) 29.
- [21] BARTLETT, R. A.; OLMSTEAD, M. M.; POWER, P. P.: *Inorg. Chem.* **25** (1986) 1243.
- [22] BARTLETT, R. A.; RASIKA DIAS, H. V.; HOPE, H.; MURRAY, B. D.; OLMSTEAD, M. M.; POWER, P. P.: *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6921.
- [23] BECKER, G.; WITTHAUER, C.: *Z. anorg. allg. Chem.* **492** (1982) 28.
- [24] BECKER, G.; MÜNCH, A.; WITTHAUER, C.: *Z. anorg. allg. Chem.* **492** (1982) 15.
- [25] MUNDT, O.; BECKER, G.; RÖSSLER, M.; WITTHAUER, C.: *Z. anorg. allg. Chem.* **506** (1983) 42.
- [26] HEY, E.; HITCHCOCK, P. B.; LAPPERT, M. F.; RAI, A. K.: *J. Organomet. Chem.* **325** (1987) 1.
- [27] KREUTZKAMP, N.: *Chem. Ber.* **87** (1954) 919.
- [28] ISSLEIB, K.; TZSCHACH, A.: *Chem. Ber.* **92** (1959) 1118.
- [29] a) HAHN, TH. (Hrsg.): *International Tables for Crystallography, Vol. A Space-Group Symmetry*, Dordrecht (NL): Reidel Publ. Comp., 1983; b) KITAIGORODSKII, A. I.: *Organic Chemical Crystallography*, New York: Consultants Bureau, 1961; c) HUHEEY, J. E.: *Anorganische Chemie*, Berlin: de Gruyter, 1988; S. 278; d) MAIN, P.; LESSINGER, L.; WOLFFSON, M. M.: *MULTAN 77*, York: Department of Physics, University of York, 1977; e) SHELDRIK, G. M. in SHELDRIK, G. M.; KRÜGER, C.; GODDARD, R. (Hrsg.): *SHELXS-83, Crystallographic Computing 3*; Oxford: University Press, 1985, S. 175ff.; f) STEWART, J. M. (Hrsg.): *The X-Ray System, Version of 1976, Technical Report TR-446 of the Computer Science Center, College Park (Maryland): University of Maryland, 1976*; g) CROMER, D. T.; MANN, J. B.: *Acta Crystallogr.* **A24** (1968) 321; h) STEWART, R. F.; DAVIDSON, E. R.; SIMPSON, W. T.: *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3175; i) IBERS, J. A.; HAMILTON, W. C. (Hrsg.): *International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. IV*, Birmingham (GB): Kynoch Press, 1974, S. 47; j) JOHNSON, C.-K.: *ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structures Illustrations*, Oak Ridge (Tennessee): Oak Ridge National Laboratory, 1965; k) HAMILTON, W. C.: *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 609; l) CAHN, R. S.; SIR INGOLD, C.; PRELOG, V.: *Angew. Chem.* **78** (1966) 413; m) *Deutscher Zentralausschuß für Chemie: Internationale Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie, Bd. 2*, Weinheim: Verlag Chemie, 1976, S. 54 u. 134; n) ALLMANN, R. in RHEINGOLD, A. L. (Hrsg.): *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Amsterdam: Elsevier, 1977, S. 25; o) COTTON, F. A.; WILKINSON, G.: *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., New York: Wiley-Interscience, 1980, S. 439.
- [30] HITCHCOCK, P. B.; LAPPERT, M. F.; POWER, P. P.; SMITH, S. J.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1669.
- [31] JONES, R. A.; STUART, A. L.; WRIGHT, T. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7459.
- [32] ANDERSON, D. M.; HITCHCOCK, P. B.; LAPPERT, M. F.; MOSS, I.: *Inorg. Chim. Acta* **141** (1988) 157.
- [33] BECKER, G.; DAUTEL, J.: unveröffentlicht.
- [34] HÖNLE, W.; v. SCHNERING, H. G.: *Z. anorg. allg. Chem.* **440** (1978) 171.
- [35] BECKER, G.; GUTEKUNST, G.; WITTHAUER, C.: *Z. anorg. allg. Chem.* **486** (1982) 90.
- [36] BECKER, G.; FREUDENBLUM, H.; WITTHAUER, C.: *Z. anorg. allg. Chem.* **492** (1982) 37.
- [37] ROLLER, S.; DRÄGER, M.; BREUNIG, H.-J.; ATEs, M.; GÜLEC, S.: *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [38] BECKER, G.; BECKER, W.; SCHWARZ, W.: *unveröffentlicht*.
- [39] BECKER, G.; SCHMIDT, M.: *unveröffentlicht*.
- [40] ENGELHARDT, L. M.; LEUNG, W.-P.; RASTON, C. L.; TWISS, P.; WHITE, A. H.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 321.
- [41] ATWOOD, J. L.; FJELDBERG, T.; LAPPERT, M. F.; LUONG-THI, N. T.; SHAKIR, R.; THORNE, A. J.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1163.
- [42] LAPPERT, M. F.; ENGELHARDT, L. M.; RASTON, C. L.; WHITE, A. H.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1323.

- [43] COLVIN, E.: *Silicon in Organic Synthesis*; London: Butterworths 1981, S. 12ff.
- [44] BOHM, J.; DORNBERGER-SCHIFF, K.: *Acta Crystallogr.* **23** (1967) 913.
- [45] JONES, R. A.; KOSCHMIEDER, S. U.; NUNN, C. M.: *Inorg. Chem.* **26** (1987) 3610.
- [46] EDWARDS, T. H.; MONCUR, N. K.; SNYDER, L. E.: *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 2139.
- [47] SERVETZ, M. H.; WESTON, jr., R. E.: *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 898; BARTELL, L. S.; HIRST, R. C.: *J. Chem. Phys.* **31** (1959) 449.
- [48] HEY, E.; WELLER, F.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 782.
- [49] BERGERHOFF, G.; SCHULTZE-RHONHOF, E.: *Acta Crystallogr.* **15** (1962) 420.
- [50] JACOBS, H.; HASSIEPEN, K. M.: *Z. anorg. allg. Chem.* **531** (1985) 108.
- [51] ABLE, A. M.; COWLEY, A. H.; JONES, R. A.; POWER, J. M.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1446.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. März 1989.

Anshr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER, Dr. HANS-MARTIN HARTMANN und Dr. WOLFGANG SCHWARZ, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen)