

Reaktivität von Lithiumphosphanid gegenüber dem voluminösen Heteroallen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Zoltan Pentelencik
aus Waiblingen

Hauptberichter:	Prof. Dr. G. Becker
Mitberichter:	Prof. Dr. D. Gudat
Weiterer Prüfer:	Prof. Dr. J. van Slageren
Tag der mündlichen Prüfung:	20.07.2012

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

2012

Clarke's three laws:

1. *When a distinguished but elderly scientist states that something is possible, he is almost certainly right. When he states that something is impossible, he is very probably wrong.*
2. *The only way of discovering the limits of the possible is to venture a little way past them into the impossible.*
3. *Any sufficiently advanced technology is indistinguishable from magic.*

– Arthur C. Clarke

“Never Surrender Dreams.”

– J. Michael Straczynski

Inhaltsverzeichnis

Liste der verwendeten Abkürzungen.....	9
1 Einleitung	10
1.1 Verbindungen mit einer Phosphor-Kohlenstoff-(p-p) π -Mehrfachbindung.....	10
1.2 $1\lambda^3$ -Phosphaalkene mit inverser Polarität der P=C-Bindung und 2-Amino- $1\lambda^3$ -phosphaalkine.....	16
1.2.1 $1\lambda^3$ -Phosphaalkene.....	16
1.2.2 2-Amino- $1\lambda^3$ -phosphaalkine.....	22
1.3 Diacylphosphane und -phosphanide sowie ihre Stickstoff-Analoga.....	26
1.4 Primäre Phosphane und ihre Stabilität.....	35
2 Gang der Untersuchung	41
2.1 Lithium-bis[<i>N</i> -(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)carbamoyl]phosphanid (I) – (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-Isomer aus der Umsetzung von Lithiumphosphanid mit zwei Äquivalenten 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenylisocyanat.....	41
2.1.1 Darstellung und spektroskopische Untersuchungen.....	41
2.1.1.1 NMR-Spektren des in d_6 -Benzol gelösten Lithium-dicarbamoylphosphanids (<i>Z</i>)- I	42
2.1.1.2 NMR-Spektren des in d_8 -Tetrahydrofuran gelösten Lithium-dicarbamoylphosphanids (<i>E</i>)- I	44
2.1.1.3 Signale weiterer Isomere im ^{31}P -NMR-Spektrum.....	47
2.1.2 Molekül- und Kristallstruktur des $2\lambda^3$ -Phospha-3-enamin-1-ons {(1,2-Dimethoxyethan- <i>O,O'</i>)-(1,2-dimethoxyethan- <i>O</i>)-(E)-[<i>N</i> -(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)amino]-[<i>N'</i> -(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)carbamoylphosphanylidene]methanolato}lithium ((<i>E</i>)- I).....	53
2.1.2.1 Strukturbestimmung.....	53
2.1.2.2 Strukturdiskussion im Vergleich.....	56
2.1.2.3 Strukturdiskussion im Detail.....	58
2.1.2.4 Diskussion der N-H \cdots O-Brücke.....	70

2.1.3	Quantenchemische Berechnungen an einigen Isomeren des $2\lambda^3$ -Phosphapropansäure-diamids ($2\lambda^3$ -Phosphamalondiamid).....	81
2.1.4	Vergleich mit Malonsäurediamiden (Malonamiden).....	84
2.1.4.1	Struktur von Malonamiden und Thiomalonamiden.....	84
2.1.4.2	Komplexbildung mit Malonamiden und Thiomalonamiden.....	89
2.1.4.3	Fulvenologe Malonamide.....	92
2.2	[Phosphanyl- <i>N</i> -(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)iminoformiato- <i>O</i>]lithium (II).....	94
2.2.1	Darstellung aus 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenylisocyanat und Lithiumphosphanid im Molverhältnis 1:1 und spektroskopische Untersuchungen.....	94
2.2.1.1	Analyse der an einer d_8 -Tetrahydrofuran-Lösung aufgenommenen NMR-Spektren von Verbindung II	95
2.2.1.2	Analyse der an einer d_8 -Toluol-Lösung aufgenommenen NMR-Spektren von Verbindung II	100
2.2.2	Molekül- und Kristallstruktur des Komplexes Bis(1,2-dimethoxyethan- <i>O,O'</i>)-bis[μ -(<i>Z</i>)-phosphanyl- <i>N</i> -(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)iminoformiato- <i>O</i>]dilithium [(<i>Z</i>)- II] ₂	103
2.2.2.1	Strukturbestimmung.....	103
2.2.2.2	Strukturdiskussion im Detail.....	104
2.3	(1,2-Dimethoxyethan- $1\kappa^2O,O'$)(1,2-dimethoxyethan- $2\kappa^2O,O'$)-(<i>Z</i>)-[phosphanidyl- <i>N</i> -(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)iminoformiato- $1\kappa^2N,O-2\kappa^2P$]dilithium (III).....	125
2.3.1	Darstellung und spektroskopische Untersuchung.....	125
2.3.2	Molekül- und Kristallstruktur des Kontaktionenpaares { III' ·LiPH ₂ } ₂	128
2.3.2.1	Strukturbestimmung.....	128
2.3.2.2	Strukturdiskussion.....	129
2.3.2.3	Azaenolate als Chelatliganden am Lithium.....	140
2.3.2.4	Strukturelle Vielfalt bisher untersuchter Lithate.....	147
2.3.2.5	Abschließende Anmerkung.....	166
2.4	Der Packungskomplex Bis(1,2-dimethoxyethan- <i>O,O'</i>)bis(μ -phosphanido)dilithium-2,4,6-Trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinan ($2 \cdot \frac{1}{2}/1$) {[(dme)Li-PH ₂] ₂ -[H ₅ C ₆ -NCO] ₃ } (IV-TRI)...	168
2.4.1	Darstellung.....	168
2.4.2	Molekül- und Kristallstruktur.....	169
2.4.2.1	Strukturbestimmung.....	169
2.4.2.2	Strukturdiskussion im Detail.....	171

3 Experimenteller Teil	186
3.1 Synthese der Ausgangsverbindungen.....	188
3.1.1 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylnitrobenzol.....	188
3.1.2 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenylamin.....	188
3.1.3 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenylisocyanat.....	188
3.1.4 (1,2-Dimethoxyethan- <i>O,O'</i>)lithiumphosphanid.....	188
3.2 Synthese neuer Verbindungen.....	189
3.2.1 Lithium-bis[<i>N</i> -(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)carbamoyl]phosphanid (I).....	189
3.2.2 [Phosphanyl- <i>N</i> -(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)iminoformiato- <i>O</i>]lithium (II).....	191
3.2.3 (1,2-Dimethoxyethan-1 κ^2O,O')(1,2-dimethoxyethan-2 κ^2O,O')-(<i>Z</i>)-[phosphanidyl- <i>N</i> -(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)iminoformiato-1 κ^2N,O -2 κ^2P]dilithium (III).....	193
4 Zusammenfassung	195
5 Abstract	205
6 Anhang	214
6.1 {(1,2-Dimethoxyethan- <i>O,O'</i>)-(1,2-dimethoxyethan- <i>O</i>)-(<i>E</i>)-[<i>N</i> -(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)-amino]-[<i>N'</i> -(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)carbamoylphosphanyliden]methanolato} lithium ((<i>E</i>)- I)	215
6.2 Bis(1,2-dimethoxyethan- <i>O,O'</i>)-bis[μ -(<i>Z</i>)-phosphanyl- <i>N</i> -(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)iminoformiato- <i>O</i>]dilithium [(<i>Z</i>)- II] ₂	218
6.3 Kontaktionenpaar { III' ·LiPH ₂ } ₂	221
6.4 Bis(1,2-dimethoxyethan- <i>O,O'</i>)bis(μ -phosphanido)dilithium-2,4,6-Trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinan (2·½/1) (IV-TRI).....	224
6.5 Verzeichnis der dargestellten Verbindungen.....	228
Literaturverzeichnis	229

Liste der verwendeten Abkürzungen

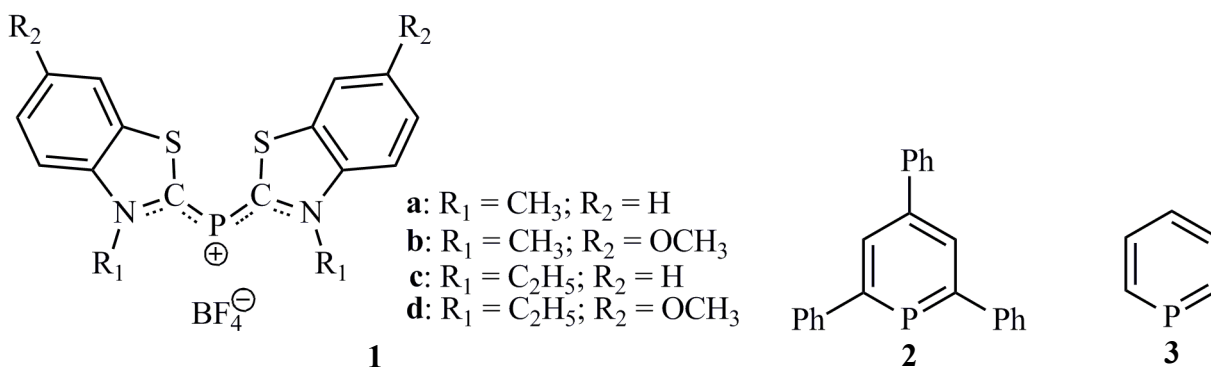
Ad	Adamantyl
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
<i>c</i> -Hex	Cyclohexyl
Me	Methyl
Mes	2,4,6-trimethylphenyl
Mes*	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl
Ph	Phenyl
DME/dme	1,2-Dimethoxyethan
THF/thf	Tetrahydrofuran
Abb.	Abbildung
ber.	berechnet
gef.	gefunden
Gl.	Gleichung
Tab.	Tabelle
ZT	Zimmertemperatur

1 Einleitung

1.1 Verbindungen mit einer Phosphor-Kohlenstoff-(p-p) π -Mehrfachbindung

Phosphor ist heute nicht nur ein „Feuer [...], das sich durch Licht und Rauch offenbart“, wie es *Leibniz* 1710 beschrieb [1], und nicht nur ein essenzielles Element, das vom primitivsten Organismus bis zum Menschen zu finden ist, sondern gehört mit einer Weltjahresproduktion seiner Verbindungen im Megatonnenmaßstab zu den wichtigsten Produkten der chemischen Industrie [2].

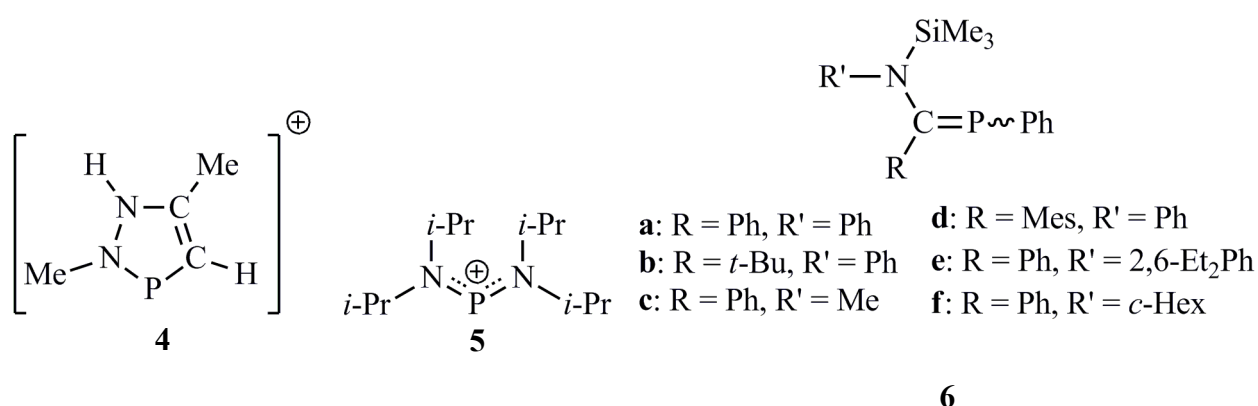
Die vorliegende Dissertation mit Untersuchungen zur Reaktivität von Lithiumphosphanid LiPH_2 gegenüber dem Organylisocyanat $\text{Mes}^*\text{-N=C=O}$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-butylphenylisocyanat}$) führt aber weder in den biochemischen noch den industriellen Bereich der Phosphorchemie, sondern zu Verbindungen mit niedrig koordinierten Phosphoratomen. Deshalb soll dieses seit etwa vierzig bis fünfzig Jahren bekannte Gebiet in Bezug auf unterschiedliche Verbindungsklassen in der Einleitung näher beleuchtet werden.



Da nach der „klassischen Doppelbindungsregel“ [3-5] Elemente ab der 2. Periode keine (p-p) π -Bindungen in nennenswertem Umfang ausbilden können, sollten unter Normalbedingungen auch keine stabilen niedrigkoordinierten Phosphorverbindungen existieren. Diese Ansicht [6] vertrat man noch in den 1970er Jahren, obwohl bereits damals Verbindungen wie die Alkyliden- und Iminophosphorane oder das von *Gier* 1961 erhaltene, schon ab $-130\text{ }^\circ\text{C}$ zur Polymerisation

neigende $1\lambda^3$ -Phosphaalkin $H-C\equiv P$ [7], bei dem man auch ohne eine durch Röntgenstrukturanalyse oder Elektronenbeugungsuntersuchungen ermittelte Molekülstruktur von einer Element-Phosphor-Mehrfachbindung ausging, bekannt waren. *Dimroth* und *Hoffmann* ist es 1964 erstmals gelungen mehrere Phosphamethincyanin-Salze **1** mit einem $\sigma^2\lambda^3$ -Phosphoratom in einer bei 0 °C ablaufenden Reaktion zwischen *N*-Alkyl-2-chlorbenzthiazolium-tetrafluoroboraten und Tris(hydroxymethyl)-phosphan herzustellen [8]. Schon zwei Jahre später konnte *Allmann* durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse am Perchlorat von **1c** die Ergebnisse bestätigen [9]. Weitere Beispiele für thermodynamisch stabile Verbindungen mit niedrigkoordiniertem Phosphor folgten 1966 mit dem 2,4,6-Triphenylphosphabenzol **2** von *Märkl* [10] und 1971 mit dem unsubstituierten Phosphabenzol **3** von *Ashe* [11]. Den aufgeführten Verbindungen gemeinsam ist der Einbau des Phosphoratoms in eine delokalisierte und damit verstärkte (p-p) π -Bindung.

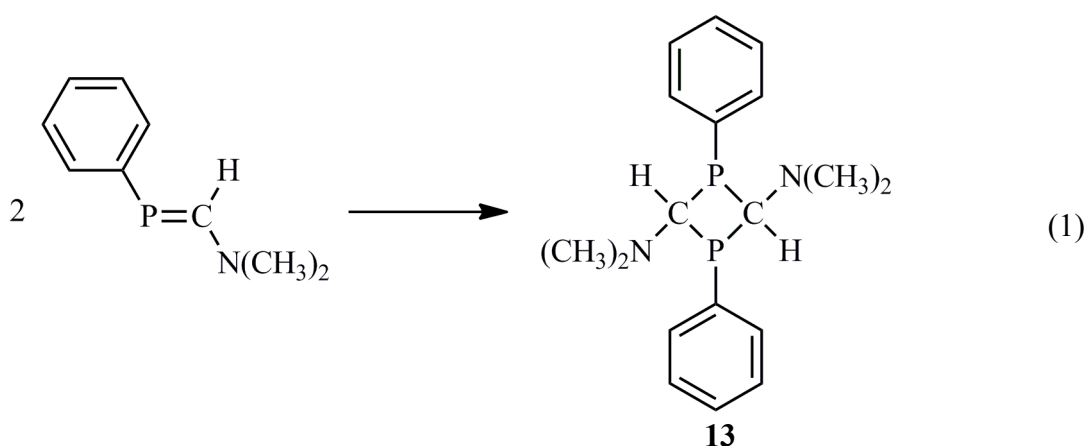
Nachfolgende Untersuchungen haben gezeigt, dass die im σ - und π -Bereich gegensätzlich polarisierte P=C-Bindung [12], durch geeignete Substituenten am Phosphor- und/oder Kohlenstoffatom mit p-Elektronen oder einem konjugierten π -Elektronensystem über eine Elektronenverschiebung stabilisiert werden kann [13]. Eine derartige Stabilisierung wird zum Beispiel für das Diazaphospholium-Kation **4** mit seinem delokalisierten 6π -Elektronensystem postuliert [14]. Ähnlicher Auffassung sind auch *Cowley* et al. [15] beim Bis(diisopropylamino)phosphenium-Kation **5**; hier wird eine Stabilisierung durch die π -Rückbindung des nichtbindenden Elektronenpaars am Stickstoff-Substituenten in das leere 3p-Orbital am Phosphoratom erreicht [16]. Demzufolge ist nicht überraschend, dass in den letzten Jahrzehnten eine große Zahl von Verbindungen mit einem P=C-N-Fragment synthetisiert worden ist.



Amidine und die zugehörigen Amidinate beinhalten ein 1,3-Diazaallyl-System und haben als Liganden in der Komplexchemie weite Verbreitung gefunden [17, 18]. Man sieht in ihnen potenzielle Katalysatoren für unterschiedliche Polymerisationsreaktionen. Die entsprechenden 1-Phospha-Analoga **6** haben *Issleib* et al. 1978 aus Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan und

bildet sich bei einer vergleichbaren Reaktion des Phosphanids mit Benzonitril und anschließender Protonierung durch *tert*-Butylalkohol [25]. *Boéré* et al. gelangten 2002 durch Umsetzung von 2,6-Diisopropylphenylphosphan Dipp-PH_2 und *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4-tolylmidin über 4 Tage bei 210 °C direkt zum *N,P*-disubstituierten 2-Aminophosphaalken 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2-*p*-tolyl-1-phospha-3-azaprop-1-en **11** und konnten die Verbindung strukturell charakterisieren [26].

Die zuvor angesprochenen Reaktionswege sind nach Ansicht von *Bertrand* u. a. [27] zur Synthese von *N*-Arylphosphaformamidinen und -amidinen nicht geeignet. Die Autoren berichteten deshalb 2007 über eine weitere Möglichkeit zur Darstellung derartiger Verbindungen, die auch als Edukte für die noch unbekanntenen *P,N*-heterocyclischen Carbene (*P*-NHCs) Verwendung finden könnten. Sie setzten *N*-Arylformimidate $\text{ArN}=\text{C}(\text{H})\text{OEt}$ mit verschiedenen Lithium-diorganyl- und Lithium-organylphosphaniden um und erhielten mit beispielsweise Di-*tert*-butyl- oder aber (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)trimethylsilylphosphanid unter Substitution der Ethoxy-Gruppe das zugehörige *N*-Aryl-*P*-di-*tert*-butylphosphaformamidin bzw. nach Verschiebung der Trimethylsilyl-Gruppe zum Stickstoffatom *N*-Aryl-*N*-(trimethylsilyl)-*P*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-methylidenphosphan. Mit beispielsweise der äquimolaren Menge Lithium-(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphanid kommt es allerdings zur Dismutierung; isoliert werden 2,4,6-Trimethylphenylphosphan und Lithium-*N*-aryl-*P*-(2,4,6-trimethylphenyl)phosphaformamidinat. Mit der entsprechenden Menge *n*-Butyllithium kann noch während der Reaktion das gebildete 2,4,6-Trimethylphenylphosphan in das sich ebenfalls umsetzende Phosphanid überführt werden. Am Komplex [Tris(tetrahydrofuran)lithium]-*N*-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-*P*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-phosphaformamidinat (**12**) konnte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

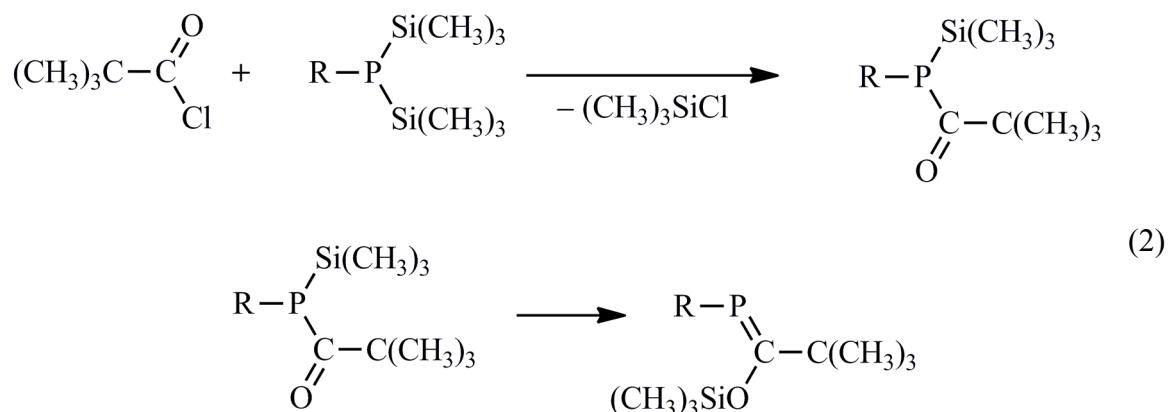


Obwohl das Lithium-Kation eindeutig an das Stickstoffatom gebunden ist, ordnen die Autoren diese Verbindung bei den Phosphaformamidinaten ein.

Bei mangelnder sterischen Abschirmung ist die thermodynamische Stabilisierung der P=C-N-Einheit jedoch nicht ausreichend gegeben, so dass leicht eine Dimerisierung und damit die Bildung einer stabileren Verbindung eintritt [21, 22, 28-31]; so entsteht z.B. nach Gl. 1 aus (*E*)-(Dimethylaminomethyliden)phenylphosphan das 1,3-Diphosphetan **13** [29].

Neben der Anwesenheit eines zur Delokalisation von p- oder π -Elektronen fähigen Substituenten an der P=C-Bindung hat sich die kinetische Stabilisierung durch voluminöse Substituenten wie *tert*-Butyl, Trimethylsilyl, Adamantyl oder 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl als wertvoll bei der Darstellung von Phosphaalkenen erwiesen. So hat *Becker* 1976 durch die Verwendung von 2,2-Dimethylpropionylchlorid und organylsubstituierten Bis(trimethylsilyl)phosphanen die ersten bei Zimmertemperatur stabilen Phosphaalkene (**14**) mit isolierter P=C-Doppelbindung dargestellt. Hier sorgt eine *tert*-Butyl-Gruppe am Kohlenstoffatom für die nötige sterische Abschirmung; an Phosphor ist eine Methyl-, *tert*-Butyl-, Cyclohexyl- oder Phenyl-Gruppe gebunden [32]. Bei dieser Reaktion wird im ersten Schritt eine Trimethylsilyl-Gruppe am Phosphor durch den Acylrest substituiert; dann verschiebt sich der zweite Trimethylsilyl-Rest vom Phosphor- zum Carbonyl-Sauerstoffatom (Gl. 2).

Zwei Jahre später stellten *Bickelhaupt* et al. durch Reaktion von Dichlor(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan mit einem 50proz. Überschuss an Diphenylmethyllithium sowie anschließender Dehydrohalogenierung der Zwischenverbindung mit 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU) das erste ausschließlich arylsubstituierte, thermisch stabile Phosphaalken **15** mit isolierter P=C-Doppelbindung dar [33]. Eine Bestätigung der Konstitution über eine Röntgenstrukturanalyse folgte

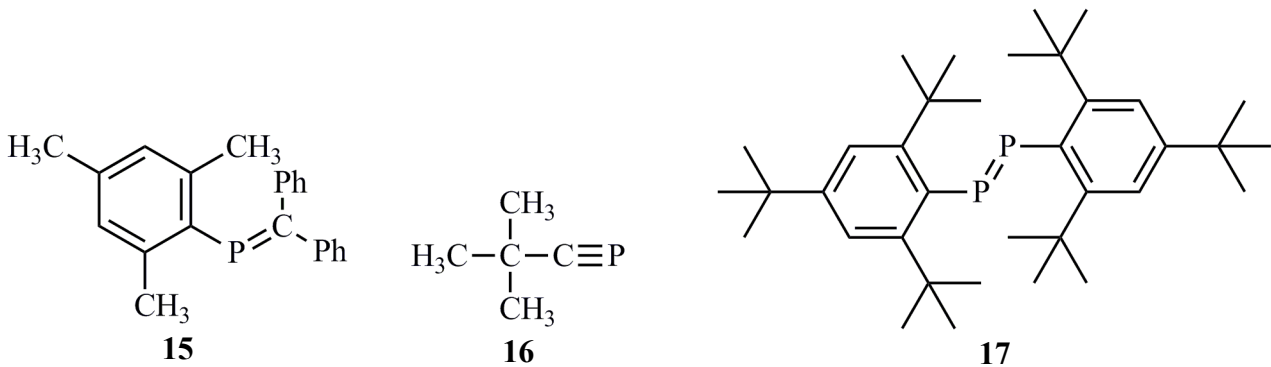


R = Me, *t*-Bu, *c*-Hex, Ph

wenige Jahre später [34]. 1986 veröffentlichten *Becker* und Mitarb. die Struktur des aus der Schmelze polymorph als Stapelvariante kristallisierenden (Diphenylmethyliden)mesitylphosphans [35].

Auch die erste bei Zimmertemperatur unter Schutzgas stabile Verbindung mit einer $P\equiv C$ -Dreifachbindung, das *tert*-Butyl-1 λ^3 -phosphaethin **16**, konnte aufgrund sterischer Abschirmung durch die *tert*-Butyl-Gruppe im Jahre 1981 durch *Becker*, *Gresser* und *Uhl* synthetisiert werden [36].

Nicht nur $P-C$ -Mehrfachbindungen lassen sich durch voluminöse Substituenten kinetisch stabilisieren; auch die Synthese der ersten Verbindung mit einer lokalisierten $P=P$ -Doppelbindung, das Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphen **17**, von *Yoshifuji* et al. aus dem Jahre 1981 demonstriert die Gültigkeit dieses Ansatzes eindrucksvoll [37].

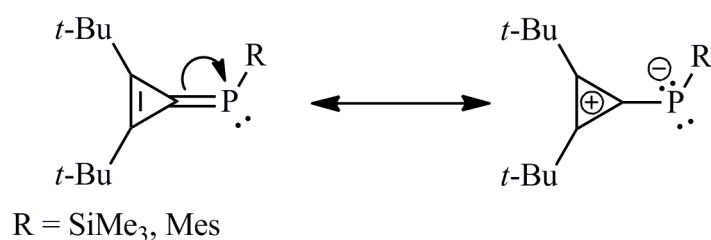


1.2 $1\lambda^3$ -Phosphaalkene mit inverser Polarität der P=C-Bindung und 2-Amino- $1\lambda^3$ -phosphaalkine

1.2.1 $1\lambda^3$ -Phosphaalkene

Im Vergleich zur N=C-Bindung der Imine ist die Polarität der P=C-Bindung von $1\lambda^3$ -Phosphaalkenen nach $P^{\delta+}-C^{\delta-}$ nicht nur umgekehrt, sondern auch weniger stark ausgeprägt. Grund ist der geringere Elektronegativitätsunterschied zwischen Kohlenstoff und Phosphor im Vergleich zu Stickstoff. In ihrer Reaktivität ähneln sie daher eher den Alkenen als den Iminen; aus dieser Ähnlichkeit resultiert einerseits die Bezeichnung „carbon copy“ [38], andererseits aber auch das aktuelle Interesse an Polymeren auf P-C-Basis [39]. Nichtsdestotrotz verhalten sich Verbindungen mit niedrig koordinierten Phosphoratomen wegen des freien Elektronenpaares am Heteroatom anders als die Kohlenstoff-Analoga; deswegen ist oft eine Maskierung im Sinne einer Komplexierung notwendig, wenn eine analoge Reaktion durchgeführt werden soll [40].

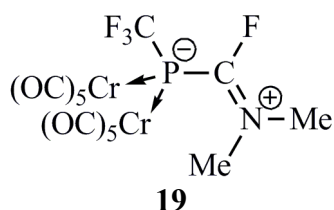
Regitz et al. haben 1989 erstmals bei der Synthese von 2,3-Di-*tert*-butylcyclopropylidenphosphanen (**18**) auf Grund von *ab initio* Rechnungen sowie des Reaktionsverhaltens auf eine inverse Polarität dieser P=C-Doppelbindung hingewiesen. Im Vergleich zu anderen $1\lambda^3$ -Phosphaalkenen zeigen diese Verbindungen mit $-74,1$ bzw. $-23,2$ ppm extrem hochfeldverschobene ^{31}P -NMR-Signale [41].



18

Während bei diesen $1\lambda^3$ -Phosphaalkenen schon wegen der Hückel-Aromatizität und einer damit begünstigten zwitterionischen Grenzstruktur mit dem Cyclopropenylium-Kation eine inverse Polarität erwartet werden kann, geht sie bei *C*-amino-substituierten $1\lambda^3$ -Phosphaalkenen aus einem geänderten Reaktionsverhalten hervor. So haben *Grobe* et al. bereits ein Jahr vor *Regitz* über (*P*-Trifluormethyl)diorganylamino- $1\lambda^3$ -phosphaalkene des Typs $\text{F}_3\text{C}-\text{P}=\text{C}(\text{F})\text{NR}_2$ berichtet, die wegen der „P=C-N-Konjugation“ keine Reaktivität gegenüber H-aciden Reagenzien wie HCl, ROH oder R_2NH erkennen lassen [42]. Bei der Reaktion von $\text{F}_3\text{C}-\text{P}=\text{C}(\text{F})\text{NMe}_2$ mit $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})$

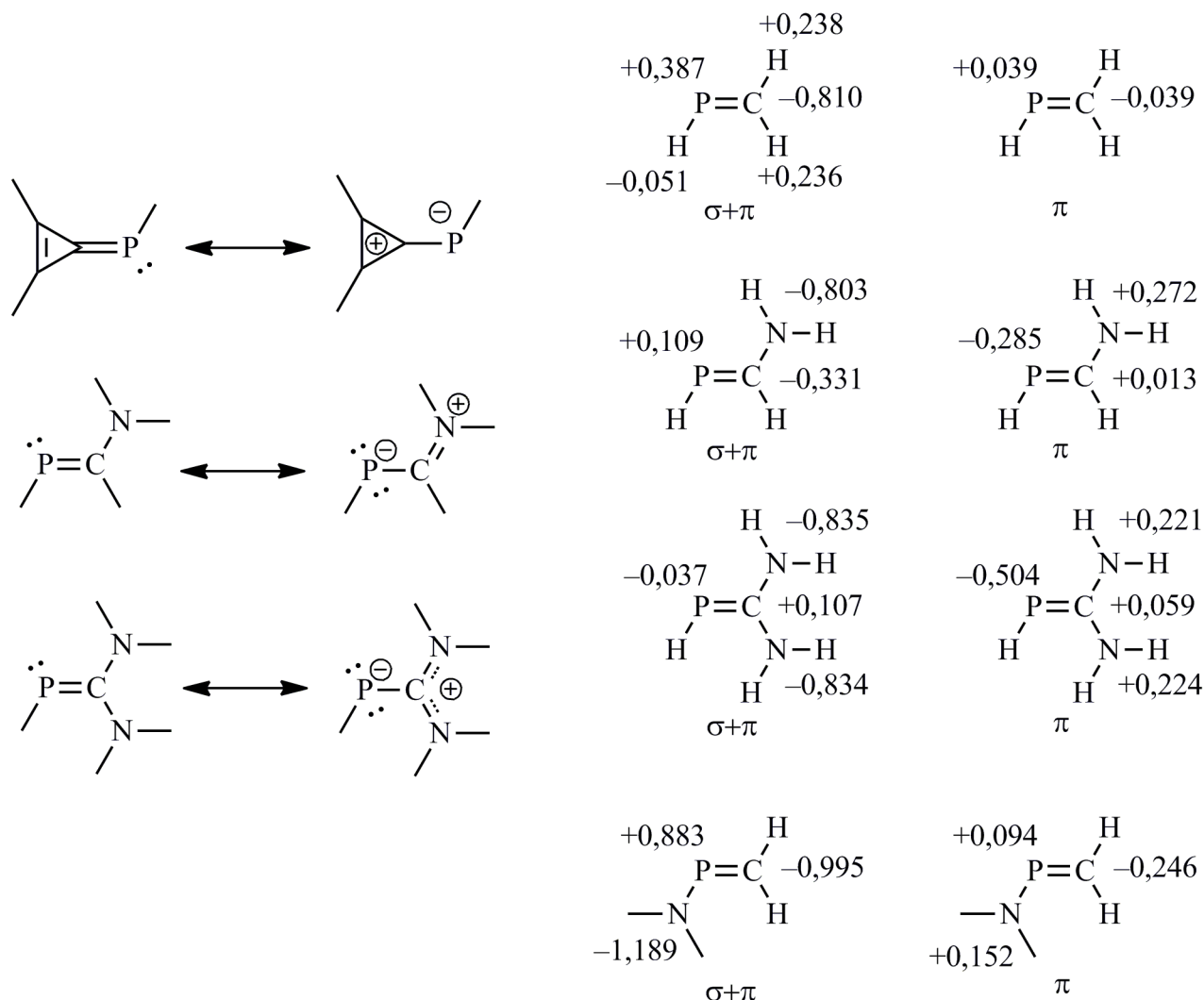
entstand der Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{F}_3\text{C}-\text{P}=\text{C}(\text{F})\text{NMe}_2]$, der sich in organischen Lösungsmitteln in einen Zweikernkomplex umwandelt. Da NMR-spektroskopische Untersuchungen keine Aussagen über die Koordination der zweiten $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe an den Liganden erlaubten, konnte erst zwei Jahre später über eine Röntgenstrukturanalyse des zweikernigen Komplexes **19** eine neuartige η^1, μ_2 -Koordination am Phosphor aufgefunden werden [43]. Eine derartige Struktur ist nur möglich, wenn man die Existenz eines negativ geladenen Phosphoratoms mit formal zwei Elektronenpaaren annimmt.



Bestätigt wurde die aus Molekülstrukturen und der chemischen Reaktivität abgeleitete inverse Polarität der $\text{P}=\text{C}$ -Bindung durch vergleichende quantenchemische Rechnungen am Methylenphosphan $\text{H}_2\text{C}=\text{P}\sim\text{H}$ und den Amino-Derivaten $\text{H}_2\text{N}(\text{H})\text{C}=\text{P}\sim\text{H}$, $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{P}\sim\text{H}$ sowie $\text{H}_2\text{C}=\text{P}\sim\text{NH}_2$ zunächst in einer Publikation von *Chernega et al.* [44] aus dem Jahr 1991 und nachfolgend von *Weber, Schoeller* u. a. [45]. Während nach einer zu Beginn der letztgenannten Veröffentlichung [45] aufgeführten NBO-(Natural Bond Orbital-)Analyse die π -Bindung des Methylenphosphans mit Werten von $+0,039e^\ominus$ am P und $-0,039e^\ominus$ am C zum Kohlenstoffatom hin schwach negativ polarisiert ist, tritt beim *C*-Monoamino- $1\lambda^3$ -phosphaalken mit $-0,285e^\ominus$ am P und $+0,013e^\ominus$ am C eine Umkehr in Richtung auf das Phosphoratom hin auf. Der Effekt ist am *C,C*-Diamino- $1\lambda^3$ -phosphaalken noch ausgeprägter (P $-0,504e^\ominus$; C $+0,059e^\ominus$), kehrt sich aber bei den *P*-Amino- $1\lambda^3$ -phosphaalkenen wieder um, so dass dem Methylenphosphan ähnliche Werte von $+0,094e^\ominus$ am P und $-0,246e^\ominus$ am C zukommen (Schema 1). *Chernega et al.* [44] haben in ihrer Publikation den sich aus den unterschiedlichen Partialladungen sowie einer Konjugation des zur $\text{P}=\text{C}$ -Ebene orthogonal ausgerichteten freien Elektronenpaares am sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom mit dem $\pi(\text{P}=\text{C})$ -System resultierenden Einfluss auf die $\text{N}-\text{C}$ - und $\text{P}-\text{C}$ -Bindungslänge ausführlich analysiert und in lesenswerter Weise diskutiert. Beispielsweise sind die Einflüsse bei den *P*-Amino- $1\lambda^3$ -phosphaalkenen gegenläufig, so dass es hier zu einer geringfügigen Verkürzung sowohl der $\text{P}-\text{N}$ - als auch der $\text{P}=\text{C}$ -Bindung gegenüber dem jeweiligen Standard kommt.

Mit unterschiedlichen Polaritäten des $\pi(\text{P}=\text{C})$ -Systems geht eine Änderung des $\text{P}=\text{C}$ -Abstandes einher: Ist eine Konjugation des $\pi(\text{P}=\text{C})$ -Systems mit dem *p*-Orbital am Stickstoffatom der in der $\text{P}=\text{C}$ -Ebene liegenden Amino-Gruppe möglich, so verlängert sich in den *C*-aminosubstituierten Vertretern der $\text{P}-\text{C}$ -Abstand von dem für organylsubstituierte $1\lambda^3$ -Phosphaalkene zu 165 bis 167 pm

[13, 46] angegebenen Standard auf 170 bis 176 pm [44]. Gleichzeitig tritt eine Verkürzung des C–N-Abstandes in Richtung auf die Länge einer Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung ein. Auf die für *P*-Amino-1 λ^3 -phosphaalkene typischen geringfügigen Änderungen wurde bereits zuvor hingewiesen.

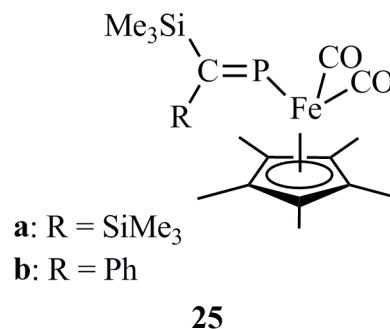
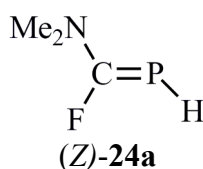
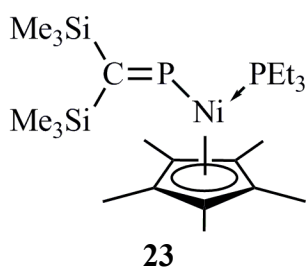
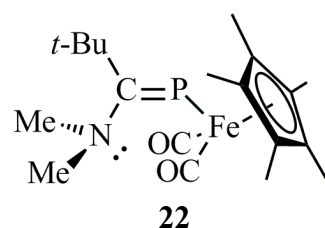
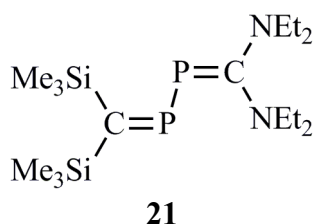
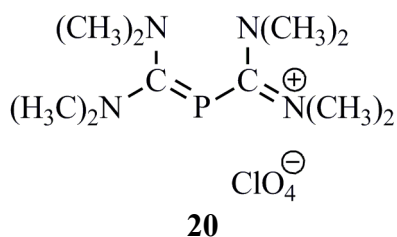


Scheme 1 Mesomere Grenzstrukturen (links) und Ladungsverteilung nach NBO-Berechnungen (rechts) in $\text{H}_2\text{C}=\text{PH}$ und seinem mono- und disubstituierten Amino-Derivat. Wiedergegeben nach [45]

Die längsten Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindungen findet man obigen Ausführungen zufolge in 1 λ^3 -Phosphaalkenen mit einer elektronegativen Gruppe am Kohlenstoffatom und einem Substituenten mit +M-Charakter am Phosphoratom. Hierher gehören beispielsweise das 2-Phosphaallyl-System im Kation von Verbindung **20** [47] mit einer Dimethylammonium- und einer Dimethylamino-Gruppe in 1,3-Stellung sowie die Enolform des Bis(2,2-dimethylpropionyl)-phosphans (Divaloylphosphans) (**26**) [48]; der P–C-Abstand ist auf 179,6 bzw. 180,1 pm verlängert. Ein weiteres markantes Beispiel stellt das beide Effekte in sich vereinigende 2,3-Di-phosphabutadien **21** dar: auf der bis(diethylamino)-substituierten Seite findet sich ein P=C-Abstand

von 177,8 pm, während für die bis(trimethylsilyl)-substituierte Seite ein Wert von 168,3 pm angegeben wird. Die Winkel an den beiden Phosphoratomen betragen 95,59° bzw. 110,66° [49].

Einhergehend mit der Verlängerung der P=C-Bindung ist eine gleichzeitige Verkürzung gegenüber dem bereits kleinen Mittelwert einer $C_{Aryl}-N(sp^2)$ -Bindung von 139 pm zu beobachten [50]. Im Komplex **19** fällt die P-C-Bindung mit 185,9 pm gegenüber 174,4 pm im freien Liganden in den Bereich der Einfachbindungen; der C-N-Abstand beträgt 131,1 im Liganden und verkürzt sich auf 127,8 pm im Komplex. Für Verbindung **20** wird eine C-N-Bindungslänge von 135 pm und für **21** von 136 pm angegeben.



Ist jedoch wie im Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)eisen-Komplex **22** die Diorganylamino-Gruppe an der C-N-Bindung aus vermutlich sterischen Gründen aus der P=C-Ebene herausgerückt, kann eine Elektronendelokalisation nicht mehr stattfinden. Der Komplex weist eine P=C-Bindungslänge von 170 pm auf und das Stickstoffatom befindet sich in pyramidalen Umgebung; hieraus resultiert eine $C(sp^2)-N(sp^3)$ -Einfachbindungslänge von 145 pm [51].

Die ^{31}P -NMR-Signale der $1\lambda^3$ -Phosphaalkene finden sich in einem weiten Bereich von +740,5 ppm für den Komplex $[\eta^1\text{-}\{\text{Bis}(\text{trimethylsilyl})\text{methylidenphosphanyl}\}\eta^5\text{-(pentamethylcyclopentadienyl)}(\eta^1\text{-triethylphosphan})\text{nickel}]$ -Komplex **23** [52] bis -99,9 ppm für die Verbindung $(Z)\text{-H-P=C(F)NMe}_2$ (**(Z)-24a**) [53]. Trotz Schwierigkeiten bei der Interpretation derartiger Daten lassen sich insbesondere für invers polarisierte $1\lambda^3$ -Phosphaalkene bestimmte Tendenzen hinsichtlich der chemischen Verschiebung erkennen. Nicht nur das dem Phosphor benachbarte

Atom ist von Bedeutung, sondern auch die elektronischen Eigenschaften des Substituenten in β -Position. So beträgt die ^{31}P -NMR-Verschiebung der Verbindung $\text{ClP}=\text{C}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ 273 ppm und von $\text{ClP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 342 ppm [54]. Auch an zahlreichen amino- und diamino-substituierten $1\lambda^3$ -Phosphaalkenen wurde ein Einfluss des β -ständigen Stickstoffs beobachtet; dessen nichtbindendes Elektronenpaar führt, wie bereits dargelegt, über das π -System zu einer partiell negativen Ladung am Phosphor und damit zu einer ^{31}P -Hochfeldverschiebung. Die Größe des Effektes lässt sich gut an den beiden Isomeren des $1\lambda^3$ -Phosphaalkens **6a** (S. 11) ermitteln. Während im (*E*)-Isomer eine π -Elektronen-Delokalisation möglich ist und sich die ^{31}P -Resonanz mit 144 ppm nach höherem Feld verschiebt, kann sie im (*Z*)-Isomer aus wahrscheinlich sterischen Gründen nicht zustande kommen und die Verschiebung ist bei 225 ppm tieffeld zu finden [19].

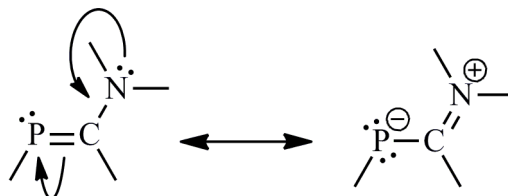
Tabelle 1.1 Einfluss des Substituenten X am Phosphoratom in Molekülen des Typs $\text{X}-\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ auf die chemische Verschiebung $\delta(^{31}\text{P})$ (ppm).

Verbindung	$\delta(^{31}\text{P})$	Lösungsmittel	Lit.
	-85,1	<i>d</i> ₆ -Benzol	[55]
	-62,0	<i>d</i> ₆ -Benzol	[56]
	-47,1	<i>d</i> ₆ -Benzol	[56]
	+62,3	CD_2Cl_2	[57]
$\text{Tp}' = \text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{HC}_3\text{N}_2)_3$			
	+135,5	<i>d</i> ₆ -Benzol	[58]

Komplex **25a** zeigt neben einem in NMR-spektroskopischen Sinne mit $\delta = 641,5$ ppm stark entschirmten Phosphorkern extrem langwellig verschobene $n(\text{P})-\pi^*(\text{P}=\text{C})$ -Übergänge im UV-VIS-Spektrum; sie deuten auf eine niedrige HOMO-LUMO-Differenz hin. Austausch der Trimethylsilyl-Gruppe gegen den Phenyl-Substituenten im Komplex **25b** geht eine Hochfeld-Verschiebung des Signals auf +520 ppm einher; sie wird auf das höhere σ -Donor- π -Akzeptor-Vermögen der Trimethylsilyl-Gruppe zurückgeführt [59]. Insgesamt gesehen lässt sich der Einfluss der Substituenten am Phosphoratom gut an den ^{31}P -NMR-Verschiebungen von $1\lambda^3$ -Phosphaalkenen des Typs $\text{X}-\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ beobachten (Tab. 1.1).

1.2.2 2-Amino-1 λ^3 -phosphaalkine

Die für C-Aminophosphaalkene typische Wechselwirkung zwischen dem $\pi(\text{P}=\text{C})$ -System und einem zur $\text{P}=\text{C}$ -Ebene annähernd senkrecht angeordneten p-Orbital am sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom



findet sich in entsprechender Weise auch bei C-Aminophosphaalkinen und wurde über einen verkürzten $\text{C}(sp)\text{-N}(sp^2)$ - und einen schwach verlängerten $\text{P}\equiv\text{C}$ -Abstand bisher an dem Isopropyl(trimethylsilyl)amino- [60], dem Diisopropylamino- [61] und dem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Derivat [62] röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen. Im Folgenden soll auf das in unserem Arbeitskreis näher untersuchte *N*-Isopropyl-*N*-trimethylsilylaminomethylidinphosphan näher eingegangen werden.

Nach Untersuchungen von *Appel* u. *Poppe* [63] reagiert Tris(trimethylsilyl)phosphan mit Isopropylisocyanat in Diethylether unter Insertion zu einem Gemisch aus im Wesentlichen zwei isomeren Verbindungen. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt im Verhältnis 1:9 zwei intensive, bei Zimmertemperatur jedoch bereits verbreiterte Singuletts mit chemischen Verschiebungen von $-123,1$ und $-151,2$ ppm. Nach einer sehr sorgfältigen Analyse an einer d_8 -Toluol-Lösung mit den Methoden der 2D-NMR-Spektroskopie durch *Budday* [64] im Rahmen seiner Zulassung zum Staatexamen rühren sie vom (*E*)- und (*Z*)-[(Isopropylimino)(trimethylsiloxy)methyl]bis(trimethylsilyl)phosphan her; die beiden Isomeren liegen hier im Intensitätsverhältnis 1 : 25,6 vor. Das von *Appel* u. *Poppe* [63] postulierte [(*N*-Isopropyl, *N*-trimethylsilyl)carbamoyl]bis(trimethylsilyl)phosphan konnte nicht nachgewiesen werden.

Bei Zugabe von wenig festem Natriumhydroxid zu dem in Tetraethylenglykoldimethylether (Tetraglyme) gelösten Isomerengemisch [63] oder von Zink(II)-chlorid in Abwesenheit eines Solvens [60] bildet sich unter Eliminierung von Hexamethyldisiloxan und Verschiebung der letzten, noch am Phosphor verbliebenen Trimethylsilyl-Gruppe zum Stickstoffatom (*N*-Isopropyl, *N*-trimethylsilylamino)methylidinphosphan. Dieses $1\lambda^3$ -Phosphaalkin zeigt ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Singulett bei -140 ppm und mit einer $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten von $18,3$ Hz ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Dublett bei $+154$ ppm. Einer Röntgenstrukturanalyse zufolge ist der $\text{P}\equiv\text{C}$ -Abstand gegenüber dem an der *tert*-Butyl-Verbindung zu $153,6$ [65] oder $154,2$ pm [66] bestimmten Wert auf $155,8$ pm

verlängert, der N–C-Abstand zwischen dem Stickstoffatom in trigonal planarer Umgebung und dem Kohlenstoff der C≡P-Gruppe gegenüber dem für N(sp²)–C(sp) angegebenen Standard von 140 pm sehr stark auf 131,5 pm verkürzt. Mit einem Winkel von 178,7° am mittleren Kohlenstoffatom ist das P–C–N-Gerüst erwartungsgemäß nahezu linear. Das (Diisopropylamino)- [61] und das (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1λ³-phosphaalkin [62] zeigen weitgehend identische Molekülparameter.

Bei Austausch des Trimethylsilyl-Substituenten gegen ein Alkalimetall-Kation verstärkt sich die Wechselwirkung zwischen dem π(P≡C)-System und dem p-Orbital am sp²-hybridisierten Stickstoffatom so stark, dass das gebildete Anion als 1-Aza-3λ³-phospha-3-allenid mit Doppelbindungen vom mittleren Kohlenstoff- zum Stickstoff- und Phosphoratom anzusprechen ist. Die Kalium-Verbindung bildet sich bei der Umsetzung von (N-Isopropyl, N-trimethylsilylamino)-methylidinphosphan mit der äquimolaren Menge Kalium-*tert*-butanolat in Tetrahydrofuran bei –50 °C. Sie wird als gelbes Pulver isoliert; das an einer d₈-THF-Lösung aufgenommene ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt mit einem δ-Wert von –228,4 ppm ein gegenüber der Ausgangsverbindung (s. o.) wesentlich stärker zu hohem Feld verschobenes Singulett; offensichtlich ist die negative Ladung des Anions zum Phosphor hin verschoben.

Zur weiteren Charakterisierung wurde in Tetrahydrofuran gelöstes Kalium-1-isopropyl-1-aza-3λ³-phospha-3-allenid als [18]Krone-6-Komplex kristallin abgeschieden und röntgenstrukturanalytisch untersucht. Es liegt ein Neutralkomplex vor, in dem die sechs Sauerstoffatome des Kronenethers von der einen und die mit einem Winkel von 174,8° nahezu lineare N=C=P-Gruppe des Anions η³-artig von der anderen Seite an das in der Mitte befindliche Kalium-Kation koordinieren. Gegenüber der Ausgangsverbindung hat sich der P–C-Abstand von 155,8 auf 160,3 pm verlängert, der N–C-Abstand von 131,5 auf 124,8 pm weiter verkürzt.

Leider ist weder *Jichi* [67] noch *Horner* [68] aus unserem Arbeitskreis gelungen, das aus Tris(trimethylsilyl)phosphan und 2,6-Dimethylphenyl-, 3,4-Dimethylphenyl- oder 3,5-Dimethylphenylisocyanat bzw. dem entsprechenden 2,6-Diisopropylphenyl-Derivat durch Insertion der N=C- oder C=O-Einheit in eine der drei Si–P-Bindungen erhaltene Isomeren-Gemisch durch Zugabe von Katalysatoren wie festes Natriumhydroxid oder Zink(II)-chlorid unter Hexamethyldisiloxan-Abspaltung in die entsprechenden 1λ³-Phosphaalkine zu überführen. Lediglich die Strukturen des aus Lösungen aller vier Gemische jeweils gut auskristallisierenden [(N-Arylimino)(trimethylsilyloxy)methyl]bis(trimethylsilyl)phosphan-Isomere konnten ermittelt werden.

Einer 2010 erschienenen Publikation zufolge ist hier aber *Ionkin* u. a. [69] der entscheidende Durchbruch gelungen. Tris(trimethylsilyl)phosphan wurde mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat Mes*–N=C=O und einer etwas mehr als äquimolaren Menge Cäsiumfluorid bei 90 °C in

1,4-Dioxan umgesetzt und nach 14 Tagen Cäsium-phosphanylidenmethyl(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amid $\langle \text{Cs}[\text{P}\equiv\text{C}-\text{N}-\text{Mes}^*] \rangle$ als goldgelbes, ein Molekül 1,4-Dioxan pro Formeleinheit enthaltendes Reaktionsprodukt mit 81proz. Ausbeute isoliert. Es lässt sich aus diesem Solvens oder zum Erhalt von Einkristallen für eine Röntgenstrukturanalyse aus Pyridin umkristallisieren; dabei wird 1,4-Dioxan durch Pyridin ersetzt.

Leider haben *Ionkin* u. a. [69] die Struktur der Cäsium-Verbindung nur sehr oberflächlich beschrieben; insbesondere gibt die in der Veröffentlichung gezeigte Abbildung die Koordinationsverhältnisse nur unvollständig und damit mangelhaft wieder. Um aber Ähnlichkeiten und Unterschiede zu dem von *Becker, Horner* et al. publizierten [60] Kalium-Komplex $[[18]\text{Krone-6}]\text{K}(\eta^3\text{-}i\text{-Pr-N=C=P})$ besser herausstellen zu können, haben wir uns zu einer Überarbeitung und detaillierteren Darstellung entschlossen:

Als charakteristisches Strukturelement treten mit endocyclischen Winkeln von $63,6^\circ$ bis $93,4^\circ$ an den Cäsium- und von $83,4^\circ$ bis $115,6^\circ$ an den Phosphoratomen teilweise annähernd quadratische, teilweise zu Parallelogrammen verzerrte Cs_2P_2 -Einheiten auf. Sie stapeln sich zu unendlich langen Säulen, wobei auch in Säulenrichtung die alternierende Anordnung von Cäsium- und Phosphoratomen beibehalten wird (Abb. 1). Kristallographische Identität wird allerdings erst nach einer Abfolge von acht derartigen Cs_2P_2 -Einheiten (Schnittflächen der Säule) erreicht. Trotz unterschiedlich koordinierter Cäsium-Kationen (s. u.) unterscheiden sich die zugehörigen, zwischen 354,0 und 377,1 pm variierenden Cs–P-Kontakte innerhalb der viergliedrigen Cs_2P_2 -Ringe und in Säulenrichtung senkrecht dazu nur geringfügig; der Unterschied beträgt maximal 6% (Tab. 1.2).

Entlang der Säulenkanten werden gegeneinander versetzt $[\eta^3\text{-(Mes}^*)\text{N-C}\equiv\text{P}]\text{Cs}$ - $[\eta^3\text{-P}\equiv\text{C-N(Mes}^*)]$ -Komplexeinheiten mit nach außen weisenden voluminösen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten an den Stickstoffatomen eingebaut. Wie in dem von *Becker, Horner* et al. publizierten [60] ungeladenen $\{[18]\text{Krone-6}\}$ kalium-Komplex trifft man auch hier auf die η^3 -Koordination eines $(\text{R})\text{N-C}\equiv\text{P}$ -Anions. Das zentrale Cäsium-Kation (Cs_2 oder Cs_4 , Abb. 1) wird von zwei jeweils schwach nach innen abgewinkelten, mit $172,9^\circ$ jedoch noch als annähernd linear anzusehenden $\text{N-C}\equiv\text{P}$ -Gruppen umgeben. Als Folge weiterer, bereits oben angesprochener Kontakte innerhalb einer Schnittfläche zu Phosphoratomen aus zwei Cäsium-Komplexeinheiten auf benachbarten Säulenkanten erhöht sich die Koordinationszahl des Cäsiums von 6 auf 8.

Ladungsausgleich wird in einer Säule durch die den Komplexeinheiten entlang einer Kante nachfolgenden, zusätzlich pyridin-koordinierten Cäsium-Kationen hergestellt. Bezeichnet man die Säulenkanten im Umlaufsinn mit A,B,C und D (Abb. 1), so folgen in den diagonal gegenüberliegenden Kanten B und D auf die $[\text{Cs}\{(\text{Mes}^*)\text{N-C}\equiv\text{P}\}_2]^\ominus$ -Einheiten mit dem Zentralatom Cs_4 nur

durch *ein* Pyridin-Molekül komplexierte Cäsium-Kationen (Cs1). In den Kanten A und C wechseln durch *ein* (Cs5) oder *zwei* Pyridin-Moleküle komplexierte Cäsium-Kationen (Cs3) jeweils vor und hinter der durch Cs2 gekennzeichneten Komplexeinheit ab. Der Platzbedarf der voluminösen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten ist wohl dafür verantwortlich, dass beim Umlauf von A nach D entsprechend dem in Abb. 1 (rechts oben) zusätzlich angegebenen Schema die $[\text{Cs}\{(\text{Mes}^*)\text{N}=\text{C}\equiv\text{P}\}_2]^\ominus$ -Einheiten von Kante zu Kante um jeweils eine halbe Komplex-Einheit, d.h. um einen Cs–P-Abstand gegeneinander verschoben sind.

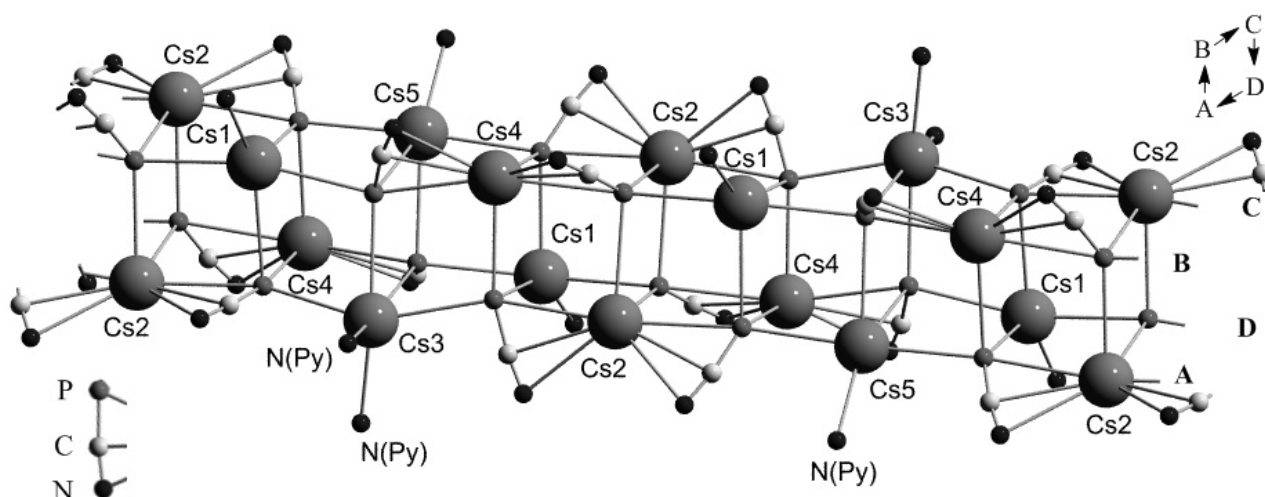


Abbildung 1 Darstellung der Säulenstruktur des Cäsium-phosphanilidene-methyl(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amids

Einer besseren Übersicht wegen sind nur die Cäsium-Kationen und an sie η^3 -artig bindende P=C=N-Gruppen bzw. η^1 -artig koordinierende Stickstoffatome aus den Pyridin-Liganden {N(Py)}, nicht aber die Mes*-Substituenten der P=C=N-Einheiten wiedergegeben. Rechts oben findet sich zusätzlich das die Säulenkanten betreffende Umlaufschem A,B,C,D (s. Text). Die mit dem Zeichenprogramm Diamond [70] erstellte Abbildung beruht auf den von den Autoren in der Cambridge Structural Database [71] hinterlegten Daten.

Die Schnittfläche mit den beiden Cs2-Atomen weist ein Inversionszentrum auf. Senkrecht zur Säule angeordnete zweizählige Drehachsen durchstoßen die Atome Cs3 und Cs5 einer Schnittfläche. Eine Gleitspiegelebene läuft in Säulenrichtung etwa entlang einer Diagonale und steht auf der C_2 -Achse senkrecht.

Tabelle 1.2 Zusammenstellung der Cs–P-Abstände in der von *Ionkin* et al. [69] dargestellten und in Abb. 1 abgebildeten Verbindung $\text{Cs}[\text{P}\equiv\text{C}=\text{N}=\text{Mes}^*]$

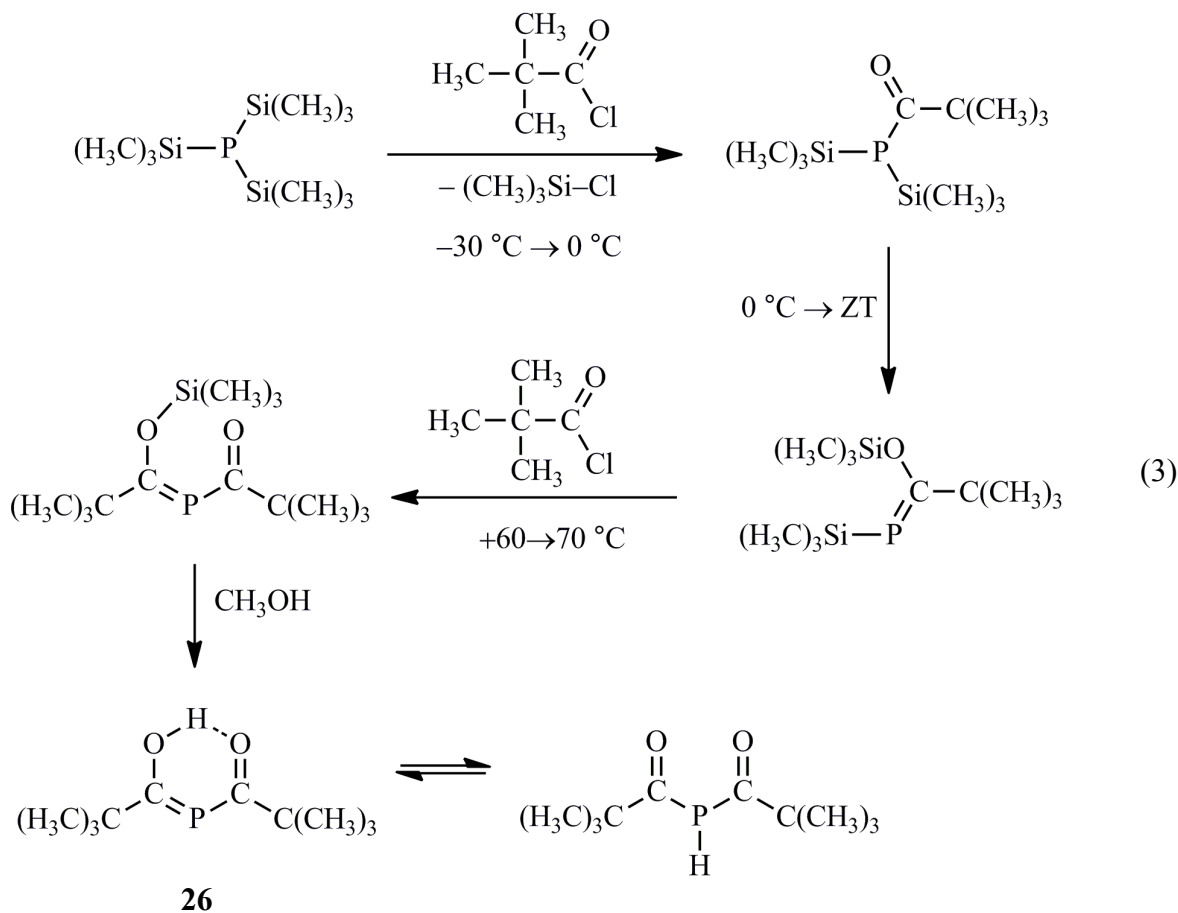
a) in Säulenrichtung		b) senkrecht zur Säulenrichtung					
P1–Cs2	3,739	P3–Cs4	3,771	P1–Cs1	3,713	P3–Cs2	3,592 ¹⁾
P2–Cs2	3,744	P4–Cs4	3,731	P2–Cs1	3,631	P3–Cs2'	3,622 ¹⁾
P1–Cs3	3,662	P3–Cs1	3,665	P1–Cs4	3,540	P4–Cs3	3,649
P2–Cs5	3,608	P4–Cs1	3,605	P2–Cs4	3,650	P4–Cs5	3,725

¹⁾ Aufgrund des Inversionszentrums unterschiedliche P3–Cs2-Abstände

1.3 Diacylphosphane und -phosphanide sowie ihre Stickstoff-Analoga

Diacylphosphane. Am Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan (**26**; Dipivaloylphosphan) wurde 1977 von *Becker* u. *Beck* [48] erstmals die Molekülstruktur eines Vertreters der bis dahin weitgehend unbekannt Klasse der Diacylphosphane (R-CO)₂P-H ermittelt. Die Verbindung ist in drei Schritten wie folgt zugänglich [72]: Zunächst lässt man von Tris(trimethylsilyl)phosphan mit 2,2-Dimethylpropionylchlorid (Pivalinsäurechlorid) unter 0 °C zur Ketoform des Pivaloyl-bis(trimethylsilyl)phosphans reagieren; dieses lagert sich beim langsamen Erwärmen auf Zimmertemperatur noch in Lösung in das zugehörige Phosphaalken um. Nach Zugabe eines weiteren Äquivalents Säurechlorid und Erhitzen des Ansatzes auf 70 °C entsteht das *O*-Trimethylsilyl-Tautomer des Dipivaloyl(trimethylsilyl)phosphans. Methanolyse dieser ebenfalls als Phosphaalken vorliegenden und als gelbe Flüssigkeit isolierten Verbindung führt schließlich zum Dipivaloylphosphan **26** (Gl. 3).

Das *O*-Trimethylsilyl-Tautomer des Pivaloyl-bis(trimethylsilyl)phosphans, das [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]trimethylsilylphosphan, geht in Gegenwart von wenig festem Natrium-



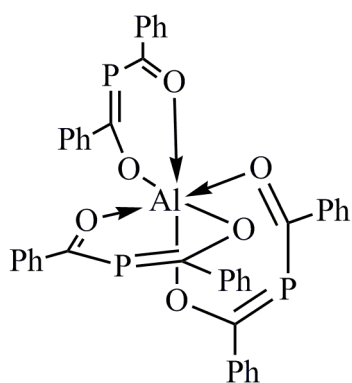
hydroxid unter katalytischer Eliminierung von Hexamethyldisiloxan in das $1\lambda^3$ -Phosphaalkin $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ über [36, 73]. Die Ansicht von Cowley et al. [74], dass eine derartige Eliminierung nur mit dem (*Z*)-, nicht aber mit dem bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ aus Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid in Cyclopentan dargestellten (*E*)-Isomer erfolgreich durchgeführt werden könne, ist unserer Ansicht nach spekulativ.

In Analogie zu den 1,3-Diketonen der organischen Chemie zeigen die Diacylphosphane eine von der Temperatur und vom Lösungsmittel abhängige Keto-Enol-Tautomerie. Eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten des Solvens und der Temperatur begünstigen die Keto-Form. Im polaren Acetonitril bei Zimmertemperatur beträgt das Verhältnis von keto- zu enol-Tautomeren Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan (**26**) 1:0,92, während in Benzol ein Wert von 1:9 erhalten wird [75]. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Keto-Form eine für Acylphosphane typische $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 223 Hz, während das Enol-Tautomer an dem mit 18,95 ppm zu extrem tiefen Feld verschobenen Signal einer sehr kurzen Wasserstoffbrücke zu erkennen ist. Zum Vergleich wurden von Becker et al. [75] entsprechende NMR-Untersuchungen an der Kohlenstoffverbindung 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion durchgeführt; das ketotautomere Phosphan weist eine jeweils um den Faktor 5 bis 6 höhere Konzentration auf. Entsprechend den organischen Vertretern kristallisiert das Enol-Tautomer aus. Die Lage des Brückenwasserstoffatoms ließ sich gegen Ende der Strukturbestimmung einer der Differenz-Fouriersynthese entnehmen. Es ist von den Sauerstoffatomen gleich weit entfernt (130 pm); der mittlere „Biss“ ($\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand) beträgt 241,4 pm.

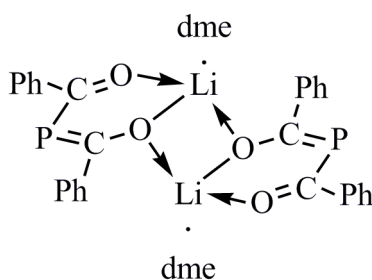
Ähnlichkeiten stellten sich auch beim Vergleich von Metallkomplexen der Diacylphosphane und 1,3-Diketone heraus. So weisen die oktaedrischen Komplexe von Tris(dibenzoylphosphanido-*O,O'*)aluminium(III) (**27**) und Tris(acetylacetonato)aluminium(III) einen etwas gleich langen $\text{O}-\text{O}'$ -Abstand („Biss“) von 266 bzw. 273 pm auf [76]. Im dimeren Komplex **28c** mit einem zentralen Lithiumatom der Koordinationszahl 5 zeigt sich ein ähnlich langer „Biss“ von 279 pm [77]. Während die zuvor aufgeführten harten Hauptgruppenmetall-Kationen, aber auch Nickel(II) [30] und Chrom(III) [75] an die Sauerstoffatome des Diacylphosphanid-Liganden binden, beobachtet man bei den Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-Komplexen der eher weichen Übergangsmetalle Ruthenium [78], Eisen [79] und Osmium [80] eine Koordination über das Phosphoratom (**29a-c**).

In die Reihe der an Sauerstoff gebundenen Metall-Kationen reiht sich auch die harte Lewis-Säure Calcium(II) ein; Komplexe mit Dibenzoyl- und Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphanid als Ligand sind von Becker et al. dargestellt worden [81]. Dibenzoylphosphan reagiert mit Calciumcarbid unter Acetylen-Bildung; das Calcium-Derivat kristallisiert nach Zugabe von *N,N,N'*-Trimethyltriazinan

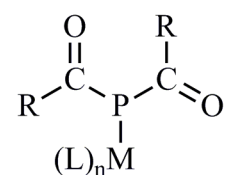
(TMTA) als dimerer Komplex **30** aus. Das Kation erreicht hier eine scheinbar achtfache Koordination; jedoch ist diese besser mit $KN=(7+1)$ zu beschreiben, da die Abstände zu den drei Stickstoffatomen des Triazinans mit 264, 263 und 285 pm zu unterschiedlich ausfallen. Die Koordinationssphäre am Calcium lässt sich auch stark vereinfacht auch als verzerrtes Oktaeder beschreiben, wenn der Triazinan-Ligand mit seinen drei koordinierenden Stickstoffatomen nur einen Eckpunkt besetzen soll. Weiterhin zeichnet sich Komplex **30** durch die Besonderheit aus, dass das zum Dimer verbrückende Sauerstoffatom eine Störung des mesomeren $O=C=P=C=O$ -Systems zur Folge hat; sie spiegelt sich in unterschiedlichen P-C- und sowie C=O-Abständen von 176,2 und 182,2 pm bzw. 128,0 und 124,0 pm wider.



27

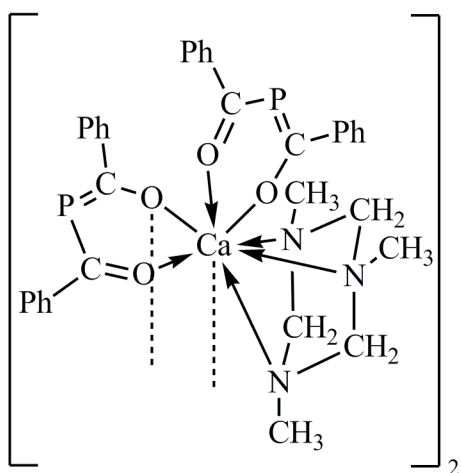


28c

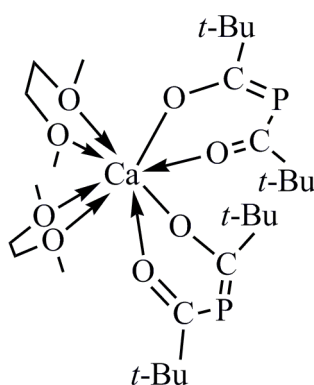


- a:** R = *t*-Bu;
 $M(L)_n = Cp^*(CO)_2Ru$
b: R = *t*-Bu, Ph, Mes;
 $M(L)_n = Cp^*(CO)_2Os$
c: R = *t*-Bu, Ph, Mes;
 $M(L)_n = Cp^*(CO)_2Fe$

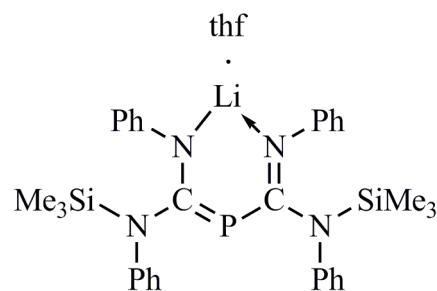
29



30



31



32a

Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] setzt sich mit Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan zu dem 1,2-Dimethoxyethan als zusätzlichen Liganden enthaltenden Komplex **31** um. Während im Komplex **30** das Calcium-Kation durch Dimerisierung seine Koordinationssphäre vervollständigt,

ermöglichen die beiden flexibleren 1,2-Dimethoxyethan-Liganden des Komplexes **31** eine vollständige Abschirmung des Zentralatoms. Auch hier erreicht Calcium in nun verzerrt quadratisch antiprismatischer Umgebung die Koordinationszahl acht.

Tauscht man im Komplex **30** die Phosphoratome durch CH-Einheiten und den Triazinan-Liganden durch zwei 1,2-Dimethoxyethan-Moleküle aus, so liegt die Verbindung monomer vor und das eindeutig achtfach koordinierte Calcium-Kation befindet sich in nunmehr verzerrt quadratisch antiprismatischer Umgebung. Dabei stehen identische Liganden jeweils in *trans*-Position zueinander. Wegen einer Fehlordnung wurde aber in der Publikation [81] auf die Angabe von Bindungslängen und -winkeln verzichtet.

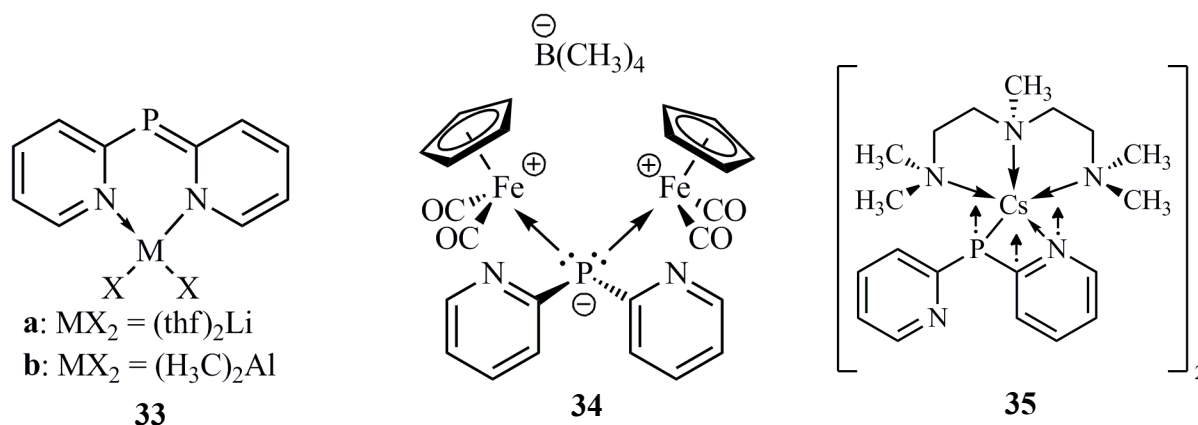
Während die beiden Diacylphosphanid-Liganden im kristallinen Komplex **31** in *cis*-Position angeordnet sind, stehen sich in der Kohlenstoff-Verbindung die beiden 3-Oxo-1-enolato-Anionen (1,3-Dionat-Anionen) gegenüber. Hier erreicht das Calcium-Kation jedoch nicht die Koordinationszahl acht, weil eines der beiden DME-Moleküle zwei Zentralatome verbrückt. Würde man jedoch den nicht verbrückenden, chelatisierenden DME-Liganden als Gabel nur einem der Eckpunkte zuordnen, wäre nach Ansicht der Autoren die Umgebung des Calcium-Kations als verzerrt oktaedrisch anzusehen.

Aus der Gegenüberstellung dieser Diacylphosphanid- und 1,3-Dionat-Komplexe ergeben sich folgende Schlussfolgerungen [81]:

- Die Diacylphosphanid-Komplexe zeichnen sich durch eine größere Streubreite in den Bindungslängen aus. Dieser Befund spricht für eine schwächere Delokalisation der anionischen Ladung zu den Sauerstoffatomen hin; sie ist verbunden mit einer größeren Flexibilität bei der Anpassung an sterische Gegebenheiten.
- Die in den 1,3-Dionat-Komplexen kürzeren O–Ca-Abstände deuten auf eine erhöhte elektrostatische Anziehung zwischen dem Kation und den stärker negativ geladenen Sauerstoffatomen hin. Demgegenüber wird das zweifach koordinierte Phosphoratom der Diacylphosphanide verstärkt zum anionischen Zentrum und weicht dadurch zumindest teilweise der Ausbildung einer P=C-Doppelbindung aus. Der Phosphor-Kohlenstoff-Abstand ist gegenüber dem Standard von 166 bis 168 pm auf 179 pm verlängert.

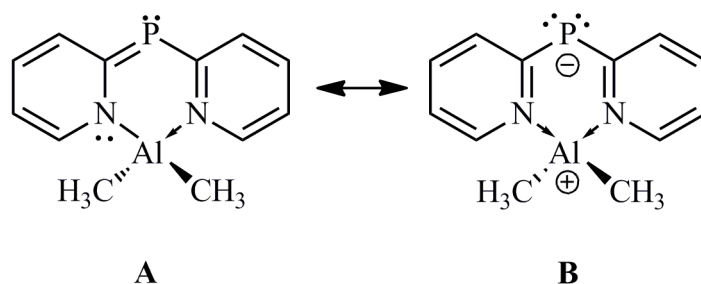
Bis(iminoacyl)phosphane. Bis(iminoacyl)phosphane sind die beim formalen Austausch von Sauerstoffatomen gegen RN-Gruppen gebildeten Analoga der Diacylphosphane. Sie enthalten das $N\equiv C\equiv P\equiv C\equiv N$ -Fragment entweder als Kation wie in der zu allererst genannten Verbindung mit einem $\sigma^{2\lambda^3}$ -Phosphoratom (**1**) oder in neutraler Form wie im Heterocyclus **9**. Auch anionische Vertreter sind bekannt wie beispielsweise der von *Hey-Hawkins* und *Lindenberg* dargestellte

Lithium-Komplex **32a**. Er bildet sich bei der Reaktion von Diphenylcarbodiimid mit Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid im Molverhältnis 2:1 unter Insertion jeweils einer der beiden C=N-Gruppen in die P–Si-Bindung [82, 83].



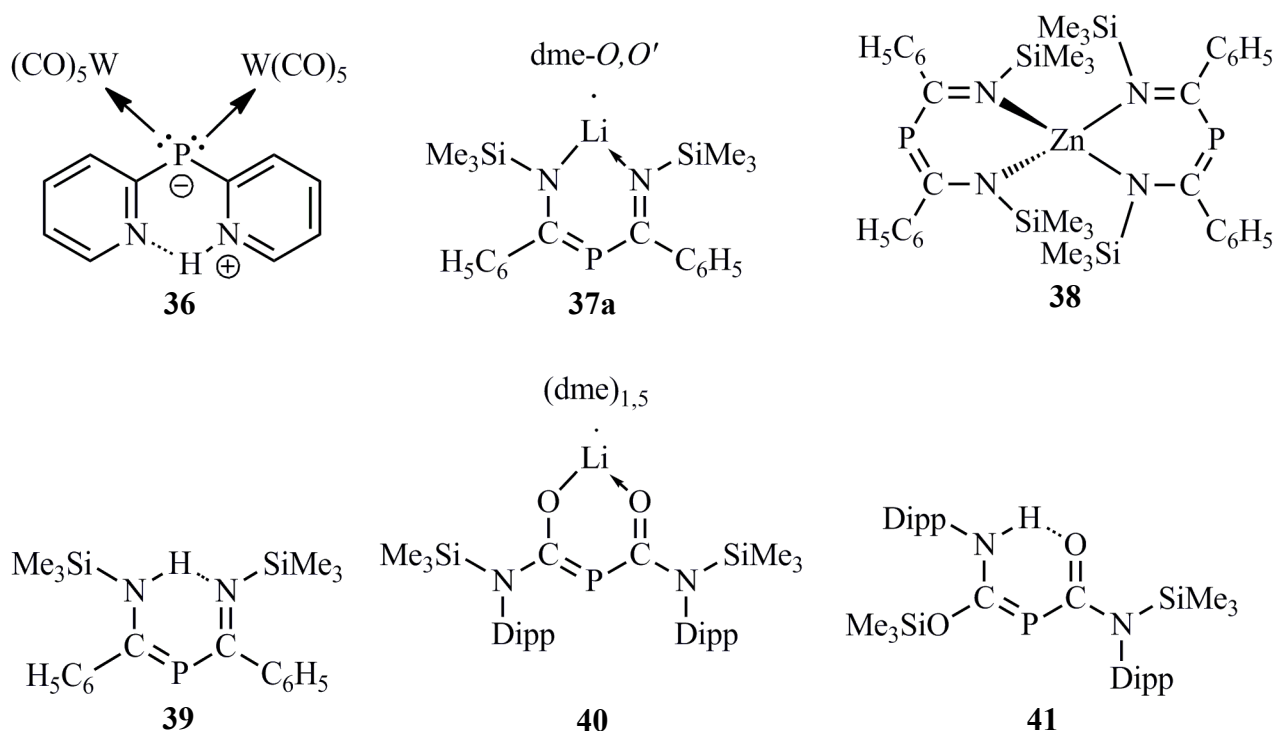
Die ähnlich aufgebauten Bis(2-pyridyl)phosphanid-Komplexe mit Bis(tetrahydrofuran)lithium (**33a**) und Diethylaluminium (**33b**) stammen von *Stalke* und *Steiner* [84, 85]. Während das Lithium-Kation mit den beiden Pyridin-Ringen und dem Phosphoratom in einer Ebene liegt, zeigt der Aluminium-Komplex eine sog. „Schmetterlingskonformation“. Die Ebenen der beiden 2-Pyridyl-Substituenten sind zu der von den beiden Methyl-Kohlenstoffatomen sowie dem Aluminium- und Phosphoratom gebildeten Ebene nicht orthogonal angeordnet, sondern gleichsinnig abgewinkelt, sodass sie einen Winkel von 155° miteinander einschließen. In Lösung konnte jedoch auch beim Abkühlen keine Anisotropie der Methyl-Resonanzen ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Nach kürzlich publizierten theoretischen Rechnungen dieser Arbeitsgruppe wird in der Dimethylaluminium-Verbindung die Konjugation zwischen den beiden Pyridin-Ringen über das Phosphoratom hinweg aufgegeben: dies hat eine Elektronenverarmung am Phosphor zur Folge und erklärt die eher schlechte Lewis-Base-Eigenschaft gegenüber Metallen [86]. Auch stellte sich die Frage, ob Phosphor als Zwei-Elektronen- (Schema 2, **A**) oder Vier-Elektronen-Donor auftritt (**B**).

Bei der Reaktion der Dimethylaluminium-Verbindung **33b** mit dem Kationen-Komplex $[\text{CpFe}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$ kommt es nicht, wie erhofft, zur Synthese eines heterobimetallischen Produktes, sondern zur Bildung von thermodynamisch bevorzugtem Aluminium(III)-fluorid und zur Alkylierung des Tetrafluoroborat-Anions, so dass letztendlich der μ -{Bis(2-pyridyl)phosphanido}-dieisen-Komplex **34** isoliert werden konnte [87].



Schema 2 Zwei Möglichkeiten zur Beschreibung der Bindungssituation im Dimethylaluminium-Komplex **33b** (wiedergegeben in leicht veränderter Form entsprechend [86])

Im Gegensatz zu den bisher aufgeführten Beispielen zeigt der als Dimer in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisierende Cäsium-Komplex **35** auf ungewöhnliche Bindungsverhältnisse: Das zentrale Phosphor- und eines der beiden hierzu β -ständigen Stickstoffatome des Bis(2-pyridyl)phosphanid-Liganden bilden zunächst formal σ -Bindungen zum zusätzlich pentamethyldiethylentriamin-komplexierten Cäsium-Kation aus; Dimerisierung erfolgt über die gleiche allylische $P\cdots C\cdots N$ -Einheit, deren π -System dann nochmals η^3 -artig an das darunter liegende zweite Cäsium-Kation des zweiten, zum ersten identischen Molekülteils koordiniert. Auf diese Weise erreicht das Alkalimetall die Koordinationszahl 8 [87].



Die hier vorgestellten Komplexe zeigen nicht nur, dass das zentrale Metallatom die Bindungsart zum Liganden vorgibt, sondern weisen auch auf die Fähigkeit des Phosphoratoms hin, beispielsweise in Komplex **34** gegenüber den weichen Eisen(II)-Kationen als Vier-Elektronen-

Donator aufzutreten. Offensichtlich zeichnet sich dieses Molekülteil durch eine erhebliche Akkumulation an Elektronendichte aus.

In einem weiteren Versuch zur Synthese eines Zweikernkomplexes mit noch intakter Dimethylaluminium-Einheit setzte die Arbeitsgruppe *Stalke* das Edukt $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ mit dem Aluminium-Komplex **33b** um. Dabei war aus der Literatur bekannt, dass das $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment als eine weiche Lewis-Säure einzuordnen ist, denn es bildet mit μ -verbrückenden Phosphaniden die Komplex-Anionen $[\{(\text{CO})_5\text{W}\}_2(\mu\text{-PH}_2)]^\ominus$ und $[\{(\text{CO})_5\text{W}\}_2\{\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]^\ominus$. Eine Röntgenstrukturanalyse an der isolierten Verbindung ergab jedoch wiederum keinen Zweikernkomplex, sondern überraschenderweise Komplex **36**. Die Dimethylaluminium-Einheit Me_2Al wurde abgelöst und durch ein Wasserstoffatom ersetzt, dessen Position am Stickstoff einer Differenzfourieranalyse entnommen werden konnte. Da die Reaktion unter Luft- und Wasserausschluss mehrere Male wiederholt worden war, vermuten die Autoren eine C–H-Metallierung mit anschließender Etherspaltung durch die Me_2Al -Einheit. Dass das Wasserstoffatom an Stickstoff und nicht an Phosphor gebunden ist, überrascht, da die Ausgangsverbindung Bis(2-pyridyl)phosphan als P–H-Tautomer vorliegt und bisher nur Diacylphosphane Keto-Enol-Tautomerie in Lösung gezeigt haben. Auch in diesem Di(2-pyridyl)phosphan-Komplex vermag das Phosphoratom zwei Lewis-saure $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmente zu binden. Der Frage, ob dem Phosphoratom hinreichend Elektronendichte für eine Funktion als Vier-Elektronen-Donator zur Verfügung steht, wollen die Autoren in Zukunft nachgehen [86].

Auch in unserem Arbeitskreis wurden Stickstoff-Analoga der Diacylphosphanide dargestellt. So führt die Umsetzung von Bis(tetrahydrofuran)lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid mit Benzonitril in 1,2-Dimethoxyethan unabhängig vom Verhältnis der eingesetzten Edukte unter Insertion von zwei $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen in die beiden P–Si-Bindungen und Verschiebung des Lithium-Kations vom Phosphor zu den Stickstoffatomen zum Komplex (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*){bis[*N*-(trimethylsilyl)iminobenzoyl]phosphanido-*N,N'*}lithium (**37a**). Das 1:1-Addukt kann zwar nicht abgefangen werden, lässt sich jedoch als Intermediat NMR-spektroskopisch nachweisen, wenn man als Lösungsmittel Diethylether verwendet. Bei der Reaktion des Phosphanids **37a** mit wasserfreiem Zink(II)-chlorid in Diethylether bildet sich der Chelatkomplex **38**. Überraschenderweise sind die ^{31}P -NMR-Verschiebungen von **37a** und **38** der Sauerstoff-Verbindung **28c** sehr ähnlich, während sie bei den stickstoffhaltigen Verbindungen **32**, **33a** und **33b** um 13 bis 29 ppm zu höherem Feld verschoben sind [88]. Auch die Wasserstoff-Verbindung konnte durch Umsetzung des Lithium-Komplexes **37a** mit Trifluoressigsäure erhalten werden [89]. Das gebildete Bis[*N*-(trimethylsilyl)iminobenzoyl]phosphan (**39**) zeigt im ^{31}P -NMR nur ein Singulett; die fehlende $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung lässt

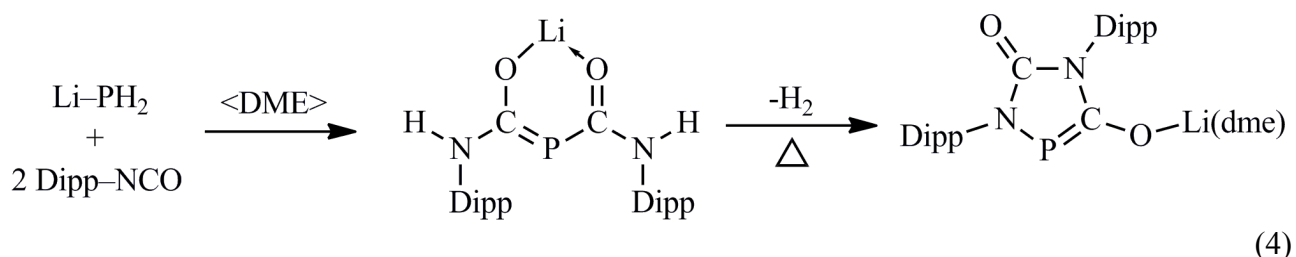
auf das Vorliegen eines 3-Imino-2 $\sigma^2\lambda^3$ -phospha-prop-1-enamins schließen. Tatsächlich trifft im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal bei 14,17 ppm auf; es kann dem Wasserstoffatom in der $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Brücke zugeordnet werden, ist aber im Vergleich zu den Enol-Tautomeren der Diacylphosphane stark zu höherem Feld verschoben.

Die Molekülstrukturen der drei oben genannten Bis(iminobenzoyl)phosphan-Derivate konnte durch Röntgenstrukturanalysen ermittelt werden. Wie bereits aus den NMR-Spektren zu schließen war, liegen die Verbindungen **37a** und **38** als 3-Imino-2 $\sigma^2\lambda^3$ -phospha-1-propenyl-1-amido-Komplexe vor. Zur stark verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre des Lithium-Kations gehört neben dem Phosphanido-Liganden ein Molekül 1,2-Dimethoxyethan; das von vier Stickstoffatomen unverzerrt tetraedrisch umgebene Zink-Kation bindet zwei im rechten Winkel angeordnete [Bis(iminoacyl)phosphanido-*N,N'*]-Liganden. In Verbindung **39** findet sich wie erwartet eine schwach gewinkelte, asymmetrische $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücke. Die in den drei Bis(iminobenzoyl)phosphan-Derivaten auftretenden C–P- und C–N-Abstände sind einander jeweils ähnlich und verweisen auf eine π -Elektronendelokalisation in der zentralen $\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{P}\equiv\text{C}\equiv\text{N}$ -Einheit. Sie wurde ähnlich schon bei den Diacylphosphaniden und enol-tautomeren Diacylphosphanen diskutiert. Hier findet man beim Vergleich mit Werten aus den entsprechenden phosphorfreien Verbindungen eine Aufweitung der endocyclischen Winkel im Mittel von 109° auf 127° für C–P–C bzw. von 110° auf 126° für C–C–C. Diese Winkelaufweitungen kompensieren den Einfluss der vom zentralen Kohlenstoff ausgehenden, mit 139 bzw. 140 pm viel kürzeren C–C-Abstände auf die Molekülstruktur, so dass Diacylphosphanide und zugehörige Kohlenstoff-Verbindungen nahezu gleiche Gestalt aufweisen.

Anschließende Untersuchungen von *Bader* [90] aus unserem Arbeitskreis hatten zum Ziel, über Reaktionen von Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid bzw. Lithiumphosphanid mit einem Organylisocyanat ein weiteres Heteroatom einzuführen; insbesondere das 2,6-Diisopropylphenyl-Derivat erschien für diesem Zweck besonders geeignet. So erhielt er bei der Umsetzung mit Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid im Molverhältnis 2:1 den zu erwartenden Lithium-Komplex **40**. Die Protonierung dieser Verbindung mit Trifluoressigsäure ergab unter gleichzeitiger Verschiebung der Trimethylsilyl-Gruppe vom Stickstoff- zum Sauerstoffatom die entsprechende Wasserstoffverbindung **41** mit einer $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücke.

Bei der entsprechenden Umsetzung mit der halben molaren Menge Lithiumphosphanid in 1,2-Dimethoxyethan ließen sich über die Reaktionslösung die NMR-Signale des gesuchten Produktes (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-bis[*N*-(2,6-diisopropylphenyl)carbamoyl]phosphanid beobachten. Dieses intermediär auftretende 1 $\sigma^2\lambda^3$ -Phosphaalken wandelt sich aber beim mehrtägigen

Erhitzen des Ansatzes völlig unerwartet unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in den ungewöhnlichen, jedoch NMR-spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch eindeutig charakterisierten Heterocyclus 1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydro-3-(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithoxy-1*H*-1,4,2 $\sigma^2\lambda^3$ -diazaphosphol-5-on um.



Zur Klärung des bislang nicht verstandenen Bildungsmechanismus sollte die Reaktion im Rahmen der vorliegenden Dissertation auf 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat (Mes*NCO) übertragen werden. Ziel war die über Umsetzungen dieses Organylisocyanats mit Lithiumphosphanid in unterschiedlichen Molverhältnissen erhältlichen Verbindungen zu isolieren und zu charakterisieren.

1.4 Primäre Phosphane und ihre Stabilität

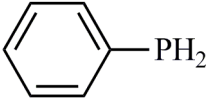
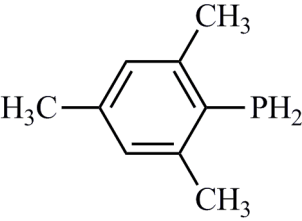
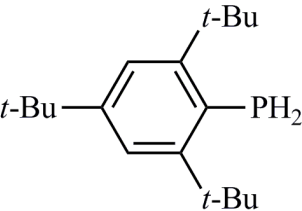
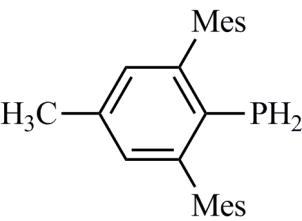
Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht nur Acyl- und Iminoacylphosphane sowie zugehörige $1\lambda^3$ -Phosphaalkene, sondern auch durch einen voluminösen Substituenten geschützte primäre Phosphane besprochen werden, empfiehlt sich, neuere Entwicklungen auf diesem Gebiet bereits in einem gesonderten Kapitel der Einleitung vorzustellen. Primären Phosphanen kommt nämlich als Ausgangsverbindung für Produkte aus recht unterschiedlichen Bereichen eine besondere Bedeutung zu. So dienen sie als Edukte oder Intermediate bei der Synthese von beispielsweise Phosphiranen, Phosphetanen und Phospholanen. Man setzt sie als Vorstufe bei der Herstellung von NbP-Schichten sowie als Katalysatoren ein; auch die biochemische Anwendung verschiedener mit ihrer Hilfe dargestellter Verbindungen als Anti-Tumor-Mittel wurde erprobt. Probleme bereitet aber ihre Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff, ihr charakteristischer, äußerst unangenehmer Geruch sowie die pyrophore Eigenschaften vieler Vertreter dieser Substanzklasse [91, 92]. Zwar zeigen sie gegenüber Wasser eine nur geringe Reaktivität; der Sauerstoffgehalt nicht vorbehandelter Solventien reicht aber für eine Zerstörung aus. Deshalb muss bei ihrem Einsatz in Synthesen auf den Ausschluss von Luft und häufig auf die Verwendung absolutierter Lösungsmittel geachtet werden.

Die Anzahl der in der Literatur erwähnten, luftstabilen Phosphane stieg in den letzten Jahren steil an; meist wurde eine kinetische Stabilisierung durch die Einführung voluminöser Substituenten erreicht. Auch können Verbindungen der schwereren Phosphor-Homologen auf diese Art stabilisiert werden, obwohl die Enthalpie der Element-Wasserstoff-Bindung in der Gruppe der Pnictogene mit steigender Ordnungszahl langsam fällt. So konnten *Power* et al. Pnictogenane der allgemeinen Formel $ArEH_2$ (**42**; Ar = 2,6-Trip₂-C₆H₃; Trip = 2,4,6-Triisopropylphenyl; E = N, P, As, Sb) synthetisieren [93]. Weitere Möglichkeiten einer Stabilisierung ergeben sich durch die Komplexierung mit Boran oder durch Übergangsmetalle.

Wie groß der Einfluss unterschiedlicher Substituenten auf die kinetische Stabilisierung der Verbindungen ist, zeigt sich sehr deutlich an der Reihe Phenyl-, 2,4,6-Trimethylphenyl-, 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl- und 2,6-Mesityl-4-methylphenylphosphan; charakteristische Eigenschaften sind in Tabelle 1.3 zusammengefasst. Während Phenylphosphan eine bei Zimmertemperatur pyrophore Flüssigkeit von äußerst unangenehmem Geruch darstellt, ist die Reaktivität von Mesitylphosphan gegenüber Luftsauerstoff weit weniger ausgeprägt. 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphan ist ein sich

nur langsam über Monate hinweg oxidierender Feststoff; schließlich zeigt festes, erst bei 213 °C schmelzendes 2,6-Dimesityl-4-methylphenylphosphan vollkommene Luftstabilität.

Tabelle 1.3 Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften unterschiedlicher Phenylphosphane

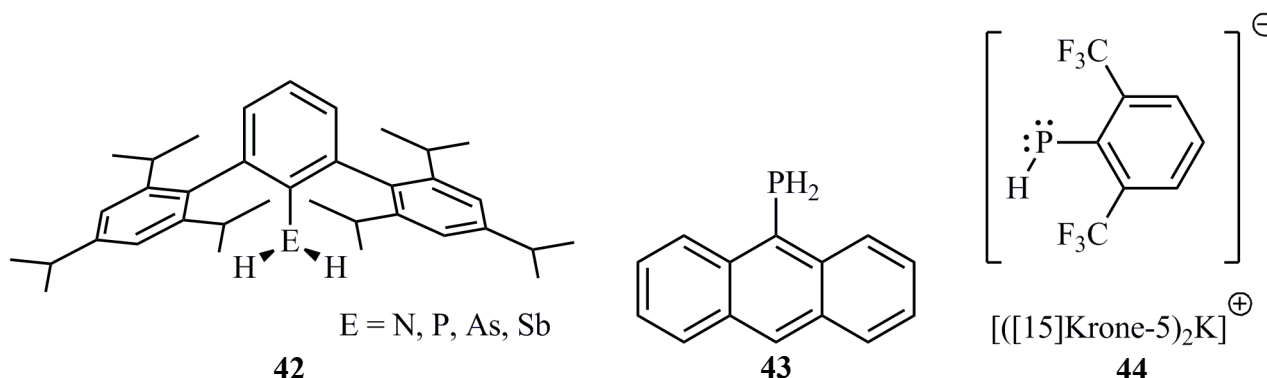
	MM ^{a)}	Schmp. (°C)	Luftempfindlichkeit	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$^1J_{\text{PH}}$ (Hz)	Lit.
	110	– ^{b)}	pyrophor, oxidiert sofort	–121,6 (CDCl ₃)	198	[94]
	152	85-90	oxidationsempfindlich	–153,9 (C ₆ D ₆ /THF)	207	[95, 96]
	278	150-152	beständig	–129,9 (CDCl ₃)	211	[97]
	360	212,5-213,5	beständig	–147,2 (CDCl ₃)	210	[98]

^{a)} Molmasse (g/mol); ^{b)} bei Zimmertemperatur flüssig

Erste Bemühungen um die Synthese luftstabiler primärer Phosphane sind neueren Datums; die Stabilisierung durch einen voluminösen Substituenten geht auf *Stetter* und *Last* aus dem Jahre 1969 zurück. Die Autoren stellten Adamantylphosphan, eine niedrig siedende, in ihrer Oxidationsempfindlichkeit deutlich reduzierte Flüssigkeit mit charakteristisch unangenehmem Geruch dar [99]. Eines der ersten oxidationsstabileren Arylphosphane war das von *Becker* et al. synthetisierte Mesitylphosphan. Die Verbindung wurde durch Reduktion des Dichlor-Derivates mit Lithiumalanat erhalten [95], die Kristallstruktur aber erst zehn Jahre später von *Power* und Mitarb. ermittelt [96]. Aus der Arbeitsgruppe von *Power* stammt auch die Struktur des bereits oben erwähnten 2,6-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)phenylphosphan (**42**) mit Phosphor als Zentralatom. Sie schmilzt

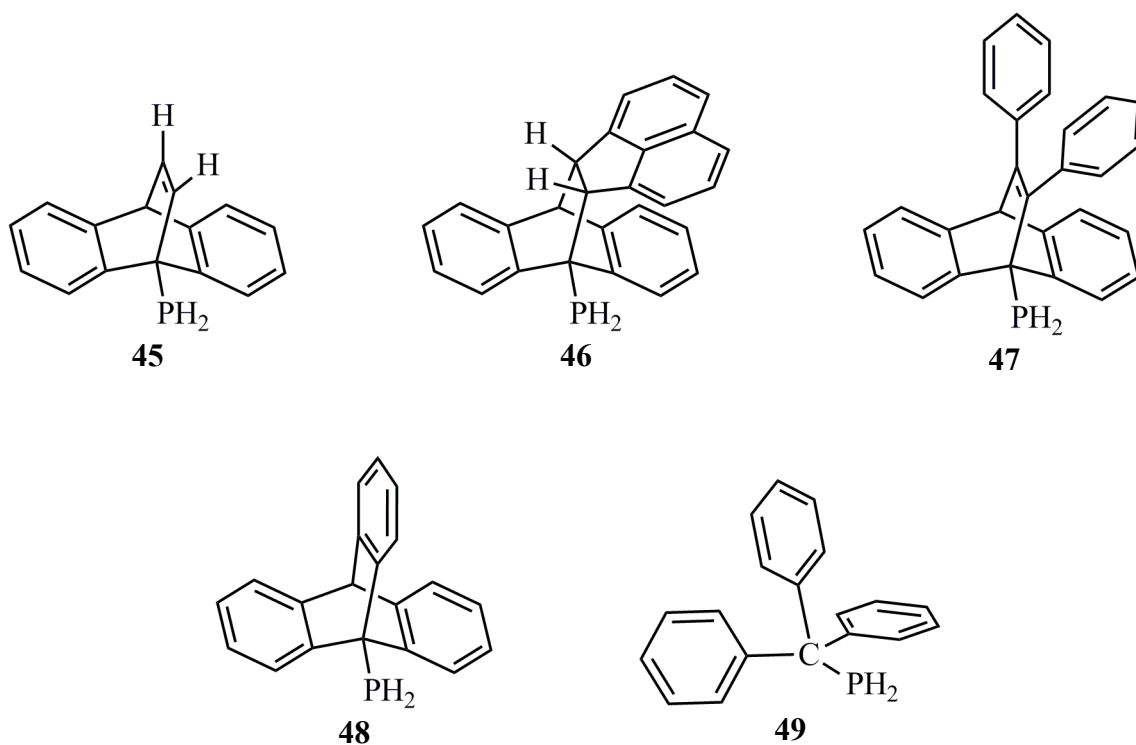
ohne Zersetzung bei 215 bis 218 °C und ist gegenüber Luftsauerstoff völlig beständig; die P–C-Bindungslänge beträgt 184,5 pm [93]. Wie das Beispiel (9-Anthracenyl)phosphan (**43**) zeigt, hängt die Stabilität der Arylphosphane sehr stark von den *ortho*-Substituenten ab; die von *Wesemann, Schmutzler* et al. dargestellte Verbindung ist nur mäßig stabil und schmilzt schon bei 73 °C [100].

Erwähnt sei noch das von *Bertrand* et al. dargestellte, bei Zimmertemperatur flüssige 2,6-Bis(trifluormethyl)phenylphosphan. Nach Deprotonierung mit Kaliumhydrid und Komplexierung des Kalium-Ions mit zwei Äquivalenten von [15]Krone-5 gelang die Isolierung des ersten „nackten“, durch elektronenziehende Trifluormethyl-Substituenten stabilisierten Arylphosphanid-Anions [101]. In der Kristallstruktur findet sich eine auf 179,3 pm verkürzte P–C-Bindung. Unterschiedliche Abstände im Phenyl-Substituenten, insbesondere aber die gegenüber den anderen mit 137,6 bis 139,5 pm doch nur schwach variierenden Werten deutliche Verlängerung der Bindungslängen C1–C2 und C1–C6 auf 143,9 und 143,2 pm sind eindeutig auf eine Verschiebung der negativen Ladung vom Phosphor in den Ring hinein zurückzuführen.



Bedeutende Erfolge bei der Stabilisierung primärer Alkylphosphane hat die Arbeitsgruppe *Geoffroy* mit der Synthese sog. „Barrelen“-Phosphane {von engl. barrel (Fass); system. Name Bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-triene} erzielen können. Sie sind über die Reaktion unterschiedlicher Dienophile mit 9-Bromanthracen, anschließenden Brom-Lithium-Austausch, Einführung der PCl₂-Gruppe und Reduktion mit Lithiumalanat zugänglich. Die drei Barrelen-Phosphane **45** bis **47** [102, 103] und das Triptycylphosphan (**48**) [104] (system. Name 9,10-Dihydro-9,10[1',2']-benzoanthracen) weisen eine erstaunliche Luftstabilität auf; so zeigt Phosphan **47** auch nach zweijährigem Lagern an Luft bei Zimmertemperatur keine Zeichen einer Oxidation [91]. Erstaunlich ist allerdings, dass das von der Struktur her sehr ähnliche, bei 76 °C schmelzende Tritylphosphan (**49**; Trityl: Triphenylmethyl) von Luftsauerstoff leicht oxidiert wird [105]. *Geoffrey* und *Brynda* erklären den Stabilitätsunterschied mit dem sog. „Käfig-Effekt“. Den größten Einfluss kommt dabei

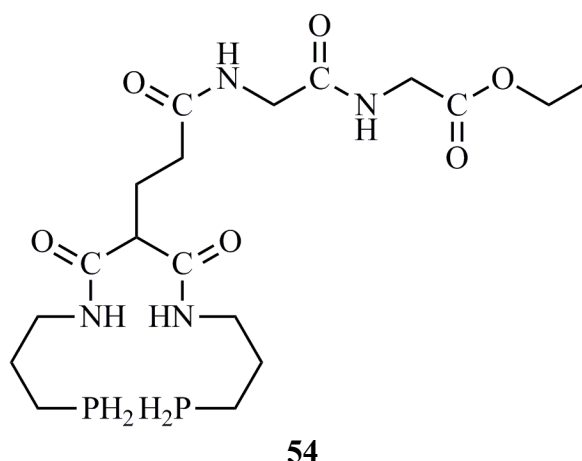
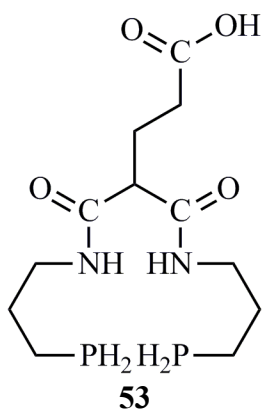
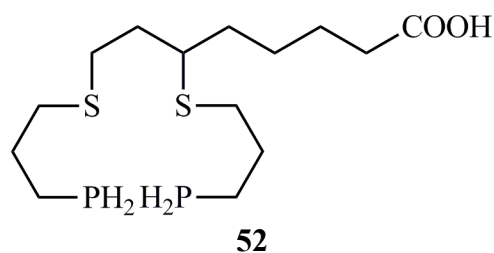
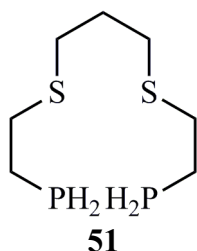
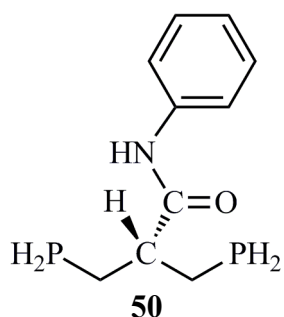
wohl dem an Phosphor gebundenen Kohlenstoffatom C1 zu. Es wird von drei Seiten her durch im Mittel 450 pm weit entfernte Wasserstoffatome geschützt; sie erschweren einem Sauerstoff- oder Wassermolekül den Zugang zur reaktiven P–H-Bindung. Wie aus einem Vergleich mit dem ähnlich aufgebauten Tritylphosphan (**49**) hervorgeht, reicht der sterische Schutz allein als Erklärung wohl nicht aus, denn der Abstand zwischen dem Phosphor- und dem Phenylwasserstoffatom beträgt hier 440 pm. Vielmehr scheint der Abstand des Kohlenstoffatoms C1 zu der von den Phenylwasserstoffatomen gebildeten Ebene, d. h. die Größe des „Käfigs“, von Bedeutung zu sein. Beim Tritylphosphan (**49**) beträgt der Abstand etwa 35 pm, bei der Triptycyl-Gruppe aber bereits an die 60 pm. Auch zeigt sich in der Reihe dieser Phosphane eine Erhöhung des Schmelzpunktes von 108 °C (**45**) und 151 °C (**47**) auf 222 °C (**48**) und 240 °C (**46**). Diese Abhängigkeit soll auf die Rigidität des „Käfigs“ zurückzuführen sein [106].



Nicht minder beeindruckend hinsichtlich ihrer größeren bis ausgezeichneten Stabilität gegenüber Luftsauerstoff sind die in der Arbeitsgruppe *Katti* dargestellten primären Bisphosphane [92]. Die Verbindungen **50** bis **53** beinhalten auch Amid- [107], Thioether- [108] oder Carboxyl-Gruppen [109].

Bisphosphan **50** zeigt selbst nach 12 Monaten kein Anzeichen einer Oxidation. Dieser Befund ist umso erstaunlicher, als nach Aussage der Kristallstruktur keinerlei sterische Abschirmung vorhanden ist. Grund scheint der Einbau der um drei oder vier Positionen vom Phosphor entfernten

Heterotatome Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel zu sein. Wie vorläufige quantenchemische Rechnungen andeuten, sind Atomorbitale des Heteroatoms mit einem deutlichen Beitrag an der Bildung von Grenzorbitalen des Moleküls beteiligt. Möglicherweise führt eine negative Hyperkonjugation dieser Atomorbitale mit denen des Phosphoratoms zur Stabilisierung des Phosphans [92]. Die Bisphosphane **52** und **53** konnten sogar ohne Verlust der Phosphanyl-Gruppen an Peptide gebunden werden. Damit wird die Komplexierung eines cytotoxischen Metalls möglich, das dann über rezeptor-aktive Peptide gezielt in Tumorzellen eingeschleust werden könnte [92].

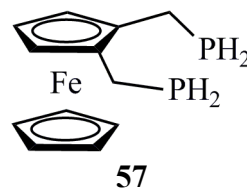
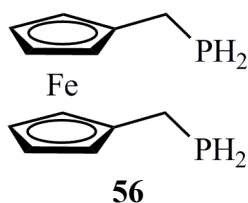
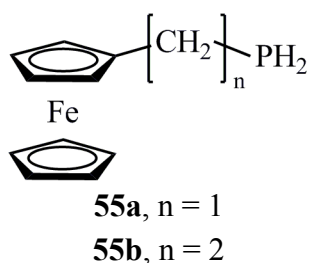


Völlig unerwartet ist auch die Stabilität von Ferrocenylalkylphosphanen gegenüber Luftsauerstoff. Die Verbindungen **55** bis **57** weisen eine oder zwei PH_2 -Gruppen auf, die über Alkyl-Einheiten an den jeweiligen Cyclopentadienyl-Ring gebunden sind [110]. Besonders hervorzuheben ist, dass sich die Stabilität dieser Phosphane nicht mit sterischen Effekten erklären lässt. So sind die Phosphane **55a** und **55b** an Luft ohne Schutzgas handhabbar – eine Probe von Verbindung **55b** zeigte auch nach zwei Jahren keine Veränderung. Lösungen der Verbindungen **56** und **57** in d_1 -Chloroform blieben nach Aussage der ^{31}P -NMR-Spektren mehrere Wochen bzw. mehrere Monate an Luft unverändert. Im Unterschied hierzu zeigen die zum Vergleich herangezogenen Ferrocenylphosphane $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PH}_2)\text{Fe}]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PH}_2)_2\text{Fe}]$ eine nur

geringe Stabilität gegenüber Luftsauerstoff; die 1,1'-Diphosphanyl-Verbindung zersetzt sich im Festzustand innerhalb von drei Tagen und in Lösung innerhalb kürzester Zeit. Da in der Kristallstruktur des 2-Phosphanylethylferrocens **55b** die Phosphanyl-Gruppe vom zentralen Eisen-Kation nach außen weist, lässt sich ein direkter, vom Übergangsmetall-Zentrum ausgehender elektronischer Effekt ausschließen.

Eine 2011 von *Higham et al.* [111] veröffentlichte Arbeit zeigt mit einer durch DFT-Rechnungen gestützten Analyse, dass in sterisch nicht abgeschirmten primären, sekundären und tertiären Phosphanen unter anderem ein HOMO ohne größerer Beteiligung des Phosphoratoms, sowie ein hoch liegendes SOMO des Radikalkations unabhängig von der jeweils gegebenen Struktur ein Indiz für erhöhte Luftstabilität ist. Wie die Arbeitsgruppe vor kurzem berichtete, konnte anhand dieses Modells die Luftstabilität der Phosphan-Gruppe als Teil eines Bordipyrrromethen-Gerüsts vorhergesagt werden; derartige Spezies könnten auch als fluoreszierende Liganden in Übergangsmetallkomplexen für die *in vitro* Beobachtung der Zellaktivität von Bedeutung sein [112].

Abschließend sei noch auf die große Zahl von Metallkomplexen mit primären Phosphanen als Liganden hingewiesen. Auch hier finden sich Verbindungen mit erheblicher Stabilität gegenüber Luftsauerstoff; eine Übersicht über dieses Gebiet gibt ein Artikel von *Brynda* [91].

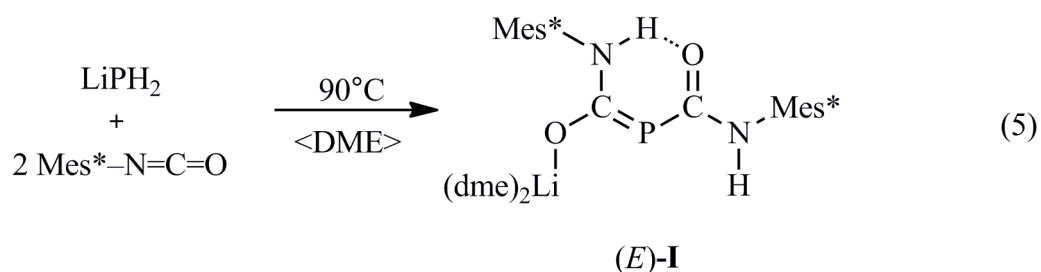


2 Gang der Untersuchung

2.1 Lithium-bis[*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)carbamoyl]-phosphanid (I) – (*E*)- und (*Z*)-Isomer aus der Umsetzung von Lithiumphosphanid mit zwei Äquivalenten 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat

2.1.1 Darstellung und spektroskopische Untersuchungen

Tropft man bei Zimmertemperatur unter Rühren zu einer Lösung von Lithiumphosphanid in 1,2-Dimethoxyethan zwei Äquivalente des mit dem gleichen Solvens verdünnten 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanats $\text{Mes}^*-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ und erwärmt etwa eine Stunde lang auf 90°C , so lassen sich im Ansatz mehrere Verbindungen ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen; auf sie wird nachfolgend im Detail eingegangen. Nach vorsichtigem Einengen der Lösung bei Unterdruck und Zimmertemperatur auf etwa die Hälfte ihres Volumens fällt die als Hauptprodukt vorhandene Komponente im Laufe von 24 Stunden bei -9°C aus. Die durch Abpipettieren der überstehenden Lösung isolierten farblosen Kristalle werden im Vakuum von anhaftendem Solvens befreit; die Ausbeute liegt bei 50 bis 60 % (Gl. 5).



Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse (s. u.) hat sich die in Gl. 5 mit (*E*)-I bezeichnete Verbindung $\{(1,2\text{-Dimethoxyethan-}O,O')\text{-}(1,2\text{-dimethoxyethan-}O)\text{-}(E)\text{-}[N\text{-}(2,4,6\text{-tri-}tert\text{-butylphenyl)amino}\text{-}[N'\text{-}(2,4,6\text{-tri-}tert\text{-butylphenyl)carbamoylphosphanyliden]methanolato}\}$ -lithium abgeschieden. Obwohl die in d_8 -Tetrahydrofuran-Lösungen aufgenommenen NMR-Spektren dieser Konfiguration entsprechen, sollen sie erst später diskutiert werden. Lösungen der

Kristalle in d_6 -Benzol zeigen nämlich wesentlich einfachere, mit einem spiegelsymmetrischen und damit (*Z*)-isomeren Molekül vereinbare Spektren.

2.1.1.1 NMR-Spektren des in d_6 -Benzol gelösten Lithium-dicarbamoylphosphanids (*Z*)-**I**

Lösungen des aus 1,2-Dimethoxyethan isolierten Lithium-dicarbamoylphosphanids **I** in d_6 -Benzol und d_8 -Tetrahydrofuran weisen mit +3,5 bzw. –18,7 ppm eine recht ähnliche ^{31}P -NMR-Verschiebung auf. Wie die von einigen Lithium-diacylphosphaniden (**28**), den beiden Bis(iminoacyl)phosphaniden des Lithiums (**37a**) und Zinks (**38**), den Lithium-bis(iminocarbamoyl)phosphaniden **32a** und **32b**, den Lithium-dicarbamoylphosphaniden **40** und **I** sowie dem Lithium-bis(methoxycarbonyl)phosphanid **28e** zusammengestellten charakteristischen NMR-Parameter zeigen, ordnen sich die für Verbindung **I** beide Male erhaltenen Werte im unteren Teil von Tab. 2.1 zwischen +5 und –20 ppm ein. Da mit den aufgeführten Beispielen ein insgesamt sehr großer Bereich von mehr als 100 ppm erfasst wird, ist die sich aus dem Wechsel des Solvens zu 22,2 ppm ergebende Differenz von zunächst nicht allzu großer Bedeutung. Auffällig ist jedoch die gute Übereinstimmung des Wertes der d_6 -Benzol-Lösung mit der ^{31}P -NMR-Verschiebung des von Bader [90] aus unserem Arbeitskreis dargestellten (*Z*)-konfigurierten Lithium-bis[*N*-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-*N*-trimethylsilyl]carbamoyl]phosphanids-1,2-dimethoxyethan (2/3) (**40**) (3,5 vs. –0,8 ppm).

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1 bei 1,62 und 1,20 ppm die beiden intensiven Singulets der *ortho*- und *para*-ständigen *tert*-Butyl-Substituenten. Bei 6,93 und 7,48 ppm folgen wiederum als Singulets die Signale der N–H-Gruppen und der C–H-Wasserstoffatome in *meta*-Position des Phenyl-Restes. Weiterhin enthält die d_6 -Benzol-Lösung mit Signalen für die O–CH₃- und O–CH₂-Einheiten bei 2,97 und 2,93 ppm etwa 2,5 Äquivalente 1,2-Dimethoxyethan. Da ein rascher Austausch der Liganden eine Unterscheidung zwischen koordinierten und nicht koordinierten Ether-Molekülen unmöglich macht, können auch keine Aussagen über die Koordinationssphäre am Lithium-Kation getroffen werden.

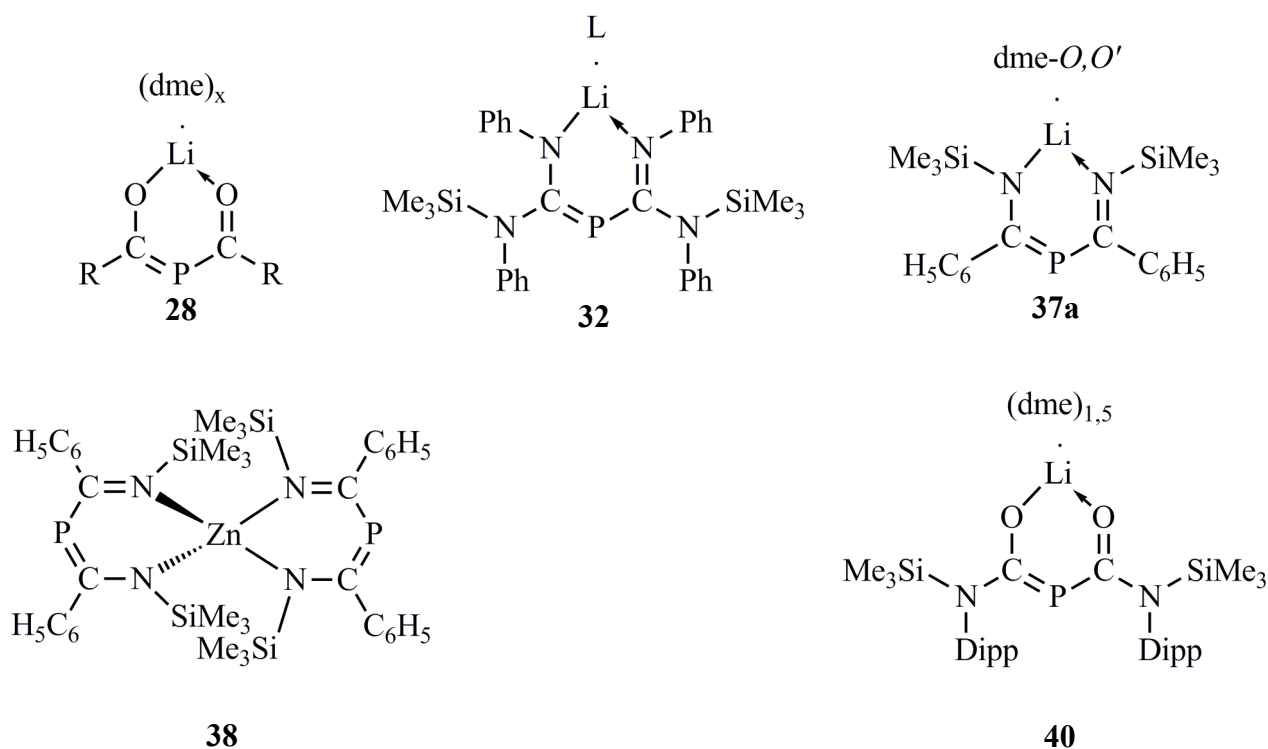
Zur genauen Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale mussten 2D-NMR-Techniken herangezogen werden. Während das bei 122,4 ppm auftretende Singulett über die 1J -Kopplung im $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum eindeutig dem Kohlenstoffatom in *meta*-Position des Phenyl-Restes zugewiesen werden kann, ergibt sich über die im $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum auftretende 3J -Kopplung mit den Wasserstoffatomen der *tert*-Butyl-Substituenten die Lage des *ortho*- und *para*-ständigen Kohlenstoffatoms bei 149,8 und 148,3 ppm. Die entsprechende 3J -Kopplung mit dem C–H-Wasserstoffatom in *meta*-Position ermöglicht schließlich die Zuordnung des mit einer $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten von 9,7 Hz zu einem Dublett aufgespaltenen Signals bei 133,9 ppm zum *ipso*-Kohlenstoffatom.

Tabelle 2.1 Ausgewählte NMR-Daten von Verbindungen mit einem E=C=P=C-E-System (E = O, N). Chemische Verschiebung δ (ppm); Kopplungskonstante J (Hz)

Verbindung ^{b)}	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}(-\text{P})$	$^1J_{\text{CP}}$	Solvens	Lit.
<i>Lithium-diacylphosphanide</i> ($\delta^{31}\text{P}$ -Bereich: 50 \rightarrow 90 ppm)					
28a , R = Me, x n.b. ^{a)}	71,6	233,1	87,1	<i>d</i> ₈ -THF/Diglyme	[113]
28b , R = <i>t</i> -Bu, x = 1	52,6	247,0	102,5	<i>d</i> ₆ -Benzol	[75]
28c , R = Ph, x = 1	64,2	224,9	86,6	<i>d</i> ₆ -Benzol	[77]
28d , R = Mes, x = 1	86,4	233,7	89,7	<i>d</i> ₆ -Benzol	[114]
<i>Bis(iminoacyl)phosphanide</i> ($\delta^{31}\text{P}$ -Bereich: um 60 ppm)					
37a	63,3	208,3	83,4	<i>d</i> ₈ -THF	[88]
38	58,2	212,8	88,4	<i>d</i> ₈ -THF	[88]
<i>Lithium-bis(iminocarbamoyl)phosphanide</i> ($\delta^{31}\text{P}$ -Bereich: 25 \rightarrow 30 ppm)					
32a , L = thf	28,7	k. A.	k.A.	<i>d</i> ₈ -Toluol	[83]
32b , L = dme	25,3	188,8	72,5	<i>d</i> ₆ -Benzol	[88]
<i>Lithium-dicarbamoylphosphanide</i> ($\delta^{31}\text{P}$ -Bereich: +5 \rightarrow -20 ppm)					
40	-0,8	206,7	82,5	<i>d</i> ₈ -THF	[90]
(<i>Z</i>)- I	3,5	199,1	62,6	<i>d</i> ₆ -Benzol	
(<i>E</i>)- I	-18,7	199,2	53,0	<i>d</i> ₈ -THF	
		198,4	66,9		
<i>Lithium-bis(methoxycarbonyl)phosphanid</i>					
28e , R = O-CH ₃ , x = 1,5	-31,1	201,8	66,7	<i>d</i> ₈ -THF	[115]

a) nicht bekannt;

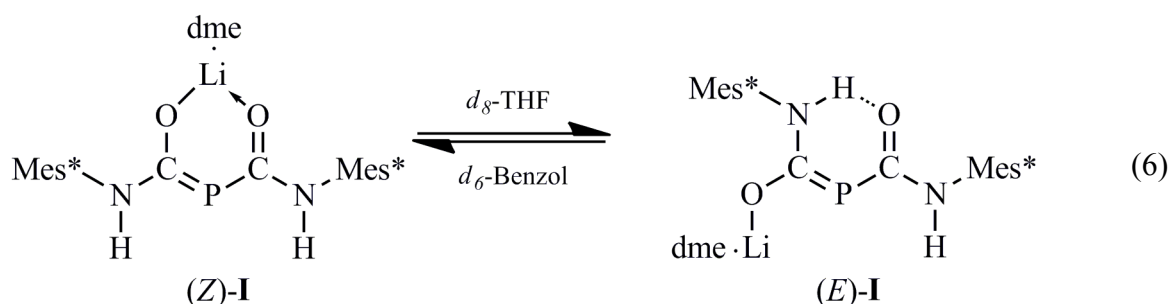
b) Strukturformel der Verbindungen



Der Alkyl-Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums zeigt vier Singulets bei 36,7 u. 34,9 sowie 32,3 u. 31,5 ppm; sie können bereits aufgrund ihrer Intensität, aber auch ergänzend mit Hilfe entsprechender 2D-NMR-Techniken als Signale der quarternären und der Methyl-Kohlenstoffatome aus den *ortho*- und *para*-ständigen *tert*-Butyl-Substituenten identifiziert werden. Das sehr schwache ^{13}C -Signal der beiden Carbonyl-Kohlenstoffatome findet sich als Dublett bei sehr tiefem Feld; mit 199,1 ppm wird aber der für Lithium-diacylphosphanide ($2\lambda^3$ -Phospha-1,3-dionate) typische Bereich um 240 ppm nicht erreicht. Vielmehr gleicht die chemische Verschiebung den Werten des von *Bader* [90] aus unserem Arbeitskreis synthetisierten (*Z*)-konfigurierten Lithium-bis[*N*-(2,6-di-*iso*-propylphenyl),*N*-(trimethylsilyl)carbamoyl]phosphanids-1,2-dimethoxyethan (2/3) **40** (206,7 ppm) sowie des von *Becker, Hübler* u. a. veröffentlichten [115] Lithium-bis(methoxycarbonyl)-phosphanids-1,2-dimethoxyethan (2/3) (**28e**) (201,8 ppm). Mit 62,6 Hz siedelt sich jedoch die $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante am unteren Ende entsprechender, in Tab. 2.1 zusammengestellter Parameter an.

2.1.1.2 NMR-Spektren des in d_8 -Tetrahydrofuran gelösten Lithium-dicarbamoylphosphanids (*E*)-**I**

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der aus einer 1,2-Dimethoxyethan-Lösung auskristallisierten und in d_8 -Tetrahydrofuran wieder gelösten Verbindung **I** zeichnen sich gegenüber dem in d_6 -Benzol vorliegenden Isomer (*Z*)-**I** durch eine Verdopplung der Signale aus. Demzufolge muss ein Diacylphosphanid mit zwei unterschiedlichen *N*-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)carbamoyl-Einheiten vorliegen (Gl. 6). Auf die mögliche Bildung weiterer, aber in nur geringer Konzentration vorhandener Isomere wird gegen Ende eingegangen.



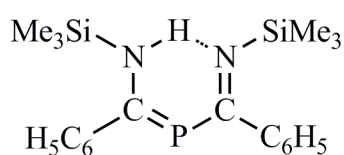
Das zunächst bei 298 K aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt im *tert*-Butyl-Bereich statt der für die beiden jeweils unterschiedlichen Substituenten in *ortho*- und *para*-Position zu erwartenden vier Singulets im Intensitätsverhältnis von 2:2:1:1 nur drei gleich intensive Signale bei 1,44; 1,37 und 1,29 ppm. Die Vermutung, dass sich die beiden schwächeren Signale zufällig überlagern, wird durch Abkühlen der Probe auf 203 K bestätigt; das nun aufgenommene Spektrum zeigt vier

Singulett der geforderten Intensität bei 1,43; 1,33; 1,29 und 1,27 ppm. Zur weiteren Zuordnung dieser Methyl-Signale sowie der beiden von den C–H-Einheiten in *meta*-Position herrührenden, bei Zimmertemperatur mit einer Halbwertsbreite von 10,3 Hz noch verbreiteten, bei 203 K aber wesentlich schmäleren ^1H -Resonanzen bei 7,30 und 7,24 ppm – für die weitere Diskussion werden nur noch die bei 203 K erhaltenen Tieftemperatur-Parameter verwendet – sind allerdings 2D-NMR-Techniken heranzuziehen.

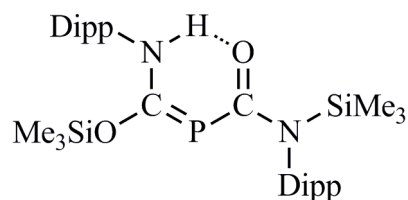
Tabelle 2.2 Ausgewählte NMR-Daten von Verbindungen mit einem sechsgliedrigem –P=C–N–H···O=C–Ring. Chemische Verschiebung δ (ppm); Kopplungskonstante J (Hz)

Verbindung ^{c)}	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^1\text{H};$ N–H···O	$\delta^{13}\text{C}(\text{N})$	$^1J_{\text{CP}}$	$\delta^{13}\text{C}(=\text{O})$	$^1J_{\text{CP}}$	Solvens	Lit.
(<i>E</i>)- I	–18,7	12,24	199,2	53,0	198,4	66,9	<i>d</i> ₈ -THF	
39	58,1	14,17 ^{a)}	205,8	76,4	–	–	<i>d</i> ₆ -Benzol	[88, 89]
41	–17,4	13,50	201,0 ^{b)}	68,0	198,2 ^{b)}	84,6	<i>d</i> ₈ -THF	[90]
58a , R = <i>t</i> -Bu	36,7	12,29	202,6	82,5	240,5	94,3	<i>d</i> ₆ -Benzol/DME	[89]
58b , R = Ad	36,7	12,12	203,6	82,7	240,5	93,2	<i>d</i> ₆ -Benzol/DME	[89]
58c , R = Ph	38,9	12,89	202,8	82,2	224,5	90,8	<i>d</i> ₈ -THF	[116]
58d , R = Mes	48,5	12,45	204,1	87,4	233,9	82,9	<i>d</i> ₈ -THF	[89]

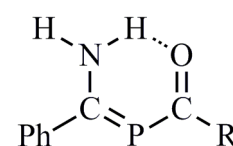
a) N–H···N; b) Werte wurden nicht mit Sicherheit zugeordnet; c) Strukturformeln einiger Verbindungen



39



41



58

Die beiden N–H-Gruppen weisen bei 203 K Resonanzen mit stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen auf. Während ein Singulett mit 7,48 ppm einen dem Isomer (*Z*)-**I** entsprechenden Wert von 6,93 ppm (s. o.) zeigt, fällt das andere mit 12,58 ppm in den für N–H···O-Wasserstoffbrücken typischen Bereich. Zum Vergleich sind in Tabelle 2.2 die charakteristischen NMR-Parameter der in unserem Arbeitskreis von *Seidl* [89, 116] und *Bader* [90] synthetisierten 2 λ^3 -Phospha-3-enamin-1-one **41** und **58** zusammengestellt; auch das 1-Imino-2 λ^3 -phospha-3-enamin **39** ist mit einem etwas größeren $\delta^1\text{H}$ -Wert von 14,17 ppm [88, 89] mitaufgeführt. Erstaunlicherweise fällt auch Isomer (*E*)-**I** trotz seines anionischen Charakters in den von den Neutralverbindungen aufgespannten Bereich zwischen 12 und 13,5 ppm. Allerdings zeigen die von *Gilli* et al. [117] untersuchten und bei der Diskussion der N–H···O-Brücke näher beschriebenen, durch einen sehr kurzen N···O-Abstand von nur 252 pm gekennzeichneten 3-Enamin-1-one wesentlich stärkere

chemische Verschiebungen um 15 bis 16 ppm (**80a** in Tab. 2.7), während das ^1H -NMR-Signal der 3-Amin-1-one mit nicht-resonantem $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}'$ -Gerüst und längerem $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstand von 272 pm zu Werten um 9,2 ppm (**79b** in Tab. 2.7) hochfeld verschoben ist. Aus dem überraschenden Befund, dass sich im Isomer (*E*)-**I** und in den 3-Enamin-1-onen **82** bis **84** die $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstände mit Werten von 265 und 267 pm entsprechen und mit 11,78 bzw. 11,18 ppm annähernd die gleichen chemischen Verschiebungen in der $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücke der Verbindungen **83** und **85** angetroffen werden, lässt sich ableiten, dass beim Übergang vom Festkörper zur d_8 -Tetrahydrofuran-Lösung die Abmessungen im $-\text{P}=\text{C}-\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ -Ring von Isomer (*E*)-**I** nicht grundlegend geändert werden. Hierauf werden wir bei der allgemeiner gehaltenen Diskussion der $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücke (Kap. 2.1.2.4) nochmals zurückkommen.

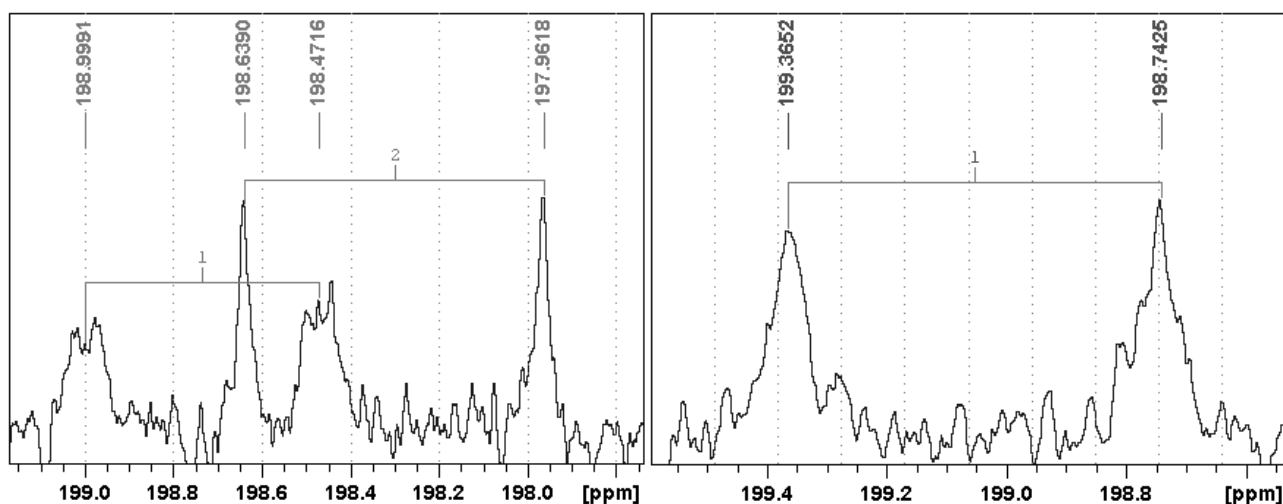


Abbildung 2 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Carbonyl-Kohlenstoffatome von Verbindung (*E*)-**I** (links: 203 K, d_8 -Tetrahydrofuran) und (*Z*)-**I** (rechts: 298 K, d_6 -Benzol)

Erfreulicherweise lassen sich im $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum sowohl 2J -Kopplungen, wenn auch mit geringerer Intensität, als auch 3J -Kopplungen der unterschiedlichen $\text{N}-\text{H}$ -Resonanzen bei 7,48 und 12,58 ppm zum jeweiligen *ipso*-Kohlenstoffatom bzw. zu den um eine Bindung entfernten *ortho*-Kohlenstoffatomen erkennen. Damit können fast alle ^{13}C -NMR-Signale der beiden 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten sicher zugeordnet werden; eine Unterscheidung erfolgt über die bei der Strukturdiskussion (Kapitel 2.1.2) eingeführte und um das Kürzel Ph (Phenyl) zu Ph1 und Ph2 erweiterte Laufzahl n (Tab. 2.5). Während die ^{13}C -Resonanzen der *ortho*-Positionen bei 150,2 (Ph1) und 149,2 ppm (Ph2) nicht aufgespalten sind, zeigen die *ipso*-Positionen infolge einer $^3J_{\text{CNCP}}$ -Kopplung Dubletts bei 136,1 (Ph1) und 137,0 (Ph2). Die mit 8,27 und 1,88 Hz stark voneinander abweichenden Werte entsprechen der Konstitution des Anions, denn nur das *ipso*-Kohlenstoffatom des 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten Ph1 ist zum nichtbindenden Elektronenpaar am

Phosphor *cis*-ständig angeordnet. Die entsprechende ${}^3J_{\text{CNCP}}$ -Kopplungskonstante des Isomers (Z)-I ist mit 9,7 Hz sehr ähnlich (s. o.).

Mit der Identifizierung der von den *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoffatomen herrührenden ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Signale eröffnet sich über die 3J -Kopplung des ${}^1\text{H}, {}^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrums die Möglichkeit weiterer Zuordnungen, wobei das ${}^{13}\text{C}$ -Signal der jeweiligen *ipso*-Position mit der ${}^1\text{H}$ -Resonanz des zugehörigen *meta*-ständigen CH-Einheit bei 7,30 (Ph1) und 7,24 ppm (Ph2) und das der jeweiligen *ortho*-Position mit der ${}^1\text{H}$ -Resonanz der *ortho*-ständigen *tert*-Butyl-Gruppen bei 1,43 (Ph1) und 1,33 ppm (Ph2) korreliert. Entsprechend der beim Isomer (Z)-I beschriebenen Vorgehensweise sind nun von diesen ${}^1\text{H}$ -Resonanzen aus über die 1J -Kopplung des ${}^1\text{H}, {}^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrums die beiden ${}^{13}\text{C}$ -Signale der *meta*-Kohlenstoffatome bei 122,4 (Ph1) und 121,9 ppm (Ph2) sowie der Methylkohlenstoffatome *ortho*-ständiger *tert*-Butyl-Substituenten bei 32,6 (Ph1) und 32,4 ppm (Ph2) zuzuordnen. Die 3J -Kopplung des ${}^1\text{H}, {}^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrums führt dann von den ${}^1\text{H}$ -Resonanzen der *meta*-CH-Einheiten zu den unterschiedlich intensiven ${}^{13}\text{C}$ -Signalen der quarternären Kohlenstoffatome *ortho*- und *para*-ständiger *tert*-Butyl-Substituenten bei 37,0 (Ph1) und 36,6 ppm (Ph2) bzw. 35,5 (Ph1) und 35,4 ppm (Ph2). Von den beiden letztgenannten Signalen ausgehend ermöglicht die 2J -Kopplung des ${}^1\text{H}, {}^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrums die nun noch fehlende Unterscheidung der ${}^1\text{H}$ -Signale der *para*-ständigen *tert*-Butyl-Substituenten bei 1,29 (Ph1) und 1,27 ppm (Ph2). In bekannter Weise können nun die ${}^{13}\text{C}$ -Signale der zugehörigen Methyl-Kohlenstoffatome bei 31,9 (Ph1) und 32,0 ppm (Ph2) sowie der *para*-ständigen Kohlenstoffatome bei 147,4 (Ph1) und 146,6 ppm (Ph2) identifiziert werden. Die recht schwachen ${}^{13}\text{C}$ -Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome zeigen sich bei 198,3 und 198,7 ppm als Dubletts mit einer ${}^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante von 68,1 bzw. 53,1 Hz. Da nur das zu tieferem Feld verschobene Dublett stark verbreitert ist und man eine sich vom Rauschen gerade noch abhebende 1:1:1-Triplett-Aufspaltung mit Linien gleicher Höhe infolge einer ${}^{14}\text{N}, {}^{13}\text{C}$ -Kopplung (2,7 Hz) zu erkennen glaubt, wird es dem Carbamoyl-Rest Ph2 zugewiesen.

2.1.1.3 Signale weiterer Isomere im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

Das ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3) der nach Umsetzung von Lithiumphosphanid mit zwei Äquivalenten 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat erhaltenen und zur Messung mit d_6 -Benzol verdünnten 1,2-Dimethoxyethan-Lösung zeigt neben den Singulett der zum Hauptprodukt gehörenden Isomeren (Z)-I (+3,0 ppm) und (E)-I (-15,7 ppm) sowie dem schwächeren und erheblich verbreitertem Triplett des Monocarbamoylphosphans (Z)-II (-143,8 ppm) zwei weitere, mit δ -Werten von -82,2 und -88,5 ppm stärker zu hohem Feld verschobene Dubletts wesentlich

geringerer Intensität. Auffällig sind die mit 244,6 und 242,4 Hz großen $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten; sie lassen auf das Vorliegen von Diacylphosphanen schließen. Überraschenderweise werden diese beiden Signale mit ähnlichem Intensitätsverhältnis von 4,5:1 bei chemischen Verschiebungen von $-85,0$ und $-90,8$ ppm beobachtet, wenn man die aus dem 1,2-Dimethoxyethan-Ansatz isolierten und röntgenstrukturanalytisch untersuchten Kristalle ((*E*)-**I**) wieder mit d_8 -Tetrahydrofuran aufnimmt und von der Lösung erneut ein Spektrum aufzeichnet. In d_6 -Benzol als Solvens treten die Dubletts um -85 ppm nicht auf.

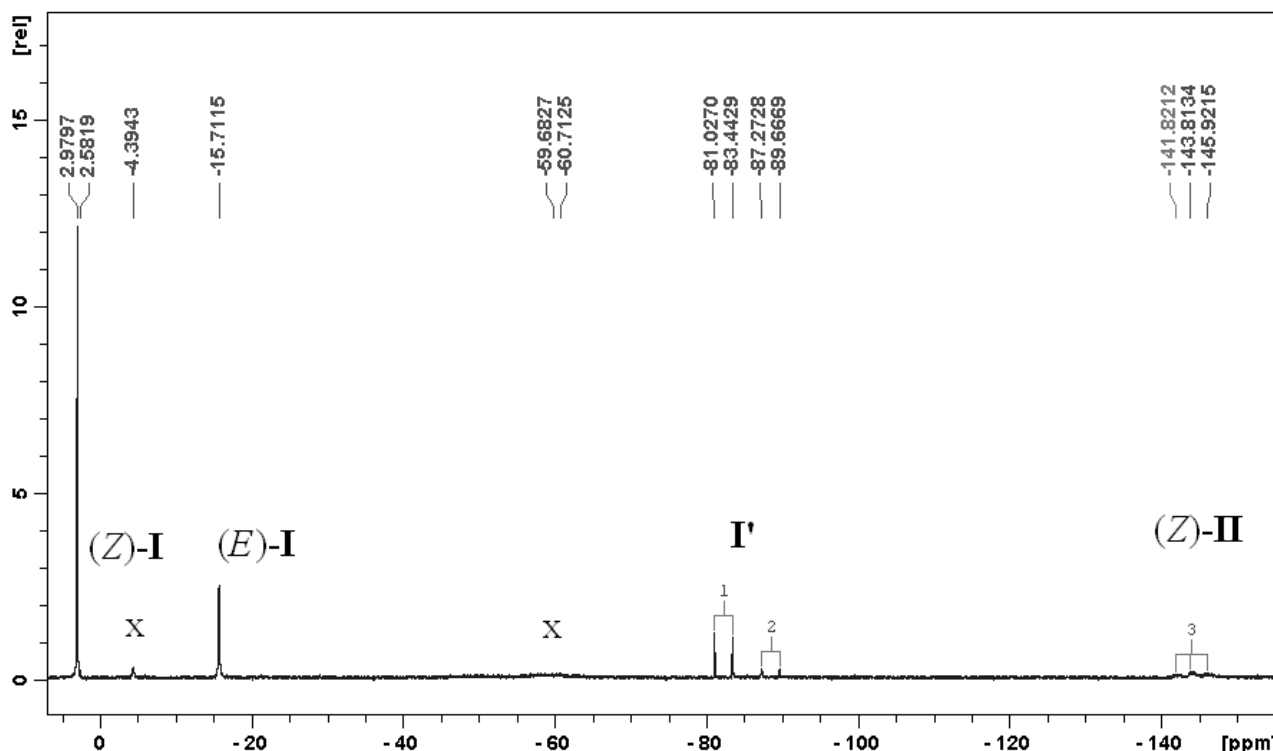


Abbildung 3 ^1H -gekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum einer mit d_6 -Benzol im Volumenverhältnis von etwa 1:1 verdünnten Probe aus dem 1,2-Dimethoxyethan-Ansatz von Lithiumphosphanid mit zwei Äquivalenten 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat. Die Herkunft der mit x gekennzeichneten schwachen Signale ist unbekannt.

Wie die Durchsicht der in Tab. 2.3 zusammengestellten NMR-Daten zahlreicher Acylphosphate sowie entsprechender Alkyliden-Verbindungen mit jeweils einer P–H- oder PH_2 -Einheit im Molekül ergibt, sind von den Parametern $\delta^{31}\text{P}$, $\delta^1\text{H}(\text{P})$ und $^1J_{\text{PH}}$ nur die Kopplungskonstanten, wie bereits zuvor angemerkt, für eine Klärung der beiden um -85 ppm zu beobachtenden Dubletts geeignet. Während die chemischen Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ über einen zu weiten Bereich streuen und auch die $\delta^1\text{H}$ -Werte ausscheiden, da die Lagen der für die Dublett-Aufspaltung des Isomerenpaares **I'** verantwortlichen P–H-Wasserstoffatome nicht bekannt sind, fallen die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten, von eindeutigen Ausnahmen und einigen Werten in der Überlappungszone abgesehen, in klar abgegrenzte Bereiche.

Tabelle 2.3 NMR-Parameter {chemische Verschiebung δ (ppm); Kopplungskonstante J (Hz)} der bei der Darstellung von Verbindung **I** auftretenden Isomere **I'** im Vergleich mit Werten charakteristischer Acylphosphane (**61** bis **64**) mit einer zur Carbonyl-Gruppe benachbarten P–H-Einheit und ihren Derivaten sowie von entsprechenden Alkylidenphosphanen (**24** und **65** bis **69**)

Verbindung ⁱ⁾	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^1\text{H}(-\text{P})$	$^1J_{\text{PH}}$	Solvens	Lit.
I'	–82,3 –88,5	n.b. n.b.	244,6 242,4	DME/ <i>d</i> ₆ -Benzol	
Verbindungen mit einem $\sigma^2\lambda^3$-Phosphoratom					
<i>Keto-tautomere Diacylphosphane</i> (R–CO) ₂ P–H (59)					
59a R = CH ₃	–2,0	5,23	245,0	Reinsubstanz	[118, 119]
59b R = (CH ₃) ₂ CH	–19,3	5,12	241,3	<i>d</i> ₆ -Benzol	[114]
59c R = <i>t</i> -Bu	–37,0	5,33	223,0	Benzol	[75]
59d R = <i>c</i> -Hex	–10,4	5,14	242,4	<i>d</i> ₆ -Benzol	[114]
59e R = H ₅ C ₆	–5,5	n.b.	243,2	Benzol	[115]
59f R = H ₅ C ₆ –CH ₂	–9,3	5,17	243,0	<i>d</i> ₆ -Benzol	[114]
59g R = Mes ^{a)}	+2,7	5,55	244,0	<i>d</i> ₆ -Benzol	[114]
59h R = CH ₃ O	–65,1	4,71	244,9	<i>d</i> ₆ -Benzol	[115]
59i R = N(Dipp)Si(CH ₃) ₃ ^{b)}	–77,5	n.b.	242,8	DME	[90]
<i>Keto-tautomere Diacylphosphane</i> (R–CO)(R'–CO)P–H mit R \neq R' (60)					
60a R = H ₅ C ₆ ; R' = Tipp ^{b)}	13,7	5,55	252,6	<i>d</i> ₆ -Benzol	[120]
60b R = H ₅ C ₆ ; R' = <i>t</i> -Bu	–17,4	5,50	237,3	<i>d</i> ₆ -Benzol	[120]
<i>Monoacylphosphane</i> R–CO–PH ₂ (61)					
61a R = CH ₃	–106,0	3,87	217,0	Reinsubstanz	[118, 119]
61b R = <i>t</i> -Bu	–122,0	3,77	214,0	Reinsubstanz	[121]
61c R = H ₅ C ₆	–108,9	4,20	218	Benzol	[122, 123]
61d R = Mes	–97,6	4,04	213,7	<i>d</i> ₆ -Benzol	[124]
61e R = H ₅ C ₆ –CH ₂	–110,3	3,51	215,0	<i>d</i> ₆ -Benzol	[124]
61f R = CH ₃ O	–138,6	n.b.	218,0	DME	[115]
<i>Monoacylmonoorganylphosphane</i> R'(R–CO)P–H (62)					
62a R = <i>t</i> -Bu; R' = <i>t</i> -Bu	–20,0	4,38	214,0	Reinsubstanz	[125] ^{c)}
62b R = <i>t</i> -Bu; R' = <i>c</i> -Hex	–36,1	4,32	211,4	<i>d</i> ₆ -Benzol	[124]
62c R = <i>t</i> -Bu; R' = H ₅ C ₆	–42,7 –43,5	5,47 5,42	227,4 227	CDCl ₃ Reinsubstanz	[124] [125] ^{c)}
62d R = Mes; R' = CH ₃	–50,5	4,24	218,6	C ₆ D ₆	[124]
62e R = CH ₃ ; R' = H ₅ C ₆	–29,1 ^{d)}	n.b.	231	n.b.	[126]
62f R = CH ₃ ; R' = <i>n</i> -C ₆ H ₁₃	–39,2 ^{d)}	n.b.	218	n.b.	[126]
<i>Monoacyl(triphenylmethyl)phosphane</i> (63) ⁱ⁾					
63a X = Cl	20,1	5,50	252,2	CDCl ₃	[127, 128]
63b X = NH ₂	–6,7	n.b.	229,2	CDCl ₃	[128, 129]
63c X = {N=C(NMe ₂) ₂ }	7,6	n.b.	234,5	CDCl ₃	[128, 129]
<i>meso</i> - 63d ^{e)} X = {P(H)C(C ₆ H ₅) ₃ }	23,6	5,39 ^{f)}	228,1	CDCl ₃	[128, 129]

<i>rac</i> - 63d ^{e)}	16,8		231,5		
<i>meso</i> - 63e ^{e)} X = {CO– P(H)C(C ₆ H ₅) ₃ }	10,6	5,16	247,2	CDCl ₃	[128]
<i>rac</i> - 63e ^{e)}	2,6	5,58	248,2		

*(Monoorganylphosphanyl)ameisensäure-Derivate (64)*ⁱ⁾

64a R = H ₅ C ₆ ; Y = Li _{solv.}	–52,4	n.b.	230,0	THF	[130]
64b R = <i>c</i> -Hex; Y = Li _{solv.}	–44,2	n.b.	225,0	THF	[130]
64c R = H ₅ C ₆ ; Y = CH ₃	–52,0		231,0		[130]
	–52,3	n.b.	235,0	Reinsubstanz	[131]
64d R = <i>c</i> -Hex; Y = CH ₃	–43,7		220,0		[130]
	–45,0	n.b.	217,0	Reinsubstanz	[131]
64e R = H ₅ C ₆ ; Y = C ₂ H ₅	–52,1	n.b.	235	Reinsubstanz	[131]
64f R = <i>c</i> -Hex; Y = C ₂ H ₅	–44,8	n.b.	217	Reinsubstanz	[131]
64g R = H ₅ C ₆ ; Y = C ₄ H ₉	–52,0	n.b.	235	Reinsubstanz	[131]
64h R = <i>c</i> -Hex; Y = C ₄ H ₉	–44,7	n.b.	217	Reinsubstanz	[131]
64i R = H ₅ C ₆ ; Y = H ₅ C ₆	–50,6	n.b.	236	Reinsubstanz	[131]
64j R = H ₅ C ₆ ; Y = Si(CH ₃) ₃	–49,3	5,14	234/236 ^{g)}	–/CDCl ₃	[130]
64k R = <i>c</i> -Hex; Y = Si(CH ₃) ₃	–42,8	5,10	215/217 ^{g)}	–/CDCl ₃	[130]

*λ³-Phosphaharnstoffe (65)*ⁱ⁾ {s. auch **63b** und **63c**}

65a Ar = H ₅ C ₆	–62,1	5,89	244,9	CDCl ₃	[132]
65b Ar = Mes*	–43,2	5,94	256,5/258,5 ^{g)}	CDCl ₃	[132]

Sonstige

66	–98,7	n.b.	235	<i>d</i> ₈ -Toluol	[83]
67	–28,9	5,31	232,5/231 ^{g)}	C ₆ D ₆	[133]

Verbindungen mit einem σ²λ³-Phosphoratom

*Lithium-monoacylphosphanide (68)*ⁱ⁾

68a	<i>E</i>	+38,6	3,87	150,8	DME/	[134]
	<i>Z</i>	+8,8	4,49	136,5	<i>d</i> ₆ -Benzol	
68b	<i>Z</i> ^{h)}	+9,2	3,52	143,0	<i>d</i> ₆ -Benzol	[121]

*1-Aminoalkyldenphosphane*ⁱ⁾

24a R = F	<i>E</i>	–99,0	2,13	167,0	CDCl ₃	[53]
	<i>Z</i>	–99,9	2,39	174,9		
24b R = CH ₃	<i>E</i>	–30,2	n.b.	161,2	<i>d</i> ₆ -Benzol/	[135]
	<i>Z</i>	+10,1	n.b.	144,2	THF	
69	<i>E</i>	–50,1	2,75	149,7	<i>d</i> ₈ -THF	[89]
	<i>Z</i>	–29,3	2,83	147,0		

a) Vom Keto-Tautomer des Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoyl)phosphans sind keine Werte bekannt [136]. b) Dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl; Tipp = 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl; c) δ³¹P-Werte in [125] der früheren Konvention entsprechend noch mit positivem Vorzeichen; in Tab. 3 Zuordnung von **a** zu Phenyl und **b** zu *tert*-Butyl vertauscht; d) Vorzeichen geändert, da in 1967 positive δ³¹P-Werte Hochfeldverschiebungen anzeigten; e) Gemisch aus *meso*-Form und den beiden optischen Antipoden (*rac*); f) Multiplett; g) Werte aus dem ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum; h) angenommene Konfiguration

nur einige im Arbeitskreis von *Schmutzler* [127-129] synthetisierte Monoacyl(triphenylmethyl)-phosphane (**63**) und die λ^3 -Phosphaharnstoffe **65**; hier lassen sich Werte von 252,2 (**63a**, X = Cl) und 247,2 bzw. 248,2 (*meso*- und *rac*-**63e**, X = {CO-P(H)C(C₆H₅)₃}) sowie 244,9 (**65a**, Ar = C₆H₅) und 256,5 bzw. 258,5 Hz (**65b**, Ar = Mes*) ermitteln. Von besonderer Bedeutung für die Zuordnung der beiden Dubletts um -85 ppm ist aber der Befund, dass die für keto-tautomere Diacylphosphane (**59**) charakteristischen großen $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten auch bei den Verbindungen **66** und **67** (Tab. 2.3) angetroffen werden. Hier ist die C=O-Einheit formal durch eine C=N(\sim C₆H₅)- oder eine C=P-Mes*-Gruppe ersetzt.

Die zum Vergleich ebenfalls aufgeführten Alkylidenphosphane mit einem Wasserstoffatom am $\sigma^2\lambda^3$ -Phosphor zeigen wesentlich kleinere $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten zwischen 135 und 175 Hz. Folgedessen kann es sich beim Isomerenpaar **I'** nicht um ein Phosphan mit einer C=P-H-Einheit handeln. Vielmehr ist bei Beachtung aller bisher aufgeführten Befunde davon auszugehen, dass die beiden Dubletts um -85 ppm ebenfalls zum Hauptprodukt **I** gehören und dass zwei weitere Isomere vorliegen, in denen nicht beide Stickstoffatome, sondern nur eines und der Phosphor je ein Wasserstoffatom binden. Die beiden anderen Substituenten am Phosphor wären eine (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)carbamoyl- und eine an der C=N-Bindung *E/Z*-isomere Lithoxy[(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)imino]methyl-Gruppe (Tab. 2.3, Anm. i)).

Abschließend sei angemerkt, dass die von *Bader* [90] bei der Umsetzung von 2,6-Diisopropylphenylisocyanat mit Lithiumphosphanid im gleichen molaren Verhältnis (Gl. 4) beobachtete ungewöhnliche Umlagerung in ein 4,5-Dihydro-3-lithoxy-1*H*-1,4,2 $\sigma^2\lambda^3$ -diazaphosphol-5-on hier auch bei erhöhter Temperatur nicht beobachtet wird.

2.1.2 Molekül- und Kristallstruktur des $2\lambda^3$ -Phospha-3-enamin-1-ons {(1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)-(1,2-dimethoxyethan-*O*)-(*E*)-[*N*-(2,4,6-tri-*tert*- butylphenyl)amino]-[*N'*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)carbamoylphosphany- liden]methanolato}lithium ((*E*)-I)

2.1.2.1 Strukturbestimmung

Nach Einengen der bei der Reaktion von Lithiumphosphanid mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat im Molverhältnis 1:2 erhaltenen 1,2-Dimethoxyethan-Lösung auf etwa die Hälfte ihres Volumens bilden sich innerhalb weniger Tage bei -9 °C für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Sie neigen zwar bei Zimmertemperatur zum Verwittern, ließen sich aber unter Argon problemlos auf ein mit Nujol gefülltes Uhrglas überführen. Ein geeignetes Exemplar wurde unter dem Mikroskop ausgewählt, im Öltröpfchen an die Spitze eines Glasfadens gebracht und sofort im Kältegasstrom des Diffraktometers befestigt [137].

Die mit den Positionen von 45 Reflexen im Bereich von $10 < 2\Theta < 25^\circ$ bestimmten und verfeinerten Zellparameter finden sich in Tab. 2.4. Dem Datensatz entnommene systematische Auslöschungen ($h0l: l = 2n + 1$; $0k0: k = 2n + 1$) sowie statistische Tests zur Verteilung der E-Werte weisen in Verbindung mit der Metrik der Elementarzelle eindeutig auf die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14 [138]) hin; die korrekte Wahl ließ sich durch den Verlauf der Verfeinerung bestätigen. Einzelheiten zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung können Tab. 2.4 entnommen werden. Das Phasenproblem wurde mit Hilfe der im Programmsystem SHELXTL [139] vorgesehenen statistischen Methoden gelöst [140]. Durch Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die schwereren Atome sank der Gütefaktor $R1 [I > 2\sigma(I)]$ von 0,1775 auf 0,1126.

Da die Methyl-Kohlenstoffatome $C14o$ einer *tert*-Butylgruppe vergleichsweise hohe Auslenkungsparameter aufwiesen, wurden jeweils zwei Positionen mit Besetzungsfaktoren von 0,65 ($o = 2$ bis 4) und 0,35 ($o = 5$ bis 7) eingeführt (Abb. 4). Die Lagen der Wasserstoffatome an den beiden Stickstoffatomen konnten einer weiteren Differenz-Fouriersynthese entnommen und mit den zugehörigen isotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden. Die restlichen an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen mit Bindungslängen von 95, 99 und 98 pm in den Aryl-, Methylen- bzw. Methyl-Gruppen sowie mit den für aromatische und Methylen- bzw. Methyl-Wasserstoffatome um den Faktor 1,2 bzw. 1,5 vergrößerten isotropen U-Werten der benachbarten Kohlenstoffatome in die Strukturermittlung einbezogen. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 2.5 und 6.1 zusammengestellt.

Tabelle 2.4 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung der Verbindungen **I** bis **III** Wellenlänge 71,073 pm; keine Restraints

Verbindung	I	II	III
Diffraktometer	P2 ₁ der Firma Syntex, Cupertino (USA)	P2 ₁ der Firma Syntex, Cupertino (USA)	κ-CCD der Firma Bruker-Nonius, Karlsruhe
Empirische Formel	C ₄₆ H ₈₀ LiN ₂ O ₆ P	C ₂₃ H ₄₁ LiNO ₃ P	C ₅₀ H ₉₂ Li ₅ N ₂ O ₈ P ₃
Formelmasse	795,05	417,49	977,90
Zers.-temperatur (°C)	225	120	310
Messtemperatur (°C)	−100(2)	−100(2)	−173(1)
Kristallgestalt und -abmessungen (mm)	farblose, abgerundete Plättchen; 1,0 x 0,85 x 0,35	farblose Plättchen; 0,70 x 0,35 x 0,30	farblose, abgerundete Quader; 0,35 x 0,32 x 0,27
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe [138]; systematische Auslöschungen	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14); <i>h</i> 0 <i>l</i> : <i>l</i> = 2 <i>n</i> +1; 0 <i>k</i> 0: <i>k</i> = 2 <i>n</i> +1	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Best. der Zellparameter: ausgew. Refl.; 2Θ-Ber. (°) ^{a)}	45; 10 ≤ 2Θ ≤ 25	45; 10 ≤ 2Θ ≤ 25	–
Zellabmessungen	a (pm) 1554,6(4) b (pm) 991,7(2) c (pm) 3219,0(8) α (°) 90 β (°) 92,52(2) γ (°) 90	1027,2(2) 1051,5(2) 1339,2(2) 88,58(1) 86,26(1) 64,40(1)	1026,20(3) 1759,28(4) 1788,79(2) 95,230(2) 104,844(2) 101,613(2)
Volumen (10 ^{−30} m)	4958(2)	1301,7(4)	3022,8(1)
Z	4	1 zentrosymmetrisches Dimer	1 zentrosymmetrisches Dimer
Ber. Dichte (10 ³ kg/m ³)	1,065	1,065	1,073
Ber. linearer Abs. koeff. ^{b)} μ (10 ³ m ^{−1}) [141]	0,099	0,126	0,144
Abs. korr. ^{c)}	keine	keine	empirisch ^{d)}
F(000)	1744	456	1060
Reflexbereich <i>h k l</i>	−6 ≤ <i>h</i> ≤ 19 −4 ≤ <i>k</i> ≤ 12 −37 ≤ <i>l</i> ≤ 39	0 ≤ <i>h</i> ≤ 13 −12 ≤ <i>k</i> ≤ 13 −17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	−12 ≤ <i>h</i> ≤ 13 −23 ≤ <i>k</i> ≤ 13 −23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gem. Bereich Θ (°) des reziproken Raumes	1,78 ≤ Θ ≤ 26,02	1,52 ≤ Θ ≤ 27,00	4,60 ≤ Θ ≤ 28,39
Abtastmodus	Wyckoff-Scan	Wyckoff-Scan	–
Abtastbreite (°) u. Abtastgeschw. (grad min ^{−1})	0,8 5 bis 29	0,8 5 bis 29	–
Gemessene Reflexe	10082	6002	26270
Unabhängige Refl. (m) ^{e)}	9709	5678	14787

Verbindung	I	II	III
Beob. Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	6325	4037	9966
Verfeinerte Parameter (p)	569	315	629
Raumerfüllung ^{f) g)}	60 %	62 %	63 %
Gütefaktor (GOF)	1,053	1,068	1,063
Isotrope R-Werte:			
R1/wR2 (alle Daten)	0,2277 / 0,4519	0,2214 / 0,4209	0,2014 / 0,3281
R1/wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,1775 / 0,4244	0,1815 / 0,4047	0,1566 / 0,3101
Anisotrope R-Werte:			
R1/wR2 (alle Daten)	0,1557 / 0,3183	0,1493 / 0,3078	0,1362 / 0,2351
R1/wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,1126 / 0,2941	0,1148 / 0,2955	0,0891 / 0,2132
Endgültige R-Werte:			
R1/wR2 (alle Daten)	0,1172 / 0,1940	0,0851 / 0,1378	0,1113 / 0,1699
R1/wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0714 / 0,1638	0,0532 / 0,1196	0,0647 / 0,1438
Max. Restelektronendichte; kleinstes Minimum ($10^{-30} \text{ e} \cdot \text{m}^{-3}$)	0,36; -0,27	0,27; -0,30	0,57; -0,46
Faktoren f und g des Wichtungsschemas w^{-1} h)	f = 0,0724 g = 4,9043	f = 0,0506 g = 0,6122	f = 0,0388 g = 5,9427

a) Bestimmung der Zellparameter; Zahl der ausgewählten Reflexe; 2Θ -Bereich; b) berechneter linearer Absorptionskoeffizient; c) Absorptionskorrektur; d) Programm SCALEPACK [142]. e) Reflexe mit stark negativer Intensität wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. f) Kitaigorodskii-Koeffizient [143]. g) Den Berechnungen liegen die Bindungslängen aus Tabelle 2.5, ein C–H-Abstand von 109 pm [144] und folgende Werte für die van-der-Waals-Radien zugrunde: C 170, N 155, O 152, P 180, Li 182 [145] sowie H 109 pm [146]; h) Wichtungsschema $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (f \cdot P)^2 + g \cdot P$ mit $P = \frac{1}{3} (F_o^2 + 2F_c^2)$

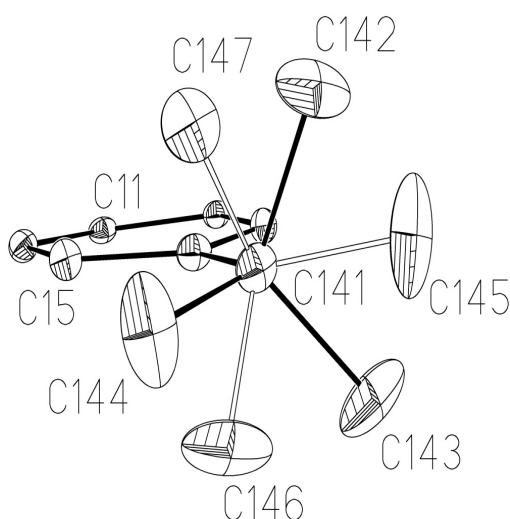


Abbildung 4 Fehlordnung der *tert*-Butyl-Gruppe am Phenyl-Kohlenstoffatom C14

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL [139] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der Atome auf 15 % skaliert. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen; die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome werden der besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben. Die durch ausgefüllte Bindungsstäbe mit dem zentralen Kohlenstoffatom C141 verbundenen Methyl-Kohlenstoffatome C142 bis C144 weisen eine Besetzungszahl von 0,65 auf.

2.1.2.2 Strukturdiskussion im Vergleich

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse liegt die von Lithiumphosphanid mit zwei Äquivalenten 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat in 1,2-Dimethoxyethan gebildete Verbindung **I** im Festkörper als Monomer vor (Abb. 5). Wie bereits aus dem in *d*₈-THF aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum abgeleitet, weist sie einen zentralen, über eine N–H···O-Wasserstoffbrücke geschlossenen, sechsgliedrigen 2λ³-Phospha-3-enamin-1-on-Ring auf. Dieses Strukturmerkmal überrascht insofern, als das Lithium-Kation nicht wie in vielen 2λ³-Phospha-3-oxo-1-enolaten chelatartig an die beiden Sauerstoffatome des Diacylphosphanids (s. u.) koordiniert, sondern als Lithoxy-Gruppe exocyclisch gebunden und von drei weiteren Sauerstoffatomen aus zwei neutralen 1,2-Dimethoxyethan-Molekülen nunmehr verzerrt tetraedrisch umgeben ist. Mit der Lithoxy-Gruppe und einem hierzu vicinal angeordneten, an das Stickstoffatom im Ring gebundenen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Rest auf der einen Seite und einer 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilino-Einheit auf der anderen Seite ist der *a priori* asymmetrische 2λ³-Phospha-3-enamin-1-on-Ring unterschiedlich substituiert und wird vor allem durch die beiden äußeren voluminösen Supermesityl-Reste Mes* effektiv abgeschirmt.

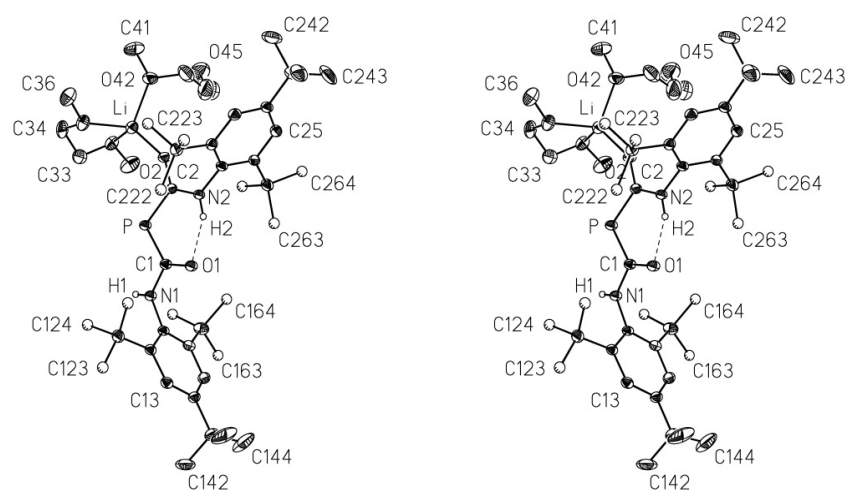
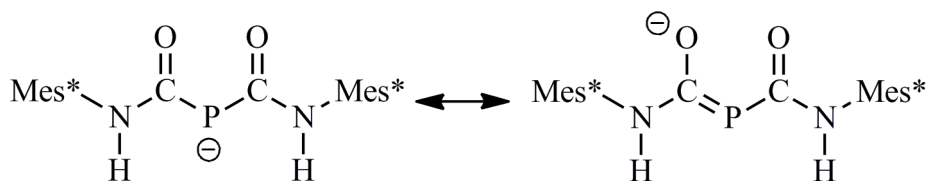


Abbildung 5 Molekülmodell von Verbindung **I** in stereoskopischer Darstellung

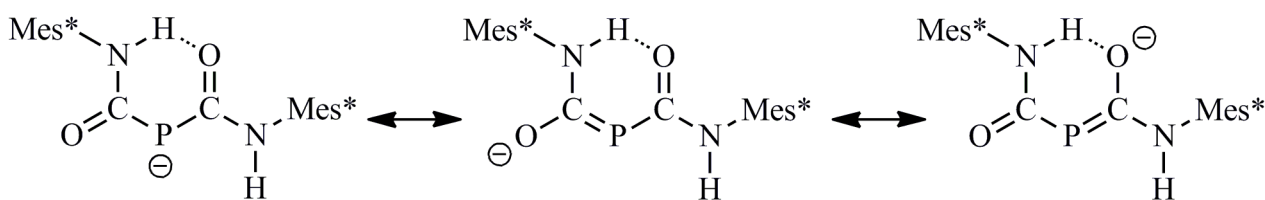
In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL [139] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der Atome auf 30 % skaliert. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen; die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome werden der besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben. Aus demselben Grund wurden die Kohlenstoffatome der *tert*-Butyl-Gruppen in *ortho*-Position nicht als Ellipsoide, sondern als Kugeln willkürlicher Größe dargestellt; bei der fehlgeordneten Gruppe C140 sind nur die stärker vertretenen Atome C142 bis C144 eingezeichnet.

Aufgrund des Synthesewegs und der Konstitution ist Verbindung **I** als lithiniertes Dicarbamoylphosphanid $\text{Li}\{[(\text{Mes}^*\text{HN})\text{CO}]_2\text{P}\}$ anzusprechen. Das Anion weist ein ausgedehntes, unter Beteiligung der Heteroatome Stickstoff, Sauerstoff und Phosphor aufgebautes π -System auf, in dem sowohl Sauerstoff als auch Phosphor Sitz der negativen Ladung sein können.

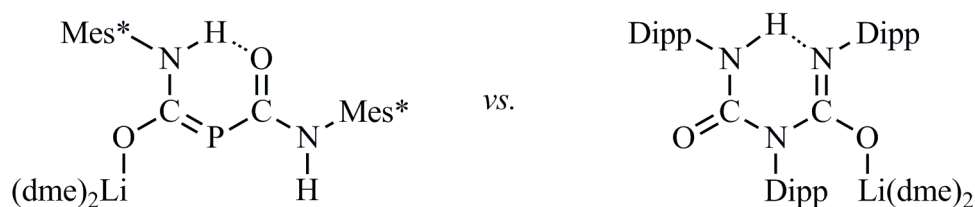


Anion (Z)-A(I)

Durch Drehung einer Carbamoyl-Gruppe um die partielle P=C-Doppelbindung erhält man aus dem oben gezeigten Anion (Z)-A(I), wie es NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge in d_6 -Benzol-Lösung vorliegt (s. 2.1.1.1), das (*E*)-konfigurierte Isomer mit gleich großem π -System, aber einer auf Grund der *trans*-ständigen Anordnung der beiden Carbamoyl-Gruppen stark reduzierten Dipol-Dipol-Abstoßung und der jetzt möglichen Ausbildung einer mit 5 bis 8 kcalmol⁻¹ [117, 147, 148] energetisch günstigen N-H \cdots O-Wasserstoffbrücke. Nachfolgend in Kapitel 2.1.3 detailliert beschriebene quantenchemische Rechnungen an verschiedenen Isomeren der deprotonierten Stammverbindung [(H₂NCO)₂P][⊖] führen zu dem Ergebnis, dass unter den isolierten Anionen das (*E*)-Isomer die energetisch günstigste Form darstellt.

Anion (*E*)-A(I)

Wird in Verbindung I das zentrale Phosphoratom formal durch sein Homologes Stickstoff ersetzt, so kommt man zu den lithinierten Biureten. Überraschenderweise konnte Müller [149] aus unserem Arbeitskreis vor einiger Zeit in Rahmen ihrer Diplomarbeit mit dem [1,3,5-Tris(2,6-diisopropylphenyl)biureto]lithium einen Vertreter dieser Substanzklasse isolieren und seine Struktur mit Röntgenbeugungsmethoden am Einkristall ermitteln.



Wenn auch erhebliche Unterschiede wie der Ersatz des zentralen zweibindigen Phosphoratoms durch eine Dipp-N-Gruppe (Dipp: 2,6-Diisopropylphenyl) und damit einhergehend die Ausbildung eines sechsgliedrigen, durch die intramolekulare N-H \cdots N-Wasserstoffbrücke geschlossenen Ringes

zu verzeichnen sind, so bestehen doch hinsichtlich der exocyclisch angeordneten $(dme)_2Li-O$ -Einheit und der Einbindung der N-H-Gruppe in eine Wasserstoffbrücke nicht zu übersehende Ähnlichkeiten. Als Folge einer Koordination der Solvensmoleküle 1,2-Dimethoxyethan an Lithium bildet sich nämlich in beiden Verbindungen eine Wasserstoffbrücke des Typs N-H \cdots O oder N-H \cdots N aus.

2.1.2.3 Strukturdiskussion im Detail

Wie die für Abb. 5 gewählte Nummerierung zeigt, wird den Atomen Phosphor und Lithium nur das Elementsymbol zugeordnet. In der Carbamoyl- und Aminomethylen-Gruppe erhalten mit N1-C1-O1 bzw. N2-C2-O2 die Atome als erste Laufzahl n die Ziffern 1 und 2. Diese Nummerierung wird auf die Kohlenstoffatome der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten übertragen und um eine zweite Laufzahl m in den Arenringen zu C_{nm} sowie um eine dritte in den *tert*-Butyl-Resten zu C_{nmo} erweitert. Bei den Kohlenstoffatomen der *tert*-Butyl-Gruppen erfolgt sie im Uhrzeigersinn, wenn man entlang der $C_{t-Bu}-C_{Ar}$ -Bindung schaut. In den mit $n=3$ und 4 gekennzeichneten 1,2-Dimethoxyethan-Liganden erfolgt die Kennzeichnung Enm aller Kohlenstoff- und Sauerstoffatome fortlaufend durch eine zweite Laufzahl m .

Der zentrale sechsgliedrige, durch eine N-H \cdots O-Brücke charakterisierte Heterocyclus (Tab. 2.5d); Ebene A) ist nahezu ideal planar, wobei das Kohlenstoffatom C1 die mit 1,6 pm größte Abweichung zeigt. Auch die exocyclischen Atome N1 und O2 sind um nur 6,2 bzw. 0,9 pm aus dieser Ausgleichsebene ausgelenkt; Entsprechendes gilt mit 18,8 und 0,9 pm für die an N1 und N2 gebundenen *ipso*-Kohlenstoffatome C11 und C21 sowie ähnlich für die Atome C14 und C141 sowie C24 und C241 der Phenyl-Substituenten. Deren Ebenen B_1 und B_2 ordnen sich aus höchstwahrscheinlich sterischen Gründen mit 87,5° bzw. 80,7° nahezu orthogonal zum Heterocyclus A an. Erst das komplexierte Lithium-Kation liegt mit 43,9 pm deutlich außerhalb dieser Ausgleichsebene.

Infolge unterschiedlicher Koordination an die Sauerstoffatome O2 des Amino(carbamoylphosphanyliden)methanolat-Anions, O32 und O35 des zweizählig sowie O42 des nur einzählig gebundenen 1,2-Dimethoxyethan-Liganden nimmt das Lithium-Kation eine verzerrt tetraedrische Umgebung mit Winkeln an, die zwischen 83,9° im Chelatring (O32-Li-O35) und 127,8° (O2-Li-O35) zum Anion hin beträchtlich variieren (Tab. 2.5b)). Während die zugehörigen Li-O-Abstände zu den beiden ungeladenen 1,2-Dimethoxyethan-Liganden sehr ähnliche Werte von 197,2 bis 198,9 pm (Tab. 2.5a)) aufweisen, kommt es bei der zum anionischen Liganden führenden Bindung Li-O2 zu einer beträchtlichen Verkürzung auf 180,0 pm. Diese starke Annäherung von komplexiertem Kation und voluminösem Anion dürfte nicht nur für die Aufweitung des Winkels

O2–Li–O35, sondern auch für die nur einfache Koordination des zweiten 1,2-Dimethoxyethan-Liganden verantwortlich sein. Die Durchsicht der intramolekularen Kontakte (Tab. 2.5e)) ergibt in der Tat für die Methylgruppen von C36 und C223 einerseits sowie die Methylengruppe von C44 und die Methylgruppe C262 mit 387 bzw. 395 pm Werte, die unter der Summe der zugehörigen van der Waals-Radien ($r_{\text{Methyl, Methylene}} = 200 \text{ pm}$ [150]) liegen.

Tabelle 2.5 Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$), charakterische Torsionswinkel und Kontaktabstände sowie Angaben zu einigen Ausgleichsebenen einschließlich zugehöriger Winkel zwischen den Flächennormalen

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatenungenauigkeiten (Tab. 6.1) auch den Fehlereinfluss der Gitterkonstanten (Tab. 2.4). Das Vorzeichen des 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 [151]. Die jeweilige Ausgleichsebene wird durch die Positionen der mit einem Stern (*) gekennzeichneten Atome definiert.

a) Bindungslängen

	<i>2λ³-Phospha-3-enamin-1-on</i>		<i>2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituenten^{b)}</i>		
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	
P–Cn	181,2(3)	181,2(3)	Cn1–Cn2	141,1(4)	140,7(4)
Cn–On	124,8(3)	125,7(3)	Cn1–Cn6	140,5(4)	141,9(4)
Cn–Nn	137,6(3)	134,2(3)	Cn2–Cn3	138,7(4)	139,4(4)
Nn–Cn1	143,0(3)	142,9(3)	Cn3–Cn4	138,1(4)	138,5(4)
Nn–Hn	80(3)	85(3)	Cn4–Cn5	139,0(4)	139,2(4)
O1···H2	185	–	Cn5–Cn6	138,8(4)	140,3(4)
O1···N2	264	–	Cn2–Cn21	154,7(4)	155,9(4)
O2–Li	–	180,0(5)	Cn21–Cn22	152,8(4)	153,2(5)
			Cn21–Cn23	153,4(4)	149,2(5)
			Cn21–Cn24	154,0(4)	152,1(5)
			Cn4–Cn41	153,6(4)	153,9(4)
			Cn41–Cn42	151,0(7)	151,2(5)
			Cn41–Cn43	151,2(7)	150,7(5)
			Cn41–Cn44	152,2(8)	155,2(5)
			C141–C145 ^{c)}	152,3(14)	
			C141–C146	146,8(13)	
			C141–C147	151,3(12)	
			Cn6–Cn61	155,4(4)	155,3(4)
			Cn61–Cn62	152,6(5)	152,7(4)
			Cn61–Cn63	153,2(5)	154,9(4)
			Cn61–Cn64	153,1(5)	154,0(4)

a) Mittelwerte: Li–O 197,9; C–O 141,3; C–C 150,4; b) Mittelwerte: $C_{\text{Aren}}-C_{\text{Aren}}$ 139,7; $C_{\text{Aren}}-C_{\text{tert-Bu}}$ 154,8; $C_{\text{tert-Bu}}-C_{\text{tert-Bu}}$ 152,3; c) Fehlordnung einer tert-Butyl-Gruppe mit den Methyl-Kohlenstoffatomen C142 bis C144 bzw. C145 bis C147; (Forts. der Fußnote auf der nächsten Seite)

b) Bindungswinkel

	<i>2λ³-Phospha-3-enamin-1-on^{d)}</i>		<i>2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituenten^{e)}</i>		
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	
C1–P–C2	102,0(1)	–	Nn–Cn1–Cn2	119,5(2)	120,5(2)
P–Cn–On	129,0(2)	119,0(2)	Nn–Cn1–Cn6	119,3(2)	118,3(2)
P–Cn–Nn	112,9(2)	121,3(2)			
On–Cn–Nn	118,1(2)	119,6(2)	Cn2–Cn1–Cn6	121,2(2)	121,2(2)
Cn–Nn–Cn1	123,8(2)	124,1(2)	Cn1–Cn2–Cn3	117,5(2)	117,6(2)
Cn–Nn–Hn	118(2)	115(2)	Cn2–Cn3–Cn4	123,1(2)	123,3(3)
Cn1–Nn–Hn	118(2)	121(2)	Cn3–Cn4–Cn5	117,4(2)	117,7(2)
C2–O2–Li	–	146,8(2)	Cn4–Cn5–Cn6	123,1(3)	122,5(3)
			Cn5–Cn6–Cn1	117,4(2)	117,6(2)
C1–O1···H2	100				
N2–H2···O1	151		Cn1–Cn2–Cn21	123,2(2)	126,1(2)
			Cn3–Cn2–Cn21	119,3(2)	116,3(2)
			Cn3–Cn4–Cn41	121,6(3)	120,3(2)
			Cn5–Cn4–Cn41	120,9(3)	122,0(3)
			Cn1–Cn6–Cn61	124,1(2)	123,3(2)
			Cn5–Cn6–Cn61	118,4(2)	119,1(2)
			Cn2–Cn21–Cn22	111,8(2)	115,7(2)
			Cn2–Cn21–Cn23	111,5(2)	109,6(3)
			Cn2–Cn21–Cn24	111,8(2)	110,4(3)
			Cn22–Cn21–Cn23	107,4(3)	108,3(4)
			Cn22–Cn21–Cn24	108,7(3)	103,8(3)
			Cn23–Cn21–Cn24	105,3(3)	108,7(4)
			Cn4–Cn41–Cn42	108,8(3)	108,9(3)
			Cn4–Cn41–Cn43	109,9(3)	112,8(3)
			Cn4–Cn41–Cn44	113,6(4)	109,8(3)
			C14–C141–C145	112,2(5)	
			C14–C141–C146	108,8(6)	
			C14–C141–C147	108,4(5)	
Cn6–Cn61–Cn62	112,8(3)	113,2(2)	Cn42–Cn41–Cn43	110,1(6)	111,2(3)
Cn6–Cn61–Cn63	111,2(2)	109,9(2)	Cn42–Cn41–Cn44	106,5(6)	108,0(3)
Cn6–Cn61–Cn64	109,6(2)	111,2(2)	Cn43–Cn41–Cn44	107,8(6)	106,0(3)
Cn62–Cn61–Cn63	104,6(3)	109,7(3)	C145–C141–C146	110(1)	
Cn62–Cn61–Cn64	109,6(3)	106,5(3)	C145–C141–C147	107(1)	
Cn63–Cn61–Cn64	108,9(3)	106,0(3)	C146–C141–C147	110(1)	

^{d)} Winkelsumme an den Atomen C1 (360,0), C2 (359,9), N1 (360) und N2 (360); ^{e)} Mittelwerte: N–C_{Aren}–C_{Aren} 119,4; C_{Aren}–C_{Aren}–C_{Aren} 120,0; C_{Aren}–C_{Aren}–C_{tert-Bu} 121,2; C_{tert-Bu}–C_{tert-Bu}–C_{tert-Bu} 109,4;

^{f)} Mittelwerte: O–Li–O 109,4; Li–O–C 117,6; C–O–C 113,1; O–C–C 108,7;

c) Torsionswinkel

<i>2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituenten</i>		<i>1,2-Dimethoxyethan-Chelatring</i>		<i>Umgebung des Lithium-Kations</i>	
C1–N1–C11–C12	+92	O32–C33–C34–O35	–58	P–C2–O2–Li	+26
C13–C12–C121–C123	–14	C33–C34–O35–Li	+35	C2–O2–Li–O32	–60
C13–C14–C141–C145	+3	C34–O35–Li–O32	–7	C2–O2–Li–O42	+166
C15–C14–C141–C144	+10	O35–Li–O32–C33	–25	O2–Li–O42–C43	+13
C15–C16–C161–C163	+20	Li–O32–C33–C34	+50	Li–O42–C43–C44	+64
C2–N2–C21–C22	+80			O42–C43–C44–O45	+66
C21–C22–C221–C222	+26			C43–C44–O45–C46	–166
C25–C24–C241–C243	–12	P–C1–N1–H1	+4		
C25–C26–C261–C264	–4	P–C2–N2–H2	0		

d) Ausgleichsebenen und zugehörige Abweichungen der Atome

A (Ausgleichsebene des zentralen sechsgliedrigen $2\lambda^3$ -Phospha-3-enamin-1-ons)

P*	C1*	C2*	O1*	N2*	H1	H2	O2	N1	Li	C11	C21
0,4	–1,6	0,7	1,43	–1,0	–13,1	2,8	0,9	6,2	43,9	–18,8	–0,9

B₁ (Ausgleichsebene des 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituenten am Atom N1)

C11*	C12*	C13*	C14*	C15*	C16*	N1	C121	C123	C141	C144	C145	C161	C163
–3,4	1,8	1,0	–2,2	0,6	2,1	–17,8	12,6	54,1	–1,5	22,9	10,6	9,1	62,6

B₂ (Ausgleichsebene des 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituenten am Atom N2)

C21*	C22*	C23*	C24*	C25*	C26*	N2	C221	C222	C241	C243	C261	C264
–2,2	2,0	–0,2	–1,4	1,2	0,6	–8,6	8,3	70,9	–3,0	26,0	9,3	8,6

C (Ausgleichsebene des 1,2-Dimethoxyethan-Chelatrings)

Li*	O32*	C34*	O35*	C33
3,7	–3,0	4,4	–5,1	66,8

Winkel zwischen den Flächennormalen: A/B₁ 87,5°; A/B₂ 80,7°; B₁/B₂ 72,7°

e) Auswahl an intra- und intermolekularen Kontakten (pm) ^{†)}

O1···H2	185	C1···C164	336 (–4)	O1···C33 (x,–1+y,z)	314 (–8)
O1···N2	264 (–43)	C1···C122	339	O1···C34 (x,–1+y,z)	317 (–5)
N2···C222	285 (–40)	C2···C262	324 (–16)	C31···C163 (–x,–y,–z)	337 (–3)
N2···C262	304 (–21)	C2···C222	329 (–11)	O32···C263 (x,1+y,z)	349
N1···C124	296 (–29)	C36···C223	387		
N1···C162	291 (–33)	C44···C262	395		

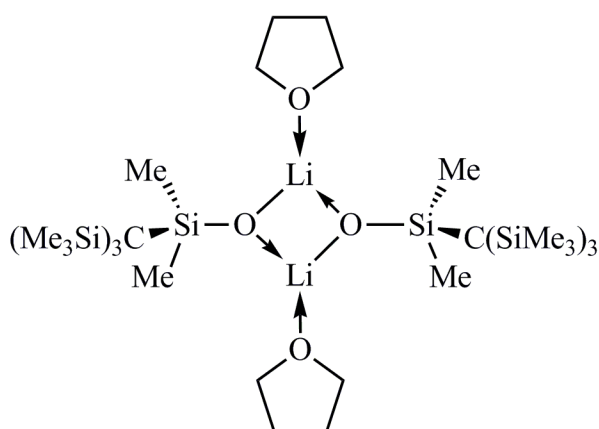
^{†)} Die in Klammern nachgestellten Werte geben die Verkürzung der Abstände gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien (Tab. 2.4) an.

Der mittlere Li–O-Abstand zwischen vierfach koordiniertem Kation und 1,2-Dimethoxyethan-Liganden fällt mit 197,9 pm in den unteren Bereich der an einer größeren Zahl ähnlicher Komplexe bestimmten, um 200 bis 205 pm streuenden Werte. Zum Vergleich seien aus unserem Arbeitskreis die Strukturen des polymeren (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumphosphanids (203,2 pm [152]) und des dimeren [(1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium]bis(trimethylsilyl)phosphanids (201,9 pm [152]) sowie des ebenfalls dimeren [(1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium]tris(trimethylsilyl)silyltellanids (199,8 pm [153]) genannt. Die Erniedrigung der Koordinationszahl am Lithium-Kation auf 3 durch Einführung voluminöser Substituenten hat stark verkürzte Li–O-Bindungen zur Folge. So geben *Sullivan et al.* [154] für das dimere {Dimethyl[tris(trimethylsilyl)methyl]silanolato}(tetrahydrofuran)lithium (**70**) einen Li–O_{thf}-Abstand von nur 172(5) pm, *Power et al.* [155] für das ebenfalls dimere [(Tetrahydrofuran)lithium]tri-*tert*-butylmethanolat (**71**) einen etwas größeren Wert von 183,5 pm an. Allerdings darf nicht übersehen werden, dass der in diesen beiden Komplexen koordinierende Heterocyclus Tetrahydrofuran zu den sterisch anspruchslosen Neutralliganden zählt.

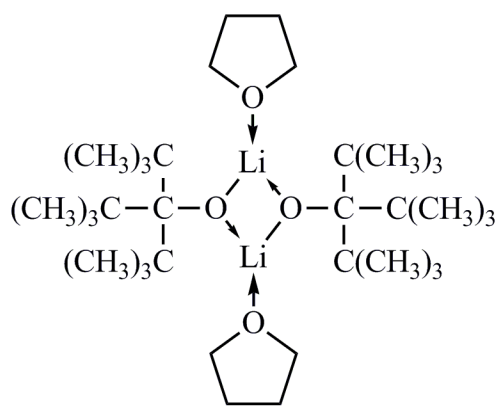
Eine Sonderstellung nimmt das von *Veith* u. Mitarb. publizierte [156], wiederum dimere Lithium-triaminogermanolat **72** insofern ein, als die beiden Lithium-Kationen nicht nur in einem Abstand von 180,6 pm an die Sauerstoffatome des viergliedrigen Li₂O₂-Ringes gebunden sind, sondern unter Erhöhung der Koordinationszahl von bisher 2 auf nunmehr 4 mit jeweils zwei an Stickstoff gebundenen Phenyl-Substituenten in *ortho*-Stellung η¹-artig wechselwirken. Schließlich leitet ein an dem von *Niecke et al.* [157] untersuchten Komplex [μ₂-1,5-Dihydro-5-(oxo-2κO)-2-trimethylsilyl-1,3-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1λ³,3λ⁵-diphosphol-4-(ido-1κC)]pentacarbonylchromtris(tetrahydrofuran)lithium (**73**) zu 182,7 pm bestimmter Li–O-Abstand zu der in Tab. 2.5a) für Verbindung **I** aufgeführten Bindungslänge Li–O₂ (180,0 pm) über. In beiden Komplexen nutzt das harte Lithium-Kation die aufgrund der hohen Elektronegativität am harten Sauerstoffatom der jeweiligen Oxo-Gruppe konzentrierte negative Ladung.

Erwartungsgemäß nimmt der Li–O-Abstand mit einer Erhöhung der Koordinationszahl am Zentralatom zu. Als Beispiele seien auch hier nur einige einfache Komplexe aus den Untersuchungen unseres Arbeitskreises aufgeführt. So liegt die an den Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumhalogeniden (dme)₂Li–X (X = Cl, Br [158], I [159]) und -pentelaniden (dme)₂Li–EH₂ (E = P, As [158]) mit trigonal-bipyramidaler Umgebung des Lithium-Kations bestimmte mittlere Li–O-Bindungslänge zur äquatorialen und axialen Position bei 205,5 bzw. 211,5 pm [158]. Ähnliche Mittelwerte von 200 und 212 pm wurden für das 1λ³-Phosphaalkin (dme)₂Li–O–C≡P veröffentlicht [134]. Bei nochmaliger Erhöhung der Koordinationszahl auf 6 kommt man beispielsweise zum [Tris(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium]-Kation, wie es in der im Festkörper

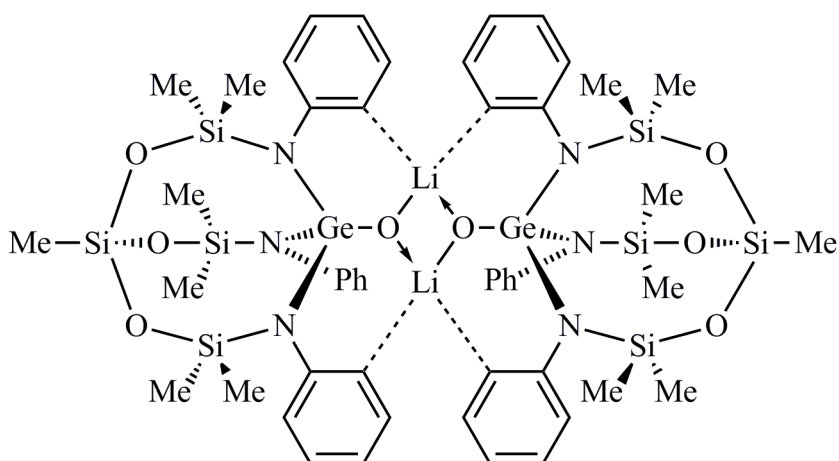
ionisch vorliegenden Verbindung $[(dme)_3Li][S-C\equiv P]$ angetroffen wird [160]. Die Li–O-Abstände variieren bei einem Mittelwert von 213 pm verhältnismäßig stark zwischen 206,4 und 220,3 pm.



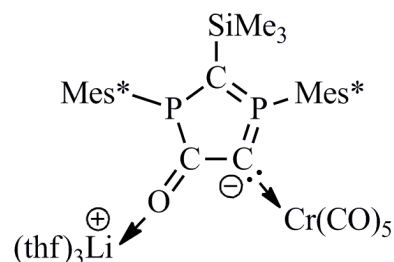
70



71



72



73

Da in der kristallinen Verbindung (*E*)-**I** das 1,2-Dimethoxyethan-komplexierte Lithium-Kation nicht wie in anderen Diacylphosphaniden unter Ausbildung eines Chelat-Komplexes an die Sauerstoffatome der beiden Carbamoyl-Substituenten koordiniert, sondern an das Sauerstoffatom O2 exocyclisch gebunden ist und sich damit die Möglichkeit zur Ausbildung einer intramolekularen N–H···O Wasserstoffbrücke ergibt, sind bei der Diskussion des $2\lambda^3$ -Phospha-3-enamin-1-on-Gerüsts zunächst strukturell ähnliche Verbindungen wie das von *Seidl* [89] untersuchte, im Festkörper als DME-Addukt vorliegende (*Z*)-(1-Aminobenzyliden)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphan (**58d**) sowie das von *Bader* [90] synthetisierte (*E*)-[*N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)amino-(trimethylsiloxy)methyliden][*N'*-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-*N'*-(trimethylsilyl)carbamoyl]phosphan (**41**) heranzuziehen (Tab. 2.6; Anm. ^f). Zur besseren Einordnung der mit Sauerstoff (O1) und

Stickstoff (N2) unsymmetrisch in den sechsgliedrigen Ring eingebundenen Wasserstoffbrücke empfiehlt es sich jedoch, mit dem (*Z*)-[1-(Trimethylsilylamino)benzyliden]-(trimethylsilyliminobenzoyl)phosphan (**39**) und den in etwas größerer Zahl bekannten (*Z*)-Acyl-(1-hydroxyalkyliden)-phosphanen **74** auch die symmetrischen Vertreter mit einer N–H···N- bzw. O–H···O-Wasserstoffbrücke zu betrachten. Zur Abrundung sollen dann die Metall-Derivate der Bis(iminoacyl)- (**37**, **38**) und der Diacylphosphanide (**28c**, **e**) zumindest erwähnt werden.

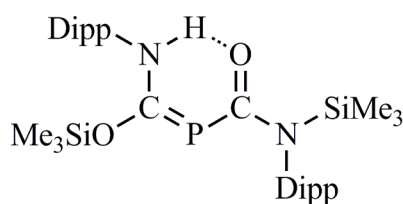
Tabelle 2.6 Charakteristische Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in $2\lambda^3$ -Phospha-3-enamin-1-onen im Vergleich mit Werten aus ähnlichen Verbindungen^{f)}

Ist wegen fehlender Symmetrieelemente ein P–C-Abstand für die linke und einer für die rechte Ringhälfte angegeben, so bleibt die hier gewählte Zuordnung auch bei den Werten nachfolgender Spalten erhalten.

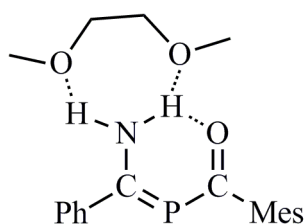
Verbindung	P–C	C–O	C–N	E··E' a)	C–P–C	Lit.
<i>2λ³-Phospha-3-enamin-1-one</i>						
(<i>E</i>)- I	181,2; 181,2	124,8; <125,7> ^{b)}	134,2;<137,6> ^{b)}	264	102,0	
41	183,0; 176,2	123,9; <133,2> ^{b)}	131,3;<135,1> ^{b)}	256	99,1	[90]
58d	181,0; 177,3	123,7; –	– ; 131,6	264	101,3	[89]
<i>2λ³-Phospha-3-enamin-1-imin</i>						
39	183,6; 174,5	–	128,0; 135,5	275	103,2	[89]
<i>2λ³-Phospha-3-enol-1-one</i>						
74a , R = Ph	179,2	129,0	–	240	98,7	[124]
74b , R = Ad	179,8; 178,9	129,7; 128,6	–	245	99,1	[161]
74c , R = <i>t</i> -Bu	180,1; 179,6 ^{c)}	129,2; 129,3 ^{c)}	–	240 243 ^{c)}	97,8 97,5 ^{c)}	[48]
74d , R = Mes	177,2	126,1	–	243	98,2	[114]
<i>2λ³-Phospha-1,3-diiminate</i>						
37a	180,9; 180,1	–	130,1; 132,3	323	108,9	[88]
37b	180,0; 180,1	–	129,3; 130,1	318	108,6	[88]
38	179,0; 178,3	–	131,8; 131,7	332; 330	110,8; 110,2	[88]
<i>2λ³-Phospha-1,3-dionate</i>						
28c , R = Ph	181,5; 179,6	125,4; 127,4	–	279	101,8	[77]
28e , R = O–CH ₃	179,2; 179,8	122,0; 122,3 <136,7; 136,2> ^{b)}	– –	280,9	98,8	[115]
75	180,0; 178,9 178,9; 179,0	122,5; 129,5 121,9	–	293 ^{d)} e)	101,5	[162]

a) Abstand der beiden Heteroatome in der Wasserstoffbrücke oder im Chelatring; b) exocyclischer Substituent; c) zweites, kristallographisch unabhängiges Molekül; d) Werte aus „Cambridge Structural Database“ (CSD) [71]; e) Mittelwert; f) Formeln ähnlicher Verbindungen auf der nächsten Seite:

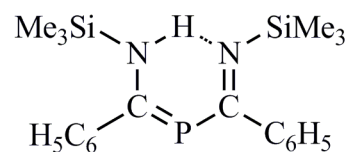
zu Tab. 2.6:



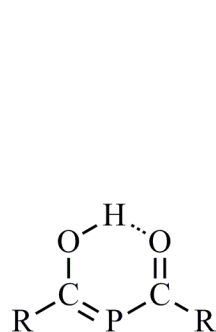
41



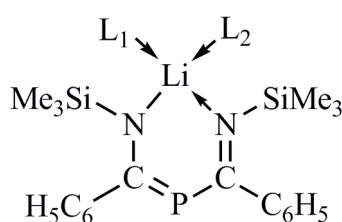
58d



39



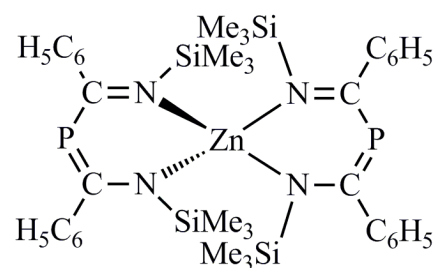
74



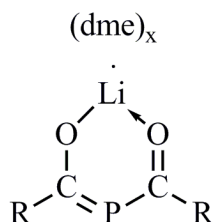
a: L₁, L₂: dme(O, O')

b: L₁: thf; L₂: N≡C-C₆H₅

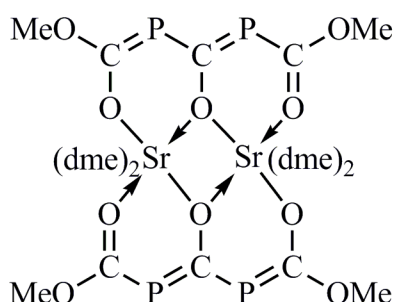
37



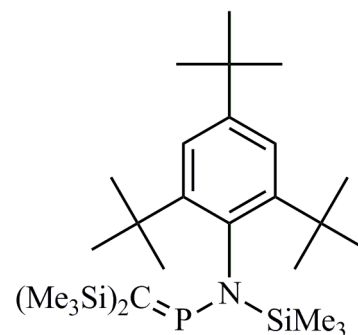
38



28



75



76

Sieht man von der N–H···O-Wasserstoffbrücke zunächst ab, so vereinigen die in Tab. 2.6 aufgeführten 2λ³-Phospha-3-enamin-1-one mit einem Aminomethyliden-Fragment sowie einem Carbamoyl-Rest in den Verbindungen (*E*)-I und **41** sowie einem 2,4,6-Trimethylbenzoyl-Substituenten in **58d** die Strukturmerkmale sowohl eines 2-Amino-1λ³-phosphaalkens als auch eines Acylphosphans. Als Besonderheit kommt hinzu, dass in (*E*)-I und **41** eine Lithoxy- bzw. Trimethylsiloxy-Gruppe am Kohlenstoff der C=P-Bindung geminal zum Stickstoffatom angeordnet ist. In 1λ³-Phosphaalkenen hat die Einführung eines Amino-Substituenten am C=P-Kohlenstoffatom eine deutliche Verlängerung des P=C-Abstandes vom Standard für eine isolierte Doppelbindung {167 pm [13]} auf Werte um 174 pm zur Folge [163]. Dieser Bereich wird in den Verbindungen **41** und **58d** mit 176,2 bzw. 177,3 pm (Abb. 6) nur geringfügig, in **I** jedoch wegen der vom anionischen

Sauerstoffatom O2 ausgehenden π -Rückbindung in das N=C=P-System mit 181,2 pm beträchtlich überschritten. Damit einhergehend ist der exocyclische Abstand C2–O2 gegenüber der etwa für Enole mit 133 pm angegebenen [50] Einfachbindungslänge stark verkürzt und nähert sich mit 125,7 pm dem für Ketone typischen Standard von 121 pm [50]. Während der zu 134,2 pm bestimmte Abstand C2–N2 der entsprechenden in unserem Arbeitskreis [164] am *tert*-Butyl-[(dimethylamino)methyliden]phosphan ermittelten N–C(P)-Bindungslänge von 134,8 pm entspricht – der zugehörige P–C(N)-Wert beträgt 170,4 pm –, zeigen **41** und **58d** kleinere Werte von 131,3 und 131,6 pm und gleichen damit dem von *Grobe, Krebs* u. a. [42] untersuchten [(Dimethylamino)fluormethyliden]trifluormethylphosphan {N–C(P) 131,1; P–C(N) 174,4 pm}. Für organische Enamine wird ein Standard von 133,9 pm angegeben [50].

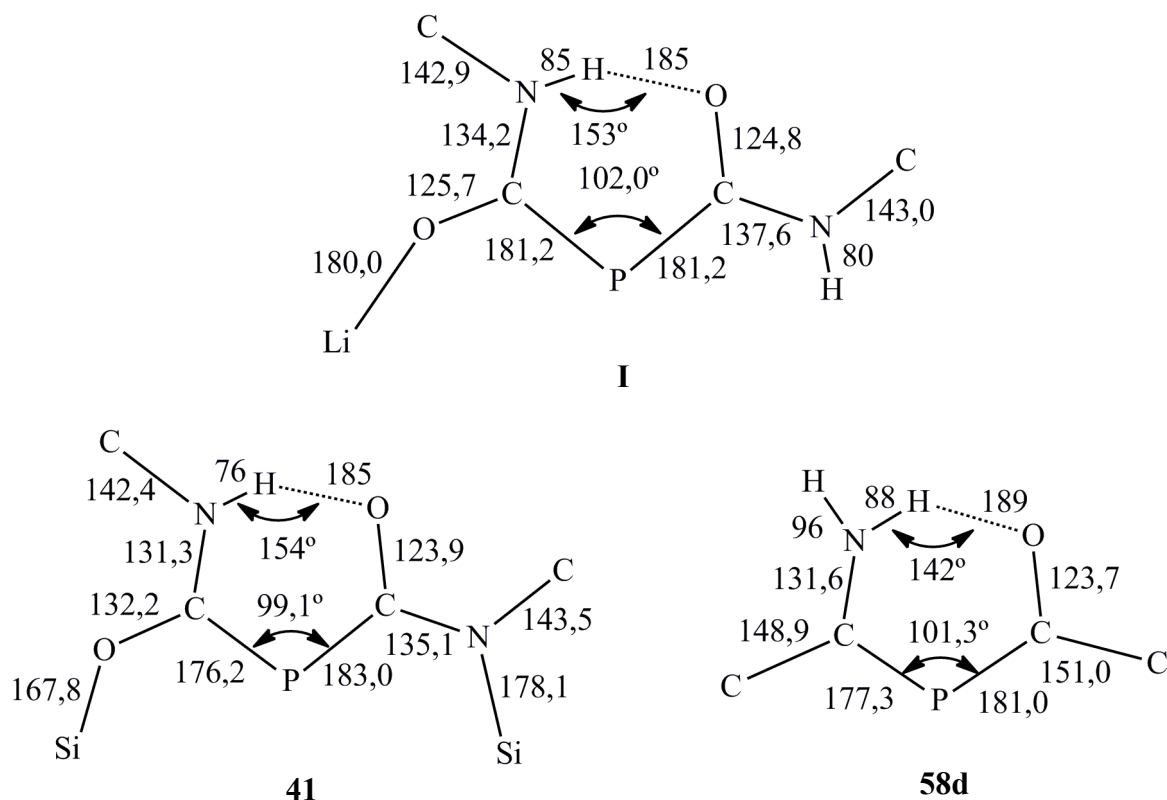
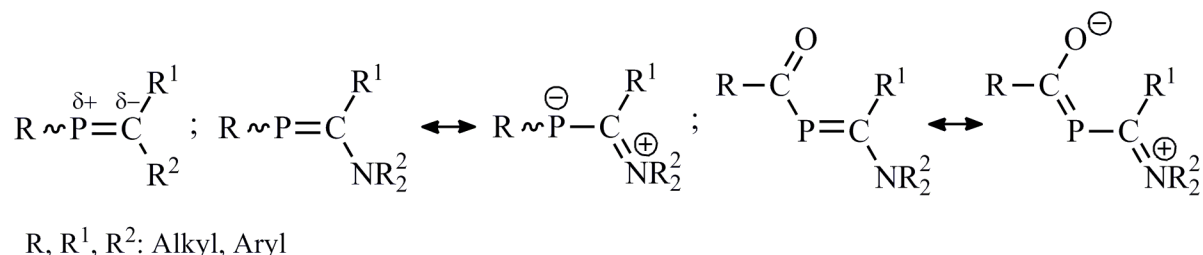


Abbildung 6 Gestalt des sechsgliedrigen $2\lambda^3$ -Phospha-3-enamin-1-on-Rings im Lithium-Komplex (*E*)-**I** mit ausgewählten Bindungslängen (pm) und -winkeln ($^\circ$) im Vergleich zu entsprechenden Werten der Verbindungen **41** und **58d**

Wie Weber [163] in einem Übersichtsartikel ausführlich dargelegt hat, zeichnen sich (1-Aminoalkyliden)phosphane (2-Amino- $1\lambda^3$ -phosphaalkene) gegenüber den ausschließlich alkyl- oder arylsubstituierten Vertretern durch eine inverse Elektronendichte-Verteilung aus (Schema 3). Führt man in diesen Verbindungen eine Acyl-Gruppe am Phosphoratom ein und erweitert damit das mesomere System um eine C=O-Einheit, so verschiebt sich die negative Ladung vom Phosphor- bis

hin zum Sauerstoffatom. Damit einher geht eine signifikante Verkürzung der P–C_{Acyl}- und eine ebenso deutliche Verlängerung der C=O-Bindung; als Beispiel kann hier das von *Weber* et al. synthetisierte und strukturell untersuchte [Bis(dimethylamino)methyliden]-[S-(trimethylsilyl)dithiocarbamoyl]phosphan [165] mit einer allerdings gegen Carbonyl ausgetauschten Thiocarbonyl-Gruppe oder aus unserem Arbeitskreis das von *Bader* [90] synthetisierte 2λ³-Phospha-3-enamin-1-on **41** (Tab. 2.6) herangezogen werden.



Schema 3 Inverse Elektronendichte-Verteilung in 1λ³-Phosphaalkenen

Bei der Einordnung des an Verbindung (*E*)-**I** ermittelten Abstandes P–C1 zwischen Phosphoratom und Carbamoyl-Gruppe darf jedoch nicht von der für einfache Acylphosphate angegebenen [166, 167], in typischer Weise auf bis zu 191 pm stark vergrößerten Länge ausgegangen werden, sondern es ist zusätzlich der Einfluss des an das Atom C1 gebundenen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylamino-Substituenten mit einem Stickstoffatom in trigonal-planarer Umgebung (Tab. 2.5 b)) zu beachten. Insofern sind die von *Wacker* [168] in Rahmen seiner Zulassungsarbeit zum Staatsexamen am kristallinen Phenyl[(*N*-phenyl, *N*-trimethylsilyl)carbamoyl](trimethylsilyl)phosphan (**77**) bestimmten Molekülparameter wesentlich besser geeignet (Abb. 7). Die Bindungslänge P–C_{Carbamoyl} erreicht hier mit 186,5 pm zwar nicht den für einfache Acylphosphate charakteristischen hohen Wert; der C_{sp2}–O-Abstand ist aber gegenüber dem Standard (121 pm) auf 123,2 pm verlängert, der benachbarte C_{sp2}–N_{sp2}-Abstand von 143 pm auf 138,2 pm verkürzt. In Verbindung **I** kommt es zu einer erneuten Verkürzung der P–C_{Carbamoyl}-Bindung auf 181,2 pm, so dass nun von diesem Phosphoratom zwei trotz unsymmetrischer Ringhälften bis in die Standardabweichungen gleich lange Bindungen ausgehen. Demgegenüber wurden am 1-Aminobenzyliden-(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphan (**58d**), (*E*)-[*N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)amino(trimethylsilyloxy)methyliden][*N'*-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-*N'*-(trimethylsilyl)carbamoyl]phosphan (**41**), und am Bis[(trimethylsilyl)iminobenzoyl]phosphan (**39**) Unterschiede in den P–C-Abständen von 3,7, 6,8, bzw. 9,1 pm ermittelt (Tab. 2.6). Während beim Abstand C1–N1 mit 137,6 pm keine signifikante Änderung gegenüber 138,2 pm in **77** festzustellen ist, verlängert sich die Bindung C1–O1 im 2λ³-Phospha-3-enamin-1-on (*E*)-**I** nochmals deutlich auf 124,8 pm. Kleinere Werte um 122 pm

(Tab. 2.6) findet man beim Lithium-bis(methoxycarbonyl)phosphanid **28e** [115] und dem von *Westerhausen* et al. [162] dargestellten Bis(μ_2 -2,6-dimethoxy-3,5-diphospha-1,7-dioxaheptatrienid-4-olato)-tetrakis(1,2-dimethoxyethan)distrontium(II) (**75**).

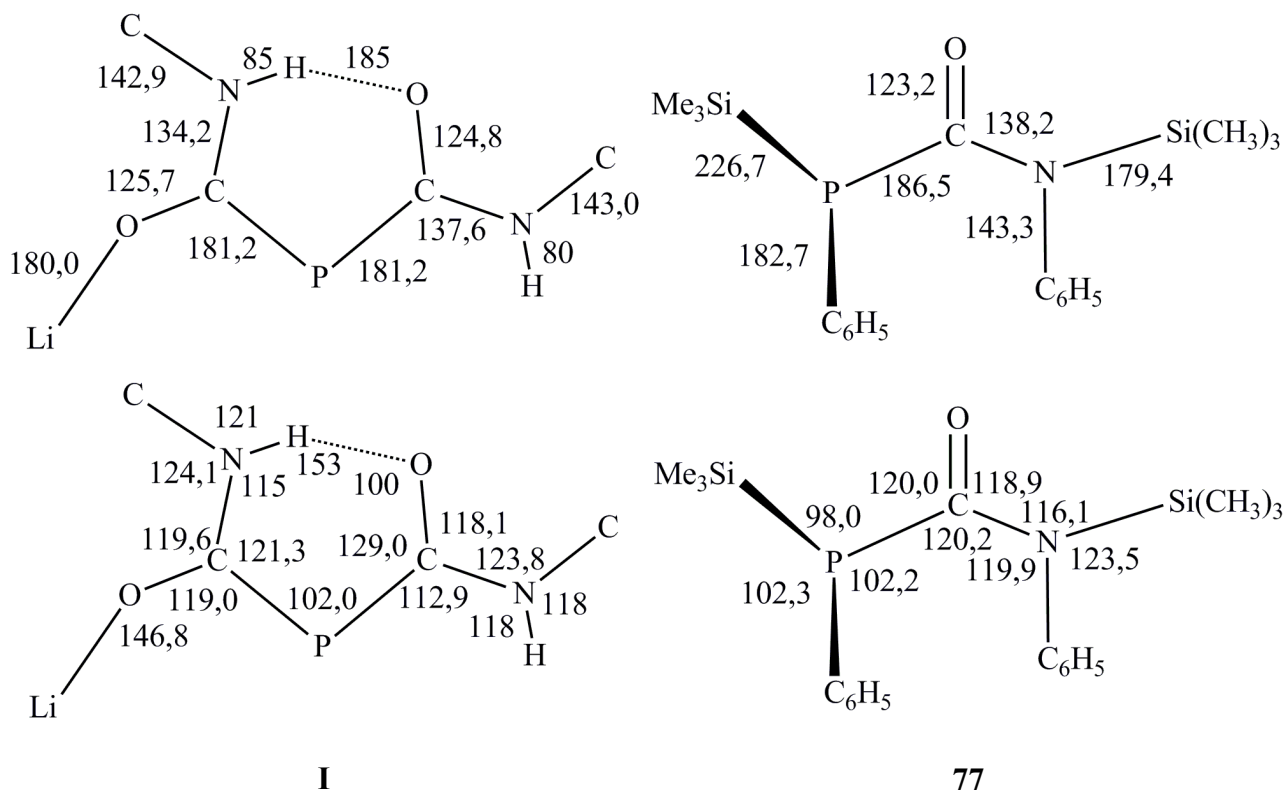


Abbildung 7 Vergleich von Bindungslängen (pm) und -winkeln ($^{\circ}$) im sechsgliedrigen $2\lambda^3$ -Phospha-3-enamin-1-on-Ring von Verbindung (*E*)-**I** mit entsprechenden Werten des Carbamoylphosphans **77**.

Während bei den Bindungslängen ein recht ungewöhnlicher Ausgleich der jeweiligen Werte des endo- und exocyclischen Bereichs zu verzeichnen ist, entsprechen die Bindungswinkel weitgehend der Erwartung. Das für das Anion charakteristische ausgedehnte π -System steht im Einklang mit einer sp^2 -Hybridisierung der beiden Stickstoffatome N1 und N2 sowie der benachbarten Carbonylkohlenstoffatome C1 und C2; die zugehörigen Winkelsummen zeigen mit Werten von 360° und 360° bzw. $360,0^{\circ}$ und $359,9^{\circ}$ vollständige Planarität an. Allerdings sei bereits hier auf die mit $129,0^{\circ}$ starke Aufweitung des endocyclischen Winkels P–C1–O1 hingewiesen; sie wird im nachfolgenden Kapitel über N–H \cdots O-Brücken noch eingehend zu kommentieren sein.

Der C–P–C-Winkel ist mit $102,0^{\circ}$ typisch für $1\lambda^3$ -Phosphaalkene mit zweifach koordinierten Phosphoratom und siedelt sich im unteren Bereich der in Tab. 2.6 aufgeführten Werte an; in dieser Zusammenstellung weichen nur die um 7° und 8° größeren Winkel der $2\lambda^3$ -Phospha-1,3-diiminate vom Standard ab. Demgegenüber entsprechen die Bindungslängen und -winkel der 2,4,6-Tri-*tert*-

butylphenyl-Substituenten völlig der Erwartung. Auffällig, aber vom sterischen Druck der *tert*-Butyl-Gruppen her durchaus verständlich ist die Verengung der endocyclischen C–C–C-Winkel auf etwa 117° an den Kohlenstoffatomen in 2,4,6-Stellung, wobei diese Werte durch eine Vergrößerung der benachbarten Winkel auf etwa 123° ausgeglichen werden. Dieses Phänomen wurde auch von Chernega et al. [44] bei [*N*-(Trimethylsilyl)-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino]-*C,C*-bis(trimethylsilyl)methylidenphosphan (**76**) beobachtet, wobei, ähnlich zu Verbindung **I**, die voluminöse Aryl-Gruppe mit $89,37^\circ$ orthogonal zur P–C–N-Ebene liegt. Die Autoren führten die vom Standard von 120° abweichenden Bindungswinkel jedoch auf die Elektronendonator-Eigenschaft der *tert*-Butyl-Substituenten am Phenylring zurück. Weiterhin dürfte die Aufweitung der zu $123,8^\circ$ und $124,1^\circ$ bestimmten $C_n-Nn-Cn1$ -Winkel ($n = 1$ oder 2) auf die beiden voluminösen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten zurückführen sein. Auf die zugehörige Partialkonformation dieser Substituenten wurde bereits hingewiesen.

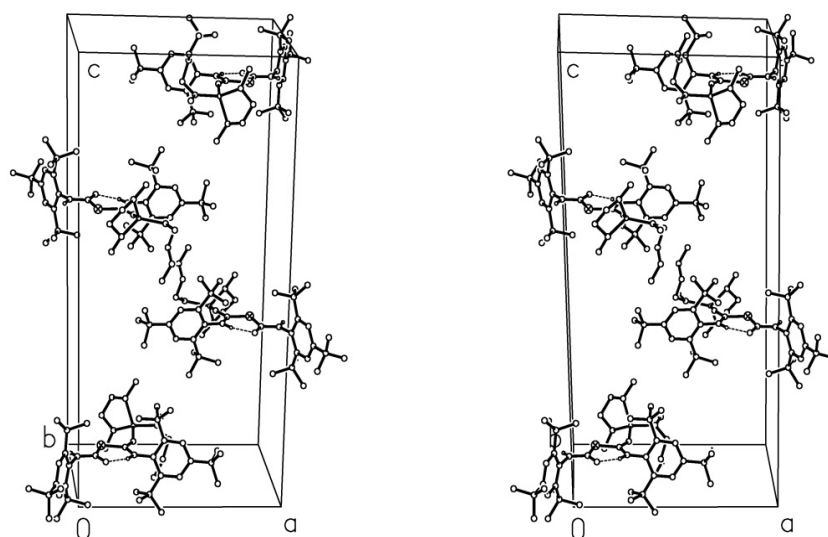


Abbildung 8 Anordnung der Kontakt-Ionenpaare von Verbindung (*E*)-**I** in der Elementarzelle

In der stereoskopischen Zeichnung ist die Größe der Atome willkürlich festgelegt. Der besseren Übersicht wegen sind nur die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen eingezeichnet und die Phosphoratome besonders gekennzeichnet

Nach Allmann [169] lässt sich die Konformation fünfgliedriger Ringe an der Abfolge ihrer Torsionswinkel α erkennen. Da die Werte $\{-58, +35, -7, -25, +50\}$ im Chelat-Ring des zweizählig an Lithium gebundenen 1,2-Dimethoxyethan-Moleküls dem Muster $\{-\alpha_1, +\alpha_2, 0, -\alpha_2, +\alpha_1\}$ entsprechen, liegt die *envelope*-Konformation mit dem aus der Ausgleichsebene C (Tab. 2.5 d)) herausragenden Kohlenstoffatom C33 vor.

Abb. 8 zeigt die Anordnung der Kontaktionenpaare von Verbindung (*E*)-**I** in der Elementarzelle. Außergewöhnlich kurze intermolekulare Abstände werden nicht beobachtet (Tab. 2.5 e)).

2.1.2.4 Diskussion der N-H...O-Brücke

Die Wasserstoffbrücke ist eine der wichtigsten gerichteten intermolekularen Wechselwirkungen [170-173]. Sie ist nicht nur Ursache für die zunächst merkwürdig erscheinenden Phänomene des Wassers wie sein im Vergleich zu Schwefelwasserstoff hoher Siedepunkt oder die vielfach höhere Leitfähigkeit der Ionen $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ und OH^\ominus im Vergleich zu anderen einfach geladenen Kationen und Anionen, sondern sie spielt eine bedeutende Rolle bei molekularen Konformationen, bei der Aggregation von Molekülen im Festkörper [174, 175] oder bei supramolekularen Strukturen in biologisch wichtigen Makromolekülen, so in der Sekundär- und Tertiärstruktur von Proteinen [176, 177] und der Paarbildung von DNA-Strängen. Infolgedessen findet man Forschungsvorhaben über Wasserstoffbrücken in allen Bereichen der Chemie; insbesondere seit den 1990er Jahren gibt es eine erhöhte Zahl an experimentellen und theoretischen Ergebnissen, die neue Konzepte hervorgebracht und die Komplexität der untersuchten Phänomene beträchtlich erhöht haben [178]. Dass die Entwicklung dieses faszinierenden Gebietes auch gegenwärtig rasch voranschreitet und sich immer neue Perspektiven eröffnen, zeigt insbesondere eine kürzlich erschienene Veröffentlichung [179] über eine O-H...Pt vermittelte Wechselwirkung eines Wasser-Moleküls mit dem nichtbindenden Elektronenpaar eines komplex gebundenen Platin(II)-Kations und seine Einordnung als Wasserstoffbrücke.

Die 1997 erschienene IUPAC-Definition der Wasserstoffbrücke beschränkt sich auf Systeme mit elektrostatischer Wechselwirkung¹; auch Pauling², fortschrittlich für seine Zeit [180], lässt π -Elektronensysteme als Protonenakzeptoren ebenso außer acht wie das Auftreten kovalenter Bindungen bei sehr starken Wasserstoffbrücken. Die in 2011 eingereichte Empfehlung der IUPAC-Arbeitsgruppe [181, 182] beginnt mit der Präambel: „Die Wasserstoffbrücke ist eine anziehende Wechselwirkung zwischen einem Wasserstoffatom eines Moleküls oder Molekülfragments X-H, wobei X elektronegativer ist als H, und einem Atom oder einer Atomgruppe in dem gleichen oder in einem anderen Molekül, wobei es Belege für die Bildung einer Bindung geben muss“ [173]. Sie

1 „A form of association between an electronegative atom and a hydrogen atom attached to a second, relatively electronegative atom. It is best considered as an electrostatic interaction, heightened by the small size of hydrogen, which permits proximity of the interacting dipoles or charges. Both electronegative atoms are usually (but not necessarily) from the first row of the Periodic Table, i.e. N, O or F. Hydrogen bonds may be intermolecular or intramolecular. With a few exceptions, usually involving fluorine, the associated energies are less than 20 – 25 kJ/mol“ [151].

2 „It has been recognized in recent years that under certain conditions an atom of hydrogen is attracted by rather strong forces to two atoms, instead of only one, so that it may be considered to be acting as a bond between them. This is called the hydrogen bond. It is now recognized that [...] the hydrogen bond is largely ionic in character, and is formed only between the most electronegative atoms. [...]. Although the hydrogen bond is not a strong bond (its bond energy [...] being only about 5 kcal/mole), it has great significance in determining the properties of substances.“ (zitiert nach [180])

lässt sich ihrer Stärke nach, wobei sowohl die Bindungsenergie als auch die geometrischen Verhältnisse zu berücksichtigen sind, grob in drei Klassen aufteilen [183]:

1. starke, symmetrische Wasserstoffbrücken hauptsächlich kovalenter Natur im Sinne einer 4e-3z-Bindung mit einer Bindungsenergie von 14 bis 40 kcal/mol;
2. mäßig starke Wasserstoffbrücken hauptsächlich elektrostatischer, aber auch anteilig kovalenter Natur mit einer Bindungsenergie von 4 bis 15 kcal/mol;
3. schwache, asymmetrische Wasserstoffbrücken elektrostatischer Natur mit einer Bindungsenergie von weniger als 4 kcal/mol.

Bemerkenswert hierbei ist die Breite der Dissoziationsenergien über zwei Größenordnungen [184].

Nach *Gilli et al.* lässt sich die Vielzahl unterschiedlicher Wasserstoffbrücken entsprechend ihrer Stärke in sechs Gruppen einordnen; Abb. 9 gibt für jede dieser Gruppen ein charakteristisches Addukt oder eine typische Klasse von Verbindungen [185]. In den Gruppen 1 bis 4 finden sich zunächst die ausgesprochen starken bis sehr starken Wasserstoffbrücken. Hierher gehören mit dem Fragment $[\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}]^{\ominus}$ als Beispiel die negativ ladungsunterstützten H-Brücken (negative charge-assisted H-bonds: (-)CAHB) als Gruppe 1 und mit $[\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}]^{\oplus}$ die positiv ladungsunterstützten H-Brücken (positive charge-assisted H-bonds: (+)CAHB) als Gruppe 2. In Erweiterung der ursprünglichen Zusammenstellung {[117]; s. auch [186]} haben die Autoren in dem 2006 erschienenen Beitrag [185] die positiv/negativ ladungsunterstützten H-Brücken (positive/negative charge-assisted H-bond: (\pm)CAHB) neu eingeführt. Dabei ist ihnen jedoch in der Bildunterschrift, nicht jedoch in der zugehörigen Formel des dort aufgeführten Beispiels insofern ein Fehler unterlaufen, als in der Originalliteratur [187-189] nur das Addukt aus Pentachlorphenol und 4-Methylpyridin und nicht mit *p*-Toluidin beschrieben ist.

Danach folgen mit $[\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{O}]$ als Gruppe 4 die resonanzunterstützten H-Brücken (resonance-assisted H-bonds: RAHB). Da in den zu Gruppe 4 gehörenden Verbindungen Einfach- und Doppelbindungen miteinander abwechseln, wird auch der Begriff der „ π -kooperativen H-Brücken“ [190] verwendet. Zu Gruppe 5 gehören die polarisationsunterstützten (polarization-assisted H-bonds: PAHB) bzw. σ -kooperativen H-Brücken mit einer mittleren Bindungsstärke. In der letzten, der 6. Gruppe finden sich die Systeme mit schwachen Wasserstoffbrücken; sie sind weder ladungsunterstützt noch π - oder σ -kooperativ und somit isoliert (isolated H-bonds: IHB [117] oder einem neuen Beitrag [185] zufolge ordinary H-bonds: OHB).

Nach der Klassifizierung der Wasserstoffbrücken stellt sich die Frage nach den Gründen für das Auftreten unterschiedlich starker und damit unterschiedlich symmetrischer Brücken. In der Regel wird bei der Analyse neben der Elektronegativität von Donator- und Akzeptoratom die damit korrelierende, von der Gasphase her bekannte Protonenaffinität PA oder für Lösungen die Säurestärke pK_a herangezogen: je kleiner der Unterschied ΔPA oder ΔpK_a^3 , desto stärker die

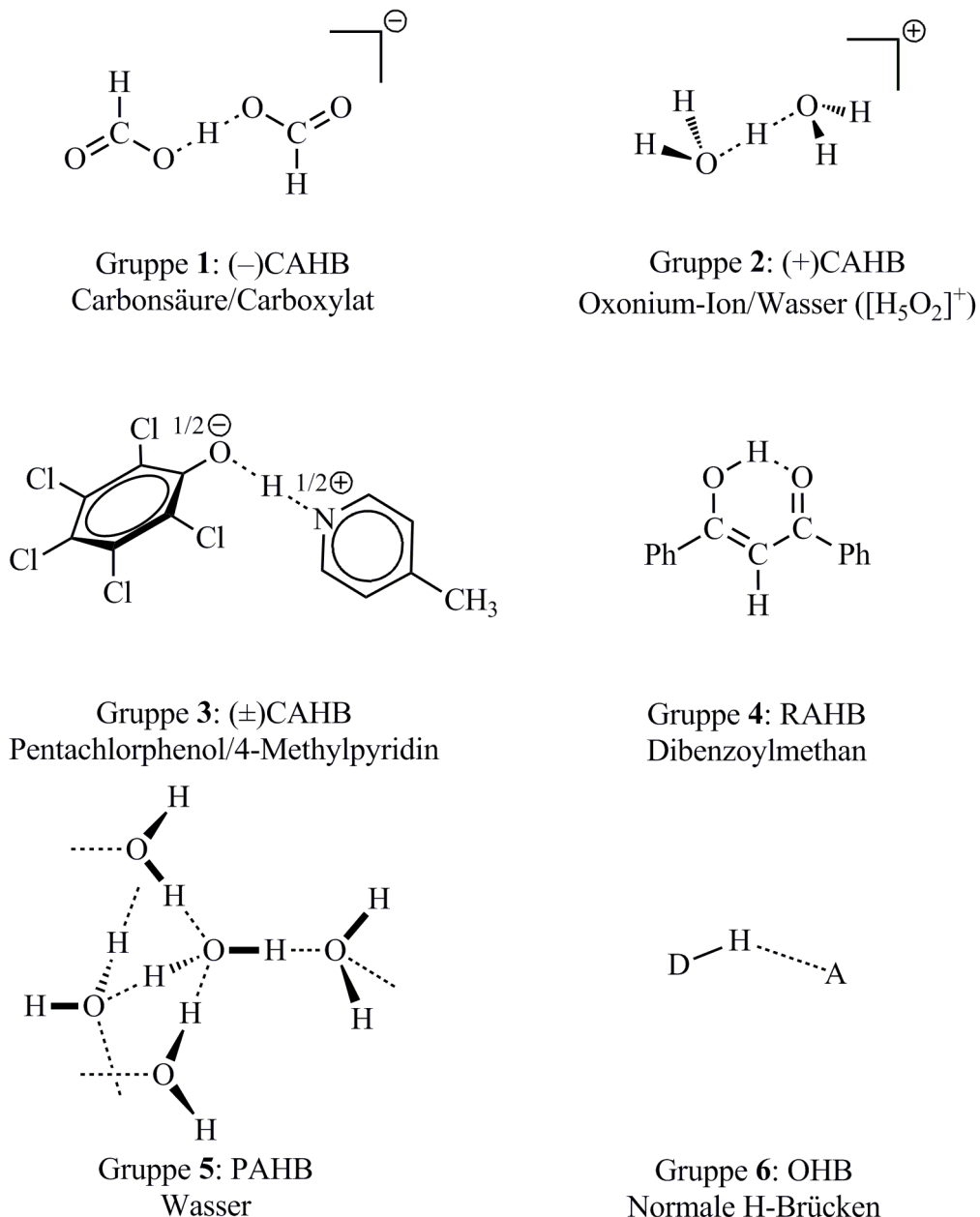


Abbildung 9 Sogenannte Leitmotive (leitmotifs) nach *Gilli et al.* [185] bei der Klassifizierung von Wasserstoffbrücken

- 3 Zum besseren Verständnis sei angemerkt, dass bei den 3-Enol-1-onen die PA-Werte einer $C-O^-$ - und $C=O$ -Einheit oder die pK_a -Werte einer $C-O-H$ - und $C=O-H^\ominus$ -Einheit zur Bildung der Differenz ΔPA oder ΔpK_a zu verwenden sind. Für die 3-Enamin-1-one gilt Entsprechendes. In allgemeiner Form gelten nach *Gilli et al.* [185] folgende Zusammenhänge: $\Delta PA = PA(D^\ominus) - PA(A)$ sowie $\Delta pK_a = pK_a(D-H) - pK_a(A-H^\ominus)$.

Wasserstoffbrücke. Mit diesen physikalisch-chemischen Parametern lassen sich auch die resonanzunterstützten Wasserstoffbrücken (RAHB) besser verstehen. Bei einer homonuklearen Wasserstoffbrücke $X-H\cdots X$, wie sie beispielsweise in 3-Enol-1-onen auftritt, wird ein großer ΔpK_a - bzw. ΔpK_a -Wert durch ein ausgedehntes π -System verkleinert, während in einer heteronuklearen $X-H\cdots Y$ -Brücke, wie etwa in den 3-Enamin-1-onen, die Delokalisierung der π -Elektronen den inhärenten Elektronegativitätsunterschied nicht ausgleichen kann [191]. In derartigen Systemen lässt sich aber der ΔpK_a - bzw. ΔpK_a -Wert durch geeignete Substituenten verkleinern. *Gilli et al.* haben neben 3-Enol-1-onen eine Reihe überzeugender Beispiele mit der $N-H\cdots O$ -Wasserstoffbrücke als zentralem Strukturelement veröffentlicht (Abb. 10). Die von ihnen untersuchten Verbindungen gehören zur Klasse der 3-Enamin-1-one, der Ketohydrzone und der Nitrosoenamine mit einem konjugierten $NH-C=C-C=O$ -, einem $NH-N=C-C=O$ - und einem $NH-C=C-N=O$ -System [117].

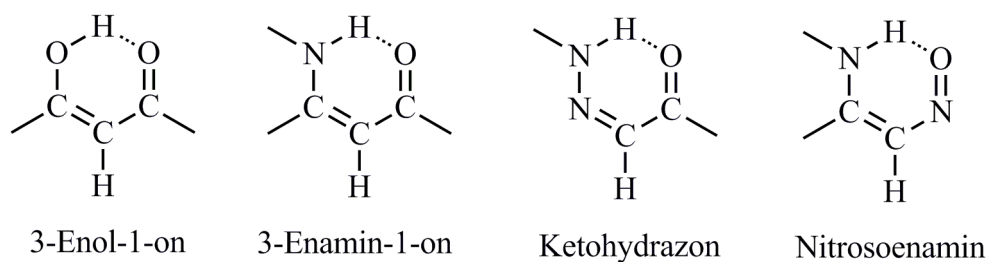
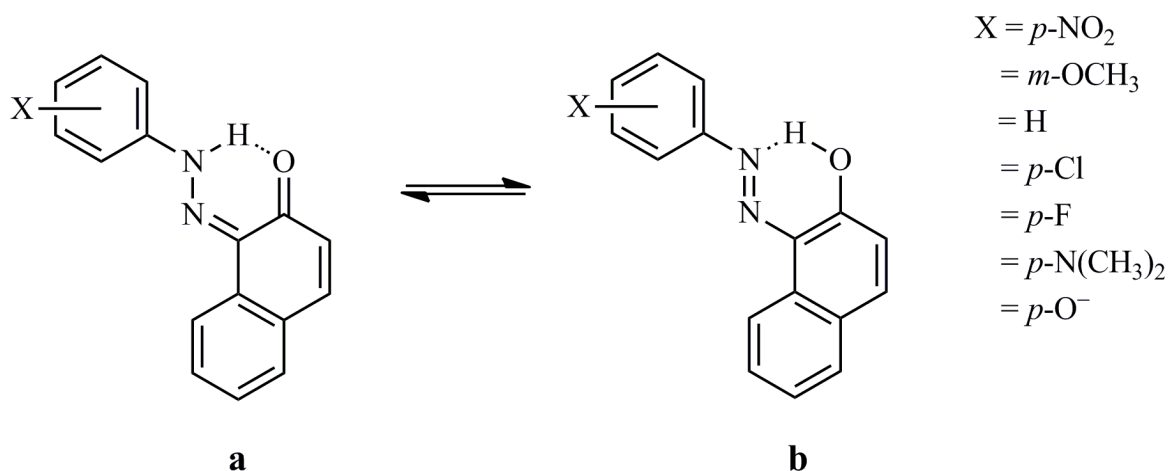


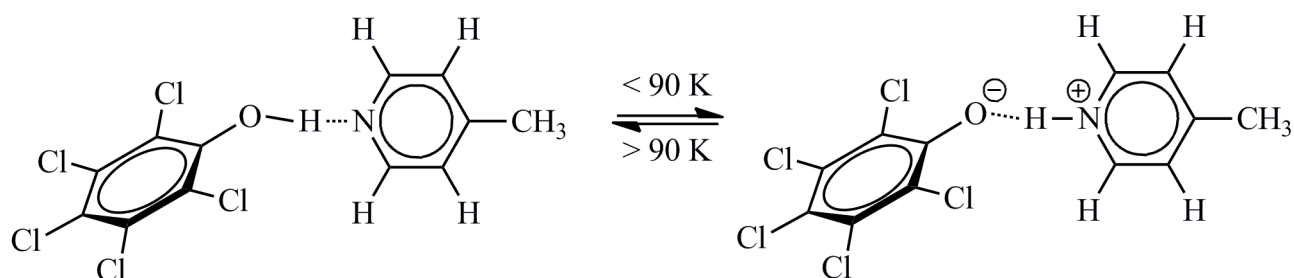
Abbildung 10 Verschiedene Sechsringmotive mit $O-H\cdots O$ - bzw. $N-H\cdots O$ -Wasserstoffbrücken

Höchst bemerkenswert sind Studien über das im Festkörper vorliegende, temperaturabhängige $N-H\cdots O / N\cdots H-O$ -Tautomeren-Gleichgewicht zwischen geeignet substituierten Hydrazonaphthonen **78a** und Azonaphtholen **78b** [185].



Abschließend ist noch hinzuzufügen, dass der ΔpK_a -Wert einer Verbindung an Lösungen ermittelt wird und nicht auf den Festkörper übertragen werden kann, weil die Polarität des Solvens die Gestalt der Wasserstoffbrücke beeinflusst. Jedoch haben die nachfolgend im Detail beschriebenen Untersuchungen am Addukt von Pentachlorphenol und 4-Methylpyridin [192, 193] in Lösung und im Festkörper gute Übereinstimmung gezeigt.

Am Addukt Pentachlorphenol · 4-Methylpyridin konnte *Steiner* mit Neutronbeugungsexperimenten am Einkristall die von homonuklearen X–H···X-Brücken bereits länger bekannte symmetrische Position des Wasserstoffatoms an einer heteronuklearen O···H···N-Brücke erstmals nachweisen [189]. Mit temperaturabhängigen Untersuchungen ließ sich zeigen, dass bei 20 K das Wasserstoffatom in die Nähe des Stickstoffs gerückt ist, sodass sich die Bildung eines Pyridiniumphenolats andeutet, während beim Erwärmen auf 200 K überraschenderweise eine Verschiebung um etwa 10 pm zum Sauerstoffatom hin eintritt. Mit N···H- und O···H-Abständen von 125,5 bzw. 126,6 bei 80 K sowie 126,5 bzw. 125,8 pm bei 100 K wird die symmetrische Position bei etwa 90 K durchlaufen (Schema 4).



Schema 4 Temperaturabhängige Tautomerie des Adduktes Pentachlorphenol · 4-Methylpyridin

Bei der Diskussion einer symmetrischen N···H···O-Brücke ist jedoch zu beachten, dass die terminale N–H- und die entsprechende O–H-Bindung unterschiedliche Längen aufweisen. Demzufolge kommen den in einer symmetrischen N···H···O-Brücke gleich langen N···H- und O···H-Abständen unterschiedliche Bindungsordnungen zu. So hatte *Steiner* [194] einige Jahre zuvor mit der bereits von *Pauling* [195] aufgestellten Beziehung zwischen Bindungslänge und -ordnung

$$s = e^{(r_0 - r)/b}$$

r_0 : Länge einer Einfachbindung mit $s = 1$;
 r : experimentell ermittelte Bindungslänge;
 b : empirische, von der jeweiligen Bindung abhängige Konstante, typischer Wert 37 pm

einen $s(\text{N}\cdots\text{H})$ - und $s(\text{O}\cdots\text{H})$ -Wert von 0,539 bzw. 0,460 für eine lineare, symmetrische, durch einen N···O-Abstand von 246 pm und eine N···H/O···H-Bindungslänge von 123 pm gekennzeichnete N···H···O-Brücke berechnet. Im Falle einer gleich großen Bindungsordnung

$s(\text{N}\cdots\text{H}) = s(\text{O}\cdots\text{H}) = 0,5$ käme der $\text{N}\cdots\text{H}$ - und der $\text{O}\cdots\text{H}$ -Bindung eine Länge von 125,9 bzw. 119,9 pm zu. Das Wasserstoffatom wäre zum Sauerstoffatom hin verschoben; der $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstand (Biss) bliebe mit 245,8 pm weitestgehend unverändert.

Bei Röntgenbeugungsexperimenten am Einkristall wird über die Elektronendichte auf die jeweilige Atomposition geschlossen. Da das Wasserstoffatom je nach Polarität der Element-Wasserstoff-Bindung nur eine mehr oder minder geringe Elektronendichte aufweist, ist sein Streubeitrag entsprechend gering und die genaue Position des Wasserstoffatoms lässt sich nicht genau ermitteln. Insofern erhält man mit Neutronenbeugungsexperimenten – hier streut der Kern – gegenüber der Röntgenbeugung um bis zu 20 pm größere Bindungslängen [196]. In der Literatur wird jedoch – u. a. von *Cotton* und *Luck* [197] oder *Aakeröy* und *Seddon* [180] – die Meinung vertreten, dass zwar die Position des Kerns im Neutronenbeugungsexperiment mit $\pm 0,1$ pm genauer ermittelt werden kann, dies aber aus rein chemischer Sicht von nicht allzu großer Bedeutung ist.

Nichtsdestotrotz werden mit Neutronenbeugungsuntersuchungen genau bestimmte Abstände bei der Diskussion von Wasserstoffbrücken verstärkt herangezogen [198]. In Bezug auf die Daten aus Röntgenstrukturanalysen ergibt sich damit allerdings die Notwendigkeit einer Normierung. Dabei wird das Wasserstoffatom entlang der X-H -Bindung entweder mit dem aus Neutronenbeugungsexperimenten [199] oder, wenn solche noch nicht durchgeführt worden sind, mit dem am gasförmigen Molekül ermittelten Abstand (N-H 100,9 pm; O-H 98,3 pm [198]) positioniert. Dieses Verfahren ist meist ausreichend genau, ignoriert jedoch die Tatsache, dass sich die X-H -Bindung in Wasserstoffbrücken verlängert. Bei schwachen Wasserstoffbrücken liegt die Verlängerung bei weniger als 1 pm, kann aber bei starken bis sehr starken Brücken mehr als 5 pm betragen [194].

Weiterhin ist zu beachten, dass offenbar die Verlängerung von der Ladung des Donor- oder Akzeptoratoms unbeeinflusst bleiben kann. Zwar wird im Mittel die $\text{N}^{\ominus}\text{-H}$ -Bindung im Vergleich zur $\text{N}^0\text{-H}$ -Bindung als länger angesehen, der Unterschied ist aber in $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Brücken nicht immer zu erkennen. Da nach *Steiner* [194] für eine Vielzahl derartiger Brücken unterschiedlichster Art die Beziehung

$$\text{N-H} = f(\text{H}\cdots\text{O})$$

gilt, müssen nämlich bei gleichem $\text{H}\cdots\text{O}$ -Abstand auch die $\text{N}^{\ominus}\text{-H}$ - und $\text{N}^0\text{-H}$ -Bindung gleich lang sein.

Die in Verbindung (E)-I auftretende $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücke lässt sich demzufolge nur unter dem für Röntgenbeugungsdaten üblichen Vorbehalt diskutieren, wenn auch die Position des Wasserstoffatoms einer Differenz-Fouriersynthese entnommen und seine Koordinaten verfeinert werden konnten. Man findet mit den zu 85 und 185 pm bestimmten Abständen $\text{N}_2\text{-H}$ und $\text{H}\cdots\text{O}_1$

eine eindeutig unsymmetrische Wasserstoffbrücke. Dieser Befund bleibt auch bei der auf 101 pm normierten N–H-Bindung bestehen (Abb. 11); mit einem N–H···O-Winkel von 153° bzw. 150° nach der Normierung ist eine deutliche Abweichung von der Linearität zu verzeichnen. Als Grund für die Abweichung kann man anführen, dass der Winkel C2–N2–H2 mit 115° (Tab. 2.5b) dem von einem sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom geforderten Wert sehr nahe kommt; der Winkel C1–O1···H2 findet sich mit 100° am unteren Ende von Werten aus Wasserstoffbrücken, die unter Beteiligung von Carbonylsauerstoffatomen gebildet werden. Wegen der beiden nichtbindenden Elektronenpaare werden Winkel von 120° bevorzugt; der Mittelwert liegt aber bei 111° [200].

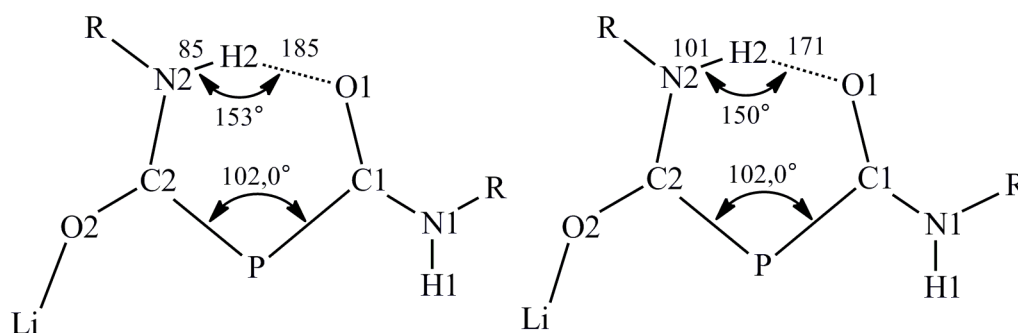


Abbildung 11 Normierung der N–H···O-Parameter von Verbindung (*E*)-I.

Links sind die mit Röntgenbeugungsmethoden experimentell ermittelten, rechts die normierten Bindungsparameter angegeben.

Nach Tab. 2.7 fügt sich Verbindung (*E*)-I mit einem N···O-Abstand von 264 pm gut zwischen den um 273 pm variierenden Werten der 3-Amino-1-one **79** (**79b** 272 pm) mit nichtresonantem Sechsring und den durch einen Mittelwert von 253 pm gekennzeichneten 3-Enamin-1-onen **80** (**80a** 253 pm) ein [117]. Diese von *Gilli* et al. im Jahr 2000 publizierten 3-Enamin-1-one sind hinsichtlich ihrer Struktur Verbindung (*E*)-I sehr ähnlich; allerdings ist bei der von uns vorgenommenen Mittelwertbildung das Nitrosoenamin **81** mit einem N···O-Abstand von nur 251,6 pm nicht berücksichtigt worden. Etwas längere, Verbindung (*E*)-I aber damit umso besser entsprechende N···O-Abstände zwischen 265 und 267 pm treten in den Verbindungen **82**, **83** und **84** auf; auch hier ist die Carbonyl-Gruppe des sechsgliedrigen Rings Bestandteil einer Carbamoyl-Einheit.

Die Frage, warum sich das von uns dargestellte $2\lambda^3$ -Phospha-3-enamin-1-on (*E*)-I mit einem N···O-Brückenabstand von 264 pm im mittleren Bereich der in Tab. 2.7 oder Abb. 12 gegenübergestellten Verbindungen einordnet, lässt sich nur schwer und unter erheblichen Vorbehalten beantworten. Im Gegensatz zu den Veröffentlichungen von *Gilli* et al. [117, 185, 191] sollen hier nicht die elektronischen, sondern die geometrischen Verhältnisse im sechsgliedrigen,

durch eine N–H···O-Wasserstoffbrücke geschlossenen Ring in den Vordergrund gerückt werden. Diese Vorgehensweise hat sich bereits beim Strukturvergleich von 1,3-Dionaten mit $2\lambda^3$ -Phosphor-1,3-dionaten [88] gut bewährt.

Die beiden 3-Enamin-1-one **80a** und **82** gehören auf Grund der für sie typischen Abfolge HN=C–C–C=O zu den Vertretern mit einer „resonanzunterstützten Wasserstoffbrücke“ (RAHB). In der erstgenannten Verbindung **80a** (Tab. 2.7) ist zwar ein 2-Oxo-5,6-dehydropyran-Heterocyclus ankondensiert und das π -System des sechsgliedrigen 3-Enamin-1-on-Ringes um eine Carbonyl- und eine C=C-Gruppe erweitert; der in Verbindung **82** mit $124,5^\circ$ gegenüber $120,6^\circ$ etwas größere C–C–C-Winkel hat aber zur Folge, dass der Einfluss der leicht unterschiedlichen C–C-Bindungslängen auf die geometrischen Verhältnisse im Ring ausgeglichen werden kann und zunächst beide Male ein nahezu identischer C···C-Kontakt von 249,1 pm in **82** und 248,4 pm in **80a** erreicht wird (Abb. 12). Unseres Erachtens tragen aber die in Verbindung **80a** wegen des kleineren C–C–C-Winkels von $120,6^\circ$ steiler aufstrebenden C–C-Bindungen und der dann angesetzte, um $2,5^\circ$ kleinere C–C–N-Winkel zur Verkürzung des N···O-Abstandes von 267 auf 252 pm bei – die Änderung von Abständen und Winkeln durch den ankondensierten 2-Oxo-5,6-dehydropyran-Heterocyclus und die Erweiterung des π -Systems unterstützen sich also im 3-Enamin-1-on **80a** gegenseitig bei der Ausbildung einer sehr kurzen N–H···O-Wasserstoffbrücke.

Da sich im 3-Amin-1-on **79b** (Tab. 2.7) wegen des sp^3 -hybridisierten mittleren Kohlenstoffatoms kein ausgedehntes π -System ausbilden kann, liegt keine RAHB-Verbindung vor. Die vom mittleren Kohlenstoffatom ausgehenden, mit 150,7 und 149,8 pm wesentlich längeren C–C-Bindungen zu den beiden Carbonyl-Gruppen sowie ein mit $123,6^\circ$ ungewöhnlich großer C–C–C-Winkel führen zu einem erheblich längeren C···C-Kontakt von nunmehr 264,9 pm im sechsgliedrigen Ring (Abb. 12). Die aufgrund eines C–C–N- und C–C–O-Winkels von $117,5^\circ$ bzw. $123,5^\circ$ leicht auseinanderstrebenden Bindungsvektoren C–N und C–O- haben somit einen wesentlich längeren N···O-Brückenabstand von 275 pm zur Folge; eine Verkürzung könnte nur durch eine erhebliche Winkelverkleinerung erzwungen werden.

Der Einbau des zweibindigen Phosphoratoms in mittlerer Position des 3-Enamin-1-on-Ringes ändert die geometrischen Verhältnisse in Verbindung (*E*)-**I** entscheidend. Zwar kommt es durch den ausgesprochen kleinen C–P–C-Winkel von nur $102,0^\circ$ nicht zu einer derart starken Verlängerung des C···C-Kontaktes im sechsgliedrigen Ring, wie man sie aufgrund der beiden mit 181,2 pm sehr langen P–C-Bindung *a priori* erwarten sollte. Der Abstand liegt aber mit 281,7 pm weit über den Werten der in mittlerer Position C-substituierten Verbindungen **80a** und **82** (249 pm). An die verhältnismäßig steil aufstrebenden P–C-Bindungen setzen dann mit Winkeln von $121,3^\circ$ und

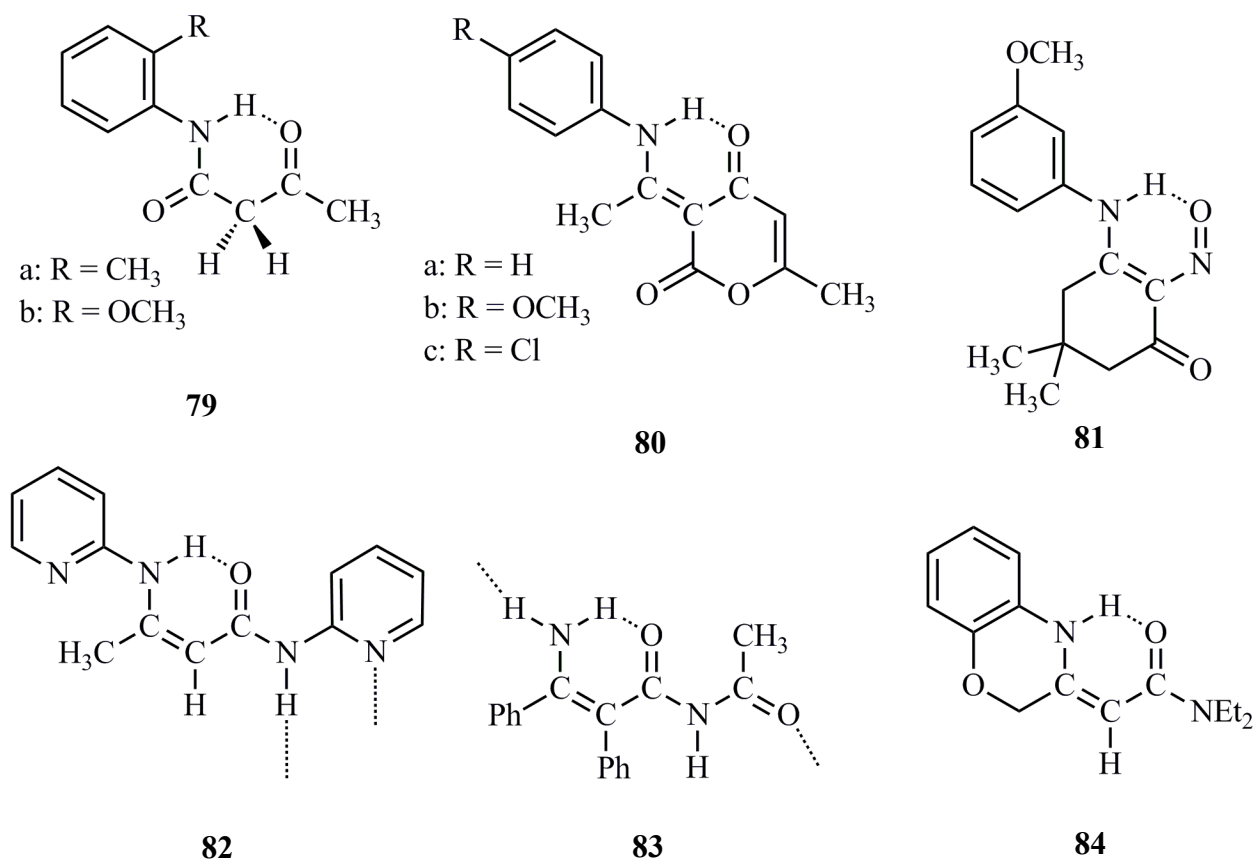
Tabelle 2.7 Vergleich von Bindungslängen (pm) und -winkeln ($^{\circ}$) sowie des $\delta(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O})$ -Wertes im sechsgliedrigen $2\lambda^3$ -Phospha-3-enamin-1-on-Ring von Verbindung (*E*)-**I** ($\text{E} = \text{P}$) mit den Daten entsprechender phosphorfreier Verbindungen ($\text{E} = \text{C}$).

Die Molekülparameter wurden dem „Cambridge Structural Database“ (CSD) [71]; die chemischen Verschiebungen der Originalliteratur entnommen. Die Zuordnung des jeweiligen E–C-Abstandes zur Molekülhälfte mit dem C–O- oder C–N-Fragment ergibt sich aus der Anordnung der nachfolgenden Molekülparameter in unterschiedlichen Zeilen.

Verb.	E–C	C–O	C–N	E–C–O	E–C–N	C–E–C	N \cdots O	Temp. ^{a)}	$\delta(^1\text{H})/\text{Solv.}$	Lit.
<i>(E)</i> - I	181,2	124,8		129,0		102,0	264	173	12,24	
	181,2		134,2		121,3				<i>d</i> ₈ -THF	
80a ^{b)}	143,8	125,7		124		120,6	252	ZT	15,82	[117]
	142,2		131,9		117				CDCl_3	
79b ^{b)}	149,8	121,2		123,5		123,6	275	ZT	9,24	[117]
	150,7		134,9		117,5				CDCl_3	
82 ^{b)}	145,4	124,0		123,8		124,5	267	173	11,76	[201]
	136,1		137,1		119,5				CDCl_3	
83 ^{b)}	144,0	124,2		125,6		119,7	265	ZT	n.b.	[202]
	139,5		136,9		123,4					
84 ^{b)c)}	145,5	125,6		120,8		122,8	265	ZT	11,18	[203]
	135,2		135,4		124,4				CDCl_3	

a) Temperatur bei der Strukturbestimmung in K; c) Mittelwert aus den beiden kristallografisch unterschiedlichen Molekülen der asymmetrischen Einheit;

b) Strukturformen der Verbindungen einschließlich des im Text erwähnten Nitrosoenamins **81**



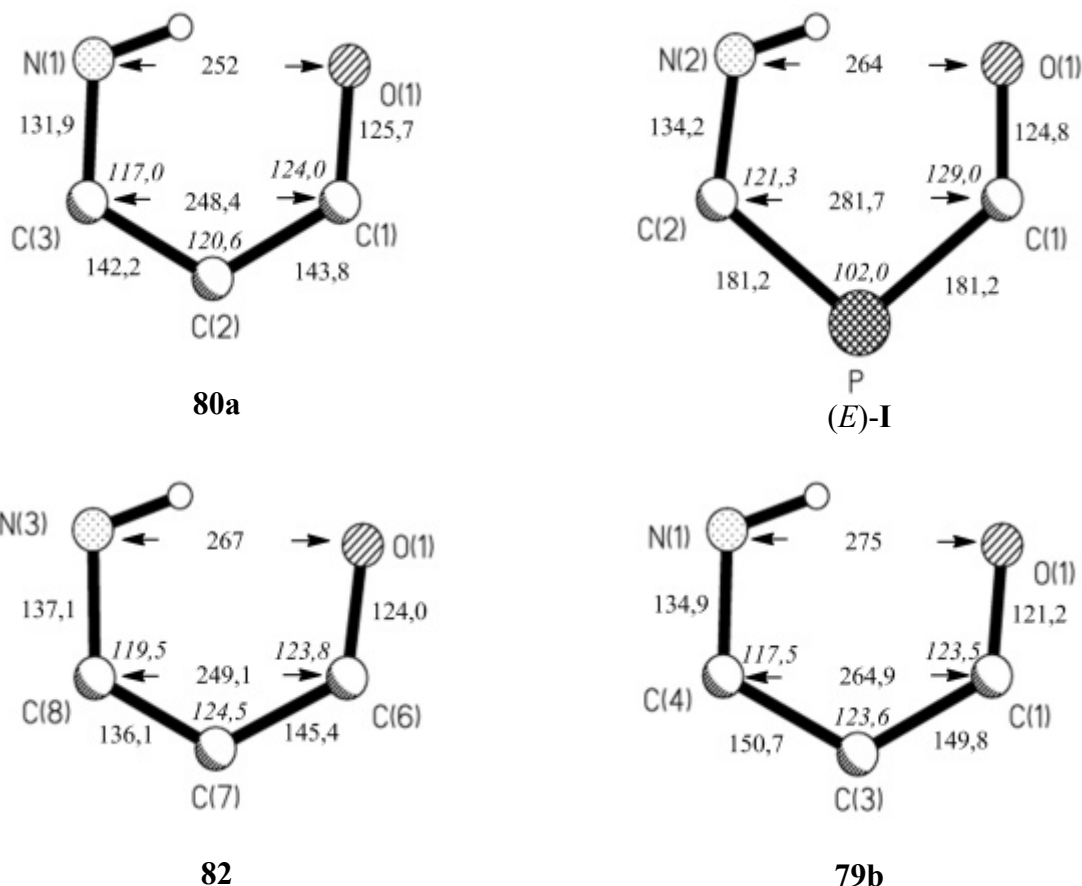


Abbildung 12 Gestalt der eine N-H...O-Wasserstoffbrücke enthaltenden, sechsgliedrigen Ringe aus den Verbindungen 3-(1-Phenylaminoethyliden)-6-methyl-3*H*-pyran-2,4-dion (**80a**), {(1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)-(1,2-dimethoxyethan-*O*)-(E)-[*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino]-[*N'*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)carbamoylphosphanyliden]methanolato}lithium ((E)-**I**), β -(2-Pyridylamino)-crotonoyl-(2-pyridyl)amid (**82**) und *o*-(Acetylacet)anisidid (**79b**) im Vergleich

Die Verbindungen sind nach steigender Länge der N...O-Brücke geordnet. Die eingezeichneten Abstände (pm) und Winkel (°) finden sich mit Ausnahme des C...C-Kontaktes auch in Tab. 2.7; auf die Angabe der nur ungenau bekannten Bindungslängen und -winkel des Brückenwasserstoffatoms wurde verzichtet.

129,0° die Vektoren C-N und C-O an, so dass sich der 3-Enamin-1-on-Ring zur Wasserstoffbrücke hin verengt und ein N...O-Abstand von 264 pm erreicht wird. Besonders hinzuweisen wäre allerdings auf den mit 129,0° verhältnismäßig großen P-C-O-Winkel an der Carbamoyl-Einheit; eine Verengung hätte zweifelsohne eine wesentlich kürzere N-H...O-Brücke zur Folge. Da auch Verbindung **82** einen derartigen Carbamoyl-Substituenten aufweist (Tab. 2.7), der C-C-C-Winkel hier aber nur 123,8° beträgt, läge zunächst die Vermutung nahe, dass im 3-Enamin-1-on (E)-**I** die Molekülpackung einen uns nicht bekannten Einfluss hat. Wie bei der Diskussion der NMR-Spektren bereits erwähnt, siedelt sich aber die an dieser Verbindung in *d*₈-Tetrahydrofuran zu 12,24 ppm bestimmte chemische Verschiebung des Brückenwasserstoffatoms im mittleren Bereich der in Tabelle 2.7 miterfassten $\delta^1\text{H}$ -Werte an und gleicht damit den entsprechenden, an *d*₁-Chloroform-Lösungen zu 11,76 und 11,18 ppm ermittelten NMR-Parameter der 3-Enamin-1-one

82 und **84**, deren N \cdots O-Abstände im gleichfalls mittleren Bereich um 265 pm anzutreffen sind. Insofern liegt die bereits früher geäußerte Annahme nahe, dass sich die Gestalt des sechsgliedrigen $2\lambda^3$ -Phospha-3-enamin-1-on-Ringes beim Übergang vom Festkörper zur d_8 -Tetrahydrofuran-Lösung nicht wesentlich ändert und dass Packungseffekte auszuschließen sind.

Auf die Korrelation zwischen dem N \cdots O-Abstand in der Wasserstoffbrücke und dem $\delta(\text{N-H}\cdots\text{O})$ -Wert haben bereits *Gilli et al.* [117] hingewiesen. Mit der hier geführten Diskussion über die Einordnung von Verbindung (*E*)-**I** wird aber deutlich, dass das 3-Enamin-1-on **80a** und weitere Vertreter dieser Art [117] eine Sonderstellung einnehmen. Nicht nur das Vorliegen eines HN=C-C=O- π -Systems und seine Erweiterung um eine C=O- und eine C=C-Einheit, sondern vor allem die sich hieraus ergebenden Abstands- und Winkeländerungen führen unseres Erachtens zu einer sehr kurzen N-H \cdots O-Wasserstoffbrücke.

2.1.3 Quantenchemische Berechnungen an einigen Isomeren des $2\lambda^3$ -Phosphopropansäurediamids ($2\lambda^3$ -Phosphamalondiamid)

Bei der Umsetzung von Lithium-phosphanid mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat im molaren Verhältnis 2:1 kristallisierte aus der Lösung das im vorherigen Kapitel beschriebene Isomer der Verbindung **I** aus. Im Gegensatz zu den bisher vor allem in unserem Arbeitskreis untersuchten Diacyl- [77] und Bis(iminobenzoyl)phosphaniden [88] findet sich das Lithium-Kation nicht endocyclisch zwischen zwei Sauerstoff- bzw. Stickstoffatomen eines sechsgliedrigen Chelatringes, sondern unter Ausbildung eines $2\lambda^3$ -Phospha-3-enamin-1-on-Ringes mit einer intramolekularen N–H \cdots O–Wasserstoffbrücke exocyclisch an dem nach außen gedrehten und damit an der partiellen P=C-Doppelbindung *E*-ständig angeordneten Sauerstoffatom einer der beiden Carbonylgruppen. Unseres Wissens zeigt das Anion des Malondiamids, das Kohlenstoff-Analogon des zugehörigen Dicarbamoylphosphanids **I** im Festkörper keinen entsprechende intramolekulare N–H \cdots O–Wasserstoffbrücke. Festkörperstrukturen der polykristallinen Neutralverbindung Malondiamid haben nur Wasserstoffbrücken intermolekularer Natur [204-206]. Im Gegensatz dazu konnten *Belova* et al. eine (synklinal, antiklinal)-Konformation mit einer intramolekularen N–H \cdots O–Wasserstoffbrücke in der Gasphase durch Elektronenbeugungsuntersuchungen (GED) nachweisen [207]. Als Grund geben die Autoren die in Festkörper auftretende Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken und Packungseffekte an. Sie fallen in der Gasphase fort, so dass das Isomer mit der intramolekularen (H)N–H \cdots O(=C)-Wasserstoffbrücke dominiert.

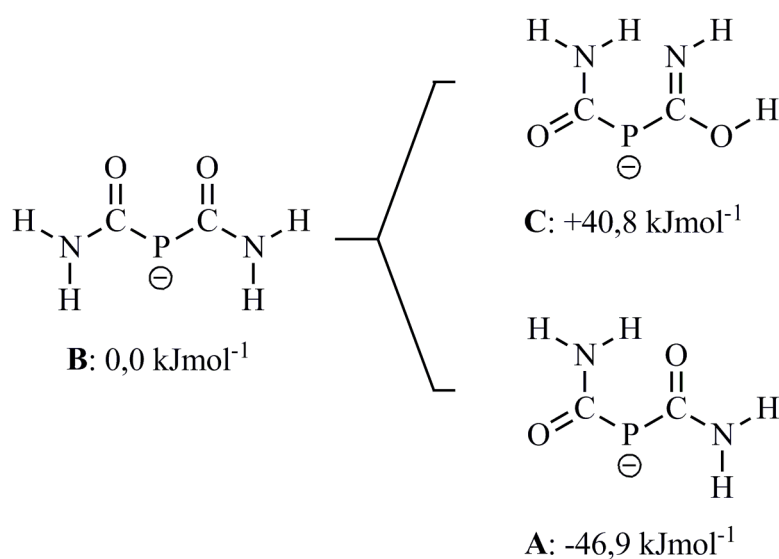


Abbildung 13 Relative Energien der mit *Gaussian 03* gerechneten Isomere des $2\lambda^3$ -Phosphamalondiamid-Anions. Die abgebildeten Strukturen entsprechen der Ausgangslage der Rechnungen (vgl. Abb. 14).

Weil unserer Kenntnis nach bislang keine quantenchemischen Rechnungen am $2\lambda^3$ -Phosphamalondiamid und dem zugehörigen Anion durchgeführt worden sind, haben wir uns zu DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-311++G**-Niveau mit dem Programm *Gaussian 03* [208] entschlossen, um zum Einen einen Vergleich der auf diese Weise ermittelten Bindungslängen und -winkel mit den experimentell zugänglichen Molekülparameter zu ermöglichen, und zum Anderen die relativen Energien der unterschiedlichen Isomere zu bestimmen. Sie sollen einen Hinweis liefern, inwiefern sich die Ausbildung der intramolekularen N–H \cdots O-Wasserstoffbrücke konformationsbestimmend auswirkt.

Tabelle 2.8 Gegenüberstellung der am Anion **A** der Stammverbindung $[(\text{H}_2\text{N}-\text{CO})_2\text{P}]^\ominus$ ermittelten (Abb. 13) und am *N,N'*-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-substituierten Derivat **I** experimentell bestimmten Bindungsparameter

Die Kennzeichnung der Atome ist Abb. 5 oder dem Text zu entnehmen jedoch erhält das in den quantenchemischen Berechnungen den jeweiligen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten ersetzende Wasserstoffatom die Bezeichnung Hn1. Die Tab. 2.5 entnommenen Daten sind ohne die zugehörigen Standardabweichungen in eckigen Klammern den berechneten Werten nachgestellt. Signifikante Abweichungen von $360,0^\circ$ bei den quantenchemisch ermittelten Winkelsummen an den beiden Stickstoffatomen Nn erfordern die Angabe von Torsionswinkeln.

	<i>n</i> = 1		<i>n</i> = 2		<i>n</i> = 1		<i>n</i> = 2		
	Bindungslängen				Bindungswinkel				
P–Cn	182,8	[181,2]	185,2	[181,2]	C1–P–C2	103,3	[102,0]	–	–
Cn–On	124,8	[124,8]	123,8	[125,7]	P–Cn–On	130,6	[129,0]	119,6	[119,0]
Cn–Nn	141,4	[137,6]	137,5	[134,2]	P–Cn–Nn	113,0	[112,9]	119,7	[121,3]
Nn–Hn	101,1	[80]	102,1	[85]	On–Cn–Nn	116,3	[118,1]	120,7	[119,6]
Nn–Hn1	101,2	–	101,0	–	Cn–Nn–Hn	115,3	[118]	117,5	[115]
O1 \cdots H2	184,1	[185]			Cn–Nn–Hn1	112,4	–	115,7	–
O1 \cdots N2	274,2	[264]			Hn–Nn–Hn1	114,2	–	120,9	–
					N2–H2 \cdots O1	145,1	[151]		
	Winkelsummen				Torsionswinkel				
Cn	359,9	[360,0]	360,0	[359,9]	P–C1–N1–Hn	+23	[+4]	+13	[0]
Nn	341,9	[360]	354,1	[360]	P–C1–N1– Hn1	+156	–	+166	–

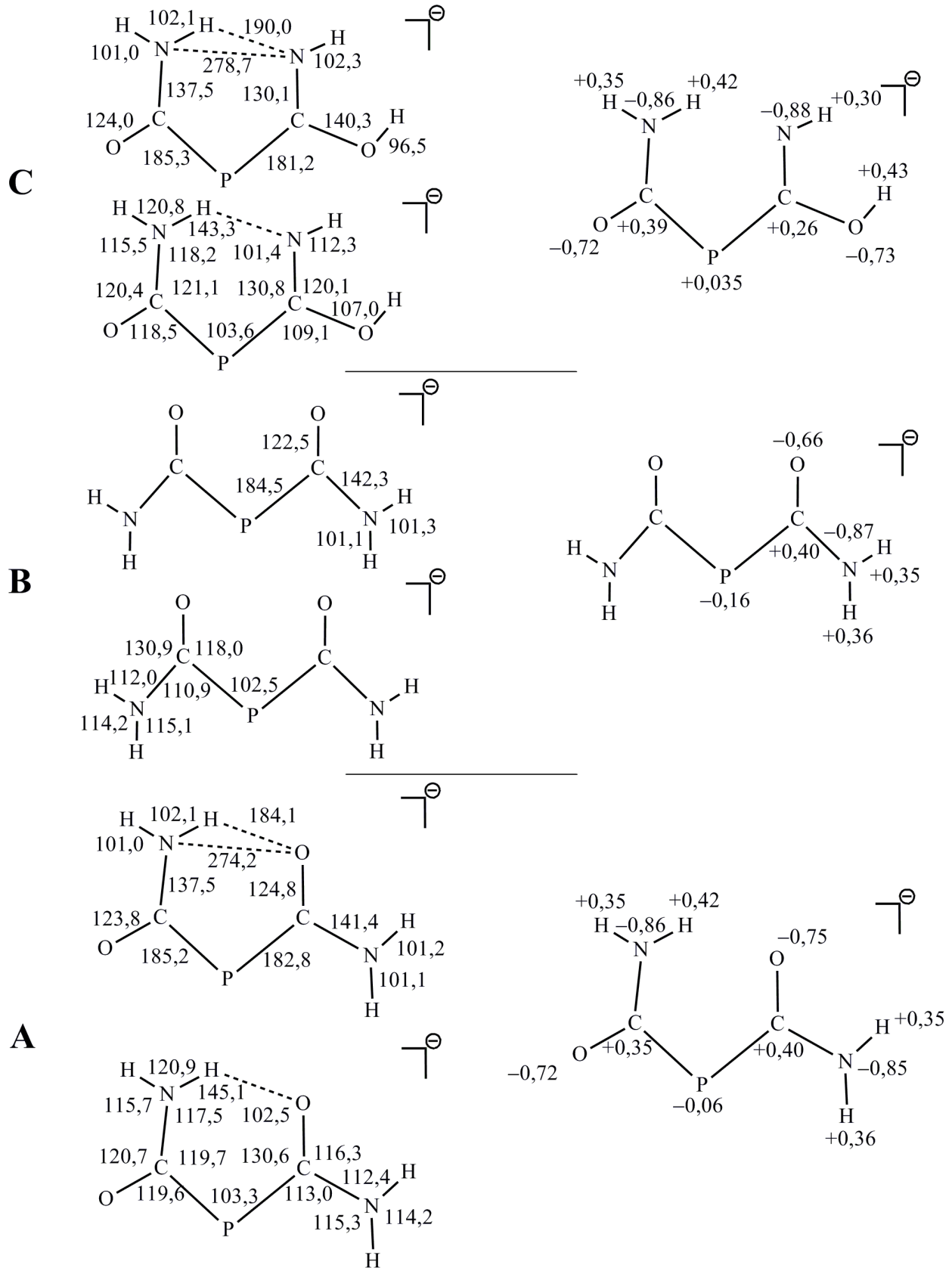


Abbildung 14 An den Isomeren A, B und C des $2\lambda^3$ -Phosphamalonidamid-Anions $[(\text{H}_2\text{N}-\text{CO})_2\text{P}]^\ominus$ quantenchemisch mit *Gaussian 03* [208] ermittelte Bindungslängen (pm), Bindungswinkel ($^\circ$) und NPA-Ladungen (Natural Population Analysis) nach NBO-Rechnungen [209]

2.1.4 Vergleich mit Malonsäurediamiden (Malonamiden)

Nachdem in umfangreichen Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen eine große Ähnlichkeit der $1\lambda^3$ -Phosphaalkene und -alkine mit Alkenen und Alkinen hinsichtlich Struktur und Reaktivität nachgewiesen werden konnte [38], liegt nahe, beim $2\lambda^3$ -Phospha-3-enamin-1-on **I** mit seiner in den sechsgliedrigen Ring eingebundenen N–H \cdots O-Wasserstoffbrücke nach entsprechenden Analogien zu suchen. Geht man dabei nicht vom Anion, sondern von der bislang nicht dargestellten Neutralverbindung (RNH–CO–) $_2$ PH aus, so führt der Austausch der PH- gegen eine CH $_2$ -Gruppe zum Malonamid (R = H) und seinen *N*-Organyl-Derivaten. Von dieser Verbindungsklasse werden in der nachfolgenden Übersicht charakteristische Beispiele vorgestellt; sie erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Nahezu alle bisher veröffentlichten Strukturen finden sich im „Cambridge Structural Database“ [71].

2.1.4.1 Struktur von Malonamiden und Thiomalonamiden

Die Struktur des monoklinen, in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisierenden Malonamids wurde bereits 1970 von *Chieh*, *Subramanian* u. *Trotter* [204] bestimmt. Der asymmetrische Teil der Elementarzelle enthält zwei, in der Diketo-Form vorliegenden Moleküle, deren Amido- bzw. Carbonylgruppen mit einem Torsionswinkel O=C \cdots C=O von $-89,1^\circ$ bzw. $+90,8^\circ$ orthogonal zueinander ausgerichtet sind. Je zwei Moleküle finden sich über intermolekulare N–H \cdots O-Wasserstoffbrücken zu einem Dimer zusammen; diese sind in entsprechender Weise dreidimensional vernetzt, so dass jedes Sauerstoffatom an zwei Brücken teil hat. Zwei weitere, tetragonal in der Raumgruppe $P4_32_12$ [205] und orthorhombisch in $Pbcn$ [206] kristallisierende Polymorphe mit Molekülen ähnlicher Konformation (O=C \cdots C=O $-67,1^\circ$ bzw. $-77,1^\circ$) werden von *Nichol* u. *Clegg* beschrieben. Im tetragonalen Polymorph sind aus drei Molekülen aufgebaute zwölfgliedrige Ringe, im orthorhombischen unter Beteiligung von vier Molekülen gebildete achtgliedrige Ringe über N–H \cdots O-Brücken weiter vernetzt.

Wird Cyanoacetamid mit Schwefelwasserstoff in Methanol bei 110°C unter Druck umgesetzt, so erhält man entweder ein gelbes oder ein farbloses pulvriges Produkt. Die beiden Festkörper zeigen den gleichen Schmelzpunkt und weisen die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung auf. Überschichtet man eine Lösung des farblosen Pulvers in Aceton mit *n*-Hexan, so scheiden sich nebeneinander manuell gut zu trennende gelbe, prismatische und farblose, nadelige Kristalle ab [210]. Nach den Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen liegen Monothiomalonamid-

Polymorphe mit *cis*- bzw. *trans*-ständig angeordneter C=O- und C=S-Einheit vor. Beide Male sind die Moleküle über N–H···O- und N–H···S-Wasserstoffbrücken intermolekular verknüpft.

Infolge der beiden mit einem Torsionswinkel O=C···C=O von 176,2° *trans*-ständigen Carbonyl-Gruppen weist die Struktur des ebenfalls in der Diketoform vorliegenden 2-Phenylmalonamids [211] neben intermolekular verknüpfenden N–H···O-Wasserstoffbrücken eine intramolekulare Brücke auf; die zugehörigen N···O-Abstände unterscheiden sich mit Werten zwischen 297,5 und 302,7 pm einerseits und 272,3 pm andererseits deutlich sowohl untereinander als auch von dem an Verbindung **I** ermittelten Kontakt (264 pm; Tab. 2.5a)). Werden die beiden NH₂-Gruppen dieser Verbindung durch Piperidino- oder Morpholino-Substituenten ausgetauscht [212], so sind N–H···O-Brücken nicht mehr möglich. Die beiden Carbonyl-Einheiten nehmen nun mit Torsionswinkeln O=C···C=O von –59,5° bzw. 67,2° eine synklinale Konformation ein. Demgegenüber zeichnet sich die Struktur des *N,N'*-Di-*m*-tolyl-2-phenyl-malonamids [213] durch eine mit –26,6° gerade noch synperiplanere Stellung der beiden Carbonyl-Einheiten aus.

In den von *Sakamoto* et al. [214] kurz vor den Untersuchungen am 2-Phenylmalonamid [211] veröffentlichten Strukturen des 2-Methyl- und 2-Ethylmalonamids finden sich spiegelebenenbedingt *cis*-ständige bzw. mit einem Torsionswinkel O=C···C=O von –2,1° kaum gegeneinander verdrehte Carbonyl-Gruppen. Auch im *N,N'*-Dimethyl-2-isopropylmalonamid [215] weist das Molekül eine durch den Isopropyl-Substituenten und die mittlere CH-Einheit laufende Spiegelebene und zwei somit identisch ausgerichtete Carbamoyl-Reste auf. Wegen der intramolekularen N–H···O-Wasserstoffbrücken sind die von *Pittman jr.* et al. [216] dargestellten und strukturell untersuchten Push-Pull-Alkene mit zwei Carbamoyl-Resten auf der einen und einer über die beiden Stickstoffatome cyclisch gebundenen 1,2-Bis(methylamino)ethan- bzw. 1,3-Bis(methylamino)propan-Gruppe auf der anderen Seite der zentralen C=C-Einheit zum Vergleich mit Verbindung **I** besonders gut geeignet. Die charakteristischen, der „Cambridge Structural Database“ [71] zu entnehmenden N···O-Abstände variieren mit Werten zwischen 262,1 und 267,9 pm in einem engen, auch bei Verbindung **I** anzutreffenden Bereich (s. o.). Bei den von *Chan* et al. publizierten *N,N,N',N'*-Tetraorganylmalonamiden (RR'₂N–CO)₂CH₂ [217] findet sich sowohl eine *trans*- (R = *c*-Hex; R' = Et, *i*-Pr) als auch eine *gauche*-Anordnung (R = Ph, R' = Me) der beiden Carbonyl-Gruppen.

Da sich der Komplex (*N,N'*-Dimethylmalonamid-*O,O'*)zinn(IV)-bromid beim Versuch einer Isolierung mit dem freien Liganden als Kokristallisat abscheidet, kennt man die Molekülparameter auch dieses Derivats [218]. Zwar sind die beiden Carbonyl-Gruppen mit –83,2° wiederum gegeneinander verdreht; die Ausbildung einer intramolekularen N–H···O-Brücke ist aufgrund der

gestreckten, in Bezug auf den $\text{O}=\text{C}\cdots\text{C}=\text{O}$ -Torsionswinkel synklinalen Konformation nicht möglich. In der ebenfalls von *Trotter* u. a. [219] veröffentlichten Struktur des Dichloromalonamids liegen Moleküle mit C_2 -Symmetrie vor. Wie den Abbildungen zu entnehmen ist, stehen die Carbonsäureamid- und die C–C–C-Ebene nahezu senkrecht und die beiden Carbonyl-Gruppen sind aufgrund der zweizähligen Drehachse *trans*-ständig zueinander ausgerichtet. Die Autoren weisen auf die intermolekulare N–H \cdots O-Brücken (N \cdots O 296,2 u. 305,0 pm) hin; eine intramolekulare N–H \cdots O-Brücke wird nicht ausgebildet. In der Struktur des Brommalonamids [220] werden die beiden planaren Carbonsäureamid-Fragmente über eine durch die CH-Gruppe und das Bromatom laufende Spiegelebene ineinander überführt. Die beiden Carbonyl-Gruppen sind demzufolge *cis*-ständig angeordnet, so dass sich keine intramolekulare N–H \cdots O-Brücke ausbilden kann.

Nach älteren Untersuchungen von *Hantsch* [221] zeichnet sich das aus Malonamid und rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung darzustellende 2-Nitromalonamid {[222]; s. auch [223]} durch einen ungewöhnlich niedrigen pK_s -Wert von 3,23 aus. Dieser überraschende Befund findet seine Erklärung in der ebenso ungewöhnlichen, von *Simonsen* u. *Thorup* [224] bei Zimmertemperatur, kürzlich von *Rappoport* et al. [225] auch bei 100 K, sowie von *Madsen* u. a. [226] mit Neutronenbeugungsuntersuchungen bei 15 K bestimmten Struktur der kristallinen Verbindung, denn im Gegensatz zu den bisher diskutierten Malonamiden liegt nicht das Diketo-, sondern wie in den alkyl- und arylsubstituierten 1,3-Diketonen $(\text{R}-\text{CO})_2\text{CH}_2$ das Enol-Tautomer mit einer sehr kurzen, aber asymmetrischen O–H \cdots O-Wasserstoffbrücke vor. Der zugehörige O \cdots O-Abstand beträgt in der Veröffentlichung von *Somensen* u. *Thorup* [224] zufolge lediglich 238,4 pm; das mit nur geringen Auslenkungen der Atome aus der Ausgleichsebene weitgehend planare Molekül weist zwei intramolekulare N–H \cdots O-Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Amid-Gruppen und den Sauerstoffatomen des Nitro-Substituenten (N \cdots O 258,9 u. 278,0 pm) auf.

Neuere Beiträge zur Darstellung und den Eigenschaften enol-tautomerer Malonamide sind erst vor einigen Jahren von *Rappoport* u. a. [227] veröffentlicht worden. Nach detaillierten Untersuchungen über die Enolisierungsfähigkeit einfacher Carbonsäureamide $\text{YY}'\text{CH}-\text{CO}-\text{NR}_2$ mit zwei elektronenanziehenden Resten Y und Y' (Y, Y' = CO_2R , CN, SO_2R) an dem zur Carbonyl-Einheit benachbarten Kohlenstoffatom wandte sich die Arbeitsgruppe der Verbindungsklasse der 2-Cyanomalonamide zu. Ihre Vertreter weisen selbst in einem Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstanten wie d_3 -Acetonitril einen überraschend hohen Enolgehalt auf, der in Abhängigkeit von den Substituenten an den Stickstoffatomen zwischen 8% und 95% variiert. Aus bisher nicht einsichtigen Gründen kristallisierten von den dreizehn untersuchten Derivaten neun nur als Enol- und vier nur als Keto-Tautomer aus; ein Zusammenhang mit der im jeweiligen Solvens

vorherrschenden Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes ist nicht zu erkennen. Für die Strukturen der Enol-Tautomeren sind O–H \cdots O-Brücken mit sehr kurzem, nur geringfügig um 242 pm streuendem O \cdots O-Abstand typisch. Erstaunlicher Weise war es der Arbeitsgruppe kurz zuvor gelungen, sowohl das Enol-thioamid- als auch das Thioketo-Tautomer des *N,N'*-Dimethyl-2-cyanothiomalonamids Me(H)N–CS–CH(CN)–CO–N(H)Me aus *d*₁-Chloroform bzw. *d*₃-Acetonitril kristallin zu isolieren und die Strukturen zu bestimmen [228]. Zusätzlich zu diesen beiden Isomeren lässt sich das Thioenolamid-Tautomer mit einer =C–SH– und einer C=O-Einheit in einem Solvens wie *d*₁-Chloroform NMR-spektroskopisch nachweisen. Die Forschungsgruppe hat kürzlich weitere Untersuchungen zur Darstellung und Struktur substituierter Cyanomonothiocarbonylmalonamide sowohl in Lösung als auch im Festkörper veröffentlicht {[229]; s. auch [230]} und die vielfältigen Möglichkeiten dieser Verbindungsklasse zur Synthese vor allem von Heterocyclen genutzt [231]. Einer 2010 erschienenen Publikation [225] zufolge werden nun auch, wie zuvor bereits angemerkt 2-Nitromalonamide und die an der Acyl-Gruppe ebenfalls enolisierbaren 2-Acetylmalonamide in das Arbeitsprogramm aufgenommen.

Werden an den beiden Stickstoffatomen vollständig organylsubstituierte Malonamide wie das *N,N'*-Dicyclohexyl-*N,N'*-dimethyl-Derivat [217] oder 2-Brom-1,3-di(pyrrolidin-1-yl)propan-1,3-dion [232] mit starken Säuren umgesetzt, so bindet das Proton erstaunlicher Weise nicht an Stickstoff, sondern an Sauerstoff und bildet in Analogie zu den Enol-Tautomeren der 2-Cyanomalonamide einen sechsgliedrigen Ring mit kurzer O–H \cdots O-Wasserstoffbrücke aus. Die beiden Sauerstoffatome nähern sich in den beiden kristallographisch unabhängigen Kationen des zuerst genannten, als Tetrachlorocobaltat(II) isolierten Malonamids auf einen Abstand von 239 bzw 240 pm, in der 2-Brom-Verbindung auf 240,5 pm.

In organischen Solventien wie Ethylacetat, Methanol oder Ethanol suspendiertes Malonamid reagiert rasch mit Nitrosylchlorid unter Chlorwasserstoff-Entwicklung {[233, 234] s. auch [235]}. Da die Einführung einer Nitroso-Gruppe am mittleren Kohlenstoffatom eine starke Acidifizierung des noch verbleibenden CH-Wasserstoffatoms zur Folge hat, tritt eine Verschiebung zum NO-Sauerstoffatom ein und es bildet sich Mesoxamidoxim, das Oxim des Mesoxalsäurediamids. Von dieser Verbindung und einigen ihrer *N,N'*-Diorganyl-Derivate kennt man eine farblose und eine leuchtend gelbe Form [234]; allerdings konnten *Conrad* und *Schulze* [235] die Bildung einer gelben Form des Mesoxamidoxims aus alkoholischer Lösung nicht bestätigen. Unseres Wissens nach gibt es aber bisher keine modernen Untersuchungen an der Stammverbindung zur Klärung dieses Phänomens. Lediglich ¹³C- und ¹⁵N-NMR-Daten des in *d*₆-Dimethylsulfoxid gelösten Mesoxamidoxims wurden von *Jirman* et al. [236] ohne weiteren Diskussion veröffentlicht; die

Spektren weisen auf das Vorliegen nur eines Isomers hin. Das in der Datenbank „SciFinder“ [237] gefundene, von „Wiley Subscription Services“ stammende, jedoch nicht weiter kommentierte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist unseres Erachtens nach nicht zu interpretieren. Die von sowjetischen Autoren [238] röntgenstrukturanalytisch untersuchte farblose Form des N,N' -Diphenyl-Derivats kristallisiert mit zwei symmetrieunabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Für die Struktur charakteristisch sind die beiden intramolekularen Wasserstoffbrücken – und zwar $(\text{Ph})\text{N-H}\cdots\text{O}$ und $(=\text{N})\text{O-H}\cdots\text{O}$ mit Abständen von 263,9 und 263,2 pm bzw. 248,4 und 247,7 pm.

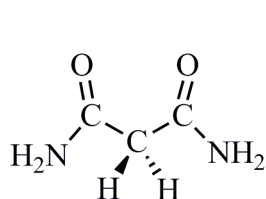
Da *Hall*, *Raston* u. *White* von der Stammverbindung $(\text{H}_2\text{N-CO})_2\text{C=NOH}$ keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten konnten [239], haben sie das von *Whiteley* [234] als farblos beschriebene N,N' -Dimethyl-Derivat erneut synthetisiert und entsprechend untersucht. Die Elementarzelle enthielt zwei symmetrieunabhängige Moleküle, deren Carbonylgruppen mit Torsionswinkeln $\text{O=C}\cdots\text{C=O}$ von $-88,5^\circ$ und $+87,3^\circ$ eine gerade noch synklinale Konformation annehmen. Im Gegensatz zur N,N' -Diphenyl-Verbindung weist die Molekülstruktur keine intramolekularen $\text{O-H}\cdots\text{O}$ - und $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken auf; die Vernetzung erfolgt intermolekular.

Belova, *Oberhammer* u. a. haben vor einigen Jahren Elektronenbeugungsuntersuchungen (GED) am gasförmigen Malonamid [207] durchgeführt und die Strukturbestimmung durch quantenchemische Rechnungen nach der B3LYP- und MP2-Methode gestützt. Im Gegensatz zu dem zuvor vom *C*-Acetylacetamid [240] erhaltenen Ergebnis, dass die Verbindung in einem Gasphasengleichgewicht aus 63(7)% Enol- und 37(7)% Keto-Tautomer vorliegt, ist beim Malonamid ausschließlich die Diketo-Form vertreten. Dieser Befund entspricht der von den Autoren aufgestellten Faustregel [240], dass 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen $\text{X-CO-CH}_2\text{-CO-X}$ in der Gasphase als Diketo-Tautomer vorliegen, wenn für die nach *Boyd* u. *Boyd* [241] zu berechnende Gruppenelektronegativität des Substituenten X gilt: $\chi_{\text{BB}}(\text{X}) \geq 3,0$. Den zu $49,0^\circ$ bzw. $139,5^\circ$ bestimmten Torsionswinkeln O=C-C-C und C-C-C=O zufolge sind die beiden Carbonyl-Gruppen *trans*-ständig angeordnet, so dass die Möglichkeit zur Ausbildung einer intramolekularen $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücke ($\text{N}\cdots\text{O}$ 277,6 pm) gegeben ist.

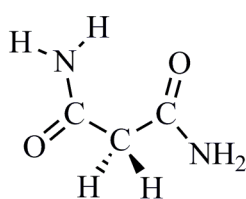
Neben den quantenchemischen Rechnungen von *Belova*, *Oberhammer* et. al [207] zur Unterstützung der GED-Untersuchungen am Malonamid findet sich in der Literatur eine Reihe ähnlicher theoretischer Arbeiten. Sie wurden im Hinblick auf bio-, polymer- und komplexchemische Fragestellungen [242] durchgeführt, sollen hier aber bis auf zwei neuere Beiträge [242, 243] nicht behandelt werden. Eine umfassende Zusammenstellung vorausgehender

Rechnungen zur Konformation verschiedener an den beiden Stickstoffatomen methylierter Malonamide haben *Sandrone, Dixon u. Hay* [242] veröffentlicht.

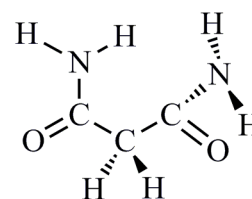
Schiavoni, Mack, Ulic u. Della Védova [243] zeigen mit *ab initio*-Berechnungen, dass in Übereinstimmung mit den später von *Belova, Oberhammer et al.* [207] durchgeführten GED-Untersuchungen die Diketo-Form des Malonamids mit nahezu *trans*-ständig angeordneten Carbonyl-Gruppen und einer intramolekularen N–H···O-Wasserstoffbrücke das energetisch stabile Isomer ist (Abb. 15). Zwei Enol-Tautomere, von denen sich das eine durch ein =CH-, das andere durch ein =NH-Fragment auszeichnet, sind um etwa 13 bzw. 16 bis 18 kcalmol⁻¹ energiereicher. Das vom Festkörper aufgenommene IR- und Raman-Spektrum zeigen ebenso wie das von einer wässrigen Lösung erhaltene ¹³C-NMR-Spektrum lediglich das Diketo-Tautomer.



(*synklinal(s), synklinal(s)*)



(*synklinal(s), antiklinal(a)*)



(*antiklinal(a), antiperiplanar(ap)*)

Abbildung 15 Verschiedene Konformationen des diketo-tautomeren Malonamids

s,s im monoklinen Polymorph [204]; *s,a* in der Gasphase [207]; *a,ap* nach quantenchemischen LDFT-Berechnungen, energetisch ungünstig [242]

Sandrone, Dixon u. Hay [242] haben nahezu parallel zu *Schiavoni et al.* [243] mit quantenchemischen Rechnungen Konformationsanalysen am Malonamid sowie seinem *N,N'*-Dimethyl- und dem *N,N,N',N'*-Tetramethyl-Derivat durchgeführt. Im jeweils energetisch günstigsten Konformer ordnen sich die beiden Carbonyl-Gruppen nahezu *trans*-ständig zueinander an. Diese Stellung ermöglicht beim *N,N'*-Dimethylmalonamid und beim Malonamid selbst die Ausbildung einer mit 5 bis 8 kcalmol⁻¹ begünstigten N–H···O-Wasserstoffbrücke. Energetisch höher liegen jeweils die Konformer, in der die Torsion der beiden Carbonyl-Gruppen nur die Ausbildung einer mit 1 bis 2 kcalmol⁻¹ schwächeren N–H···N-Wasserstoffbrücke ermöglicht (Abb. 15) [242].

2.1.4.2 Komplexbildung mit Malonamiden und Thiomalonamiden

Vom Malonamid und seinen an den Stickstoffatomen organylsubstituierten Derivaten sowie den homologen Dithio-Verbindungen sind eine Vielzahl von Komplexen mit Hauptgruppen- oder Übergangselementen beschrieben und in der Mehrzahl sowohl mit den gängigen spektroskopischen Methoden als auch durch Röntgenbeugungsuntersuchungen am Einkristall eingehend charakterisiert

worden. In der Regel koordinieren die Malonamide als neutrale Chelatliganden H_2L über die beiden Sauerstoffatome an – wie bereits oben erwähnt – Zinn(IV)-bromid [218] oder an die noch anderweitig komplexierten zweiwertigen Kationen Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} [244-249]. Im Gegensatz hierzu bindet das durch Deprotonierung der beiden Amid-Gruppen gebildete Dianion L^{2-} über die beiden Stickstoffatome; man erhält auf diesem Weg die entsprechenden Anionenkomplexe $[ML_2]^{2-}$ mit zweiwertigem Nickel- oder Kupfer-Kation in quadratisch planarer Umgebung [246]. Quadratisch planare Neutralkomplexe des zweiwertigen Nickels oder Palladiums mit dem Monoanion des Dithiomalonamids und seines N,N' -Diphenyl-Derivates wurden von *Pellacani* [250] sowie später von *Bonamartini Corradi* u. a. [251] dargestellt und charakterisiert; hier koordinieren die beiden Schwefelatome eines Liganden an das Kation. Über detaillierte schwingungsspektroskopische Analysen konnte *Pellacani* [250] nachweisen, dass in den Palladium(II)-Komplexen der Neutralliganden Dithiomalonamid und N,N' -Diphenyldithiomalonamid über die N,S -Koordination nur jeweils einer Amid- und einer Thiocarbonyl-Gruppe des Moleküls sechsgliedrige Chelatringe ausgebildet werden. Jedoch ließen sich trotz intensiver Suche im „Cambridge Structural Database“ [71] keine Röntgenstrukturanalysen an derartigen Komplexen finden. 1:1-Komplexe des Antimon(III)-chlorids mit verschiedenen N,N' -diorganylsubstituierten Dithiomalonamiden haben *Willey* u. a. [252] veröffentlicht; in der röntgenstrukturanalytisch untersuchten N,N' -Diethyl-Verbindung ist das Antimonatom Ψ -oktaedrisch von drei Chlor- und zwei Schwefelatomen umgeben.

Nach *Matsumoto* et al. {[253]; s. auch [254] u. dort zit. Lit.} führt die mehrtägige Oxidation einer wässrigen Lösung des Kations $cis-[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$ durch Luftsauerstoff in Gegenwart von α -Pyrrolidon zu sog. Platinblau-Komplexen. *Tikhonova* u. *Stetsenko* [255] griffen diese Untersuchungen auf und konnten zeigen, dass bei entsprechenden Reaktionen in Anwesenheit von Malonamid unterschiedliche Spezies mit Platin in den Oxidationsstufen +2,25; +2,75 und +3,25 gebildet werden und dass der Ligand Malonamid als Monoanion koordiniert.

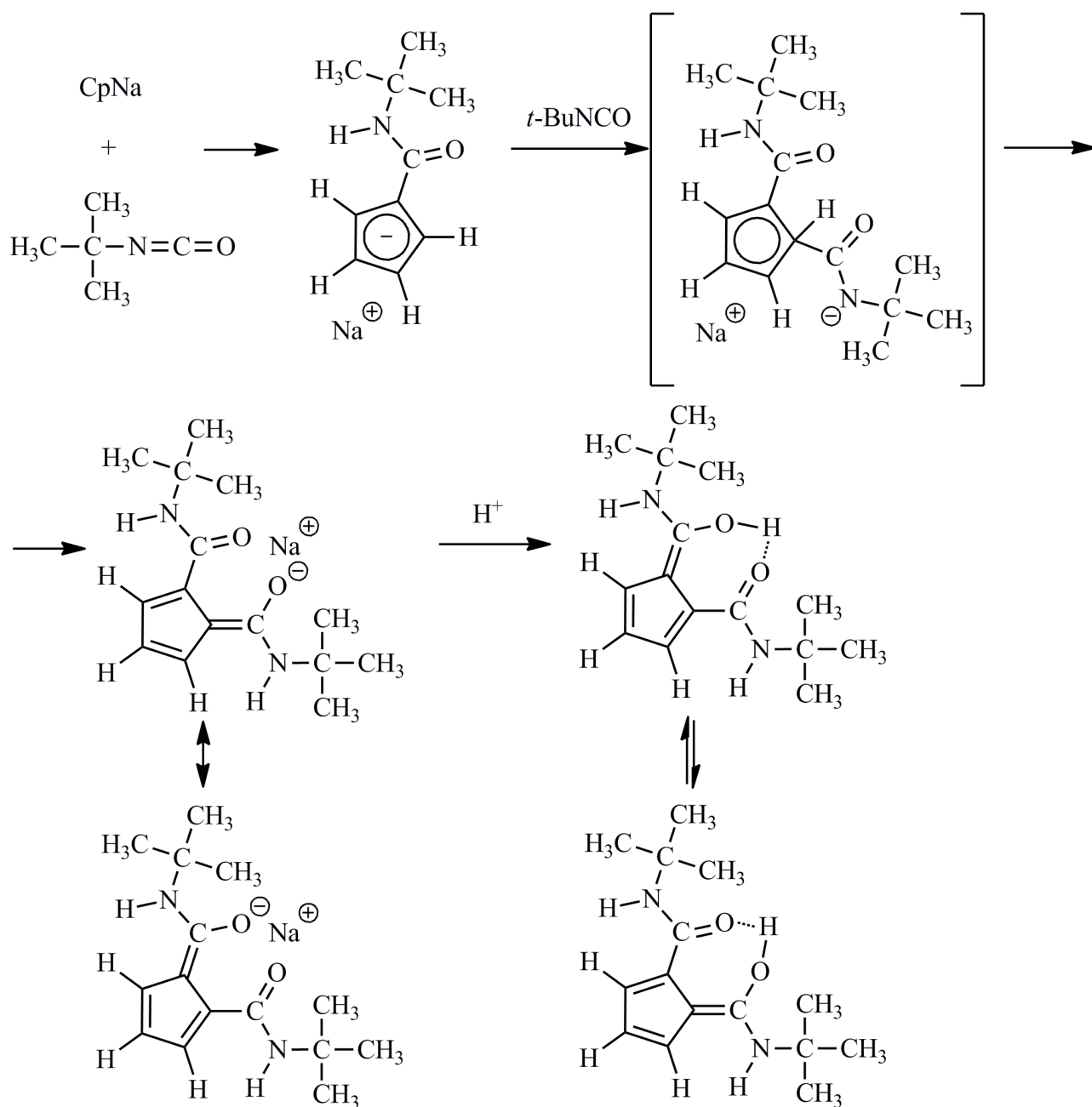
Im Gegensatz zur inzwischen großen Zahl von Komplexen der d-Block-Elemente und neuerdings auch verstärkt der Lanthanoide [217, 256-261] sowie des Urans [262] mit neutralem oder anionischem Malonamid-Liganden bleibt eine Strukturrecherche im „Cambridge Structural Database“ [71] nach Vertretern mit Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Kationen weitgehend erfolglos. Lediglich vom Mesoxamidoxim [233, 234] und von dem als Enol-Tautomer vorliegenden 2-Nitromalonamid [224] sind einige derartige Verbindungen bekannt; von den je nach Substituenten an den beiden Stickstoffatomen als Keto- oder Enol-Tautomer auskristallisierenden 2-Cyanomalonamiden [227] wird die Darstellung derartiger Komplexe erwartet. Ein in dieser

Hinsicht bemerkenswerter Neutralkomplex des Kupfer(II)-Kations mit *O,O'*-gebundenem Anion $[(\text{NC})\text{C}(\text{CO}-\text{NH}_2)_2]^\ominus$ der bislang unbekanntes Stammverbindung wurde 2003 publiziert; er entstand, als verhältnismäßig unerwartet zwei Äquivalente Wasser in der Siedehitze an zwei der insgesamt vier Cyano-Gruppen des Komplexes Bis(carbamoyldicyanomethanido)kupfer(II) addiert werden konnten [263].

Die durch Umsetzung von Mesoxamidoxim und seines zugehörigen *N,N'*-Dimethyl-Derivates mit Bariumhydroxid oder -carbonat in wässriger Lösung zugänglichen Barium-Verbindungen [264] zeichnen sich durch unterschiedliche Koordinationsweisen aus. Im erstgenannten Komplex sind die beiden kristallographisch unabhängigen Barium-Kationen jeweils an das Stickstoffatom der =N(O)- sowie den Sauerstoff einer benachbarten C=O-Gruppe gebunden und erhöhen durch Kontakte mit weiteren Sauerstoffatomen ihre Koordinationszahl auf 10 bzw. 9. Im *N,N'*-Dimethyl-Derivat beteiligt sich das Stickstoffatom der N(O)-Gruppe nicht an der Koordination; die Ausbildung von insgesamt drei $[\text{C}(\text{C}\equiv\text{O})_2]\text{Ba}$ -Chelatringen und der Kontakt zu den Sauerstoffatomen aus drei weiteren N(O)-Gruppen führt zu einer Koordinationszahl von 9. In den beiden Liganden auftretende intramolekulare N–H \cdots O-Wasserstoffbrücken weisen N \cdots O-Abstände zwischen 252 und 264 pm auf. In diesem Zusammenhang soll auch auf die beiden mit jeweils zwei Molekülen Wasser pro Formeleinheit kristallisierenden, röntgenstrukturanalytisch geklärten Verbindungen Kalium- und Caesium[tris(2-isonitrosomalonamido-*O,N*)ferrat(II)] [265] hingewiesen werden. Wiederum koordinieren das Stickstoffatom der N(O)- und der Sauerstoff einer benachbarten C=O-Gruppe verzerrt *fac*-oktaedrisch an das Eisen(II)-Kation.

Simonsen hat nach Aufklärung der 2-Nitromalonamid-Struktur [224] das zugehörige Kalium- und Ammonium-Salz [266] in analoger Weise untersucht. Die beiden Verbindungen sind zueinander isotyp; allerdings werden für das Kalium-Kation sieben kurze Kontakte zu Sauerstoffatomen aus den Nitro-Substituenten und den beiden in der symmetrieunabhängigen Spezies mit etwa 75° gegeneinander verdrehten Carbamoyl-Gruppen unterschiedlicher Anionen, für das Stickstoffatom des Ammonium-Kations hingegen nur vier angegeben. Der intraanionische N \cdots O-Abstand der beide Male auftretenden N–H \cdots O-Wasserstoffbrücken beträgt 267,9 bzw. 267,2 pm. In dem erst Jahre später veröffentlichten Kupfer(II)-Komplex [267] koordinieren zwei 2-Nitromalonamid-Anionen mit jeweils den Sauerstoffatomen der beiden Carbamoyl-Gruppen an das Übergangsmetall-Kation in letztendlich verzerrt oktaedrischer Umgebung.

2.1.4.3 Fulvenologe Malonamide



85

Schema 5 Herstellung und mesomere Grenzstrukturen von 1,2-Bis-(*N*-*tert*-butylcarbamoyl)-cyclopentadienid.

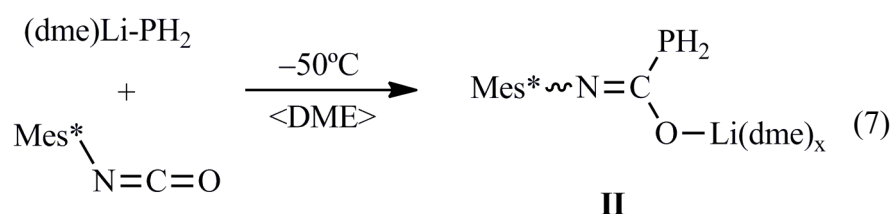
Eine Sonderstellung nimmt das von *Erker* u. Mitarb. [268] aus Natrium-cyclopentadienid und zwei Äquivalenten *tert*-Butylisocyanat in Tetrahydrofuran dargestellte [1,2-Bis(*N*-*tert*-butylcarbamoyl)cyclopentadienyl]natrium(I) ein (Schema 5). Der Arbeitskreis war intensiv bestrebt,

durch Einführung von Carbonyl-Gruppen an Cyclopentadienyl-Liganden frühen Übergangselementen eine alternative Anbindung zu ermöglichen und so zu einer weiteren Klasse von Ziegler-Natta-Katalysatoren zu gelangen. Nur eine *N*-Aryl- oder *N*-Alkylcarboxamido-Gruppe am Cyclopentadienyl-Ring hatte bei Titan keine Änderung der Koordination zur Folge; trotz der elektronenanziehenden Eigenschaft derartiger Gruppen blieb es bei der η^5 -Koordination am Zentralatom. Eine weitere in *ortho*-Stellung eingeführte Carboxamid-Gruppe sollte dem Zentralatom nicht nur eine neue Koordinationsmöglichkeit bieten, sondern auch die Ligandeneigenschaften des Cyclopentadienyl-Rings verändern. Da sich die zugrunde liegende Wasserstoff-Verbindung **85** vom Malonamid durch formalen Austausch der Methylene- ($-\text{CH}_2-$) gegen die Cyclopenta-2,4-dien-1,2-diyl-Gruppe ableitet, benutzen die Autoren den Begriff „fulvenologes Malonamid“. Nach NMR-spektroskopischen Befunden ist das Natrium-Kation ebenso wie das Übergangsmetall in den nachfolgend synthetisierten und röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Zirkonium-Komplexen an die Sauerstoffatome der beiden Carbamoyl-Gruppen koordiniert. Die Protolyse der Natrium-Verbindung ergibt ein Enol mit einer offensichtlich starken $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücke; eine Lösung in *d*₁-Chloroform zeigt ein mit $\delta = 19,7$ ppm stark tieffeld verschobenes ¹H-NMR-Signal.

2.2 [Phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-*O*]lithium (II)

2.2.1 Darstellung aus 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat und Lithiumphosphanid im Molverhältnis 1:1 und spektroskopische Untersuchungen

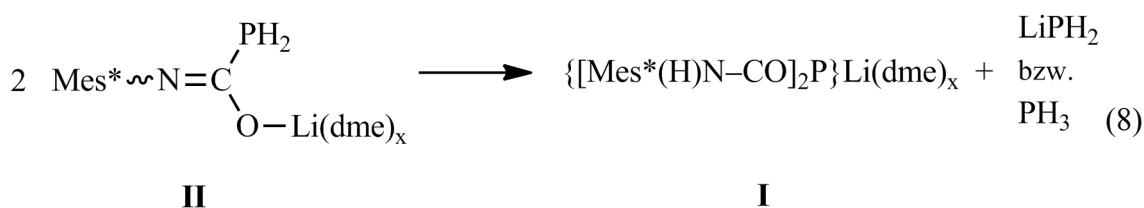
Tropft man unter Rühren zu einer auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Suspension von (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumphosphanid in 1,2-Dimethoxyethan die äquivalente Menge 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat im gleichen Solvens und hält den Ansatz weitere vier Stunden bei dieser Temperatur, so bleibt die Lösung trotz Reaktion trüb. Unter nukleophilem Angriff des Phosphanid-Anions an der Carbonyl-Gruppe bildet sich am Kation solvatisiertes [Phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-*O*]lithium (II), ein am Sauerstoff lithiniertes Carbamoylphosphan (Gl. 7). Das von der überstehenden Reaktionslösung umgehend aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt bei $-144,0\text{ ppm}$ ein Triplett mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 205 Hz; dieser Wert liegt etwas außerhalb des für Monoacylphosphate R-CO-PH_2 typischen Bereichs um 215 Hz [115].



Der nach Eingehen des Ansatzes bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Unterdruck auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens vermehrt ausgefallene nahezu farbloser Festkörper wird abfiltriert, im Vakuum vorsichtig von anhaftendem Solvens befreit und mit Pentan gewaschen. Die Ausbeute beträgt 40%; das zur Charakterisierung von einer Lösung in d_6 -Benzol aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt wiederum ein nunmehr leicht zu tieferem Feld verschobenes Triplett bei $-141,5\text{ ppm}$ und einem $^1J_{\text{PH}}$ -Wert von 208 Hz. Wird die Reaktion bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Toluol als Solvens durchgeführt und der Ansatz drei Stunden gerührt, so lässt sich eine mit 65 % etwas höhere Ausbeute erzielen.

Im Gegensatz zu einfachen Acylphosphanen wie etwa dem Acetyl-Derivat $\text{H}_3\text{C-CO-PH}_2$ [118] ist Verbindung II überraschend beständig gegenüber Luftsauerstoff. Offenbar vermag der voluminöse 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituent wie andere sterisch anspruchsvolle – so etwa die RIND-Gruppe in Disilenen [269] – die Handhabbarkeit ungewöhnlicher elementorganischer

Verbindungen unter aeroben Bedingungen zu erleichtern. Wird beispielsweise eine zuvor abgeschmolzene NMR-Probe mit der in Toluol gelösten Verbindung **II** offen an der Luft aufbewahrt, so zeigt sich auch nach einem Monat noch das charakteristische ^{31}P -Triplet bei $-142,9$ ppm. Allerdings neigt das lithinierte Carbamoylphosphan **II** bei Zimmertemperatur zur Weiterreaktion in das bereits im vorhergehenden Kapitel 2.1 beschriebene Lithium-bis(*N*-2,4,6-*tert*-butylphenylcarbamoyl)phosphanid (**I**) bei $3,91$ ppm und Phosphorwasserstoff, erkennbar am ^{31}P -Quartett bei -243 ppm und einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von $186,3$ Hz (Gl. 8).



2.2.1.1 Analyse der an einer d_8 -Tetrahydrofuran-Lösung aufgenommenen NMR-Spektren von Verbindung **II**

Das aus Lithiumphosphanid und 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat im Molverhältnis 1:1 erhaltene und in Substanz isolierte [Phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-*O*]-lithium (**II**) zeigt nach Lösen in d_8 -Tetrahydrofuran bei 203 K die NMR-Signale zweier Isomere, während in d_8 -Toluol bei 223 K und d_6 -Benzol bei 298 K nur ein Isomer zu beobachten ist. Infolgedessen trifft man auf ähnliche Verhältnisse wie bei Verbindung **I**, so dass sich bei der Analyse der Spektren und der Zuordnung der Signale eine ähnliche Vorgehensweise anbietet. Zunächst konnte von einer frisch bereiteten und einige Zeit bei -60 °C aufbewahrten d_8 -Tetrahydrofuran-Lösung sowohl ein ^1H - als auch ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 203 K aufgenommen werden; sie zeigen nahezu ausschließlich die Signale beider Isomere mit deutlich unterschiedlicher Höhe (Abb. 16) und weisen erst geringe Anzeichen einer beginnenden Dismutierung in Verbindung **I** und Phosphorwasserstoff auf. Bei der aus organisatorischen Gründen erst später möglichen Aufnahme der Korrelationsspektren macht sich die Dismutierung allerdings in wesentlich stärkerem Ausmaß bemerkbar; dennoch ließ sich mit Ausnahme zweier zunächst einander sich überlagernder ^{13}C -Signale bei $140,1$ ppm (s. u.) eine sehr gute Zuordnung erzielen und diese durch Vergleich mit dem zuvor erwähnten ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 16) bestätigen. Jedoch besteht, wenn man von unterschiedlich großen $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten zwischen Phosphor- und *ipso*-Kohlenstoffatom und einer gegen Ende der Analyse noch aufzuführender $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HPMC-Korrelation einmal absieht (s. u.), keine NMR-spektroskopisch abzuleitende sichere Beziehung zwischen der $\text{H}_2\text{P-C}(\text{O}^\ominus)=\text{N-}$ und der Arylimino-Einheit des Anions.

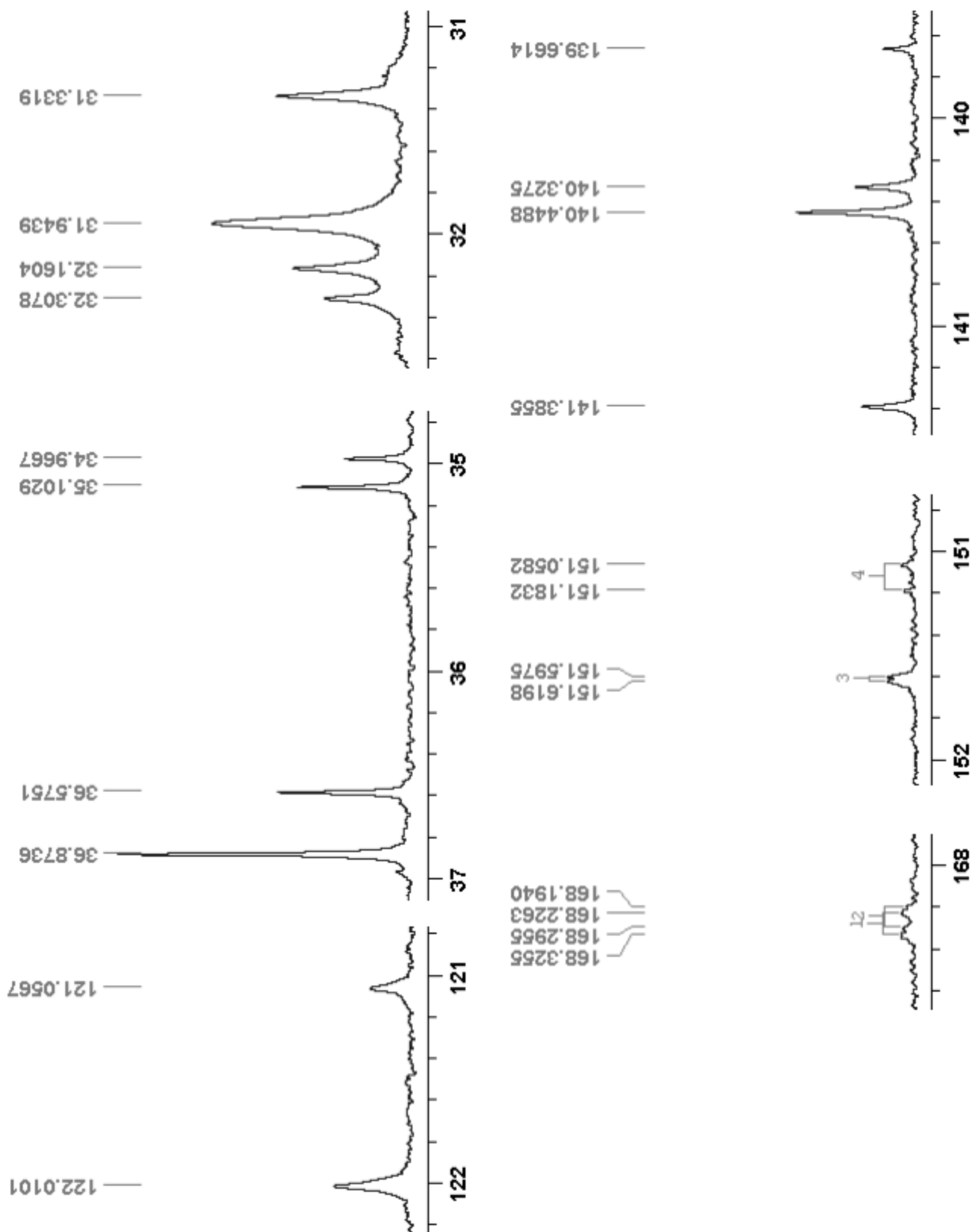


Abbildung 16 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren einer frisch bereiteten Lösung von Verbindung **II** in d_8 -Tetrahydrofuran-Lösung bei 203 K

Das Spektrum zeigt die jeweils unterschiedlich hohen ^{13}C -Signale der beiden Isomere (*Z*)-**II** und (*E*)-**II**; die Zuordnung ergibt sich aus dem Text und Tab. 2.9. ^{13}C -Signale des Dismutierungsproduktes **I** sind noch nicht zu erkennen.

Das ^1H -gekoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum der d_8 -Tetrahydrofuran-Lösung weist zwei mit einem Intensitätsverhältnis von 1,2:1,0 in ihrer Höhe geringfügig unterschiedliche und zu hohem Feld verschobene Triplets bei $-144,9$ und $-124,5$ ppm mit $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von $206,9$ bzw. $200,4$ Hz auf. Hierzu gehören zwei ^1H -NMR-Dubletts bei $2,61$ ($207,0$) und $3,46$ ppm ($200,5$ Hz). In d_8 -Toluol als Solvens zeigt sich, wie später noch ausführlich diskutiert, nur ein ^{31}P -Signal bei $-142,1$ ppm und ein ^1H -NMR-Dublett mit einer chemischen Verschiebung von $3,09$ ppm und einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von $208,2$ Hz. Die große Ähnlichkeit von $\delta^{31}\text{P}$ - und $^1J_{\text{PH}}$ -Wert mit dem zuvor jeweils als erstes aufgeführten NMR-Parameter lässt den Schluss zu, dass das Isomer mit stärker hochfeld verschobenem ^{31}P -NMR-Signal sowohl in d_8 -Tetrahydrofuran als auch d_8 -Toluol vorliegt. Die bei Zimmertemperatur ermittelten ^{31}P -NMR-Parameter der d_6 -Benzol-Lösung mit nur einem Isomer gleichen mit $-142,1$ ppm und $213,0$ Hz den d_8 -Toluol-Werten; das Triplett ist jedoch stark verbreitert.

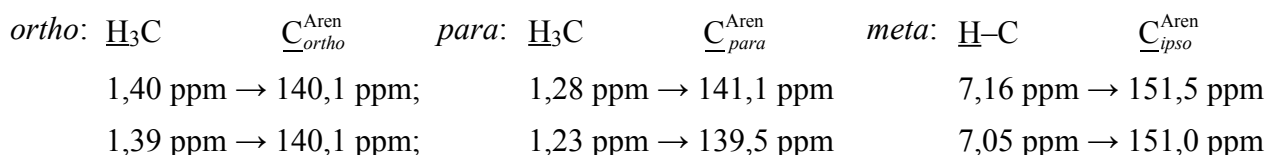
Da das ^{13}C -NMR-Signal aus der Formiat-Gruppe des jeweiligen Isomers in den Korrelationsspektren nicht oder nur schwer aufzufinden war, wird mit der Analyse der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der beiden 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylimino-Gruppen begonnen. Dabei gibt das ^1H -NMR-Spektrum der noch *unzersetzten* Probe aufgrund des zu fordernden Intensitätsverhältnisses von jeweils 2:1 vor, dass wie in der Ausgangsverbindung 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat ($1,39$ und $1,24$ ppm in d_6 -Benzol) die ^1H -NMR-Signale in *ortho*-Position mit $1,40$ und $1,39$ ppm stärker tieffeld verschoben sind als in *para*-Position ($1,28$ und $1,23$ ppm). Die naheliegende Zuordnung über das Intensitätsverhältnis war wegen Überlagerungen mit Signalen vor allem des Dismutierungsproduktes **I** nicht möglich. Zunächst führt die $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-Korrelation von den ^1H -NMR-Signalen der *tert*-Butyl-Gruppen in *ortho*- und *para*-Stellung sowie von den zwei Tieffeld-Resonanzen der beiden *meta*-ständigen Aren-Wasserstoffatome zu den ^{13}C -Signalen der um nur eine Bindung getrennten Kohlenstoffatome der Methyl-Gruppen und des Phenyl-Restes.

<i>ortho</i> : $\underline{\text{H}_3\text{C}}$	$\underline{\text{C}}\text{H}_3$	<i>para</i> : $\underline{\text{H}_3\text{C}}$	$\underline{\text{C}}\text{H}_3$	<i>meta</i> : $\underline{\text{H}}-\text{C}$	$\underline{\text{C}}-\text{H}$
$1,40$ ppm \rightarrow $31,5$ ppm;		$1,28$ ppm \rightarrow $31,6$ ppm		$7,16$ ppm \rightarrow $121,7$ ppm	
$1,39$ ppm \rightarrow $31,0$ ppm;		$1,23$ ppm \rightarrow $31,9$ ppm		$7,05$ ppm \rightarrow $120,8$ ppm	

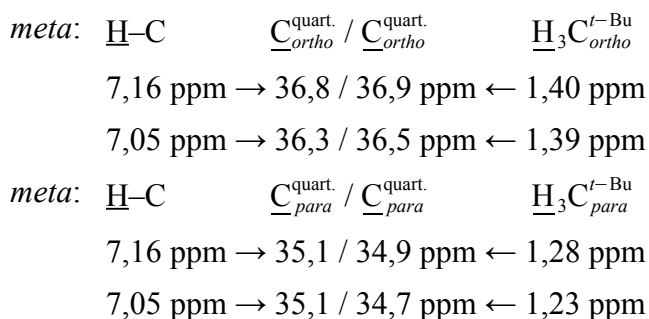
Zur Bestätigung ergibt die über drei Bindungen vermittelnde $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Korrelation für die Methylkohlenstoffatome die gleichen oder fast gleichen Werte. Entsprechendes gilt für die C-H-Einheit in *meta*-Position.

<i>ortho</i> : $\underline{\text{H}_3\text{C}}$	$\underline{\text{C}}\text{H}_3$	<i>para</i> : $\underline{\text{H}_3\text{C}}$	$\underline{\text{C}}\text{H}_3$	<i>meta</i> : $\underline{\text{H}}-\text{C}$	$\underline{\text{C}}-\text{H}$
$1,40$ ppm \rightarrow $31,4$ ppm;		$1,28$ ppm \rightarrow $31,9$ ppm		$7,16$ ppm \rightarrow $121,9$ ppm	
$1,39$ ppm \rightarrow $31,2$ ppm;		$1,23$ ppm \rightarrow $32,3$ ppm		$7,05$ ppm \rightarrow $120,9$ ppm	

Darüber hinaus sind nun aber von den ^1H -NMR-Signalen der *tert*-Butyl-Gruppen über die analoge $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMC-Korrelation die Resonanzen der Aren-Kohlenstoffatome in *ortho*- und *para*-Position sowie von der *meta*-ständigen C–H-Einheit aus das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms zu ermitteln. Besonders hinzuweisen wäre auf die in den Korrelationsspektren zu beobachtende Überlagerung der in beiden Isomeren von den *ortho*-ständigen Kohlenstoffatomen herrührenden Resonanzen bei 140,1 ppm. Ein Vergleich mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum der unzersetzten Probe (Abb. 16) ergibt zwei mit chemischen Verschiebungen von 140,3 und 140,4 ppm dicht beieinanderliegende, im Verhältnis 1,0:0,5 aber unterschiedlich hohe Resonanzen. Die ^{13}C -Signale der *ipso*-Kohlenstoffatome bei 151,5 und 151,0 ppm sind mit $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten von 2,25 bzw. 12,58 Hz zu Dubletts aufgespalten (s. u.).



Um die nun noch fehlende chemische Verschiebung der quarternären Kohlenstoffatome aus den *ortho*- und *para*-ständigen *tert*-Butyl-Gruppen zu ermitteln und um eine zumindest teilweise Beziehung zwischen den ^1H -NMR-Signalen im *tert*-Butyl- und Phenyl-Bereich zu erhalten, wurden sowohl über drei Bindungen als auch die in der Regel schwächeren nur über zwei Bindungen vermittelnden $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Korrelationen herangezogen. Die über drei Bindungen vermittelnde Korrelation führt von den beiden ^1H -NMR-Signalen der *meta*-ständigen C–H-Einheiten zu den quarternären Kohlenstoffatomen in *ortho*- und *para*-Position; die Signale dieser Kohlenstoffatome sind aber auch von den Wasserstoffatomen der *tert*-Butyl-Gruppen mit Hilfe der über nur zwei Bindungen vermittelten $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Korrelation zugänglich. Nachfolgendes Schema gibt als vorläufiges Ergebnis, dass die ^1H -NMR-Signale bei 7,16 und 1,40 sowie 7,05 und 1,39 ppm



zum jeweils gleichen Isomer gehören. Da die ^{13}C -Signale der quarternären Kohlenstoffatome aus den beiden *para*-ständigen *tert*-Butyl-Gruppen in den Korrelationsspektren weitgehend zusammenfallen, wurden zur weitergehenden Zuordnung $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY-Aufnahmen herangezogen. Über ein deutlich erkennbares Kreuzsignal ist zumindest eine Beziehung zwischen den ^1H -NMR-Signalen

bei 7,16 und 1,28 ppm gut nachzuweisen; mit diesem Ergebnis stimmt die Lage der beiden im Verhältnis 1,0:0,58 unterschiedlich hohen Signale bei 35,0 und 35,1 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum der unzersetzten Probe (Abb. 16) hervorragend überein. Insgesamt gesehen ergeben sich für den ^1H -NMR-Bereich folgende Zuordnungen; die sich dann über die Lage der quarternären Kohlenstoffatome der *tert*-Butyl-Substituenten mit den in beiden Isomeren unterschiedlichen Signallhöhe erweitern lassen:

Isomer A: 1,28 \leftrightarrow 7,16 \leftrightarrow 1,40 \rightarrow 36,9 (Höhe 1,00)

Isomer B: 1,23 \leftrightarrow 7,05 \leftrightarrow 1,39 \rightarrow 36,5 (Höhe 0,46)

Überraschenderweise zeigt das Isomer mit der ^1H -Resonanz des *ortho*-ständigen *tert*-Butyl-Substituenten bei 1,40 ppm eine $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HPMC-Korrelation über sieben Bindungen hinweg mit dem Signal des Phosphoratoms bei $-146,0$ ppm ($^1J_{\text{PH}} = 207,2$ Hz). Unseres Erachtens spricht dieser Befund mit großer Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen des (*Z*)-Isomers, denn nur hier ist den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse zufolge eine räumliche Nähe zwischen der PH_2 -Gruppe und dem 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten gegeben (Abb. 17). Das entsprechende *tert*-Butyl-Signal bei 1,30 ppm zeigt keine Korrelation.

Nicht deuten lässt sich hingegen das Auftreten einer $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY-Korrelation zwischen dem ^1H -Resonanzen des PH_2 -Dubletts bei 2,61 ppm ($^1J_{\text{PH}} = 207,2$ Hz) und der ^1H -Resonanz des *para*-ständigen *tert*-Butyl-Substituenten vom gleichen Isomer bei 1,28 ppm. Es sei darauf hingewiesen, dass auch an der d_8 -Toluol-Lösung mit dem Isomer (*Z*)-**II** (s. u.) die gleiche $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY-Korrelation nachgewiesen werden konnte.

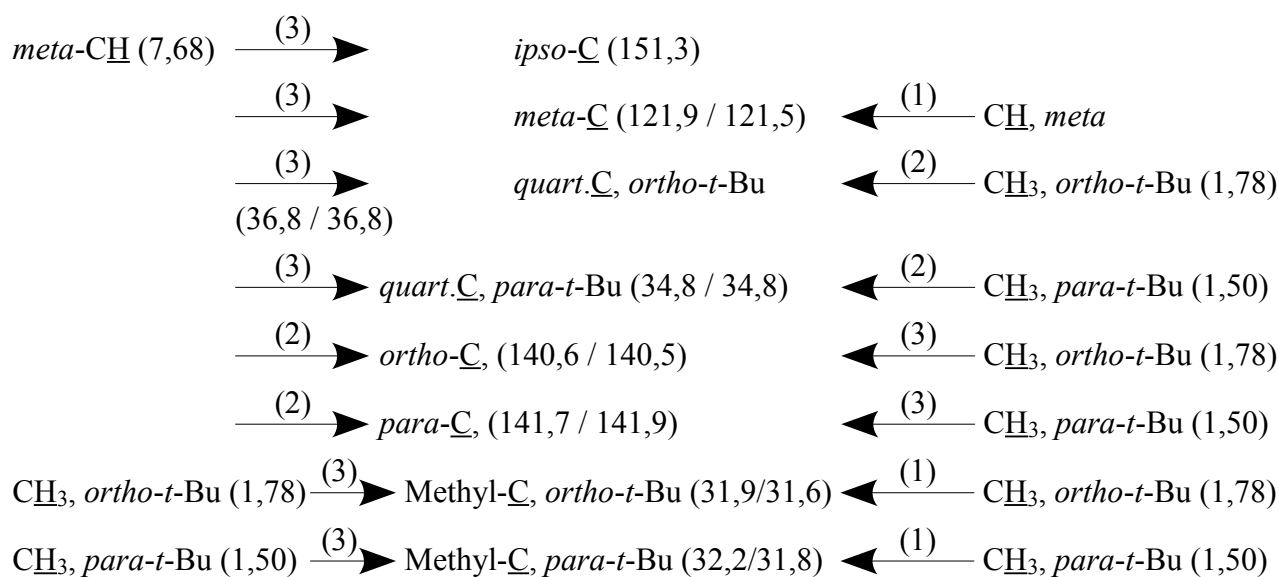
Abschließend sei noch einmal auf das ^{13}C -NMR-Spektrum der frisch bereiteten d_8 -Tetrahydrofuran-Lösung mit einer für beide Isomere deutlich unterschiedlichen Signallhöhe verwiesen. Geht man von der zuvor angesprochenen Interpretation der $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HPMC-Korrelation aus, so rührt die jeweils höhere der beiden Resonanzen vom (*Z*)-Isomer her. Die $^3J_{\text{PC}}$ - und $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten zwischen dem Phosphor- und dem Kohlenstoffatom in *ipso*-Position oder aus der Phosphanyl(imino)formiat-Einheit betragen dann 2,2 und 10,0 Hz bei der (*Z*)- bzw. 12,6 und 10,2 Hz bei der (*E*)-Form. Die Signale weisen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von 151,6 und 168,3 ppm bzw. 151,1 und 168,2 ppm auf. Eine Bestätigung der Zuordnung über die Berechnung der in den Isomeren (*Z*)-**II** und (*E*)-**II** stark unterschiedliche $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten mit quantenchemischen Methoden steht noch aus.

2.2.1.2 Analyse der an einer d_8 -Toluol-Lösung aufgenommenen NMR-Spektren von Verbindung **II**

Überraschenderweise zeigt eine d_8 -Toluol-Lösung der aus (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumphosphanid und 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat im Überschuss zwischen $-50\text{ }^\circ\text{C}$ und Zimmertemperatur dargestellten und in Substanz nicht rein isolierten Verbindung **II** nur ein Isomer. In dem bei 233 K aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum findet sich, wie bereits zuvor erwähnt, das mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 208,2 Hz zu einem Dublett aufgespaltene Signal der PH_2 -Gruppe bei 3,09 ppm; das ^{31}P -NMR-Spektrum weist ein Triplett bei $-142,1$ ppm und einem $^1J_{\text{PH}}$ -Wert von 208,1 Hz auf. Von einer nachfolgenden Dismutierung her vorhandene Verbindung **I** stört mit ^1H - und ^{13}C -NMR-Signalen in bekannter Position die nachfolgende 2D-NMR-Analyse des Reaktionsproduktes nicht.

Zunächst beobachtet man eine $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Korrelation von den ^1H -Resonanzen der PH_2 -Gruppe über zwei Bindungen hinweg zum Signal des Kohlenstoffatoms der Iminoformiat-Einheit bei 168,9 ppm. Die zugehörige $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante ist hier noch nicht zugänglich; sie ergibt sich erst später aus dem Dublett des bei 223 K in d_8 -Toluol aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrums bei 168,8 ppm zu 10,5 Hz (Tab. 2.9). Da sich eine weitere $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Korrelation von Iminoformiat-Signal über nun fünf Bindungen zur Resonanz des Aren-Wasserstoffatoms in *meta*-Stellung bei 7,68 ppm auffinden lässt, sind die beiden Molekülteile NMR-spektroskopisch miteinander verbunden. Eine weitere Beziehung zeigt sich in einer nur an der d_6 -Benzol-Lösung ermittelten $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY-Korrelation zwischen der PH_2 -Gruppe und den *ortho*-ständigen *tert*-Butyl-Gruppen. Die nachfolgende Vorgehensweise orientiert sich dann an dem für die d_8 -Tetrahydrofuran-Lösung ausgearbeiteten Muster.

$^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Korrelationen vom ^1H -NMR-Signal des *meta*-ständigen Wasserstoffatoms bei 7,68 ppm ergeben über drei oder auch zwei Bindungen hinweg fast alle noch fehlenden ^{13}C -Signale (Schema 6 links); ihre zunächst vorläufige Zuordnung ließ sich mit Ausnahme der Lage des *ipso*-Kohlenstoffatoms über eine $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-Korrelation oder weitere $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Beziehungen bestätigen (Schema 6 rechts). Letztere führen dabei von den beiden aufgrund eines Intensitätsverhältnisses von annähernd 2:1 eindeutig zuzuordnenden ^1H -Resonanzen der *tert*-Butyl-Substituenten in *ortho*- und *para*-Stellung bei 1,78 und 1,50 ppm zu den Lagen der zugehörigen quarternären Kohlenstoffatome (*quart.* C) sowie dem *ortho*- und *para*-Kohlenstoffatom bei 140,5 und 141,9 ppm. In analoger Weise lassen sich schließlich die beiden ^1H -*tert*-Butyl-Resonanzen mit dem jeweiligen Methyl-Kohlenstoffatom korrelieren.



Schema 6 ^1H , ^{13}C -HMBC- und ^1H , ^{13}C -HSQC-Korrelationen im 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten von Verbindung **II** in d_8 -Toluol bei 223 K.

(1): ^1H , ^{13}C -HSQC-Korrelation über eine Bindung; (2) und (3): ^1H , ^{13}C -HMBC-Korrelation über zwei oder drei Bindungen

Da bei den in d_8 -Tetrahydrofuran und d_8 -Toluol vorliegenden Isomeren keine auffälligen Unterschiede in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Signalen zu beobachten waren, bleibt für eine weitere Zuordnung nur die $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante zwischen Phosphor- und *ipso*-Kohlenstoffatom. Das bei 223 K in d_8 -Toluol aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt insofern bei 151,2 ppm ein Dublett mit einem $^3J_{\text{PC}}$ -Wert von 3,2 Hz. Da eine mit 2,2 Hz gleich große $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante auch für das Isomer (*Z*)-**II** in d_8 -Tetrahydrofuran ermittelt wurde, liegt in d_8 -Toluol ebenfalls die (*Z*)-Form vor. In Tab. 2.9 sind die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen nochmals einander gegenübergestellt.

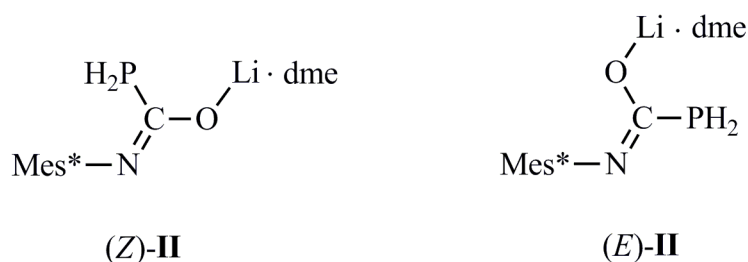


Tabelle 2.9 Gegenüberstellung der von einer d_8 -Tetrahydrofuran- und d_8 -Toluol-Lösung bei 203 K bzw. 223 K erhaltenen NMR-Parameter von Verbindung **II**
Nur die d_8 -Tetrahydrofuran-Lösung enthält beide Isomere. Die Zuordnung der Signale wird im Text erläutert.

	d_8 -THF; 203 K (<i>Z</i>)- II	d_8 -THF 203K (<i>E</i>)- II	d_8 -Toluol 223 K (<i>Z</i>)- II
$\underline{\text{P}}\text{H}_2$ ($^1J_{\text{PH}}$)	-144,9 (206,9)	-124,5 (200,4)	-142,1 (208,1)
$\overline{\text{P}}\text{H}_2$ ($^1J_{\text{PH}}$)	2,61 (207,0)	3,46 (200,5)	3,09 (208,2)
$\underline{\text{C}}\text{H}_3^{t\text{-Bu}}_{ortho}$	1,40	1,39	1,78
$\underline{\text{C}}\text{H}_3^{t\text{-Bu}}_{para}$	1,28	1,23	1,50
$\underline{\text{C}}\text{H}^{Aren}_{meta}$	7,16	7,05	7,68
$\underline{\text{C}}-\text{P}$ ($^1J_{\text{PC}}$)	168,3 (10,0)	168,2 (10,2)	168,8 (10,5)
$\underline{\text{C}}\text{H}_3^{t\text{-Bu}}_{ortho}$	31,9	31,3	31,9
$\underline{\text{C}}\text{H}_3^{t\text{-Bu}}_{para}$	32,1	32,3	32,1
$\underline{\text{C}}_{\text{quart. } ortho}^{t\text{-Bu}}$	36,9	36,6	36,5
$\underline{\text{C}}_{\text{quart. } para}^{t\text{-Bu}}$	35,1	35,0	34,8
$\underline{\text{C}}^{Aren}_{ipso}$ ($^3J_{\text{PC}}$)	151,6 (2,2)	151,1 (12,6)	151,2 (3,2)
$\underline{\text{C}}^{Aren}_{ortho}$	140,4	140,3	140,4
$\underline{\text{C}}^{Aren}_{meta}$	122,0	121,1	121,8
$\underline{\text{C}}^{Aren}_{para}$	141,4	139,7	141,8

2.2.2 Molekül- und Kristallstruktur des Komplexes Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)-bis[μ -(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-*O*]dilithium [(*Z*)-II]₂

2.2.2.1 Strukturbestimmung

Wird der bei der Reaktion von äquivalenten Mengen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat und (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumphosphanid erhaltenen Ansatz in 1,2-Dimethoxyethan auf Zimmertemperatur erwärmt, die nun klare Lösung bei Unterdruck auf etwa zwei Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingeengt und bei $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Kühlschrank aufbewahrt, so scheidet sich über Nacht Verbindung **II** in Einkristallen mit einer für die geplante Röntgenstrukturanalyse hinreichenden Qualität ab. Nachdem man einige Exemplare noch mit Solvens bedeckt auf ein mit Nujol gefülltes Uhrglas überführt hat, wird eines unter dem Polarisationsmikroskop für die Messung ausgewählt, unter Nujol an die Spitze eines bereits am Goniometerkopf befindlichen Glasfadens gebracht und umgehend im Kältestrom des Diffraktometers befestigt [137]. Bei der Gewinnung von Einkristallen ist allerdings zu beachten, dass nicht zu stark eingeengt wird; ansonsten scheidet sich die in der Lösung vorhandene, bei Temperaturen oberhalb $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch Weiterreaktion nach Gl. 8 verstärkt gebildete Verbindung (*Z*)-**I** ebenfalls ab.

Die mit den Positionen von 45 Reflexen im 2Θ -Bereich zwischen 10° und 25° ermittelten und verfeinerten Zellparameter finden sich mit weiteren Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zum Verlauf der Strukturbestimmung in Tab. 2.4. Aufgrund der Metrik der Elementarzelle sowie fehlender systematischer Auslöschungen blieb nur die Wahl zwischen den beiden triklinen Raumgruppen $P1$ (Nr. 1) und $P\bar{1}$ (Nr. 2 [138]). Statistische Tests zur Verteilung der E-Werte sprachen für die zentrosymmetrische Variante; sie ließ sich durch den Verlauf der nachfolgenden Berechnungen bestätigen. Das Phasenproblem wurde mit Hilfe der im Programmsystem SHELXTL [139] installierten statistischen Methoden gelöst [140]. Durch Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die schwereren Atome sank der Gütefaktor $R_1 [I > 2\sigma(I)]$ von 0,182 auf 0,115.

Da die Methyl-Kohlenstoffatome C16_o (s. u.) des *ortho*-ständigen, an C16 gebundenen *tert*-Butyl-Substituenten vergleichsweise hohe Auslenkungsparameter aufwiesen, wurden jeweils Split-Positionen mit Besetzungsfaktoren von 0,55 für ($o = 2$ bis 4) und 0,45 für ($o = 5$ bis 7) eingeführt. Die Lagen der beiden Wasserstoffatome am Phosphor ließen sich einer Differenz-Fouriersynthese entnehmen und mit ihren isotropen Auslenkungsparametern verfeinern. Die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen mit C–H-Bindungslängen von

95, 99 bzw. 98 pm in den Aryl-, Methylene- und Methyl-Einheiten sowie um den Faktor 1,2 oder 1,5 vergrößerten U_{eq} -Werten der benachbarten aromatischen oder Methylene- bzw. Methyl-Kohlenstoffatome in die Berechnungen einbezogen. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 2.10 und 6.2 zusammengestellt.

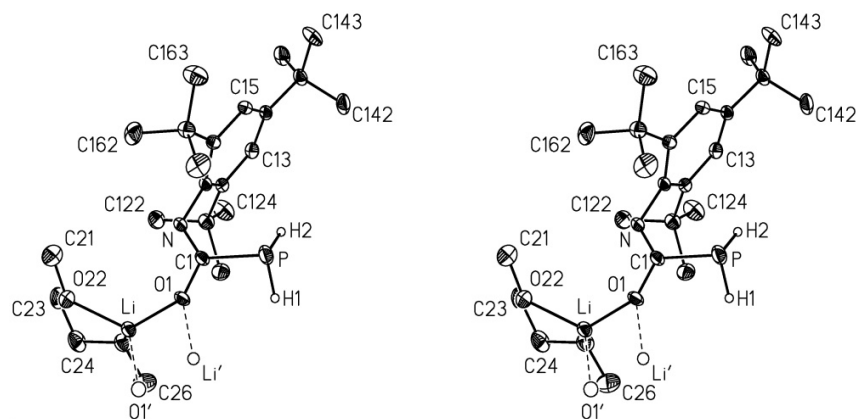


Abbildung 17 Molekülmodell des (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)[(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-*O*]lithium (*Z*)-**II** in stereoskopischer Darstellung

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL [139] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 30 % skaliert. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen; mit Ausnahme der PH_2 -Gruppe sind die Wasserstoffatome der besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben. Die Abbildung zeigt die monomere Einheit; die verknüpfenden Bindungen O1-Li' sowie Li-O1' sind mit gestrichelten Linien wiedergegeben.

2.2.2.2 Strukturdiskussion im Detail

a) Allgemeines. Eine Röntgenstrukturanalyse an dem aus 1,2-Dimethoxyethan isolierten Einkristall bestätigt, wie Abb. 17 zeigt, die an einer d_8 -Tetrahydrofuran-Lösung NMR-spektroskopisch ermittelten Ergebnisse. Nach dem nukleophilen Angriff des Phosphanid-Anions am zentralen Kohlenstoffatom des Organylisocyanats kommt es im Sinne des HSAB-Konzepts [20] zur Wechselwirkung des (1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)-komplexierten Lithium-Kations mit dem Sauerstoffatom der Carbonyl-Gruppe. Augenscheinlich ist die Organylimino-Einheit an der Reaktion nur insofern beteiligt, als über eine verhältnismäßig langsame *O,N*-Verschiebung des Kations sowohl die (*Z*)- als auch die (*E*)-konfigurierte Verbindung, wie NMR-spektroskopisch in d_8 -Tetrahydrofuran nachgewiesen, miteinander im Gleichgewicht stehen (Gl. 9) und bei Temperaturniedrigung das in 1,2-Dimethoxyethan stärker vorhandene (*Z*)-Isomer auskristallisiert.

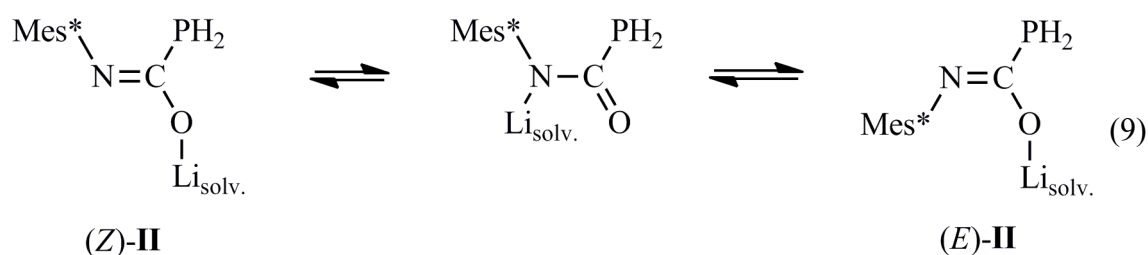


Tabelle 2.10 Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$), charakteristische Torsionswinkel und Kontaktabstände sowie Angaben zu einigen Ausgleichsebenen einschließlich zugehöriger Winkel zwischen den Flächennormalen

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatenungenauigkeiten (Tab. 6.2) auch den Fehlereinfluss der Gitterkonstanten (Tab. 2.4). Die Lagen der mit Minutenzeichen gekennzeichneten Atome berechnen sich über die Symmetrieoperation $(-x+1, -y+1, -z+1)$ aus den Werten der Tab. 6.2. Das Vorzeichen des 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 [151]. Die jeweilige Ausgleichsebene wird durch die Positionen der mit einem Stern (*) gekennzeichneten Atome definiert.

a) Bindungslängen

<i>Phosphanyl(iminoformiat)</i>		<i>2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituent^{b)}</i>			
P–C1	187,3(2)	C11–C12	142,7(3)	C14–C141	153,7(2)
P–H1	125(3)	C11–C16	140,7(3)	C141–C142	153,6(3)
P–H2	129(3)	C12–C13	138,9(3)	C141–C143	152,3(3)
C1–O1	129,9(2)	C13–C14	139,3(3)	C141–C144	153,8(3)
C1–N	128,2(2)	C14–C15	138,7(3)	C16–C161	155,3(3)
N–C11	141,7(2)	C15–C16	140,4(3)	C161–C162	154,5(5)
O1–Li	189,1(3)	C12–C121	154,9(3)	C161–C163	151,4(5)
O1–Li'	188,8(4)	C121–C122	153,8(3)	C161–C164	152,4(5)
		C121–C123	154,0(3)	C161–C165 ^{c)}	150,7(6)
<i>1,2-Dimethoxyethan-Ligand^{a)}</i>		C121–C124	153,8(3)	C161–C166 ^{c)}	153,3(7)
Li–O22	198,9(4)			C161–C167 ^{c)}	154,8(6)
Li–O25	201,6(4)				
C21–O22	141,9(3)				
O22–C23	143,6(3)				
C23–C24	147,9(4)	Li \cdots Li'	262		
C24–O25	141,8(3)	O1 \cdots O1'	273		
O25–C26	142,6(3)	O22 \cdots O25	265		

a) Mittelwerte: Li–O 196,4; C–O 142,5; b) Mittelwerte: C_{Aren} – C_{Aren} 140,1; C_{Aren} – $C_{tert-Bu}$ 154,6; $C_{tert-Bu}$ – $C_{tert-Bu}$ 153,2; c) Fehlordnung einer *tert*-Butyl-Gruppe mit den Methyl-Kohlenstoffatomen C162 bis C164 bzw. C165 bis C167

b) Bindungswinkel

<i>Phosphanyl(iminoformiat)^{d)}</i>		<i>2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituent^{e)}</i>			
C1–P–H1	95(1)	N–C11–C12	118,9(2)	C12–C121–C122	108,7(2)
C1–P–H2	101(1)	N–C11–C16	121,3(2)	C12–C121–C123	113,1(2)
H1–P–H2	98(2)	C12–C11–C16	119,9(2)	C12–C121–C124	111,3(2)
P–C1–O1	112,4(1)	C11–C12–C13	117,7(2)	C122–C121–C123	109,3(2)
P–C1–N	124,3(1)	C12–C13–C14	123,4(2)	C122–C121–C124	107,0(2)
O1–C1–N	123,3(2)	C13–C14–C15	116,8(2)	C123–C121–C124	107,2(2)
C1–N–C11	118,1(2)	C14–C15–C16	123,1(2)	C14–C141–C142	108,8(2)
C1–O1–Li	128,0(2)	C15–C16–C11	117,9(2)	C14–C141–C143	112,5(2)
C1–O1–Li'	142,4(2)			C14–C141–C144	109,6(2)
Li–O1–Li'	87,7(2)			C142–C141–C143	108,9(2)

<i>1,2-Dimethoxyethan-Ligand^{b)}</i>					
		C11–C12–C121	122,2(2)	C142–C141–C144	108,3(2)
O1–Li–O1'	92,3(2)	C13–C12–C121	120,0(2)	C143–C141–C144	108,6(2)
O1–Li–O22	126,6(2)	C13–C14–C141	120,1(2)	C16–C161–C162	107,2(2)
O1'–Li–O22	123,2(2)	C15–C14–C141	123,0(2)	C16–C161–C163	113,7(2)
O1–Li–O25	122,6(2)	C11–C16–C161	124,2(2)	C16–C161–C164	112,5(2)
O1'–Li–O25	111,3(2)	C15–C16–C161	117,8(2)	C16–C161–C165 ^{e)}	117,3(3)
O22–Li–O25	83,1(1)			C16–C161–C166 ^{e)}	108,6(3)
Li–O22–C21	122,1(2)			C16–C161–C167 ^{e)}	108,6(2)
Li–O22–C23	109,5(2)			C162–C161–C163	106,8(4)
C21–O22–C23	113,2(2)			C162–C161–C164	109,2(3)
O22–C23–C24	107,8(2)			C163–C161–C164	107,2(4)
C23–C24–O25	107,0(2)			C165–C161–C166 ^{e)}	110,3(5)
C24–O25–C26	112,6(2)			C165–C161–C167 ^{e)}	104,8(4)
Li–O25–C24	106,9(2)			C166–C161–C167 ^{e)}	106,8(4)
Li–O25–C26	118,8(2)				

d) Winkelsumme an den Atomen P (294), C1 (360,0), O1 (358,1); ^{e)} Mittelwerte: N–C_{Aren}–C_{Aren} 120,1; C_{Aren}–C_{Aren}–C_{Aren} 119,8; C_{Aren}–C_{Aren}–C_{tert-Bu} 121,2; C_{tert-Bu}–C_{tert-Bu}–C_{tert-Bu} 107,9; ^{f)} Mittelwerte: O–Li–O 109,8; Li–O–C 114,3; C–O–C 112,9; O–C–C 107,4

c) Torsionswinkel

<i>2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituent</i>		<i>1,2-Dimethoxyethan-Chelatring</i>		<i>Umgebung des Lithium-Kations</i>	
P–C1–N–C11	+4	C23–C24–O25–Li	+47 ^{g)}	P–C1–O1–Li	–157
O1–C1–N–C11	+180	C24–O25–Li–O22	–22	P–C1–O1–Li'	+2
H2–P–C1–N	–35 ^{h)}	O25–Li–O22–C23	–8	C1–O1–Li–O1'	+167
H1–P–C1–O1	+48 ^{h)}	Li–O22–C23–C24	+36	C1–O1–Li–O22	–57
		O22–C23–C24–O25	–55	C1–O1–Li–O25	+50
C1–N–C11–C12	+95			O1–Li–O22–C21	–18
C13–C12–C121–C124	–6	C21–O22–C23–C24	+176	O1–Li–O25–C24	–151
C15–C14–C141–C143	+3	C26–O25–C24–C23	+179	O1–Li–O25–C26	+80
C15–C16–C161–C163	+8				
C15–C16–C161–C167	+48				

^{g)} Abfolge der Torsionswinkel entspricht mit dem Muster (+ a_1 , – a_2 , 0, + a_2 , – a_1) einer *envelope*-Konformation mit C24 als herausgerücktem Atom; ^{h)} analoge Torsionswinkel im tetrameren (Diethylether)-natrium-Komplex **88**: H1–P–C1–N +37; H2–P–C1–O1 –41

d) Ausgleichsebenen und zugehörige Abweichungen (pm) der Atome

A (*Ausgleichsebene des 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituenten*)

C11*	C12*	C13*	C14*	C15*	C16*	N	P	C121	C141	C161	
–7,2	4,1	1,9	–4,7	1,7	4,4	–29,0	–3,0	24,5	–12,7	27,1	
								C124	C143	C163	C165 ^{e)}
								53,6	–19,5	61,6	60,2

B (Ausgleichsebene des Phosphanyl(iminoformiats))						
P*	C1*	N*	O1*	C11	C12	Li
0,5	1,9	0,8	0,7	2,6	128,2	58,8
C (Ebene des Li ₂ O ₂ -Rings – streng planar wegen Inversionszentrum)						
O1*	Li*	O1'*	Li'*	C1	O22	O25
–	–	–	–	22,4	–111,8	151,0
D (Ausgleichsebene des 1,2-Dimethoxyethan-Chelatrings)						
Li*	O22*	C23*	O25*	C24	C21	C26
4,7	6,5	–5,6	3,8	62,2	–63,2	62,7

Winkel zwischen den Flächennormalen: A/B 83,8°; B/C 18,7°; A/C 70,4°; A/D 79,4°; B/D 84,5°; C/D 85,3°

e) Auswahl an intra- und intermolekularen Kontakten (pm)ⁱ⁾

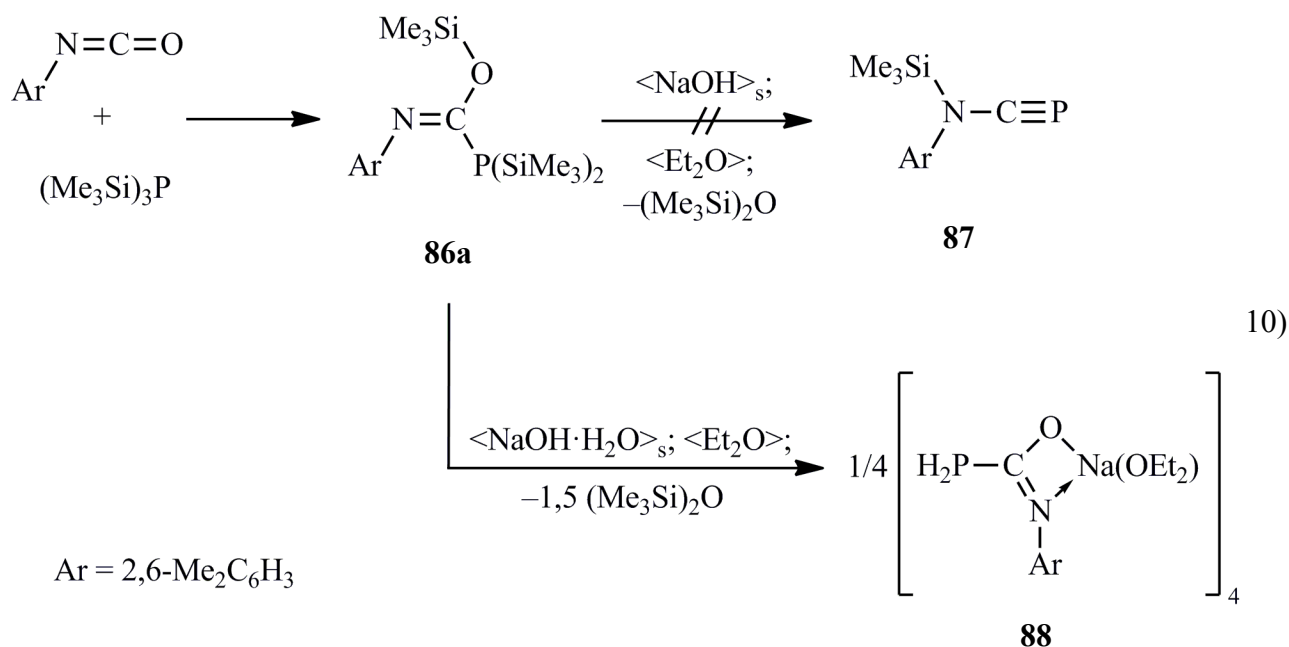
N···C122	304 (–20)	C1···C164	326 (–14)
N···C162	308 (–16)	P···C16	347 (–3)
C1···C123	325 (–15)	C162···C162 (1-x, 1-y, 1-z)	338 (–3)

i) Die in Klammern nachgestellten Werte geben die Verkürzung der Abstände gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien (Tab. 2.4) an.

Das gebildete Phosphan **II** kann entweder als Derivat des Mono- λ^3 -phospha-isoharnstoffs Mes*N=C(PH₂)OH (vgl. Tab. 2.3), als Derivat eines Carbamoylphosphans (s. u.) oder alternativ als Phosphanyl(iminoformiat) (Phosphanylcarboximidat) angesprochen werden. Über das Inversionszentrum ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abb. 23) tritt an der Li–O-Bindung unter Erhöhung der Koordinationszahl des Lithiums auf 4 und des negativ geladenen Sauerstoffatoms auf 3 Dimerisierung ein. Folgedessen wäre der korrekte Name der Verbindung mit Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)-bis[μ -(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-*O*]dilithium anzugeben [(*Z*)-**II**]₂ (Abb. 17).

In diesem Zusammenhang sei kurz darauf hingewiesen, dass quantenchemischen Rechnungen zufolge das (*E*)-Isomer des Isoharnstoffs HN=C(NH₂)OH die energetisch günstigere Form der Verbindung darstellt [270]. Nach entsprechenden Untersuchungen unseres Arbeitskreises gilt dieser Befund auch für die Derivate des Mono- λ^3 -phospha-isoharnstoffs und zwar für {[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan (**86a**) [67], (*Z*)-{[*N*-(4-Chlorphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}phenyl(trimethylsilyl)phosphan (**89**; S. 220) und Phenyl[*N*-phenylimino(trimethylsiloxy)methyl]trimethylsilylphosphan [271]. Allerdings ist zu beachten, dass der Austausch der NH₂- gegen eine PH₂-Gruppe zur Umbenennung der Konfiguration von (*E*) nach (*Z*) führt.

Nach Abb. 17 erfolgt die Kennzeichnung der Atome Phosphor, Stickstoff und Lithium lediglich über die Elementsymbole. Beim Kohlenstoff- und Sauerstoffatom der Formiat-Einheit sowie bei den Kohlenstoffatomen des 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten am Stickstoff wird als erste Laufzahl n die Ziffer 1, beim 1,2-Dimethoxyethan-Liganden die Ziffer 2 verwendet. Eine weitere Unterscheidung ergibt sich aus der fortlaufende Nummerierung in zweiter Position mit ($m = 1$ bis 6) bzw. ($m = 1$ bis 5) für den Arenring bzw. den Chelatliganden sowie in dritter Position mit ($o = 1$ bis 4) für die Kohlenstoffatome der *tert*-Butyl-Substituenten (s. aber Tab. 2.10, Anm. c); hier wird bei Blick entlang der $C_{\text{tert-Bu}}-C_{\text{Aren}}$ -Bindung im Uhrzeigersinn gezählt. Die beiden Wasserstoffatome am Phosphor erhalten die Bezeichnung H1 und H2. Symmetrieäquivalente Atome weisen ein Minutenzeichen (') auf.



β) Verbindung [(Z)-II]₂ im Vergleich mit [(Z)-Phosphanyl-N-(2,6-dimethylphenyl)iminoformiato- $\kappa^2\text{N},\text{O}$]natrium (**88**). Ein Phosphanyl(N-aryliminoformiat) (**88**) mit ebenfalls einer PH₂-Gruppe am zentralen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom und einem 2,6-Dimethylphenyl-Substituenten am Stickstoffatom der N=C-Einheit wurde bereits vor einigen Jahren von Jichi [67] aus unserem Arbeitskreis im Rahmen seiner Dissertation auf anderem Weg erhalten und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Ursprüngliches Ziel dieser Untersuchungen war, an der aus Tris(trimethylsilyl)phosphan und 2,6-Dimethylphenylisocyanat leicht zugänglichen Insertionsverbindung {[N-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsilyloxy)methyl} bis(trimethylsilyl)phosphan (**86a**) katalytisch mit wenig festem Natriumhydroxid in Diethylether Hexamethyldisiloxan zu eliminieren und über eine spontan einsetzende 1,3-Verschiebung des dritten Trimethylsilyl-Restes vom Phosphor- zum Stickstoffatom zum entsprechenden 1 λ^3 -Phosphaalkin **87** zu gelangen.

Da trotz zahlreicher Versuche und mehrfacher Änderung der Reaktionsbedingungen keine Eliminierung zu erreichen war, wurde die Insertionsverbindung **86a** mit der doppelten Menge kommerziell erhältlichem, an der Luft pulverisiertem und nicht weiter getrocknetem Natriumhydroxid (Molverhältnis etwa 1:20) in Kontakt gebracht (Gl. 10). Nach Aufarbeiten des Ansatzes ließ sich [(*Z*)-Phosphanyl-*N*-(2,6-dimethylphenyl)iminoformiato- κ^2N,O]natrium (**88**) kristallin erhalten (Abb. 18). Die Verbindung weist die ungewöhnliche Raumgruppe $P4_2/n$ auf und liegt mit einem Na_4O_4 -Cuban als charakteristischem Strukturelement tetramer vor. Je zwei gegenüberliegende Kanten einer Würfel­fläche sind entsprechend der $\bar{4}$ -Achse über das Sauerstoff- und Stickstoffatom des Iminoformiat-Liganden verbrückt. Hinsichtlich der Bildung ist anzunehmen, dass wahrscheinlich Natriumhydroxid-Monohydrat oder ein noch stärker wasserhaltiges Hydroxid eingesetzt wurde und dass dann alle Trimethylsilyl-Gruppen unter Erhalt des Molekülgerüsts hydrolytisch entfernt worden sind.

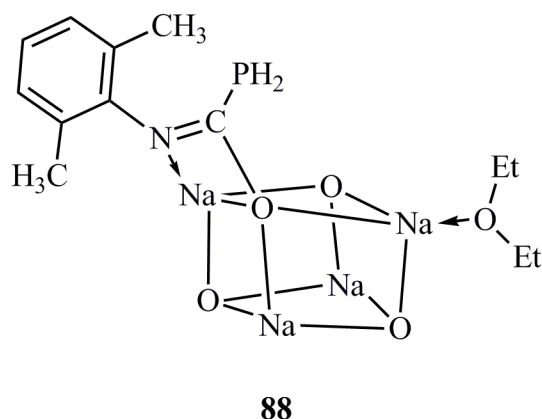
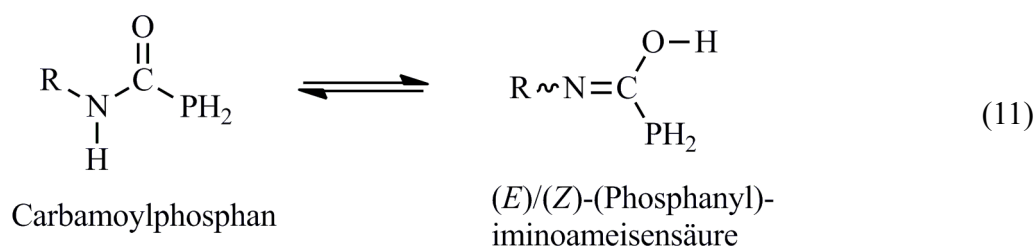


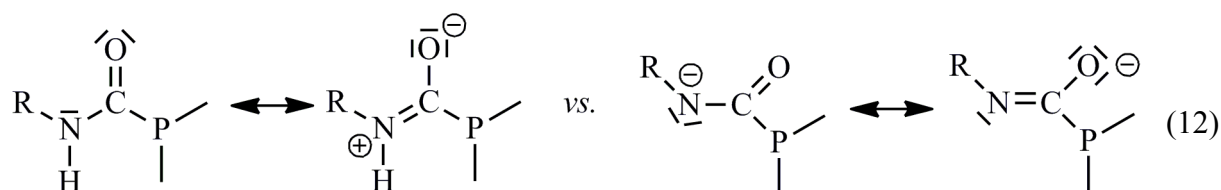
Abbildung 18 Molekülmodell des von *Jichi* [67] erhaltenen tetrameren (Diethylether-*O*) [(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,6-dimethylphenyl)iminoformiato- κ^2N,O]natriums

Der besseren Übersicht wegen beschränkt sich die Darstellung im Wesentlichen auf die Atome einer monomeren Einheit; dabei sind die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome nicht abgebildet und die Erweiterung zum Tetrameren wird durch Wiedergabe des verzerrten Na_4O_4 -Kubus lediglich angedeutet.

Wie bereits zuvor aufgeführt, liegt dem im Rahmen der vorliegenden Dissertation gezielt dargestellten Lithium-Derivat **II** und damit auch dem von *Jichi* [67] eher zufällig erhaltenen tetrameren Natrium-Komplex **88** *N*-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)- bzw. *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-carbamoylphosphan als zugehörige Stammverbindung zugrunde. Durch 1,3-Verschiebung eines Wasserstoffatoms vom Stickstoff- zum Sauerstoffatom erhält man als tautomere Form die jeweilige



Phosphanyl(organylimino)ameisensäure bzw. den λ^3 -Phosphaisoharnstoff (Gl. 11). Mit einer zum Phosphoratom benachbarten Carbonyl-Gruppe gehören die Carbamoylphosphate bzw. λ^3 -Phosphaharnstoffe zu den Acylphosphanen. Nach Austausch des R-CO- gegen das R(H)N-CO-Fragment dürften hier allerdings die elektronischen Verhältnisse infolge der π -Wechselwirkung zwischen Sauerstoff-, Kohlenstoff- und sp^2 -hybridisiertem Stickstoffatom komplizierter sein als in den herkömmlichen Vertretern der Formel R-CO-PR'₂ (R = Alkyl, Aryl; R' = H, Organyl u. ä.). Diese Wechselwirkung verstärkt sich durch Deprotonierung der N-H-Einheit, da nun ein Heteroallyl-Anion mit ebenfalls offener (4e, 3z)-Bindung vorliegt (Gl. 12).



γ) Änderungen von Bindungslängen in Acylphosphanen. Röntgenstrukturanalysen an einer inzwischen größeren Zahl recht unterschiedlicher Acylphosphate sowie zugehöriger Übergangsmetall-Komplexe führten zu dem Ergebnis, dass im Gegensatz zur Verkürzung der N-C-Bindung in Carbonsäureamiden als eine Folge erheblicher π -Wechselwirkung im N-C=O-System die P-C(O)-Bindung der homologen Phosphor-Verbindungen gegenüber dem für P-C_{sp²} zu 183,6 pm angegebenen Standard [50] auf Werte größer 190 pm verlängert sein kann {(t-Bu-CO)₂P-C₆H₅ 192 pm [30]; [(η^5 -C₅H₅)RhCl₂{P(C₆H₅)₂(CO-CH₃)}] (**95**) 191,7 pm [272]}. Eine erste Zusammenstellung derartiger Bindungslängen findet sich in einem bereits 1983 erschienenen Übersichtsartikel [30].

Mehr als zwanzig Jahre später hat *Tsipis* [167] ohne Hinweis auf diese Publikation und – von wenigen Ausnahmen abgesehen – ohne Erwähnung der dort aufgeführten Verbindungen weitere inzwischen publizierte Beispiele einschließlich metallorganyl-komplexierter Phosphorheterocyclen [273] und einer Reihe von Übergangsmetall-Komplexen mit Acylphosphanen als Ligand {[274, 275], s. auch [276]} in einer stark quantenchemisch ausgerichteten Arbeit aufgeführt. Unter diesen vom Autor „real acylphosphanes“ genannten Vertretern – sie sollen isoliert und experimentell charakterisiert worden sein – findet sich zu unserer großen Überraschung ohne nähere Angaben auch das den hier zu diskutierenden Verbindung **II** und **88** zugrunde liegende Anion [HNCOPH₂][⊖]. Eine Literaturrecherche mit Hilfe des Programmsystems SciFinder [237] zeigt jedoch, dass Verbindungen mit diesem unsubstituierten Anion bislang nicht dargestellt werden konnten und dass lediglich die quantenchemischen Berechnungen des Autors vorliegen.

Nach *Tsipis* [167] kann die Verlängerung der P-C(O)-Bindung in Acylphosphanen mit hyperkonjugativen (anomeren) Effekten erklärt werden. Dabei kommt es unter Verkürzung des C=O- und

Verlängerung des P–C-Abstandes zu einer elektronischen Wechselwirkung zwischen dem besetzten *p*-Orbital am Sauerstoffatom und dem σ^* -Orbital der P–C-Bindung. Eine analoge Wechselwirkung hat auch die Verlängerung des benachbarten C–C-Abstandes zu Folge. Die der Veröffentlichung [167] entnommene Abb. 19 gibt die Verhältnisse im Detail wieder.

Weiterhin kommt *Tsipis* [167] mit quantenchemischen Berechnungen zu dem Ergebnis, dass das nichtbindende Elektronenpaar am Phosphoratom ohne nennenswerten Einfluss auf die hyperkonjugative Wechselwirkung $p(\text{O}) \rightarrow \sigma^*(\text{P}-\text{C})$ ist. Geht man von einer verzerrt Ψ -tetraedrischen Umgebung am Phosphoratom aus, so weist das zugehörige Orbital in eine der P–C-Bindung entgegengesetzte Richtung. Alternativ lässt sich auch argumentieren, dass das nichtbindende Elektronenpaar über einen erheblichen *s*-Charakter verfügt und somit energetisch stark abgesenkt ist. Wird jedoch das jeweilige Acylphosphan durch Protonierung in das zugehörige Phosphonium-Ion überführt, verlängert sich den quantenchemischen Berechnungen zufolge der P–C-Abstand in Abhängigkeit von den übrigen Substituenten am Phosphoratom zusätzlich um Werte zwischen 4,1 im Kation $[\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}]^\oplus$ und 18,8 pm in $[\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{P}(\text{CN})_2\text{H}]^\oplus$.

Acylphosphane weisen mit dem Phosphor- und dem Sauerstoffatom der Carbonyl-Einheit zwei Zentren unterschiedlicher Nukleophilie auf. Im Einklang mit dem Pearson-Konzept [20] ergeben die von *Tsipis* [167] am Acetylphosphan $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{PH}_2$ als Liganden durchgeführten quantenchemischen Berechnungen, dass nur die PH_2 -Gruppe mit weichen Metallzentren beispielsweise unter Bildung der Komplexe $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{RhCl}_2(\text{PH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3)]$ oder $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3)_2]$ in Wechselwirkung tritt. Dabei ändern sich P–C-, C–C- und C–O-Abstand kaum (s. u.) oder es kommt wie bei Pd^0 zu einer doch signifikanten zusätzlichen Verlängerung der P–C-Bindung. Gegenüber dem Cu^\oplus -Kation tritt Acetylphosphan als Chelatligand mit Phosphor und Sauerstoff als Donoratom auf. Weitere Einzelheiten sind der Publikation [167], insbesondere aber dem Anhang „Supplementary Information“ zu entnehmen.

Für die nachfolgende Diskussion der von den beiden kristallinen Phosphanyl(*N*-aryliminoformiaten) **II** und **88** unseres Arbeitskreises erhaltenen Strukturparameter ist jedoch die Koordination harter Kationen wie Li^\oplus , K^\oplus und $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2]^\oplus$ an das Sauerstoffatom des Acetylphosphans wesentlich wichtiger. Wie der mit Hilfen von Daten aus dem Anhang der Publikation von *Tsipis* [167] erstellten Tab. 2.11a) zu entnehmen ist – diese enthält auch Angaben zum oben aufgeführten $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{RhCl}_2(\text{PH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3)]$ -Komplex –, hat die Koordination eine deutliche Verkürzung der P–C- und C–C-Bindungslängen sowie eine signifikante Verlängerung des C–O-Abstandes zur Folge. Bei den Winkeln ist nur die gegenüber dem entsprechenden Parameter des freien Liganden auffällige Vergrößerung des P–C–C-Wertes um etwa 3° erwähnenswert.

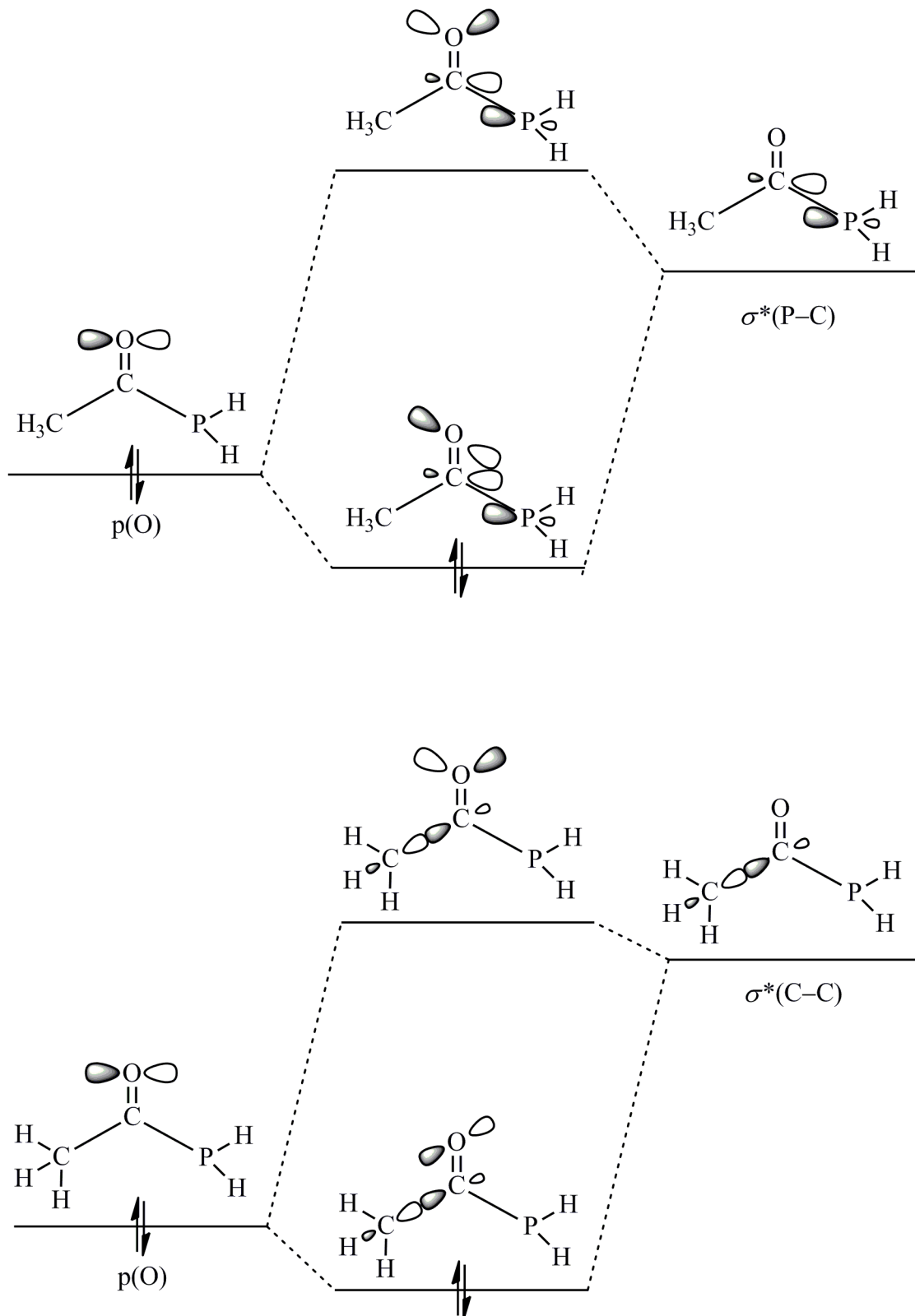


Abbildung 19 Wechselwirkungen des nichtbindenden $p(\text{O})$ -Donororbitals und des antibindenden $\sigma^*(\text{P-C})$ - sowie des $\sigma^*(\text{C-C})$ -Akzeptororbitals im Acetylphosphan $\text{H}_3\text{C-CO-PH}_2$ (wiedergegeben nach [167])

Tabelle 2.11 Gegenüberstellung quantenchemisch und röntgenstrukturanalytisch ermittelter Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von Komplexen des Acetylphosphans (a) und von verschiedenen Phosphanyl(iminoformiaten) (b)

Ein Teil der Daten findet sich in der Anlage „Supporting Information“ der Publikation von *Tsipis* [167]. Als Referenz für die in Klammern angegebenen Unterschiede wurde in Teil a) die von *Tsipis* [167], in Teil b) die von *Hübler* [277] jeweils quantenchemisch untersuchte, gasförmige Spezies $\text{H}_3\text{C-CO-PH}_2$ bzw. (Z)-[Ar-IFA]^{⊖a)} gewählt.

a) Acetylphosphan als Ligand L					
	freier Ligand (g) $\text{H}_3\text{C-CO-PH}_2$	Rh-Komplex (g) [[$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)RhCl ₂ - ($\kappa\text{P-L}$)]	Li-Komplex (g) [Li($\kappa\text{O-L}$)] [⊖]	K-Komplex (g) [K($\kappa\text{O-L}$)] [⊖]	Ti-Komplex (g) [[$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)TiCl ₂ - ($\kappa\text{O-L}$)] [⊖]
P-C	190,0	190,0 (±0,0)	185,3 (-4,7)	187,2 (-2,8)	183,5 (-6,5)
C-O	121,1	121,3 (+0,2)	124,5 (+3,4)	123,2 (+2,1)	126,0 (+4,9)
C-C	151,8	150,5 (-1,3)	149,9 (-1,9)	150,7 (-1,1)	149,4 (-2,4)
P-C-O	120,3	117,4 (-2,9)	119,8 (-0,5)	120,0 (-0,3)	119,2 (-1,1)
P-C-C	116,8	117,6 (+0,8)	119,5 (+2,7)	118,3 (+1,5)	120,9 (+4,1)
C-C-O	122,8	125,0 (+2,2)	120,7 (-2,1)	121,7 (-1,1)	119,9 (-2,9)

b) Phosphanyl(iminoformiat)-Anion {[~N≡C(PH ₂)≡O] [⊖] ≙ (IFA [⊖])}					
	Anion (g) (E)-[H-IFA] [⊖] [167]	Anion (g) (Z)-[Ar-IFA] [⊖] [277]	Na-Komplex (g) [Na(H ₂ O) ₃ { $\kappa^2\text{N,O-}$ (Z)-ArIFA}] [277]	Na-Komplex (krist.) [Na(OEt ₂) ₂ { $\kappa^2\text{N,O-}$ (Z)- ArIFA}] ₄ [67]	Li-Komplex (krist.) [Li(dme){ $\kappa\text{O-}$ (Z)- Mes*IFA}] ₂
P-C	195,0 (-1,7)	196,7	189,3 (-7,4)	187,7 (-9,0)	187,3 (-9,4)
C-O	125,1 (+1,1)	124,0	128,3 (+4,3)	129,8 (+5,8)	129,9 (+5,9)
C-N	131,3 (+0,2)	131,1	130,5 (-0,6)	128,9 (-2,2)	128,2 (-2,9)
P-C-O	114,0 (+2,0)	112,0	113,6 (+1,6)	114,5 (+2,5)	112,4 (+0,4)
P-C-N	111,5 (-8,2)	119,7	123,8 (+4,1)	123,0 (+3,3)	124,3 (+4,6)
N-C-O	134,5 (-6,2)	128,3	122,4 (-5,9)	122,4 (-5,9)	123,3 (-5,0)

a) IFA (Iminoformiat-Anion); Ar (2,6-Dimethylphenyl); Mes* (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl); (g) gasförmig; (krist.) kristallin

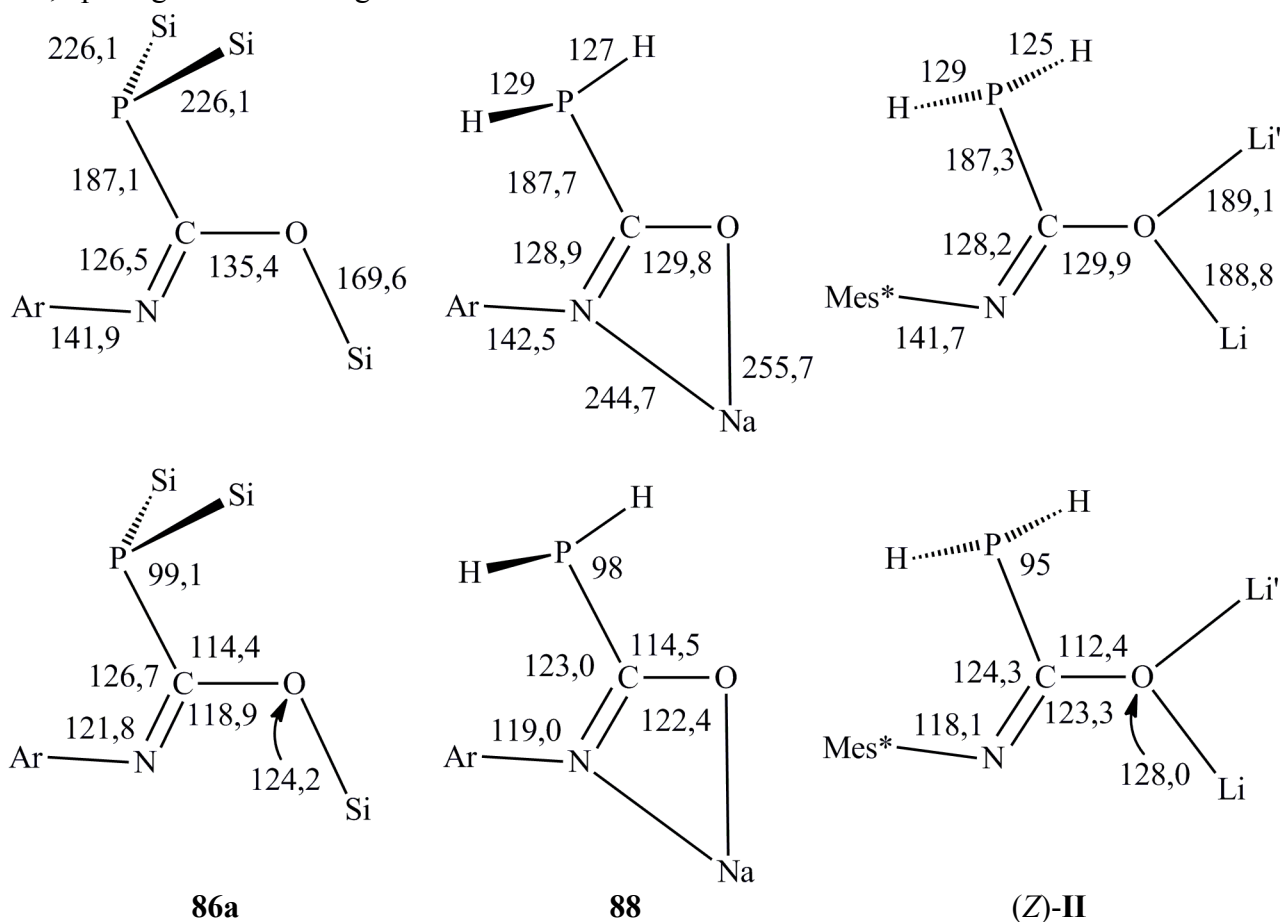
δ) Bindungslängen in Phosphanyl(iminoformiat)-Anionen. Zur Struktur gasförmiger Phosphanyl(iminoformiat)-Anionen $[\text{R}\sim\text{N}\equiv\text{C}(\equiv\text{O})\text{PH}_2]^\ominus$ liegen bislang zwei quantenchemische Arbeiten vor – und zwar einerseits die Berechnungen auf B3LYP/6–31G(d,p)-Niveau von *Tsipis* [167] am unsubstituierten (E)-Phosphanyl(iminoformiat) (R = H) und andererseits die nach der Darstellung des tetrameren Natrium-Derivates **88** durch *Jichi* [67] mit einem erweiterten Basissatz auf B3LYP/G-311++G*-Niveau durchgeführten Untersuchungen von *Hübler* [277] an der (Z)-N-(2,6-Dimethylphenyl)-Verbindung [Ar = C₆H₃(CH₃)₂-2,6]. Die hierbei erhaltenen Strukturparameter unterscheiden sich mit Ausnahme der wohl konfigurations- und substituentenbedingt stark voneinander abweichenden Winkel P-C-N und N-C-O nur unwesentlich; sie sind in Tab. 2.11b)

einander gegenübergestellt. *Hübler* hat auch den zugehörigen Triaquanatrium-Komplex mit dem chelatartig über Sauerstoff- und Stickstoffatom koordinierten [(*Z*)-Phosphanyl-*N*-(2,6-dimethylphenyl)iminoformiat]-Liganden berechnet. Sieht man von dem ungewöhnlichen und bislang nicht völlig verstandenen Koordinationspolyeder mit einer annähernd trigonal planaren Anordnung der Sauerstoffatome aus den drei Aqua-Liganden am Natrium-Kation ab, so führt wie bei der zuvor diskutierten Komplexierung des Acetylphosphans durch die harten Kationen Li^\oplus , K^\oplus und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2]^\oplus$ auch hier die Koordination der $[\text{Na}(\text{OH}_2)_3]^\oplus$ -Einheit an das [(*Z*)-Ar~N≡C(≡O)(PH₂)][⊖]-Anion [Ar = C₆H₃(CH₃)_{2-2,6}] zu einer deutlichen Verkürzung des zuvor auf 196,7 pm stark verlängerten P–C-Abstandes um 7,4 pm und zu einer damit einhergehenden Verlängerung der C–O-Bindung von 124,0 auf 128,3 pm (+4,3 pm). Demgegenüber bleibt die Länge der C=N-Bindung mit 131,1 bzw. 130,5 pm nahezu unbeeinflusst (Tab. 2.11b)).

Überraschenderweise gleichen sich die Molekülparameter des in der Dissertation von *Jichi* [67] beschriebenen tetrameren (Diethylether)natrium- [**88**; Ar = C₆H₃(CH₃)_{2-2,6}] und des im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten dimeren (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-Komplexes [(*Z*)-**II**]₂ [Mes* = C₆H₂(*t*-Bu)_{3-2,4,6}] mit Ausnahme der um 2,1° voneinander abweichenden P–C–O-Winkel weitestgehend (Tab. 2.11b)). Ist jedoch wie in Verbindung **86a** eine Trimethylsilyl-Gruppe an das Sauerstoffatom der N≡C≡O-Einheit gebunden, so hat dieser Austausch zwar keinen Einfluss auf die Länge der P–C-Bindung; der C=N-Abstand geht jedoch im Vergleich zum tetrameren (Diethylether)natrium-Komplex **88** von 128,9 auf 126,5 pm zurück und der C–O-Abstand verlängert sich von 129,8 auf 135,4 pm. Bei den Winkeln am zentralen *sp*²-hybridisierten Kohlenstoffatom erfährt der P–C=N-Wert eine Vergrößerung um 3,7° auf 126,7°, während sich der N=C–O-Winkel von 122,4 auf 118,9° verengt. Abb. 20 gibt die Veränderungen nochmals in Detail wieder.

Aufgrund der bisherigen Erörterungen ist davon auszugehen, dass sowohl das σ - als auch das π -Bindungssystem des am Stickstoffatom arylsubstituierten Heteroallyl-Anions [R~N=C–O[⊖]] dem Einfluss unterschiedlicher elektronischer Wechselwirkungen unterworfen ist. So haben die beiden Rückbindungen $p(\text{O}) \rightarrow \sigma^*(\text{P}-\text{C})$ und $p(\text{O}) \rightarrow \sigma^*(\text{N}-\text{C})$ ebenso wie die Erweiterung des (N=C)- π -Systems um das auf der Ebene des Heteroallyl-Anions senkrecht stehende zweite p-Orbital am Sauerstoffatom im Sinne einer (4e-3z)-Bindung eine Verkürzung der C–O-Einfachbindung zur Folge. Mit 129,8 pm in der Natrium- (**88**) und 129,9 pm in der Lithium-Verbindung [(*Z*)-**II**]₂ tritt ein mittlerer, sich zwischen Einfach- und Doppelbindung einordnender Wert auf; für Enolate wird hingegen ein Mittel von 133 pm [50] angegeben. Demgegenüber ist aber von der $p(\text{O}) \rightarrow \sigma^*(\text{N}-\text{C})$ Rückbindung und der Erweiterung des (N=C)- π -Systems eine Verlängerung des N=C-Doppel-

bindungsabstandes zu erwarten. Beide Wechselwirkungen müssen aber gering sein, denn die in den Verbindungen **88** und [(Z)-II]₂ ermittelten Bindungslängen weichen mit 128,9 und 128,2 pm kaum von dem zu 127,9 pm angegebenen Standard [50] oder von den zu 124 bis 129 pm an verschiedenen Benzylidenanilinen mit unterschiedlichen Substituenten an den Phenylgruppen bestimmten Werten [278] ab. Lediglich die benachbarten P–C-Abstände sind von 183 pm für P–C_{sp2} auf 187,7 bzw. 187,3 pm signifikant verlängert.



Ar (2,6-Dimethylphenyl); Mes* (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)

Abbildung 20 Gegenüberstellung charakteristischer Bindungslängen (oben; pm) und -winkel (unten; °) in den Molekülgerüsten des (Z)-{[N-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsilyloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphans (**86a**), des tetrameren (Diethylether-*O*)[(Z)-phosphanyl-*N*-(2,6-dimethylphenyl)iminoformiato-κ²*N,O*]natriums (**88**) und des dimeren (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)[(Z)-phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-*O*]lithiums [(Z)-II]₂

Ist wie in Verbindung **86a** eine Trimethylsilyl-Gruppe an das Sauerstoffatom gebunden, so kann das zur Ebene der [~N=C–O–]-Einheit senkrecht ausgerichtete zweite p-Orbital am Sauerstoff auch mit diesem Substituenten elektronisch wechselwirken. Hieraus resultiert eine Verkürzung der C=N-Bindung auf 126,5 pm und eine überaus starke Verlängerung des C–O-Abstandes auf 135,4 pm. Da die elektronische Wechselwirkung im σ-Bindungssystem offenbar gleich bleibt, ermittelt man auch hier einen nahezu gleichen, auf 187,1 pm verlängerten P–C-Abstand (Abb. 20).

Dem (Z)-{[N-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan (**86a**) sind eine Reihe weiterer ähnlicher Verbindungen zur Seite zu stellen. Hierher gehören die von *Jichi* [67] und *Horner* [68] aus unserem Arbeitskreis dargestellten Derivate mit einem an Stickstoff gebundenen 3,4-Dimethylphenyl- (**86b**) oder 3,5-Dimethylphenyl- (**86c**) bzw. 2,6-Di-*iso*-propylphenyl-Substituenten (**86d**) sowie das von *Becker* und *Mundt* strukturell charakterisierte und bereits 1979 publizierte [279] (Z)-{[N-(4-Chlorphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}phenyl-(trimethylsilyl)phosphan (**89**). Wegen des allen Verbindungen eigenen, hier jedoch teilweise in einen Heterocyclus eingebundenen charakteristischen N=C(O)–P-Fragments soll auch das von *Tacke, Nöth* u. Mitarb. [280] untersuchte 4,4-Di-*tert*-butyl-2,5-dihydro-5-(phenylimino)-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,4λ⁵,2-oxazaphosphaborol (**90**) mit einem λ⁵-Phosphoratom ebenfalls erwähnt werden. Um jedoch die Strukturdiskussion nicht zu überfrachten, ist die zugehörige Tab. 6.3 mit den Strukturformeln und den zum Vergleich mit den Phosphanyl(iminoformiaten) [(Z)-II]₂ und **88** geeigneten Strukturparametern in den Anhang (Kap. 6.2; S. 220) gestellt worden.

ε) *Aggregation der Phosphanyl(iminoformiate)*. Während die beiden jeweils (Z)-konfigurierten Phosphanyl(*N*-aryliminoformiate) **88** und [(Z)-II]₂ nahezu identische Bindungslängen und -winkel (Abb. 20) sowie eine sehr ähnliche Konformation bis hin zur Ausrichtung der PH₂-Gruppe, wie sie durch die mit +37° und –35° (Tab. 2.10c)) weitgehend übereinstimmenden Torsionswinkel H1–P–C–N in **88** bzw. H2–P–C–N in [(Z)-II]₂ angezeigt wird, aufweisen, hat der Austausch der 2,6-Dimethylphenyl- gegen den sterisch wesentlich anspruchsvolleren 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten und des durch ein Diethylether-Molekül komplexierten Natrium-Kations gegen die (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-Einheit erheblichen Einfluss auf die Aggregation des zugehörigen Monomers. Unterstützt durch den mit 114 pm (KN = 5) [281] im Vergleich zu Li[⊕] mit nur 73 pm (KN = 4) wesentlich größeren Ionenradius des Na[⊕]-Kations und die Koordination eines nur einzähnigen und schlanken, noch vorhandenen Raum offenbar gut nutzenden Diethylether-Liganden liegt Verbindung **88** unter Ausbildung eines Na₄O₄-Heterocubans tetramer vor. Im Unterschied zur Struktur des Phosphanyl(*N*-aryliminoformiate) [(Z)-II]₂ bleibt darüber hinaus noch die Möglichkeit der zusätzlichen Koordination des Stickstoffatoms, so dass das Anion als nun zweizähniger κ²N,*O*-Ligand an das insgesamt fünffach koordinierte Natrium-Kation in annähernd trigonal bipyramider Umgebung gebunden ist. Bei Verbindung [(Z)-II]₂ verhindert der Platzbedarf des zweizähnigen 1,2-Dimethoxyethan-Liganden (s. u.) und des voluminösen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten eine über das Dimer hinaus gehende Aggregation; mit dem viergliedrigen Li₂O₂-Heterocyclus wird nur noch ein „halbes Heterocuban“ [282] ausgebildet.

Zur Einordnung der an den Phosphanyl(*N*-aryliminoformiaten) **88** und [(*Z*)-**II**]₂ ermittelten Aggregate empfiehlt sich, obwohl das *ipso*-Kohlenstoffatom des Arenringes vom negativ geladenen Sauerstoff durch den Einschub einer N=C(PH₂)-Einheit getrennt ist, ein Vergleich mit den in großer Zahl bekannten Alkalimetallphenolaten. Das Auftreten unterschiedlicher Aggregate in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der zumeist in 2,6-Stellung an den Arenring gebundenen Substituenten ist von verschiedenen Arbeitsgruppen in den letzten drei Jahrzehnten systematisch untersucht worden. Ziel dieser vielfältigen Bemühungen war zunächst ein Austausch des Alkalimetall-Kations gegen andere Kationen vornehmlich der Übergangselemente und die anschließende Nutzung dieser metathetisch dargestellten Phenolate als Prekursoren für keramische Materialien.

Nach *Boyle* u. a. [282] liegen die Komplexe [Li(OAr)(thf)] tetramer mit Li₄O₄-Heterocuban-Struktur vor, wenn unsubstituiertes Phenolat oder 2-Methyl-, 2-Isopropyl- und 2,6-Dimethylphenolat als μ₃-verbrückendes [⊖]OAr-Anion zum Aufbau verwendet wird. Allerdings war sieben Jahre zuvor zur Struktur des unsubstituierten Lithiumphenolats bereits eine Publikation [283] über das Vorliegen eines Tetramers in THF-Lösung und die Kristallisation eines Hexamers gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung erschienen; die Sauerstoffatome des Anions und die Kationen bauen dort hexagonale Prismen auf. Im 2-Isopropylphenolat-Komplex ist der Arenring so gedreht, dass der Substituent nach außen zeigt und sterisch nicht wirksam werden kann. Verlängerte Li–O-Abstände deuten im tetrameren 2,6-Dimethylphenolat auf zunehmende sterische Wechselwirkungen hin; sie werden im 2,6-Di-*iso*-propylphenolat-Komplex so groß, dass nur noch ein Trimer mit planarem Li₃O₃-Sechsring auftritt. Lithium-2-*tert*-butyl- und Lithium-2,6-di-*tert*-butylphenolat sind nur noch dimer; an die beiden Lithium-Kationen des Li₂O₂-Heterocyclus sind insgesamt vier – die Formel des Monomers lautet hier [Li(OAr)(thf)₂] – bzw. zwei Tetrahydrofuran-Moleküle gebunden. Bemerkenswerterweise ordnen sich im 2,6-Di-*tert*-butylphenolat und in Verbindung [(*Z*)-**II**]₂ Arenring und Li₂O₂-Heterocyclus mit Winkeln von 88° bzw. 89° bei zwei unterschiedlichen Molekülen in der Elementarzelle und 70° (Tab. 2.10d)) zwischen den Flächennormalen annähernd orthogonal an. Der zuvor angeführte Einschub der N=C(PH₂)-Einheit verringert aber den sterischen Druck im Dimer von (*Z*)-**II**, so dass hinreichend Raum für zwei 1,2-Dimethoxyethan-Liganden bleibt. Auf die von *Lappert, Atwood* et al. [284] bereits 1980 publizierte Struktur des dimeren Komplexes [Bis{μ-(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenolato-*O*)}bis(diethylether-*O*)dilithium] sei in diesem Zusammenhang gesondert hingewiesen.

In einem Originalartikel von *Junk* et al. [285] – hier wird über Synthese und Charakterisierung von Lithium- und Natrium-2,6-dibenzylphenolaten sowie dem in einer Nebenreaktion gebildeten Natrium-2-benzylphenolat mit Li₂O₂- oder Na₂O₂-Heterocyclus bzw. einem Na₄O₄-Heterocuban

berichtet – findet sich darüber hinaus der uns bislang unbekannte Ausdruck „daisy-chain“-Li₄O₄-Tetramer (Abb. 21, unten). Ergänzend zu den bisherigen Ausführungen sei noch angemerkt, dass *Pauer* und *Power* [286] in einem Übersichtsartikel zwölf verschiedene Li_nO_n-Aggregate beschreiben.

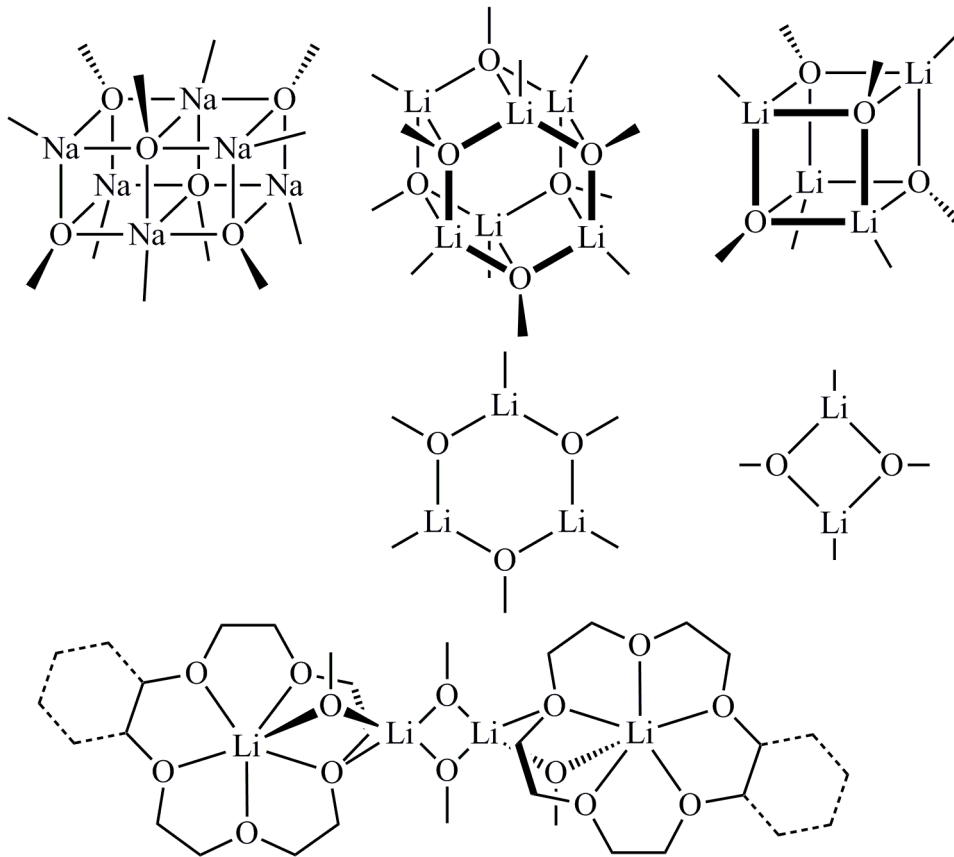


Abbildung 21 Typische Aggregate von Alkalimetallphenolaten.

Die an die Alkalimetall- und Sauerstoffatome gebundenen Liganden bzw. Substituenten sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Als Vorlage wurde eine Abbildung von *Junk* et al. [285] verwendet.

ζ) *Komplexe mit Li₂O₂-Heterocyclus und (dme-O,O')-komplexiertem Kation.* Eine Literaturrecherche nach Komplexen, die sowohl einen viergliedrigen Li₂O₂-Heterocyclus als auch (1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)-komplexierte Kationen aufweisen, führt zu nur drei Beispielen. Zwei werden in der bereits zitierten Publikation von *Cole, Junk* et al. [285] über 2,6-dibenzyl-substituierte Phenolate der Formel $[\mu\text{-}\{\text{O-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{-Ar})_{2,6}\}(\text{dme-O,O}')\text{Li}]_2$ mit $\{\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**91a**) und 2-MeO-C₆H₄ (**91b**)} beschrieben; als drittes kommt das von *Coulton* u. Mitarb. [287] veröffentlichte Silanolat $[\mu\text{-}\{\text{O-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}(\text{dme-O,O}')\text{Li}]_2$ (**92**) hinzu. Aus der Gegenüberstellung charakteristischer Li–O-Bindungsängen und transannularer Abstände im Li₂O₂-Heterocyclus sowie zugehöriger Li–O–Li- und O–Li–O-Bindungswinkel (Tab. 2.12) ergeben sich einige wichtige Befunde. So variiert der mittlere Abstand zwischen Lithium-Kation und dem Sauerstoffatom des R–O[⊖]-Anions nur geringfügig zwischen 185,7 (**91b**) und 189,6 pm (**92**). Erwartungsgemäß erhält

man jedoch bei den entsprechenden Li–O-Abständen zum neutralen 1,2-Dimethoxyethan-Liganden ein um 11 $\{[(Z)\text{-II}]_2\}$ bis 24 pm (**91a**) größeres Mittel. Auch fallen hier die Einzelwerte in einen je nach Verbindung mehr oder minder stark ausgedehnten Bereich. Während für Komplex **91a** Abstände zwischen 196,5 und 230,1 pm angegeben werden, gruppieren sich die entsprechenden weitgehend ähnlichen Li–O-Bindungslängen der anderen drei Verbindungen um einen Gesamtmittelwert von 204 pm. Gleiches gilt für die mit Werten zwischen 79,9° (**91a**) und 83,1° $\{[(Z)\text{-II}]_2\}$ nur leicht streuenden mittleren O–Li–O-Winkel im Chelatring des 1,2-Dimethoxyethan-Liganden.

Beim Vergleich der endocyclischen Li–O–Li- und der O–Li–O-Winkel des Li₂O₂-Heterocyclus sowie der transannularen O···O- und Li···Li-Abstände stößt man aber auf unerwartet systematische Änderungen. Die viergliedrigen Ringe sind aufgrund eines Inversionszentrums oder nur geringfügiger Abweichungen der Atome von der Ausgleichsebene (Tab. 2.12, Fußnote ^{b)}) streng bzw. weitestgehend planar. Während sich nun der mittlere O–Li–O-Winkel von 92,3° in Verbindung $[(Z)\text{-II}]_2$ über 95,1° bzw. 95,5° in **91a, b** auf 97,9° in **92** aufweitet, verengt sich hierzu parallel der benachbarte mittlere Li–O–Li-Winkel von 87,7° über 84,6° bzw. 84,5° auf 82,1°. Mit diesen Änderungen einher geht eine Verlängerung des transannularen O···O-Abstandes von 273 über 279 bzw. 278 auf 286 pm und eine Verkürzung des zugehörigen Li···Li-Abstandes von 262 über 254 bzw. 252 auf 249 pm.

Aufgrund dieser Änderungen könnte man annehmen, dass die Größe des Sauerstoffatoms im jeweiligen RO[⊖]-Anion das Ausmaß der rhombischen Verzerrung bestimmt; ein sich vergrößernder intramolekularer O···O-Abstand führt zu einem sich verkleinertem Li–O–Li-Winkel und, da die beiden Lithium-Kationen aufeinander zuwandern, zu einem stumpferen O–Li–O-Winkel. Ob allerdings die Schlussfolgerung, dass die Sauerstoffatome des RO[⊖]-Anions in $[(Z)\text{-II}]_2$ infolge der Verschiebung von Elektronendichte in das $[\text{N}=\text{C}(\text{PH}_2)\text{-O}]\text{-}\pi$ -System die geringste negative Partialladung und damit den geringsten Durchmesser aufweisen und dass beim Silanolat **92** hingegen aufgrund der niedrigen Elektronegativität des Siliciumatoms die höchste Partialladung und der größte Durchmesser zu erwarten sind, wobei die Phenolate **91a** und **91b** eine Mittelstellung einnehmen, gerechtfertigt ist, kann gegenwärtig nicht entschieden werden. Da die Li₂O₂-Heterocyclen streng oder weitestgehend planar und ihre Li–O-Abstände nahezu gleich sind, benötigt man zur Beschreibung der rhombischen Verzerrung nur einen Strukturparameter; die anderen sind von ihr vollständig abhängig. Deshalb muss zur schlüssigen Interpretation ein weiterer Parameter wie etwa die quantenchemisch zu ermittelnde Partialladung am Sauerstoffatom des RO[⊖]-Anions bekannt sein. Entsprechende Berechnungen sollen von *Hübler* am unserem Institut durchgeführt werden.

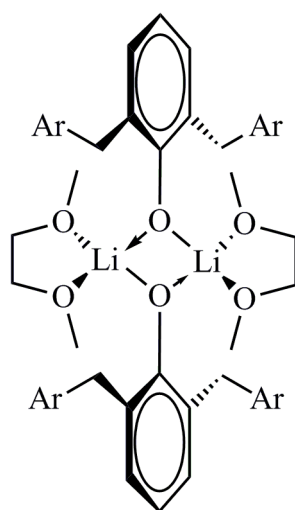
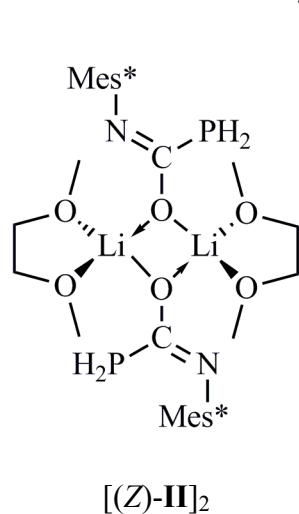
Tabelle 2.12 Charakteristische Li–O-Bindungslängen und transannulare Abstände (pm) im Li₂O₂-Heterocyclus sowie Li–O–Li- und O–Li–O-Bindungswinkel (°) des dimeren Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)-bis[μ-(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,4,6-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-*O*]dilithium [(*Z*)-**II**]₂ im Vergleich mit Daten strukturell ähnlicher, gleichfalls dimerer Lithium-Verbindungen.

O_{HC} (Sauerstoffatom im Li₂O₂-Heterocyclus); O_{Ch} (Sauerstoffatom des Chelatliganden 1,2-Dimethoxyethan); Mittelwerte <MW> einer Gruppe *kursiv*.

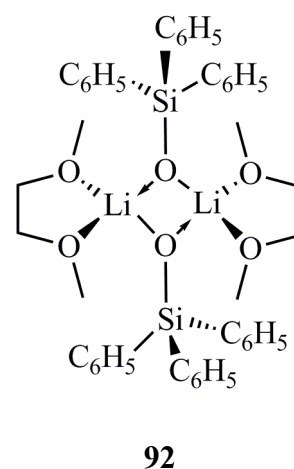
Verb. ^{c)}	[(<i>Z</i>)- II] ₂ ^{a)}	91a [285] ^{b)}	91b [285] ^{a)}	92 [287] ^{b)}
Li–O _{HC}	189,1 188,8	186,9;193,8 187,2;187,2	185,7 185,7	190,4;188,1 188,7;191,1
<MW>	<i>189,0</i>	<i>188,8</i>	<i>185,7</i>	<i>189,6</i>
Li–O _{Ch}	198,9 201,6	196,5;213,0 230,1;210,7	211,7 202,6	203,3;206,3 205,6;198,9
<MW>	<i>200,3</i>	<i>212,6</i>	<i>207,2</i>	<i>203,5</i>
Li···Li	262	254	252	249
O···O	273	279	278	286
Li–O _{HC} –Li	87,7 –	83,8 85,4	84,5 –	82,2 81,9
<MW>	<i>87,7</i>	<i>84,6</i>	<i>84,5</i>	<i>82,1</i>
O _{HC} –Li–O _{HC}	92,3 –	96,1 94,0	95,5 –	97,9 97,9
<MW>	<i>92,3</i>	<i>95,1</i>	<i>95,5</i>	<i>97,9</i>
O _{Ch} –Li–O _{Ch}	83,1 –	79,4 80,4	81,8 –	81,0 79,4
<MW>	<i>83,1</i>	<i>79,9</i>	<i>81,8</i>	<i>80,2</i>

a) Verbindung mit Inversionszentrum; b) Abweichung der Atome von der Li₂O₂-Ausgleichsebene: **91a** (Li1/2 +0,5; O1/2 –0,5); **92** (Li1/2 +0,7; O1/2 –0,7);

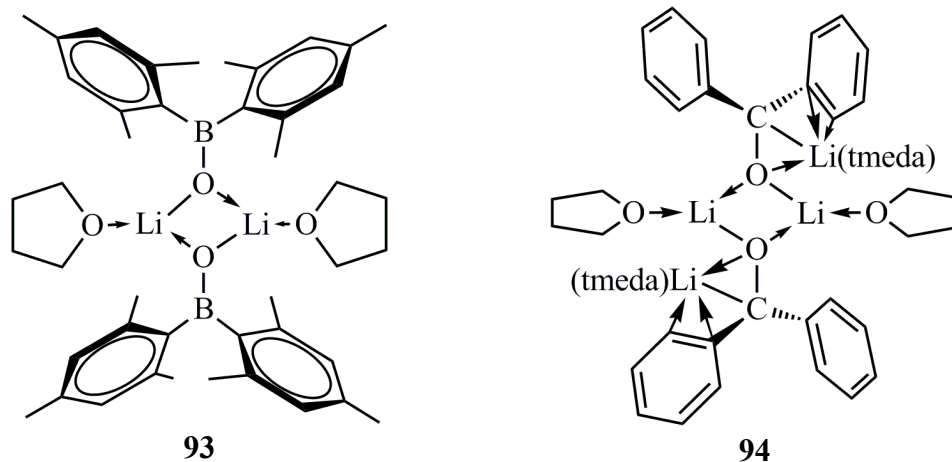
c) Formeln der Verbindungen



91b: Ar = 2-MeO–C₆H₄



Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass in Komplexen mit Li_2O_2 -Heterocyclus eine Verkürzung der Li–O-Abstände zu beobachten ist, wenn sich die Koordinationszahl des Lithium-Kation auf 3 erniedrigt. So wird für das von *Power* u. Mitarb. [288] publizierte Bis{(tetrahydrofuran-*O*)-[μ -bis(2,4,6-trimethylphenyl)borato-*O*]lithium} (**93**) ein mittlerer Li–O-Abstand von 185 pm im Heterocyclus und von 192 pm zum Tetrahydrofuran-Liganden angegeben. Im kompliziert aufgebauten Dimer des jeweils am Sauerstoff- und Kohlenstoffatom lithinierten Benzhydrols (**94**) nehmen die entsprechenden Parameter Mittelwerte von 187 und 192 pm an [289]. In Verbindung **I** wurde ein Li–O-Abstand zum nur zweibindigen Sauerstoffatom von 180 pm ermittelt.



Zur Abrundung der zuvor geführten Diskussion über O–Li–O- und Li–O–Li-Bindungswinkel haben wir über das „Cambridge Structural Database“ [71] eine umfangreiche Recherche an insgesamt 124 Komplexen mit dem charakteristischen Strukturmerkmal eines Bis(μ -oxo)dilithium-Einheit durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 22 graphisch dargestellt; wie in Verbindung [(*Z*)-**II**]₂ weisen Lithium- und Sauerstoffatom unterschiedliche Koordinationszahlen von 4 und 3 auf. Der an diesem Komplex ermittelte O–Li–O'-Winkel (Tab. 2.10b)) entspricht mit 92,3° weitestgehend dem zu 92,8° berechneten Mittelwert, während der Winkel Li–O–Li' mit 87,7° das Mittel von 85,6° etwas übertrifft. Hinsichtlich des Li–O-Abstandes sei angemerkt, dass der für den Bis(μ -oxo)dilithium-Heterocyclus von Komplex [(*Z*)-**II**]₂ erhaltene Mittelwert von 189 pm (Tab. 2.10a)) deutlich unter dem in zwei Publikationen [290][291] zu 196 pm angegebenen Standard liegt – allerdings befinden sich hier die Atome Lithium und Sauerstoff in tetraedrischer Umgebung.

Die in Tab. 2.10a) für Verbindung [(*Z*)-**II**]₂ und drei ähnliche Komplexe im Bereich von 262 bis 249 angegebenen transannularen Li···Li-Kontakte sind deutlich kürzer als der Metallatom-Abstand in metallischen Lithium (304 pm). Dieser Befund einer starken Annäherung der Lithium-Kationen ist mit Werten von 268 bzw. 263 bis 242 pm auch vom Methyl- [292] und Ethyllithium [293]

bekannt. Nicht nachweisbare ${}^6\text{Li}$ – ${}^7\text{Li}$ -NMR Kopplungen [294] und Raman-spektroskopische Untersuchungen [295] an verschiedenen Alkyl-Lithium-Verbindungen schließen jedoch starke kovalente Li–Li-Wechselwirkungen sicher aus.

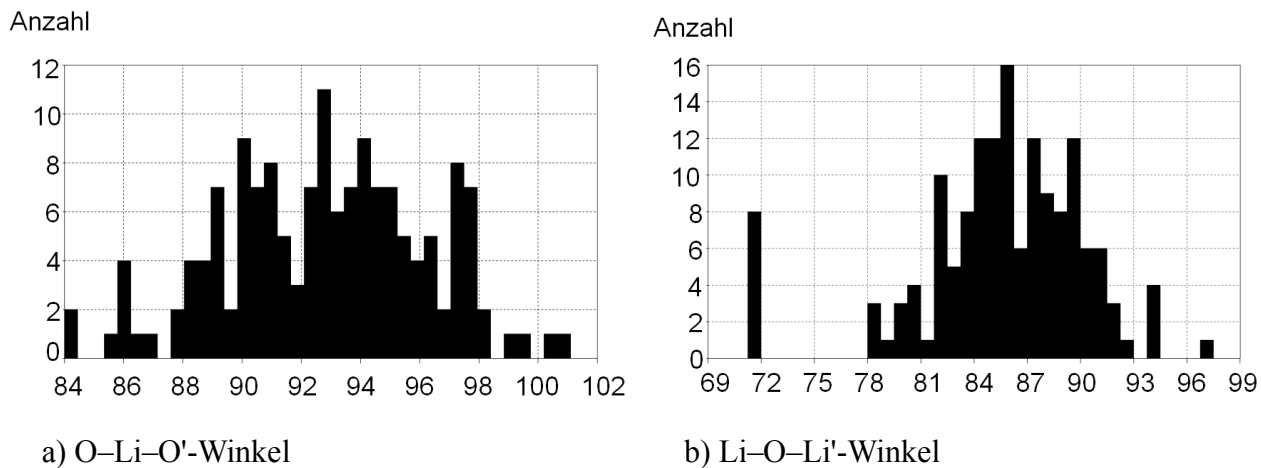
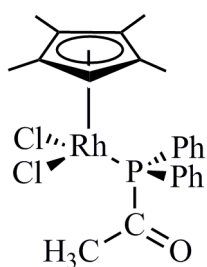


Abbildung 22 O–Li–O'- und Li–O–Li'-Winkel ($^\circ$) von insgesamt 124 im „Cambridge Structural Database“ [71] gespeicherten Komplexen mit dem charakteristischen Strukturmerkmal einer Bis(μ -oxo)dilithium-Einheit.

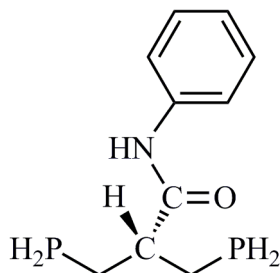
η) Abschließende Bemerkungen. Im Anschluss an die Diskussion hervorstechender Strukturmerkmale sei der Vollständigkeit halber noch auf einige weitere, allerdings weniger wichtige Details hingewiesen:

Während die Atome P, C1, N und O1 sowie das ipso-Kohlenstoffatom C11 um nur sehr geringe Beträge aus der Ausgleichsebene B der Phosphanyl(iminoformiat)-Einheit herausgerückt sind (Tab. 2.10d)), zeichnet sich die hierzu mit $83,8^\circ$ nahezu orthogonal ausgerichtete Ausgleichsebene A des 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten durch stärkere Abweichungen aus. Der Platzbedarf der voluminösen *tert*-Butyl-Gruppen hat zur Folge, dass die Atome C12 und C16 des Arenringes sowie parallel hierzu, aber wesentlich stärker die quarternären Kohlenstoffatome C121 und C161 um 4,1 und 4,4 bzw. 24,5 und 27,1 pm in die eine, C14 und C141 um $-4,7$ bzw. $-12,7$ pm in die andere Richtung ausgelenkt sind. Werte von $-7,2$ bzw. $-29,0$ pm für das *ipso*-Kohlenstoff- (C11) und das Stickstoffatom (N) weisen auf ein geringfügiges Abknicken des gesamten Arenringes in Richtung auf den Phosphanyl-Rest hin. Sowohl die verhältnismäßig geringen Abweichungen der Methylkohlenstoffatome C124, C143 und C163 um 53,6; $-19,5$ bzw. 61,6 pm von der Ausgleichsebene A als auch zugehörige Torsionswinkel kleiner $|10^\circ|$ (Tab. 2.10c)) beschreiben die Ausrichtung und damit die Partialkonformation der *tert*-Butyl-Gruppen: die Bindung vom quarternären Kohlenstoffatom zum jeweils zuvor angesprochenen Methyl-Rest und der zugehörige C_{Aren} – C_{Aren} -Vektor laufen annähernd parallel.

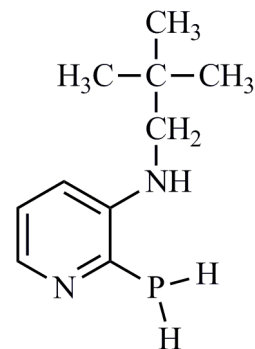
Die bereits von Verbindung **I** her bekannte Verkleinerung und die entsprechende Vergrößerung des endocyclischen C–C–C-Winkels am jeweiligen Aren-Kohlenstoffatom mit *tert*-Butyl-Substituenten oder Wasserstoffatom gegenüber dem Idealwert von 120° ist auch hier zu beobachten. Als Mittel erhält man aber dennoch einen Wert von 120,1°.



95



50



96

Die Qualität der am Komplex [(Z)-**II**]₂ durchgeführten Röntgenstrukturanalyse, vor allem aber das Fehlen sehr schwerer, elektronenreicher Atome ermöglicht die Lokalisierung der an Phosphor gebundenen Wasserstoffatome H1 und H2 sowie die sinnvolle Verfeinerung ihrer Koordinaten und der zugehörigen isotropen Auslenkungsparameter. Ihr geringes Streuvermögen und die nur schwache Polarität der P–H-Bindung nach P^{δ+}–H^{δ-} führt aber zu einer scheinbaren Verkürzung der Bindungslängen. Während an der Stammverbindung PH₃ mit den Methoden der Infrarotspektroskopie [296] und Elektronenbeugung [297] ein Abstand von 142 pm ermittelt worden ist, erhält man für das Phosphanyl(iminoformiat) [(Z)-**II**]₂ P–H-Abstände von 125(3) und 129(3) pm (Tab. 2.10a)). Derartige Werte findet man auch bei einer Suche in der „Cambridge Structural Database“ [71]: Nach *Schmidbaur* et al. [298] variieren die P–H-Bindungslängen im dem bei 143 K untersuchten 1,8-Diphosphanylnaphtalin bei einem Mittel von 133 pm zwischen 131 und 136 pm. Für das von *Katti* et al. [107] veröffentlichte 3-Phosphanyl-2-(phosphanylmethyl)propionanilid (**50**) erhält man entsprechende, bei 173 K bestimmte Abstände von dreimal 127 und einmal 121 pm, für das von *Heinicke* et al. [299] veröffentlichte 3-Neopentylamino-2-phosphanylpyridin (**96**) Abstände von 125 und 129 pm bei 133 K.

Wenn auch die zugehörigen Winkel am Phosphoratom aufgrund der nur ungenau bekannten Wasserstofflagen stark fehlerbehaftet sind, so weisen Werte von 95(1)° bzw. 101(1)° für C1–P–H1/2 und 98(2)° für H1–P–H2 (Tab. 2.10b)) sowie eine Winkelsumme von 294° auf eine hohe *p*-Orbital-Beteiligung an den vom Phosphor ausgehenden Bindungen und einen hohen *s*-Charakter des nichtbindenden Elektronenpaares hin. In den oben genannten primären Phosphanen **50** (C–P–H 100° und 103° bzw. 100° und 101°, H–P–H 121° bzw. 99°) und **96** (C–P–H 100° und 96°, H–P–H

94°), aber auch in CH_3PH_2 (C–P–H 97,4°, H–P–H 94,2° [300]), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PH}_2$ (C–P–H 95,5°, H–P–H 93,4° [301]) und Ar–PH₂ **42** (Ar = 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl, C–P–H 105°, H–P–H 102° [93]) hat man ähnlich kleine Winkel ermittelt; *McChonaghie* u. *Nielsen* [296] geben für Phosphorwasserstoff (PH₃) einen IR-spektroskopisch ermittelten Wert (s. o.) von 93,5° an.

Der mit dem Chelatliganden 1,2-Dimethoxyethan am Lithium-Kation gebildete fünfgliedrige Ring weist Torsionswinkel von $\{+47^\circ, -22^\circ, -8^\circ, +36^\circ, -55^\circ\}$ (Tab. 2.10c) auf. Diese Abfolge entspricht *annähernd* dem von *Allmann* [169] für eine *envelope*-Konformation angegebenen Muster $\{+\alpha_1, -\alpha_2, 0, +\alpha_2, -\alpha_1\}$; für eine *twist*-Konformation- mit Werten entsprechend $\{-\alpha_1, +\alpha_2, -\alpha_3, +\alpha_2, -\alpha_1; -\alpha_3 = -55^\circ\}$ sind die Abweichungen wohl zu groß.

Abbildung 23 zeigt die Anordnung des dimeren Moleküls [(Z-II)]₂ in der Elementarzelle. Die Auswahl von intra- und intermolekularen Kontakten in Tab. 2.10e) zeigt keine auffällig kurzen Abstände.

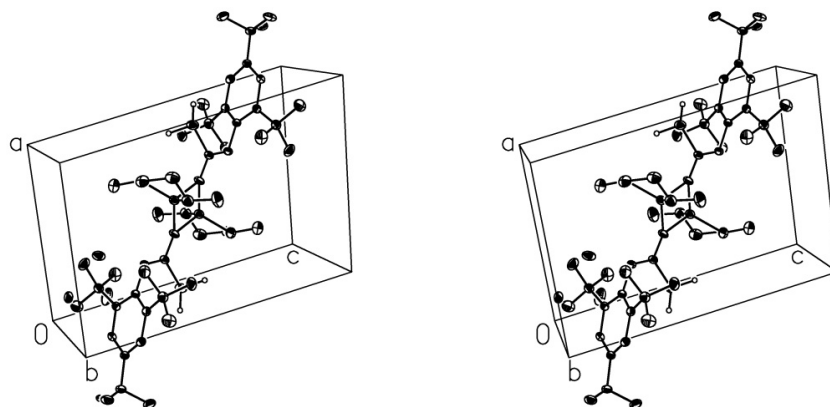


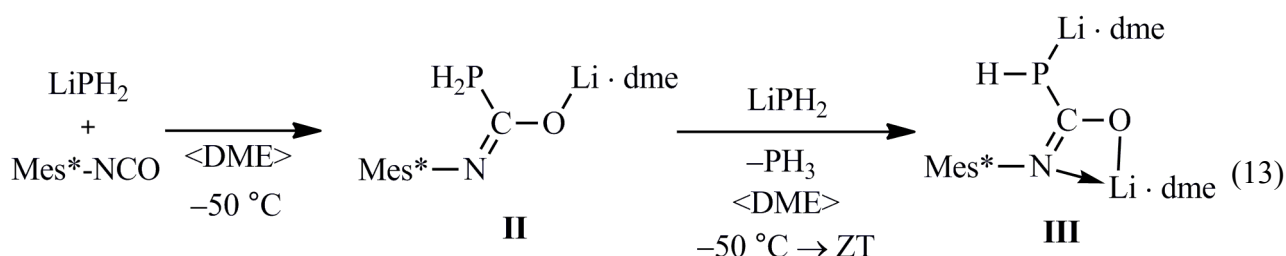
Abbildung 23 Anordnung der dimeren Verbindung [(Z-II)]₂ in der Elementarzelle

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL [139] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 30 % skaliert. Mit Ausnahme der PH₂-Gruppe sind die Wasserstoffatome der besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben. Die drei nicht durch Bindungsstäbe mit dem quarternären Kohlenstoffatom C16 verbundenen und im inversen Molekülteil nicht eingezeichneten Ellipsoide gehören zu den Methyl-Kohlenstoffatomen C16_o (*o* = 5 bis 7) des fehlgeordneten *tert*-Butyl-Substituenten.

2.3 (1,2-Dimethoxyethan-1 κ^2 O,O')(1,2-dimethoxyethan-2 κ^2 O,O')-(Z)-[phosphanidyl-N-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-1 κ^2 N,O-2 κ P]dilithium (III)

2.3.1 Darstellung und spektroskopische Untersuchung

Lässt man zu einer 1,2-Dimethoxyethan-Lösung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat einen einfachen Überschuss an Lithiumphosphanid als Suspension im selben Lösungsmittel bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren zutropfen und bringt danach den Ansatz langsam auf Zimmertemperatur, so ist nach zwei Stunden im ^{31}P -NMR-Spektrum neben dem bekannten Signal des Phosphorwasserstoffs eine neu entstandene Verbindung, vermutlich **III**, am einem auffällig breiten Signal bei etwa -124 ppm , das sich im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR als sehr breites Dubblett, mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von etwa $^1J_{\text{PH}} \sim 176\text{ Hz}$ zeigt, zu erkennen. In Betracht der Hochfeldverschiebung des Signals und der gegenüber **I'** kleineren Kopplungskonstante, müsste es sich um ein Phosphanid-Anion mit einer PH-Gruppe handeln.



Auch die Anwesenheit von Verbindung **II** im Ansatz ist an dem charakteristischem, aber hier weniger intensiven Triplett mit einer chemischen Verschiebung von -144 ppm zu erkennen. Wegen des starken Phosphorwasserstoff-Signals lässt sich ein Ablauf nach Gl. 13 postulieren. Die über Nacht auf Zimmertemperatur erwärmte Lösung wird stark eingengt, filtriert, der ausgefallene Feststoff mehrmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das an einer d_6 -Benzol-Lösung aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum des Feststoffs zeigt ein etwas zu hohem Feld verschobenes Signal bei ungefähr -128 ppm , jedoch ist wegen der schlechten Löslichkeit und Breite des Signals die Multiplizität nicht erkennbar. In d_8 -Tetrahydrofuran findet sich das immer noch breite Signal bei -126 ppm ; es lässt sich ein Dubblett mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von ungefähr 170 Hz erkennen.

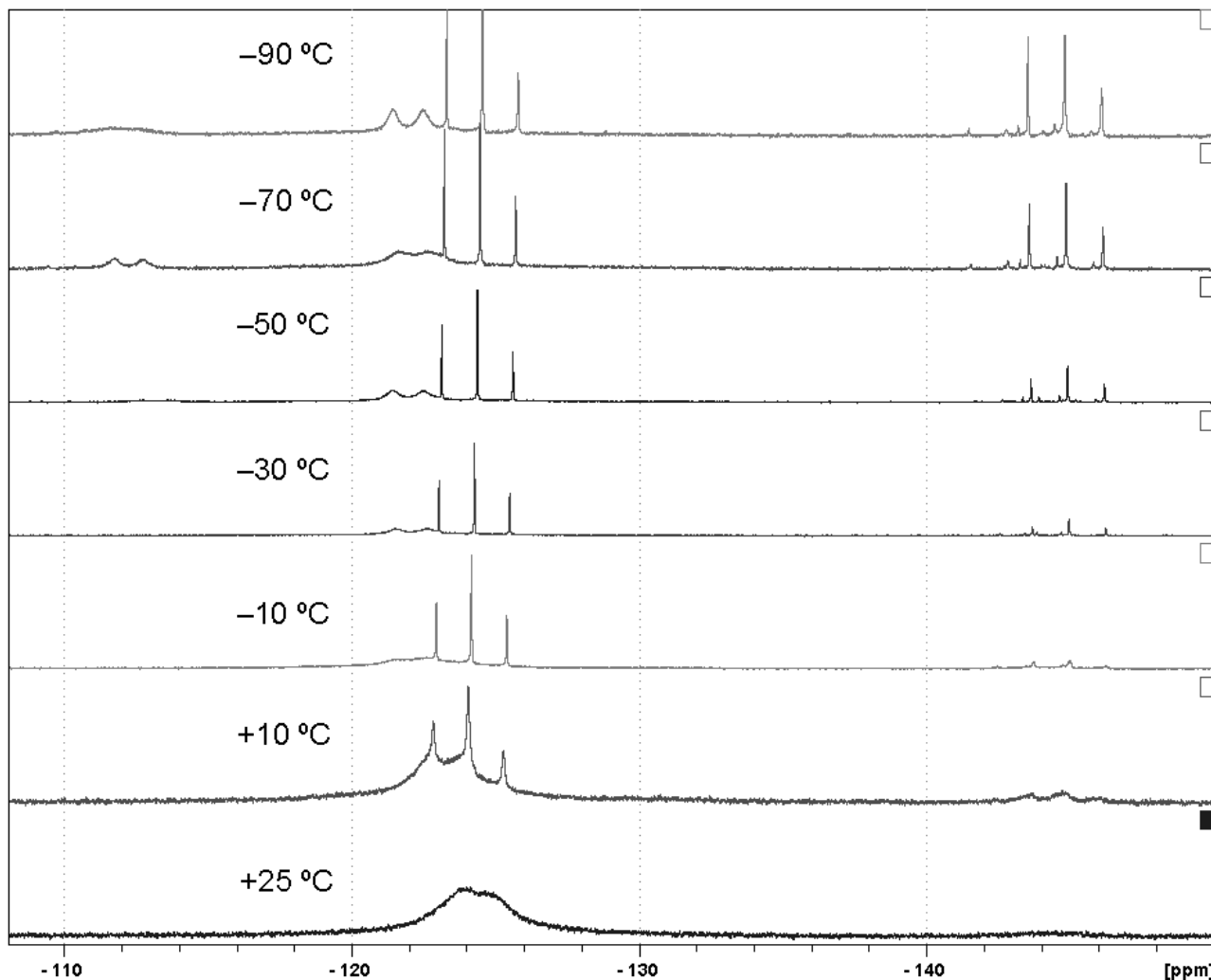


Abbildung 24 ^1H -gekoppelte ^{31}P -NMR-Spektren des Verbindung **III** enthaltenden Ansatzes in d_8 -Tetrahydrofuran bei unterschiedlichen Temperaturen. Chemische Verschiebung (ppm).

Die Spektren zeigen die von (*E*)- und (*Z*)-**II** herrührenden Triplets und zwei verbreiterte Dubletts, die der dilithinierten Verbindung **III** zugeordnet werden.

Um einen zu vermutenden Austauschprozess näher zu fassen, wurden ^1H -gekoppelte ^{31}P -NMR-Spektren von einer d_8 -Tetrahydrofuran-Lösung zwischen +25 bis -90 °C in Schritten von jeweils 20 °C aufgenommen (Abb. 24). Schon bei 10 °C wird eine Veränderung sichtbar: das breite Signal, das zuvor als Dublett zu erkennen war, wird nun von einem Triplet mit einer Kopplungskonstanten von 198 Hz überlagert; ein weiteres schwaches Triplet taucht bei ungefähr -145 ppm auf. Wir ordnen beide Triplets aufgrund von chemischer Verschiebung und $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten dem (*E*)- und (*Z*)-Isomer von Verbindung **II** zu. Die überlagerten Signale trennen sich bei -30 °C in ein immer noch verbreitetes, höchstwahrscheinlich der dilithinierten Verbindung **III** zuzuordnendes Dublett bei -122 ppm ($^1J_{\text{PH}} = 177\text{ Hz}$) und ein scharfes Triplet bei $-124,3\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PH}} = 199\text{ Hz}$). Das Triplet bei -145 ppm hat an Intensität gewonnen und die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung beträgt jetzt 207 Hz .

Bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist mit einer chemischen Verschiebung von -112 ppm ein weiteres Dublett mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von ungefähr 163 Hz zu erkennen. Hierbei könnte es sich um ein zweites Isomer der Verbindung **III** handeln. Beim Abkühlen lässt sich weiterhin eine Intensitätszunahme des Triplets bei -145 ppm beobachten. Das starke Dublett bei Zimmertemperatur bleibt selbst bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ verbreitert, wenn auch in geringerem Ausmaß als bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Eine Interpretation der ^1H -NMR-Spektren sowie der $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC und -HMBC-Spektren des in d_6 -Benzol gelösten Feststoffes war wegen der sehr großen Anzahl von Signalen im Methyl- und Phenyl- ^1H -Bereich nicht möglich. Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt nur ein Signal bei ungefähr -128 ppm mit einer Halbwertsbreite von etwa 20 ppm auf; im Gegensatz zu Spektren von d_8 -Tetrahydrofuran-Lösungen sind also keine weiteren Signale zu beobachten.

Wie die an d_8 -Tetrahydrofuran-Lösungen aufgenommenen temperaturabhängigen ^{31}P -NMR-Spektren zeigen, treten schon bei Zimmertemperatur Austauschprozesse auf. Eliminiert man mit Hilfe von $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-Korrelationen die Signale von (*E*)- und (*Z*)-**II**, so lassen sich die zu **III** gehörenden Signale eindeutig zuordnen. Es zeigt sich, dass bei Zimmertemperatur in Tetrahydrofuran nur **III** und (*E*)-**II** vorhanden sind. Eine weitergehende Interpretation der Spektren war uns bislang nicht möglich.

2.3.2 Molekül- und Kristallstruktur des Kontaktionspaares $\{\text{III}' \cdot \text{LiPH}_2\}_2$

2.3.2.1 Strukturbestimmung

Wird die neben der dilithinierten Verbindung **III** noch überschüssiges Lithiumphosphanid enthaltende 1,2-Dimethoxyethan-Lösung nach der Reaktion im Kühlschrank bei -60 °C gelagert, so scheiden sich im Laufe mehrerer Wochen für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle in Form abgerundeter Quader ab. Man überführt mehrere Exemplare mit dem Spatel unter Argon auf ein mit Nujol gefülltes Uhrglas, wählt unter dem Polarisationsmikroskop ein Exemplar aus, bringt es an der Spitze eines Glasfadens mit Nujol bedeckt in den Kühlstrom des Diffraktometers und befestigt den Glasfaden am Goniometerkopf [137].

Einzelheiten zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind Tab. 2.4 zu entnehmen. Das Fehlen systematischer Auslöschungen und die Metrik der Elementarzelle sprechen für die trikline Raumgruppe $P1$ oder $P\bar{1}$; die zentrosymmetrische Variante ließ sich im Laufe der Strukturbestimmung bestätigen. Das Phasenproblem wurde mit Hilfe der im Programmsystem SHELXTL [139] vorgesehenen statistischen Methoden gelöst [140]. Durch Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die schwereren Atome sank der Gütefaktor R_1 [$I > 2\sigma(I)$] von 0,1566 auf 0,0891. Die Lagen der Wasserstoffatome an den P–H-Substituenten und der PH_2 -Einheit ließen sich einer Differenz-Fouriersynthese entnehmen und ihre Koordinaten einschließlich der isotropen Auslenkungsparameter sinnvoll verfeinern. Die restlichen an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen mit Bindungslängen von 95, 99 bzw. 98 pm

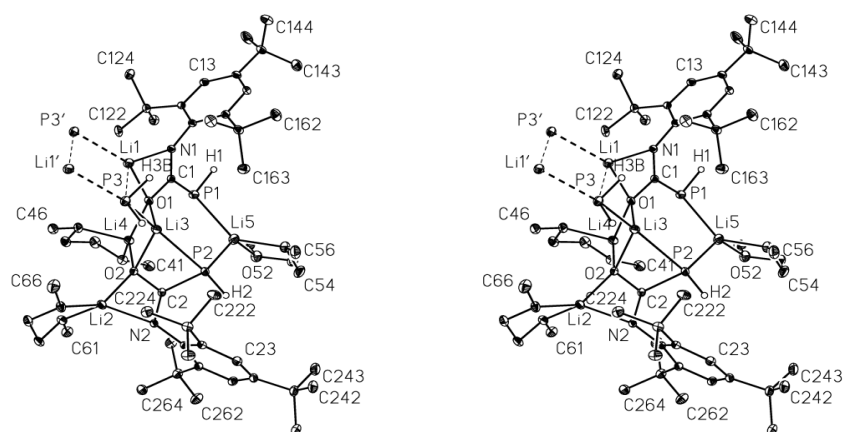


Abbildung 25 Molekülmodell einer Hälfte des in sich inversen Kontaktionspaares $\{\text{III}' \cdot \text{LiPH}_2\}_2$ in stereoskopischer Darstellung

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL [139] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 30 % skaliert; fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen. Der besseren Übersicht wegen sind nur die Wasserstoffatome der beiden PH-Gruppen und der PH_2 -Einheit wiedergegeben. Die Abbildung zeigt das Kontaktionspaar nur zur Hälfte; die zum Dimer verknüpfenden Bindungen $\text{P3-Li1}'$ sowie $\text{Li1-P3}'$ sind mit gestrichelten Linien angedeutet.

in den Aryl-, Methylene- bzw. Methyl-Gruppen in die Strukturermittlung einbezogen und dabei den isotropen Auslenkungsparametern die um einen jeweiligen Faktor von 1,2, 1,2 bzw. 1,5 vergrößerten isotropen U-Werte der benachbarten Kohlenstoffatome zugeordnet. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 2.13 und 6.4 zusammengestellt.

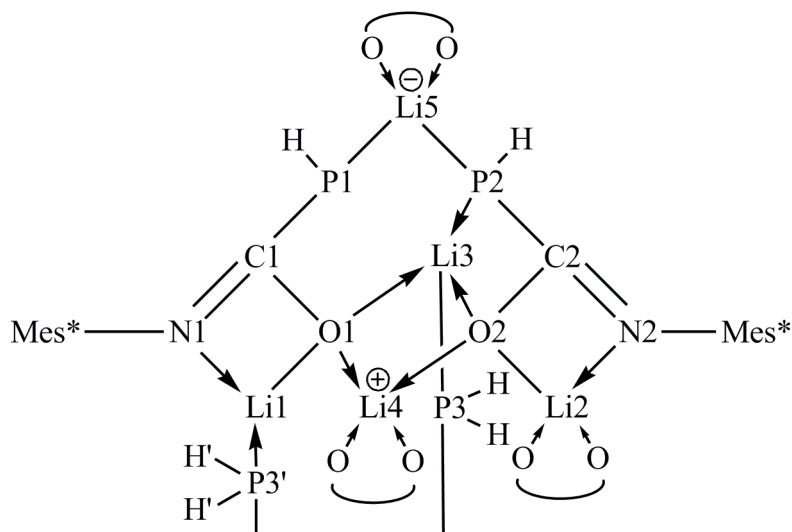


Abbildung 26 Struktur des in sich inversen Kontaktionspaares $\{\text{III}'\cdot\text{LiPH}_2\}_2$ in zweidimensionaler Projektion. Nur eine Molekülhälfte ist dargestellt; die Gruppe $[\text{H}_2\text{P3}]'$ gehört bereits zur inversen Hälfte. Mes* = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl

2.3.2.2 Strukturdiskussion

Die nochmalige Lithinierung von Bis- μ -[(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-*O*]dilithium [(*Z*)-**II**]₂ mit Lithiumphosphanid über einen Lithium-Wasserstoff-Austausch an der zum anionischen Sauerstoffatom geminal angeordneten PH₂-Gruppe hat eine im Vergleich zur Ausgangsverbindung völlig andere Struktur des gebildeten (1,2-Dimethoxyethan-1 κ^2 O,*O'*)(1,2-dimethoxyethan-2 κ^2 O,*O'*)-(Z)-[phosphanidyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-1 κ^2 N,*O*-2 κ P]dilithium (**III**). Allerdings kristallisiert nicht der in Gl. 13 mit wohl vereinfachter Formel wiedergegebene Komplex, sondern das dimere, in sich inverse Kontaktionspaar $\{\text{III}'\cdot\text{LiPH}_2\}_2$ aus. Dieses unterscheidet sich gegenüber, dem formal monomeren Komplex **III** durch das Vorliegen eines Tetramers, das jedoch von den acht 1,2-Dimethoxyethan-Liganden zwei verloren hat, damit zur Spezies (**III'**)₂ reduziert wurde und um den Einbau von zwei LiPH₂-Einheiten erweitert ist. In Abb. 25 ist das Molekülmodell einer Hälfte des in sich inversen Kontaktionspaares $\{\text{III}'\cdot\text{LiPH}_2\}_2$ mit der Verknüpfung zum Dimer stereoskopisch dargestellt; Abb. 26 zeigt stark vereinfacht eine zweidimensionale Projektion der Struktur.

Der Aufbau des dimeren, in sich inversen Kontaktionspaares $\{\text{III}'\cdot\text{LiPH}_2\}_2$ lässt sich wie folgt beschreiben: Zunächst koordiniert unter Ausbildung von zwei viergliedrigen Ringen ein etherfreies

(Li1) und ein zusätzlich (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)-komplexiertes Lithium-Kation (Li2) über Stickstoff- und Sauerstoffatom an die beiden zur asymmetrischen Einheit der Elementarzelle gehörenden Phosphanyl(*N*-aryliminoformiato)-Dianionen (Abb. 27). Man trifft also auf die gleiche Art der κ^2N,O -Koordination wie in dem von *Jichi* [67] erhaltenen tetrameren (Diethylether-*O*) [(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,6-dimethylphenyl)iminoformiato- κ^2N,O]natrium; in der vom vorausgehenden Kapitel her bekannten Dimer [(*Z*)-**II**]₂ beteiligte sich hingegen das Stickstoffatom nicht an der Koordination.

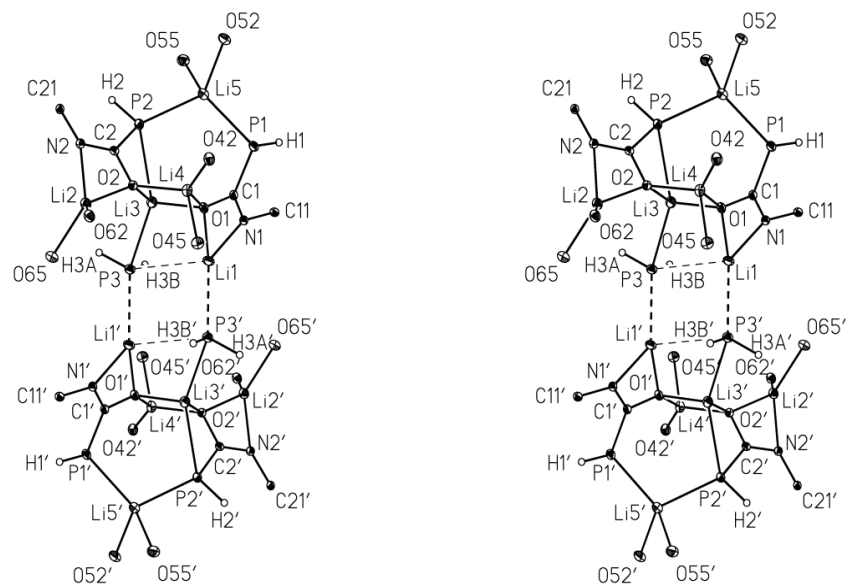


Abbildung 27 Molekülmodell der dimeren Einheit von $\{\text{III}' \cdot \text{LiPH}_2\}_2$.

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL [139] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schweren Atome auf 30 % skaliert. Übersichtlichkeitshalber wurde auf die vollständige Darstellung der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten verzichtet und nur jeweils das Kohlenstoffatom in Position 1 wiedergegeben. Auch die 1,2-Dimethoxyethan-Liganden werden nur durch die Sauerstoffatome angedeutet. Die Verknüpfung der monomeren Einheiten ist mit fett gestrichelten Bindungen wiedergegeben.

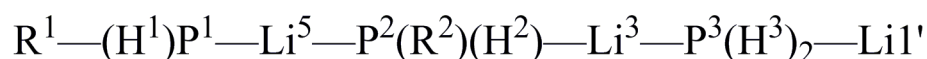
Da das R-PH^\ominus -Anion dem HSAB-Konzept [20] zufolge als weiche Base einzustufen ist, vermag das Lithium-Kation als harte Säure mit diesem Liganden nur bedingt wechselzuwirken. Demzufolge koordinieren zwei Phosphanid-Einheiten unter Ausbildung eines [Diphosphanidolithat]s an nur *ein* hier (1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)-komplexiertes Lithium-Kation Li5 und verknüpfen so die beiden [(*Z*)-Phosphanidyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato- κ^2N,O]lithium-Einheiten. Cyclisierung zu einem achtgliedrigen, aus viermal zwei jeweils gleichartigen, einander gegenüberstehenden Atomen aufgebauten 1,3-Dioxa-5,7-diphospha-2,6-dilithocan-Ring mit zunächst lokaler *m*-Pseudosymmetrie wird durch Verknüpfung der beiden Sauerstoffatome O1 und O2 über das zweite ebenfalls (1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)-komplexierte Lithium-Kation Li4 erreicht.

Die beiden mit einer Koordinationszahl von je 3 noch nicht abgesättigten Sauerstoffatome O1 und O2 ermöglichen nun mit den Atomen Li3 und P3 die Einlagerung einer Li–PH₂-Einheit und die Ausbildung eines von der Ausgangsverbindung her bereits bekannten Li₂O₂-Heterocyclus. Durch Wechselwirkung des Kation Li3 mit dem Phosphoratom P2 aus dem achtgliedrigen Ring können diese beiden Atome ihre Koordinationssphäre erweitern. Doch geht hierdurch die lokale Pseudosymmetrie *m* verloren, denn das Phosphoratom P1 bleibt aufgrund fehlender Möglichkeiten in trigonal pyramidalen Umgebung dreibindig. Wird die in Anbetracht eines verhältnismäßig langen Abstandes nur schwache Wechselwirkung zwischen den Atomen P3 und Li1 noch als Koordination gezählt, so ergibt sich mit dem Inversionszentrum in (0, ½, 0) über die Verdopplung des bisher beschriebenen Molekülteils die Ausbildung eines nahezu rechteckigen Li₂P₂-Heterocyclus. Sieht man von dem bereits angesprochenen Phosphoratom P1 und den *sp*²-hybridisierten Atomen C1 und C2 sowie N1 und N2 ab, so weisen alle Bausteine der zentralen Struktureinheit eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf. In Tab. 2.13b) sind die zugehörigen Bindungswinkel dementsprechend zusammengestellt.

Das Nummerierungsschema des in sich inversen Kontaktionenpaares {III'·LiPH₂}₂ (Abb. 27) orientiert sich an der bereits während einer ersten Beschreibung der Molekülstruktur eingeführten Laufzahl *n* (*n* = 1→5) der Lithiumatome. Sie charakterisiert als die auf das Elementsymbol direkt folgende Ziffer (*n* = 1 oder 2) alle Atome der beiden dianionischen [Phosphanidyl{*N*-(2,4,6-*tert*-butylphenyl)iminoformiato]-Liganden und mit (*n* = 4 oder 5) die beiden Li-koordinierenden 1,2-Dimethoxyethan-Moleküle. Lediglich Kation Li2 bildet mit den Atomen des durch (*n* = 6) charakterisierten, aber ebenfalls chelatisierenden, dritten 1,2-Dimethoxyethan-Liganden eine Ausnahme. In den beiden 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten läuft die Nummerierung der Aren-Kohlenstoffatome in zweiter Position nach dem Elementsymbol von (*m* = 1 bis 6) und die der *tert*-Butyl-Kohlenstoffatome in dritter Position von *Cnm*1 bis *Cnm*4 (*m* = 2, 4 oder 6). Schaut man dabei entlang der Bindung *Cnm*1-*Cnm*, d. h. vom quaternären Kohlenstoffatom des *tert*-Butyl-Substituenten zum Arenring, so sind die zugehörigen Methylgruppen im Uhrzeigersinn angeordnet. Im jeweiligen 1,2-Dimethoxyethan-Liganden erfolgt die Zählung der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome fortlaufend von (*m* = 1 bis 6). Atome des inversen Molekülteils sind durch einen Minutenstrich gekennzeichnet.

Aufgrund des Nummerierungsschemas ist die Vierfach-Koordination aller fünf Lithiumatome leicht nachvollziehbar: Kation Li1 ist an die Atome O1 und N1 sowie wesentlich schwächer an P3 und P3', Li2 an O2 und N2 sowie die Sauerstoffatome O62 und O65 eines 1,2-Dimethoxyethan-Liganden gebunden. Zu Li3 gehören die beiden Phosphoratom P2 und P3 sowie die

Sauerstoffatome O1 und O2, zu Li4 die gleichen Sauerstoffatome O1 und O2 sowie O42 und O45 aus einem 1,2-Dimethoxyethan-Molekül. Schließlich bilden die Phosphoratome P1 und P2 der beiden Phosphanyl(*N*-aryliminoformiat)-Dianionen und die Sauerstoffatome O52 und O55 eines 1,2-Dimethoxyethan-Liganden die Koordinationssphäre des Kations Li5. Auf die unterschiedlichen Li–P-Abstände wird im nächsten Abschnitt anlässlich einer alternativen Beschreibung der Molekülstruktur eingegangen; die Diskussion der Li–N- und Li–O-Abstände erfolgt später.



Li–P:	251,9	250,9	257,8	254,5	250,7 pm
P–Li–P:	109,9°		144,8°		
Li–P–Li:		102,7°		148,4°	
C1–P1–Li5–P2 +36°; P1–Li5–P2–Li3 –21°; Li5–P2–Li3–P3 –134°;					
P2–Li3–P3–Li1' –159°					

R¹, R²: [*N*-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylimino)formiato-κ²*N,O*]lithium-Substituent

Schema 7 Charakteristische Abstände und Winkel im linearen Lithiumphosphanid-Trimer des Adduktes {**III'**·LiPH₂}₂

Während sich der zuvor entwickelte Aufbau des dimeren Bis[(phosphanidyl)iminoformiat]-Phosphanid-Adduktes {**III'**·LiPH₂}₂ an der Darstellung der Verbindung orientiert, ergibt sich mit dem Aufsuchen einer aus drei R(H)P–Li-Einheiten (R = Organyl bzw. H, s. u.) zusammengesetzten Abfolge die Möglichkeit der alternativen Beschreibung als Ausschnitt aus einer Koordinationspolymer-Kette. Dabei reihen sich mit den nachfolgend angegebenen Abständen und Winkeln an Lithium und Phosphor (Schema 7) zwei Lithium-[(*N*-aryliminoformiato)lithium]phosphanid-Einheiten (oder genauer: {Phosphanidyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-1κ²*N,O*-2κ²*P*}-dilithium) und dann ein unsubstituiertes Lithiumphosphanid-Molekül über koordinative P–Li-Wechselwirkungen aneinander. Das Inversionszentrum in (0,½,0) führt zu einer Verdopplung der Abfolge; dabei treten die beiden Enden über die nur schwachen Wechselwirkungen P3⋯Li1 und Li1'⋯P3' miteinander in Kontakt (Abb. 25).

Zum Vergleich mit den von Addukt {**III'**·LiPH₂}₂ erhaltenen Werten sind in Tab. 2.16 die an monomeren, dimeren und koordinationspolymeren Lithiumphosphaniden ermittelten P–Li-Bindungslängen sowie die zugehörigen Bindungswinkel an Phosphor und Lithium zusammengestellt. Allerdings werden die mit 227 bis 233 pm ungewöhnlich kurzen Abstände später noch zu behandelnden Dimer [(dme-*O,O'*)Li–PH₂]₂ (**IV**) hier nicht zur Diskussion herangezogen.

Die an der $(\text{P-Li})_3$ -Kette des Adduktes bestimmten P-Li-Werte variieren nur geringfügig zwischen 250,7 und 257,8 pm und fallen wie die von unserem Arbeitskreis an den Phosphaniden $[(\text{dme-}O,O')\text{Li-PH}_2]_\infty$ [152] und $[(\text{diglyme-}O,O')\text{Li-P(H)CH}_3]_\infty$ [302] bestimmten Abstände in den unteren oder mittleren Bereich der nach Tab. 2.16 zwischen 248 und 266 pm streuenden Bindungslängen. Mit 289,5 bleibt aber der Kontakt $\text{P3}\cdots\text{Li1}$ bzw. $\text{Li1}'\cdots\text{P3}'$ zwischen dem Lithiumatom an Ende der jeweiligen $(\text{P-Li})_3$ -Kette und dem gegenüberliegenden Phosphoratom gerade noch innerhalb des für eine Wechselwirkung charakteristischen Bereiches; das aus den Werten von Tab. 2.16 zugängliche Mittel von 258 pm wird um einen Faktor von nur 1,12 überschritten. Infolge der Eingliederung der Li-PH_2 -Einheit in eine bereits vorgegebene Struktur unterscheiden sich die beiden in der Kette auftretenden P-Li-P- und Li-P-Li-Winkel mit Werten von $109,9$ und $144,8^\circ$ einerseits sowie $102,7^\circ$ und $148,4^\circ$ andererseits erheblich; ein direkter Einfluss auf die zugehörige P-Li-Bindungslänge ist aber nicht erkennbar.

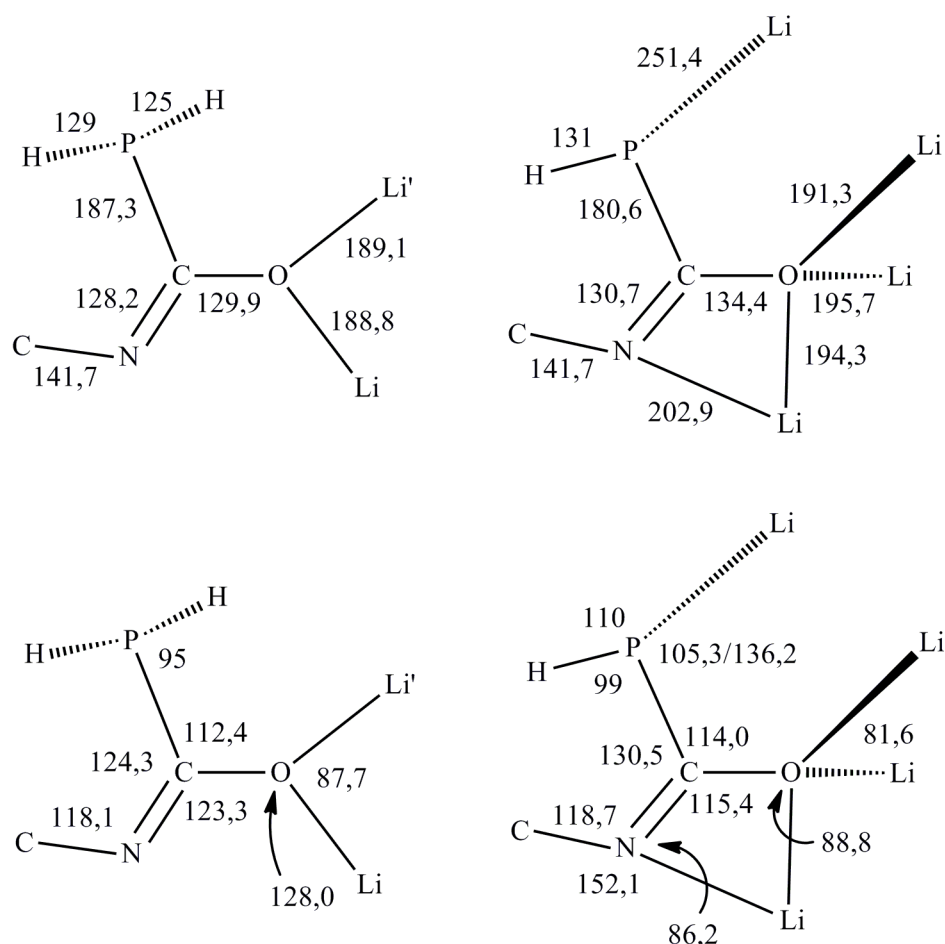
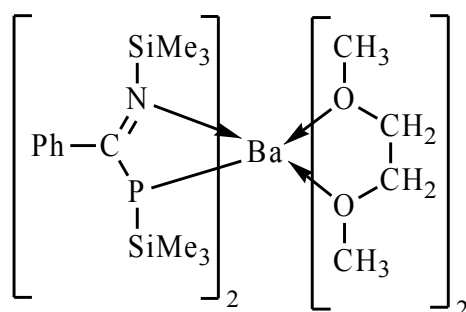


Abbildung 28 Vergleich charakteristischer Molekülparameter im Phosphanyl(*N*-aryl)iminoformiat-Anionen der dimeren Verbindung **II** (links) und in der durch Lithinierung der PH_2 -Gruppe gebildeten Phosphanidyl(*N*-aryl)iminoformiat-Einheit von Addukt $\{\mathbf{III}'\cdot\text{LiPH}_2\}_2$ mit den jeweils ankoordinierten Lithium-Kationen.

Die in der Zeichenebene liegenden Bindungslängen (pm, oben) und -winkel ($^\circ$, unten) sind maßstabsgetreu wiedergegeben. Das über eine Einfachbindung am Stickstoff gebundene Kohlenstoffatom steht für den 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten.

Im weiteren Verlauf der nun stärker ins Detail gehenden Diskussion einzelner charakteristischer Strukturelemente fallen zunächst die im Vergleich zum Monoanion von Verbindung **II** stark geänderten mittleren Bindungsparameter der beiden dilithinierten Phosphanidyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiat-Einheiten auf. Der P–C-Abstand hat sich von dem infolge einer $p(O) \rightarrow \sigma^*(P-C)$ -Wechselwirkung vergrößerten Wert von 187,3 pm auf 180,6 pm verkürzt (Abb. 28). Damit einher geht eine beachtliche Verlängerung der C–O-Bindungslänge von 129,9 auf 134,4 pm und eine etwas geringere, aber dennoch signifikante Verlängerung der C=N-Bindung von 128,2 auf 130,7 pm. Damit übertrifft der C–O-Abstand den für enolische Systeme mit 133 pm angegebenen Standard, bleibt aber unter den für Phenole typischen Länge von 136 pm [50]. Der C=N-Abstand entspricht einem Bindungsgrad von etwa 1,5; Werte um 131 pm finden sich beispielsweise in den $\sigma^2\lambda^3$ -Phosphaalkenen **32** (S. 28), **58d** und **41** (S. 45) oder in den Komplexen **38** (S. 31) und **97** [303]. Mit der Änderung der Bindungslängen geht eine Aufweitung der Winkel P–C–O und P–C–N von 112,4° auf 114,8° bzw. von 124,3° auf 130,5° einher, während sich der N–C–O-Winkel von 123,3° auf 114,4° deutlich verkleinert. Allerdings ist hierbei zu beobachten, dass sich im Unterschied zu Verbindung **II** sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff an der chelatartigen Komplexierung des jeweiligen Lithium-Kations Li1 bzw. Li2 beteiligen und eine winkelverengende elektrostatische Anziehung auf die beiden Atome ausgeübt wird.



97

Obwohl die Positionen der beide Male mit einem Abstand von 131 pm an Phosphor gebundenen Wasserstoffatome H1 und H2 über eine Röntgenstrukturanalyse nur sehr ungenau bestimmt werden können, erlauben die Torsionswinkel $H_n-P_n-C_n-N_n$ doch weitgehende Rückschlüsse auf die Bindungssituation. Mit Werten von +7° und –8° sind die Bindungen H_n-P_n und C_n-N_n jeweils synperiplanar angeordnet und liegen annähernd in einer Ebene. Diese Partialkonformation ermöglicht eine elektronische Wechselwirkung zwischen dem zur Ebene senkrecht angeordneten p-Orbital am Phosphor und dem π -System der $N_n=C_n-O_n$ -Einheit mit der zuvor geschilderten Konsequenzen einer Verkürzung des P_n-C_n -Abstandes und einer gleichzeitigen Verlängerung der vom zentralen, mit einer Winkelsumme von 359,9° bzw. 359,8° (Tab. 2.13b)) streng sp^2 -hybridi-

sierten Kohlenstoffatom C_n ausgehenden Bindungen C_n-O_n und $C_n=N_n$. Auch die ermittelten Winkeländerungen stehen im Einklang mit dieser Erklärung: So nimmt die elektrostatische Abstoßung zwischen den Bindungselektronen der aufgrund des zugehörigen Abstandes nun stärker bei den Einfachbindungen einzuordnenden C_n-O_n -Bindung und der nach wie vor zu den Doppelbindungen zu zählenden Bindung $C_n=N_n$ ab, während zwischen den Bindungen P_n-C_n und $C_n=N_n$ bzw. C_n-O_n eine Zunahme zu verzeichnen ist. Auf den möglichen Einfluss der N,O -Chelatisierung der Kationen Li_1 und Li_2 auf die Winkel wurden bereits hingewiesen.

Da bislang keine quantenchemischen Berechnungen am isolierten gasförmigen zweifach negativ geladenen Phosphanidyl(N -aryliminoformiat)-Anion oder dem zugehörigen Chelat-Monoanion mit einem N,O - und anderweitig komplexierten Lithium-Kation der Koordinationszahl 4 durchgeführt werden konnten, bleibt der Einfluss der zusätzlichen Lithinierung der PH_2 -Gruppe von Verbindung **II** auf das σ -System im Sinne eines Erhalts oder aber Schwächung der $p(O) \rightarrow \sigma^*(P-C)$ -Wechselwirkung unbekannt. Weiterhin lässt sich auch in diesem Zusammenhang nicht angeben, ob die Verlängerung der C_n-O_n -Bindung nicht doch zumindest teilweise auf eine Erhöhung der Koordinationszahl der Formiat-Sauerstoffatoms O_n von 2 in der dimeren Verbindung **II** auf hier 4 zurückzuführen ist. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass nach den quantenchemischen Untersuchungen von *Tsipis* [167] die Koordination eines Lithium-Kations an das Sauerstoffatom der Carbonyl-Gruppe eines Acylphosphans keinen Einfluss auf die Länge der $P-C$ -Bindung hat. Im Addukt $\{\mathbf{III}' \cdot LiPH_2\}_2$ sind aber insgesamt jeweils drei Lithium-Kationen unter Berechnung von Tetraeder-Positionen an die betreffenden Sauerstoffatome der beiden Phosphanidyl(N -aryliminoformiate) koordiniert. Aufgrund einer derart massiven elektrostatischen Wechselwirkung ist deshalb nicht auszuschließen, dass das nichtbindende Elektronenpaar am Sauerstoffatom für eine $p(O) \rightarrow \sigma^*(P-C)$ -Rückbindung (Abb.19) nicht mehr zur Verfügung steht. Die $P-C$ -Bindung wird nicht mehr geschwächt; der zugehörige mittlere Abstand im Addukt $\{\mathbf{III}' \cdot LiPH_2\}_2$ ist gegenüber Verbindung **II** um 7 pm verkürzt.

Die Bindungslängen und -winkel fallen in den beiden 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten innerhalb der dreifachen Standardabweichung gleich aus und unterscheiden sich nicht von den für derartige Einheiten üblichen Werten. Die schon in Verbindung **I** und **II** beobachtete Verkleinerung vom idealen Winkel von 120° für sp^2 -hybridisierte Atome an den Aren-Kohlenstoffatom mit *tert*-Butyl-Substituenten, sowie eine entsprechende Vergrößerung derselben an Kohlenstoffatomen ohne Substituenten ist auch hier in beiden Ringen zu beobachten. Nichtsdestotrotz fällt der Mittelwert für den $C_{Aren}-C_{Aren}-C_{Aren}$ -Winkel im Phenyl-Ring mit $119,9^\circ$ nahezu ideal aus.

Tabelle 2.13 Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$), charakteristische Torsionswinkel und Kontaktabstände sowie Angaben zu einigen Ausgleichsebenen einschließlich zugehöriger Winkel zwischen den Flächennormalen

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatenungenauigkeiten (Tab. 6.4) auch den Fehlereinfluss der Gitterkonstanten (Tab. 2.4). Die Lagen der mit Minutenzeichen gekennzeichneten Atome berechnen sich über die Symmetrieoperation $(-x+1, -y+1, -z+1)$ aus den Werten der Tab. 6.4. Das Vorzeichen des 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 [151]. Die jeweilige Ausgleichsebene wird durch die Positionen der mit einem Stern (*) gekennzeichneten Atome definiert.

a) Bindungslängen

<i>(Phosphanidyl)iminoformiat-Anionen</i>				<i>2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituenten^{a)}</i>			
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	MW.		<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	
<i>Pn–Cn</i>	180,1(3)	181,1(3)	180,6	<i>Cn1–Cn2</i>	141,3(4)	140,6(3)	
<i>Cn–On</i>	134,2(3)	134,6(3)	134,4	<i>Cn1–Cn6</i>	143,6(4)	142,9(4)	
<i>Cn–Nn</i>	130,8(3)	130,6(3)	130,7	<i>Cn2–Cn3</i>	140,9(3)	140,3(4)	
<i>Nn–Cn1</i>	141,1(3)	142,3(3)	141,7	<i>Cn3–Cn4</i>	137,1(4)	137,5(4)	
<i>Nn–Lin</i>	199,1(5)	206,6(5)	202,9	<i>Cn4–Cn5</i>	140,3(4)	138,9(4)	
<i>On–Lin</i>	195,2(5)	193,4(5)	194,3	<i>Cn5–Cn6</i>	138,6(4)	139,6(4)	
<i>On–Li3</i>	189,6(5)	201,8(5)	195,7	<i>Cn2–Cn21</i>	155,7(4)	154,8(4)	
<i>On–Li4</i>	191,1(5)	191,4(5)	191,3	<i>Cn21–Cn22</i>	153,5(4)	153,0(4)	
<i>Pn–Hn</i>	131(4)	131(3)	131	<i>Cn21–Cn23</i>	154,9(4)	155,6(4)	
				<i>Cn21–Cn24</i>	154,6(4)	154,4(4)	
				<i>Cn4–Cn41</i>	154,2(4)	153,5(4)	
<i>Li₃P₃-Kette^{b)}</i>				<i>Cn41–Cn42</i>	152,1(4)	152,3(4)	
<i>P1–Li5</i>	251,9(5)	<i>P2–Li5</i>	250,9(5)	<i>Cn41–Cn43</i>	153,2(4)	153,6(4)	
<i>P2–Li3</i>	257,8(5)	<i>P3–Li3</i>	254,5(5)	<i>Cn41–Cn44</i>	153,0(5)	153,7(4)	
<i>P3–Li1'</i>	250,7(5)	<i>P3–Li1</i>	289,5(5)	<i>Cn6–Cn61</i>	155,2(4)	154,2(4)	
<i>P3–H3A</i>	132(4)	<i>P3–H3B</i>	123(5)	<i>Cn61–Cn62</i>	153,9(4)	153,8(4)	
				<i>Cn61–Cn63</i>	153,3(4)	153,7(4)	
				<i>Cn61–Cn64</i>	153,5(4)	153,9(4)	
				<i>1,2-Dimethoxyethan-Liganden^{c)}</i>			
	<i>n = 4</i>	<i>n = 5</i>	<i>n = 6</i>				
<i>Li2–On2</i>	-	-	197,8(5)				
<i>Li2–On5</i>	-	-	203,1(5)	<i>intramolekulare Kontakte</i>			
<i>Lin–On2</i>	202,2(5)	199,3(5)	-	<i>C1···Li1</i>	233	<i>C2···Li2</i>	234
<i>Lin–On5</i>	201,6(5)	210,0(6)	-	<i>Li1···Li3</i>	282	<i>Li3···Li4</i>	253
<i>Cn1–On2</i>	141,7(4)	143,0(4)	141,7(3)	<i>Li1···Li1'</i>	401		
<i>On2–Cn3</i>	142,6(4)	142,6(4)	142,9(3)	<i>O1···O2</i>	293	<i>P3···P3'</i>	363
<i>Cn3–Cn4</i>	150,6(4)	148,7(5)	148,6(4)				
<i>Cn4–On5</i>	142,0(3)	141,8(4)	142,7(3)				
<i>On5–Cn6</i>	142,0(4)	142,5(4)	142,3(4)				

Mittelwerte: ^{a)} $C_{Aren}-C_{Aren}$ 140,1; $C_{Aren}-C_{tert-Bu}$ 154,6; $C_{tert-Bu}-C_{tert-Bu}$ 153,6; ^{b)} P–Li (Kette) 253,2; ^{c)} Li–O 202,3; C–O 142,3; C–C 149,3

b) Bindungswinkel^{c)}*(Phosphanidyl)iminoformiat*

PCN-Einheit	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	MW.		<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	MW.
<i>Pn-Cn-On</i>	114,8(2)	113,2(2)	114,0	<i>Cn-On-Lin</i>	88,2(2)	89,3(2)	88,8
<i>Pn-Cn-Nn</i>	130,7(2)	130,3(2)	130,5	<i>Cn-On-Li3</i>	128,6(2)	96,2(2)	112,4
<i>On-Cn-Nn</i>	114,4(2)	116,3(2)	115,4	<i>Cn-On-Li4</i>	129,0(2)	126,7(2)	127,8
<i>Cn-Nn-Cn1</i>	121,3(2)	116,1(2)	118,7	<i>Lin-On-Li3</i>	94,4(2)	128,3(2)	111,4
<i>Cn-Nn-Lin</i>	87,5(2)	84,9(2)	86,2	<i>Lin-On-Li4</i>	133,3(2)	134,3(2)	133,8
<i>Cn1-Nn-Lin</i>	149,1(2)	155,0(2)	152,1	<i>Li3-On-Li4</i>	83,2(2)	79,9(2)	81,6
<i>Cn-Pn-Li5</i>	105,3(1)	136,2(2)	–				
<i>Cn-Pn-Hn</i>	99(2)	98(1)	99	PH ₂ -Anion	X = B	X = B	
<i>Li5-Pn-Hn</i>	106(2)	114(1)	110	<i>Li1-P3-Li1'</i>	95,8(1)	–	
<i>Li3-P2-C2</i>	–	68,3(1)	–	<i>Li1-P3-Li3</i>	62,1(1)	–	
<i>Li3-P2-Li5</i>	–	102,7(2)	–	<i>Li3-P3-Li1'</i>	148,4(2)	–	
<i>Li3-P2-H2</i>	136(1)	–	–	<i>Li1-P3-H3X</i>	148(2)	75(2)	
Winkelsumme: <i>Cn</i>	359,9	359,8		<i>Li1'-P3-H3X</i>	115(2)	99(2)	
<i>Nn</i>	357,9	356		<i>Li3-P3-H3X</i>	92(2)	96(2)	
<i>Pn</i>	310	–		<i>H3A-P3-H3B</i>	92(3)	–	

Verzerrt tetraedrische Umgebung der Lithiumatome Lim

<i>O1-Li1-N1</i>	68,8(2)	<i>O1-Li3-O2</i>	96,9(2)		
<i>N1-Li1-P3</i>	128,6(2)	<i>O1-Li3-P2</i>	104,7(2)		
<i>O1-Li1-P3</i>	94,5(2)	<i>O2-Li3-P2</i>	69,1(2)		
<i>N1-Li1-P3'</i>	133,7(2)	<i>O1-Li3-P3</i>	108,1(2)		
<i>O1-Li1-P3'</i>	149,9(3)	<i>O2-Li3-P3</i>	118,3(2)		
<i>P3-Li1-P3'</i>	84,2(1)	<i>P2-Li3-P3</i>	144,8(2)	MW. <i>O_{dme}-Li-O_{dme}</i>	81,9
<i>N2-Li2-O2</i>	68,5(2)	<i>O1-Li4-O2</i>	100,0(2)	<i>P2-Li5-P1</i>	109,9(2)
<i>N2-Li2-O62</i>	122,9(3)	<i>O1-Li4-O42</i>	138,8(3)	<i>P1-Li5-O52</i>	105,5(2)
<i>O2-Li2-O62</i>	116,3(2)	<i>O2-Li4-O42</i>	116,8(2)	<i>P2-Li5-O52</i>	128,8(2)
<i>N2-Li2-O65</i>	136,2(3)	<i>O1-Li4-O45</i>	102,5(2)	<i>P1-Li5-O55</i>	141,8(3)
<i>O2-Li2-O65</i>	138,4(3)	<i>O2-Li4-O45</i>	109,7(2)	<i>P2-Li5-O55</i>	91,6(2)
<i>O62-Li2-O65</i>	80,7(2)	<i>O45-Li4-O42</i>	82,8(2)	<i>O52-Li5-O55</i>	82,2(2)

Chelatligand 1,2-Dimethoxyethan-Liganden an Li2, Li4 und Li5

	<i>m</i> = 2; <i>n</i> = 6	<i>m</i> , <i>n</i> = 4	<i>m</i> , <i>n</i> = 5	MW.
<i>Lim-On2-Cn1</i>	123,7(2)	125,0(2)	123,8(2)	125,6
<i>Lim-On5-Cn6</i>	131,6(2)	121,7(2)	127,5(2)	
<i>Lim-On2-Cn3</i>	106,4(2)	105,5(2)	110,6(2)	108,2
<i>Lim-On5-Cn4</i>	111,8(2)	110,5(2)	104,1(2)	
<i>Cn1-On2-Cn3</i>	113,9(2)	112,4(2)	112,4(2)	112,7
<i>Cn6-On5-Cn4</i>	112,2(2)	113,1(2)	112,0(3)	
<i>On2-Cn3-Cn4</i>	106,3(2)	107,6(2)	108,2(3)	107,3
<i>On5-Cn4-Cn3</i>	107,5(2)	107,0(2)	107,3(3)	

<i>2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituenten^{d)}</i>					
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2		<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2
<i>Nn-Cn1-Cn2</i>	122,1(2)	120,9(2)	<i>Cn2-Cn21-Cn22</i>	117,7(2)	109,4(2)
<i>Nn-Cn1-Cn6</i>	118,7(2)	119,8(2)	<i>Cn2-Cn21-Cn23</i>	108,9(2)	117,0(2)
<i>Cn2-Cn1-Cn6</i>	119,2(2)	119,1(2)	<i>Cn2-Cn21-Cn24</i>	108,8(2)	107,8(2)
<i>Cn1-Cn2-Cn3</i>	118,3(2)	118,4(2)	<i>Cn22-Cn21-Cn23</i>	106,9(2)	109,1(2)
<i>Cn2-Cn3-Cn4</i>	123,5(2)	123,2(2)	<i>Cn22-Cn21-Cn24</i>	105,6(2)	107,1(2)
<i>Cn3-Cn4-Cn5</i>	117,1(2)	117,2(2)	<i>Cn23-Cn21-Cn24</i>	108,7(2)	106,0(2)
<i>Cn4-Cn5-Cn6</i>	123,0(2)	123,0(2)	<i>Cn4-Cn41-Cn42</i>	112,1(2)	112,3(2)
<i>Cn5-Cn6-Cn1</i>	118,6(2)	118,0(2)	<i>Cn4-Cn41-Cn43</i>	110,4(2)	110,5(2)
			<i>Cn4-Cn41-Cn44</i>	108,7(2)	107,9(2)
<i>Cn1-Cn2-Cn21</i>	127,6(2)	126,8(2)	<i>Cn42-Cn41-Cn43</i>	108,3(3)	108,1(3)
<i>Cn3-Cn2-Cn21</i>	114,0(2)	114,8(2)	<i>Cn42-Cn41-Cn44</i>	108,5(3)	108,1(2)
<i>Cn3-Cn4-Cn41</i>	123,3(2)	122,2(2)	<i>Cn43-Cn41-Cn44</i>	108,7(3)	109,9(3)
<i>Cn5-Cn4-Cn41</i>	119,5(2)	120,6(2)	<i>Cn6-Cn61-Cn62</i>	112,0(2)	112,2(2)
<i>Cn1-Cn6-Cn61</i>	122,5(2)	122,3(2)	<i>Cn6-Cn61-Cn63</i>	112,6(2)	113,4(2)
<i>Cn5-Cn6-Cn61</i>	118,9(2)	119,6(2)	<i>Cn6-Cn61-Cn64</i>	109,9(2)	107,6(2)
			<i>Cn62-Cn61-Cn63</i>	105,7(2)	106,6(2)
			<i>Cn62-Cn61-Cn64</i>	106,4(2)	106,8(2)
			<i>Cn63-Cn61-Cn64</i>	110,0(2)	110,0(2)

^{d)} Mittelwerte: *N-C_{Aren}-C_{Aren}* 120,4; *C_{Aren}-C_{Aren}-C_{Aren}* 119,9; *C_{Aren}-C_{Aren}-C_{tert-Bu}* 121,0; *C_{tert-Bu}-C_{tert-Bu}-C_{tert-Bu}* 107,8;

c) Torsionswinkel

<i>Molekülgerüst</i>	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>Li₃P₃-Abfolge</i>		
<i>Hn-Pn-Cn-Nn</i>	+7	-8	<i>C1-P1-Li5-P2</i>	+36	
<i>Pn-Cn-Nn-Cn1</i>	0	-1	<i>P1-Li5-P2-Li3</i>	-21	
<i>Pn-Cn-On-Lin</i>	-168	-165	<i>Li5-P2-Li3-P3</i>	-134	
<i>Pn-Cn-On-Li3</i>	+98	-37	<i>P2-Li3-P3-Li1'</i>	-159	
<i>Pn-Cn-On-Li4</i>	-19	+45			
<i>Nn-Cn-On-Li3</i>	-84	+138	<i>Aryl-Substituenten</i>	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2
<i>Nn-Cn-On-Li4</i>	+159	-139	<i>Cn-Nn-Cn1-Cn2</i>	+81	+83
<i>C1-O1-Li(n+2)-O2</i>	-137	+137	<i>Cn1-Cn2-Cn21-Cn22</i>	+4	+8
<i>C2-O2-Li(n+2)-O1</i>	+128	-92	<i>Cn3-Cn4-Cn41-Cn42</i>	-6	+6
<i>Li1-O1-Li(n+2)-O2</i>	+132	-88	<i>Cn5-Cn6-Cn61-Cn62</i>	-1	+4
<i>Li2-O2-Li(n+2)-O1</i>	-139	+134			
<i>Lin-On-Li3-P3</i>	+9	-23	<i>1,2-Dimethoxyethan Molekülgerüst</i>		
<i>Lin-On-Li3-P2</i>	-158	+119	<i>Li3-O2-Li2-O62</i>	+139	
<i>Cn-On-Li3-P2</i>	-67	24	<i>Li4-O2-Li2-O62</i>	+22	
<i>On-Li3-P2-Li5</i>	+24	+116	<i>O2-Li2-O62-C63</i>	-173	
<i>O1-Li3-P2-C2</i>	-111	-	<i>Li1-O1-Li4-O45</i>	+25	
<i>N2-C2-P2-Li3</i>	-144	-	<i>Li2-O2-Li4-O45</i>	+26	

N2–C2–P2–Li5	–	+130	O1–Li4–O45–C44	+144
On–Cn–Pn–Li5	–66	–56	C1–P1–Li5–O52	+178
C2–P2–Li3–P3	+90	–	Li3–P2–Li5–O52	–152
C2–P2–Li5–P1	+51	–	P1–Li5–O52–C53	+135

1,2-Dimethoxyethan-Chelatringe

C43–C44–O45–Li3	–33	C53–C54–O55–Li5	+49	C63–C64–O65–Li2	+23
C44–O45–Li4–O42	+6	C54–O55–Li5–O52	–24	C64–O65–Li2–O62	+5
O45–Li4–O42–C43	+25	O55–Li5–O52–C53	–6	O65–Li2–O62–C63	–33
Li4–O42–C43–C44	–49	Li5–O52–C53–C54	+35	Li2–O62–C63–C64	+55
O42–C43–C44–O45	+56	O52–C53–C54–O55	–58	O62–C63–C64–O65	–51

d) Ausgleichsebenen und zugehörige Abweichungen der Atome

A₁ (Ausgleichsebene des Heteroallyl-Systems) (n = 1)

N1*	C1*	O1*	Li1*	P1	C11	C14	C141	Li3	Li4
–4,7	6,6	–4,7	2,9	40,2	9,5	29,8	36	–162,2	56,6

A₂ (Ausgleichsebene des Heteroallyl-Systems) (n = 2)

N2*	C2*	O2*	Li2*	P2	C21	C24	C241	Li3	Li4
–4,6	6,6	–4,7	2,8	48,5	17,8	64,1	88,7	145,1	–96,9

B₁ (Ausgleichsebene des 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituenten) (n = 1)

C11*	C12*	C13*	C14*	C15*	C16*	N1	C121	C122	C141	C142	C161	C162
–3,8	2,3	1,0	–2,9	1,4	2,0	–10,8	11,8	25,0	–5,0	–16,6	14,9	23,9

B₁ (Ausgleichsebene des 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituenten) (n = 2)

C21*	C22*	C23*	C24*	C25*	C26*	N2	C221	C224	C241	C242	C261	C262
7,0	–3,8	–2,2	5,0	–1,8	–4,2	36,6	–12,5	–29,2	26,4	24,0	–23,5	–47,3

C (Ausgleichsebene des Li₂O₂-Rings)

O1*	Li3*	O2*	Li4*	C1	C2	Li1	Li2	P2	P3	O42	O45
–1,2	1,1	–1,1	1,2	70,0	105,8	–145,0	–101,9	235,4	–199,5	64,0	–178,3

D (Ausgleichsebene am Diphosphanidolithiat)

C1*	P1*	Li5*	P2*	Li3*	O1	O52	O55	C2	O2	P3	Li1'
22,0	–31,3	23,5	–12,2	–2,0	–47,0	–41,2	180,8	–145,6	–185,2	93,6	97,4

E (Ausgleichsebene des viergliedrigen Heterocyclus mit der Kante P2–Li3)

P2*	C2*	O2*	Li3*	Li5	O1	Li4	N2	Li2
13,1	–25,5	22,6	–10,2	220,9	165,4	197,7	–99,2	–92,0

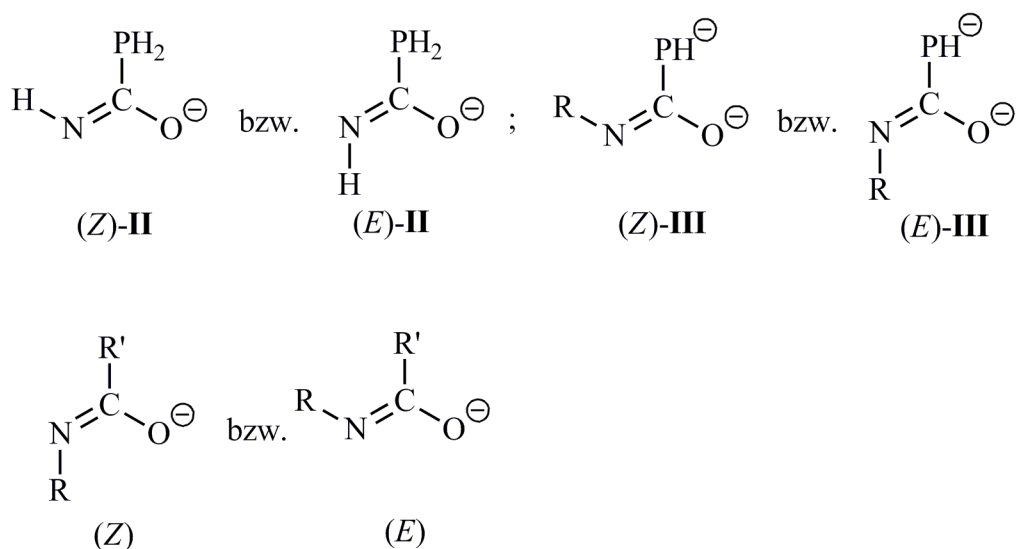
F (Ausgleichsebene des viergliedrigen Heterocyclus mit der Kante P3–Li3)

P3*	Li1*	O1*	Li3*	P2	C1	O2	Li4	Li1'	P3'
-4,7	5,9	-8,4	7,2	86,6	88,7	-149,9	-154,5	666,0	676,6

Winkel zwischen den Flächennormalen: A₁/B₁ 88,5°; A₂/B₂ 86,9°; A₁/C 68,4°; A₂/C 75,6°; C/D 75,8°; C/E 75,9°; C/F 52,2°; D/E 65,1°; D/F 24,8°; E/F 82,0°

2.3.2.3 Azaenolate als Chelatliganden am Lithium

Da Verbindung **II** und dessen an der PH₂-Gruppe nochmals lithiniertes Derivat **III** sowie das zugehörige dimere Kontaktionenpaar {**III'**·LiPH₂}₂ mit den charakteristischen Azaenolat-Gruppen zu den Imidocarboxylaten gehört (Schema 8), empfiehlt sich zum Vergleich die Suche nach den Strukturen analoger organischer Verbindungen. In Kenntnis weiterer Beispiele lässt sich insbesondere die Frage klären, ob die in Komplex **II** und dem dimeren Kontaktionenpaar {**III'**·LiPH₂}₂ unterschiedliche Koordination des Lithium-Kations nur durch das anionische Sauerstoffatom bzw. unter Ausbildung eines Chelatrings sowohl durch das Sauerstoff- als auch das Stickstoffatom eines Azaenolats bereits anderweitig beobachtet worden ist. Einige in dieser Hinsicht einschlägige Beispiele wurden Ende der 90er Jahre von *Seebach* u. Mitarb. [304, 305] sowie von *Chivers* et al. [306] veröffentlicht.



Schema 8 (E)-/(Z)-Konfiguration des C-Phosphanyl- (links) und C-Phosphanidylazaenolats im Vergleich mit den entsprechenden C-Organyl-Verbindungen

Im Rahmen ihrer Untersuchungen zur Lithinierung und C-Alkylierung kleiner Peptide gingen *Seebach* u. Mitarb. [304, 305] der Frage nach, welche Struktur einfachen lithinierten Carbonsäureamiden als Modellverbindungen zukommt. Setzt man in Tetrahydrofuran gelöstes *N*-Isopropylbenzamid in Gegenwart einer etwa äquimolaren Menge 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (TMEDA)

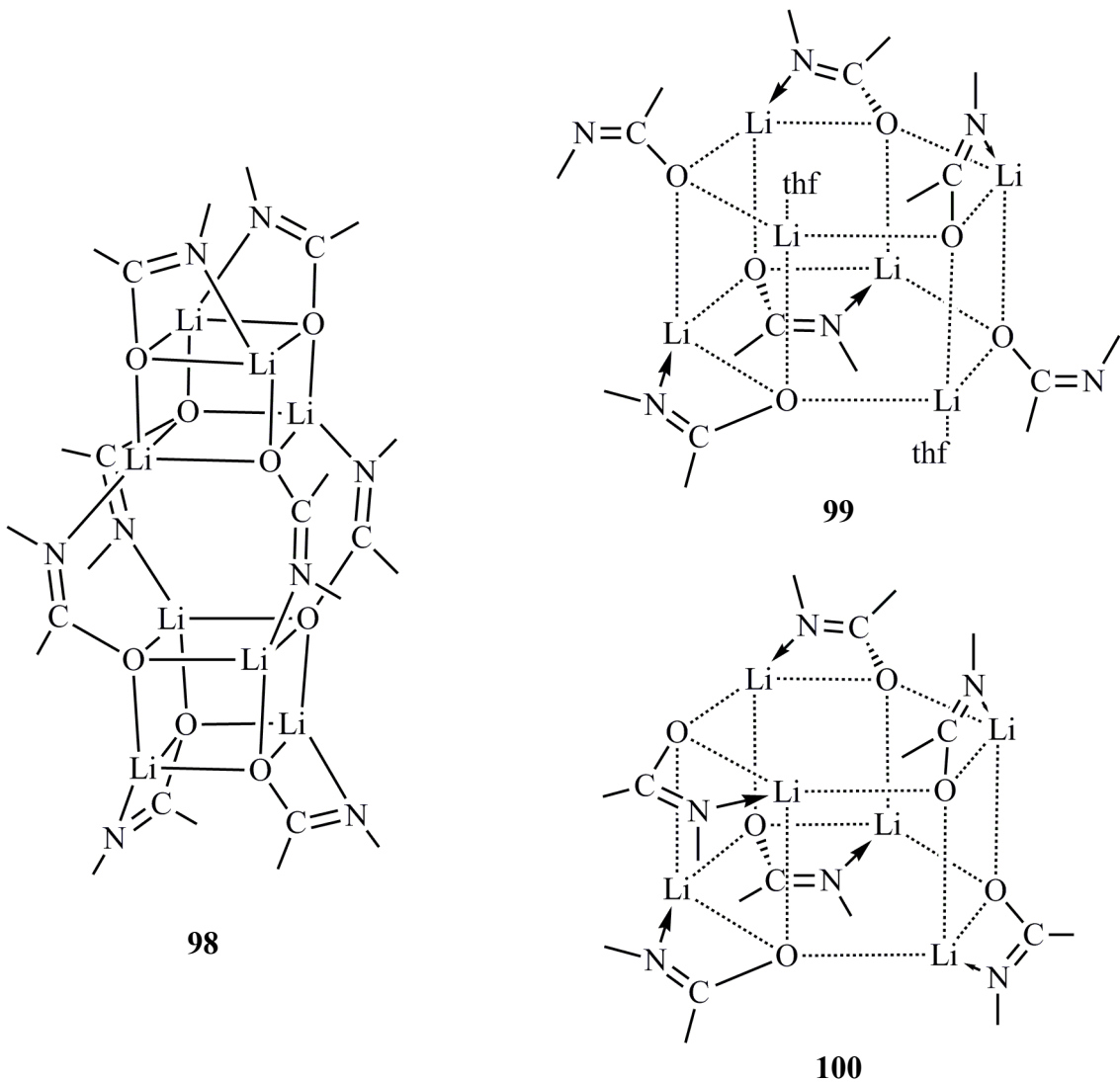
bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*-Butyllithium um und lässt anschließend Hexan über die Gasphase langsam in den in einem Exsikator aufbewahrten Ansatz eindiffundieren, so scheidet sich das bei der Lithinierung der N–H-Gruppe gebildete Azaenolat als Oligomer ab. Unter identischen Bedingungen erhielten aber die Autoren Kristalle unterschiedlicher Zusammensetzung: zum einen ein solvensfrei in der Raumgruppe $P2_1/c$ anfallendes Oktamer **98** [304], zum anderen einen sich in der Raumgruppe $C2/c$ abscheidenden (1/1)-Packungskomplex [305] aus fehlgeordneten Tetrahydrofuran-Molekülen und Hexameren (**99**) der Symmetrie C_2 , die zwei weitere an Lithium koordinierte THF-Liganden aufweisen. Gründe für das Auftreten unterschiedlicher Komplexe sind offensichtlich unbekannt. Das ebenfalls im Ansatz vorhandene 1,2-Bis(dimethylamino)ethan koordiniert überraschender Weise nicht an Lithium. Bindungslängen und -winkel des Oktamers sind, obwohl bei einigen schwereren Atomen nur eine Verfeinerung der isotropen Auslenkungsparameter möglich war, für einen Vergleich mit entsprechenden Daten der Komplexe **II** und $\{\text{III}'\cdot\text{LiPH}_2\}_2$ besser geeignet als die durch Fehlordnungen verfälschten Molekülparameter des Hexamers.

Das Oktamer baut sich aus zwei übereinandergestellten Li_4O_4 -Würfeln mit Lithium- und Sauerstoffatomen in stets alternierender Anordnung auf, so dass die untere und obere Horizontalfläche eines jeden Würfels senkrecht zur Vertikalen um 90° gegeneinander verdreht sind. Zur Vereinfachung der nachfolgenden Diskussion empfiehlt es sich aber, nur eine untere, eine obere und zwei mittlere Horizontalflächen einzuführen. Alle *N*-Isopropyliminobenzoat-Anionen sind (*E*)-konfiguriert; vier dieser Liganden verbinden über ihre alternierend nach oben und unten ausgerichteten $\text{H}_5\text{C}_6\text{-C=N-}i\text{-Pr}$ -Fragmente die beiden mittleren Horizontalflächen aus dem unteren und oberen Würfel (Abb. 29). Die zugehörigen Li–O-Abstände variieren nur geringfügig zwischen 301,3 und 305,9 pm (Werte aus der CSD [71]), sind aber bei einem Mittel von 303,3 pm für eine effektive Koordination zu lang, so dass man hier nicht vom Vorliegen eines dritten mittleren Würfels ausgehen darf.

Je zwei weitere $\text{H}_5\text{C}_6\text{-C=N-}i\text{-Pr}$ -Fragmente überbrücken als Teile von Chelatringen einander gegenüberliegende Li–O-Kanten der unteren und oberen Horizontalfläche; ihre Anordnung folgt der $\bar{4}$ -Pseudosymmetrie des Gesamtkomplexes **98**. Der zugehörige mittlere Li–O-Kontakt ist mit 219,7 pm bemerkenswert lang; der als Biss bezeichnete Abstand zwischen Stickstoff- und Sauerstoffatom beträgt im Mittel 224,6 pm und ist gegenüber dem an den Liganden zwischen unterem und oberem Würfeln ermittelten Wert von 227,7 pm nur schwach verkürzt. Im Gegensatz zu den recht langen Li–O-Kontakten sind jedoch die in der unteren und oberen Horizontalfläche direkt benachbarten Li–O-Abstände im Mittel mit 190,0 pm sehr kurz. Die restlichen, bislang nicht angesprochenen Li–O-Abstände in den beiden mittleren Horizontalflächen und den insgesamt acht

Vertikalflächen variieren nur geringfügig und entsprechen mit einem Mittelwert von 197,0 pm dem Standard [290, 291].

Der aus acht Einzelwerten berechnete mittlere C–O-Abstand beträgt 131, der mittlere C=N-Abstand 128 pm. Im Vergleich hierzu sind die am Komplex $\{\text{III}' \cdot \text{LiPH}_2\}_2$ zu 134,4 und 130,7 pm ermittelten Parameter (Abb. 28) um etwa 3 pm verlängert; in Bezug auf das Phosphanyl(*N*-aryl-iminoforniat)-Anion von **II** ergibt sich lediglich eine geringfügige Verkürzung des C–O-Abstandes um 1,1 pm auf 129,9 pm; die Länge der C=N-Bindung bleibt gleich.



Li–O (Chelat)	219,7	Li–O (Chelat-Nachbar)	190,0	Li–O (Chelat)	208,5	Li–O (Chelat-Nachbar)	186,9
N···O (Biss)	224,6	Li···O (vertikal)	197,0	N···O (Biss)	221,7	Li···O (vertikal)	196,3
N···O (Brücke)	227,7						

Abbildung 29 Struktur des von *Seebach* u. Mitarb. erhaltenen oktameren (**98** [304]) und hexameren (**99** [305]) sowie des von *Chivers* et al. beschriebenen hexameren Azaenolats (**100** [306]) unter Angabe charakteristischer Abstände (pm)

Die Mittelwertbildung wird im Text erläutert; Komplex **99** blieb dabei unberücksichtigt.

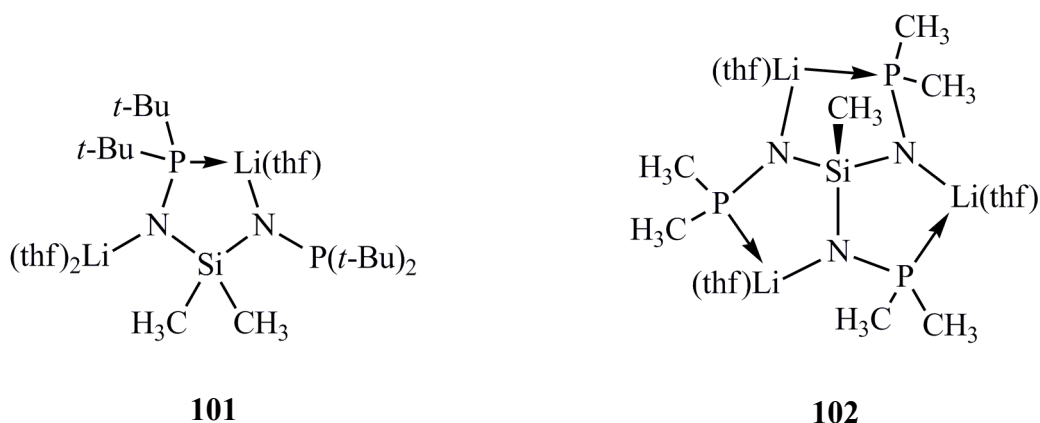
Im Gegensatz zum Oktamer sind sowohl (*E*)- als auch (*Z*)-konfiguriertes *N*-Isopropyliminobenzoat an der Struktur des Hexamers **99** beteiligt. Die Lithium- und Sauerstoffatome bauen in alternierender Anordnung ein leicht gewelltes hexagonales Prisma auf. In beiden Li_3O_3 -Horizontalflächen werden je zwei Lithiumatome unter Ausbildung viergliedriger Chelatringe von den Stickstoffatomen (*E*)-konfigurierter Liganden koordiniert; dem jeweils dritten Lithiumatom ist ein THF-Molekül zugeordnet, während das benachbarte Sauerstoffatome zu einem (*Z*)-konfigurierten Liganden gehört. Die Substituenten respektive Liganden am oberen und unteren sechsgliedrigen Li_3O_3 -Ring sind zwar identisch, unter Erhalt einer zweizähligen Drehachse (s. o.) aber gegeneinander verdreht.

Chivers et al. [306] arbeiteten einige Jahre später eine zur Lithinierung NH-haltiger Carbonsäureamide alternative Darstellungsmethode aus. Sie setzten *tert*-Butylisocyanat und *tert*-Butylisothiocyanat mit *n*-Butyllithium bei 0 °C in Hexan um. Unter nukleophilem Angriff des Carbanions am Kohlenstoffatom der C=O- oder C=S-Gruppe bildet sich das zugehörige Azaenolat bzw. Azaenthioat; damit entspricht diese Reaktion der von uns im Rahmen der vorliegenden Dissertation durchgeführten Addition von Lithiumphosphanid an 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat. Wie bei Verbindung **II** zeigen auch hier die an Lösungen der Verbindungen in *d*₆-Benzol aufgenommenen ¹H-, ¹³C und ⁷Li-NMR-Spektren das Vorliegen nur eines Isomers.

Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen des mit quantitativer Ausbeute isolierten Azaenolats bzw. Azaenthioats ergaben das Vorliegen unterschiedlich aufgebauter Hexamere, denen aber beide Male ein hexagonales Li_6E_6 -Prisma (E = O, S) mit den Lithium- und Chalkogenatomen in alternativer Anordnung als Grundkörper, die (*E*)-Konfiguration an der C=N-Bindung der Liganden und die Koordination sowohl der Chalkogen- als auch der Stickstoffatome an Lithium zu eigen ist. Im Azaenolat überbrücken (*n*-Bu)C=N(*t*-Bu)-Einheiten jede zweite in den beiden Li_3O_3 -Sechsecken direkt übereinander liegende Kante, so dass sich eine dreilappige („trilobate“) Struktur der Pseudosymmetrie D_3 ausbildet. Der Komplex weist mit der dimeren Verbindung **II** weitgehend übereinstimmend (128,2 u. 129,9 pm; Abb. 28) einen mittleren C=N- und C–O-Abstand von 127,9 bzw. 131,3 pm auf; für Li–N wird ein Mittel von 200,4 pm angegeben. In den planaren horizontal ausgerichteten Li_3O_3 -Ebenen sind die durch (*n*-Bu)C=N(*t*-Bu)-Einheiten überbrückten Li–O-Kanten mit im Durchschnitt 208,5 pm am längsten, die unverbrückten hingegen mit 186,9 pm sehr kurz; der zugehörige N⋯O-Biss nimmt einen Mittelwert von 221,7 an. Die Li–O-Abstände zwischen den beiden Li_3O_3 -Ebenen liegen mit 196,3 pm zwischen den beiden bereits genannten Werten. Für das von *Seebach* et al. publizierte Oktamer **98** ließen sich zwar innerhalb jeder Gruppe größere, aber dennoch weitgehend ähnliche Mittelwerte von 219,7 (Li–O-Chelat), 224,6 (N⋯O-

Biss) sowie 190,0 (Li–O Chelat-Nachbar) sowie 197,0 pm (Li–O vertikal) aus der CSD [71] ermitteln. Das hexamere Azaenolat zeigt mit einer Schaufelrad-Struktur, in der die (*n*-Bu)C=N(*t*-Bu)-Einheiten zwischen den Li₃S₃-Flächen angeordnet sind, einen andersartigen Aufbau. Der mittlere C=N-Abstand beträgt hier 126,5 pm.

Zwei Komplexe, die zum Vergleich der am dimeren Kontaktenpaar {**III'**·LiPH₂}₂ ermittelten N–Li- und P–Li-Abstände mit Literaturwerten gut geeignet sind, wurden kürzlich von *Roesky, Stalke* u. Mitarb. [307] veröffentlicht. Die Autoren setzten die aus thermisch verhältnismäßig stabilem Amino(di-*tert*-butyl)phosphan *t*-Bu₂P–NH₂ und Dichlordimethyl- sowie Trichlormethylsilan im Molverhältnis 2:1 bzw. 3:1 erhaltenen Ausgangsverbindungen Bis(di-*tert*-butylphosphanyl-amino)dimethyl- [(*t*-Bu₂P–NH)₂Me₂Si] (**101**) und Tris(di-*tert*-butylphosphanyl-amino)methylsilan [(*t*-Bu₂P–NH)₃Me₂Si] (**102**) mit zwei bzw. drei Äquivalenten *n*-Butyllithium zu den an zwei oder drei Stickstoffatomen lithinierten Komplexen um. Wie Röntgenstrukturanalysen zeigen, bilden sich im Festkörper fünfgliedrige SiN₂PLi-Heterocyclen aus. Dieses charakteristische Strukturmerkmal tritt im erstgenannten Komplex einmal, im anderen, allerdings fehlgeordneten dreimal auf. Die zugehörigen, gegebenenfalls zu mittelnden Li–N- und Li–P-Abstände betragen 191,9 und 195,2 pm bzw. 250,7 und 245,3 pm; für Lithium-Amin-Komplexe mit einem tetraedrisch koordinierten Li-Kation wird ein Li–N-Standard von 208 pm [291].



Die Lithium-Sauerstoff-Abstände Li1–O1 (195,2 pm) und Li2–O2 (193,4 pm) sind nicht nur kürzer als in den oben genannten Azaenolaten, sondern auch vom Mittelwert eines von Sauerstoff tetraedrisch umgebenen Lithiumions von 196 pm [290]. Im Hinblick auf Li1, welcher die Koordinationszahl 3 aufweist, erscheint diese Bindung wiederum unerwartet lang zu sein, nicht nur im Vergleich mit Lithium-Alkyl- und -Aryl-oxiden [286], sondern auch mit dem in tetraedrisch koordinierten Lithium-Amiden und Peptiden ermittelten Mittelwert von 192,3 pm [291].

Nach Vorstellung der von *Seebach* u. Mitarb. [304, 305] sowie von *Chivers* et al. [306] publizierten Azaenolat-Komplexe und unter Beachtung der Veröffentlichung von *Roesky, Stalke*

u. a. [307] soll die unterschiedliche Koordination aller fünf Lithium-Kationen im Monomer des Adduktes $\{\text{III}'\cdot\text{LiPH}_2\}_2$ abschließend diskutiert werden. Wie in der Beschreibung der Struktur bereits angemerkt, sind die Kationen Li1 und Li2 je einem Azaenolat- {Phosphanidyl(iminoformiat)-}Anion unter Ausbildung eines viergliedrigen Chelatringes zugeordnet; unterschiedlich starke Bindungen zu den Phosphoratomen P3' und P3 mit Abständen von 250,7 und 289,5 pm bzw. die Koordination eines (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)-Liganden führen bei beiden Atomen zur Koordinationszahl 4. An dem zuvor beschriebenen oktameren sowie dem nicht fehlgeordneten hexameren (Azaenolat- κ^2N,O)-Komplex aus dem Arbeitskreis *Seebach* [304] bzw. *Chivers* [306] wurde ein mittlerer Li–N-Abstand im viergliedrigen Chelatring von 200,1 pm bzw. 200,4 pm ermittelt; der zugehörige Li–O-Abstand ist mit 219,7 bzw. 208,5 pm wesentlich länger. Einer der zu 199,1 und 206,6 pm bestimmten Li–N-Bindungslängen des Adduktes $\{\text{III}'\cdot\text{LiPH}_2\}_2$ ist erheblich kürzer als der andere, beider erreichen aber nicht die von *Roesky, Stalke* u. Mitarb. [307] publizierten kleinen Werte von 191,9 und 195,2 pm.

Im Gegensatz zu den Azaenolaten von *Seebach* et al. [304] und *Chivers* u.a. [306] erhält man nun aber mit 195,2 und 193,4 pm kürzere Li–O-Abstände (Tab. 2.13 a)). Offensichtlich ist dort die Eingliederung der viergliedrigen Chelatringe mit ihren zugehörigen Li–O-Abständen in zwei übereinandergestellte Li_4O_4 -Würfel oder ein hexagonales Li_6O_6 -Prisma nur unter Verlängerung des Li–O-Abstandes bei gleichzeitiger Verkürzung der benachbarten Li–O-Bindung in der oberen und unteren Horizontalfläche auf einen Mittelwert von 190,0 bzw. 186,9 pm möglich (Abb. 29).

Die zuvor mit mehreren charakteristischen Beispielen belegte große Variabilität der Li–N- und Li–O-Bindungslängen zeigt sich auch bei einer weiter ins Detail gehenden Strukturbetrachtung des Adduktes $\{\text{III}'\cdot\text{LiPH}_2\}_2$. So ist das Kation Li1 in Anbetracht der beiden um 7,5 pm (199,1 vs. 206,6 pm) differenzierenden Li–N-Abstände eindeutig dem Stickstoffatom N1 zugeordnet, Li2 aber bei einer Differenz der Li–O-Werte von 1,8 pm (195,2 vs. 193,4 pm) nur etwas stärker zum Sauerstoffatome O2 hin verschoben. Zweifelsohne ist die Lage des Kations Li1 auf den bereits früher beschriebenen asymmetrischen Aufbau des Adduktes zurückzuführen. Geht man zunächst von der mit den Bindungen Li1–O1, Li1–N1 und Li1–P3' festgelegten Winkelsumme von $352,4^\circ$ und einer damit annähernd planaren Umgebung aus, so weist das Zentralatom eine Koordinationszahl von lediglich 3 auf. Hiermit lässt sich die starke Annäherung an das Stickstoffatom N1 auf 199,1 pm (s. o.) verstehen, die auch durch eine zusätzliche schwache Wechselwirkung mit dem weichen Phosphoratom P3 nicht nennenswert beeinflusst wird. Beim eindeutig vierfach koordinierten Kation Li2 führt hingegen die Wechselwirkung mit insgesamt drei harten Sauerstoff-Liganden zu einer Verlängerung des Li2–N2-Abstandes auf 206,6 pm.

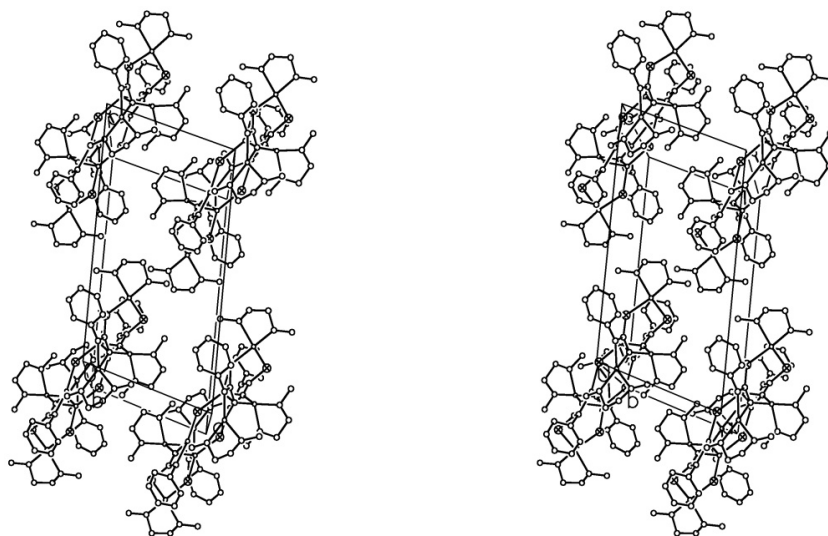


Abbildung 30 Anordnung der Kontaktionenpaare $\{\text{III}'\cdot\text{LiPH}_2\}_2$ in der Elementarzelle

In der stereoskopischen Darstellung ist die Größe der Atome willkürlich festgelegt. Übersichtshalber sind die *tert*-Butyl-Gruppen an den Phenyl-Substituenten sowie die Wasserstoffatome nicht wiedergegeben und die Phosphoratome besonders gekennzeichnet.

Die Sauerstoffatome O1 und O2 der beiden Azaenolat-Anionen leiten mit einer Koordination an die Kationen Li3 aus der LiPH₂-Einheit und Li4 zum verbindenden planaren (Tab. 2.13 d)) Li₂O₂-Heterocyclus im mittleren Bereich des $\{\text{III}'\cdot\text{LiPH}_2\}$ -Monomers über. Während Kation Li3 mit Abständen von 257,8 bzw. 254,5 pm an die Phosphoratome P2 und P3 gebunden ist, ergänzt Kation Li4 seine Koordinationssphäre mit einem (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)-Liganden. Dabei weisen die Bindungslängen des Li₂O₂-Heterocyclus eine auffallende Asymmetrie auf. Während vom Kation Li4 zwei mit 191,1 und 191,4 pm fast gleich lange Kontakte zu den Sauerstoffatomen O1 und O2 ausgebildet werden, unterscheiden sich die zu 189,6 und 201,8 pm bestimmten Abstände Li3–O1 und Li3–O2 erheblich. Hinzuweisen wäre aber darauf, dass der Abstand Li3–O2 in den durch die Wechselwirkung Li3–P2 zusätzlich gebildeten Li3–O2–C2–P2-Heterocyclus integriert und das zu Li3 gehörende Koordinationstetraeder stark verzerrt ist. Die Winkel variieren zwischen 69,1° (O2–Li3–P3) und 144,8° (P2–Li3–P3) erheblich.

Das Kation Li5 bildet eine fast symmetrische Brücke zwischen dem dreifach (P1) und dem vierfach gebundenen Phosphoratom P2 der beiden Phophanidyl-Einheiten (s. o.). Mit Li–O-Abständen von 199,3 und 210,0 pm ist der zugehörige 1,2-Dimethoxyethan-Ligand unterschiedlich stark gebunden.

Da die an den drei 1,2-Dimethoxyethan-Chelatringen ermittelten Torsionswinkel $\{-51, +23, +5, -33, +55\}$, $\{+56, -33, +6, +25, -49\}$ und $\{+49, -24, -6, +35, -58\}$ mit Li2, Li4 und Li5 als Kation jeweils den Muster $\{+\alpha_1, -\alpha_2, 0, +\alpha_2, -\alpha_1\}$ entsprechen, liegt nach *Allmann* [169] eine *envelope*-

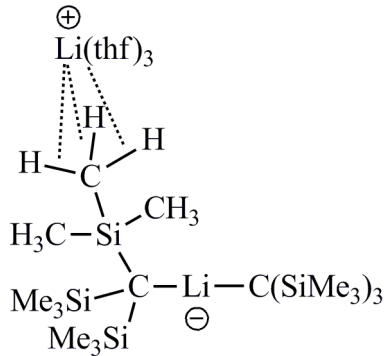
Konformation vor. In Abb. 30 ist die Elementarzelle des Adduktes $\{\text{III}'\cdot\text{LiPH}_2\}_2$ stereoskopisch wiedergegeben.

2.3.2.4 Strukturelle Vielfalt bisher untersuchter Lithate

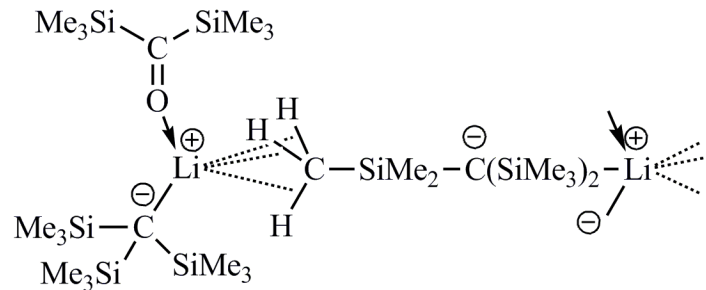
Lithat-Anionen mit zwei- und vierfach koordiniertem Lithium. Wenn auch die zur Strukturbeschreibung des Festkörperadduktes $\{(\text{III})_2\cdot\text{LiPH}_2\}_2$ gewählte Formulierung eines Diphosphanidolithats zunächst etwas ungewöhnlich erscheint, so rechtfertigt doch die in den letzten dreißig Jahre auf dem Gebiet der Lithate zu verzeichnende Entdeckung vielfältiger Möglichkeiten und immer neuer Varianten durchaus diese Sicht. Nachdem *Wittig* [308, 309] bereits 1958 und nochmals *Tochtermann* [310] 1966 das Auftreten von Diorganidolithat-Anionen $[\text{R}_2\text{Li}]^\ominus$ (R = Organyl) in Lösung postuliert hatten, gelang 1983 erstmals *Eaborn, Smith et al.* [311] mit der Isolierung und strukturellen Charakterisierung der ionisch aufgebauten Verbindung $[\text{Li}(\text{thf})_4]^\ominus[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{Li}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]^\ominus$ ein sicherer Nachweis. Wenn auch die schlechte Kristallqualität die Sammlung eines nur unzureichenden Datensatzes und eine nachfolgende Strukturbestimmung mit lediglich isotropen Auslenkungsparametern der schwereren Atome bei einem ungewöhnlich hohen Gütefaktor R von 0,18 zuließ, so ergaben sich doch für beide Anionen in der Elementarzelle aufgrund kristallographisch vorgegebener Inversionszentren streng lineare C–Li–C-Einheiten.

Die Arbeitsgruppe hat ihre Untersuchungen am [Bis{tris(trimethylsilyl)methanido}lithat]-Anion über viele Jahre hinweg äußerst erfolgreich fortgesetzt und eine Reihe von Varianten dargestellt. Zugabe des Liganden 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (tmeda) zu einer Tetrahydrofuran-Lösung des $[\text{Li}(\text{thf})_4]^\ominus$ -Komplexes ergibt die Verbindung $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^\ominus[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{Li}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]^\ominus$ [312, 313]. Allerdings beeinträchtigt eine Fehlordnung der Trimethylsilyl-Substituenten im Anion die Qualität auch dieser Strukturbestimmung [313]. Detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchungen am $[\text{Li}(\text{thf})_4]^\ominus$ - und $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^\ominus$ -Komplex in Tetrahydrofuran und Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen belegen das Vorliegen mehrerer, sich vermutlich über das von *Uhl* u. Mitarb. [314] charakterisierte solvensfreie Dimer $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{Li}]_2$ ineinander umlagernder Spezies. Als in Fortführung der Arbeiten versucht wurde, in der aus Tris(trimethylsilyl)methan und Methyllithium in Tetrahydrofuran dargestellten Ausgangsverbindung $[\text{Li}(\text{thf})_4]^\ominus[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{Li}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]^\ominus$ den THF-Liganden gegen Bis[2-(dimethylamino)ethyl]methylamin (pmdeta) auszutauschen, fielen nach einer Nebenreaktion mit geringen Mengen des im Ansatz vorhandenen, von der Methyllithium-Darstellung herrührenden Lithiumchlorids Kristalle an, die neben dem bereits bekannten

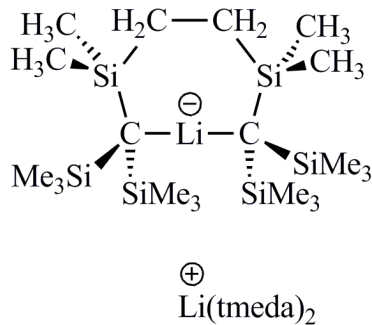
[Bis(trimethylsilyl)methanido]lithat]-Anion das ungewöhnliche chlorido-verbrückte Kation [(pmdeta)Li-Cl-Li(pmdeta)][⊕] mit linearer Li-Cl-Li-Einheit enthält [315]. Ein kürzlich publiziertes anion mit μ_5 -verbrücktem Halogenid (X = Cl, Br) wird am Ende dieses Kapitels vorgestellt.



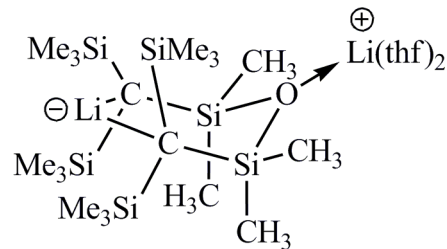
103



104



105

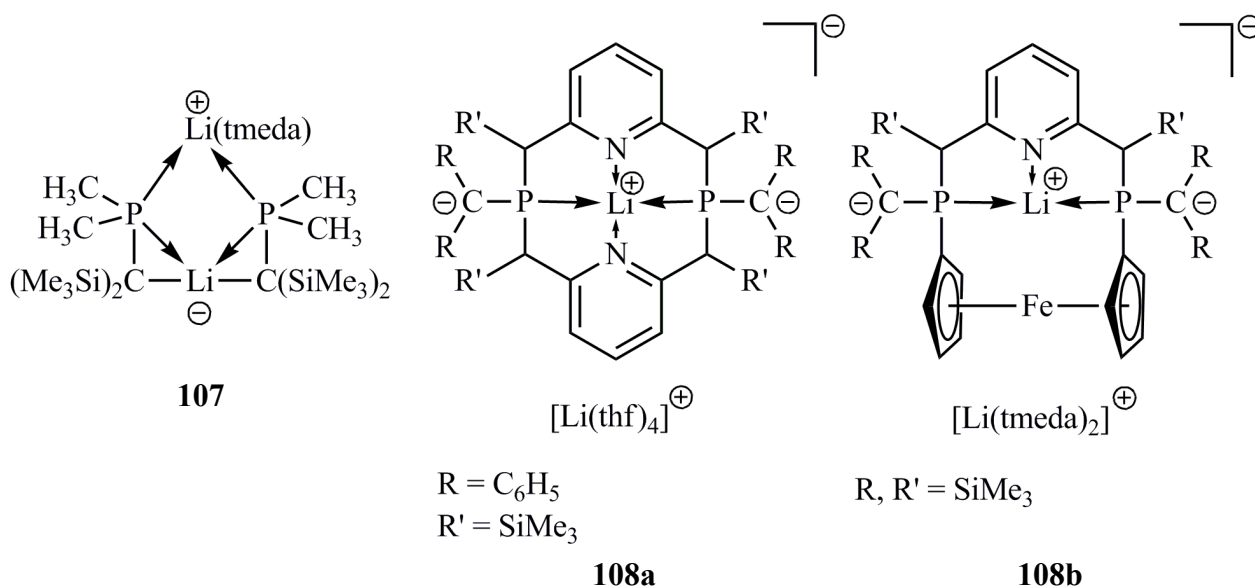


106

Wenn auch bei der Sublimation des ionisch aufgebauten Lithats [Li(thf)₄][⊕] [(Me₃Si)₃C-Li-C(SiMe₃)₃][⊖] bei 180 °C und einen Druck von etwa 10⁻⁴ hPa durch *Weidlein* u. a. [316] infolge starker Zersetzung eine nur sehr geringe Produktausbeute von 3 bis 4 % erzielt werden konnte, so zeigte sich doch bei der Charakterisierung der wenigen, über die Gasphasenabscheidung erhaltenen Kristalle eine bemerkenswerte Variante (**103**) der Ausgangsverbindung. Wiederum liegt einer Röntgenstrukturanalyse zufolge das bekannte, hier aber *nicht* fehlgeordnete [(Me₃Si)₃C-Li-C(SiMe₃)₃][⊖]-Anion vor, während im Kation nur drei THF-Liganden an Lithium gebunden sind und dieses zur Vervollständigung seiner Koordinationssphäre agostische Wechselwirkungen zu den C-H-Bindungen einer Methylgruppe des Anions ausbildet. In dieser Publikation wird auch das an Bis(trimethylsilyl)keton Me₃Si-CO-SiMe₃ komplexierte, formal monomere, über je eine Li⋯H₃C-Wechselwirkung jedoch koordinationspolymere Ionenpaar [(Me₃Si)₃C-Li] beschrieben (**104**).

Wird das aus Bis(trimethylsilyl)methylolithium und 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)ethan gut zugängliche 1,1,6,6-Tetrakis(trimethylsilyl)-2,2,5,5-tetramethyl-2,5-disilohexan mit Methylolithium in Diethylether und nachfolgend in Tetrahydrofuran behandelt, so bildet sich über die Lithinierung beider CH-Gruppen das cyclische Lithat-Anion $[\{-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}\}_2\text{Li}]^\ominus$, das sich nach Zugabe von 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (tmeda) als getrenntes Ionenpaar mit dem $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^\ominus$ -Kation auskristallisieren lässt (**105**). *Eaborn, Smith* u. a. [317] schlagen in dieser Publikation vor, den sechsgliedrigen, 1,6-dicarbanionischen Chelatliganden als *Siamyl*-Liganden zu bezeichnen und ihn dem *Trisyl*-Liganden $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]^\ominus$ zu Seite zu Stellen. Mit Quecksilber(II)-bromid in Tetrahydrofuran bildet sich das cyclische Disiamylquecksilber mit einer bei einem Winkel von $165,8^\circ$ annähernd linearen C–Hg–C-Einheit.

Bei einer analogen Reaktion des von *Wiberg* u. *Köpf* [318] beschriebenen acyclischen Siloxans $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{SiMe}_2]_2\text{O}$ mit Methylolithium in Tetrahydrofuran kommt es ebenfalls zur Ausbildung eines cyclischen Lithat-Anions (**106**). Die Integration der C–Li–C-Einheit in den sechsgliedrigen Heterocyclus hat jedoch einen Winkel von $144,2^\circ$ am Lithium zur Folge; statt getrennter Ionen liegt ein zwitterionischer Neutralkomplex vor, da das zweite, bereits zweifach thf-komplexierte Lithiumkation mit dem Siloxan-Sauerstoffatom wechselwirkt [319].



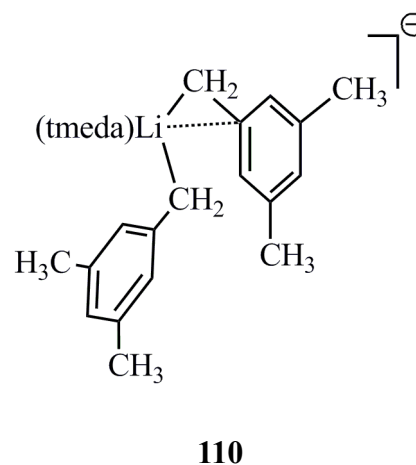
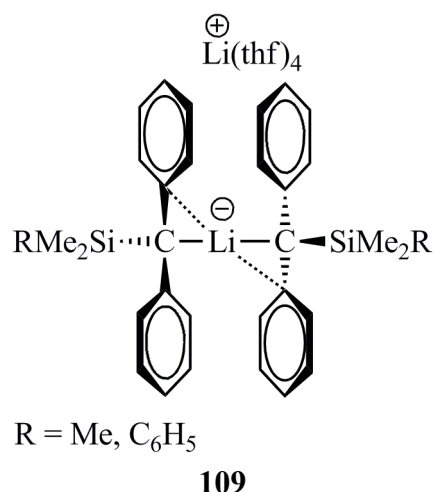
Die Synthese eines weiteren cyclischen Lithats (**107**) gelang *Karsch, Müller* u. a. [320] durch Deprotonierung von Dimethyl[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphan, einer sich vom Tris(trimethylsilyl)methan durch Austausch eines Trimethylsilyl- durch den Dimethylphosphanyl-Substituenten unterscheidenden Ausgangsverbindung, mit *n*-Butyllithium. Aufgrund der Donoreigenschaften des Phosphoratoms erhält man ähnlich dem zuvor beschriebenen Lithat mit einem Siloxan-Fragment im

Heterocyclus einen zwitterionischen Neutralkomplex, in dem zwei (Dimethylphosphanyl)bis-(trimethylsilyl)methanid-Einheiten unter Ausbildung einer mit $167,4^\circ$ schwach gewinkelten C–Li–C-Einheit den anionischen Teil des Moleküls aufbauen sowie ein zweites 1,2-bis(dimethylamino)ethan-komplexiertes Lithium den kationischen Teil bildet und über die koordinative Wechselwirkung mit den beiden neutralen Dimethylphosphanyl-Substituenten den Heterocyclus schließt. Schwächere Donor-Wechselwirkungen treten aber auch zwischen den beiden Phosphoratomen und dem Zentrum des Lithat-Anions auf.

Über Anionen, die aufgrund zweier formal negativ geladener $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{PR}_2$ -Gruppen dem von *Karsch* et al. [320] untersuchten Lithat zwar ähnlich sind, sich in der Konstitution und der Koordinationssphäre am Lithiumatom jedoch unterscheiden, berichten *Niecke, Glaum* u. a. [321]. Zur Synthese von Makrocyclen setzten sie 2,6-Bis(lithiobenzyl)pyridin mit dem Bis(phosphaalken) 2,6-Bis[1,3,3-tris(trimethylsilyl)- $2\sigma^2\lambda^3$ -phosphaprop-2-en-1-yl]pyridin bei -78°C in einem Solvensgemisch aus Diethylether und 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (TMEDA) um. Dabei greifen die Carbanionen des jeweiligen Eduktes nukleophil an den Phosphoratom der beiden nach außen weisenden P=C-Einheit an. Eines der Lithiumatome verbleibt im Zentrum des auf diese Weise gebildeten Makrocyclus und wechselwirkt im Bis(2,6-dibenzylpyridin)-Abkömmling mit zwei jeweils gegenüberliegenden Phosphor- und Stickstoffatomen (**108a**), in der analogen [(2,6-Dibenzylpyridin)-(1,1'-ferrocenyl)]-Verbindung **108b** mit zwei Phosphor-, aber nur einem Stickstoffatom. Beide Male unterbleibt eine Koordination der nach wie vor peripher angeordneten carbanionischen Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen; Ladungsausgleich erfolgt im Sinne solvensgetrennter Ionenpaare durch ein $[\text{Li}(\text{thf})_4]^\oplus$ bzw. $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^\oplus$ -Kation. Über eine Protonierung mit Triethylammoniumchlorid bei 0°C in Tetrahydrofuran erhielt man die metallfreien Makrocyclen mit an Phosphor gebundenen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Substituenten.

Lithate werden nach Untersuchungen von *Hill* u. *Hitchcock* [322] auch gebildet, wenn an das zu lithinierende Kohlenstoffatom nur noch eine Triorganylsilyl-Gruppe und wie hier zwei Phenyl-Substituenten gebunden sind. Während aber beim *tert*-Butyldimethylsilyl-Derivat die Umsetzung mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran unvollständig blieb, konnten mit der Trimethylsilyl- und Dimethylphenylsilyl-Gruppe die ionisch aufgebauten Verbindungen $[\text{Li}(\text{thf})_4]^\oplus [(\text{RMe}_2\text{Si})(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{C}-\text{Li}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SiMe}_2\text{R})]^\ominus$ (**109**, R = Me, C_6H_5) erhalten werden. In beiden Komplexen sind die an das verbrückende Lithiumatom koordinierenden carbanionischen Kohlenstoffatome mit Winkelsummen von $356,7^\circ$ sp^2 -hybridisiert; kurze $\text{Li}\cdots\text{C}$ -Kontakte zum *ipso*-Kohlenstoffatom eines der beiden geminalen Phenyl-Substituenten und ein mit etwa 80° kleiner $\text{Li}-\text{C}-\text{C}_{\text{ipso}}$ -Winkel zeigen zusätzliche Wechselwirkungen an. Mit diesen Strukturmerkmalen einer

η^1 -Koordination leiten beide Lithate zu den später noch zu diskutierenden metallocen-analogen [Bis(η^5 -cyclopentadienyl)lithium]-Anionen über. Bei Zugabe von 1,2-Bis(dimethylamino)ethan zu einer Lösung des Bis[diphenyl(trimethylsilyl)methanido]lithats in Hexan entsteht bei Zimmertemperatur die ebenfalls ionisch aufgebaute Verbindung $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^\oplus[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SiMe}_3)]^\ominus$; das zentrale Kohlenstoffatom des im Festkörper isolierten Anions weist mit einer Winkelsumme von $359,9^\circ$ eine streng planare Umgebung auf.

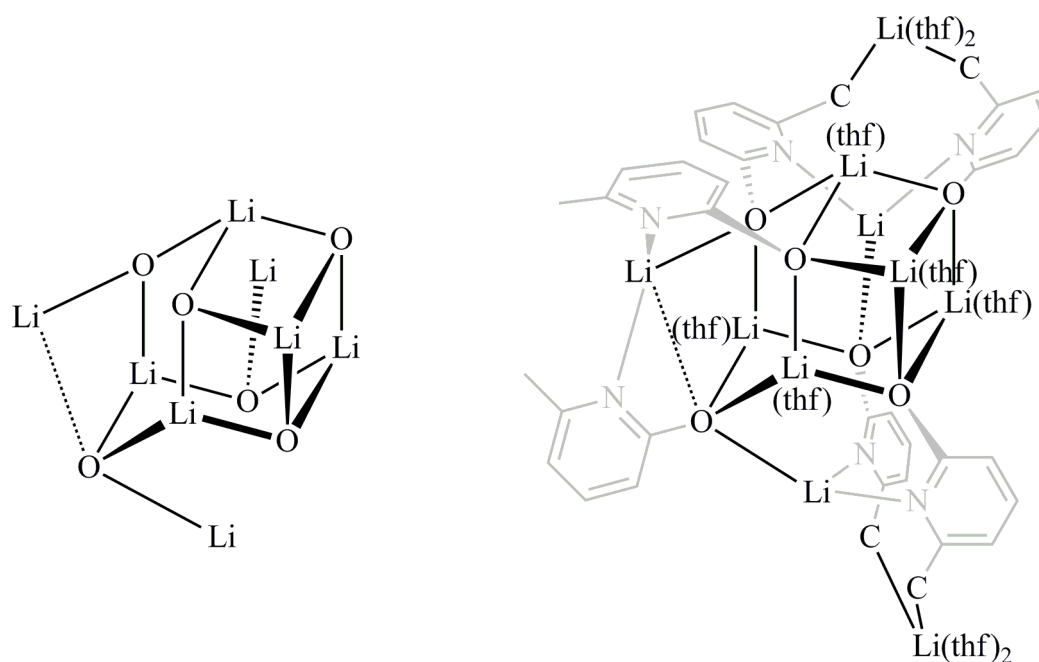


Das Spektrum elementorganischer Lithate konnte vor zehn Jahren durch eine bemerkenswerte Arbeit von *Bildmann* u. *Müller* [323] nochmals erweitert werden. Die durch Lithinierung von Mesitylen mit *n*-Butyllithium in einem Solvensgemisch aus gleichen Anteilen *n*-Hexan und 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (tmeda) zwischen -78°C und Zimmertemperatur gebildete, ionisch aufgebaute Verbindung $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^\oplus[(3,5\text{-Me}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{-1-CH}_2)_2(\text{tmeda})\text{Li}]^\ominus$ (**110** – nur das Anion ist abgebildet) weicht in ihrer Zusammensetzung insofern von den bisher beschriebenen Lithaten ab, als die zugehörigen Anionen keine Triorganylsilyl-Substituenten mehr enthalten und das zentrale Lithium infolge Komplexierung durch einen tmeda-Liganden und zwei 3,5-Dimethylbenzyl-Anionen mit der Koordinationszahl 4 eine verzerrt tetraedrische Umgebung aufweist. Wie in dem zuvor beschriebenen, von *Hill* u. *Hitchcock* [322] untersuchten Lithat ist auch bei diesem isolierten Anion eine zusätzliche, verhältnismäßig starke Wechselwirkung zwischen dem bereits tmeda-komplexierten Lithium und dem *ipso*-Kohlenstoffatom *einer* der beiden 3,5-Dimethylbenzyl-Gruppen zu beobachten.

Nach Arbeiten von *Liddle* u. *Clegg* [324] lässt sich 2-Hydroxy-6-methylpyridin (hmpH) mit der entsprechenden molaren Menge *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran zunächst an der Hydroxyl-Gruppe zum Monoanion $[\text{hmp}^\ominus]$ sowie nachfolgend am Methyl-Substituenten zum Dianion $[\text{hmp}^{2-}]$ deprotonieren. Bei Vorgabe eines nicht geradzahigen stöchiometrischen Verhältnisses sind

Gemische darstellbar, deren Aggregationsverhalten nach Angabe der Autoren weiter untersucht werden sollte. Eine Literaturrecherche ergibt aber als nachfolgende Veröffentlichung [325] bereits eine Zusammenstellung von Ergebnissen über die Monolithinierung des 2-Hydroxy-4-methylchinolins.

In der zuvor zitierten Kurzmitteilung [324] berichten die Autoren über einen aus der Reaktion im Molverhältnis 1:1,67 mit 82proz. Ausbeute isolierten, kompliziert aufgebauten Lithium-Komplex, der neben vier Dianionen $[\text{hmp}^{2-}]$ noch zwei Monoanionen $[\text{hmp}^\ominus]$ und neun THF-Moleküle enthält: $[\text{Li}^\oplus_{10}(\text{thf})_9][(\text{6-H}_2\text{C}^\ominus)\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(2-\text{O}^\ominus)]_4[(\text{6-H}_3\text{C})\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(2-\text{O}^\ominus)]$ (**111**). Die Verbindung gehört insofern zu den hier diskutierten Lithaten, als sich ähnlich dem von *Bildmann* u. *Müller* [323] beschriebenen [Bis(3,5-dimethylbenzyl)lithat]-Anion mit zusätzlich tmeda-koordiniertem Lithiumatom auch hier vier $[\text{hmp}^{2-}]$ -Liganden mit ihren carbanionischen CH_2^\ominus -Gruppen an zwei $[(\text{thf})_2\text{Li}]^\oplus$ -Kationen koordinieren und zwei separate Lithat-Zentren in dem insgesamt neutralen Komplex bilden.



111

Leider haben *Liddle* u. *Clegg* [324] die Struktur des Komplexes mit der vielfältigen Koordination der neutralen Stickstoff- und der einfach negativ geladenen Sauerstoffatome der Pyridin-Liganden an acht noch verbleibende Lithium-Kationen nur unzureichend beschrieben. Auch die in der Publikation wiedergegebene unübersichtliche Abbildung trägt mit vielen Überlagerungen mehr zur Verwirrung denn zur Klärung bei. Unseres Erachtens ist aber der Aufbau des Komplexes wie folgt recht einfach zu beschreiben: Die negativ geladenen Sauerstoffatome in 2-Stellung der sechs

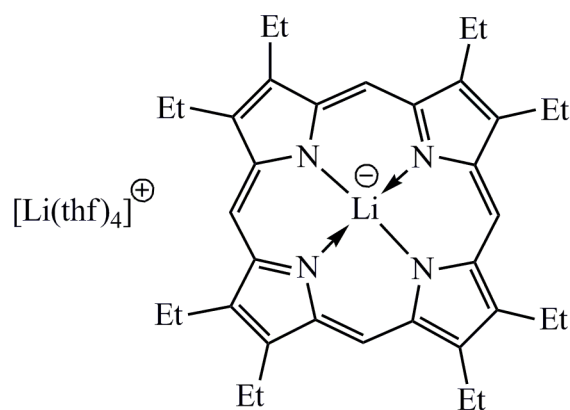
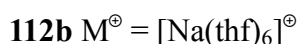
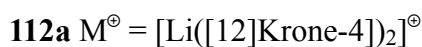
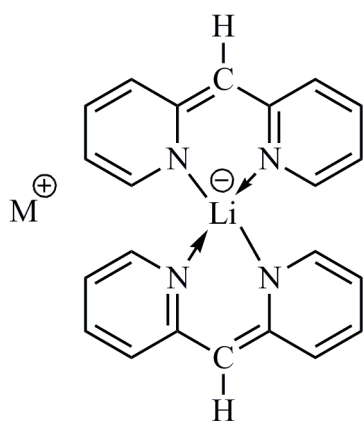
Pyridin-Liganden bauen mit vier thf-komplexierten Lithium-Kationen ein $[(\text{thf})\text{Li}]_4\text{O}_6$ -Adamantan-Gerüst auf; die Li–O-Bindungslängen variieren zwischen 189,8 und 206,3 pm, die O–Li–O-Bindungswinkel zwischen $92,9^\circ$ und $113,4^\circ$. Mit Ausnahme der beiden Lithiumatome in den Lithat-Anionen versuchen die noch verbleibenden vier Lithium-Kationen in Sinne einer Überkappung mit den Sauerstoff-Anionen aus den vier sechsgliedrigen Li_3O_3 -Ringen des Adamantangerüsts wechselzuwirken.

Doch nur bei einem zusätzlich thf-komplexierten Lithium-Kation darf man aufgrund kurzer, ähnlicher Li–O-Abstände (191,6 bis 198,2 pm) von einer regulären Überkappung ausgehen. Bei den anderen drei Lithium-Kationen, die sämtlich von je zwei Stickstoffatomen aus den sechs peripher um das Li_4O_6 -Zentrum angeordneten Pyridin-Liganden komplexiert werden, ist die Überkappung stark gestört. Setzt man für eine effektive Koordination einen Li–O-Abstand von 220 pm als obere Grenze an, so können sie unter dem sterischen Zwang der Pyridin- und (Pyridyl-6)methanido-Einheiten nur noch mit *einem* Sauerstoff-Anion des Adamantan-Gerüsts wechselwirken, lassen sich aber mühelos jeweils einem der drei verbleibenden sechsgliedrigen Li_3O_3 -Ringe zuordnen. Bei einer oberen Grenze von 230 pm würde allerdings eines der drei Lithium-Kationen mit nun zwei Sauerstoff-Anionen des gleichen Li_3O_3 -Ringes (gepunktete Linie in **111**) wechselwirken.

Durch Deprotonierung von Bis(2-pyridyl)methan mit *n*-Butyllithium gelangten *Stalke* u. Mitarb. [326, 327] zu Lithium-Komplexen, die von den zuvor ausführlich beschriebenen Diorganyllithaten $[\text{R}_3\text{C-Li-CR}_3]^\ominus$ mit zwei an das Lithium-Kation koordinierten Carbanionen zu den nachfolgend noch zu behandelnden Diamidolithaten mit einer $[\text{R}_2\text{N-Li-NR}_2]^\ominus$ -Einheit und ähnlichen Verbindungen überleiten. Formal wird zwar die CH_2 -Gruppe des Bis(2-pyridyl)methans in ein Carbanion umgewandelt, die negative Ladung verschiebt sich aber, wie aus den C–C- und C–N-Abständen zu folgern ist, über ein System konjugierter Doppelbindungen zu den beiden *a priori* elektronegativeren Stickstoffatomen. Diese zusätzliche Negativierung erhöht deren Amid-Charakter und begünstigt zusätzlich die Koordination an das Lithium-Kation [326]. Wird die Reaktion bei -80°C in Toluol durchgeführt, so bildet sich auch bei einem 1:1-Ansatz mit noch nicht umgesetzter Ausgangsverbindung der thermisch empfindliche, jedoch bei -50°C zu isolierende Komplex $[\{\text{Bis}(2\text{-pyridyl})\text{methan-}\kappa^2\text{N,N}'\}\{\text{bis}(2\text{-pyridyl})\text{methanido-}\kappa^2\text{N,N}'\}\text{lithium}]$. In Tetrahydrofuran läuft aber die Umsetzung weiter und die Autoren isolierten $[\{\text{Bis}(2\text{-pyridyl})\text{methanido-}\kappa^2\text{N,N}'\}\text{-bis(tetrahydrofuran)lithium}]$ [327].

Erfolgt die Deprotonierung von Bis(2-pyridyl)methan bei -80°C in Hexan und wird der Ansatz mit annähernd der stöchiometrischen Menge des Liganden [12]Krone-4 versetzt, so scheidet sich die nach einer Kristallstrukturanalyse aus getrennten Ionen aufgebaute Verbindung $[\text{Bis}([12]\text{Krone-4})\text{Li}]$

4)lithium][bis{bis(2-pyridyl)methanido- κ^2N,N' }lithat] (**112a**) mit einem im Lithat-Anion tetraedrisch von vier Stickstoffatomen umgebenen Lithiumatom aus einem Hexan-Tetrahydrofuran-Gemisch ab. Das gleiche Lithat-Anion [$\{(2-NC_5H_4)_2CH-\kappa^2N,N'\}_2Li\]^\ominus$ liegt mit dem [Hexakis(tetrahydrofuran)-natrium]-Kation als Gegenanion (**112b**) überraschender Weise in Kristallen vor, die nach Reaktion des Bis(tetrahydrofuran)lithium-Komplexes mit der halben molaren Menge Natrium-*tert*-butanolat in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur und Abkühlen des Ansatzes auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ isoliert worden waren [326, 327].

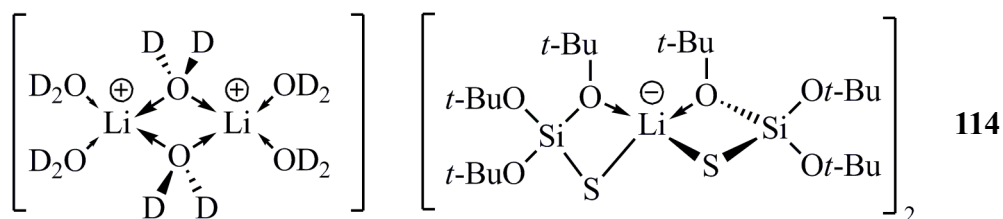


113

Das von *Arnold* [328] bereits 1990 veröffentlichte, aus getrennten Ionen aufgebaute [Tetrakis-(tetrahydrofuran)lithium]-[(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21*H*,23*H*-porphinato(2-)- $\kappa^4N^{21,22,23,24}$)-lithat(1-)] (**113**) ist als ein im Anion ähnlicher Komplex dem von *Stalke* et al. [326, 327] beschriebenen [Bis{bis(2-pyridyl)methanido- κ^2N,N' }lithat] zur Seite zu stellen; allerdings erzwingt das starre Porphin-Gerüst eine quadratisch-planare Anordnung der vier Stickstoffatome am Lithium. Die in roten Nadeln mit 90proz. Ausbeute isolierte Verbindung bildet sich bei der Reaktion von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphin mit zwei Äquivalenten Lithium-bis(trimethylsilyl)amid bei 50 bis 60 $^\circ\text{C}$ in Tetrahydrofuran. In einer nachfolgenden Publikation [329] wurden die Untersuchungen am Octaethyl-Derivat nochmals detaillierter dargestellt und über das im Anion strukturell sehr ähnliche [$\{5,10,15,20\text{-Tetrakis}(3,4,5\text{-trimethoxyphenyl})\text{-}21H,23H\text{-porphinato}(2\text{-})\text{-}\kappa^4N^{21,22,23,24}\}$ lithat(1-)], dem allerdings ein recht kompliziert aufgebautes Kation mit einem zentralen Lithiumatom zugeordnet ist, berichtet.

Vor dem abschließenden Überblick über die ebenfalls hierher gehörenden Lithocen-Anionen und verwandte Spezies seien zunächst noch mehrere Lithate angesprochen, die aufgrund ihrer über Sauerstoff oder Stickstoff koordinierenden Anionen mehr der rein anorganischen denn der

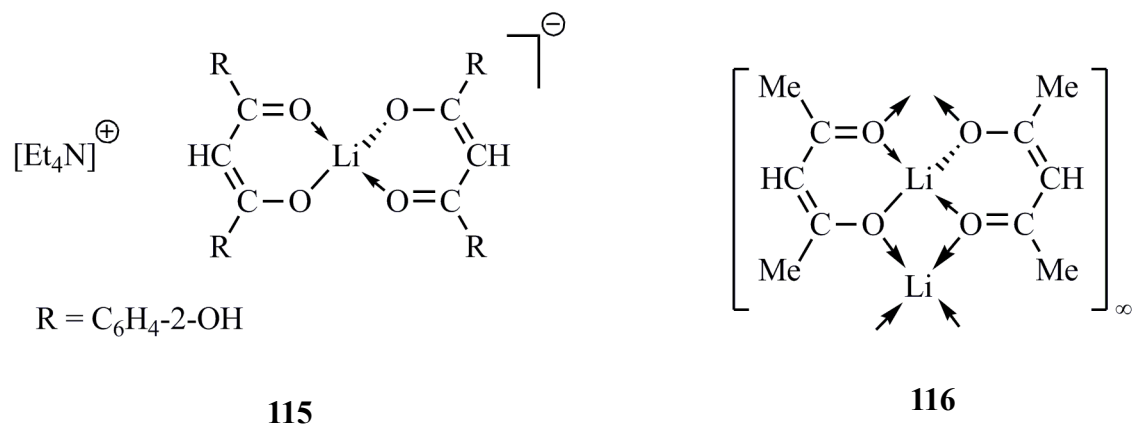
elementorganischen Komplexchemie zuzurechnen sind oder wie die „cross“-Komplexe neuere Entwicklungen anzeigen. Recht ungewöhnlich sowohl von der Darstellung als auch der Zusammensetzung und Struktur her ist das von *Wojnowski, Becker* et al. [330] beschriebene [Bis(μ_2 -aqua- d_2)-tetrakis(aqua- d_2)dilithium]bis[bis(tri-*tert*-butoxysilanthiolato- κ^2O,S)lithat(1-)]-bis(hydrat- d_2) (**114**). Die aus getrennten Ionen im Verhältnis 1:2 aufgebaute Verbindung entsteht bei der Reduktion von Chlortris[(tri-*tert*-butoxysilyl)sulfanyl]stannan mit frisch geschnittenem Lithiumblech in Tetrahydrofuran. Nach Filtration und Hydrolyse des Ansatzes mit schwerem Wasser sowie nachfolgender Toluol-Extraktion ließ sich das Lithat mit guter Ausbeute isolieren. Die zweikernigen Hexaaquadilithium-Kationen sind über zwei Wasser-Moleküle zu Ketten verknüpft, die Lithiumatome der Anionen von je zwei Sauerstoff- und zwei Schwefelatomen stark verzerrt tetraedrisch umgeben.



Im Hinblick auf das in einem späteren Absatz angesprochene [Diamidolithat]-Anion sei kurz darauf hingewiesen, dass bereits in den Jahren 1987 und 1988 *Jackman* et al. [331] bzw. *Collum* u. Mitarb. [332] aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Lösungen auf das Vorliegen derartiger Spezies geschlossen haben. In beiden Publikationen wird eine Veröffentlichung von *Cambillau* u. *Ourevitch* {[333]; s. hierzu auch [334], [335]} zitiert, in der durch Aufnahme der ^7Li -NMR-Spektren von Dichlormethan- und Dimethylsulfoxid-Lösungen des Lithium-ethylacetoacetats sowie eines Gemisches von Lithium- und Kalium-ethylacetoacetat in Gegenwart des Liganden Crypt-211 für Lithium bzw. Crypt-222 für Kalium die Bildung des [Bis(ethylacetoacetato)lithat]-Anions eindeutig nachgewiesen werden konnte. Weitere Beispiele sind in der Publikation von *Collum* [332] aufgeführt; auf die NMR-Untersuchungen von *Reich* et al. [336, 337] über die Aggregation von Phenyllithium in Lösung sei hier besonders hingewiesen.

Den Hinweisen von *Galiano-Roth* u. *Collum* [332] folgend sind wir auf frühe Röntgenstrukturanalysen an Lithaten gestoßen, in denen das Lithium-Kation von vier Sauerstoffatomen aus zwei 1,3-Dionat-Liganden umgeben wird. So berichten *Casabõ* u. a. {[338]; s. auch [339]} bereits 1985, dass eine ethanolische Lösung von Lithiummethanolat mit einer Suspension von [Bis{bis(2-hydroxybenzoyl)methanido- O,O' }zink] im gleichen Solvens unter Austausch der Kationen reagiert. Nach Zugabe von Tetraethylammonium-chlorid und wässriger Aufarbeitung des Ansatzes isolierten

die Autoren das entsprechende Lithat **115** mit 86proz. Ausbeute; Einkristalle schieden sich beim vorsichtigen Einengen einer etwas Tetrahydrofuran enthaltenden Ethylacetat-Lösung ab. Das Lithium-Kation zeigt eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre.

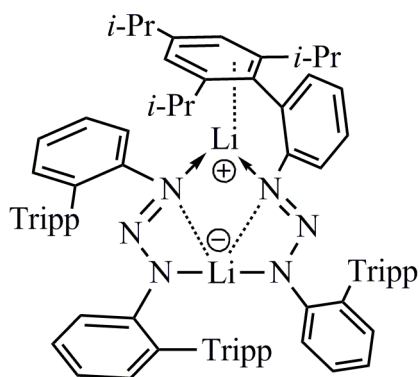


Nach Untersuchungen von *Schröder* u. *Weber* [340] aus dem Jahr 1975 liegt auch solvensfreies Lithium-acetylacetonat als Lithat vor. Zwei einfach negativ geladene (Diacetylmethanido-*O,O'*)-Liganden umgeben das zentrale Lithium-Kation annähernd quadratisch planar, während sich das zweite, nun verzerrt tetraedrisch koordinierte Kation außerhalb der beiden sechsgliedrigen Chelatringe anordnet und die Lithat-Anionen über die beiden Sauerstoffatome an deren Flanken zu einem Koordinationspolymer verknüpft (**116**).

Die durch formalen Austausch eines Hydrid-Liganden im Lithiumboranat gegen ein Diorganylamid-Anion zugänglichen (*N,N*-Diorganylamido)trihydridoborate werden wegen ihrer leichten Handhabbarkeit in der synthetischen organischen Chemie häufig als Hydridübertragungsreagenzien eingesetzt. Im Gegensatz zu den von *Nöth* u. Mitarb. [341] untersuchten *N,N*-Dimethylamido-Derivaten, die aufgrund zusätzlicher Ether-Liganden wie 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan u. a. teilweise recht komplizierte Festkörperstrukturen aufweisen, zeichnet sich das durch Lithinierung des Lewis-Säure-Base-Adduktes *i*-Pr₂NH→BH₃ mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran dargestellte und nach Zugabe des Liganden [12]Krone-4 isolierte Verbindung durch einen ionischen Aufbau aus. Sie weist [Bis{[12]Krone-4}lithium]-Kationen und zentrosymmetrische [Bis{(N,N-di-*iso*-propylamido)trihydridoborato-κN}lithat]-Anionen mit linearer N–Li–N-Einheit auf [342].

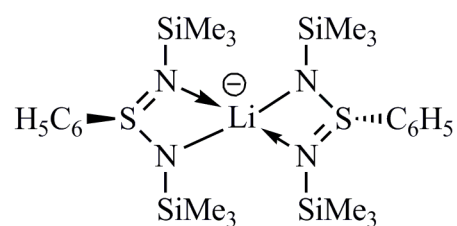
Da das gleiche Strukturelement einer mit 176,9° linearen N–Li–N-Einheit auch an dem durch Umsetzung der zugehörigen N–H-Verbindung mit *n*-Butyllithium in Hexan gebildeten und kristallin isolierten dimeren Lithium-1,3-bis(2',4',6'-tri-*iso*-propylbiphenyl-2-yl)triazenid (**117**) ermittelt werden konnte, haben *Lee* u. *Niemeyer* [343] dieses Derivat als Lithat eingestuft. Das Lithiumatom im anionischen Teil des Neutralkomplexes ist über zwei mit 196,0 und 198,4 pm kurze Bindungen

mit dem jeweiligen Stickstoffatom in 1-Stellung der beiden Triazenido-Liganden verknüpft und bildet zwei weitere, mit 238,9 und 223,4 pm wesentlich längere Kontakte zu den entsprechenden Stickstoffatomen in 3-Stellung aus. Diese wiederum koordinieren an das zweite Lithiumatom des kationischen Molekülteils, das zur weiteren koordinativen Absättigung eine η^3 -Wechselwirkung mit einer 2',4',6'-Tri-*iso*-propylphenyl-Gruppe eingeht. Der Aufbau dieses Komplexes veranlasste uns, Verbindung $\{\mathbf{III}_2 \cdot \text{LiPH}_2\}_2$ in ähnlicher Weise als Lithat zu beschreiben.



Tripp = 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl

117



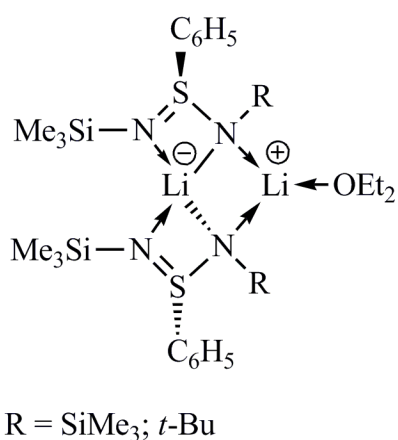
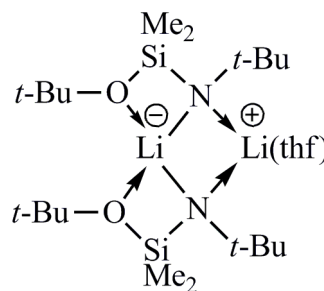
$[[12]\text{Krone-4}]\text{Li}^{\oplus}$

118

Neben den bereits weiter oben beschriebenen [Bis{bis(2-pyridyl)methanido- $\kappa^2 N, N'$ }lithaten] haben *Stalke* u. Mitarb. [344] bereits 1991 ein mehr den rein anorganischen Vertretern zuzurechnendes Lithat mit gleichfalls vier Stickstoffatomen aus den beiden koordinierenden Anionen veröffentlicht. Die Verbindung konnte durch 1:1-Addition von Phenyllithium an *N, N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\bar{\text{S}}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in Gegenwart der vierfachen molaren Menge des Liganden [12]Krone-4 in Hexan-Diethylether als Solvensgemisch dargestellt und mit 94proz. Ausbeute kristallin isoliert werden. Im Festkörper liegen [Bis([12]Krone-4)lithium]-Kationen und [Bis{*N, N'*-bis(trimethylsilyl)benzolsulphinamidinato- $\kappa N, N'$ }lithat]-Anionen vor (**118**). In Toluol-Lösung kommt es den NMR-Spektren zufolge höchstwahrscheinlich unter Ligandenaustausch zur Bildung eines gemischten Neutralkomplexes.

Das unterschiedliche Koordinationsverhalten des Benzolsulphinamidinat-Liganden gegenüber Alkalimetall-Kationen wird in zwei weiteren Publikationen beschrieben [345, 346]. Von den hier aufgeführten Komplexen seien die beiden durch Addition von Phenyllithium an *N, N'*-Bis(trimethylsilyl)- und *N-tert*-Butyl, *N'*-trimethylsilylschwefeldiimid in Diethylether dargestellten, im Festkörper dimeren Verbindungen [Bis{*N, N'*-bis(trimethylsilyl)- bzw. [Bis{*N-tert*-butyl, *N'*-trimethylsilyl)-benzolsulfinamidinato}dilithium·Diethylether] (**119**) [346] besonders herausgestellt und dem von *Lee* u. *Niemeyer* [343] beschriebenen dimeren Lithium-1,3-diorganyltriazenid (s. o.) gegenüber-

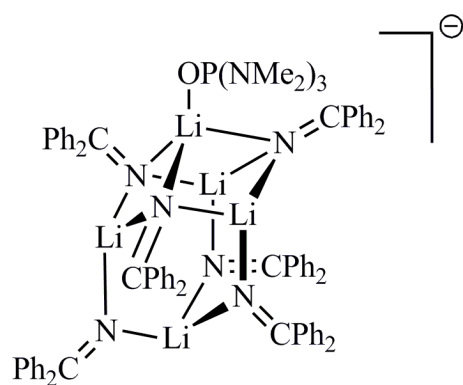
gestellt. Die strukturelle Ähnlichkeit dieser Spezies ist zwar zunächst verblüffend, findet aber eine einleuchtende Erklärung im Austausch der jeweils gewinkelten Einheit $[\geq N-\bar{N}=N-]^\ominus$ gegen $[\geq N-\bar{S}(R)=N-]$. Während ein Lithiumatom von den vier Stickstoffatomen beider Benzolsulfonamidinat-Anionen verzerrt tetraedrisch umgeben ist und dieser Teil des Neutralkomplexes in Analogie zu *Lee* u. *Niemeyer* [343] als Lithat angesprochen werden kann, koordinieren im kationischen Teil nur zwei in gleiche Richtung nach außen gerichtete Stickstoffatome an das zweite Lithiumatom; dieses bindet als weiteren Liganden ein Diethylether-Molekül und weist damit die Koordinationszahl 3 auf. Als strukturell sehr ähnliches Beispiel führen *Stalke* u. a. [346] die von *Veith* et al. [347] dargestellte Verbindung $[\{Me_2Si(O-t-Bu)(N-t-Bu)Li\}_2thf]$ (**120**) an.

**119****120**

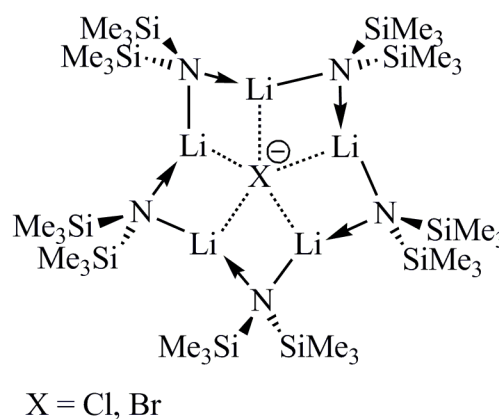
Obwohl in der Literatur als Lithat angesprochen, ist das von *Snaith* et al. {[348]; s. auch [349-351]} beschriebene Anion $\{Li_5[N=CPh_2]_6-hmpt\}^\ominus$ [Ph = C₆H₅; hmpt = OP(NMe₂)₃ (Hexamethylphosphorsäuretriamid)] schwierig einzuordnen. Dem Anionen-Komplex liegt ein (Li[⊖])₄-Tetraeder zugrunde, dessen sechs Kanten durch die Stickstoffatome von sechs Diphenylketonimid-(Benzophenonimid-)Liganden μ₂-verbrückt werden. Dieses zweifach negativ geladene Tetralithat(2-) weist ein Adamantan-Gerüst auf und wechselwirkt dann über die drei Stickstoffatome einer der vier Flächen, die damit zur Basisfläche wird, mit einem einfach positiv geladenen, hmpt-komplexierten Lithium-Kation, so dass die Formel in etwas ungewöhnlicher Weise mit $[Li^\ominus(hmpt-\kappa O)\{(Li^\ominus)_4-\mu-(^\ominus N=CPh_2)_6-\kappa^3 N', N'', N'''\}]^\ominus$ anzugeben wäre (**121**). Der Einbau des fünften Lithium-Kations bewirkt, dass jedes Stickstoffatom der Basisfläche drei Lithiumatome μ₃-koordiniert, während die anderen μ₂-verbrücken. Als Gegenion liegt $[Li(hmpt-\kappa O)_4]^\ominus$ vor.

Ein weiteres, ebenfalls schwierig einzuordnendes Lithat-Anion wurde kürzlich von *Mulvey* u. a. [352] veröffentlicht. Dabei handelt es sich um einen typischen Wirt-Gast-Komplex: in das Zentrum

eines aus fünf Lithium-bis(trimethylsilyl)amid- {Lithium-hexamethyldisilazid(Δ LiHMDS)-} Einheiten aufgebauten, weitgehend bzw. nahezu planaren Li_5N_5 -Heterocyclus ist ähnlich der Komplexierung von Alkalimetall-Kationen durch Kronenether ein Chlorid- oder Bromid-Anion als Träger der negativen Ladung eingelagert. Damit kommt dem Lithat-Anion die Zusammensetzung $[(\mu\text{-HMDS})_5(\mu_5\text{-X})\text{Li}_5]^\ominus$ zu (**122**; X = Cl, Br). Offenbar ist Lithium-bis(trimethylsilyl)amid $\text{Li-N}(\text{SiMe}_3)_2$ wegen seiner Neigung, cyclische Strukturen auszubilden, zur Synthese derartiger Wirt-Gast-Komplexe besonders gut geeignet, denn die Lewis-Base-freie Verbindung kristallisiert als Trimer [353], während in verschiedenen Kohlenwasserstoffen ein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht zwischen Dimer und Tetramer vorliegt [354]. Dem anionischen Wirt-Gast-Komplex ist ein [Bis{(R,R)-1,2-bis(dimethylamino)cyclohexan-N,N'}lithium] $^\ominus$ -Kation zugeordnet.



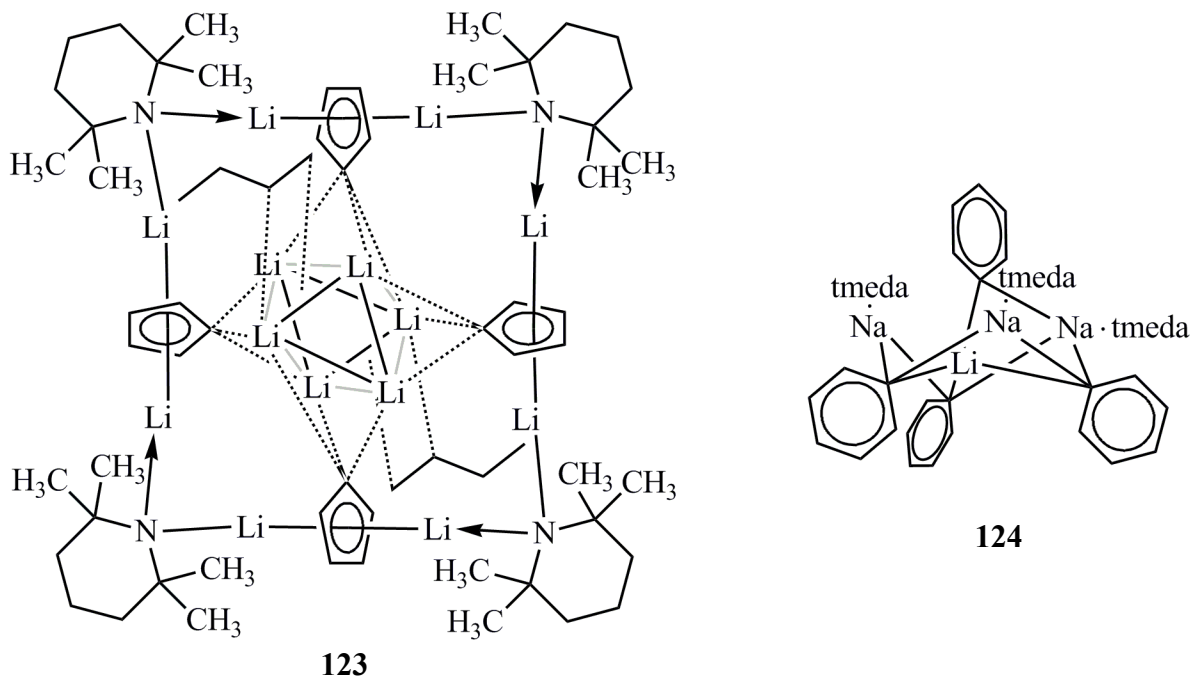
121



122

Die Synthese von Wirt-Gast-Komplexen der zuvor geschilderten Art hat vor allem im Arbeitskreis *Mulvey* [355] zu dem neuen, sich rasch entwickelnden Gebiet elementorganischer „cross“-Komplexe geführt. So berichteten kürzlich *Klett, Mulvey* u. a. [355], dass die Umsetzung des cyclischen Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid-Tetramers $[(\mu\text{-TMP})\text{Li}]_4$ mit Cyclopentadienyllithium in Methylcyclohexan oder vorteilhafter Toluol den gleichfalls cyclischen tetrameren Zwei-Komponenten-„cross“-Komplex $[(\mu\text{-TMP})\text{Li}\{\mu\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{Li}]_4$ ergibt. Indenyllithium geht eine analoge Reaktion ein. Beim Versuch, in das Zentrum des mit Cyclopentadienyllithium gebildeten „cross“-Komplexes das *n*-Butyllithium-Hexamere einzulagern, kommt es unter *n*-Butan-Bildung zur Deprotonierung der vier peripheren Cyclopentadienid- zu Cyclopentadienidid-Einheiten, so dass die vormals fünfte und sechste *n*-Butyl-Einheit ober- bzw. unterhalb sowie die wasserstofffreien Kohlenstoffatome der vier $\text{C}_5\text{H}_4(2-)$ -Liganden cyclisch in mittlerer Höhe des zentralen Lithium-Hexamers angeordnet sind. Auch dieser Komplex kann bei den Lithat-Anionen eingeordnet werden,

wenn man nach einer formalen Zerlegung in Ionen ein vierfach negativ geladenes $[(\mu\text{-TMP})\text{Li}\{\mu\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Li}]_4^{4\ominus}$ -Anion in der Peripherie dem $[\mu_3\text{-}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Li}]_6^{4\oplus}$ -Kation im Zentrum zuordnet (123).



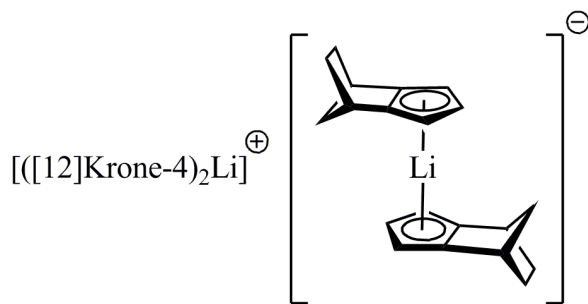
Die zuvor ausführlich diskutierten „cross“-Komplexe lenken die Aufmerksamkeit auf eine bereits vor mehr als zwanzig Jahren von *Schümann* u. *Weiss* [356] veröffentlichte Verbindung sehr ähnlichen Aufbaus. Aufgrund der von den Autoren mit $[\{\text{Na}(\text{tmeda})\}_3][\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ angegebenen Formel wird sie in der Literatur häufig als Tetraphenyllithat eingeordnet, kann aber, wie bereits die Darstellung dieses mit allerdings nur 3proz. Ausbeute aus Phenyllithium, etwas mehr als zwei Äquivalenten Phenylnatrium und eines auf Natrium bezogenen geringfügigen Überschusses an 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (TMEDA) in Hexan erhaltenen Komplexes zeigt, als Addukt zweier elementorganischer Verbindungen angesprochen werden. Drei Phenylnatrium-Einheiten ordnen sich mit den zusätzlich tmeda-komplexierten Natrium-Kationen und den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenyl-Gruppen cyclisch alternierend in unterschiedlichen Höhen an. In den zunächst leeren Innenraum taucht ein Phenyllithium-Molekül so tief ein, dass eine weitere effektive Wechselwirkung des Lithium-Kations mit den drei carbanionischen *ipso*-Kohlenstoffatomen ermöglicht wird. Allerdings steht der vierte Phenyl-Substituent auf der Ebene des oberen dreigliedrigen $(\text{Na}^\oplus)_3$ -Ringes nicht senkrecht, sondern ist aufgrund einer zusätzlichen Wechselwirkung seines *ipso*-Kohlenstoffatoms einem Natrium-Kation zugeneigt (124). Sicherlich wird eine umfangreichere Literaturrecherche weitere bereits publizierte, aber nicht als solche erkannte „cross“-Komplexe ergeben; sie würde aber weit über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausragen.

Lithocen-Anionen und verwandte Spezies. Zum Abschluss soll noch kurz und, da bereits Übersichtsartikel [357, 358] erschienen sind, ohne Anspruch auf Vollständigkeit auf die Lithocen-Anionen und verwandte Spezies eingegangen werden. Nach Strukturuntersuchungen von *Dinnebier* et al. [359] liegt Lewis-Basen-freies Cyclopentadienyllithium als lineares Koordinationspolymer $[\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_\infty$ vor, in denen jedes Lithium-Kation von zwei planaren Cyclopentadienid-Anionen und jedes dieser Cp^\ominus -Anionen von zwei Lithium-Kationen umgeben ist; für Indenyllithium gilt Entsprechendes [360]. Der formale Abbau eines derartigen Stranges durch Addition von Cyclopentadienid zum $[\text{Cp}_{m+1}\text{Li}_m]^\ominus$ -Anion, durch Koordination von Li^\ominus und zusätzlichen Neutralliganden L zum $[\text{Cp}_m\text{Li}_{m+1}\text{L}_y]^\ominus$ -Kation oder durch alleinige Zugabe von L zum getrennten Ionenpaar $[\text{Cp}_m\text{Li}_{m+1}\text{L}_y]^\ominus[\text{Cp}_{m+1}\text{Li}_m]^\ominus$ lässt sich insofern leicht nachvollziehen [361]. Allerdings soll im Rahmen dieser Zusammenstellung auf die Kationen $[\text{Cp}_m\text{Li}_{m+1}\text{L}_y]^\ominus$ nur in Ausnahmefällen eingegangen werden, obwohl auch in diesem Bereich höchst bemerkenswerte Spezies wie das $[(\text{tmeda})\text{Li}-(\mu\text{-Cp})-\text{Li}(\text{tmeda})]^\ominus$ -Kation {[362]; s. auch [363, 364]} bekannt geworden sind. Gleiches gilt für die Metallocen-Anionen der höheren Alkalimetalle – wie etwa für das dem Caesocen $[\text{Cs}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_\infty$ [365] strukturell ähnliche Anion $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Cs-}\{\mu\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{-Cs-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^\ominus$ [366].

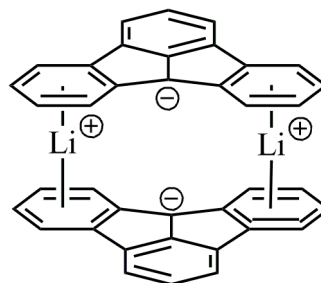
Nachdem man vor allem aus temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen {[367-372]; spätere Arbeiten s. z. B. [336, 337, 373]} und der unterschiedlichen chemischen Reaktivität [371-373] verschiedener Lithiumorganyle, aber auch der Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen der Cyclopentadienyl-Verbindungen verschiedener Alkali- und Erdalkalimetalle in Tetrahydrofuran und 1,2-Dimethoxyethan [374] sowie der kryoskopischen Bestimmungen der Molmasse einer Lösung von Cyclopentadienyllithium in flüssigem Ammoniak [375] bereits auf das Vorliegen von Lithocen-Anionen, den sog. Tripel-Ionen {s. [332], Anm. (6)}, in Lösung geschlossen hatte, konnten 1994 *Gautheron, Paquette* u. Mitarb. [376] durch Zugabe des Liganden [12]Krone-4 zu einer Tetrahydrofuran-Lösung des Isodicyclopentadienyllithiums mit 75proz. Ausbeute die ionisch aufgebaute Verbindung **125** kristallin isolieren. Sie enthält neben dem $[(\text{[12]Krone-4})_2\text{Li}]^\ominus$ -Kation das Anion $[(\eta^5\text{-isodiCp})_2\text{Li}]^\ominus$, in deren Lithocen-Einheit zwei Cyclopentadienid-Homocyclen das zweite Lithiumatom sandwich-artig umgeben.

Nicht immer lässt sich jedoch durch Zugabe des Liganden [12]Krone-4 die Bildung des Lithocen-Anions erzwingen. So konnten *Jutzi, Power* u. a. [377] aus einer Tetrahydrofuran-Lösung der unsubstituierten Stammverbindung nur den Neutralkomplex $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-[12]Krone-4})\text{lithium}]$ kristallin isolieren und charakterisieren. Die analoge Reaktion des Lithium-1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienids führt demgegenüber zu einem getrennten Ionenpaar; die Verbindung

enthält einer Röntgenstrukturanalyse zufolge [Bis(η^4 -[12]Krone-4)lithium]-Kationen und als seltenes Beispiel für das Auftreten nicht-koordinierender Carbanionen [1,2,4-Tris(trimethylsilyl)-cyclopentadienid]-Ionen {s. auch [378, 379]}.



125



126

Noch merkwürdiger erscheint die von *Dietrich* et al. [380] 1979 publizierte Beobachtung, dass im [Lithium-[7b*H*-indeno[1,2,3-*j,k*]fluorenid]-Dimer **126** die beiden Lithium-Kationen nicht sandwichartig zwischen je zwei einfach negativen Cyclopentadienid-Einheiten der Liganden, sondern in analoger Weise, aber wohl aufgrund elektrostatischer Abstoßung nach außen verschoben zwischen je zwei formal neutralen sechsgliedrigen Arenringen angeordnet sind.

Vor diesem Hintergrund überrascht, dass erst im Jahr der Veröffentlichung von *Gautheron, Paquette* u. Mitarb. [376] Synthese und strukturelle Charakterisierung des Tetraphenylphosphonium-lithocens, in dem zwei parallel zueinander ausgerichtete unsubstituierte Cyclopentadienid-Anionen das Lithium-Kation sandwichartig komplexieren, von *Harder* u. *Prosenč* [381] veröffentlicht wurden. Die aus getrennten Ionen aufgebaute Verbindung bildet sich bei der Umsetzung einer Tetrahydrofuran-Lösung von Cyclopentadienyllithium mit Tetraphenylphosphoniumchlorid im Molverhältnis 2:1 bei Zimmertemperatur. Da einer Beobachtung von *Mews* u. *Wessel* {nach [382] unveröffentlicht} zufolge äquimolare Mengen der beiden Ausgangsverbindungen unterhalb $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Acetonitril zum Tetraphenylphosphonium-cyclopentadienid reagieren, muss in einem zweiten Schritt das zunächst gebildete, äußerst reaktive freie $[\text{C}_5\text{H}_5]^{-}$ -Anion an noch im Ansatz vorhandenes Cyclopentadienyllithium koordinieren.

Bei der Darstellung eines ähnlichen Derivates mit dem Tris(dimethylamino)sulfonium-Kation (TAS^{\oplus}) beschrieben *Mews* u. Mitarb. [382] einen teilweise analogen Weg. Aus 1-(Trimethylsilyl)cyclopentadien und dem Difluorotrimethylsilicat $[\text{TAS}^{\oplus}][\text{Me}_3\text{SiF}_2]^{-}$ stellten sie unter Eliminierung von Fluorotrimethylsilan zunächst die im Festkörper als $[\text{TAS}(\mu\text{-Cp})\text{TAS}]^{\oplus}\text{Cp}^{\ominus}$ vorliegende Ausgangsverbindung mit einem isolierten, höchst reaktiven Cyclopentadienid-Anion [383] dar. Die Umsetzung mit der stöchiometrischen Menge Cyclopentadienyllithium in Acetonitril

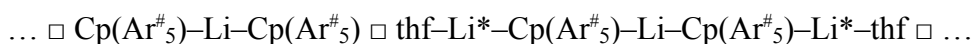
bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt zur Bildung des gesuchten Lithocen-Anions $[\text{Cp-Li-Cp}]^{\ominus}$; ihm ist ein TAS^{\oplus} -Kation zugeordnet. Mit der halben molaren Menge Cyclopentadienylnatrium erhielten die Autoren, wie in dieser Veröffentlichung [382] ebenfalls beschrieben, ein höchst bemerkenswertes Natrocen der Zusammensetzung $[\text{TAS-Cp-TAS}]^{\oplus}[\text{Cp-Na-Cp}]^{\ominus}$.

Die weitestgehend koordinationsinerten Tetraorganylphosphonium-Kationen sind offensichtlich gut geeignete Gegenionen bei der Darstellung von Lithocen-Anionen. So fällt Dimethyldiphenylphosphonium-[1,1'-di-*tert*-butyllithocen] als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Lithium[bis-(μ -chloro)bis(η^5 -*tert*-butylcyclopentadienyl)ytterbiat] und (Methyldiphenylphosphoranyl)methyl-lithium {(2,2-Diphenyl-2 λ^5 -phosphaprop-1-en-3-yl)lithium} in 10proz. Ausbeute an [384]. Gezielt lässt sich die Verbindung aber mit 70proz. Ausbeute aus Dimethyldiphenylphosphonium-trifluormethansulfonat und *tert*-Butylcyclopentadienyllithium erhalten.

In einer später noch eingehend zu diskutierenden Veröffentlichung konnten *Schnöckel* et al. [385] mit *ab initio* Berechnungen zeigen, dass die Bildung des unsubstituierten, D_{5h} -symmetrischen Lithocen-Anions in der Gasphase aus isoliertem Cyclopentadienid-Anion $[\text{C}_5\text{H}_5]^{\ominus}$ und monomerem Cyclopentadienyllithium $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Li}]$ mit $\Delta E_{\text{R}} = -172\text{ kJ}$ exotherm verläuft. Zu beachten ist jedoch, dass der berechnete Li-C-Abstand mit 241 pm etwas länger als der experimentell von *Harder* u. *Prosenic* [381] oder *Mews* et al. [382] zu 231,8 bzw. 231,4 pm bestimmte Mittelwert ist.

In der Literatur finden sich nur wenige von Lithocen-Anionen abgeleitete kationische und anionische Multidecker-Sandwich-Komplexe. Umso bemerkenswerter sind deshalb Verbindungen, die wie das von *Wheatley*, *Wright* u. a. [361] veröffentlichte Beispiel beide Spezies nebeneinander enthalten. Die hier angesprochene Verbindung entsteht bei der Umsetzung einer Vanadocen-Suspension in Tetrahydrofuran mit einer Lösung von Lithium-1,3,4,7,8-hexahydro-2*H*-pyrimido-[1,2-*a*]pyrimidid (hpp)Li im gleichen Solvens bei Zimmertemperatur. Dabei wird der Cyclopentadienid-Ligand vom Übergangsmetall abgelöst und der bereits von *Cotton* u. *Timmons* [386] beschriebene, zweikernige Komplex $[\text{V}_2(\text{hpp})_4]$ ($\cong \text{L}$) mit einer $\text{V}\equiv\text{V}$ -Bindung gebildet. Im Donorsolvens Tetrahydrofuran vermag das freigesetzte Cyclopentadienyllithium zwar nicht zu polymerisieren, kann offenbar aber in Umkehr des anfänglich beschriebenen Abbaus eines $[\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_{\infty}$ -Strangs Multidecker-Sandwich-Einheiten aufbauen. Im Kation $[\text{L}\rightarrow\text{Li-Cp-Li-Cp-Li}\leftarrow\text{L}]^{\oplus}$ sind zu beiden Seiten je zweimal zwei nach innen weisende (hpp)-Stickstoffatome aus jedem der beiden $[\text{V}_2(\text{hpp})_4]$ -Komplexe an Lithium annähernd quadratisch pyramidal koordiniert; als Gegenion verbleibt das $[\text{Cp-Li-Cp-Li-Cp}]^{\ominus}$ -Tripeldecker-Anion.

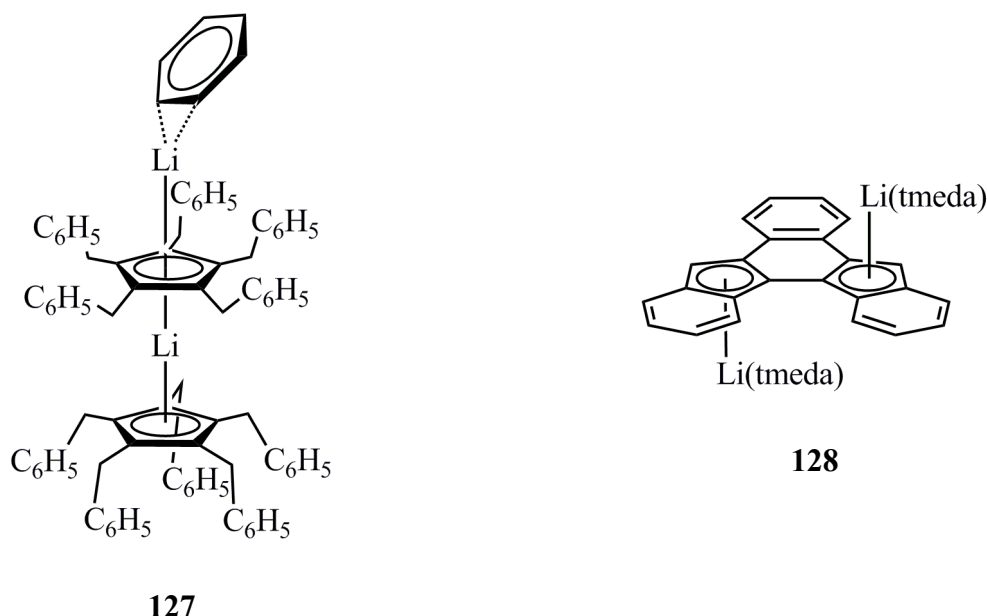
Ein sehr ähnliches Kation der Zusammensetzung $[\text{thf} \rightarrow \text{Li}-\text{Cp}(\text{Ar}^{\#}_5)-\text{Li}-\text{Cp}(\text{Ar}^{\#}_5)-\text{Li} \leftarrow \text{thf}]^{\ominus}$ findet sich neben dem Lithocen-Anion $[\text{Cp}(\text{Ar}^{\#}_5)-\text{Li}-\text{Cp}(\text{Ar}^{\#}_5)]^{\ominus}$ und zwei weiteren Molekülen THF in einem kristallin isolierten Packungskomplex (Solvat), den *Giesbrecht* et al. [387] nach Lithinierung von Pentakis(3,5-dimethylphenyl)cyclopentadien $\text{Cp}(\text{Ar}^{\#}_5)\text{H}$ in Tetrahydrofuran mit einer Hexan-Lösung von *n*-Butyllithium und vorsichtigem Einengen einer gesättigten Toluol-Lösung des zuvor im Vakuum vom Solvens weitgehend befreiten Niederschlags erhalten hatten. Der Packungskomplex weist die Raumgruppe $P\bar{1}$ auf; Kationen und Anionen ordnen sich alternierend zu Strängen mit der Abfolge



Beide $[\text{Cp}(\text{Ar}^{\#}_5)-\text{Li}-\text{Cp}(\text{Ar}^{\#}_5)]$ -Einheiten liegen mit ihren Lithiumatomen in (0;0;0) und (0,5;0,5;0,5), weisen demzufolge Inversionszentren auf und gleichen einander weitestgehend. Dieser Aufbau ermöglicht, dass das äußere, zunächst zum Kation zählende zweite Lithiumatom Li^* nur hälftig die Position zwischen THF-Molekül und $\text{Cp}(\text{Ar}^{\#}_5)^{\ominus}$ -Liganden einnimmt und hälftig die benachbarte Lücke (\square) zwischen dem THF-Molekül und dem nächsten $\text{Cp}(\text{Ar}^{\#}_5)^{\ominus}$ -Ring besetzt. Durch diese Lagefehlordnung des zweiten Lithiumatoms Li^* werden also Kation und Anion ineinander überführt, so dass die Autoren die Formel der Verbindung mit $\{[(\text{CpAr}^{\#}_5)_2\text{Li}][\text{Li}(\text{thf})](\text{thf})\}_x$ angeben. Gibt man zu dem in heißem Tetrahydrofuran gelösten Komplex einen Überschuss an 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (tmeda) und kühlt den Ansatz auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, so scheidet sich die im Festkörper aus getrennten Ionen aufgebaute Verbindung $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^{\oplus}[(\text{Cp}(\text{Ar}^{\#}_5)-\text{Li}-\text{Cp}(\text{Ar}^{\#}_5)]^{\ominus}$ kristallin ab. Die Verlängerung des mittleren $\text{Li}-\text{C}_{\text{Cp}}$ -Abstandes auf 241,4 pm ist zweifelsohne eine Folge sterischer Hinderung.

Im Rahmen ihrer Arbeiten an Verbindungen des einwertigen Aluminiums und Galliums haben sich *Schnöckel* et al. [385] um die Synthese von sterisch anspruchsvollen Cyclopentadieniden des Lithiums und die Verwendung dieser Anionen als abschirmende Liganden in der Chemie der Hauptgruppenelemente bemüht. Ähnlich den einige Jahre später von *Giesbrecht* u. a. [387] publizierten Pentaaryl-Derivaten (s. o.) verhindern hier fünf Benzyl-Substituenten am Cyclopentadienyl-Ring die Bildung von Koordinationspolymeren und begünstigen das Vorliegen kleiner, in sich abgeschlossener Einheiten. Die Autoren haben Pentabenzylcyclopentadien $\text{C}_5\text{Bz}_5\text{H}$ mit *tert*-Butyllithium in Toluol bei Zimmertemperatur umgesetzt und nach einigen Tagen durch Zugabe von Benzol zum eingengten Ansatz einen farblosen Niederschlag mit 75proz. Ausbeute isoliert. Die Strukturbestimmung an der durch Umkristallisieren aus d_6 -Benzol erhaltenen Kristalle ergab das Vorliegen eines Packungskomplexes (Solvates) der Zusammensetzung $[(\eta^5-\text{C}_5\text{Bz}_5)-\text{Li}-(\eta^5-\text{C}_5\text{Bz}_5)-$

$\text{Li}-(\eta^2\text{-C}_6\text{D}_6)] \cdot 2\text{C}_6\text{D}_6$ (**127**). Die Verbindung enthält zwar formal wie das in ihrem Aufbau ähnliche, von *Tessier, Youngs* u. a. [388] veröffentlichte, als Dimer vorliegende lithinierte Benzofulvalen-Derivat $(\text{thf})_2\text{Li}[\text{C}_{24}\text{H}_{12}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}_2]\text{Li}(\text{thf})_2$ ein Lithocen-Anion; ihm ist aber als Kation der $[(\eta^2\text{-C}_6\text{D}_6)\text{Li}]^\ominus$ -Teil zugeordnet, so dass der insgesamt als Tripeldecker zu beschreibende Neutralkomplex nicht den Lithocenen im eigentlichen Sinne zugerechnet wird. Die enge Verwandtschaft wird jedoch durch Umsetzung mit $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})\text{aluminium(I)}]$ in Toluol sofort ersichtlich. Neben der angestrebten, aber nicht rein zu isolierenden Verbindung $[(\text{C}_5\text{Bz}_5)\text{Al}]$ und schwer löslichem Pentamethylcyclopentadienyllithium erhielten *Schnöckel* et al. [385] Kristalle der in sehr geringer Ausbeute über eine Nebenreaktion ausfallenden, ionisch aufgebauten Verbindung $[\text{Al}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^\ominus[(\eta^5\text{-C}_5\text{Bz}_5)_2\text{Li}]^\ominus$. Leider ließ die geringe Kristallqualität eine genaue Strukturbestimmung des Lithats nicht zu.



Da die elektronischen Verhältnisse in dem offen nach außen weisenden fünfgliedrigen Heterocyclus von *nido*-Carboran- oder *nido*-Dicarboran-Anionen und dem Homocyclus des Cyclopentadienid-Anions weitgehend übereinstimmen, sind auch bei entsprechenden Verbindungen des Bors lithocenanalogue Spezies zu erwarten. So führt nach *Hosmane* u. a. [389] die Umsetzung des in 1,2-Bis(dimethylamino)ethan gelösten *nido*-2,3-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarbahexaborans $\{nido\text{-}2,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{-}2,3\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_6\}$ mit *tert*-Butyllithium in Pentan zwischen -78 und $+20$ °C zunächst zum weißgrauen Neutralkomplex $[nido\text{-}1\text{-Li(tmeda)-}2,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{-}2,3\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_5]$, in dem das tmeda-kordinierte Kation über dem fünfgliedrigen C_2B_3 -Heterocyclus angeordnet ist. Bei der anschließenden vorsichtigen, mehrstündigen Sublimation des Rohproduktes zwischen 160 und 170 °C im Vakuum kommt es dann zur Umverteilung der Liganden; die mit 61proz. Ausbeute

kristallin isolierte Verbindung weist mit $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^{\ominus}$ -Kationen und $[\text{commo-1,1'-Li}\{(2,3-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{-}2,3\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_5)_2\}^{\ominus}]$ -Anionen getrennte Ionenpaare auf. Beide Komplexe lassen sich allerdings unter der Annahme, dass Lithium als Gerüstatom in die Elektronenbilanz nach *Wade* [281] eingeht, auch den *closo*-Verbindungen zurechnen.

2.3.2.5 Abschließende Anmerkung

Da im vorigen Kapitel recht unterschiedliche Verbindungsklassen mit einer Lithium–Element-Bindung wie etwa die Azaenolate, die Organylphosphanide oder aber auch die Lithate in ihrer großen Vielfalt diskutiert worden sind, seien abschließend noch einige Bemerkungen zur Einordnung der Li–E-Bindung in das große Spektrum der Bindungsmodelle und die sich im Laufe der Jahrzehnte vor allem unter dem Einfluss quantenchemischer Rechnungen ändernde Sichtweise angefügt. Man ist heutzutage der Auffassung, dass schon aufgrund der großen Elektronegativitätsunterschiede die Lithium–Element-Bindung einen hauptsächlich ionischen Charakter aufweist. Insofern geben auch Elektronendonatoren ihr Elektronenpaar nicht an das Lithium-Kation unter Ausbildung einer zwar polaren, aber doch im Wesentlichen kovalenten Bindung ab. Bei diesen Komplexen liegt vielmehr eine Ionen-Dipol-Wechselwirkung vor [390]. Wenn auch das Lithium-Kation häufig in tetraedrischer Umgebung angetroffen wird, so treten doch eine Reihe weiterer Koordinationszahlen von in der Regel 2 bis 6 auf. Dabei dürften wohl die von den Liganden ausgeübten sterischen Effekte für das Vorliegen eines bestimmten Koordinationspolyeders verantwortlich sein [390].

Inzwischen ist eine große Zahl von Lithiumorganylen strukturell eingehend untersucht [390] und quantenchemisch [391] berechnet worden. Auf der Grundlage der hierbei erhaltenen Ergebnisse kamen *Jemmis* und *Gopakumar* [392] zu folgendem Schluss: „Nach all diesen Untersuchungen ist offensichtlich, dass sich die Art der C–Li-Bindung von einer Verbindung zur anderen ändert. Demzufolge sollten Verallgemeinerungen hinsichtlich der Art der Bindung nur mit Bedacht getroffen werden [...] Die C–Li-Bindung zeichnet sich durch einen kovalenten Anteil aus, so klein auch immer er in bestimmten Fällen sein mag.“

Unter den Lithiumorganylen nehmen die π -Komplexe eine besondere Stellung ein. Während zu Beginn der 1970er Jahren von *Stucky* et al. [393] Mehrzentren-Modelle unter Beteiligung leerer Atomorbitale am Lithium und besetzter Molekülorbitale am Liganden zur Erklärung der Bindungsverhältnisse herangezogen worden waren, sprachen nur wenige Jahre später von *Streitwieser* u. a. [394] veröffentlichte Untersuchungen für eine weitgehend ionische Wechselwirkung. Überraschender Weise führten *ab initio*-Rechnungen am solvensfreien Komplex Allyllithium zu

dem Ergebnis, dass im Gegensatz zum freien gasförmigen $\text{C}_3\text{H}_5^\ominus$ -Anion die Wasserstoffatome aus der Ebene des Kohlenstoff-Gerüsts herausgerückt sind – und zwar am Methylen-Kohlenstoffatom vom Kation weg, am Methin-Kohlenstoffatom zum Kation hin. Diese Abweichung von der Planarität wurde zunächst auf eine bessere Überlappung des p_z -Orbitals am Lithium mit dem π -System des Allyl-Anions zurückgeführt [395]. Allerdings hatte der Austausch des Lithium-Kations gegen eine Punktladung bei gleichzeitigem Verzicht auf das p_z -Atomorbital den gleichen Effekt zur Folge. Man darf also von einer elektrostatischen Wechselwirkung und einer im Wesentlichen elektrostatischen Natur der Bindung ausgehen, auch wenn weiterführende quantenchemische Rechnungen infolge Ausbildung einer Multizentren-Bindung eine zusätzliche Stabilisierung ergaben [396]. Eine detaillierte Übersicht über die Entwicklung kovalenter und ionischer Modelle der Li–E-Bindung findet sich in der Monographie von *Sapse* u. *Schleyer* [397].

Versuche, die Kristallisation auf direktem Wege durch Zusammengeben von Lösungen des monomeren Lithiumphosphanids und des zuvor dargestellten Phenylisocyanat-Trimers, des 2,4,6-Trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinans, im Molverhältnis 2:1 nachzuvollziehen, scheiterten. Beim Abkühlen derartiger Lösungen auf unterschiedliche Temperaturen erhielt man nur amorphe Feststoffe.

2.4.2 Molekül- und Kristallstruktur

2.4.2.1 Strukturbestimmung

Die aus dem eingeeengten Ansatz bei -9 °C im Kühlfach erhaltenen Kristalle waren von noch ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse. Sie wurden im Argon-Strom vor Luft und Feuchtigkeit geschützt auf ein mit Nujol gefülltes Uhrglas überführt. Ein geeignetes Exemplar wurde unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, im Öltröpfchen an die Spitze eines Glasfadens gebracht und sofort im Kältegasstrom des Diffraktometers befestigt [137].

Die mit den Positionen von 45 Reflexen im Bereich von $10 < 2\Theta < 25^\circ$ bestimmten und verfeinerten Zellparameter finden sich in Tab. 2.14. Dem Datensatz entnommene systematische Auslöschungen ($h0l: l = 2n + 1$; $0k0: k = 2n + 1$) sowie statistische Tests zur Verteilung der E-Werte weisen in Verbindung mit der Metrik der Elementarzelle eindeutig auf die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14 [138]) hin; die korrekte Wahl ließ sich durch den Verlauf der Verfeinerung bestätigen. Einzelheiten zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung können Tab. 2.14 entnommen werden. Das Phasenproblem wurde mit Hilfe der im Programmsystem SHELXTL [139] vorgesehenen statistischen Methoden gelöst [140]. Durch Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die schwereren Atome sank der Gütefaktor $R1 [I > 2\sigma(I)]$ von 0,1017 auf 0,0682.

Einer Differenz-Fouriersynthese konnten die Lagen der Wasserstoffatome nicht entnommen werden. Deshalb wurden die an Kohlenstoff und Phosphor gebundenen Wasserstoffatome mit Bindungslängen von 98 bzw. 135 pm auf idealisierte Positionen gesetzt und mit den um das 1,2-fache vergrößerten isotropen U-Werten der benachbarten Kohlenstoff- oder Phosphoratome in die Strukturermittlung einbezogen. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 2.15 und 6.5 zusammengestellt.

Abschließend muss aber auf das mit 3,7:1 schlechte Verhältnis von Reflex- zu Parameterzahl hingewiesen werden; Bindungslängen und -winkel sind demzufolge mit relativ großen Standardabweichungen behaftet. Zur Verbesserung dieses Verhältnisses auf letztlich 1:5,3 haben wir

Tabelle 2.14 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung des Packungskomplexes (IV-TRI)
Wellenlänge 71,073 pm; keine Restraints; keine Absorptionskorrektur

Diffraktometer	P4 der Firma Siemens, München	Abtastmodus Abtastbreite (°) u.	Wyckoff-Scan 0,8;
Empirische Formel	C ₂₉ H ₃₉ Li ₂ N ₃ O ₇ P ₂	Abtastgeschw. (grad min ⁻¹)	5 bis 29
Formelmasse	617,45	Gemessene Reflexe	5207
Zers.-temperatur (°C)	n.b.	Unabhängige Refl. (m) ^{c)}	5018
Messtemperatur (°C)	-120(2)	Beob. Reflexe [I > 2σ(I)]	1462
Kristallgestalt und -abmessungen (mm)	farblose, abgerundete Plättchen; 0,9 x 0,8 x 0,4	Verfeinerte Parameter (p) Raumerfüllung ^{d) e)} Gütefaktor (GOF)	392 (278) ^{g)} 64% 0,6
Kristallsystem	monoklin	Isotrope R-Werte:	
Raumgruppe [138]; systematische Auslöschungen	P2 ₁ /c (Nr. 14); h0l: l = 2n+1; 0k0: k = 2n+1	R1/wR2 (alle Daten) R1/wR2 [I > 2σ(I)]	0,2403 / 0,2077 0,1017 / 0,1884
Best. der Zellparameter: ausgew. Refl.; 2Θ-Ber. (°) ^{a)}	45; 10 ≤ 2Θ ≤ 25	Anisotrope R-Werte: R1/wR2 (alle Daten) R1/wR2 [I > 2σ(I)]	0,2001 / 0,1514 0,0682 / 0,1315
Zellabmessungen a (pm) b (pm) c (pm) β (°)	1759,8(4) 1101,0(3) 1906,9(4) 114,58(1)	Endgültige R-Werte: R1/wR2 (alle Daten) R1/wR2 [I > 2σ(I)]	0,1735 / 0,1142 0,0492 / 0,0940
Volumen (10 ⁻³⁰ m)	3360(2)	Max. Restelektronendichte; kleinstes Minimum (10 ⁻³⁰ e·m ⁻³)	0,31; -0,25
Z	(4·½+4·½)/4		
Ber. Dichte (10 ³ kg/m ³)	1,22		
Ber. linearer Abs. koeff. ^{b)} μ (10 ³ m ⁻¹) [141]	0,18	Faktoren f und g des Wichtungsschemas w ^{-1 f)}	f = 0,0226 g = 0
F(000)	1304	Endgültige R-Werte nach Berechnungen mit teilweise isotropen Auslenkungs- parametern ^{g)}	
Reflexbereich h k l	0 ≤ h ≤ 16 0 ≤ k ≤ 12 -21 ≤ l ≤ 19	<R1/wR2 (alle Daten) <R1/wR2 [I > 2σ(I)]	0,1895/0,1573> 0,0641/0,1334>
Gem. Bereich Θ (°) des reziproken Raumes	2,16 ≤ Θ ≤ 24,00		

^{a)} Bestimmung der Zellparameter; Zahl der ausgewählten Reflexe; 2Θ-Bereich; ^{b)} berechneter linearer Absorptionskoeffizient; ^{c)} Reflexe mit stark negativer Intensität wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. ^{d)} Kitaigorodskii-Koeffizient [143]. ^{e)} Den Berechnungen liegen die Bindungslängen aus Tabelle 2.5, ein C–H- und ein P–H-Abstand von 109 bzw. 144 pm [144] und folgende Werte für die van-der-Waals-Radien zugrunde: C 170, N 155, O 152, P 180, Li 182 [145] sowie H 109 pm [146]; ^{f)} Wichtungsschema $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (f \cdot P)^2 + g \cdot P$ mit $P = \frac{1}{3}(F_o^2 + 2F_c^2)$; ^{g)} isotrope Auslenkungsparameter für die Atome C1, C11, C21, C23, C3, C41, C5, C61, C62, C64, C65, C66, C31, C33, C34; N2, N4, N6; O1, O3, O5, O12, O15, O32;

dann nochmals Berechnungen durchgeführt, in denen bei gleich bleibenden Wasserstoff-Positionen die nur schwach anisotropen Auslenkungsparameter von drei Stickstoff-, sechs Sauerstoff- und fünfzehn Kohlenstoffatomen (Tab. 2.14; Fußnote ^{g)}) wieder durch ihre isotropen Werte ersetzt

wurden. Dabei gehen zwar die Gütefaktoren $R1/wR2$ [$I > 2\sigma(I)$] von 0,0492/0,0940 auf 0,0641/0,1334 zurück; die Änderungen haben aber nur geringen Einfluss auf die Molekülparameter. So bleiben die Li–P- und die vergleichsweise mit aufgeführten Li–O-Abstände (Tab. 2.15a); Werte in $\langle \rangle$; Fußnote ^{b)}) mit Werten zwischen 228 und 233 bzw. 198 und 210 pm im jeweils gleichen Bereich; die starke Verkürzung der Li–P-Bindungsängen gegenüber Literaturangaben (s. u.) ist also nicht Folge einer unzulänglichen Messung.

2.4.2.2 Strukturdiskussion im Detail

Der in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisierende Packungskomplex $\{[(dme)Li-PH_2]_2-[H_5C_6-NCO]_3\}$ (**IV-TRI**) weist die Besonderheit auf, dass bei einer Vierzähligkeit der allgemeinen Lage zwei unterschiedliche $[(dme)Li-PH_2]$ -Monomere zur asymmetrischen Einheit der Elementarzelle gehören. Die Monomere werden mit den Lithium- und Phosphoratomen Li1 und Li3 bzw. P1 und P3 (s. u.) über die Inversionszentren in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und $(0, \frac{1}{2}, 0)$ zum jeweiligen Dimer ergänzt. Hieraus entstehen über die c -Gleitung der Raumgruppe zwei weitere Dimere mit dem jeweiligen Inversionszentrum in $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ bzw. $(0, 0, \frac{1}{2})$ (vgl. Abb. 34). Aus diesem Grund ist die Zahl Z der

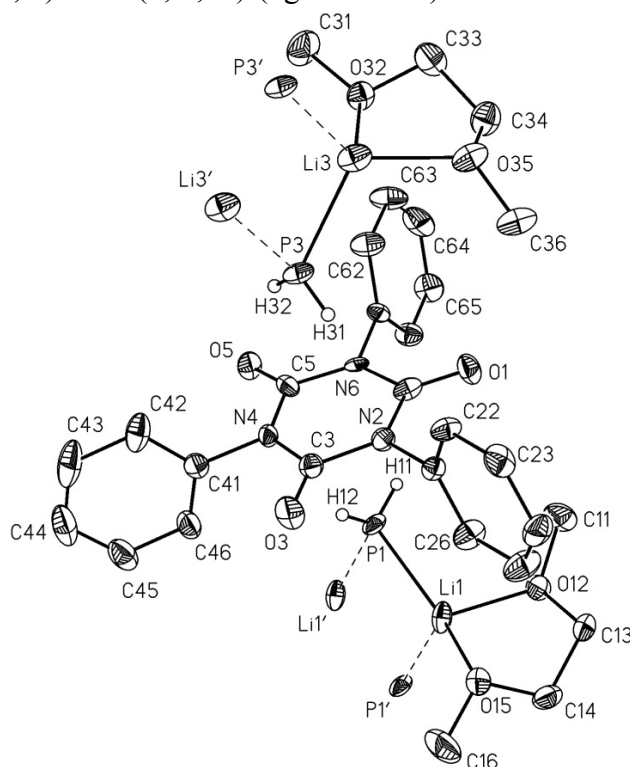


Abbildung 31 Asymmetrische Einheit der Elementarzelle mit den beiden unterschiedlichen Monomeren des 1,2-dimethoxyethan- O,O' -komplexierten Lithiumphosphanids und dem Molekül des Phenylisocyanat-Trimers

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL [139] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schweren Atome auf 30 % skaliert. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Wasserstoffatome an den Phosphoratomen abgebildet. Fehlende Bezeichnung ist entsprechend zu ergänzen.

Moleküle in der Elementarzelle in etwas ungewöhnlicher, aber korrekter Form mit $(4 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot \frac{1}{2})/4$ anzugeben. Die beiden Dimere unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Ausrichtung in der Elementarzelle. Die Bindungsvektoren Li1–P1 und Li3–P3 schneiden eine längs [100] bzw. [010] laufende Gerade unter einem Winkel von $18,7^\circ$ bzw. $45,9^\circ$.

Die Nummerierung der Atome des Phenylisocyanat-Trimers erfolgt in der Weise, dass zunächst eine von 1 bis 6 fortlaufende, auf das Elementsymbol folgenden Ziffer n mit ungeradzahligem Wert den Kohlenstoff- und mit geradzahligem Wert den Stickstoffatomen des 1,3,5-Triazin-Heterocyclus zugeordnet werden (Abb. 31). Sie wird auf die Substituenten übertragen, bleibt aber bei den Sauerstoffatomen der Carbonyl-Gruppen einstellig, während bei den Kohlenstoffatomen der Phenyl-Substituenten mit Cnm eine weitere Laufzahl m hinzukommt. Da die von den Nomenklatur-Regeln vorgegebene Zählung im 1,3,5-Triazin-Heterocyclus bewusst nicht übernommen wurde, stehen die Ziffern 1 und 3, wie bereits angemerkt, für eine Kennzeichnung der beiden unterschiedlichen Lithium- und Phosphoratome zur Verfügung; den Atomen der beiden zugehörigen 1,2-Dimethoxyethan-Liganden lässt sich ebenfalls eine zweite, von 1 bis 6 fortlaufende Ziffer m eindeutig zuordnen.

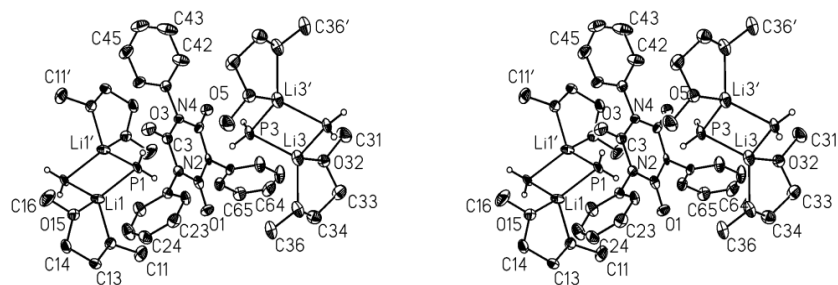


Abbildung 32 Aufbau des Packungskomplexes Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)bis(μ -phosphanido)-dilithium-2,4,6-Trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinan ($2 \cdot \frac{1}{2}/1$) $\{[(dme)Li-PH_2]_2-[H_5C_6-NCO]_3\}$ (**IV-TRI**) in stereoskopischer Darstellung

Zur Verdeutlichung der Gesamtstruktur wurden die beiden zur asymmetrischen Einheit gehörenden und damit unterschiedlichen $[(dme)_2Li-PH_2]$ -Monomere um den inversen Molekülteil zum jeweiligen Dimer ergänzt. In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL [139] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 30 % skaliert und der Übersichtlichkeit wegen nur die Wasserstoffatome an den Phosphoratomen abgebildet. Fehlende Bezeichnung ist entsprechend zu ergänzen.

Lithiumphosphanid wurde erstmals 1977 von Schäfer, Fritz u. Hölderich [398] als Komplex $[(dme)_2Li-PH_2]$ rein erhalten. Die Autoren setzten in 1,2-Dimethoxyethan vorgelegten Phosphorwasserstoff mit einer *n*-Hexan-Lösung von Lithium-*n*-butanid im Unterschuss bei $-78^\circ C$ um; dabei fällt die Verbindung kristallin aus und entzieht sich als Festkörper einer weiteren Lithinierung oder Dismutierung. Ihre Struktur wurde mit Röntgenbeugungsmethoden am Einkristall etwa gleichzeitig – und zwar 1987 von Jones, Koschmieder u. Nunn [399] bei Zimmertemperatur sowie 1989 in

unserem Arbeitskreis von *Becker, Hartmann* u. *Schwarz* [152] bei $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestimmt. Das im Festkörper vorliegende Koordinationspolymer weist Zick-Zack-Ketten mit nahezu linearen Li–P–Li- und am vierfach koordinierten Lithium-Kation stark gewinkelten P–Li–P-Einheiten auf. Die zugehörigen Winkel nehmen Werte von $176,5(2)^{\circ}$ und $117,8(2)^{\circ}$ an; die beiden Li–P-Abstände unterscheiden sich mit $253,7(5)$ und $259,6(5)$ pm zwar signifikant, fallen aber in den für derartige Bindungen typischen Bereich (Tab. 2.16).

In der Zwischenzeit sind weitere Komplexe des Lithiumphosphanids bekannt geworden. Wird der Ligand 1,2-Dimethoxyethan gegen 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (tmeda) ausgetauscht, so erhält man die im Festkörper ebenfalls als Koordinationspolymer vorliegende Verbindung $[(\text{tmeda})\text{Li-PH}_2]$ [302, 400]. Da hier jedoch die Li–P–Li-Einheit mit $144,7^{\circ}$ wesentlich stärker gewinkelt ist, geht die Zick-Zack-Kette in eine Helix über – diese wird auch beim entsprechenden Arsanid [401] angetroffen. Die beiden Li–P-Abstände sind annähernd gleich lang und unterscheiden sich mit $259,2$ und $257,5$ pm kaum von den für den dme-Komplex angegebenen Werten.

Versuche von *Becker, Eschbach, Mundt* u. *Reti* [158] in 1,2-Dimethoxyethan bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegtes Silylphosphan $\text{H}_3\text{Si-PH}_2$ durch tropfenweise Zugabe einer 1 M Lithium-methylphosphanid-Lösung im gleichen Solvens zu lithinieren und nach Entfernen des leicht flüchtigen Methylphosphans im Vakuum das gebildete Phosphanid Li-P(H)SiH_3 zu isolieren, waren leider erfolglos. Während des für die Kristallzucht notwendigen Aufbewahrens der weiterhin auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung dismutiert nämlich das thermisch recht instabile Reaktionsprodukt langsam in Lithium-disilylphosphanid und Lithiumphosphanid. Letzteres scheidet sich im Laufe von drei Wochen aus der stark verdünnten Lösung als Komplex der Zusammensetzung $(\text{dme})_2\text{Li-PH}_2$ mit nun zwei an Lithium koordinierten 1,2-Dimethoxyethan-Molekülen ab. Der Li–P-Abstand in äquatorialer Position der leicht verzerrten trigonalen Bipyramide am Lithium weist eine Länge von $260,4$ pm auf.

Wie der Zusammenstellung monomerer, dimerer und oligomerer Komplexe des Lithiumphosphanids sowie verschiedener charakteristischer Lithiumorganyl- und Lithiumdiorganylphosphanide einschließlich zweier Bis(trimethylsilyl)-Derivate in Tab. 2.16 zu entnehmen ist und wie bereits zuvor angemerkt wurde, fällt die Mehrzahl der Li–P-Abstände in einen schmalen Bereich zwischen 250 und 260 pm. Geht aber wie in der Verbindung $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Li-PMes}_2]$ die Koordinationszahl des Lithium-Kations von zuvor 4 auf 3 zurück, so treten mit 248 pm etwas geringere Werte auf [96]. Sind jedoch wie im Koordinationspolymer $[(\text{thf})\text{Li-P(H)c-Hex}]_{\infty}$ [402] oder $[(\text{thf})_2\text{Li-P(H)Mes}]_{\infty}$ [403] voluminöse Substituenten an das Phosphoratom gebunden, wird der Bereich mit Werten bis 266 pm etwas überschritten.

Tabelle 2.15 Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$), charakteristische Torsionswinkel und Kontaktabstände sowie Angaben zu einigen Ausgleichsebenen einschließlich zugehöriger Winkel zwischen den Flächennormalen

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatengenauigkeiten (Tab. 6.5) auch den Fehlereinfluss der Gitterkonstanten (Tab. 2.14). Die Lagen der mit Minuten- (') und Sekundenzeichen (") gekennzeichneten Atome berechnen sich über die Symmetrieoperation $(-x+1, -y+1, -z+1)$ bzw. $(-x, -y+1, -z)$ aus den Werten von Tab. 6.5. Das Vorzeichen des 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 [151]. Die jeweilige Ausgleichsebene wird durch die Positionen der mit einem Stern (*) gekennzeichneten Atome definiert.

a) Bindungslängen

<i>Lithiumphosphanid</i>			<i>1,3,5-Triazinan^{a)}</i>			
P1–Li1	226,7(10)	<228,7(12)> ^{b)}	C1–O1	121,4(6)	C3–O3	120,9(6)
Li1–P1'	233,4(10)	<232,9(11)> ^{b)}	C5–O5	121,1(6)		
P3–Li3	228,8(10)	<228,4(12)> ^{b)}				
Li3–P3"	230,4(9)	<230,3(11)> ^{b)}		<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 6
<i>1,2-Dimethoxyethan-Liganden^{c)}</i>			C1–N <i>n</i>	138,7(7)	–	140,7(7)
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 3	C3–N <i>n</i>	140,8(6)	140,2(7)	–
Lin–On2	197,3(10)	202,6(10)	C5–N <i>n</i>	–	138,8(7)	138,6(6)
	<198,1(12)> ^{b)}	<201,2(12)> ^{b)}	N <i>n</i> –C <i>n</i> 1	143,8(6)	147,1(6)	147,3(6)
Lin–On5	205,6(10)	208,1(11)	C <i>n</i> 1–C <i>n</i> 2	137,9(7)	138,1(7)	136,9(7)
	<203,0(12)> ^{b)}	<209,5(13)> ^{b)}	C <i>n</i> 1–C <i>n</i> 6	137,8(7)	138,3(7)	137,6(7)
C <i>n</i> 1–On2	145,1(6)	144,9(6)	C <i>n</i> 2–C <i>n</i> 3	140,5(7)	140,4(9)	138,7(7)
On2–C <i>n</i> 3	147,0(6)	145,3(6)	C <i>n</i> 3–C <i>n</i> 4	137,7(7)	139,7(9)	137,7(8)
C <i>n</i> 3–C <i>n</i> 4	151,9(7)	149,9(7)	C <i>n</i> 4–C <i>n</i> 5	136,2(7)	137,6(8)	137,6(8)
C <i>n</i> 4–On5	142,7(6)	144,6(6)	C <i>n</i> 5–C <i>n</i> 6	141,1(7)	140,5(7)	138,8(7)
On5–C <i>n</i> 6	144,7(6)	142,5(6)				

a) Mittelwerte: C=O 121,1; C(O)–N 139,6; N–C_{Aren} 146,1; C_{Aren}–C_{Aren} 138,5; b) nach Berechnungen mit teilweise isotropen Auslenkungsparametern (s. Tab. 2.14, Fußnote g) u. Text); c) Mittelwerte: Li–O 203,4; C–O 144,6; C–C 150,9

b) Bindungswinkel

<i>Lithiumphosphanid</i>		<i>1,2-Dimethoxyethan-Liganden^{d)}</i>			
	<i>n</i> = 1 (* \triangleleft ')	<i>n</i> = 3 (* \triangleleft ")	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 3	
			On2–Lin–On5	83,4(4)	81,3(4)
P <i>n</i> –Lin–P <i>n</i> *	102,0(3)	102,0(4)	Lin–On2–C <i>n</i> 1	124,8(5)	122,1(4)
Lin–P <i>n</i> –Lin*	78,0(4)	78,0(4)	Lin–On5–C <i>n</i> 6	125,4(5)	124,5(5)
P <i>n</i> –Lin–On2	108,7(5)	124,0(5)	Lin–On5–C <i>n</i> 4	100,7(4)	109,6(4)
P <i>n</i> –Lin–On5	136,3(5)	116,3(4)	Lin–On2–C <i>n</i> 3	111,4(4)	107,1(4)
On2–Lin–P <i>n</i> *	119,3(5)	105,5(4)	C <i>n</i> 1–On2–C <i>n</i> 3	110,3(4)	112,2(5)
On5–Lin–P <i>n</i> *	107,9(5)	128,2(5)	C <i>n</i> 6–On5–C <i>n</i> 4	111,3(5)	110,6(4)
			On2–C <i>n</i> 3–C <i>n</i> 4	105,3(5)	105,5(5)
			On5–C <i>n</i> 4–C <i>n</i> 3	107,3(5)	107,8(5)

<i>1,3,5-Triazinan</i> ^{e)f)}							
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 5		<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 6
<i>On-Cn-N2</i>	122,7(6)	122,6(6)	–	<i>Nn-Cn1-Cn2</i>	119,2(5)	120,1(6)	119,9(5)
<i>On-Cn-N4</i>	–	123,5(6)	123,1(6)	<i>Nn-Cn1-Cn6</i>	119,3(5)	118,0(6)	118,9(5)
<i>On-Cn-N6</i>	122,3(6)	–	123,9(6)	<i>Cn2-Cn1-Cn6</i>	121,5(5)	121,9(6)	121,2(6)
				<i>Cn1-Cn2-Cn3</i>	117,9(5)	117,7(7)	120,3(6)
<i>N2-C1-N6</i>	115,0(6)	–	–	<i>Cn2-Cn3-Cn4</i>	121,6(6)	120,4(7)	119,2(6)
<i>N2-C3-N4</i>	–	113,9(5)	–	<i>Cn3-Cn4-Cn5</i>	119,4(6)	121,4(7)	120,1(6)
<i>N4-C5-N6</i>	–	–	112,9(6)	<i>Cn4-Cn5-Cn6</i>	120,6(6)	118,1(7)	120,9(6)
				<i>Cn5-Cn6-Cn1</i>	118,9(6)	120,5(7)	118,3(6)
<i>C1-N2-C3</i>	124,5(6)	<i>C3-N4-C5</i>	127,3(5)	<i>C1-N6-C5</i>	126,4(5)		
<i>C1-N2-C21</i>	119,2(5)	<i>C3-N4-C41</i>	114,9(5)	<i>C1-N6-C61</i>	117,5(5)		
<i>C3-N2-C21</i>	116,3(5)	<i>C5-N4-C41</i>	117,8(5)	<i>C5-N6-C61</i>	116,2(5)		

d) Mittelwerte: O–Li–O 82,3; Li–O–C 115,7; C–O–C 111,1; O–C–C 106,5; e) Winkelsumme an den Atomen C1 (360,0), C3 (360,0), C5 (359,9), N2 (360), N4 (360) und N6 (360,1); f) Mittelwerte: N–C_{Aren}–C_{Aren} 119,2; C_{Aren}–C_{Aren}–C_{Aren} 120,0

c) Torsionswinkel

<i>Umgebung der Lithium-Kationen</i>	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 3	<i>1,2-Dimethoxyethan-Chelatringe</i>			
	(* \triangle ')	(* \triangle ")	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 3		
<i>On2-Lin-Pn-Lin*</i>	+127	–118	<i>Cn3-Cn4-On5-Lin</i>	+58	+33	
<i>On5-Lin-Pn-Lin*</i>	–133	+144	<i>Cn4-On5-Lin-On2</i>	–34	–3	
<i>Pn-Lin-On2-Cn1</i>	+5	+85	<i>On5-Lin-On2-Cn3</i>	+4	–28	
<i>Pn*-Lin-On2-Cn1</i>	+121	–32	<i>Lin-On2-Cn3-Cn4</i>	+25	+53	
<i>Pn-Lin-On5-Cn6</i>	+89	–14	<i>On2-Cn3-Cn4-On5</i>	–57	–57	
<i>Pn*-Lin-On5-Cn6</i>	–42	+119	<i>Phenylisocyanat-Trimer</i>			
<i>Pn-Lin-On2-Cn3</i>	+141	–144		<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 6
			<i>C1-Nn-Cn1-Cn2</i>	84	–	–96
			<i>C3-Nn-Cn1-Cn2</i>	–95	96	–
			<i>C5-Nn-Cn1-Cn2</i>	–	–87	85

d) Ausgleichsebenen und zugehörige Abweichungen (pm) der Atome

A) Zentraler Sechsring des Phenylisocyanat-Trimers (*1,3,5-Triazans*)

C1*	N2*	C3*	N4*	C5*	N6*	O1	O3	O5	P1	P3
1,2	–0,1	–0,7	0,7	0,3	–1,3	4,4	–0,3	3,8	318	–329

B) Phenyl-Substituent am N2

C21*	C22*	C23*	C24*	C25*	C26*
–0,1	–0,1	0	0,4	–0,8	0,6

C) Phenyl-Substituent am N4

C41*	C42*	C43*	C44*	C45*	C46*
1,3	–0,8	–0,8	1,8	–1,2	–0,3

D) Phenyl-Substituent am N6

C61*	C62*	C63*	C64*	C65*	C66*
-0,1	0,1	-0,3	0,5	-0,5	0,3

E) viergliedriger Ring Li1–P1–Li1'–P1'

Li1*	P1*	Li1''*	P1''*
0,0	0,0	0,0	0,0

F) DME-Chelat an Li1

Li1*	O12*	C13*	O15*	C14	C11	C16	P1
+2,3	-3,5	+3,0	-2,0	+73,0	-93,1	+39,1	-139,0

G) viergliedriger Ring Li3–P3–Li3''–P3''

Li3*	P3*	Li3''*	P3''*
0,0	0,0	0,0	0,0

H) DME-Chelat an Li3

Li3*	O32*	C34*	O35*	C33	C31	C36	P3
+1,9	-1,6	+2,4	-2,7	-68,9	-44,9	+75,7	+176,2

Winkel zwischen den Flächennormalen: A/B 84,4°; A/C 86,4°; A/D 84,3°; A/E 70,5°; A/G 88,3°; E/F 75,5°; G/H 77,5°; E/G 79,7°

e) Daten (pm, °)^{g)} zur Packung der [(dme)Li–PH₂]₂-Moleküle (**IV**) und dem 2,4,6-Trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinan (**TRI**) im Kokkristallisat (**IV-TRI**), soweit nicht in Tab. 2.18 erfasst

e1: intramolekulare Kontakte

O1···C66	328 (+6)	O3···C46	330 (+8)	O5···C62	331 (+9)
----------	----------	----------	----------	----------	----------

e2: Abstände der Phosphoratome zu den Atomen des 1,3,5-Triazinan-Heterocyclus

P1···C1	350 (0)	P1···C3	358 (+8)	P1···C5	341 (-9)
P3···C1	352 (+2)	P3···C3	364 (+14)	P3···C5	364 (+14)
P1···N2	356 (+21)	P1···N4	344 (+9)	P1···N6	340 (+5)
P3···N2	354 (+19)	P3···N4	364 (+29)	P3···N6	350 (+15)

e3: Abstände der Lithiumatome zu Stickstoff und Sauerstoff des 2,4,6-Trioxo-1,3,5-triazinans zum Vergleich

Li1···N2	460 (+123)	Li1···N4	520	Li1···N6	528
Li3···N2	522	Li3···N4	569	Li3···N6	476 (+139)
Li1···O1	516	Li1···O3	507	Li1···O5	620
Li3···O1	463 (+129)	Li3···O3	647	Li3···O5	580

e4: Abstände und Winkel in der ···P1'···P1···Z···P3···P3''···-Kette

P1···P1'	358 (-2)	P3···P3'	357 (-3)		
P1···Z ^{h)}	319	P3···Z ^{h)}	330		
Li1···Li1'	289 (+75)	Li3···Li3''	289 (+75)		
P1'···P1···Z	155	P1···Z···P3	174	Z···P3···P3''	168

^{g)} Die in Klammern nachgestellten Werte geben die Differenz der Abstände zur Summe der van-der-Waals-Radien (Tab. 2.14) an. ^{h)} Zentrum des 1,3,5-Triazinan-Heterocyclus (Z)

In Anbetracht der am Dimer $[(dme)Li-PH_2]_2$ des Packungskomplexes **IV-TRI** ermittelten Li-P-Bindungslängen von nur 226,7(10) und 233,4(10) pm (Tab. 2.15) stellt sich hier die Frage nach Verbindungen mit ähnlich kurzen Abständen. Einer Recherche im Cambridge Structural Database [71] zufolge zeichnet sich der von *Niecke* et al. beschriebene Lithat-Komplex **108b** (s. S. 149) gegenüber Dimer **IV** um zwei nur geringfügig längere Abstände von 236,5 und 237,8 pm aus. Offenbar haben aber die Autoren die Besonderheit dieser stark verkürzten Li-P-Bindungslängen nicht erkannt und recht lapidar ausgeführt: „Das Gleiche gilt für die Li-P- und Li-N-Abstände, die *keine Auffälligkeiten aufweisen*“ [321]. Unseres Erachtens sind eine Annäherung des nur dreifach koordinierten Lithium-Kations an das Stickstoffatom der Pyridyl-Gruppe sowie geometrische Vorgaben durch den ungewöhnlichen, von den Autoren 1,10-Diphospha(2)-2,6-pyridino(2)-1,1'-ferrocenophosphan genannten 1,1'-Bis{organyl[bis(trimethylsilyl)methanidyl]phosphanyl}ferrocen-Liganden für die Verkürzung verantwortlich. Weiterhin aufzuführen ist hier auch die bereits 1992 von *Hey-Hawkins* u. *Sattler* [404] ermittelte Struktur des solvensfreien hexameren Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanids. Für die Treppenstruktur charakteristisch ist ein mit einem P-Li-P-Winkel von nur 114° zweifach koordiniertes Lithium-Kation; es weist einen Li-P-Abstand von 238 pm auf. Die beiden anderen Lithium-Kationen sind dreifach koordiniert; die Li-P-Bindungslängen variieren zwischen 238 und 263 pm.

Nach Durchsicht der in Tab. 2.16 gelisteten und bereits zuvor diskutierten Verbindungen fallen die mit Werten zwischen 227 und 233 pm nur geringfügig variierenden Li-P-Bindungslängen des Kokristallisats **IV-TRI** besonders auf, denn es sind die bei einem Mittel von 230 pm *kürzesten* an dieser Verbindungsklasse bislang bestimmten Abstände. Wie eine zur weiteren Klärung durchgeführte Analyse der Molekülpackung zeigt, nähern sich die PH_2 -Gruppen der beiden kristallographisch unterschiedlichen $(dme)Li-PH_2$ -Monomere von beiden Seiten dem Zentrum Z des sechsgliedrigen 1,3,5-Triazinan-Heterocyclus auf $P \cdots Z$ -Abstände von 319 und 330 pm (Abb. 33). Zwar waren die Positionen der P-H-Wasserstoffatome einer Differenz-Fouriersynthese nicht zu entnehmen und mussten berechnet werden, die zugehörigen und später noch detailliert zu erörternden $P \cdots N$ -Kontakte sprechen aber für das Vorliegen einer zweifelsohne schwachen P-H \cdots N-Wasserstoffbrücke. Die auf der gegenüberliegenden Seite des jeweils zentrosymmetrischen Dimers angeordnete PH_2 -Gruppe vermittelt dann in gleicher Weise zum nächsten 1,3,5-Triazinan-Heterocyclus, so dass sich eine am Zentrum Z und den Phosphoratomen P1 und P3 mit 174° bzw. 155° und 168° (Tab. 2.15e)) leicht gewinkelte Kette der Abfolge $\cdots P1' \cdots P1 \cdots Z \cdots P3 \cdots P3'' \cdots$ ausbildet. Die Ebenen der beiden streng planaren Dimere sind um 79,7° gegeneinander geneigt und schließen mit der Ebene des 1,3,5-Triazinans Winkel von 70,5° und 88,3° ein.

Tabelle 2.16 Vergleich typischer Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in monomeren, dimeren und polymeren Lithiumphosphaniden

In der jeweiligen Publikation fehlende Angaben wurden dem Cambridge Structural Database (CSD) [71] entnommen.

	KN P	KN Li	P···P	Li···Li	P–Li	Li–P–Li	P–Li–P	Lit.
<i>Monomere</i>								
(dme- <i>O,O'</i>) ₂ Li–PH ₂	3	5			260	–	–	[158]
(thf) ₃ Li–P(H)Mes	3	4			253	–	–	[96]
(thf)(tmeda)Li–P(H)Mes	3	4			256	–	–	[405]
<i>Dimere</i>								
[(dme- <i>O,O'</i>)Li–PH ₂] ₂ (IV)	4	4	358; 357	289; 289	227; 233 229; 230	78,0 78,0	102,0 102,0	d.A. ^{a)}
[(dme- <i>O,O'</i>)Li–P(SiMe ₃) ₂] ₂	4	4	404	314	260	75,7	104,3	[152]
[(thf) ₂ Li–P(SiMe ₃) ₂] ₂	4	4	401	336	262; 262	80,0	100,0	[406]
[(Et ₂ O)Li–PMes ₂] ₂	4	3	378; 394	325; 311	248, 248, 252, 249; 250, 253	81,7, 80,9; 76,4	98,2, 99,2; 103,6	[96]
<i>Polymere</i>								
[(dme- <i>O,O'</i>)Li–PH ₂] _∞	4	4			254; 260	176,5	117,8	[152]
[(tmeda)Li–PH ₂] _∞	4	4			258; 258	145	124	[302, 400]
[(diglyme- <i>O,O'</i>)Li– P(H)CH ₃] _∞ ^{b)}	4	4			253; 253	132,1	131,8	[302]
[(thf)Li–P(H) <i>c</i> -Hex] _∞	4	4			261; 260; 263	72,7; 140,8	98,4; 124,4	[402]
[(thf) ₂ Li–P(H)Mes] _∞	4	4			264; 266	130,0	122,3	[403]

a) diese Arbeit; b) diglyme = Bis(2-methoxyethyl)ether (2,5,8-Trioxanonan)

Die Abstände der Phosphoratome P1 und P3 zu den Stickstoffatomen N2, N4 und N6 des intermediär angeordneten 1,3,5-Triazinan-Heterocyclus variieren zwar mit Werten von 340 pm für P1···N6 und 364 pm für P3···N4 erheblich (Tab. 2.15e)); das zu 351 pm berechnete Mittel liegt aber nur 16 pm über der Summe der van-der-Waals-Radien von 335 pm. Wie bereits den unterschiedlichen Abständen zum Zentrum Z des Heterocyclus mit 319 und 330 pm zu entnehmen ist, rückt dabei das Phosphoratom P1 etwas stärker als P3 an den 1,3,5-Triazinan-Ring heran. Da die im Kokristalliat **IV-TRI** ermittelte Anordnung der PH₂-Gruppen und des 1,3,5-Triazinans auf die Ausbildung von neutralen P–H···N-Wasserstoffbrücke schließen lässt, haben wir in der Literatur nach ähnlichen Beispielen und zugehörigen P···N-Abständen recherchiert – leider ohne Erfolg. Lediglich in einer Publikation von Del Bene [407] aus dem Jahr 2007 finden sich quantenchemische Berechnungen an kationischen Wasserstoffbrücken des Typs P–H[⊕]···N und N–H[⊕]···P; die P···N-

Abstände variieren im $P-H^{\oplus}\cdots N$ -Typ in Abhängigkeit vom Phosphan und der Stickstoff-Base zwischen 326 und 346 pm. Berücksichtigt man den sicherlich abstandsverkürzenden Einfluss des am Phosphor gebundenen Protons H^{\oplus} , so könnten die am Kokristallat **IV-TRI** ermittelten $P\cdots N$ -Abstände mit Minimalwerten von 340 ($P1\cdots N6$) und 344 ($P1\cdots N4$) sowie 350 ($P3\cdots N6$) und 354 pm ($P3\cdots N2$) zu einer neutralen $P-H\cdots N$ -Wasserstoffbrücke gehören. Dabei müsste die Verlängerung der $P-H$ -Bindung nicht direkt auf ein Stickstoffatom treffen; sie könnte auch im Sinne einer gegabelten Brücke auf zwei Stickstoffatome hinweisen. Klarheit brächte erst die bisher nicht mögliche Lokalisierung der $P-H$ -Wasserstoffatome über eine Differenz-Fouriersynthese oder die quantenchemische Berechnung eines geeigneten Modellsystems.

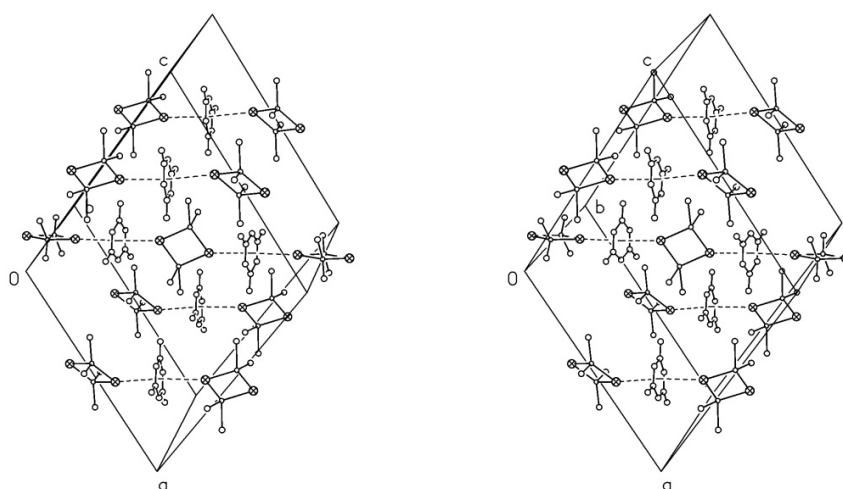


Abbildung 33 Anordnung von 2,4,6-Trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinan-Molekülen und (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumposphanid-Dimeren im Packungskomplexes (**IV-TRI**)

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL [139] erstellten stereoskopischen Abbildung deuten gepunktete Linien die im Text diskutierte Ausbildung von $\cdots P1\cdots P1\cdots Z\cdots P3\cdots P3\cdots$ -Ketten an. Von den (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)-Liganden sind nur die beiden Sauerstoffatome eingezeichnet; auf die Wiedergabe der $P-H$ -Wasserstoffatome und der Phenyl-Substituenten wurde verzichtet.

Da aus der bisherigen Packungsanalyse keine unmittelbare Erklärung für die starke Verkürzung der $Li-P$ -Abstände folgt, können auch andere Ursachen wie etwa eine starke elektrostatische Anziehungen zwischen (1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)-komplexierten Lithium-Kationen und den recht elektronegativen Stickstoffatomen in strukturell günstiger Lage nicht völlig ausgeschlossen werden. Die kürzesten Abstände nehmen aber mit $Li1\cdots N2$ und $Li3\cdots N6$ Werte von 460 und 476 pm (Tab. 2.15e)) an und übertreffen damit die Summe der van-der-Waals-Radien um etwas das 1,4-fache. Auf Berechnungen, in denen zur Verbesserung des Verhältnisses „Parameterzahl zu Zahl der beobachteten Reflexe“ die zuvor nur schwach anisotropen Auslenkungsparameter von drei Stickstoff-, sechs Sauerstoff- und fünfzehn Kohlenstoffatomen wieder durch ihre isotropen Werte

ersetzt worden waren, wurde bereits eingegangen. Sie lassen die Molekülparameter weitgehend unverändert und zeigen damit, dass die Verkürzung der Li–P-Abstände nicht Folge einer unzulänglichen Messung ist. Diese bleiben wie die vergleichsweise mit aufgeführten Li–O-Abstände mit Werten zwischen 228 und 233 bzw. 198 und 209 pm im jeweils gleichen Bereich.

Die für die Chelatringe an den Lithium-Kationen charakteristischen Torsionswinkel zeigen keine Auffälligkeiten. Mit Werten von $\{+58, -34, +4, +25, -57\}$ und $\{+53, -28, -3, +33, -57\}$ entsprechen sie beide Male dem Muster von Allmann [169] für eine *envelope*-Konformation angegebenen Muster $\{+\alpha_1, -\alpha_2, 0, +\alpha_2, -\alpha_1\}$. Abb. 34 zeigt die Anordnung der $[(dme)Li-PH_2]_2$ -Dimere und der $(H_5C_6)_3C_3O_3$ -Moleküle des Packungskomplexes **IV-TRI** in der Elementarzelle.

Tabelle 2.17 Gegenüberstellung charakteristischer Molekülparameter der beiden polymorphen Festkörperstrukturen des 2,4,6-Trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinans und des Kokristallisats **IV-TRI**

	Polymorph <i>Fdd2</i> ^{a)b)}		Polymorph <i>C2/c</i> ^{a)c)d)}		Kokristallisat IV-TRI	
	Bereich	Mittel	Bereich	Mittel	Bereich	Mittel
C_{Het-N} ^{c)}	138,8→139,5 (138,9→139,7)	139,2 (139,3)	139,1→139,5 <139,2>	139,3 <139,2>	136,7→140,8	139,8
C_{Het-O} ^{c)}	120,4→121,0 (120,1→120,5)	120,7 (120,3)	120,4→120,4 <119,1→119,9>	120,4 <119,5>	120,9→121,4	121,2
$N-C_{Ph}^i$	144,8→145,2 (145,1→145,5)	144,9 (145,3)	145,2→145,5 <145,3→145,4>	145,3 <145,4>	143,8→147,3	145,6
$C_{Het-N-C_{Het}}$	124,4→125,1 (124,7→125,5)	124,8 (125,2)	124,6→124,8 <124,5→125,1>	124,7 <124,8>	124,5→127,3	125,9
$N-C_{Het-N}$	115,0→115,2 (114,5→114,9)	115,1 (114,7)	114,9→114,9 <114,4→114,9>	114,9 <114,6>	112,9→115,0	114,0
$C_{Het-N-C_{Ph}^i-C_{Ph}^o}$ ^{e)f)}	-74,1; +60,4; +77,5 (-74,6; +60,6; +77,6)		+69,6; +77,6; <-77,0; -70,6>		+84; -95; +85	

a) Unterscheidung der beiden Polymorphen über die Raumgruppe; Sammlung des Datensatzes bei 120 K [408] b) Werte von *Wessely* u. *Mundt* [409] in runden Klammern (). Die vollständige Liste der unveröffentlichten Molekülparameter findet sich in Tab. 6.6 im Anhang. c) Molekül mit zweizähliger Drehachse durch die Atome C und N in 1,4-Stellung; d) Werte von *Usanmaz* [410] in spitzen Klammern < >; Messung bei +293 K; e) C_{Het} , C_{Ph}^i , C_{Ph}^o (Kohlenstoffatome im 1,3,5-Triazinan-Heterocyclus sowie in *ipso* und *ortho*-Stellung der Phenyl-Substituenten); f) Angabe der vom Betrag her kleinsten Torsionswinkel.

Die Festkörperstruktur des sich monoklin in der Raumgruppe *C2/c* abscheidenden 2,4,6-Trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinans wurde erstmal 1979 von *Usanmaz* [410] mit Röntgenbeugungsmethoden am Einkristall bei Zimmertemperatur bestimmt. 2004 konnten *Glidewell* u. a. [408] ein weiteres orthorhombisch in *Fdd2* vorliegendes Polymorph als zufälliges Produkt beim Versuch der Darstellung des Heterocumulens $(H_5C_6)_3P=C=C=O$ isolieren, ihre Struktur bei 120 K bestimmen und die Molekülpackung im Hinblick auf intermolekulare Wechselwirkungen mit dem Aufbau der

nun ebenfalls bei dieser Temperatur nochmals untersuchten monoklinen Variante vergleichen. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, dass das orthorhombische Polymorph auch von *Wessely* [409] aus unserem Arbeitskreis bereits 1984 erhalten und strukturell geklärt werden konnte.

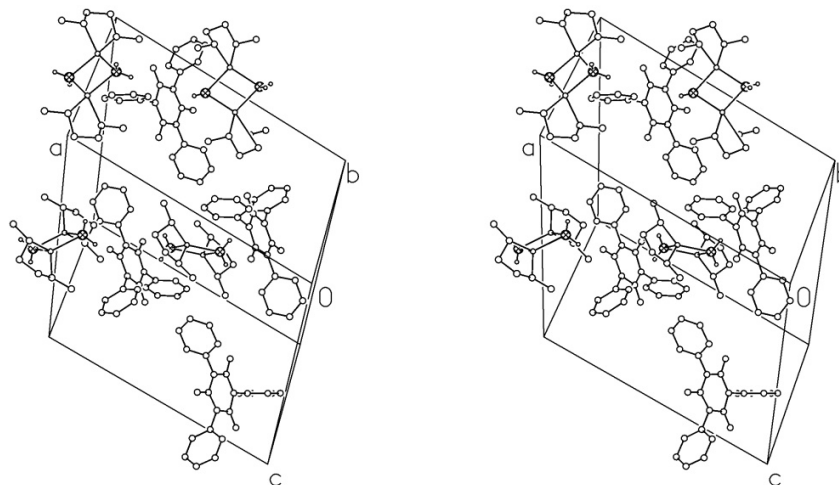


Abbildung 34 Anordnung der $[(dme)_2Li-PH_2]_2$ -Dimere (**IV**) und der 2,4,6-Trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinan-Moleküle (**TRI**) in der Elementarzelle des Packungskomplexes (**IV-TRI**)

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL [139] erstellten Abbildung ist die Größe der Atome willkürlich festgelegt. Mit Ausnahme der PH_2 -Gruppen sind die Wasserstoffatome der besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben und die Phosphoratome besonders gekennzeichnet. Zur Elementarzelle gehören vier Phenylisocyanat-Trimere, ein $[(dme)Li-PH_2]_2$ -Molekül mit dem Zentrum in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ sowie drei weitere $[(dme)Li-PH_2]_2$ mit den Zentren auf den Achsenmitten. Die beiden unterschiedlichen $[(dme)_2Li-PH_2]$ -Monomere der asymmetrischen Einheit wurden um den jeweils inversen Molekülteil zum Dimer ergänzt (s. Text).

Moleküle des monoklinen Polymorphs weisen eine zweizählige Drehachse durch die sich in 1,4-Stellung des Heterocyclus gegenüberstehenden Atome N und C auf. Die Autoren [408] weisen darauf hin, dass in beiden Strukturen weder $C-H \cdots O$ - oder $C-H \cdots N$ -Wasserstoffbrücken auftreten noch eine Stapelung über aromatische π - π -Wechselwirkungen zu beobachten ist. Beide Male sind aber nach Ansicht der Autoren die Moleküle über schwache $C-H \cdots \pi(Aren)$ -Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. Dabei bildet sich im orthorhombischen Polymorph über die *para*-ständige $C-H$ -Gruppe eines Phenyl-Substituenten mit dem π -System eines anderen derartigen Substituenten aus dem Nachbarmolekül eine Kette aus. In der monoklinen Variante sind alle drei Phenyl-Substituenten unterschiedlich an derartigen Wechselwirkungen beteiligt: Je eine der beiden *meta*-ständigen CH -Gruppen aus zwei C_2 -symmetriäquivalenten Phenyl-Substituenten eines Moleküls wechselwirkt mit dem π -System eines zu einem weiteren Molekül gehörenden Phenyl-Substituenten. Da dessen beide verbleibende Arenringe über je eine CH -Einheit in gleicher Weise mit anderen Molekülen in Kontakt treten, bildet sich eine Schichtstruktur aus (Abb. 35).

Wie Tab. 2.17 zeigt, unterscheiden sich die Bindungslängen und -winkel kaum von den am Kokristalliat **IV-TRI** ermittelten Daten. Lediglich bei den die Phenyl-Substituenten betreffenden Torsionswinkeln $C_{Het}-N-C_{Ph}^i-C_{Ph}^o$ sind Abweichungen zu verzeichnen. Insgesamt gesehen spricht auch hier die gute Übereinstimmung mit bereits publizierten Daten für eine trotz des schlechten Verhältnisses „Parameterzahl zu Zahl der beobachteten Reflexe“ zuverlässige Messung am Kokristalliat **IV-TRI**. Der Vollständigkeit halber sind auch die Molekülparameter aus den Strukturbestimmungen von *Wessely* u. *Mundt* [409] sowie von *Usanmaz* [410] in Tab. 2.17 mitaufgeführt.

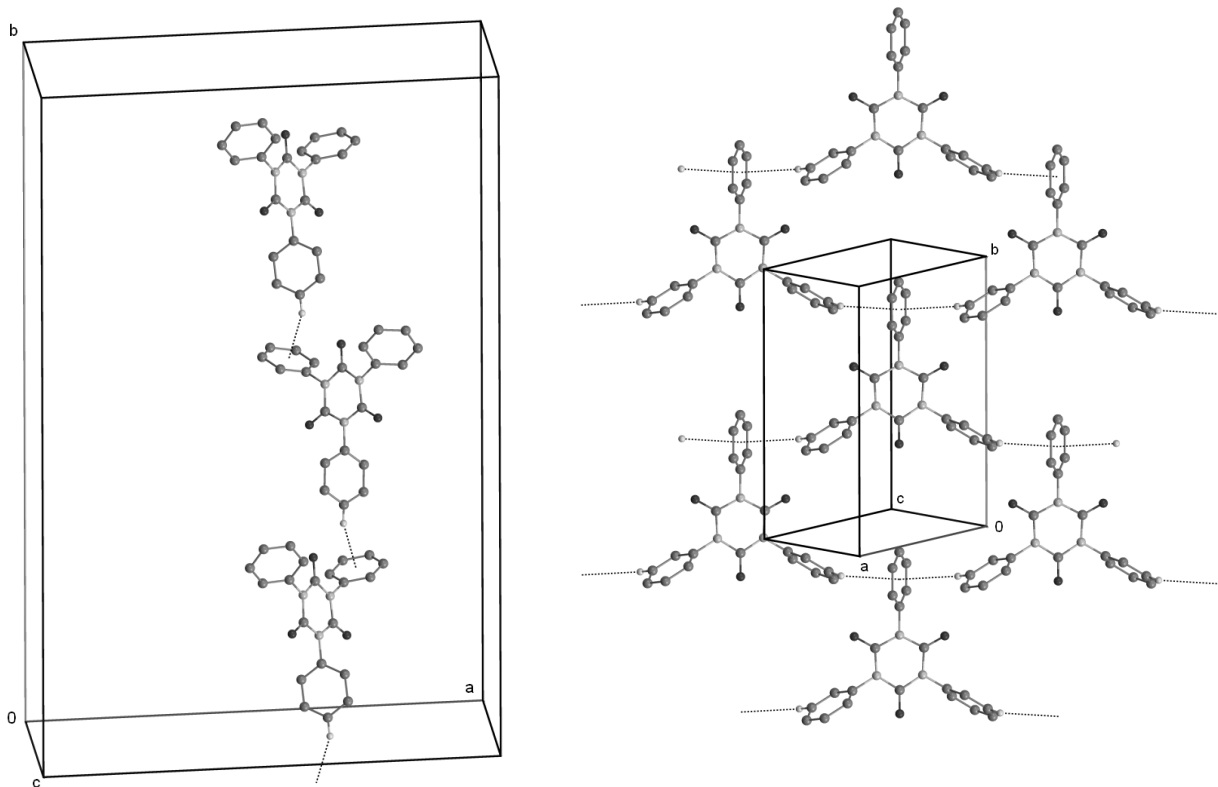


Abbildung 35 C–H··· π (Aren)-Wechselwirkungen in den Polymorphen *Fdd2* (links) und *C2/c* (rechts) des 2,4,6-Trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinans. Die Abbildung wurde der Veröffentlichung von *Glidewell* et al. [408] entnommen und nachgebildet.

Die von *Glidewell* et al. publizierte [408] Analyse der Molekülpackung beider 2,4,6-Trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazin-Polymorphe *C2/c* und *Fdd2* veranlasste uns, auch das Kokristalliat **IV-TRI** in entsprechender Weise zu untersuchen. Tab. 2.18 gibt eine Übersicht über diesbezüglich ermittelte C–H···O-Kontakte; als Obergrenze für die Auswahl wurde der von *Steiner* [411] vorgeschlagene H···O-Abstand von 280 pm herangezogen. Dabei fallen drei mit 230, 246 und 248 pm kurze Abstände zwischen den Sauerstoffatomen O5, O3 und O1 von Carbonylgruppen und den Wasserstoffatomen an den Methylen- oder Methyl-Kohlenstoffatomen C33, C13 und C36 beider an Li1 und Li3 gebundener 1,2-Dimethoxyethan-Moleküle auf. Bei der ansonsten üblichen

Angabe des zugehörigen C···O-Abstandes muss man allerdings beachten, dass dieser Wert bei einem stark von 180° abweichenden Winkel am mittleren Wasserstoffatom der Abfolge C–H···O irreführend ist, so beispielsweise beim Kontakt C13–H···O3 mit 111° und 297 pm (Tab. 2.18). Insofern ist eine Aufstellung nachsteigenden H···O-Abständen besser, auch wenn die Positionen der Wasserstoffatome nur aus Rechnungen bekannt sind.

Hinsichtlich der hier vorgestellten C–H···O-Kontakte sei angemerkt, dass die damit verbundenen Wechselwirkungen bis in die 1980er Jahre häufig übersehen und in ihrer Bedeutung unterschätzt wurden, obwohl sie oft bestimmend für die Packung von Molekülen in Kristallen sind [411, 412]. In den letzten Jahren wurden sie als wichtige Interaktionen unter anderem in biologischen Systemen und in der supramolekularen Chemie identifiziert [413]. Da im Kokristallisat **IV-TRI** der C–H···O-Winkel von der Linearität weit entfernt und die Richtungspräferenz von Wasserstoffbrücken nicht gegeben ist, sollte man den Begriff „Kontakte“ verwenden [178]. Jedoch ist zu beachten, dass aus sterischen Gründen oder aufgrund von anderen stärkeren Wechselwirkungen ein bestimmter Winkel vorgegeben sein kann.

Tabelle 2.18 Übersicht über C–H···O-Kontakte in der Festkörperstruktur des Packungskomplexes **IV-TRI** mit Abständen (pm) und Winkeln (°).

Als Obergrenze des H···O-Abstandes wurde nach *Steiner* [411] ein Wert von 280 pm gewählt. Die in Klammern nachgestellten Werte geben die Änderung der Abstände gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien (C 170, O 152; Tab. 2.14) an.

Wasserstoffbrücke	C···O	H···O	C–H···O	Typ
C33–H···O5 (–x, –1/2+y, 1/2–z)	322 (0)	230	154	(C–H) _{dme} ···O _{Carbonyl}
C13–H···O3 (1–x, –1/2+y, 1/2–z)	297 (–25)	246	111	(C–H) _{dme} ···O _{Carbonyl}
C36–H···O1	337 (+15)	248	151	(C–H) _{dme} ···O _{Carbonyl}
C14–H···O3 (1–x, –1/2+y, 1/2–z)	320 (–2)	259	120	(C–H) _{dme} ···O _{Carbonyl}
C63–H···O5 (–x, –1/2+y, 1/2–z)	347 (+25)	261	150	(C–H) _{Phenyl} ···O _{Carbonyl}
C26–H···O15	342 (+20)	263	141	(C–H) _{Phenyl} ···O _{dme}
C44–H···O1 (x, 1+y, z)	340 (+18)	275	127	(C–H) _{Phenyl} ···O _{Carbonyl}
C62–H···O32	342 (+20)	276	127	(C–H) _{Phenyl} ···O _{dme}
C25–H···O3 (–x, –1/2+y, 1/2–z)	360 (+38)	277	146	(C–H) _{Phenyl} ···O _{Carbonyl}

Nachdem seit den 1990er Jahren die Ausbildung weiterer, sich durch Energiegewinn auszeichnender nichtkovalenter Wechselwirkungen zwischen nichtbindenden Elektronenpaaren und aromatischen π -Systemen vor allem mittels quantenchemischer Rechnungen und über Röntgenstrukturanalysen sicher gestellt werden konnte {[414, 415] u. dort zit. Lit.}, haben auch wir den Packungskomplex **IV-TRI** in dieser Hinsicht überprüft – allerdings ohne Erfolg. Als orientierendes Beispiel diene dabei die Suche nach intermolekularen C=O··· π -Wechselwirkungen in der Fest-

Abschließend sei noch angemerkt, dass Triarylisocyanurate unter anderem als Aktivatoren in der Polymerisation von ϵ -Caprolactam zu Nylon-6 benutzt werden und bekannt sind für ihre Eigenschaft die Netzwerke in Polyurethanen zu stabilisieren und dadurch die Hitzebeständigkeit, Entflammbarkeit und chemische Beständigkeit positiv zu beeinflussen {[420, 421] u. dort zitierte Lit.}. In der Literatur ist eine sehr große Anzahl an Katalysatoren für die Cyclotrimerisierung der Isocyanaten beschrieben {[421] u. dort zitierte Lit.}. Die große Anzahl der konventionellen Katalysatoren, meistens Lewis-Basen, ist jedoch durch ihre niedrige Aktivität, Selektivität und Trennbarkeit von den Produkten weniger gut geeignet. Die Auffindung neuer Katalysatoren ist daher auch heute noch ein aktiver Forschungsbereich.

3 Experimenteller Teil

Die Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter der Verwendung der Schlenktechnik unter Schutzgas – mit BTS-Katalysator [422] und Phosphor(V)-oxid nachgereinigtem Argon – durchgeführt, die Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren [423] absolutiert und mit Argon gesättigt.

Die Aufnahme von NMR-Spektren erfolgte nach der Fourier-Transform-Methode an folgenden Geräten der Firma Bruker BioSpin GmbH Rheinstetten:

AC 250 (^1H : 250,133, ^{13}C : 62,897, ^{31}P : 101,256 MHz)

AM 400 (^1H : 400,137, ^{13}C : 100,614, ^{31}P : 161,976 MHz)

Als Standard waren folgende deuterierte Lösungsmittel und Verbindungen benutzt worden:

^1H -NMR-Spektren: d_6 -Benzol (intern; $\delta = 7,15$ ppm);

d_8 -Tetrahydrofuran (intern; $\delta = 1,73$ ppm);

d_8 -Toluol (intern; $\delta = 2,08$ ppm)

^{13}C -NMR-Spektren: d_6 -Benzol (intern; $\delta = 128,0$ ppm);

d_8 -Tetrahydrofuran (intern; $\delta = 25,3$ ppm);

d_8 -Toluol (intern; $\delta = 20,43$ ppm)

^{31}P -NMR-Spektren: 85% wässrige H_3PO_4 (extern; $\delta = 0,0$ ppm)

Die NMR-Spektren wurden von Frau *K. Török* und Frau *B. Förtsch* aufgenommen. Die Messungen erfolgten, soweit nicht anders angegeben, bei Zimmertemperatur und in d_6 -Benzol. Bei chemischen Verschiebungen stehen positive Werte für Tieffeldverschiebungen; Kopplungskonstanten werden grundsätzlich nur betragsweise, d. h. ohne Festlegung des absoluten Vorzeichens angegeben. Für die Multiplizität der Feinstrukturen der Resonanzsignale wurden folgende Abkürzungen benutzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, dt = Dublett von Triplett.

Die Elementaranalysen wurden von Frau *B. Förtsch* am Perkin-Elmer Analyzer 240 durchgeführt.

Die Massenspektren wurden mit Hilfe der Elektrospray-Ionisationsmethode (ESI) und der Elektronenstoß-Ionisierungsmethode (EI) im Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart mit einem Bruker Daltonics-micrOTOFq bzw. Finnigan MAT 95 von Frau *K. Wohlbold* und Herrn *J. Trinkner* aufgenommen.

Für die Schmelzpunktbestimmungen wurde das Gerät Melting Point B-545 der Firma Büchi Labortechnik AG, Flawil (Schweiz) benutzt. Die jeweilige Messung erfolgte in abgeschmolzenen Kapillaren unter Argon.

Die Aufnahme von Infrarotspektren erfolgte am Gerät Thermo Nicolet 6700 FT-IR mit der Smart-Orbit-Einheit. Bei Verreibungen der festen Substanz wurden die Nujol-Banden entweder aufgeführt oder durch Messung eines Hintergrundspektrums von vornherein herausgerechnet. Die Intensität der Schwingungsbanden wurden abgeschätzt und mit folgenden Abkürzungen charakterisiert: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, br = breit.

Die Sammlung der Datensätze für die Strukturbestimmungen an den rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer P2₁ der Firma Syntex, Cupertino (USA) und P4 der Firma Siemens, München, erfolgte durch Herrn Dr. *M. Niemeyer*. Am Bruker-Nonius Kappa-CCD Vierkreisdiffraktometer erfolgte dies durch Herrn Dr. *I. Hartenbach*.

3.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

3.1.1 2,4,6-Tri-*tert*-butylnitrobenzol

Zu einem auf 0 °C gekühltem Gemisch aus 10 g 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol, 15 ml Eisessig und 25 ml Essigsäureanhydrid gibt man tropfenweise 2 ml 100% rote rauchende Salpetersäure in 7,5 ml Eisessig [424]. Nach dem Zutropfen wird die Lösung innerhalb 4 h auf Zimmertemperatur gebracht und mindestens zwei weitere Tage gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung erhält man das 2,4,6-Tri-*tert*-butylnitrobenzol in 95 % Ausbeute.

3.1.2 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylamin

Zu einem Gemisch aus 16 g 2,4,6-Tri-*tert*-butylnitrobenzol, 24 g Zinkstaub, 200 ml Ethanol und 400 ml Aceton tropft man 160 ml konz. Salzsäure [425]. Nach dem Ausgießen des Ansatzes in wässrige konzentrierte Ammoniaklösung und Extrahieren des ausgefallenen Feststoffes mit Petrolether erhält man 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilin in 90 % Ausbeute.

3.1.3 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat

Zu 5 g (19,12 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylamin gibt man 5,2 ml Phenylisocyanat erhitzt den Ansatz 4 h lang unter Rückfluss bei 190 °C in einem Ölbad [426]. Nach dem Abkühlen wird der abgeschiedene Feststoff mit Dichlormethan versetzt, die filtrierte Lösung in Vakuum vollständig eingengt und das Produkt bei 140 °C und 10⁻³ mbar durch Sublimation gereinigt [427].

3.1.4 (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumphosphanid

Nach der Arbeitsvorschrift von Schäfer, Fritz und Hölderich [398] wird Phosphan in 1,2-Dimethoxyethan gelöst und mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan bei -60 °C umgesetzt.



³¹P-NMR (in d₈-Tetrahydrofuran): δ = -287,7 ppm (t, ¹J_{PH} = 148,5 Hz)

3.2 Synthese neuer Verbindungen

3.2.1 Lithium-bis[*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)carbamoyl]phosphanid (I)

Zu einer Lösung von 1,6 g (8,74 mmol) Lithiumphosphanid (LiPH₂·1,93 DME) in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan tropft man unter Rühren bei Zimmertemperatur langsam eine Lösung von 5,02 g (17,36 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat in 20 ml des gleichen Solvens. Der Ansatz wird 1 h unter Rückfluss auf 90 °C erhitzt und nach Abkühlen auf ungefähr die Hälfte seines Volumens eingengt. Die als Hauptprodukt vorhandene Komponente fällt im Laufe von 24 h bei –9 °C aus. Der Feststoff wird abfiltriert, im kalten *n*-Pentan gewaschen und in Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,16 g (5,23 mmol, 59,8 %), farbloser Feststoff

Zersetzung ab 225 °C.

Elementaranalyse: C₄₆H₈₀LiN₂O₆P (795,05 g/mol); C: gef. 69,08 (ber. 69,49); H: gef. 10,16 (ber. 10,14); N: gef. 3,53 (ber. 3,52 %). Die berechneten Werte beziehen sich auf die Verbindung mit 2 Molekülen DME pro Formeleinheit.

NMR-Daten von (*Z*)-I:

³¹P{¹H}-NMR: δ = 3,5 ppm (s)

¹H-NMR:

δ = 7,48 (s, 4H, Aryl); 6,93 (s, 2H, NH); 2,97 (s, OCH₃, DME); 2,93 (s, OCH₂, DME); 1,62 (s, 36H, 2,6-*tert*-Bu); 1,20 ppm (s, 18H, 4-*tert*-Bu)

¹³C-NMR:

δ = 199,1 (d, ¹J_{CP} = 62,6 Hz, C=P–C); 149,8 (s, *ortho*-C_{Ar}); 148,3 (s, *para*-C_{Ar}); 133,9 (d, ³J_{CNCP} = 9,7 Hz, *ipso*-C_{Ar}); 122,4 (s, *meta*-C_{Ar}); 71,1 (s, OCH₂, DME); 58,6 (s, OCH₃, DME); 36,7 (s, 2,6-C(CH₃)₃); 34,9 (s, 4-C(CH₃)₃); 32,3 (s, 2,6-C(CH₃)₃); 31,5 ppm (s, 4-C(CH₃)₃)

NMR-Daten von (*E*)-I bei Zimmertemperatur (298 K) in *d*₈-THF:

³¹P{¹H}-NMR: δ = –18,7 ppm (s)

¹H-NMR⁴:

δ = 12,24 (s, breit, N–H···O); 7,33 (s, 2H, Aryl, Ph2); 7,28 (s, 2H, Aryl, Ph1, Halbwertsbreite: 10,3 Hz); 6,56 (s, breit, NH); 3,43 (s, OCH₂, DME); 3,27 (s, OCH₃, DME); 1,44 (s, 18H, 2,6-*tert*-Bu, Ph2); 1,37 ppm (s, 18H, 2,6-*tert*-Bu, Ph1); 1,29 ppm (s, 18H, 4-*tert*-Bu)

¹³C-NMR⁴:

δ = 199,2 (d, ¹J_{CP} = 52,99 Hz, N=C–O); 198,4 (d, ¹J_{CP} = 66,89 Hz, N=C=O); 150,4 (s, *ortho*-C_{Ar}, Ph1); 149,7 (s, *ortho*-C_{Ar}, Ph2); 147,7 (s, *para*-C_{Ar}, Ph1 und Ph2); 136,6 (s, *ipso*-C_{Ar}, Ph2); 135,5 (d, ³J_{CNCP} = 6,89 Hz, *ipso*-C_{Ar}, Ph1); 122,5 (s, *meta*-C_{Ar}, Ph1); 122,3 (s, *meta*-C_{Ar}, Ph2); 72,8 (s, OCH₂, DME); 58,8 (s, OCH₃, DME); 37,2 (s, 2,6-C(CH₃)₃, Ph1); 36,9 (s, 2,6-C(CH₃)₃, Ph2); 35,5 (s, 4-C(CH₃)₃, Ph1 und Ph2); 32,7 (s, 2,6-C(CH₃)₃, Ph1); 32,6 (s, 2,6-C(CH₃)₃, Ph2); 32,0 ppm (s, 4-C(CH₃)₃, Ph1 und Ph2)

NMR-Daten von (*E*)-**I** bei 203 K in *d*₈-THF:

³¹P{¹H}-NMR: δ = –19,4 ppm (s)

¹H-NMR⁴:

δ = 12,58 (s, N–H···O); 7,48 (s, 1H, NH); 7,30 (s, 2H, Aryl, Ph1); 7,24 (s, 2H, Aryl, Ph2); 3,40 (s, OCH₂, DME); 3,25 (s, OCH₃, DME); 1,43 (s, 18H, 2,6-*tert*-Bu, Ph1); 1,33 ppm (s, 18H, 2,6-*tert*-Bu, Ph2); 1,29 ppm (s, 9H, 4-*tert*-Bu, Ph1); 1,27 ppm (s, 9H, 4-*tert*-Bu, Ph2)

¹³C-NMR⁴:

δ = 198,7 (td, ¹J_{CN} = 3,04 Hz ¹J_{CP} = 53,07 Hz, N=C–O); 198,3 (d, ¹J_{CP} = 68,13 Hz, N=C=O); 150,2 (s, *ortho*-C_{Ar}, Ph1); 149,2 (s, *ortho*-C_{Ar}, Ph2); 147,4 (s, *para*-C_{Ar}, Ph1); 146,6 (s, *para*-C_{Ar}, Ph2); 137,0 (d, ³J_{CNCP} = 1,88 Hz, *ipso*-C_{Ar}, Ph2); 136,1 (d, ³J_{CNCP} = 8,27 Hz, *ipso*-C_{Ar}, Ph1); 122,4 (s, *meta*-C_{Ar}, Ph1); 121,9 (s, *meta*-C_{Ar}, Ph2); 72,7 (s, OCH₂, DME); 59,0 (s, OCH₃, DME); 37,0 (s, 2,6-C(CH₃)₃, Ph1); 36,6 (s, 2,6-C(CH₃)₃, Ph2); 35,5 (s, 4-C(CH₃)₃, Ph1); 35,4 (s, 4-C(CH₃)₃, Ph2); 32,6 (s, 2,6-C(CH₃)₃, Ph1); 32,4 (s, 2,6-C(CH₃)₃, Ph2); 32,0 ppm (s, 4-C(CH₃)₃, Ph2); 31,9 ppm (s, 4-C(CH₃)₃, Ph1)

¹H, ¹⁵N-HMQC-NMR:

δ = 246,9 (d, ¹J_{NH} = 90,06 Hz, N–H···O); 237,2 (d, ¹J_{NH} = 91,53 Hz, N–H)

4 Ph1 und Ph2 bezeichnen die Phenyl-Ringe mit der Laufzahl 1 bzw 2 wie in Abb. 5 dargestellt.

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung):

3430 m, 3281 w br, 3088 w, 2923 vs br (Nujol), 2855 vs (Nujol), 2724 vw, 1595 sh, 1580 m, 1570 sh, 1517 m, 1498 m, 1460 s br (Nujol), 1415 m, 1390 sh, 1377 m (Nujol), 1363 m, 1290 vw, 1267 w, 1230 m, 1196 w, 1174 w, 1148 sh, 1125 m, 1104 m, 1090 m, 1021 w, 976 vw, 925 vw, 913 vw, 877 m, 871 sh, 856 vw, 808 vw, 745 w, 730 sh,

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum (Feinmassenbestimmung):

$[M+H]^+$	609,4532	100 %
$[M+H - C_4H_8]^+$	553,3914	40,4 %
$[M+H - 2 \cdot C_4H_8]^+$	497,3303	10,7 %
$[Mes^*N(H)C(OH)PH_2]^+$	322,2286	6,5 %
$[Mes^*N(H)CH(OH)]^+$	290,2451	7,7 %
$[Mes^*NH_3]^+$	262,2502	22,6 %
$[Mes^*N(H)C(OH)PH_2 - C_4H_8]^+$	210,1028	5,2 %
$[Mes^*N(H)C(OH)PH_2 - 2 \cdot C_4H_8]^+$	154,0423	1,2 %

3.2.2 [Phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-*O*]lithium (II)

Zu einer Suspension von 0,38 g (2,08 mmol) (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumphosphanid ($LiPH_2 \cdot 1,93$ DME) in 15 ml 1,2-Dimethoxyethan tropft man bei -50 °C langsam unter Rühren eine Lösung von 0,60 g (2,09 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat in 10 ml des gleichen Solvens und rührt anschließend noch weitere 4 h. Der Ansatz wird bei dieser Temperatur auf ungefähr die Hälfte seines Volumens eingeeengt, der gebildete Festkörper abfiltriert, mit kaltem *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,35 g (0,84 mmol, 40,2 %), farbloser Feststoff

Bei einem größere Ansatz von 6,1 mmol je Ausgangsstoff und Toluol als Solvens, verbessert sich die Ausbeute auf 65 % (1,67 g; 4,00 mmol).

Zersetzung ab 120 °C

Elementaranalyse: $C_{23}H_{41}LiNO_3P$ (417,49 g/mol); C: gef. 65,80 (ber. 66,17); H: gef. 10,16 (ber. 9,90); N: 3,34 (ber. 3,35 %). Die berechneten Werte beziehen sich auf ein Monomer mit einem Molekül 1,2-Dimethoxyethan pro Formeleinheit.

NMR-Daten von Verbindung (Z)-II bei 203 K in d_8 -THF:

^{31}P -NMR: $\delta = -144,9$ ppm (t, $^1J_{\text{PH}} = 206,9$ Hz)

^1H -NMR:

$\delta = 7,16$ (s, 2H, Aryl); 3,40 (s, OCH₂, DME); 3,24 (s, OCH₃, DME); 2,61 (d, 2H, $^1J_{\text{PH}} = 207,0$ Hz, PH₂); 1,40 (s, 2,6-*tert*-Bu); 1,28 ppm (s, 4-*tert*-Bu)

^{13}C -NMR:

$\delta = 168,3$ (d, C-PH₂, 10,0 Hz); 151,6 (d, *ipso*-C_{Ar}, $^3J_{\text{CNCP}} = 2,2$ Hz); 141,4 (s, *para*-C_{Ar}); 140,4 (s, *ortho*-C_{Ar}); 122,0 (s, *meta*-C_{Ar}); 72,3 (s, OCH₂, DME); 58,6 (s, OCH₃, DME); 36,9 (s, 2,6-C(CH₃)₃); 35,1 (s, 4-C(CH₃)₃); 32,1 ppm (s, 4-C(CH₃)₃); 31,9 (s, 2,6-C(CH₃)₃)

NMR-Daten von Verbindung (E)-II bei 203 K in d_8 -THF:

^{31}P -NMR: $\delta = -124,5$ ppm (t, $^1J_{\text{PH}} = 200,4$ Hz)

^1H -NMR:

$\delta = 7,05$ (s, 2H, Aryl); 3,46 (d, 2H, $^1J_{\text{PH}} = 200,5$ Hz, PH₂); 3,40 (s, OCH₂, DME); 3,24 (s, OCH₃, DME); 1,39 (s, 2,6-*tert*-Bu); 1,23 ppm (s, 4-*tert*-Bu)

^{13}C -NMR:

$\delta = 168,2$ (d, C-PH₂, 10,2 Hz); 151,1 (d, *ipso*-C_{Ar}, $^3J_{\text{CNCP}} = 12,6$ Hz); 140,3 (s, *ortho*-C_{Ar}); 139,7 (s, *para*-C_{Ar}); 121,1 (s, *meta*-C_{Ar}); 72,3 (s, OCH₂, DME); 58,6 (s, OCH₃, DME); 36,6 (s, 2,6-C(CH₃)₃); 35,0 (s, 4-C(CH₃)₃); 32,3 ppm (s, 4-C(CH₃)₃); 31,3 (s, 2,6-C(CH₃)₃)

NMR-Daten von Verbindung (Z)-II bei 223 K in d_8 -Toluol:

^{31}P -NMR: $\delta = -142,1$ ppm (t, $^1J_{\text{PH}} = 208,1$ Hz)

^1H -NMR:

$\delta = 7,68$ (s, 2H, Aryl); 3,15 (s mit Schulter, Halbwertsbreite: 12 Hz, DME); 3,09 (d, 2H, $^1J_{\text{PH}} = 208,2$ Hz, PH₂); 1,78 (s, 2,6-*tert*-Bu); 1,50 ppm (s, 4-*tert*-Bu)

^{13}C -NMR:

$\delta = 168,8$ (d, C-PH₂, 10,5 Hz); 151,2 (d, *ipso*-C_{Ar}, $^3J_{\text{CNCP}} = 3,2$ Hz); 141,8 (s, *para*-C_{Ar}); 140,4 (s, *ortho*-C_{Ar}); 121,8 (s, *meta*-C_{Ar}); 70,6 (s, OCH₂, DME); 58,6 (s, OCH₃, DME); 36,5 (s, 2,6-C(CH₃)₃); 34,8 (s, 4-C(CH₃)₃); 32,1 ppm (s, 4-C(CH₃)₃); 31,9 (s, 2,6-C(CH₃)₃)

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung; Nujol als Hintergrundmessung):

3296 wv, 2954 s, 2921 vs, 2854 m, 2356 wv, 2326 w, 2312 w, 1616 w, 1597 m, 1563 m, 1316 wv, 1243 wv, 1217 sh, 1207 wv, 1185 w, 1126 w, 1115 w, 1092 m, 1070 wv, 879 w, 864 w, 834 w

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum:

Mes*NC(PH ₂)OH+H ⁺	322,2	5,4 %
Mes*NCH(PH ₂)	305,2	5,4 %
Mes*NCO	287,2	40,5 %
Mes*NCH	272,2	87,9 %
Mes*NC(PH ₂)OH – C ₄ H ₉	264,1	100 %
Mes*	246,2	47,5 %
DippNCO+H ⁺	232,1	24,9 %
C ₇ H ₇ ⁺	91,0	25,3 %
C ₄ H ₉ ⁺	57,0	13,6 %
CH ₂ O	45,0	97,3 %

3.2.3 (1,2-Dimethoxyethan-1κ²O,O')(1,2-dimethoxyethan-2κ²O,O')-(Z)- [phosphanidyl-N-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-1κ²N,O- 2κP]dilithium (III)

Zu einer auf –50 °C gekühlten 0,55 g (1,91 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat in 15 ml 1,2-Dimethoxyethan gibt man unter Rühren tropfenweise eine Suspension von 0,7 g (3,82 mmol) (1,2-Dimethoxyethan-O,O')lithiumphosphanid (LiPH₂·1,93 DME) in 10 ml des gleichen Solvens und rührt weitere 2 h bei dieser Temperatur. Die Suspension wird filtriert und das Filtrat soweit eingeeengt, dass ein öliger Rückstand bleibt. Nach mehrmaligen Waschen mit kaltem Pentan wird der nun feste Rückstand vollständig trocken gezogen.

Ausbeute: 0,540 g (1,62 mmol, 84,8 %), farbloser Feststoff

Zersetzung ab 310 °C

Elementaranalyse:

C₂₇H₅₀Li₂NO₅P (333,30 g/mol); C: gef. 62,91 (ber. 63,15); H: gef. 9,59 (ber. 9,81); N: gef. 3,08 (ber. 2,73 %). Die berechneten Werte beziehen sich auf die monomere Verbindung **III** mit 2 Molekülen DME pro Formeleinheit.

^1H -gekoppelte ^{31}P -NMR-Signale einer bei 203 K ($-70\text{ }^\circ\text{C}$) aufgenommenen d_8 -Tetrahydrofuran-Lösung worin Verbindung **III** aufgelöst wurde:

^{31}P -NMR: $\delta = -112$ ppm (d, breit, $^1J_{\text{PH}} = 163$ Hz, Isomer von **III**); -122 ppm (d, $^1J_{\text{PH}} = 177$ Hz, Isomer von **III**); $-124,3$ ppm (t, $^1J_{\text{PH}} = 201$ Hz, (*E*)-**II**); $-144,6$ ppm (t, $^1J_{\text{PH}} = 207$ Hz, (*Z*)-**II**)

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung; Nujol als Hintergrundmessung):

2960 m, 2948 m, 1597 w, 1560 w, 1542 w, 1476 m, 1455 m, 1438 m, 1420 m, 1389 w, 1359 m, 1286 w, 1264 w, 1244 m, 1212 m, 1187 sh, 1179 br, 1138 m, 1120 s, 1077 s, 1027 w, 979 vw, 925 w, 874 br, 771 w, 762 vw,

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum:

$\{[\text{Mes}^*\text{NC}(\text{PH})\text{OH}]_2\text{Li}+2\text{H}\}^+$	649,46	47,8 %
$[\text{Mes}^*\text{NCH}(\text{PH})]_2\text{Li}$	615,45	5,6 %
$[\text{Mes}^*\text{NC}(\text{PH}_2)\text{OLi}+\text{H}]^+$	328,23	100,0 %
$[\text{Mes}^*\text{NC}(\text{H})\text{OLi}+\text{H}]^+$	296,25	2,2 %

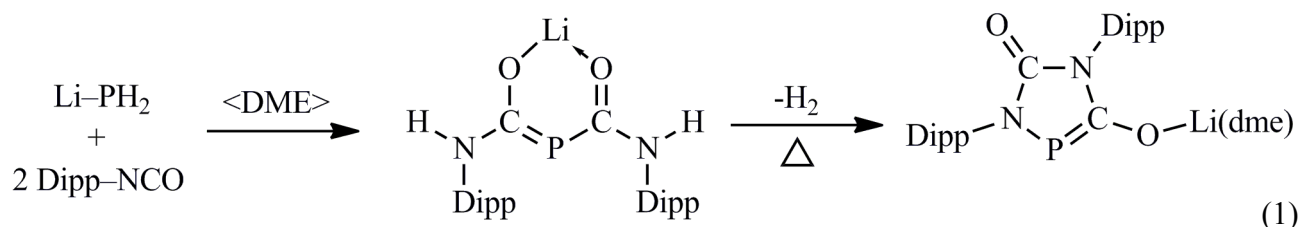
4 Zusammenfassung

Die elementorganische Chemie des Phosphors beschäftigte sich über viele Jahrzehnte hinweg mit den $\sigma^3\lambda^3$ - und $\sigma^4\lambda^5$ -Verbindungen und wurde erst ab etwa 1970 mit der Erforschung der σ^1 -, σ^2 -, σ^5 - und σ^6 -Derivate um ein Vielfaches erweitert [40]. Bei hoher Koordination ähnelt sie der entsprechenden Chemie des Siliciums, bei mittlerer Koordination dem Stickstoff und bei niedriger dem Kohlenstoff. Die Ähnlichkeit mit der Kohlenstoff-Chemie hat *Mathey, Nixon* et al. [38] zur Einführung des Begriffes der „phospha-organischen Chemie“ veranlasst; auf diese Weise wurde eine Abgrenzung zur klassischen Organophosphorchemie möglich, in der Verbindungen mit einer P–C- und P–O-Einfachbindung im Vordergrund stehen [38, 40].

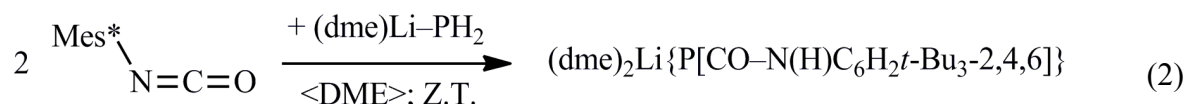
$1\sigma^2\lambda^3$ -Phosphaalkene mit einem Phosphoratom der Koordinationszahl 2 beinhalten eine hoch reaktive P=C-Doppelbindung; sie können wie beispielsweise in den C-Amino- $1\sigma^2\lambda^3$ -phosphaalkenen oder den λ^3 -Phosphininen durch eine Erweiterung des π -Elektronensystems, durch Einführung voluminöser Substituenten oder durch Komplexierung an Übergangsmetalle stabilisiert werden. Während in der Mehrzahl der $1\sigma^2\lambda^3$ -Phosphaalkene die P=C-Bindung zum Kohlenstoffatom hin negativ polarisiert ist, kommt es in den C-Amino- $1\sigma^2\lambda^3$ -phosphaalkenen infolge einer Konjugation des zunächst nichtbindenden Elektronenpaares am sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom zu einer Umkehrung und zu einer Änderung der Reaktivität [163]. Auch waren in den letzten beiden Jahrzehnten große Fortschritte bei der Erforschung und Anwendung von $1\sigma^2\lambda^3$ -Phosphaalkenen in der homogenen Katalyse zu verzeichnen. Sie können entweder als reaktive Intermediate bei der Herstellung von Liganden für katalytisch aktive Übergangsmetallkomplexe herangezogen werden oder selbst in solche Verbindungen eingebunden sein [40]. Insbesondere λ^3 -Phosphabenzole und λ^3 -Phosphaferrocene haben in der Industrie bereits Anwendung gefunden [428, 429].

Nach umfangreichen Untersuchungen unseres Arbeitskreises sind $1\sigma^2\lambda^3$ -Phosphaalkene über die Umsetzung von Carbonsäurechloriden und -estern sowie organischen Nitrilen und Organylisocyanaten mit Lithiumphosphanid oder Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid gut zugänglich. Im Rahmen seiner Diplom- und Doktorarbeit fand jedoch *Bader*, dass 2,6-Diisopropylphenylisocyanat mit der halben molaren Menge Lithiumphosphanid in 1,2-Dimethoxyethan zunächst zwar das zu erwartende (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-bis[*N*-(2,6-diisopropylphenyl)carbamoyl]phosphanid bildet. Dieses intermediär auftretende $1\sigma^2\lambda^3$ -Phosphaalken wandelt sich aber beim mehrtägigen Erhitzen des Ansatzes völlig unerwartet unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in den

ungewöhnlichen, jedoch NMR-spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch gut charakterisierten Heterocyclus 1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydro-3-(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithoxy-1*H*-1,4,2 $\sigma^2\lambda^3$ -diazaphosphol-5-on um (Gl. 1) [90]. Zur Klärung des bislang nicht verstandenen Bildungsmechanismus sollte nun die Reaktion auf 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat übertragen werden.



Die vorliegende Dissertation hat deshalb die Darstellung und Charakterisierung von Verbindungen aus der Reaktion von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat (Mes*NCO) und Lithiumphosphanid in unterschiedlichen Molverhältnissen zum Ziel. Setzt man die beiden Edukte zunächst in einem Molverhältnis von 2:1 in 1,2-Dimethoxyethan um, so lässt sich nach Aufarbeiten des Ansatzes thermisch stabiles Lithium-bis[*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)carbamoylphosphanid] mit 60proz. Ausbeute isolieren (Gl. 2); die nachfolgende Umwandlung in den zuvor genannten Heterocyclus wird nicht beobachtet.



Beim Abkühlen der eingeeengten Lösung auf -9°C scheiden sich für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle ab; sie weisen die Raumgruppe $P2_1/c$ auf. Die Verbindung liegt als $\{(1,2\text{-Dimethoxyethan-}O,O')\text{-}(1,2\text{-dimethoxyethan-}O)\text{-}(E)\text{-}[N\text{-}(2,4,6\text{-tri-}tert\text{-butylphenyl)amino-}[N'\text{-}(2,4,6\text{-tri-}tert\text{-butylphenyl)carbamoylphosphanyliden]methanolato\}$ lithium ((E) -**I**) vor und zeigt als charakteristisches Merkmal einen zentralen, über eine $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücke geschlossenen sechsgliedrigen $2\sigma^2\lambda^3$ -Phospha-3-enamin-1-on-Ring (Abb. 1). Insofern koordiniert das Lithium-Kation nicht wie in vielen $2\sigma^2\lambda^3$ -Phospha-3-oxo-1-enolaten chelatartig an die beiden Sauerstoffatome des Diacylphosphanids, sondern ist als Lithoxy-Gruppe exocyclisch gebunden und von drei weiteren Sauerstoffatomen aus zwei neutralen 1,2-Dimethoxyethan-Molekülen nunmehr verzerrt tetraedrisch umgeben. Mit der Lithoxy-Gruppe und einem hierzu vicinal angeordneten, an das Stickstoffatom im Ring gebundenen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Rest auf der einen Seite und einer 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilino-Einheit auf der anderen Seite ist der von vornherein asymmetrische $2\sigma^2\lambda^3$ -Phospha-3-enamin-1-on-Ring unterschiedlich substituiert und wird vor allem durch die beiden äußeren voluminösen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Reste (Mes*) effektiv abgeschirmt.

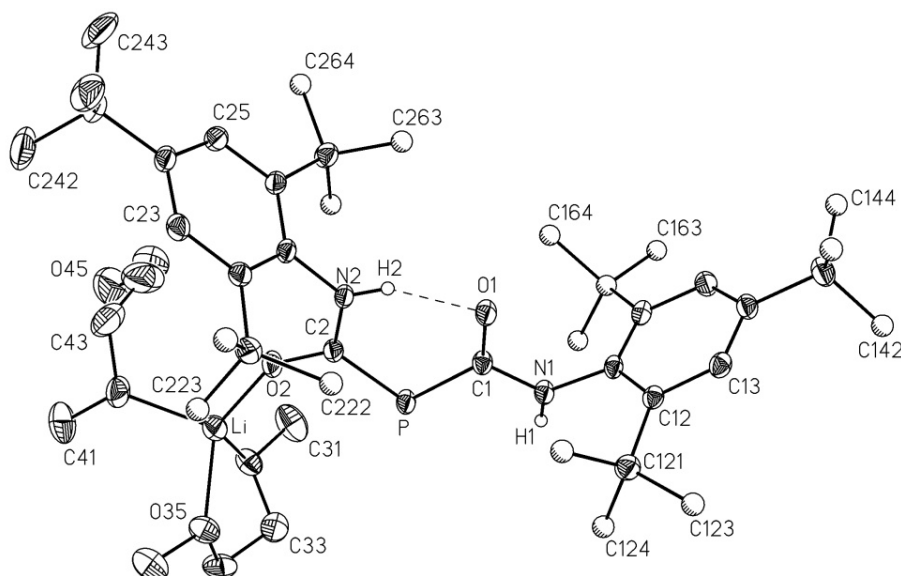
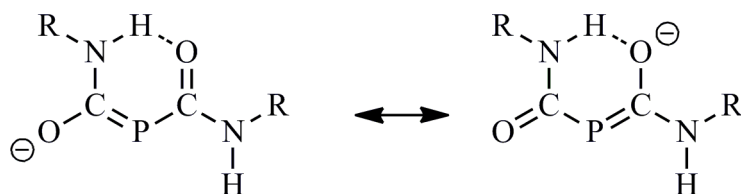


Abbildung 1 Molekülmodell von $\{(1,2\text{-Dimethoxyethan-}O,O')\text{-}(1,2\text{-dimethoxyethan-}O)\text{-}(E)\text{-}[N\text{-}(2,4,6\text{-tri-}tert\text{-butylphenyl)amino}]\text{-}[N'\text{-}(2,4,6\text{-tri-}tert\text{-butylphenyl)carbamoylphosphanyliden}]\text{-methanolato}\}$ lithium ($(E)\text{-I}$)

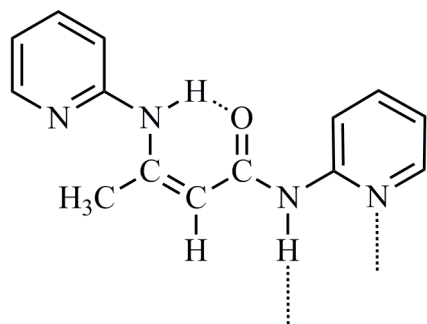
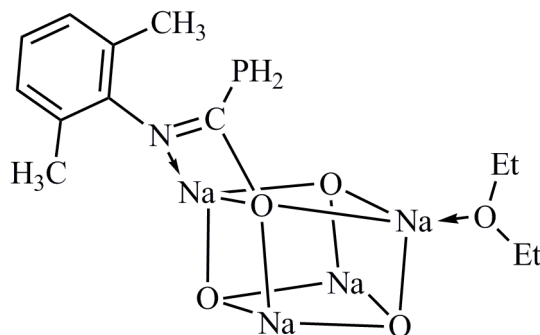
Die Kohlenstoffatome der *tert*-Butyl-Gruppen in *ortho*-Position sind nicht als Ellipsoide, sondern als Kugeln willkürlicher Größe dargestellt.

In $1\sigma^2\lambda^3$ -Phosphaalkenen hat die Einführung eines Amino-Substituenten am C=P-Kohlenstoffatom eine deutliche Verlängerung des P=C-Abstandes vom Standard für eine isolierte Doppelbindung {167 pm [13]} auf Werte um 174 pm zur Folge [163]. In Verbindung **I** wird jedoch wegen der vom anionischen Sauerstoffatom O2 ausgehenden π -Rückbindung in das N=C=P-System die P=C-Bindungslänge mit 181,2 pm nochmals beträchtlich verlängert. Damit einhergehend nähert sich der exocyclische Abstand C2–O2 mit nur noch 125,7 pm dem für Ketone typischen Standard von 121 pm [50]. Der zu 134,2 pm bestimmte Abstand C2–N2 ähnelt dem für organische Enamine gefundenen Mittelwert von 133,9 pm [50], ist aber im Vergleich zur Länge der exocyclischen Bindung C1–N1 um 3,4 pm verkürzt. Da die beiden Stickstoffatome N1 und N2 sowie die benachbarten Carbonylkohlenstoffatome C1 und C2 mit Winkelsummen von $360,0^\circ$ und $359,9^\circ$ eine ideal planare Umgebung aufweisen, kann man von Vorliegen eines ausgedehnten π -Systems ausgehen, dessen Lewis-Formel durch folgende Mesomerie gekennzeichnet ist.

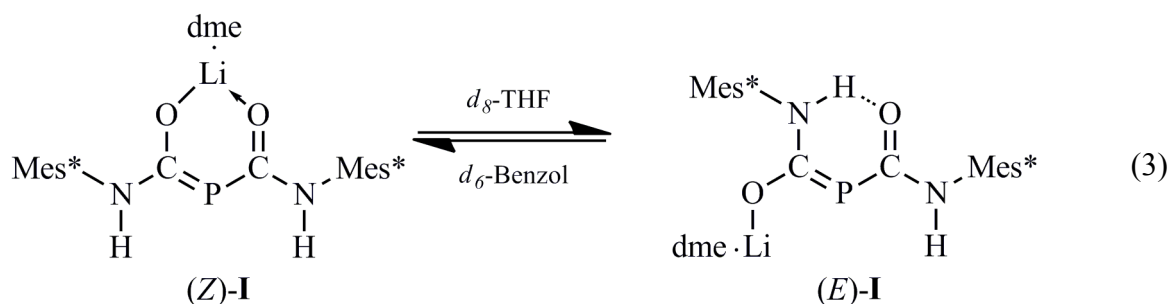
Verbindung $(E)\text{-I}$ weist eine asymmetrische, für 3-Enamin-1-one typische intramolekulare N–H \cdots O-Wasserstoffbrücke auf; aufgrund eines N \cdots O-Abstandes von 264 pm ist diese als mittelstark einzuordnen. Nach einer von *Gilli et al.* publizierten [117] und 2006 erweiterten [185] Zusammenstellung gehört das hier beschriebene $2\sigma^2\lambda^3$ -Phospha-3-enamin-1-on $(E)\text{-I}$ in die Gruppe



von Verbindungen mit „resonance assisted H-bonds (RAHB)“ und gleicht in seiner Struktur sehr stark dem β -(2-Pyridylamino)crotonyl-(2-pyridyl)amid (**82**) [201]. Auch die NMR-Verschiebungen der Brücken-Wasserstoffatome sind mit an Lösungen ermittelten δ -Werten von 12,24 und 11,76 ppm [201] sehr ähnlich.

**82****88**

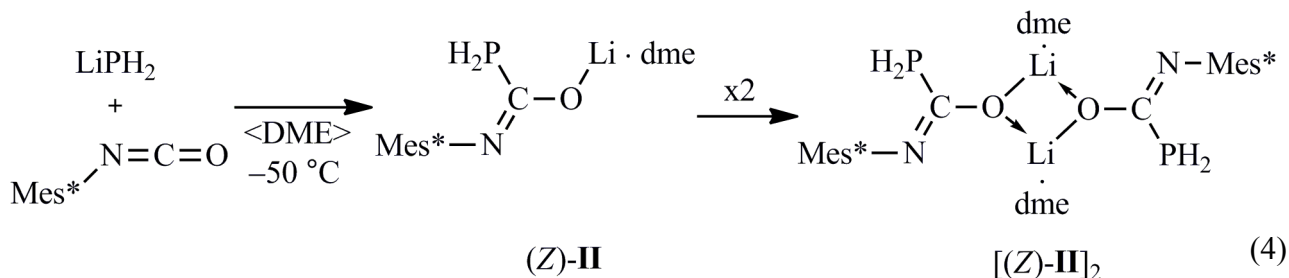
Eine Analyse der durch den Austausch der CH-Gruppe in Verbindung **82** gegen ein zweifach koordiniertes Phosphoratom in (*E*)-**I** hervorgerufenen geometrischen Änderungen führt zu dem Schluss, dass im Gegensatz zur Ansicht von *Gilli et al.* [117] der $N\cdots O$ -Abstand vor allem von den Bindungsparametern im unteren Teil des 3-Enamin-1-on- bzw. $2\sigma^2\lambda^3$ -Phospha-3-enamin-1-on-Heterocyclus bestimmt wird. Allerdings dürfte der in (*E*)-**I** auf $129,0^\circ$ aufgeweitete endocyclische Winkel $P-C1-O1$ im Wesentlichen eine Folge elektronischer Einflüsse sein. Diese Vermutung wird durch quantenchemische Berechnungen auf B3LYP/6-311++G**-Niveau am unsubstituierten $2\sigma^2\lambda^3$ -Phosphamalonamid $[(H_2N-CO)_2P]^\ominus$ bestätigt. An diese theoretischen Untersuchungen schließt sich eine umfangreiche Literaturrecherche über die Struktur keto- und enolisomerer Malonamide an. Mit Ausnahme eines sog. fulvenologen Malonamid-Anions wurden bisher offensichtlich keine Malonamid-Anionen strukturell untersucht.

**(Z)-I****(E)-I**

(3)

Während Verbindung **I** im Festkörper ausschließlich und nach Auflösen in d_8 -Tetrahydrofuran weitgehend als (*E*)-Isomer vorliegt, lässt sich NMR-spektroskopisch in d_6 -Benzol nur das (*Z*)-Isomer nachweisen (Gl. 3). Beide Isomere wurden 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, teilweise auch über die zugehörigen 2D-Korrelationspektren vollständig charakterisiert.

Da allerdings das ^1H -gekoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum des Ansatzes selbst mit geringer Intensität ein Triplett und somit die Bildung eines PH_2 -haltigen Phosphans, vermutlich des Monosubstitutionsproduktes zeigt, wurde die Umsetzung mit nun äquivalenten Mengen an 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat und Lithiumphosphanid bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ in 1,2-Dimethoxyethan oder Toluol erneut durchgeführt und Verbindung **II** mit 40- bzw. 60proz. Ausbeute isoliert (Gl.4). Obwohl das gebildete Carbamoylphosphanid **II** in 1,2-Dimethoxyethan bei Zimmertemperatur zur Umwandlung in das entsprechende Dicarbamoyl-Derivat **I** und Phosphorwasserstoff neigt, gelingt doch die Isolierung von Einkristallen aus dem auf zwei Drittel seines ursprünglichen Volumens eingeeengten und bei $-9\text{ }^\circ\text{C}$ gelagerten Ansatzes. Wie eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, weist die durch nukleophilen Angriff des Phosphanid-Anions am Carbonyl-Kohlenstoff des Tri-*tert*-butylphenylisocyanats gebildete Verbindung **II** ein an Sauerstoff gebundenes, zusätzlich 1,2-dimethoxyethan-koordiniertes Lithium-Kation auf. Dadurch bleibt die Imino-Gruppe erhalten; Aryl- und Phosphanyl-Substituent sind auf der gleichen Seite, also (*Z*)-ständig angeordnet. Unter Ausbildung eines viergliedrigen Li_2O_2 -Heterocyclus liegt ein Dimer vor; ihm kommt der systematische Name Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)-bis[μ -(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-*O*]dilithium [(*Z*)-**II**] $_2$ zu.



Das ähnliche (Diethylether-*O*)[(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,6-dimethylphenyl)iminoformiato- $\kappa^2\text{N},\text{O}$]-natrium (**88**) wurde vor einiger Zeit von *Jichi* [67] aus unserem Arbeitskreis eher zufällig erhalten; diese Verbindung liegt unter Ausbildung eines Na_4O_4 -Kubus tetramer vor. Obwohl im Unterschied zum Lithium-Derivat **II** hier auch das Stickstoffatom zur Koordinationssphäre des Kations gehört, zeigen beide Anionen sehr ähnliche Bindungsparameter. Vor einer detaillierten Strukturdiskussion musste aber zunächst hervorgehoben werden, dass sich die zugehörige Verbindungsklasse der Acylphosphane durch eine gegenüber dem Standard für P-C_{sp^2} von 183 pm auf Werte von über 190 pm stark verlängerte P-C -Bindungslänge auszeichnet. *Tsipis* [167] hat vor einigen Jahren dieses Phänomen in einer theoretisch orientierten Arbeit mit einer hyperkonjugativen $\text{p}(\text{O}) \rightarrow \sigma^*(\text{P-C})$ und $\text{p}(\text{O}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-C})$ Wechselwirkung erklärt. Bei den hier diskutierten Carbamoylphosphanen ist dann von einer analogen bindungsverlängernden $\text{p}(\text{O}) \rightarrow \sigma^*(\text{N-C})$ -Wechselwirkung auszugehen.

Quantenchemischen Berechnungen von *Tsipis* [167] am gasförmigen unsubstituierten (*E*)-Phosphanyl(iminoformiat)-Anion $[\text{H}-\text{N}=\text{C}(\text{O})\text{PH}_2]^\ominus$ und von *Hübler* aus unserem Arbeitskreis [277] am entsprechenden (*Z*)-*N*-(2,6-Dimethylphenyl)-Derivat führen zum nahezu gleichen Ergebnis, dass sich der P–C-Abstand auf 195,0/196,7 pm stark verlängert, der C–O-Abstand auf 125,1/124,0 pm verkürzt und der C–N-Abstand mit 131,3/131,1 pm der Länge einer C=N-Bindung entspricht. Wird jedoch nach *Hübler* [277] die elektrostatische Wechselwirkung des anionischen Sauerstoffatoms mit einem Kation wie $[\text{Na}(\text{OH}_2)_3]^\oplus$ berücksichtigt, so ändern sich die Abstände auf 189,3 (P–C), 128,3 (C–O) und 130,5 pm (C=N). Hiervon nur geringfügig abweichende Werte wurden experimentell an *Jichis* tetramerem Natrium-carbamoylphosphanid **82** [67] und an Verbindung $[(\text{Z})\text{-II}]_2$ ermittelt. Die Änderungen der Bindungslängen und -winkel lassen sich über zum Teil gegenläufige elektronische Wechselwirkungen im σ - (s. o.) und im π -Elektronensystem entsprechend einer offenen $4e\text{-}3z$ -Bindung verstehen.

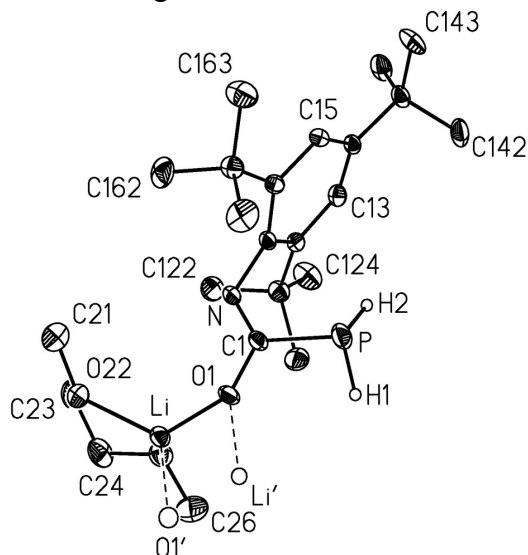


Abbildung 2 Molekülmodell von Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)-bis[μ -(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-*O*]dilithium $[(\text{Z})\text{-II}]_2$

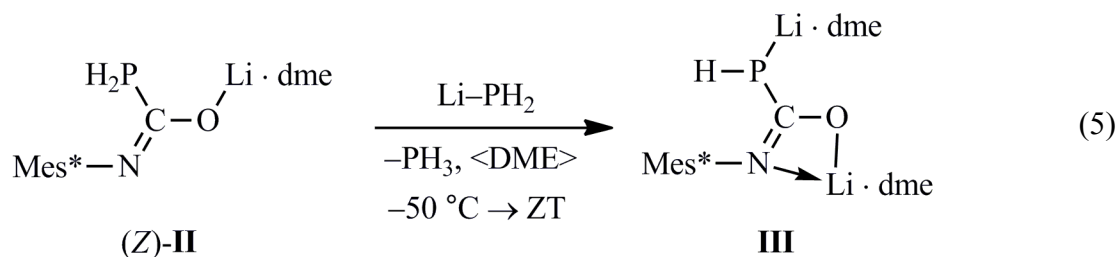
Die Abbildung zeigt die monomere Einheit; die verknüpfenden Bindungen O1–Li' und Li–O1' sind mit gestrichelten Linien wiedergegeben.

Überraschenderweise ist Verbindung **II** gegenüber Luftsauerstoff recht stabil; so lässt sich das charakteristische ^{31}P -NMR-Signal an einer geöffneten Probe auch nach einem Monat noch nachweisen. Offenbar bietet der voluminöse 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituent hinreichend Abschirmung, um eine Weiterreaktion zu erschweren. Eine Übersicht über luftstabile primäre Phosphane haben wir zu Beginn der Dissertation zusammengestellt. Von Interesse erscheint daher bei Verbindung $[(\text{Z})\text{-II}]_2$ eine weitere Erhöhung des sterischen Anspruchs etwa durch Terphenyle.

An einer d_8 -Tetrahydrofuran-Lösung lassen sich bei 203 K ^{31}P -NMR-spektroskopisch zwei Triplets bei $-144,9$ ($^1J_{\text{PH}} = 206,9$ Hz) und $-124,5$ ppm ($^1J_{\text{PH}} = 200,4$ Hz) und damit zwei Isomere

nachweisen, jedoch kristallisiert nur das (*Z*)-Isomer Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)-bis[μ -(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-*O*]dilithium [(*Z*)-**II**]₂ als Dimer in der Raumgruppe $P\bar{1}$ aus (Abb. 2). Lösungen in *d*₆-Benzol und *d*₈-Toluol enthalten nur ein Isomer. Wie bei Verbindung **I** erfolgte auch hier eine detaillierte Analyse der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren.

Tropft man schließlich bei –50 °C eine Suspension von Lithiumphosphanid in 1,2-Dimethoxyethan zu einer Lösung der halben stöchiometrischen Menge 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat im gleichen Solvens, so entsteht zwar zunächst der bereits bekannte, im Festkörper nachgewiesenerweise dimere Komplex (*Z*)-**II**. Hieran schließt sich aber mit dem zweiten Äquivalent Lithiumphosphanid ein Lithium-Wasserstoff-Austausch an der PH₂-Gruppe unter Bildung von (1,2-Dimethoxyethan-1 κ^2 *O,O'*)(1,2-dimethoxyethan-2 κ^2 *O,O'*)-(*Z*)-[phosphanidyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-1 κ^2 *N,O*-2 κ^2 *P*]dilithium (**III**) an (Gl. 5). Das Dianion weist im ³¹P-NMR-Spektrum bei –123 ppm ein breites Dublett auf. Untersuchungen in *d*₈-Tetrahydrofuran machen aber temperaturabhängige Austauschprozess wahrscheinlich, an denen offensichtlich auch Verbindung **II** beteiligt ist; eine eindeutige Charakterisierung in Lösung wird dadurch unmöglich.



Im Laufe mehrerer Wochen scheiden sich allerdings aus einer bei –60 °C gelagerten 1,2-Dimethoxyethan-Lösung des Reaktionsproduktes, die von der Zweitlithinierung her noch einen geringen Überschuss an Lithiumphosphanid enthielt, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle ab. Da das Dianion von Verbindung **III** zu den charakteristischen Strukturbausteinen gehört, war auf diesem Wege der sichere Nachweis einer Dilithinierung möglich. Allerdings liegt nicht das Monomer selbst, sondern ein Tetramer vor, dessen 1,2-Dimethoxyethan-Gehalt von acht auf sechs Moleküle reduziert worden ist und das zusätzlich zwei Li–PH₂-Einheiten unter Bildung des in sich inversen Kontaktionspaars {**III'**·LiPH₂}₂ eingebaut enthält (Abb. 3).

Der recht komplizierte Aufbau des Kontaktionspaars {**III'**·LiPH₂}₂ lässt sich am besten so beschreiben, dass man zunächst von der Koordination eines etherfreien (Li1) und eines zusätzlich (1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)-komplexierten Lithium-Kations (Li2) an das jeweilige Stickstoff- und Sauerstoffatom der beiden zur asymmetrischen Einheit der Elementarzelle gehörenden Phosphanyl-(*N*-aryliminoformiato)-Dianionen unter Bildung von zwei viergliedrigen Chelatringen ausgeht

(Abb. 3). Die hier beobachtete κ^2N,O -Koordination ist typisch für Lithium-azaenolate; zum Vergleich geeignete Strukturen wurden von *Seebach* u. Mitarb. [304, 305] sowie *Chivers* et al. [306] veröffentlicht. Da das $R-PH^\ominus$ -Anion als weiche Base einzuordnen ist, vermag ein Lithium-Kation als harte Säure mit diesem Liganden nur bedingt wechselzuwirken. Insofern koordinieren zwei Phosphanid-Einheiten unter Ausbildung eines Diphosphanidolithats an nur *ein* wiederum (1,2-dimethoxyethan- O,O')-komplexiertes Lithium-Kation Li5 und verknüpfen so die beiden [(*Z*)-Phosphanidyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato- κ^2N,O]lithium-Einheiten. Cyclisierung zu einem achtgliedrigen Ring mit zunächst noch lokaler *m*-Pseudosymmetrie wird durch Koordination der beiden Sauerstoffatome O1 und O2 an das zweite ebenfalls (1,2-dimethoxyethan- O,O')-komplexierte Lithium-Kation Li4 erreicht.

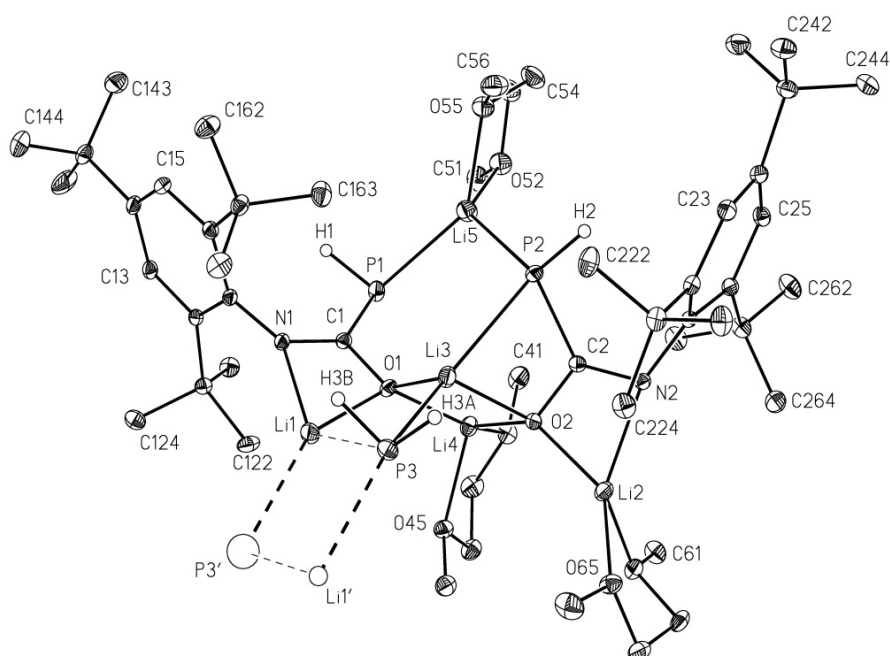
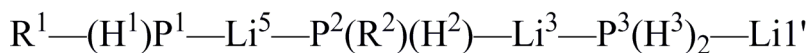


Abbildung 3 Molekülmodell einer Hälfte des in sich inversen Kontaktionspaares $\{III' \cdot LiPH_2\}_2$

Die Abbildung zeigt das Kontaktionspaar nur zur Hälfte; die zum Dimer verknüpfenden Bindungen P3-Li1' sowie Li1-P3' sind mit gestrichelten Linien angedeutet.

Die beiden koordinativ noch nicht abgesättigten Sauerstoffatome O1 und O2 ermöglichen weiterhin mit den Atomen Li3 und P3 die Einlagerung einer Li- PH_2 -Einheit und die Ausbildung eines Li_2O_2 -Heterocyclus. Kation Li3 wechselwirkt zusätzlich mit dem Phosphoratom P2 aus dem achtgliedrigen Ring; allerdings geht hierdurch die lokale Pseudosymmetrie *m* verloren. Wird nun noch die in Betracht eines mit 289,5 pm verhältnismäßig langen Abstandes nur schwache Wechselwirkung $Li1 \cdots P3$ als Koordination gewertet, so ergibt sich über die Verdopplung des bisher beschriebenen Molekülteils durch ein Inversionszentrum die Ausbildung eines nahezu rechteckigen Li_2P_2 -Heterocyclus.

Auf die Möglichkeit der nachfolgend wiedergegebenen alternativen Strukturbeschreibung als dreigliedriger Ausschnitt aus der Kette eines Koordinationspolymers, mit einer Verdopplung der Abfolge über das Inversionszentrum sowie auf die beiden schwachen Kontakte $P^3 \cdots Li^1$ und $P^3 \cdots Li^1$ an den jeweiligen Enden sei abschließend hingewiesen.



R1, R2: [*N*-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato- κ^2N,O]lithium-Substituent

Im Vergleich zum Monoanion von Verbindung **II** weisen die beiden dilithinierten (*Z*)-Phosphanidyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-Einheiten stark geänderte mittlere Bindungsparameter auf. Der P–C-Abstand ist von 187,3 auf 180,6 pm zurückgegangen, die C–O-Bindung hat sich von 129,9 auf 134,4 pm, die C=N-Bindung von 128,2 auf 130,7 pm verlängert. Offensichtlich wirkt die Koordination der Carbonyl-Sauerstoffatome O1 und O2 an jeweils drei Lithium-Kationen der von *Tsipis* [167] beschriebenen $p(O) \rightarrow \sigma^*(P-C)$ -Wechselwirkung entgegen. Quantenchemische Rechnungen am Dianion **III** stehen aber noch aus. Das anschließende Kapitel informiert aber sehr detailliert über die Darstellung und Struktur von Lithaten.

Versuche, (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)[(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-*O*]lithium (*Z*)-**II** mit Phenylisocyanat bei -50°C im Solvens 1,2-Dimethoxyethan zu einem unsymmetrisch substituierten Dicarbamoylphosphanid weiter umzusetzen und den Einfluss unterschiedlicher Gruppen an den beiden Stickstoffatomen auf die Struktur zu untersuchen, blieben leider erfolglos. Aus einem derartigen Ansatz schieden sich aber im Lauf von mehreren Wochen bei -9°C für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle ab. Zu unserer Überraschung lag ein aus dem bisher unbekanntem dimeren (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-phosphanid $[(dme)Li-PH_2]_2$ und trimerem Phenylisocyanat (2,4,6-Trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinan) im Molverhältnis 1:1 aufgebautes Kokristallat, der Packungskomplex **IV-TRI** vor (Abb. 4). Allerdings enthält die asymmetrische Einheit der Elementarzelle zwei unterschiedliche monomere Einheiten, die über die Inversionszentren in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und $(0, \frac{1}{2}, 0)$ der Raumgruppe $P2_1/c$ zum jeweiligen Dimer ergänzt werden.

Während die Molekülparameter des 2,4,6-Trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinan kaum von den Daten der beiden 1979 und 2004 bestimmten Polymorphe $C2/c$ [410] und $Fdd2$ [408] abweichen, fallen die mit Werten zwischen 227 und 233 pm nur geringfügig variierenden Li–P-Bindungslängen besonders auf. Nach Durchsicht der in der Cambridge Structural Database [71] hinterlegten Kristallstrukturen handelt es sich bei einem Mittel von 230 pm um die kürzesten an dieser Verbindungsklasse bislang bestimmten Abstände. Wie die zur weiteren Klärung durchgeführte Analyse der Molekülpackung zeigt, nähern sich die PH_2 -Gruppen der beiden kristallographisch

unterschiedlichen (dme)Li-PH₂-Monomere von beiden Seiten dem Zentrum Z des sechsgliedrigen 1,3,5-Triazinan-Heterocyclus. Auch wenn die Positionen der P-H-Wasserstoffatome einer Differenz-Fouriersynthese nicht zu entnehmen waren und berechnet werden mussten, machen die zugehörigen P···N-Abstände mit Werten von 340 bis 354 pm die Ausbildung einer zweifelsohne schwachen P-H···N-Wasserstoffbrücke wahrscheinlich. Die auf der gegenüberliegenden Seite des jeweils zentrosymmetrischen Dimers angeordnete PH₂-Gruppe vermittelt dann zum nächsten 1,3,5-Triazinan-Heterocyclus und ermöglicht so die Ausbildung einer leicht gewinkelten Kette der Abfolge ···P1'···P1···Z···P3···P3'···.

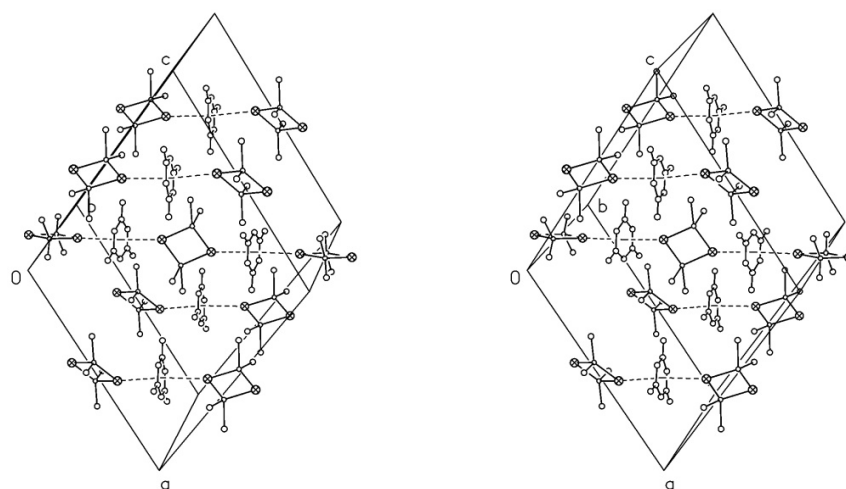


Abbildung 4 Anordnung von 2,4,6-Trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinan-Molekülen und (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumphosphanid-Dimeren im Packungskomplexes **IV-TRI**

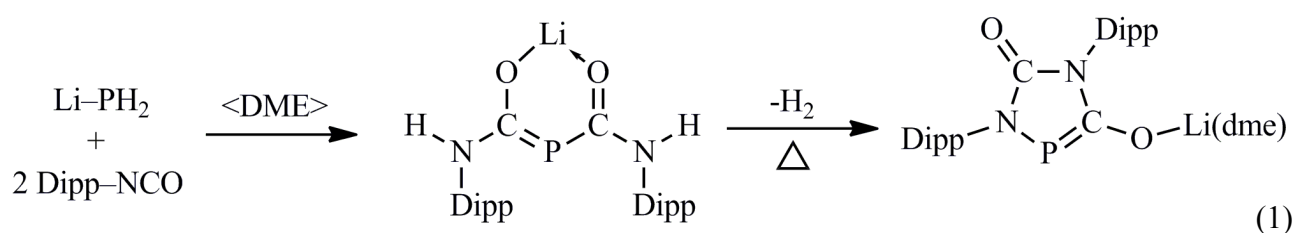
Leider sind die Bedingungen bei der Bildung des Kokristallisats nicht im Detail bekannt, so dass es bislang nicht möglich war, die Abscheidung von Einkristallen aus einer 1,2-Dimethoxyethan-Lösung der beiden Komponenten Lithiumphosphanid und 2,4,6-Trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinan zu wiederholen.

Wie die vorliegende Dissertation mit der Synthese von Verbindung **I**, **II** und **III** zeigt, ermöglichen der Wechsel des Heteroallens von 2,6-Diisopropyl- zu 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylisocyanat und die hiermit vorgegebene Änderung des sterischen Anspruchs einen Zugang zu der bislang wenig untersuchten Verbindungsklasse der Carbamoylphosphanide und der Phosphanyl-(iminoformiate). Bei Verbindung **I** und **II** wäre die Eignung als Ligand an Übergangsmetallkomplexe sowie deren Eigenschaften von Interesse. Die jetzt schon teilweise beobachtete Luftstabilität von **II** ließe sich im Hinblick auf stabile primäre Phosphane möglicherweise durch noch voluminösere Substituenten am Stickstoffatom weiter erhöhen.

5 Abstract

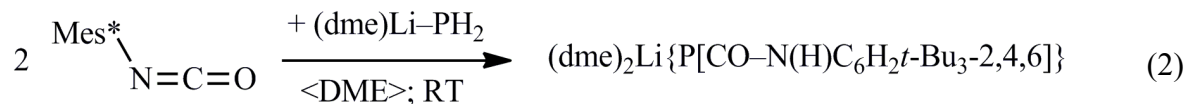
The organic chemistry of phosphorus was for many decades mainly that of the $\sigma^3\lambda^3$ and $\sigma^4\lambda^5$ compounds. Starting in the 1970's phosphorus broadened its scope with the characterization of the σ^1 , σ^2 , σ^5 and σ^6 species [40]. In the high-coordination state it resembles the chemistry of silicon, in the middle one that of nitrogen and in the low one that of carbon. The last analogy prompted *Mathey, Nixon* et al. [38] to coin the term “phospha-organic chemistry”, which made it possible to distinguish this domain from the classical organophosphorus one, consisting mainly of compounds with P–C and P–O single bonds [38, 40].

$1\sigma^2\lambda^3$ phosphalkenes containing phosphorus with the coordination number 2 and a highly reactive P=C double bond can be stabilized by extended conjugation of the π electron system, like in *C*-amino- $1\sigma^2\lambda^3$ -phosphalkenes or λ^3 phosphinines, through steric hindrance of bulky substituents or complexation of transition metals. Although most $1\sigma^2\lambda^3$ phosphalkenes have a P=C bond with a partially negative charge on the carbon, an inversion of polarity occurs in *C*-amino- $1\sigma^2\lambda^3$ -phosphalkenes due to the delocalization of the non-bonding electron pair on the sp^2 hybridised nitrogen, which leads to different reaction behaviour [163]. During the last two decades there has been substantial progress in the research and utilisation of $1\sigma^2\lambda^3$ phosphalkenes in homogeneous catalysis. These are employed either as ligands in catalytically active transition metal complexes, like λ^3 -Phosphinines and λ^3 -phosphaferrocenes, which have already found use in the industry [428, 429] or as reactive intermediates in the synthesis of such ligands [40].



According to investigations in our research group $1\sigma^2\lambda^3$ phosphalkenes are easily accessible through the reaction of chlorides and esters of carboxylic acids, nitriles or isocyanates with lithium phosphanide or lithium bis(trimethylsilyl)phosphanide. During his diploma and doctoral thesis *Bader* allowed 2,6-diisopropylphenylisocyanate to react with lithium phosphanide in a 2:1 ratio affording at first the expected (1,2-dimethoxyethane-*O,O'*)lithium bis[*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-carbamoyl]phosphanide. Unexpectedly, this $1\sigma^2\lambda^3$ phosphalkene underwent a transformation into the final product resulting in the loss of two hydrogen atoms, which was complete after several days

of heating (eq. 1) [90]. This heterocycle, bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,6-dihydro-3-(1,2-dimethoxyethane-*O,O'*)lithoxy-1*H*-1,4,2 $\sigma^2\lambda^3$ -diazaphosphol-5-one, has been fully characterized by NMR spectroscopy and X-ray structure determination. In order to clarify the mechanism, the reaction was to be carried out with the usage of the more bulky 2,4,6-tri-*tert*-butylphenylisocyanate.



This doctoral thesis describes the synthesis and characterization of a number of compounds resulting from the reaction of 2,4,6-tri-*tert*-butylphenylisocyanate (Mes**NCO*) and lithium phosphanide in different ratios. If the molar ratio of the starting materials is 2:1 and the solvent 1,2-dimethoxyethane, the thermally stable compound lithium bis[*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-carbamoyl]phosphanide can be isolated in 60 % yield (eq. 2). A conversion into the above mentioned heterocycle is not observed.

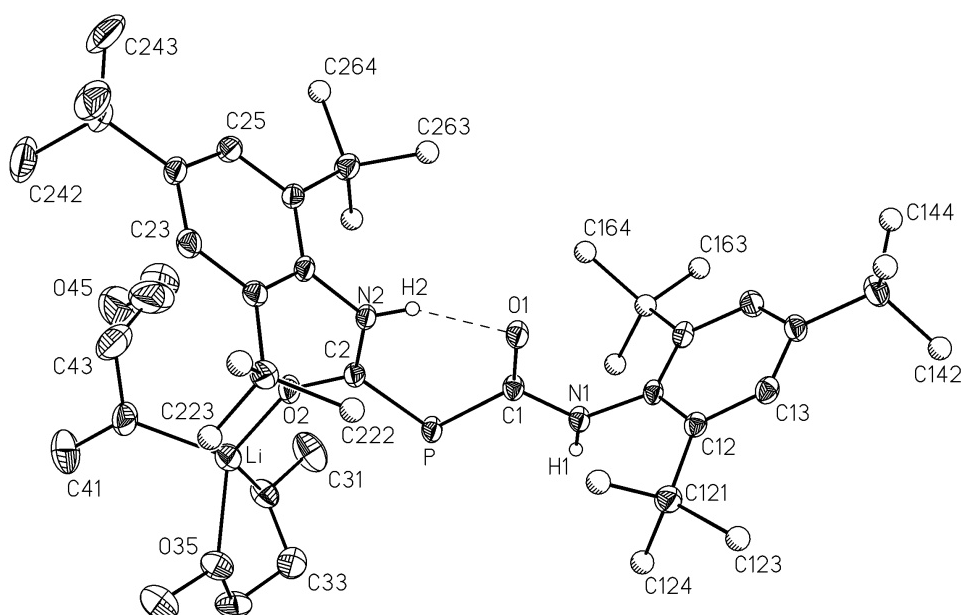


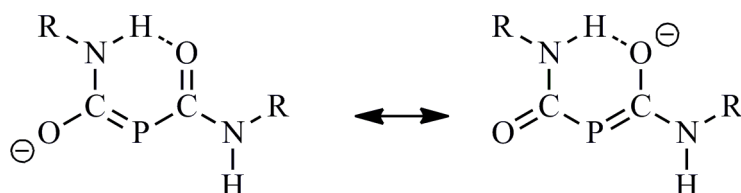
Figure 1 Molecular model of $\{(1,2\text{-dimethoxyethane-}O,O')\text{-}(1,2\text{-dimethoxyethane-}O)\text{-}(E)\text{-}[N\text{-}(2,4,6\text{-tri-}tert\text{-butylphenyl)amino}\text{-}[N'\text{-}(2,4,6\text{-tri-}tert\text{-butylphenyl)carbamoylphosphanylidene}\text{-methanolato}\}\text{lithium } ((E)\text{-I})$

The *tert*-butyl carbons in *ortho* position are drawn as circles with arbitrary radii instead of thermal ellipsoids.

Single crystals suitable for X-ray structural analysis are obtainable from a concentrated solution stored at $-9\text{ }^\circ\text{C}$. $\{(1,2\text{-Dimethoxyethane-}O,O')\text{-}(1,2\text{-dimethoxyethane-}O)\text{-}(E)\text{-}[N\text{-}(2,4,6\text{-tri-}tert\text{-butylphenyl)amino}\text{-}[N'\text{-}(2,4,6\text{-tri-}tert\text{-butylphenyl)carbamoylphosphanylidene}\text{-methanolato}\}\text{-lithium } ((E)\text{-I})$ crystallizes in the space group $P2_1/c$ and has a central six-membered $2\sigma^2\lambda^3$ -phospha-3-enamin-1-one ring with an $\text{N-H}\cdots\text{O}$ hydrogen bond as its distinctive feature. This results in the lithium not chelated, as in numerous $2\sigma^2\lambda^3$ -phospha-3-oxo-1-enolates, by the two oxygen atoms of

the diacylphosphanide, but bound as an exocyclic lithoxy group. Its distorted tetrahedral geometry consists of three more oxygen atoms from two neutral 1,2-dimethoxyethane ligands. The *a priori* asymmetric $2\sigma^2\lambda^3$ -phospha-3-enamin-1-one ring has different substituents on either side of the phosphorus with the lithoxy and the nitrogen bound 2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl group vicinally attached to the one half and the 2,4,6-tri-*tert*-butylanilino substituent to the other half of the heterocycle and is therefore effectively shielded by the bulky 2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl (mes*) groups.

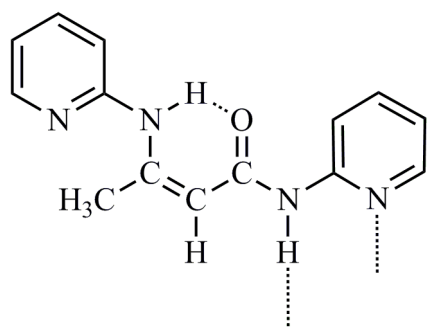
The introduction of amino substituents to the C=P carbon in $1\sigma^2\lambda^3$ phosphalkenes leads to a considerable lengthening of the P=C distance from the standard of 167 pm, in isolated double bonds [13], to around 174 pm [163]. This effect is even more pronounced in compound **I** due to the π back donation of the anionic oxygen O2 into the N–C=P system resulting in a P=C bond length of 181,2 pm. Concomitantly, the C2–O2 distance of 125,7 pm is closing in on the ketone standard of 121 pm [50]. While the C2–N2 distance, determined at 134,2 pm, is close to the mean of 133,9 pm found in organic enamines [50], it is 3,4 pm shorter than the exocyclic C1–N1 bond. Since the nitrogen atoms N1 and N2, as well as the neighbouring carbonyl carbons C1 and C2 with the sum of their bond angles at 360° and $359,9^\circ$ respectively, feature an ideally planar environment, an extended π electron delocalization is possible and can be represented with the following resonance structures.



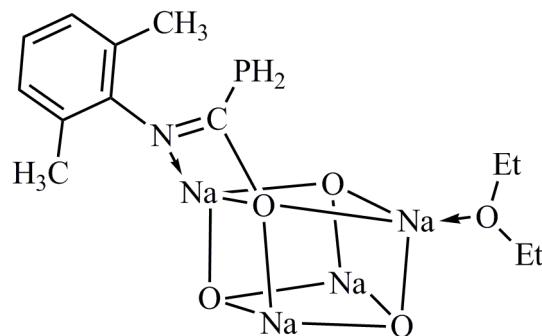
(*E*)-**I** contains an asymmetric intermolecular N–H \cdots O hydrogen bond typical of 3-enamin-1-ones; with an N \cdots O distance of 265 pm it can be considered as a medium strong one. After a classification published by *Gilli* et al. [117], which was extended in 2006 [185], the $2\sigma^2\lambda^3$ -phospha-3-enamin-1-one (*E*)-**I** belongs to the group of compounds with “resonance assisted H-bonds (RAHB)” and is very similar in its molecular structure to that of β -(2-pyridylamino)crotonyl-(2-pyridyl)amide (**82**) [201]. This similarity extends to their ^1H chemical shift of 12,24 and 11,76 ppm [201] in solution.

Analysis of the differences in the geometry between compound **82** and (*E*)-**I**, brought about by the substitution of the C–H group with phosphorus, led to the conclusion, that the N \cdots O distance is determined mostly by the structural parameters in the lower half of the 3-enamin-1-one and $2\sigma^2\lambda^3$ -phospha-3-enamin-1-one heterocycles respectively. However, the widened P–C1–O1 angle of

129,0° is probably largely a result of electronic factors. This assumption was proven to be correct after quantum chemical calculations on the B3LYP/6-311++G** level were carried out on the parent compound $2\sigma^2\lambda^3$ -phosphamalonamide $[(\text{H}_2\text{N}-\text{CO})_2\text{P}]^\ominus$ resulting in a similar widening. These theoretical investigations are followed by a comprehensive literature review on the structures of keto and enol forms of malonamides. With the exception of so called fulvenologous malonamide anions, no other anions were structurally characterized.

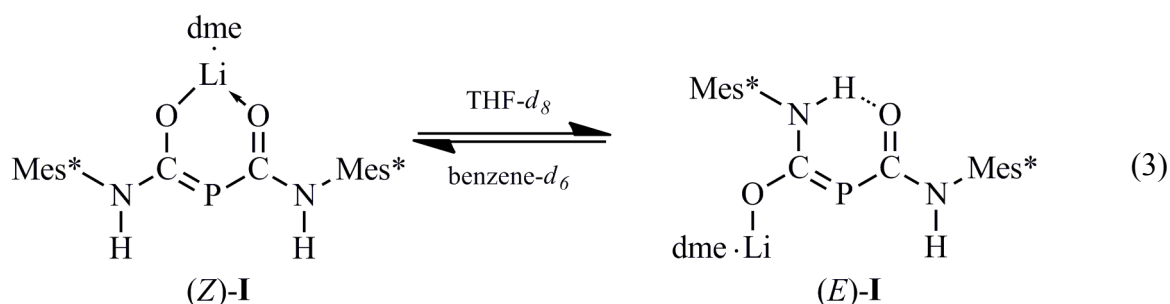


82



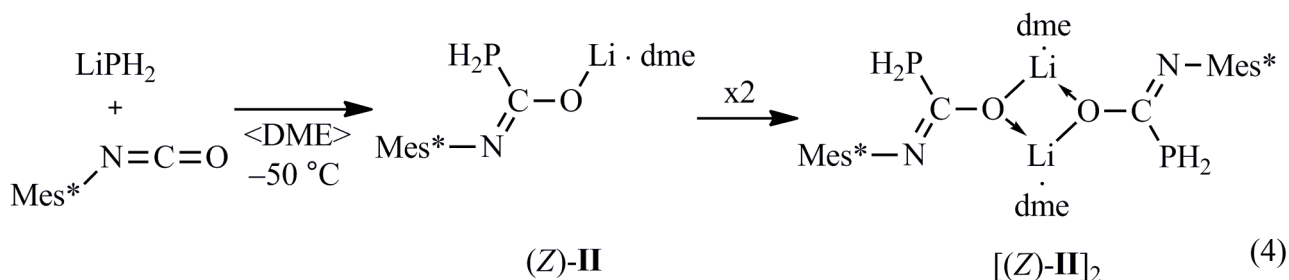
88

Compound **I** is exclusively found as its (*E*)-isomer in the solid state and after dissolving it in tetrahydrofuran- d_8 the ^{31}P signal of the (*E*)-isomer is by far the one with the highest intensity. However, in benzene- d_6 solutions only the (*Z*)-isomer is detectable in NMR spectra (eq. 3). Both isomers were fully characterized by ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectroscopy with the help of heteronuclear correlation methods.



The ^1H coupled ^{31}P NMR spectrum of the reaction mixture contains a triplet of low intensity, a PH_2 group containing phosphane, which is probably that of the monosubstituted product. Accordingly, we repeated the reaction with an equimolar amount of 2,4,6-tri-*tert*-butylphenylisocyanate and lithium phosphanide at -50°C in either 1,2-dimethoxyethane or toluene, and isolated product **II** in 40 and 60 % yield respectively (eq. 4). Although the carbamoylphosphanide **II** is transformed in 1,2-dimethoxyethane at room temperature to the corresponding dicarbamoyl derivative **I** and phosphane, isolation of its single crystals was possible from the reaction solution, which was concentrated to two thirds of its original volume and stored at -9°C . X-ray structure determination indicates a product resulting from the nucleophilic attack of the phosphanide anion

on the carbonyl carbon in 2,4,6-tri-*tert*-butylphenylisocyanate. The oxygen in compound **II** binds a 1,2-dimethoxyethane chelated lithium cation forming one half of the Li_2O_2 heterocycle at the centre of the dimer. With the imine group retained and both the aryl and phosphanyl substituents on the same side, the crystal contains the (*Z*)-isomer resulting in the systematic name bis(1,2-dimethoxyethane-*O,O'*)-bis[μ -(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformato-*O*]dilithium [(*Z*)-**II**]₂.



A similar compound, (diethylether-*O*)[(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,6-dimethylphenyl)iminoformato- $\kappa^2\text{N},\text{O}$]sodium (**88**) was obtained coincidentally by *Jichi* [67] from our group. The complex is tetrameric with an Na_4O_4 cube at its centre. Although, in contrast to the lithium derivative **II**, nitrogen is also part of the cation's coordination sphere, both anions exhibit similar structural parameters. Before giving a detailed description of the structure, the fact was emphasized that compared to the P-C_{sp^2} standard of 183 pm, acylphosphanes feature a highly elongated bond with lengths exceeding 190 pm. A few years ago *Tsipis* [167] explained this phenomenon in a theoretically oriented publication using the $\text{p}(\text{O}) \rightarrow \sigma^*(\text{P-C})$ and $\text{p}(\text{O}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-C})$ hyperconjugative interactions. In the carbamoylphosphanes discussed here the analogous $\text{p}(\text{O}) \rightarrow \sigma^*(\text{N-C})$ interaction is to be assumed.

Quantum chemical calculations in the gaseous phase by *Tsipis* [167] on the unsubstituted (*E*)-phosphanyl(iminoformate) anion $[\text{H}\sim\text{N}\equiv\text{C}(\equiv\text{O})\text{PH}_2]^\ominus$ and by *Hübler* in our group [277] on the corresponding (*Z*)-*N*-(2,6-dimethylphenyl) derivative gave strikingly similar results: a lengthened P-C distance of 195/196,7 pm, a shortened C-O distance of 125,1/124,0 pm and a C-N distance of 131,3/131,1 pm matching the typical length of a C=N bond. If the electrostatic interaction between the anionic oxygen and a cation like $[\text{Na}(\text{OH}_2)_3]^\oplus$ is factored in, according to *Hübler* [277] the distances change to 189,3 (P-C), 128,3 (C-O) and 130,5 pm (C=N). The experimentally determined values in the sodium carbamoylphosphanide **82** [67] and in [(*Z*)-**II**]₂ show only marginal differences to the calculated ones. The changes in bond lengths and angles can be explained by at times opposing interactions of the σ (see above) and π electron systems as in an open 3c-4e bond.

Surprisingly, compound **II** possesses moderate air-stability; the characteristic ^{31}P NMR signal in an open sample is detectable even after a month. Apparently, the bulky 2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl

substituent provides enough shielding to hinder further reactions. We included a review of air-stable primary phosphanes at the beginning of the thesis. An increase of steric hindrance would be of further interest in $[(Z)\text{-II}]_2$, for instance with terphenyls.

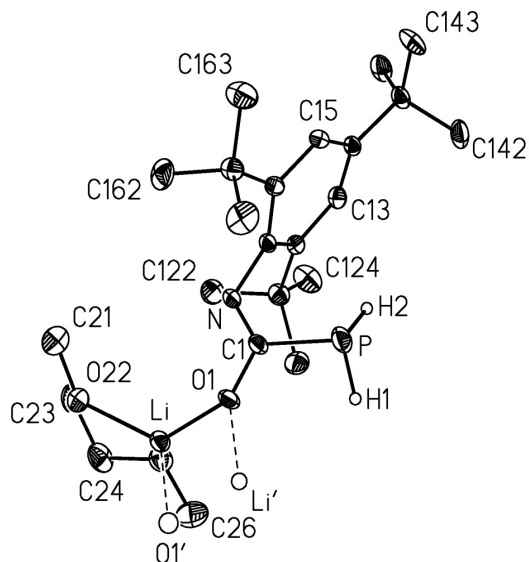
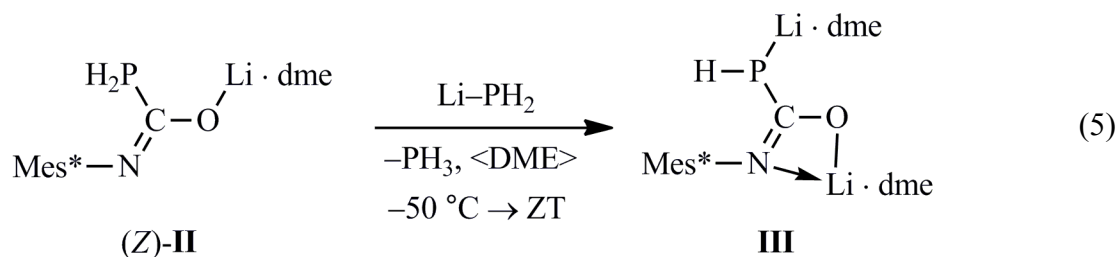


Figure 2 Molecular model of bis(1,2-dimethoxyethane-*O,O'*)-bis[μ -(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformato-*O*]dilithium [(*Z*)-II]₂

The figure illustrates the monomeric unit; the connecting bonds O1–Li' and Li–O1' are represented by dashed lines.

Two triplets are found in the ³¹P NMR spectrum of a tetrahydrofuran-*d*₈ solution at –144,9 (¹*J*_{PH} = 206,9 Hz) and –124,5 ppm (¹*J*_{PH} = 200,4 Hz). These correspond with two isomers, of which only the (*Z*) isomer crystallizes in the space group *P* $\bar{1}$ as the dimeric (1,2-dimethoxyethane-*O,O'*)-[(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformato-*O*]lithium [(*Z*)-II]₂ (fig. 2). Solutions of benzene-*d*₆ and toluene-*d*₈ contain only one isomer. Similarly to compound **I** a detailed analysis of the ¹H and ¹³C NMR spectra was given.

Finally, when a suspension of lithium phosphanide in 1,2-dimethoxyethane is added dropwise at –50 °C to a solution with half of the stoichiometric amount of 2,4,6-tri-*tert*-butylphenylisocyanate in the same solvent, at first the previously observed dimeric complex [(*Z*)-II]₂ is formed. However, in a follow-up reaction the second equivalent of lithium phosphanide initiates a lithium-hydrogen exchange in the PH₂ group, resulting in the dinuclear complex (1,2-dimethoxyethane-1κ²*O,O'*)(1,2-dimethoxyethane-2κ²*O,O'*)-(Z)-[phosphanidyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformato-1κ²*N,O*-2κ²*P*]dilithium (**III**) (eq. 5). The dianion exhibits a wide doublet at –123 ppm in the ³¹P NMR spectrum. Measurements in tetrahydrofuran-*d*₈ feature possible temperature dependent exchange processes, in which compound **II** participates as well, and precludes a full characterization in solution.



Crystals suitable for X-ray structure determination were obtained after storing a 1,2-dimethoxyethane solution of the reaction product over several weeks at -60°C , which contained a small excess of lithium phosphanide remnant from the second lithiation. This way, proof of the dilithiation was possible, since the dianion **III** is a characteristic component of the structure. However, it is the tetramer and not the monomer that is found, which in the process reduces the number of 1,2-dimethoxyethane ligands from eight to six and incorporates two $\text{Li}-\text{PH}_2$ units, to give the contact ion pair $\{\text{III}' \cdot \text{LiPH}_2\}_2$ with an inversion centre (fig. 3).

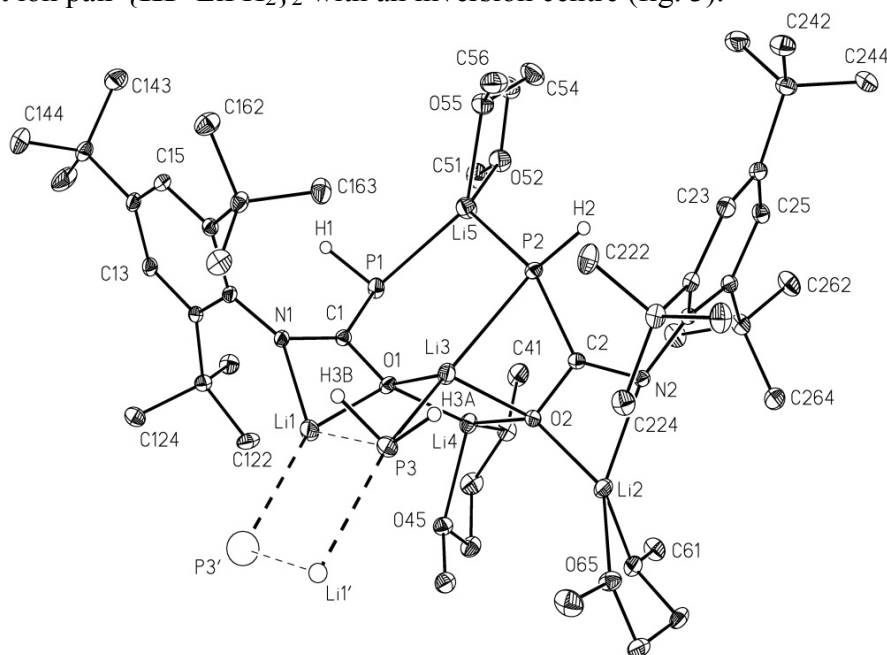


Figure 3 Molecular model of one half of the contact ion pair $\{\text{III}' \cdot \text{LiPH}_2\}_2$

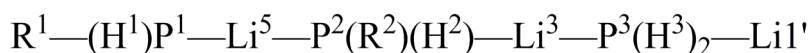
The figure shows only one half of the dimeric contact ion pair; the connecting bonds $\text{P3}-\text{Li1}'$ and $\text{Li1}-\text{P3}'$ are represented by bold dashed lines.

The quite complex structure of the contact ion pair $\{\text{III}' \cdot \text{LiPH}_2\}_2$ can be described as follows: first, an ether-free (Li1) and a 1,2-dimethoxyethane- O,O' -chelated lithium cation (Li2) each coordinate to the nitrogen and oxygen of the two respective phosphanyl(N -aryliminoformato) dianions belonging to the asymmetric unit (fig. 3). The $\kappa^2 N,O$ coordination, and the hereby created four-membered ring, is typical for lithium aza enolates; analogue structures for comparison were synthesized by *Seebach* et al. [304, 305] as well as *Chivers* et al. [306]. The lithium cation, as a hard acid, can interact only in a limited manner with the $\text{R}-\text{PH}^\ominus$ anion, since it is to be categorized as a

soft base. Accordingly, only *one* 1,2-dimethoxyethane chelated lithium cation (Li5) is bound to both phosphanides, thus bridging the two [(*Z*)-phosphanidyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformato- κ^2N,O]lithium units. Through the binding of the likewise 1,2-dimethoxyethane-*O,O'*-chelated lithium cation Li4 by the oxygens O1 and O2, an eight-membered ring with a local *m* pseudosymmetry is built.

Finally, with the incorporation of the atoms Li3 and P3 as an Li–PH₂ unit by the coordinatively unsaturated oxygens O1 and O2, an Li₂O₂ heterocycle is formed. Through a further interaction of the Li3 cation with the phosphorus P2 from the eight-membered ring, the local *m* pseudosymmetry is broken. If the comparatively long Li1⋯P3 distance of 289,5 pm, and thus probably weak interaction, is counted as a coordination, then with the doubling of the aforementioned molecule through an inversion centre an almost square Li₂P₂ heterocycle is generated.

An alternative description of the structure shall also be mentioned here: a three-member unit from a polymeric chain with the sequence doubled in the inversion centre together with the two weak interactions P3⋯Li1 and P3'⋯Li1'.



R1, R2: [*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformato- κ^2N,O]lithium substituent

In comparison to compound **II**, the dilithiated (*Z*)-phosphanidyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-iminoformato units show quite different mean bond lengths. The P–C distance dropped from 187,3 to 180,6 pm, while the C–O bond lengthened from 129,9 to 134,4 pm and the C=N bond from 128,2 to 130,7 pm. Evidently, the coordination of the carbonyl oxygens O1 and O2 to three lithium cations each has an opposing influence on the p(O) → $\sigma^*(P-C)$ interaction described by *Tsipis* [167]. However, quantum chemical calculations on the dianion **III** are yet to be performed. The subsequent chapter contains a wealth of information about the synthesis and structure of lithiates.

Attempts to synthesize unsymmetrically substituted dicarbamoylphosphanides, by reaction of (1,2-dimethoxyethane-*O,O'*)[(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformato-*O*]lithium (*Z*)-**II** with phenylisocyanate at –50 °C in 1,2-dimethoxyethane, in order to investigate the influence of different nitrogen-bound groups on the structure were unfortunately unsuccessful. Crystals suitable for X-ray crystallography formed after storing one such reaction solution for several weeks at –9 °C. Surprisingly, the cocrystal **IV-TRI** contained an unknown dimeric variety of (1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-phosphanide [(dme)Li–PH₂]₂ together with trimeric phenylisocyanate (2,4,6-trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinane) in a 1:1 ratio (fig. 4). However, the asymmetric unit contains two different monomeric units and the dimers are completed through the inversion centres in ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) and (0, $\frac{1}{2}$, 0) of the space group *P2₁/c*.

While the structural parameters of 2,4,6-trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinane deviate only marginally from the *C2/c* [410] and *Fdd2* [408] polymorphs determined in 1979 and 2004 respectively, the only slightly varying Li–P bond lengths between 227 and 233 pm are quite exceptional. With a mean value of 230 pm, a search in the Cambridge Structural Database [71] confirmed them to be the shortest bonds in this class of compounds. The analysis of the packing reveals that two PH₂ groups, of the crystallographically independent (dme)Li–PH₂ monomers, are positioned above and below the centre Z of the six-membered 1,3,5-triazinane heterocycle. Although the position of the P–H hydrogens were not determinable from a difference Fourier synthesis and were placed in calculated positions, the corresponding P···N distances between 340 and 354 pm suggest a weak P–H···N hydrogen bond. The opposite PH₂ group of each centrosymmetric dimer connects to the next 1,3,5-triazinane heterocycle enabling the formation of the slightly bent chain, ...P1'···P1···Z···P3···P3'···.

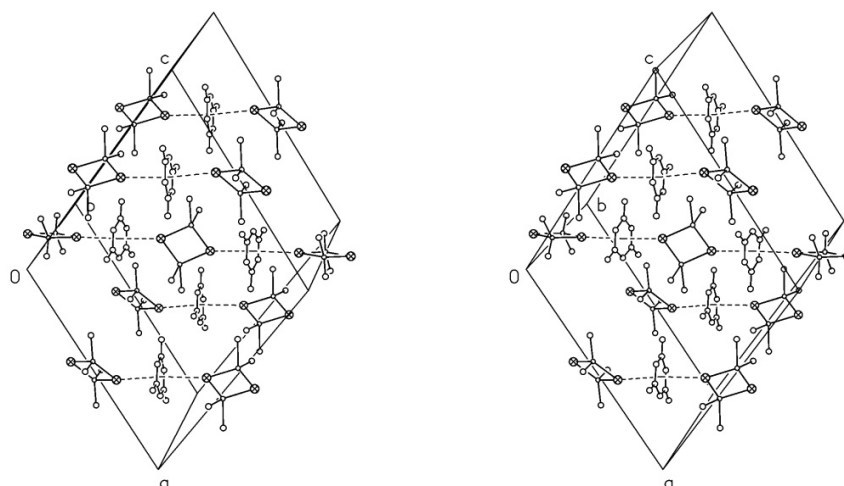


Figure 4 Crystal packing of 2,4,6-trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinane molecules and (1,2-dimethoxyethane-*O,O'*)lithium phosphanide dimers in the complex **IV-TRI**

Since the exact conditions for the formation of the cocrystal are unknown, we were unable to repeat the crystallisation from a 1,2-dimethoxyethane solution of lithium phosphanide and 2,4,6-trioxo-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazinane.

Through the synthesis of compounds **I**, **II** and **III**, this doctoral thesis demonstrates how switching heteroallenes from 2,6-diisopropyl- to 2,4,6-tri-*tert*-butylphenylisocyanate, along with the corresponding change in steric demand, enables access to carbamoylphosphanides and phosphanyl-(iminoformates), which so far have not been exhaustively investigated. The utilisation of compounds **I** and **II** as ligands in transition metal complexes as well as their resulting properties could be of further interest. With regard to the observed partial air stability of **II**, the use of even bulkier substituents on the nitrogen could perhaps further enhance it.

6 Anhang

Aufnahme der Reflexintensitäten an dem automatisch gesteuerten Vierkreisdiffraktometer P2₁ der Firma Syntex, Cupertino (USA), P4 der Firma Siemens, München, sowie κ -CCD der Firma Bruker-Nonius, Karlsruhe; Mo-K α -Strahlung mit Graphit-Monochromator.

Aufbereitung der Daten und Ermittlung der Strukturen von den Verbindungen **I**, **II** und **IV** unter Anwendung des Programs SHELXTL Version 5.1 von Bruker AXS [139]; bei Verbindung **III** mit dem Programm SHELX-97 [140] mit Hilfe der graphischen Arbeitsoberfläche X-STEP32 Version 1.05f [430]; falls nicht ausdrücklich anders erwähnt, keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktoren der neutralen Atome nach *Cromer* und *Mann* [431], für das Wasserstoffatom nach *Stewart, Davidson* und *Simpson* [432]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließender Differenz-Fouriersynthese; Minimalisierung der Funktion $\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2$ [140].

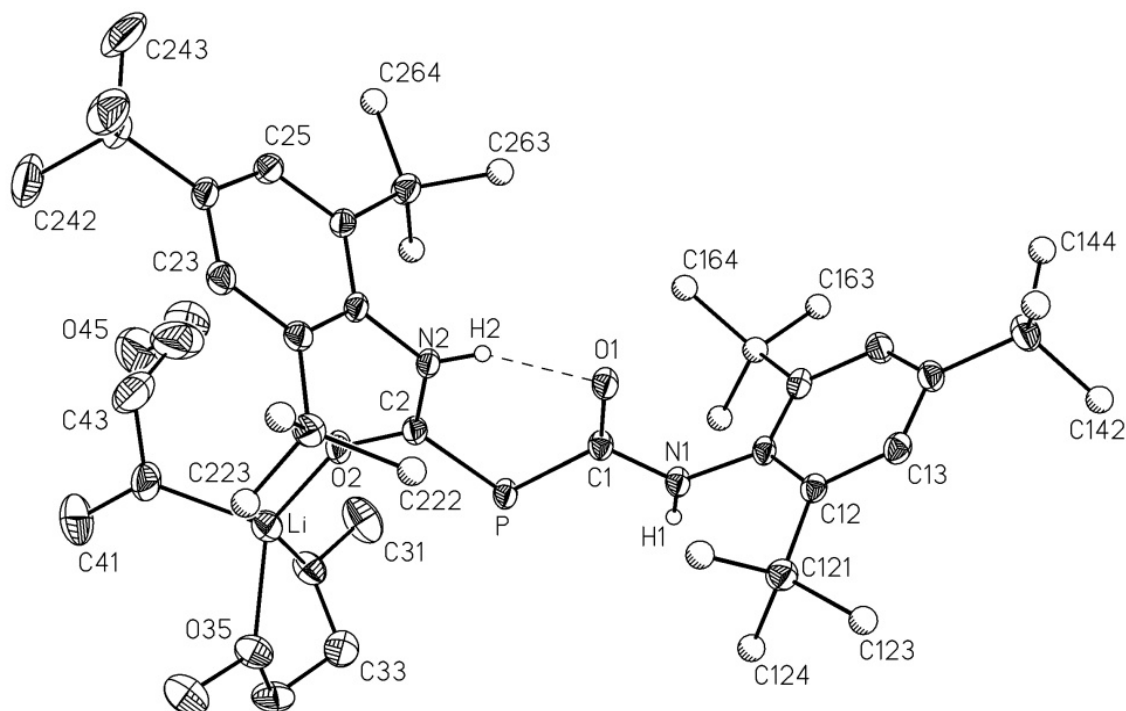
Die Gütefaktoren berechnen sich nach folgenden Formeln:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|} \qquad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$$

n : Zahl der Reflexe; p : Zahl der Parameter

Die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} (10^{-23} m^2) beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^* + \dots + 2U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$; der äquivalente isotrope U_{eq} -Wert berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.



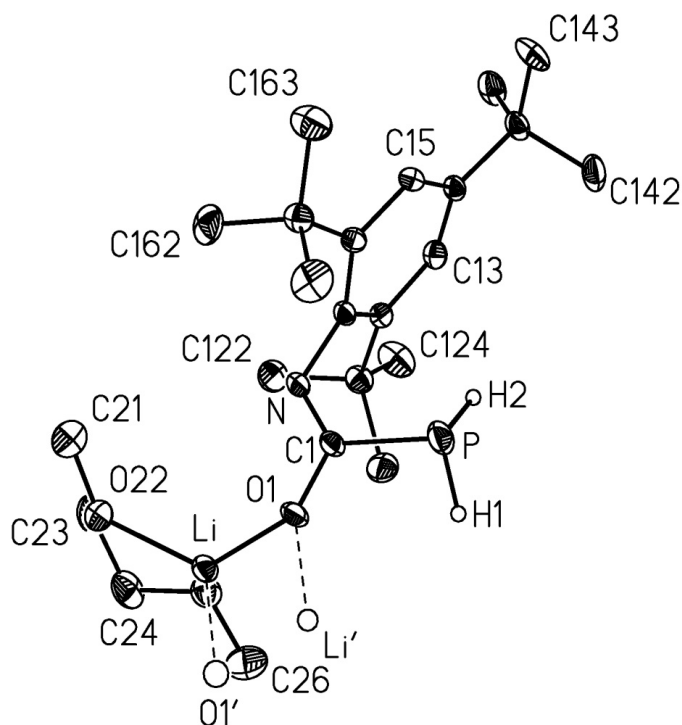
6.1 **{(1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)-(1,2-dimethoxyethan-*O*)-
(*E*)-[*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino]-[*N'*-(2,4,6-tri-
tert-butylphenyl)carbamoylphosphanyliden]-
methanolato}lithium (*E*-I)}**

Tabelle 6.1 Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Numerierung der Atome ist Abb. 5 zu entnehmen

Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	U _{eq}	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Besetzungsfaktor
P	1154(1)	995(1)	1315(1)	36(1)	24(1)	20(1)	65(1)	0(1)	4(1)	0(1)	
C1	778(2)	-734(2)	1332(1)	30(1)	26(1)	25(1)	40(2)	4(1)	1(1)	-1(1)	
C2	2309(2)	774(2)	1305(1)	32(1)	26(1)	25(1)	44(2)	-2(1)	2(1)	-2(1)	
O1	1207(1)	-1799(2)	1347(1)	39(1)	27(1)	20(1)	69(1)	3(1)	5(1)	2(1)	
O2	2782(1)	1799(2)	1289(1)	46(1)	31(1)	27(1)	80(2)	-7(1)	6(1)	-5(1)	
N1	-105(1)	-832(2)	1329(1)	32(1)	25(1)	20(1)	50(1)	5(1)	2(1)	1(1)	
N2	2666(1)	-458(2)	1308(1)	31(1)	20(1)	23(1)	49(1)	0(1)	2(1)	-1(1)	
C11	-563(2)	-2083(2)	1308(1)	28(1)	19(1)	24(1)	41(2)	3(1)	0(1)	0(1)	
C12	-780(2)	-2730(2)	1680(1)	29(1)	22(1)	27(1)	37(1)	3(1)	2(1)	2(1)	
C13	-1139(2)	-4008(3)	1648(1)	33(1)	32(1)	30(1)	37(2)	8(1)	6(1)	-1(1)	
C14	-1304(2)	-4651(3)	1272(1)	35(1)	31(1)	25(1)	48(2)	1(1)	3(1)	-2(1)	
C15	-1127(2)	-3945(3)	913(1)	36(1)	36(1)	35(1)	37(2)	-2(1)	0(1)	-5(1)	
C16	-771(2)	-2660(3)	918(1)	32(1)	25(1)	33(1)	39(2)	6(1)	2(1)	-2(1)	
C121	-662(2)	-2064(3)	2114(1)	37(1)	34(1)	41(2)	37(2)	-1(1)	2(1)	-1(1)	
C122	283(2)	-2040(4)	2267(1)	64(1)	48(2)	96(3)	47(2)	-2(2)	-8(2)	8(2)	
C123	-1165(3)	-2818(4)	2441(1)	66(1)	84(3)	72(2)	43(2)	-5(2)	23(2)	-14(2)	

C124	- 1013(3)	- 612(4)	2114(1)	64(1)	78(3)	54(2)	59(2)	- 19(2)	3(2)	17(2)	
C141	- 1711(2)	- 6062(3)	1248(1)	44(1)	44(2)	30(2)	57(2)	0(1)	- 1(1)	- 7(1)	
C142	- 2633(4)	- 5967(7)	1374(4)	100(3)	52(4)	46(4)	206(10)	- 1(5)	37(5)	- 21(3)	0,65
C143	- 1211(7)	- 7016(6)	1535(4)	99(3)	98(6)	27(3)	167(9)	26(5)	- 50(6)	- 16(4)	0,65
C144	- 1737(9)	- 6669(8)	813(2)	117(4)	211(12)	60(5)	81(6)	- 20(4)	25(7)	- 67(7)	0,65
C145	- 1955(16)	- 6576(18)	1673(5)	127(8)	200(20)	88(12)	93(11)	28(9)	- 31(13)	- 121(14)	0,35
C146	- 1108(10)	- 6989(12)	1056(9)	119(8)	72(9)	28(6)	260(30)	- 42(12)	40(12)	- 6(6)	0,35
C147	- 2535(8)	- 5981(12)	982(5)	74(3)	61(7)	55(7)	107(10)	1(7)	4(7)	- 40(6)	0,35
C161	- 624(2)	- 1955(3)	496(1)	44(1)	42(2)	51(2)	38(2)	13(1)	0(1)	- 10(1)	
C162	- 881(3)	- 469(4)	495(1)	68(1)	83(3)	59(2)	62(2)	30(2)	- 10(2)	1(2)	
C163	- 1185(3)	- 2585(4)	145(1)	76(1)	105(3)	84(3)	38(2)	15(2)	- 10(2)	- 27(3)	
C164	323(2)	- 2086(5)	391(1)	76(1)	67(2)	107(3)	57(2)	33(2)	29(2)	13(2)	
C21	3571(2)	- 701(2)	1299(1)	30(1)	20(1)	24(1)	46(2)	1(1)	0(1)	0(1)	
C22	4097(2)	- 596(3)	1665(1)	33(1)	31(1)	26(1)	43(2)	- 2(1)	0(1)	1(1)	
C23	4982(2)	- 764(3)	1631(1)	36(1)	29(1)	35(2)	44(2)	- 4(1)	- 7(1)	0(1)	
C24	5357(2)	- 1074(3)	1260(1)	36(1)	24(1)	30(1)	53(2)	0(1)	1(1)	0(1)	
C25	4815(2)	- 1237(3)	908(1)	35(1)	32(1)	32(2)	41(2)	1(1)	4(1)	0(1)	
C26	3921(2)	- 1057(3)	915(1)	31(1)	26(1)	25(1)	42(2)	1(1)	3(1)	- 1(1)	
C221	3786(2)	- 300(3)	2110(1)	39(1)	37(2)	43(2)	38(2)	- 6(1)	- 2(1)	- 1(1)	
C222	2859(3)	- 721(5)	2189(1)	83(1)	65(2)	139(4)	45(2)	- 11(2)	13(2)	- 15(3)	
C223	3875(4)	1169(4)	2202(1)	118(2)	236(7)	59(3)	61(3)	- 28(2)	46(3)	- 30(3)	
C224	4323(3)	- 1086(6)	2433(1)	104(2)	75(3)	182(5)	55(2)	27(3)	11(2)	44(3)	
C241	6339(2)	- 1252(3)	1247(1)	47(1)	23(1)	52(2)	65(2)	- 6(2)	1(1)	0(1)	
C242	6767(2)	100(4)	1322(2)	88(2)	38(2)	66(3)	161(5)	- 1(3)	7(2)	- 15(2)	
C243	6613(2)	- 1877(5)	847(1)	88(2)	30(2)	147(4)	86(3)	- 23(3)	7(2)	19(2)	
C244	6659(2)	- 2221(4)	1600(1)	68(1)	38(2)	71(3)	94(3)	3(2)	- 5(2)	15(2)	
C261	3360(2)	- 1314(3)	511(1)	38(1)	29(1)	48(2)	38(2)	- 4(1)	- 1(1)	1(1)	
C262	2814(2)	- 100(4)	376(1)	61(1)	64(2)	66(2)	53(2)	6(2)	- 15(2)	11(2)	
C263	2775(2)	- 2547(3)	570(1)	52(1)	42(2)	60(2)	54(2)	- 12(2)	- 3(2)	- 13(2)	
C264	3927(2)	- 1662(4)	142(1)	63(1)	43(2)	102(3)	43(2)	- 11(2)	2(2)	- 1(2)	
Li	2906(3)	3567(5)	1404(2)	44(1)	43(3)	35(3)	55(3)	- 4(2)	4(2)	- 3(2)	
C31	1583(3)	4299(4)	746(1)	78(1)	99(3)	68(3)	63(2)	7(2)	- 27(2)	- 13(2)	
O32	2014(1)	4711(2)	1126(1)	49(1)	56(1)	37(1)	52(1)	- 3(1)	- 6(1)	- 1(1)	
C33	1436(2)	5065(3)	1435(1)	56(1)	50(2)	33(2)	84(3)	4(2)	5(2)	8(2)	
C34	1982(2)	5586(3)	1794(1)	58(1)	71(2)	37(2)	66(2)	- 5(2)	10(2)	19(2)	
O35	2576(1)	4539(2)	1913(1)	50(1)	62(1)	37(1)	50(1)	- 1(1)	- 1(1)	6(1)	
C36	3120(3)	4884(4)	2265(1)	70(1)	89(3)	62(2)	56(2)	- 8(2)	- 12(2)	0(2)	
C41	4446(3)	5377(4)	1356(2)	82(1)	77(3)	61(2)	109(3)	8(2)	2(2)	- 35(2)	
O42	4127(1)	4041(2)	1346(1)	59(1)	47(1)	42(1)	89(2)	- 2(1)	16(1)	- 15(1)	
C43	4661(3)	3105(4)	1149(2)	82(1)	56(2)	66(3)	128(4)	5(3)	37(3)	6(2)	
C44	4355(4)	2928(5)	699(2)	127(2)	161(6)	76(3)	151(5)	- 34(4)	103(5)	- 38(4)	
O45	4456(3)	4086(4)	469(1)	118(1)	140(3)	114(3)	103(3)	- 19(2)	41(2)	- 49(3)	
C46	4004(4)	4027(7)	85(2)	123(2)	112(4)	151(6)	108(4)	- 53(4)	25(4)	- 23(4)	

Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	U	Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	U
H1	-381(19)	-150(30)	1306(9)	39(9)	H14K	-2551	-6323	1722	100(2)
H2	2309(19)	-1110(30)	1318(9)	41(8)	H14L	-1571	-6174	1889	100(2)
H13A	-1277	-4463	1896	42(4)	H14M	-626	-7180	1253	100(2)
H15A	-1254	-4361	651	42(4)	H14N	-891	-6573	805	100(2)
H23A	5345	-660	1874	42(4)	H14O	-1406	-7832	982	100(2)
H25A	5060	-1479	653	42(4)	H14P	-2809	-6871	967	100(2)
H31A	2009	4003	549	143(6)	H14Q	-2404	-5685	701	100(2)
H31B	1253	5058	626	143(6)	H14R	-2927	-5333	1104	100(2)
H31C	1191	3552	801	143(6)	H16A	-958	-152	208	100(2)
H33A	1103	4267	1520	95(5)	H16B	-427	60	640	100(2)
H33B	1029	5767	1331	95(5)	H16C	-1421	-362	637	100(2)
H34A	2296	6405	1711	95(5)	H16D	-1123	-2067	-112	100(2)
H34B	1619	5820	2028	95(5)	H16E	-1789	-2574	220	100(2)
H36A	3490	4114	2341	143(6)	H16F	-1002	-3518	100	100(2)
H36B	2766	5116	2499	143(6)	H16G	414	-1647	123	100(2)
H36C	3479	5658	2196	143(6)	H16H	476	-3042	373	100(2)
H41A	4007	5983	1461	143(6)	H16I	686	-1652	609	100(2)
H41B	4586	5654	1075	143(6)	H22A	2458	-125	2034	100(2)
H41C	4965	5420	1539	143(6)	H22B	2760	-655	2487	100(2)
H43A	4644	2226	1295	95(5)	H22C	2766	-1653	2096	100(2)
H43B	5263	3433	1163	95(5)	H22D	3450	1674	2030	100(2)
H44A	4683	2187	574	95(5)	H22E	4456	1468	2139	100(2)
H44B	3740	2670	687	95(5)	H22F	3777	1329	2496	100(2)
H46A	4124	4840	-76	143(6)	H22G	4096	-937	2709	100(2)
H46B	3385	3970	129	143(6)	H22H	4922	-779	2433	100(2)
H46C	4187	3230	-68	143(6)	H22I	4297	-2050	2366	100(2)
H12A	331	-1619	2542	100(2)	H24A	6595	719	1096	100(2)
H12B	619	-1522	2072	100(2)	H24B	7394	-13	1331	100(2)
H12C	504	-2965	2285	100(2)	H24C	6590	471	1587	100(2)
H12D	-1118	-2328	2705	100(2)	H24D	6490	-1250	617	100(2)
H12E	-927	-3727	2479	100(2)	H24E	6294	-2718	797	100(2)
H12F	-1772	-2882	2347	100(2)	H24F	7231	-2069	869	100(2)
H12G	-1048	-297	2401	100(2)	H24G	7284	-2337	1589	100(2)
H12H	-1588	-594	1976	100(2)	H24H	6376	-3098	1563	100(2)
H12I	-627	-22	1964	100(2)	H24I	6521	-1841	1870	100(2)
H14A	-2848	-6870	1436	100(2)	H26A	2518	-290	107	100(2)
H14B	-2988	-5573	1146	100(2)	H26B	3185	691	350	100(2)
H14C	-2663	-5395	1621	100(2)	H26C	2387	80	584	100(2)
H14D	-1405	-7942	1481	100(2)	H26D	2433	-2717	313	100(2)
H14E	-1308	-6778	1824	100(2)	H26E	2390	-2370	797	100(2)
H14F	-596	-6946	1484	100(2)	H26F	3131	-3337	643	100(2)
H14G	-2015	-7555	818	100(2)	H26G	3557	-1847	-106	100(2)
H14H	-1148	-6768	720	100(2)	H26H	4276	-2460	211	100(2)
H14I	-2064	-6074	622	100(2)	H26I	4306	-899	87	100(2)
H14J	-1898	-7560	1682	100(2)					



6.2 Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)-bis[μ -(*Z*)-phosphanyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminoformiato-*O*]dilithium [(*Z*)-II]₂

Tabelle 6.2 Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Numerierung der Atome ist Abb. 17 zu entnehmen

Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	U _{eq}	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Besetzungsfaktor
P	1094(1)	6291(1)	4269(1)	48(1)	29(1)	70(1)	48(1)	20(1)	-6(1)	-24(1)	
C1	2880(2)	6209(2)	3780(2)	29(1)	24(1)	34(1)	31(1)	2(1)	-8(1)	-15(1)	
O1	3916(1)	5484(2)	4356(1)	35(1)	28(1)	47(1)	32(1)	12(1)	-13(1)	-18(1)	
N	3083(2)	6739(2)	2945(1)	28(1)	22(1)	33(1)	28(1)	4(1)	-6(1)	-10(1)	
C11	1865(2)	7510(2)	2380(1)	26(1)	22(1)	30(1)	26(1)	5(1)	-4(1)	-10(1)	
C12	1144(2)	9005(2)	2493(1)	28(1)	27(1)	30(1)	28(1)	-1(1)	-2(1)	-13(1)	
C13	-182(2)	9710(2)	2073(2)	30(1)	28(1)	23(1)	35(1)	1(1)	0(1)	-7(1)	
C14	-804(2)	9040(2)	1514(1)	28(1)	23(1)	30(1)	28(1)	7(1)	-3(1)	-9(1)	
C15	19(2)	7616(2)	1317(1)	27(1)	28(1)	29(1)	26(1)	3(1)	-7(1)	-13(1)	
C16	1370(2)	6829(2)	1711(1)	27(1)	28(1)	25(1)	26(1)	4(1)	-5(1)	-10(1)	
C121	1821(2)	9849(2)	3021(2)	36(1)	38(1)	34(1)	40(1)	-4(1)	-6(1)	-18(1)	
C122	3330(3)	9487(3)	2519(2)	48(1)	47(1)	61(2)	50(1)	-6(1)	-2(1)	-36(1)	
C123	1955(3)	9544(3)	4150(2)	48(1)	54(1)	57(2)	40(1)	-14(1)	-3(1)	-32(1)	
C124	923(3)	11447(3)	2905(2)	57(1)	62(2)	36(1)	80(2)	-9(1)	-21(1)	-24(1)	
C141	-2307(2)	9888(2)	1113(2)	34(1)	24(1)	35(1)	40(1)	10(1)	-8(1)	-8(1)	
C142	-3406(2)	10549(3)	2000(2)	49(1)	26(1)	53(1)	58(2)	9(1)	3(1)	-8(1)	
C143	-2807(3)	8977(3)	523(2)	53(1)	35(1)	54(2)	68(2)	8(1)	-28(1)	-14(1)	
C144	-2277(2)	11073(3)	429(2)	48(1)	33(1)	49(1)	54(1)	24(1)	-11(1)	-10(1)	
C161	2255(2)	5286(2)	1340(2)	35(1)	36(1)	26(1)	37(1)	-1(1)	-7(1)	-8(1)	

C162	3752(5)	5150(5)	932(4)	54(1)	47(3)	40(3)	58(3)	-13(2)	9(2)	-5(2)	0,55
C163	1581(6)	4924(6)	483(5)	63(2)	61(3)	42(3)	68(4)	-22(3)	-23(3)	-2(2)	0,55
C164	2457(7)	4186(5)	2152(4)	57(1)	78(4)	24(2)	62(3)	6(2)	-3(3)	-16(2)	0,55
C165	3820(7)	4560(7)	1584(6)	69(2)	50(3)	46(4)	77(5)	-26(3)	-30(3)	16(3)	0,45
C166	1456(10)	4410(7)	1716(6)	71(2)	101(6)	41(3)	68(4)	-16(3)	29(4)	-32(4)	0,45
C167	2287(7)	5271(6)	183(4)	45(1)	49(3)	39(3)	34(3)	-8(2)	1(2)	-6(3)	0,45
Li	5689(3)	5599(4)	4461(3)	34(1)	28(2)	45(2)	33(2)	7(2)	-5(1)	-19(2)	
C21	7223(3)	4661(4)	2447(2)	78(1)	62(2)	101(3)	52(2)	-15(2)	1(1)	-18(2)	
O22	7176(2)	5342(2)	3359(1)	48(1)	39(1)	67(1)	36(1)	5(1)	1(1)	-21(1)	
C23	7337(3)	6627(3)	3219(2)	54(1)	39(1)	67(2)	57(2)	24(1)	4(1)	-25(1)	
C24	7159(3)	7281(3)	4214(2)	55(1)	44(1)	60(2)	72(2)	15(1)	-10(1)	-34(1)	
O25	5801(2)	7443(2)	4653(1)	46(1)	44(1)	56(1)	47(1)	5(1)	-7(1)	-29(1)	
C26	5509(4)	8047(3)	5631(2)	67(1)	90(2)	65(2)	51(2)	-7(1)	-11(2)	-36(2)	

Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	U	Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	U
H1	1190(30)	6630(30)	5140(20)	66(8)	H14C	-3116	11162	2378	63(2)
H2	230(30)	7520(30)	3960(20)	70(9)	H14D	-2817	8209	948	63(2)
H13A	-692	10700	2172	33(4)	H14E	-2142	8582	-65	63(2)
H15A	-348	7151	894	33(4)	H14F	-3782	9555	307	63(2)
H21A	7013	3847	2586	87(4)	H14G	-3237	11616	176	63(2)
H21B	8188	4343	2110	87(4)	H14H	-1568	10661	-136	63(2)
H21C	6501	5323	2015	87(4)	H14I	-2006	11697	809	63(2)
H23A	6597	7274	2779	67(4)	H16A	4338	4190	681	63(2)
H23B	8305	6423	2902	67(4)	H16B	4240	5350	1471	63(2)
H24A	7947	6672	4636	67(4)	H16C	3629	5824	387	63(2)
H24B	7183	8210	4144	67(4)	H16D	2255	4008	199	63(2)
H26A	4571	8122	5906	87(4)	H16E	1369	5650	-34	63(2)
H26B	5487	8988	5593	87(4)	H16F	682	4880	731	63(2)
H26C	6268	7447	6065	87(4)	H16G	1514	4351	2476	63(2)
H12A	3764	10025	2840	63(2)	H16H	3079	4257	2651	63(2)
H12B	3242	9729	1807	63(2)	H16I	2908	3242	1851	63(2)
H12C	3944	8476	2589	63(2)	H16J	4316	3701	1179	63(2)
H12D	2249	10205	4461	63(2)	H16K	3881	4311	2296	63(2)
H12E	2682	8576	4249	63(2)	H16L	4280	5194	1438	63(2)
H12F	1019	9655	4457	63(2)	H16M	473	4834	1484	63(2)
H12G	1426	11950	3187	63(2)	H16N	1411	4392	2450	63(2)
H12H	-26	11732	3261	63(2)	H16O	1975	3445	1457	63(2)
H12I	795	11678	2194	63(2)	H16P	2830	4301	-62	63(2)
H14A	-3438	9801	2438	63(2)	H16Q	2757	5853	-90	63(2)
H14B	-4365	11107	1751	63(2)	H16R	1296	5651	-32	63(2)

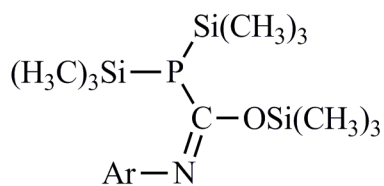
Tabelle 6.3 Vergleich typischer Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von Verbindungen mit einem N=C(O)–P-Fragment^{a)}

	P–C	C–O	C=N	N–C _{Aryl}	P–C–O	P–C–N	N–C–O	$\sum \angle P$	Lit.
[(Z)-II] ₂	187,3	129,9	128,2	141,7	112,4	124,3	123,3	294	
88^{c)}	187,7	129,8	128,9	142,5	114,5	123,0	122,4	307	[67]
86a	187,1	135,4	126,5	141,9	114,4	126,7	118,9	305,2	[67]
86b	186,0	135,3	127,1	141,5	114,2	128,0	117,8	304,9	[67]
86c	185,8	135,4	126,6	141,7	114,8	126,9	118,3	304,3	[67]
86d	186,6	135,5	126,6	142,5	114,0	126,8	119,1	303,5	[68]
89	185,0	135,5	127,5	141,1	112,1	129,1	118,8	302,1	[279]
90	184	136	127	139	104,2	129,2	126,5	(436,3)	[280]

b) Daten aus der „Cambridge Structural Database“ (CSD);

c) tetrameres (Diethylether-*O*)[(Z)-phosphanyl-*N*-(2,6-dimethylphenyl)iminoformiato- κ^2N,O]natrium;

a) Strukturformeln der Verbindungen

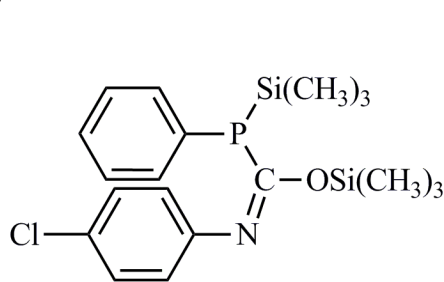


86a Ar = 2,6-Dimethylphenyl

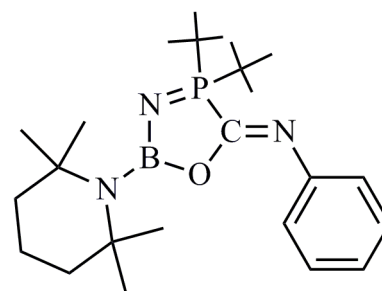
86b Ar = 3,4-Dimethylphenyl

86c Ar = 3,5-Dimethylphenyl

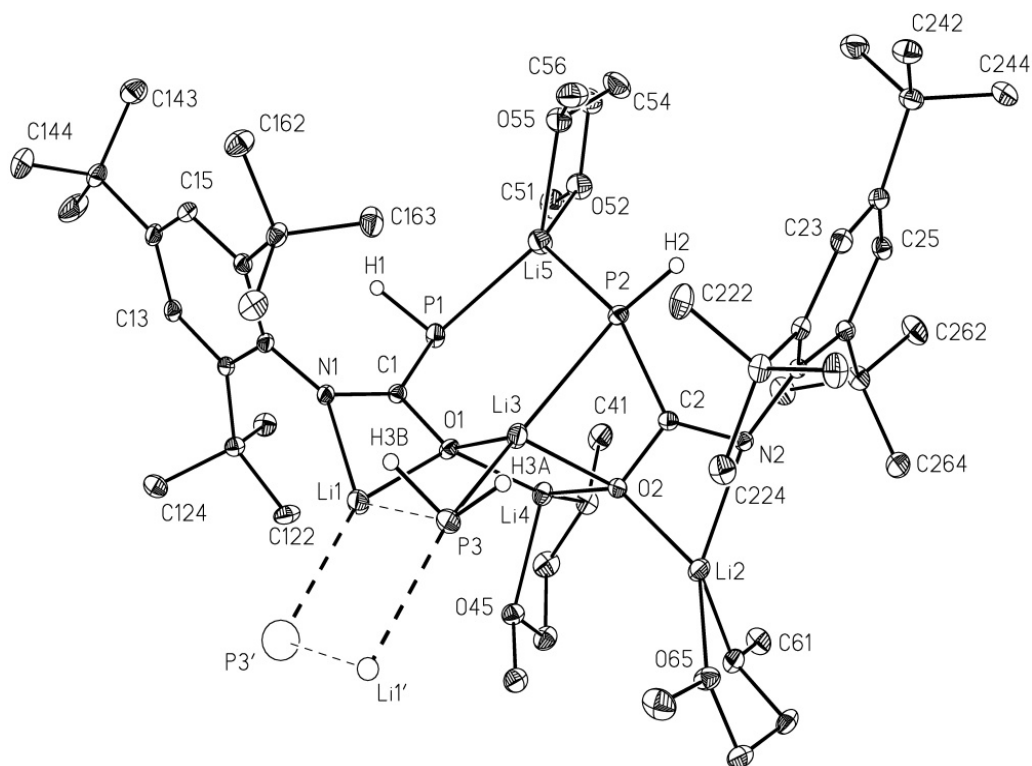
86d Ar = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl



89



90



6.3 Kontaktionenpaar $\{III' \cdot LiPH_2\}_2$

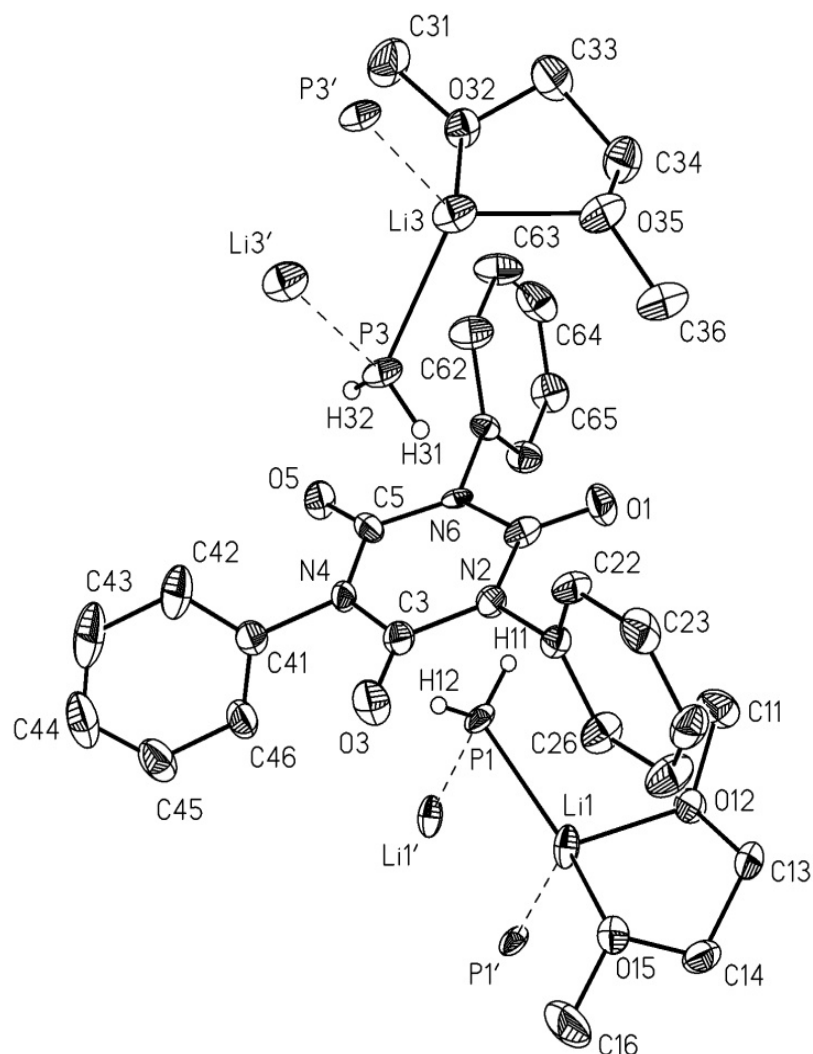
Wegen der polycyclischen Natur der Festkörperstruktur und der Anzahl der Ringatome die nicht Kohlenstoff sind, lässt sich der vollständige Name der monomeren Einheit am besten mit an der Nodalnomenklatur basierenden und von der IUPAC aus dem Jahre 1997 stammenden Empfehlung geben [433, 434]. Diese lautet dann 13,16,17,20,21,24-hexamethyl-25-phosphanyl-4,10-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-4,10-diazy-5,9,14,15,18,19,22,23-octacarby-1,3,7,11,25-pentalithy-2,12,13,16,17,20,21,24-octaoxy-6,8-diphosphy-[012.4¹.14³.34⁷.71².61².12⁰.50⁹.12]octacyclus.

Tabelle 6.4 Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Numerierung der Atome ist Abb. 25 zu entnehmen

Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	Ueq	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P1	4106(1)	4980(1)	3067(1)	22(1)	22(1)	19(1)	19(1)	2(1)	-1(1)	6(1)
P2	1199(1)	2877(1)	2398(1)	21(1)	28(1)	18(1)	14(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
P3	-987(1)	4122(1)	238(1)	22(1)	20(1)	25(1)	19(1)	6(1)	3(1)	6(1)
C1	2839(3)	5157(2)	2238(1)	17(1)	17(1)	16(1)	15(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C2	1277(3)	2397(2)	1476(1)	16(1)	14(1)	19(1)	14(1)	3(1)	3(1)	4(1)
O1	2425(2)	4587(1)	1618(1)	19(1)	21(1)	18(1)	15(1)	-2(1)	4(1)	4(1)
O2	1746(2)	2904(1)	1031(1)	17(1)	19(1)	16(1)	15(1)	3(1)	5(1)	3(1)
N1	2282(2)	5760(1)	2131(1)	16(1)	18(1)	15(1)	15(1)	1(1)	4(1)	4(1)
N2	864(2)	1659(1)	1162(1)	15(1)	16(1)	16(1)	15(1)	2(1)	5(1)	4(1)
C11	2649(3)	6419(2)	2718(1)	16(1)	19(1)	16(1)	15(1)	2(1)	4(1)	7(1)
C12	3870(3)	7012(2)	2841(2)	17(1)	18(1)	17(1)	17(1)	4(1)	6(1)	6(1)
C13	4199(3)	7626(2)	3470(2)	19(1)	20(1)	15(1)	20(1)	2(1)	4(1)	3(1)
C14	3381(3)	7689(2)	3959(2)	20(1)	24(1)	15(1)	19(1)	-1(1)	5(1)	6(1)
C15	2121(3)	7127(2)	3789(2)	20(1)	24(1)	20(1)	20(1)	2(1)	10(1)	8(1)

C16	1724(3)	6502(2)	3185(2)	18(1)	18(1)	18(1)	17(1)	4(1)	4(1)	5(1)
C121	4934(3)	7082(2)	2353(2)	20(1)	19(1)	21(1)	18(1)	2(1)	6(1)	3(1)
C122	4601(3)	6474(2)	1617(2)	28(1)	30(2)	33(2)	21(1)	-2(1)	14(1)	0(1)
C123	6357(3)	7034(2)	2884(2)	26(1)	20(1)	31(2)	29(2)	5(1)	9(1)	7(1)
C124	5085(3)	7890(2)	2066(2)	28(1)	26(1)	30(2)	29(2)	9(1)	11(1)	3(1)
C141	3749(3)	8360(2)	4650(2)	26(1)	33(2)	19(1)	24(1)	-4(1)	9(1)	5(1)
C142	5179(4)	8887(2)	4770(2)	44(1)	46(2)	36(2)	42(2)	-19(2)	18(2)	-5(2)
C143	3717(4)	8027(2)	5409(2)	40(1)	58(2)	33(2)	24(2)	-5(1)	13(2)	4(2)
C144	2676(4)	8860(2)	4482(2)	40(1)	53(2)	27(2)	41(2)	-3(1)	16(2)	14(2)
C161	273(3)	5940(2)	3017(2)	22(1)	20(1)	20(1)	26(1)	0(1)	9(1)	4(1)
C162	-527(3)	6176(2)	3586(2)	31(1)	23(1)	36(2)	35(2)	-1(1)	15(1)	4(1)
C163	353(3)	5090(2)	3104(2)	31(1)	27(2)	24(1)	46(2)	7(1)	18(1)	4(1)
C164	-612(3)	5975(2)	2192(2)	29(1)	18(1)	35(2)	30(2)	0(1)	3(1)	4(1)
C21	268(3)	1135(1)	1609(1)	15(1)	17(1)	15(1)	14(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C22	-1136(3)	1033(2)	1590(2)	17(1)	17(1)	16(1)	18(1)	0(1)	4(1)	4(1)
C23	-1591(3)	658(2)	2167(2)	20(1)	17(1)	20(1)	25(1)	2(1)	8(1)	3(1)
C24	-741(3)	361(2)	2735(2)	20(1)	24(1)	19(1)	19(1)	1(1)	9(1)	1(1)
C25	589(3)	378(2)	2680(2)	20(1)	20(1)	19(1)	19(1)	6(1)	3(1)	6(1)
C26	1120(3)	738(2)	2121(2)	18(1)	17(1)	17(1)	18(1)	2(1)	6(1)	2(1)
C221	-2260(3)	1323(2)	1007(2)	21(1)	15(1)	21(1)	25(1)	2(1)	2(1)	5(1)
C222	-1863(3)	1661(2)	315(2)	27(1)	23(1)	29(2)	25(1)	6(1)	0(1)	8(1)
C223	-2740(3)	1967(2)	1452(2)	29(1)	23(1)	24(1)	38(2)	-1(1)	4(1)	10(1)
C223	-3503(3)	617(2)	648(2)	28(1)	21(1)	24(1)	34(2)	2(1)	0(1)	3(1)
C241	-1200(3)	57(2)	3427(2)	25(1)	29(2)	26(1)	21(1)	4(1)	12(1)	1(1)
C242	-2714(3)	49(2)	3357(2)	33(1)	36(2)	36(2)	33(2)	7(1)	22(1)	5(1)
C243	-304(4)	608(2)	4177(2)	37(1)	49(2)	36(2)	23(2)	1(1)	14(1)	-1(2)
C244	-1011(4)	-783(2)	3482(2)	31(1)	41(2)	29(2)	27(2)	11(1)	16(1)	5(1)
C261	2563(3)	671(2)	2056(2)	23(1)	17(1)	26(1)	28(1)	9(1)	8(1)	9(1)
C262	3202(3)	144(2)	2615(2)	32(1)	24(1)	35(2)	42(2)	20(1)	10(1)	13(1)
C263	3619(3)	1466(2)	2237(2)	28(1)	16(1)	32(2)	34(2)	9(1)	5(1)	5(1)
C264	2382(3)	279(2)	1220(2)	28(1)	29(2)	28(2)	34(2)	6(1)	16(1)	13(1)
Li1	1536(6)	5300(3)	1004(3)	27(1)	39(3)	23(2)	16(2)	4(2)	0(2)	10(2)
Li2	1070(5)	2073(3)	144(3)	22(1)	25(2)	21(2)	19(2)	-1(2)	6(2)	7(2)
Li3	819(5)	3751(3)	1318(3)	23(1)	26(2)	20(2)	23(2)	2(2)	5(2)	8(2)
Li4	3313(5)	3781(3)	1371(3)	22(1)	20(2)	21(2)	25(2)	1(2)	7(2)	6(2)
Li5	2869(5)	3816(3)	3540(3)	28(1)	30(3)	28(3)	21(2)	4(2)	1(2)	3(2)
C41	5939(3)	3489(2)	2464(2)	34(1)	34(2)	35(2)	30(2)	1(1)	2(1)	15(1)
O42	5204(2)	3535(1)	1689(1)	25(1)	21(1)	26(1)	27(1)	3(1)	5(1)	5(1)
C43	6033(3)	4026(2)	1310(2)	31(1)	19(1)	37(2)	36(2)	1(1)	11(1)	1(1)
C44	5229(3)	3931(2)	462(2)	28(1)	25(1)	28(2)	33(2)	0(1)	16(1)	3(1)
O45	3933(2)	4110(1)	443(1)	25(1)	28(1)	28(1)	24(1)	5(1)	12(1)	9(1)
C46	3001(3)	3959(2)	-322(2)	31(1)	39(2)	31(2)	26(2)	5(1)	10(1)	15(1)
C51	5704(3)	4021(2)	4687(2)	36(1)	35(2)	35(2)	33(2)	5(1)	0(1)	11(1)
O52	4286(2)	3595(1)	4434(1)	33(1)	37(1)	36(1)	20(1)	4(1)	-2(1)	7(1)
C53	3723(4)	3453(2)	5073(2)	36(1)	47(2)	37(2)	21(1)	10(1)	4(1)	10(2)
C54	2240(4)	3037(2)	4749(2)	38(1)	49(2)	37(2)	26(2)	13(1)	9(2)	5(2)
O55	1575(2)	3518(1)	4260(1)	31(1)	40(1)	32(1)	22(1)	5(1)	8(1)	8(1)
C56	105(4)	3243(2)	4026(2)	37(1)	38(2)	44(2)	32(2)	3(1)	18(2)	5(2)
C61	3734(3)	1683(2)	21(2)	28(1)	21(1)	32(2)	33(2)	10(1)	8(1)	11(1)
O62	2453(2)	1836(1)	-380(1)	22(1)	22(1)	22(1)	21(1)	0(1)	4(1)	7(1)
C63	1701(3)	1281(2)	-1063(2)	25(1)	26(1)	22(1)	26(1)	-5(1)	12(1)	5(1)
C64	614(3)	1640(2)	-1513(2)	26(1)	30(2)	29(2)	19(1)	-2(1)	8(1)	5(1)
O65	-101(2)	1896(1)	-988(1)	24(1)	24(1)	31(1)	18(1)	3(1)	5(1)	12(1)
C66	-1206(3)	2226(2)	-1368(2)	36(1)	31(2)	49(2)	35(2)	16(2)	8(1)	20(2)

Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	U	Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	U
H1	4200(40)	5600(20)	3570(20)	51(11)	H24D	-573	429	4619	44
H2	450(30)	2279(19)	2598(18)	25(8)	H24E	-432	1130	4141	44
H3A	-1970(40)	3540(20)	290(20)	47(11)	H24F	654	608	4241	44
H3B	-1320(50)	4590(30)	660(30)	83(16)	H24G	-1301	-965	3917	38
H13	5015	8009	3558	23	H24H	-52	-786	3556	38
H15	1527	7176	4096	24	H24I	-1562	-1122	3008	38
H12A	5333	6581	1371	34	H26A	4097	119	2556	38
H12B	3744	6503	1260	34	H26B	2609	-374	2493	38
H12C	4519	5958	1761	34	H26C	3300	359	3145	38
H12D	7021	7077	2588	32	H26D	4494	1387	2189	33
H12E	6270	6540	3077	32	H26E	3732	1706	2761	33
H12F	6663	7454	3317	32	H26F	3291	1803	1875	33
H12G	5741	7940	1765	33	H26G	3267	228	1163	34
H12H	5405	8299	2509	33	H26H	1997	595	851	34
H12I	4203	7931	1746	33	H26I	1768	-232	1123	34
H14A	5368	9295	5204	52	H41A	6104	3984	2788	40
H14B	5208	9117	4306	52	H41B	5402	3087	2663	40
H14C	5864	8581	4875	52	H41C	6810	3366	2466	40
H14D	3946	8452	5833	48	H43A	6233	4569	1549	37
H14E	4379	7708	5517	48	H43B	6904	3873	1356	37
H14F	2806	7714	5353	48	H44A	5091	3397	211	33
H14G	2893	9279	4910	48	H44B	5727	4285	190	33
H14H	1770	8539	4422	48	H46A	2632	3403	-473	37
H14I	2693	9075	4010	48	H46B	2256	4214	-326	37
H16A	-1417	5816	3462	37	H46C	3483	4158	-683	37
H16B	-650	6698	3538	37	H51A	6118	3968	4266	43
H16C	-12	6160	4112	37	H51B	5751	4565	4839	43
H16D	-1509	5627	2092	35	H51C	6196	3815	5125	43
H16E	-165	5818	1814	35	H53A	4226	3135	5399	43
H16F	-716	6502	2155	35	H53B	3804	3947	5391	43
H16G	-566	4767	2994	37	H54A	1816	2949	5169	45
H16H	868	5070	3629	37	H54B	2159	2533	4450	45
H16I	809	4902	2743	37	H56A	-142	2721	3741	45
H23	-2511	607	2165	24	H56B	-227	3237	4481	45
H25	1153	139	3031	24	H56C	-306	3584	3698	45
H22A	-2638	1819	-4	32	H61A	4267	2129	403	33
H22B	-1610	1268	9	32	H61B	3564	1232	276	33
H22C	-1092	2107	507	32	H61C	4239	1583	-347	33
H22D	-3437	2146	1090	35	H63A	2313	1176	-1372	29
H22E	-1962	2399	1693	35	H63B	1283	791	-919	29
H22F	-3116	1752	1847	35	H64A	-26	1258	-1942	32
H22G	-4217	781	282	34	H64B	1033	2081	-1728	32
H22H	-3859	416	1056	34	H66A	-1952	2107	-1133	44
H22I	-3208	213	382	34	H66B	-882	2785	-1313	44
H24A	-2954	-144	3801	40	H66C	-1528	2009	-1913	44
H24B	-3292	-286	2886	40					
H24C	-2848	572	3340	40					



6.4 Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)bis(μ -phosphanido)-dilithium-2,4,6-Trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinan ($2 \cdot \frac{1}{2}/1$) (IV-TRI)

Tabelle 6.5 Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Numerierung der Atome ist Abb. 31 zu entnehmen

Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	U _{eq}	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
P1	3967(1)	4820(2)	4262(1)	40(1)	21(1)	52(1)	35(1)	-15(1)	-2(1)	10(1)
P3	931(1)	5224(2)	856(1)	37(1)	24(1)	54(1)	26(1)	8(1)	5(1)	-1(1)
C1	2552(4)	3841(6)	2439(3)	35(2)	28(4)	55(5)	25(4)	4(4)	15(3)	2(4)
O1	2575(3)	2752(4)	2349(2)	47(1)	62(3)	34(3)	56(3)	-12(2)	35(2)	-5(2)
N2	3005(3)	4662(4)	2213(2)	32(1)	31(3)	35(3)	37(3)	-3(3)	20(3)	0(3)
C3	3010(4)	5927(6)	2322(3)	36(2)	35(4)	36(4)	37(4)	-5(3)	15(3)	1(3)
O3	3422(3)	6612(4)	2125(2)	54(1)	68(3)	42(3)	82(3)	2(3)	62(3)	-9(2)
N4	2510(3)	6309(4)	2692(3)	30(1)	30(3)	23(3)	44(3)	-2(2)	22(3)	1(2)
C5	2020(4)	5588(5)	2937(3)	33(2)	35(4)	27(4)	30(4)	1(3)	8(3)	-7(3)
O5	1615(2)	5991(3)	3264(2)	44(1)	48(3)	40(3)	62(3)	1(2)	41(3)	1(2)

N6	2061(2)	4366(4)	2783(2)	27(1)	12(3)	37(3)	33(3)	1(2)	11(2)	-5(2)
C21	3499(3)	4220(5)	1826(3)	30(2)	30(4)	32(4)	33(4)	4(3)	18(3)	1(3)
C22	3122(3)	4035(5)	1040(3)	39(2)	27(4)	54(4)	38(4)	-1(3)	15(3)	-2(3)
C23	3621(4)	3610(5)	678(3)	49(2)	61(5)	52(4)	41(4)	-18(3)	28(4)	-6(4)
C24	4461(4)	3382(5)	1087(4)	51(2)	45(5)	59(5)	61(5)	-5(4)	33(4)	8(4)
C25	4817(4)	3561(6)	1864(4)	60(2)	43(4)	92(6)	53(5)	0(4)	26(4)	9(4)
C26	4339(4)	4001(5)	2248(3)	49(2)	43(4)	69(5)	38(4)	-3(4)	20(4)	6(4)
C41	2558(4)	7615(5)	2868(4)	40(2)	40(4)	36(4)	58(5)	-3(4)	35(4)	-3(3)
C42	1968(4)	8402(6)	2372(4)	63(2)	79(6)	48(5)	67(5)	23(4)	34(4)	26(4)
C43	2039(5)	9639(7)	2570(5)	83(3)	115(8)	57(6)	94(6)	41(5)	59(6)	46(5)
C44	2691(5)	10044(6)	3249(5)	74(2)	110(7)	34(5)	116(7)	5(5)	84(6)	3(5)
C45	3257(4)	9246(6)	3754(4)	64(2)	76(6)	45(5)	95(6)	-13(5)	59(5)	-17(4)
C46	3188(4)	8011(6)	3551(4)	52(2)	55(5)	32(4)	80(5)	-1(4)	39(4)	-4(4)
C61	1539(3)	3545(5)	3007(3)	29(2)	28(4)	31(4)	30(4)	-4(3)	15(3)	-9(3)
C62	718(4)	3369(6)	2518(3)	51(2)	39(4)	75(5)	40(4)	5(4)	17(3)	-10(4)
C63	227(4)	2579(6)	2717(4)	60(2)	41(5)	87(6)	57(5)	5(4)	26(4)	-26(4)
C64	573(4)	1984(6)	3416(4)	63(2)	73(6)	55(5)	83(6)	-7(4)	54(5)	-29(4)
C65	1401(4)	2161(5)	3901(4)	55(2)	62(5)	47(5)	58(5)	24(4)	28(4)	-6(4)
C66	1894(4)	2955(5)	3706(3)	43(2)	40(4)	49(4)	36(4)	5(3)	11(3)	-6(3)
Li1	5306(6)	4308(8)	4525(5)	42(3)	60(7)	35(6)	38(6)	3(5)	29(5)	16(5)
C11	4651(4)	1726(6)	4127(3)	64(2)	67(5)	67(5)	78(5)	-14(4)	50(4)	-25(4)
O12	5366(2)	2536(3)	4404(2)	43(1)	45(3)	46(3)	50(3)	-11(2)	30(2)	-4(2)
C13	5940(4)	2225(5)	4050(4)	50(2)	43(4)	41(4)	74(5)	-5(4)	30(4)	8(3)
C14	6548(4)	3281(6)	4239(3)	50(2)	32(4)	64(5)	55(4)	-7(4)	20(3)	0(4)
O15	6067(2)	4357(4)	3950(2)	48(1)	47(3)	40(3)	60(3)	-5(2)	25(2)	1(2)
C16	6591(5)	5369(6)	3948(5)	104(3)	106(7)	52(5)	183(9)	-14(6)	87(7)	-35(5)
Li3	-59(6)	3778(9)	248(5)	47(3)	39(7)	62(8)	44(7)	15(6)	21(6)	-3(5)
C31	-1596(4)	3625(6)	604(4)	73(2)	51(5)	73(5)	113(6)	8(5)	51(5)	9(4)
O32	-820(2)	3050(4)	694(2)	44(1)	45(3)	48(3)	47(3)	-1(2)	26(2)	2(2)
C33	-933(4)	1777(6)	474(4)	62(2)	64(5)	59(5)	86(5)	-20(4)	53(4)	-16(4)
C34	-68(4)	1273(6)	723(4)	58(2)	61(5)	56(5)	62(5)	9(4)	31(4)	8(4)
O35	358(2)	1990(4)	362(2)	54(1)	37(3)	80(3)	47(3)	7(3)	18(2)	5(3)
C36	1213(3)	1641(6)	640(3)	69(2)	36(5)	93(6)	70(5)	2(5)	15(4)	-1(4)

Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	U	Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	U
H11	3594	4136	4242	250(50)	H111	4354	1800	3565	96
H12	3702	5400	3831	200(40)	H112	4273	1943	4367	96
H31	1499	5044	895	140(30)	H113	4842	886	4261	96
H32	937	5544	1343	320(60)	H131	5631	2129	3485	60
H26	4591	4145	2788	58	H132	6239	1459	4268	60
H22	2543	4191	753	47	H141	6877	3344	4803	60
H23	3373	3476	136	59	H142	6940	3161	3993	60
H24	4788	3103	830	61	H161	6243	6091	3743	157
H25	5393	3387	2151	72	H162	6884	5171	3624	157
H42	1529	8117	1911	76	H163	7000	5530	4476	157
H43	1642	10203	2242	100	H311	-1490	4478	761	110
H44	2744	10887	3363	89	H312	-1824	3206	927	110
H45	3683	9522	4226	77	H313	-1997	3579	63	110
H46	3577	7443	3886	63	H331	-1252	1693	-91	75
H62	484	3791	2041	61	H332	-1237	1348	735	75
H63	-342	2448	2377	72	H341	236	1316	1292	69
H64	240	1451	3562	76	H342	-95	413	564	69
H65	1637	1734	4377	66	H361	1492	2136	389	103
H66	2463	3088	4045	52	H362	1249	782	523	103
					H363	1487	1765	1199	103

Tabelle 6.6 Bindungslängen und -winkel in dem von Wessely erhaltenen und mit Mundt'scher Hilfe strukturell untersuchten 2,4,6-Trioxo-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazinan <Ausdruck von 29.05.1984> [409]

a) Bindungslängen (pm)			MW.			MW.		
N1–C1	139,7(3)	139,3	N1–C11	145,5(3)	145,3	C11–C12	138,1(3)	138,4
N1–C3	139,2(3)		N2–C21	145,1(2)		C11–C16	138,4(3)	
N2–C1	139,0(3)		N3–C31	145,2(3)		C12–C13	138,9(3)	
N2–C2	139,5(3)		C1–O1	120,1(2)	120,3	C13–C14	138,1(3)	
N3–C2	138,9(3)		C2–O2	120,2(3)		C14–C15	138,5(3)	
N3–C3	139,5(3)		C3–O3	120,5(2)		C15–C16	138,5(3)	
C21–C22	138,5(3)	138,5	C31–C32	138,0(3)	138,5			
C21–C26	137,2(3)		C31–C36	138,7(3)				
C22–C23	139,1(3)		C32–C33	139,1(3)				
C23–C24	139,0(3)		C33–C34	138,9(3)				
C24–C25	137,5(3)		C34–C35	137,4(3)				
C25–C26	139,5(3)		C35–C36	139,1(3)				
C12–H12	94(2)	94	C22–H22	97(2)	97	C32–H32	96(2)	99
C13–H13	93(2)		C23–H23	98(3)		C33–H33	103(3)	
C14–H14	92(2)		C24–H24	101(2)		C34–H34	94(3)	
C15–H15	96(3)		C25–H25	97(2)		C35–H35	101(3)	
C16–H16	97(2)		C26–H26	96(3)		C36–H36	101(3)	

b) Bindungswinkel (°)			MW.		
C3–N1–C1	124,7(2)	125,2	N1–C1–N2	114,9(2)	114,7
C1–N2–C2	125,4(2)		N2–C2–N3	114,5(2)	
C2–N3–C3	125,5(2)		N3–C3–N1	114,8(2)	
C3–N1–C11	117,0(2)	117,4	N1–C1–O1	123,0(2)	122,6
C1–N1–C11	118,3(2)		N2–C1–O1	122,1(2)	
C1–N2–C21	118,4(2)		N2–C2–O2	122,9(2)	
C2–N2–C21	116,3(2)		N3–C2–O2	122,6(2)	
C2–N3–C31	117,4(2)		N3–C3–O3	121,9(2)	
C3–N3–C31	117,1(2)		N1–C3–O3	123,2(2)	
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	MW.	
N _n –C _n –C _{n2}	120,0(2)	118,4(2)	119,3(2)	119,2	
N _n –C _{n1} –C _{n6}	118,6(2)	119,9(2)	119,0(2)		
C _{n6} –C _{n1} –C _{n2}	121,4(2)	121,7(2)	121,7(2)	120,0	
C _{n1} –C _{n2} –C _{n3}	118,8(2)	119,2(2)	118,6(2)		
C _{n2} –C _{n3} –C _{n4}	120,3(2)	119,5(2)	120,4(2)		
C _{n3} –C _{n4} –C _{n5}	120,3(2)	120,3(2)	120,2(2)		
C _{n4} –C _{n5} –C _{n6}	119,9(2)	120,5(2)	120,3(2)		
C _{n5} –C _{n6} –C _{n1}	119,3(2)	118,7(2)	118,8(2)		

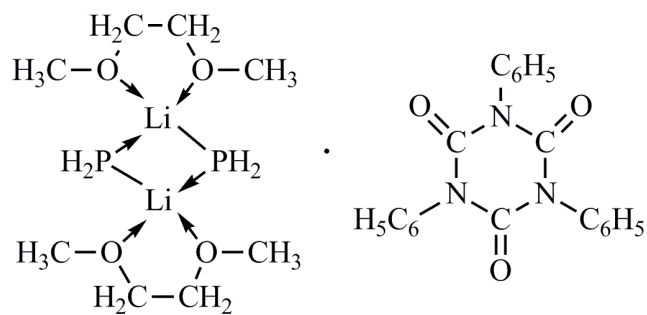
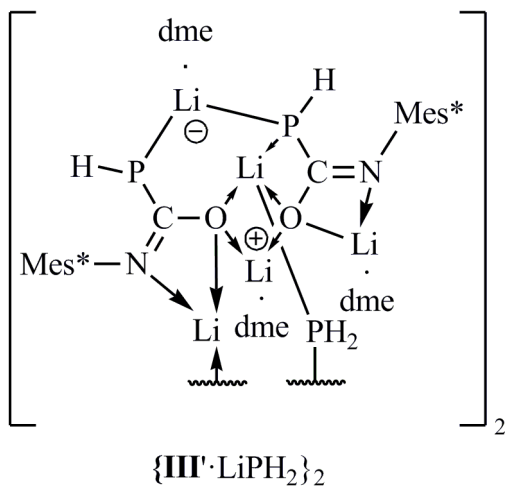
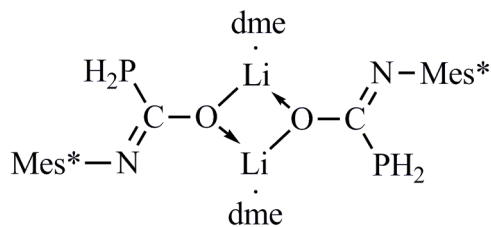
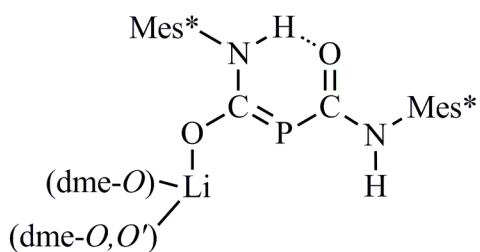
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
Cn1–Cn2–Hn2	120,5(13)	121,4(14)	117,6(14)
Cn3–Cn2–Hn2	120,7(13)	119,4(14)	123,8(14)
Cn2–Cn3–Hn3	118,3(14)	119,4(13)	120,8(13)
Cn4–Cn3–Hn3	121,3(14)	121,1(13)	118,8(13)
Cn3–Cn4–Hn4	121,1(15)	117,3(14)	120,8(15)
Cn5–Cn4–Hn4	118,6(15)	122,4(14)	119,0(15)
Cn4–Cn5–Hn5	121,3(16)	121,4(14)	115,5(17)
Cn6–Cn5–Hn5	118,8(16)	118,1(14)	124,2(17)
Cn5–Cn6–Hn6	122,9(13)	119,1(14)	119,2(14)
Cn1–Cn6–Hn6	117,8(14)	122,0(14)	122,0(14)

c) Torsionswinkel	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
C(n–1)–Nn–Cn1–Cn2	–	+104,6(2)	–102,0(2)
C(n+2)–Nn–Cn1–Cn2	–118,3(2)	–	–
C(n–1)–Nn–Cn1–Cn6	–	–77,1(3)	+79,2(2)
C(n+2)–Nn–Cn1–Cn6	+60,6(3) ^{b)}	–	–
Cn–Nn–Cn1–Cn2	+61,4(3)	–74,6(3) ^{a)}	+77,6(2) ^{c)}
Cn–Nn–Cn1–Cn6	–119,7(2)	+103,7(2)	–101,2(2)

Glidewells Polymorph *Fdd2*

a) C2–N1–C11–C16	+74,1(2)
b) C4–N5–C51–C52	+60,4(2)
c) C4–N3–C31–C36	+77,5(2)

6.5 Verzeichnis der dargestellten Verbindungen



Literaturverzeichnis

- [1] F. Krafft, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 660
- [2] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage*, Walter de Gruyter, Berlin, 1995
- [3] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2140
- [4] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4493
- [5] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 884
- [6] L. D. Pettit, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1971**, *25*, 1
- [7] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1769
- [8] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 384
- [9] R. Allmann, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1332
- [10] G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *9*, 846
- [11] A. J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3293
- [12] J. Waluk, H.-P. Klein, A. J. Ashe III, J. Michl, *Organometallics* **1989**, *8*, 2804
- [13] M. Regitz, O. J. Scherer, R. Appel, *Multiple bonds and low coordination in phosphorus chemistry*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1990
- [14] P. Friedrich, G. Huttner, J. Lubner, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1558
- [15] A. H. Cowley, M. C. Cushner, J. S. Szobota, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7784
- [16] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367
- [17] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985
- [18] J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219
- [19] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organom. Chem.* **1978**, *160*, 47
- [20] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533
- [21] H. Oehme, E. Leissring, H. Meyer, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1141

- [22] G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 462, 130
- [23] A. Schmidpeter, A. Willhalm, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 903
- [24] M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 337
- [25] K. Paasch, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2369
- [26] R. T. Boéré, M. L. Cole, P. C. Junk, J. D. Masuda, G. Wolmershäuser, *Chem. Commun.* **2004**, 2564
- [27] M. Song, B. Donnadiou, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 904
- [28] G. Becker, W. Uhl, H.-J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 479, 41
- [29] G. Becker, W. Massa, O. Mundt, R. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 485, 23
- [30] G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1983**, 14, 267
- [31] G. Becker, W. Massa, R. E. Schmidt, G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 517, 75
- [32] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 242
- [33] Th. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4886
- [34] Th. A. van der Knaap, Th. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam, M. Konijn, *Tetrahedron* **1984**, 40, 765
- [35] O. Mundt, G. Becker, W. Uhl, W. Massa, M. Birkhahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 540/541, 319
- [36] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 16
- [37] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4587
- [38] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, 1998
- [39] J. I. Bates, J. Dugal-Tessier, D. P. Gates, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3151
- [40] F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1578
- [41] E. P. O. Fuchs, H. Heydt, M. Regitz, W. W. Schoeller, T. Bush, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5111
- [42] J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt, B. Krebs, M. Dartmann, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 655

- [43] J. Grobe, D. Le Van, B. Krebs, R. Fröhlich, A. Schiemann, *J. Organom. Chem.* **1990**, 389, C29
- [44] A. N. Chernega, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, L. N. Markovski, A. A. Korkin, M. Yu. Antipin, Y. T. Struchkov, *Heteroatom Chem.* **1991**, 2, 229
- [45] L. Weber, S. Uthmann, H.-G. Stammler, B. Neumann, W. W. Schoeller, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2369
- [46] A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim. (J. Struct. Chem., in Russ.)* **1988**, 29, 122
- [47] R. O. Day, A. Willhalm, J. M. Holmes, R. R. Holmes, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 764
- [48] G. Becker, H. P. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 430, 77
- [49] A. N. Chernega, V. V. Pen'kovskii, V. D. Romanenko, *Russ. J. Gen. Chem.* **1993**, 63, 43
- [50] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1
- [51] L. Weber, S. Kleinebeckel, A. Rühlicke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1185
- [52] D. Gudat, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 10
- [53] J. Grobe, D. Le Van, B. Lüth, M. Hegemann, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2317
- [54] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 731
- [55] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, T. V. Sarina-Pidvarko, M. I. Povolotskii, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1985**, 55, 221
- [56] M. I. Povolotskii, V. V. Negrebetskii, V. D. Romanenko, V. I. Ivanchenko, T. V. Sarina, L. N. Markovskii, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1990**, 60, 2238
- [57] L. Weber, G. Dembeck, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1305
- [58] L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stammler, B. Neumann, V. D. Romanenko, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 1784
- [59] E. Niecke, H.-J. Metternich, M. Nieger, D. Gudat, P. Wenderoth, W. Malisch, C. Hahner, W. Reich, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1299

- [60] G. Becker, H. Brombach, S. T. Horner, E. Niecke, W. Schwarz, R. Streubel, E.-U. Würthwein, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3080
- [61] G. Becker, M. Böhringer, R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, J. Grobe, D. L. Van, M. Hegemann, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1041
- [62] A. N. Chernega, G. N. Koidan, A. P. Marchenko, A. A. Korokin, *Heteroatom Chem.* **1993**, *4*, 365
- [63] R. Appel, M. Poppe, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 53
- [64] M. Budday, *Wissenschaftliche Arbeit zur Staatsprüfung im Fach Lehramt Chemie*, Universität Stuttgart, 2010
- [65] H. Oberhammer, G. Becker, G. Gresser, *J. Mol. Struct.* **1981**, *75*, 283
- [66] A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Y. T. Struchkov, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 665
- [67] H. Jichi, *Dissertation*, Stuttgart, 2009
- [68] S. T. Horner, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Stuttgart, 2007
- [69] A. S. Ionkin, W. J. Marshall, B. M. Fish, L. A. Howe, *Organometallics* **2010**, *29*, 4154
- [70] Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, 3.2q, Crystal Impact - K. Brandenburg & H. Putz GbR, Rathausgasse 30, D-53111 Bonn
- [71] Cambridge Structural Database (CSD), Version 5.31 (Update: August 2010)
- [72] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 66
- [73] W. Rösch, U. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organom. Chem.* **1986**, *306*, 39
- [74] A. R. Barron, A. H. Cowley, S. W. Hall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 980
- [75] G. Becker, M. Rössler, G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *495*, 73
- [76] G. Becker, H. P. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 91
- [77] G. Becker, M. Birkhahn, W. Massa, W. Uhl, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 741
- [78] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Organometallics* **1985**, *4*, 1890
- [79] L. Weber, K. Reizig, M. Frebel, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1857
- [80] L. Weber, D. Bungardt, *J. Organom. Chem.* **1986**, *311*, 269

- [81] G. Becker, M. Niemeyer, O. Mundt, W. Schwarz, M. Westerhausen, M. W. Ossberger, P. Mayer, H. Nöth, Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2605
- [82] E. Hey-Hawkins, F. Lindenberg, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 951
- [83] F. Lindenberg, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1996**, 108, 279
- [84] A. Steiner, D. Stalke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 444
- [85] A. Steiner, D. Stalke, *Organometallics* **1995**, 14, 2422
- [86] J. Henn, K. Meindl, A. Oechsner, G. Schwab, T. Koritsanszky, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2422
- [87] M. Pfeiffer, T. Stey, H. Jehle, B. Klüpfel, W. Malisch, V. Chandrasekhar, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2001**, 337
- [88] G. Becker, J. R. Heck, U. Hübler, W. Schwarz, E.-U. Würthwein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2008
- [89] U. Seidl, *Dissertation*, Stuttgart, 1995
- [90] M. Bader, *Dissertation*, Stuttgart, 2002
- [91] M. Brynda, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2013
- [92] K. V. Katti, N. Pillarsetty, K. Raghuraman, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 121
- [93] B. Twamley, C.-S. Hwang, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Organom. Chem.* **2000**, 609, 152
- [94] K. Bourumeau, A.-C. Gaumont, J.-M. Denis, *J. Organom. Chem.* **1997**, 529, 205
- [95] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 443, 42
- [96] R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, G. A. Sigel, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1941
- [97] M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2495
- [98] K. Tsuji, S. Sasaki, M. Yoshifuji, *Heteroatom Chem.* **1998**, 9, 607
- [99] H. Stetter, W.-D. Last, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 3364
- [100] J. Wesemann, P. G. Jones, D. Schomburg, L. Heuer, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2187
- [101] V. L. Rudzevich, H. Gornitzka, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, G. Pfister-Guillouzo, V. D. Romanenko, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1241; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1193

- [102] M. Brynda, T. Berclaz, M. Geoffroy, G. Ramakrishnan, G. Bernardinelli, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8245
- [103] M. Brynda, M. Geoffroy, G. Bernardinelli, *Chem. Commun.* **1999**, 961
- [104] G. Ramakrishnan, A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Bernardinelli, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10861
- [105] V. Plack, J. R. Goerlich, A. Fischer, H. Thönnessen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1080
- [106] M. Brynda, G. Bernardinelli, C. Dutan, M. Geoffroy, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6586
- [107] N. Pillarsetty, K. Raghuraman, C. L. Barnes, K. V. Katti, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 331
- [108] C. J. Smith, V. S. Reddy, S. R. Karra, K. V. Katti, L. J. Barbour, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1786
- [109] H. Gali, S. R. Karra, V. S. Reddy, K. V. Katti, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2152; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2020
- [110] W. Henderson, S. R. Alley, *J. Organom. Chem.* **2002**, *656*, 120
- [111] B. Stewart, A. Harriman, L. J. Higham, *Organometallics* **2011**, *30*, 5338
- [112] L. H. Davies, B. Stewart, R. W. Harrington, W. Clegg, L. J. Higham, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5005; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4921
- [113] K. Hübler, *Dissertation*, Stuttgart, 1994
- [114] G. Becker, W. Becker, M. Schmidt, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *605*, 7
- [115] G. Becker, K. Hübler, M. Niemeyer, N. Seidler, B. Thinus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 197
- [116] U. Seidl, *Diplomarbeit*, Stuttgart, 1991
- [117] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10405
- [118] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *480*, 38
- [119] G. Becker, K. Hübler, M. Niemeyer, unveröffentlicht
- [120] M. Niemeyer, *Dissertation*, Universität Stuttgart, 1994
- [121] G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *473*, 7
- [122] C. L. Liotta, M. L. McLaughlin, B. A. O'Brien, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1249
- [123] G. Becker, M. Westerhausen, unveröffentlicht

- [124] M. Westerhausen, *Dissertation*, Marburg (Lahn), 1987
- [125] G. Becker, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 439, 121
- [126] K. Issleib, R. Kümmel, *Z. Naturforsch.* **22b**, 1967, 784
- [127] V. Plack, J. R. Goerlich, A. Fischer, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1979
- [128] V. Plack, *Dissertation*, TU Braunschweig, 1999
- [129] V. Plack, J. R. Goerlich, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 919
- [130] K. Diemert, T. Hahn, W. Kuchen, P. Tommes, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1993**, 83, 65
- [131] R. Thamm, E. Fluck, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 910
- [132] T. Nitsu, N. Inamoto, K. Toyota, M. Yoshifuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 2736
- [133] R. Appel, P. Fölling, B. Josten, W. Schuhn, H. V. Wenzel, F. Knoch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 556, 7
- [134] G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 612, 72
- [135] K. Issleib, E. Leißring, M. Riemer, H. Oehme, *Z. Chem.* **1983**, 23, 99
- [136] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1771
- [137] H. Hope, *Progress in Inorg. Chem.* **1994**, 41, 1
- [138] T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography, Volume A: Space-Group Symmetry, Fifth Edition*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (NL), 2002
- [139] SHELXTL Version 5.1, *Bruker AXS Inc.*, Madison (WI), USA, 1998
- [140] G. M. Scheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112
- [141] J. A. Ibers, W. C. Hamilton (Hrsgg.), *International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. IV*, Kynoch Press, Birmingham (UK), 1974, S. 47
- [142] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology* **1997**, 276, 307
- [143] A. I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, 1961
- [144] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gruyter, Berlin, 2003
- [145] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441
- [146] R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7384

- [147] L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1951**, 37, 205
- [148] L. R. Falvello, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 10243; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 10045
- [149] S. A. Müller, *Diplomarbeit*, Stuttgart, 2007
- [150] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, New York (USA), 1960
- [151] IUPAC, A. D. McNaught, A. Wilkinson (Hrsgg.), *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*, Blackwell Scientific Publications, Oxford (UK), 1997
- [152] G. Becker, H.-M. Hartmann, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 577, 9
- [153] G. Becker, K. W. Klinkhammer, S. Lartiges, P. Böttcher, W. Poll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 613, 7
- [154] P. B. Hitchcock, N. H. Buttrus, A. C. Sullivan, *J. Organom. Chem.* **1986**, 303, 321
- [155] J. Hvoslef, H. Hope, B. D. Murray, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1438
- [156] M. Veith, O. Schütt, V. Huch, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 614; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 601
- [157] A. Fuchs, D. Gudat, M. Nieger, O. Schmidt, M. Sebastian, L. Nyulaszi, E. Niecke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 8, 2188
- [158] G. Becker, B. Eschbach, O. Mundt, M. Reti, E. Niecke, K. Issberner, M. Nieger, V. Thelen, H. Nöth, R. Waldhör, M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 469
- [159] H. Riffel, B. Neumüller, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1682
- [160] G. Becker, K. Hübler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 405
- [161] G. Becker, M. Schmidt, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 33
- [162] M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *J. Organom. Chem.* **2002**, 643-644, 189
- [163] L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2425
- [164] G. Becker, M. Mayer, A. Münch, H. Riffel, A. Simon, J. Weidlein, H.-J. Wessely, unveröffentlicht
- [165] L. Weber, S. Uthmann, H. Bögge, A. Müller, H.-G. Stämmler, B. Neumann, *Organometallics* **1998**, 17, 3593

- [166] G. Becker, B. Becker, M. Birkhahn, O. Mundt, R. E. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 529, 97
- [167] A. C. Tsipis, *Organometallics* **2006**, 25, 2774
- [168] G. Becker, M. Z. Bani-Fwaz, J. Wacker, persönliche Mitteilung
- [169] R. Allmann, A. L. Rheingold (Hrsg.), *Homoatomic rings chains and macromolecules of main-group elements*, Elsevier, Amsterdam, 1977, S.33
- [170] S. J. Grabowski, *J. Phys. Org. Chem* **2004**, 17, 18, und dort zitierte Literatur
- [171] D. A. Dixon, K. D. Dobbs, J. J. Valentini, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 13435
- [172] H. Torii, T. Tatsumi, T. Kanazawa, M. Tasumi, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 309
- [173] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 52; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 52
- [174] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120
- [175] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1555
- [176] K. Kim, R. A. Friesner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12952
- [177] C. H. Görbitz, *Acta Cryst.* **1989**, B45, 390
- [178] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48
- [179] S. Rizzato, J. Bergès, S. A. Mason, A. Albinati, J. Kozelka, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7440
- [180] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 397
- [181] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 1637
- [182] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 1619
- [183] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York (USA), 1997
- [184] J. S. Grabowski, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 10739
- [185] P. Gilli, V. Bertolasi, L. Pretto, G. Gilli, *J. Mol. Struct.* **2006**, 790, 40

- [186] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 909
- [187] Z. Malarski, I. Majerz, T. Lis, *J. Mol. Struct.* **1987**, *158*, 369
- [188] Z. Malarski, I. Majerz, T. Lis, *J. Mol. Struct.* **1996**, *380*, 249
- [189] T. Steiner, I. Majerz, C. C. Wilson, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2651
- [190] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer Verlag, Berlin, 1991
- [191] P. Gilli, V. Bertolasi, L. Pretto, L. Antonov, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4943
- [192] Z. Malarski, M. Rospenk, L. Sobczyk, E. Grech, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 401
- [193] L. Sobczyk, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 377
- [194] T. Steiner, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7041
- [195] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542
- [196] F. H. Allen, *Acta Cryst.* **1986**, *B42*, 515
- [197] F. A. Cotton, R. L. Luck, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3210
- [198] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond In Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford (UK), 1999
- [199] G. A. Jeffrey, L. Lewis, *Carbohydr. Res.* **1978**, *60*, 179
- [200] F. H. Allen, C. M. Bird, R. S. Rowland, P. R. Raithby, *Acta Cryst.* **1997**, *B53*, 680
- [201] B. Ośmiałowski, K. Laihia, E. Virtanen, M. Nissinen, E. Kolehmainen, R. Gawinecki, *J. Mol. Struct.* **2003**, *654*, 61
- [202] K. Simon, K. Harsányi, L. Párkányi, *Cryst. Struct. Comm.* **1976**, *5*, 667
- [203] B. Gabriele, G. Salerno, L. Veltri, R. Mancuso, Z. Li, A. Crispini, A. Bellusci, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7895
- [204] P. C. Chieh, E. Subramanian, J. Trotter, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 179
- [205] G. S. Nichol, W. Clegg, *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, o3424
- [206] G. S. Nichol, W. Clegg, *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, o3427
- [207] N. V. Belova, H. Oberhammer, G. V. Girichev, S. A. Shlykov, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2248

- [208] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004
- [209] E. D. Glendering, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1
- [210] S. De Beukeleer, G. S. Papaefstathiou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, S. Perlepes, H. O. Desseyne, E. Manessi-Zoupa, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 1224
- [211] J. Sakamoto, T. Nakagawa, N. Kanehisa, Y. Kai, M. Katsura, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, e485
- [212] D. E. Lynch, G. E. Spicer, I. McClenaghan, *Acta Cryst.* **2003**, *C59*, o715
- [213] D. E. Lynch, G. E. Spicer, I. McClenaghan, *J. Heterocycl. Chem.* **2005**, *42*, 1363
- [214] J. Sakamoto, T. Nakagawa, N. Kanehisa, Y. Kai, M. Katsura, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, e411
- [215] L. El-Masdouri, A. Aubry, E. Gomez, B. Vitoux, M. Marraud, *Acta Cryst.* **1992**, *C48*, 179
- [216] G. Ye, W. P. Henry, C. Chen, A. Zhou, C. U. Pittman Jr., *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2135
- [217] G. Y. S. Chan, M. G. B. Drew, M. J. Hudson, P. B. Iveson, J.-O. Liljenzin, M. Skålberg, L. Spjuth, C. Madic, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 649
- [218] G. R. Willey, R. J. Baker, J. V. Haslop, M. P. Spry, M. G. B. Drew, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3291
- [219] J. A. Lerbscher, K. V. Krishna Rao, J. Trotter, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1505
- [220] R. F. Picone, M. T. Rogers, M. Neuman, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 4808
- [221] A. Hantzsch, *Chem. Ber.* **1907**, *40*, 1523
- [222] S. Ruhemann, K. J. P. Orton, *J. Chem. Soc., Trans.* **1895**, *67*, 1002
- [223] F. Ratz, *Monatsh. Chem.* **1904**, *25*, 55

- [224] O. Simonsen, N. Thorup, *Acta Cryst.* **1979**, B35, 432
- [225] A. Basheer, M. Mishima, Z. Rappoport, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, 23, 255
- [226] G. K. H. Madsen, C. Wilson, M. Nymand, G. J. McIntyre, F. K. Larsen, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 8684
- [227] A. Basheer, H. Yamataka, S. C. Ammal, Z. Rappoport, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5297
- [228] A. Basheer, Z. Rappoport, *Org. Lett.* **2006**, 8, 5931
- [229] A. Basheer, Z. Rappoport, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1071
- [230] A. Basheer, Z. Rappoport, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, 21, 483
- [231] A. Basheer, Z. Rappoport, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1386
- [232] J. D. Crane, R. P. Bunce, *Acta Cryst.* **2004**, E60, o414
- [233] M. A. Whiteley, *J. Chem. Soc., Trans.* **1900**, 77, 1040
- [234] A. M. Whiteley, *J. Chem. Soc., Trans.* **1903**, 83, 24
- [235] M. Conrad, A. Schulze, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1909**, 42, 729
- [236] J. Jirman, A. Lyčka, M. Ludwig, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1990**, 55, 136
- [237] Scifinder Scholar Version 2007, *Chemical Abstracts Service*, American Chemical Society, 2007
- [238] A. B. Zolotoi, A. V. Prosyaniuk, O. A. D'yachenko, Ya. Z. Zorin, L. O. Atovmyan, *Russ. Chem. Bull. (engl. Transl.)* **1984**, 32, 1213
- [239] S. R. Hall, C. L. Raston, A. H. White, *Austr. J. Chem.* **1977**, 30, 1929
- [240] N. V. Belova, G. V. Girichev, S. A. Shlykov, H. Oberhammer, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5298
- [241] R. J. Boyd, S. L. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1652
- [242] G. Sandrone, D. A. Dixon, B. P. Hay, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 3554
- [243] M. M. Schiavoni, H.-G. Mack, S. E. Ulic, C. O. Della Védova, *Spectrochim. Acta A* **2000**, 56, 1533
- [244] Y. Rodríguez-Martín, P. A. Lorenzo Luis, C. Ruiz-Pérez, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 328, 169
- [245] Y. Rodríguez-Martín, P. A. Lorenzo-Luis, P. Gili, C. Ruiz-Pérez, *J. Coord. Chem.* **2003**, 56, 181
- [246] S. H. J. De Beukeleer, H. O. Desseyn, *Spectrochim. Acta* **1994**, 50A, 2291

- [247] S. De Beukeleer, H. O. Desseyn, S. P. Perlepes, E. Manessi-Zoupa, *Transition Met. Chem.* **1994**, *19*, 468
- [248] I. I. Kalinichenko, N. M. Titov, L. A. Pecherskikh, *Russ. J. Inorg. Chem. (engl. Transl.)* **1989**, *34*, 2250
- [249] M. A. Ershov, V. G. Skvortsov, Yu. Yu. Pilchikova, K. Yu. Suponistky, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m1181
- [250] G. C. Pellacani, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 3454
- [251] L. P. Battaglia, A. Bonamartini Corradi, A. Marzotto, L. Menabue, G. C. Pellacani, *J. Cryst. Spectrosc. Res.* **1988**, *18*, 101
- [252] J. M. Kisenyi, G. R. Willey, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1073
- [253] K. Matsumoto, H. Takahashi, K. Fuwa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2049
- [254] T. V. O'Halloran, M. M. Roberts, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 957
- [255] L. S. Tikhonova, A. I. Stetsenko, *Russ. J. Inorg. Chem. (engl. Translation)* **1993**, *38*, 90
- [256] E. E. Castellano, R. W. Becker, *Acta Cryst.* **1981**, *B37*, 61
- [257] P. B. Iveson, M. G. B. Drew, M. J. Hudson, C. Madic, *Dalton Trans.* **1999**, 3605
- [258] M. G. B. Drew, M. J. Hudson, P. B. Iveson, C. Madic, *J. Chem. Cryst.* **2000**, *30*, 455
- [259] C. Den Auwer, M. C. Charbonnel, M. G. B. Drew, M. Grigoriev, M. J. Hudson, P. B. Iveson, C. Madic, M. Nierlich, M. T. Presson, R. Revel, M. L. Russel, P. Thuéry, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1487
- [260] B. W. Parks, R. D. Gilbertson, J. E. Hutchison, E. R. Healey, T. J. R. Weakley, B. M. Rapko, B. P. Hay, S. I. Sinkov, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1498
- [261] A. M. Fedosseev, M. S. Grigoriev, I. A. Charushnikova, N. A. Budantseva, Z. A. Starikova, Ph. Moisy, *Polyhedron* **2008**, *27*, 2007
- [262] G. J. Lumetta, B. K. McNamara, B. M. Rapko, R. L. Sell, R. D. Rogers, G. Broker, J. E. Hutchison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *309*, 103
- [263] J. K. Bjernemose, C. J. McKenzie, P. R. Raithby, S. J. Teat, *Dalton Trans.* **2003**, 2639
- [264] C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1919
- [265] C. L. Raston, A. H. White, R. M. Golding, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 329
- [266] O. Simonsen, *Acta Cryst.* **1981**, *B37*, 344

- [267] O. Simonsen, A. la Cour, *Acta Cryst.* **1995**, C51, 2006
- [268] K. Klaß, L. Duda, N. Kleigrewe, G. Erker, R. Fröhlich, E. Wegelius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 11
- [269] T. Matsuo, M. Kobayashi, K. Tamao, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9203
- [270] F. Duvernay, T. Chiavassa, F. Borget, J.-P. Aycard, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 6008
- [271] J. Wacker, *Wissenschaftliche Arbeit zur Staatsprüfung im Fach Lehramt Chemie*, Universität Stuttgart, 2009
- [272] R. A. Baber, M. L. Clarke, A. G. Orpen, D. A. Ratcliffe, *J. Organom. Chem.* **2003**, 667, 112
- [273] A. Marinetti, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5001
- [274] A. Varchney, G. M. Gray, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 148, 215
- [275] R. Baber, M. L. Clarke, A. G. Orpen, D. A. Ratcliffe, *J. Organom. Chem.* **2003**, 667, 112
- [276] E. Lindner, A. Thasitis, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 2418
- [277] K. Hübler, quantenchemische Berechnungen aufgenommen in [67]
- [278] J. Bernstein, I. Izak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1976**, 429
- [279] G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 459, 87
- [280] J. Kroner, H. Nöth, K. Polborn, H. Stolpmann, M. Tacke, M. Thomann, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1995
- [281] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, 2007
- [282] T. J. Boyle, D. M. Pedrotty, T. M. Alam, S. C. Vick, M. A. Rodriguez, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5133
- [283] L. M. Jackmann, D. Cizmeciyan, P. G. Williard, M. A. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6524
- [284] B. Çetinkaya, I. Gümrükçü, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2086
- [285] M. L. Cole, P. C. Junk, K. M. Proctor, J. L. Scott, C. R. Strauss, *Dalton Trans.* **2006**, 3338
- [286] P. Pauer, P. P. Power, *Structures of Lithium Salts of heteroatom compounds: Lithium Chemistry. A Theoretical and Experimental Overview*, A.-M. Sapse, P. v. R. Schleyer (Hrsgg.), John Wiley & Sons, New York (USA), 1995

- [287] M. J. McGearry, K. Folting, W. E. Streib, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2699
- [288] K. J. Weese, R. A. Bartlett, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2409
- [289] B. Bogdanović, C. Krüger, B. Wermeckes, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 844
- [290] M. Wenger, T. Armbruster, *Eur. J. Mineral.* **1991**, *3*, 387
- [291] U. Olsher, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 137
- [292] E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organom. Chem.* **1964**, *2*, 197
- [293] H. Dietrich, *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 681
- [294] T. L. Brown, L. M. Seitz, B. Y. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3245
- [295] W. M. Scovell, B. Y. Kimura, T. G. Spiro, *J. Coord. Chem.* **1971**, *1*, 107
- [296] V. M. McConaghie, H. H. Nielsen, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1836
- [297] L. S. Bartell, R. C. Hirst, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 449
- [298] S. A. Reiter, S. D. Nogai, K. Karaghiosoff, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15833
- [299] M. S. S. Adam, O. Kühl, M. K. Kindermann, J. W. Heinicke, P. G. Jones, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 7960
- [300] R. Noble-Eddy, S. L. Masters (née Hinchley), D. W. H. Rankin, D. A. Wann, *Dalton Trans.* **2008**, 5041
- [301] J. R. Durig, A. W. Cox Jr., *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 1930
- [302] G. Becker, B. Eschbach, O. Mundt, N. Seidler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1381
- [303] M. Westerhausen, M. H. Digeser, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1237
- [304] T. Maetzke, D. Seebach, *Organometallics* **1990**, *9*, 3032
- [305] T. Maetzke, C. P. Hidber, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8248
- [306] T. Chivers, A. Downard, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5708
- [307] A. Jana, G. Schwab, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8990
- [308] G. Wittig, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 65
- [309] G. Wittig, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1966**, *20*, 191

- [310] W. Tochtermann, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 351
- [311] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 827
- [312] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Organom. Chem.* **1984**, 263, C23
- [313] A. G. Avent, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, G. A. Lawless, P. D. Lickiss, M. Mallien, J. D. Smith, A. D. Webb, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3259
- [314] W. Hiller, M. Layh, W. Uhl, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 324
- [315] N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, J. G. Stamper, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 969
- [316] T. Viefhaus, A. Walz, M. Niemeyer, W. Schwarz, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2040
- [317] C. Eaborn, Z.-R. Lu, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Organometallics* **1996**, 15, 1651
- [318] N. Wiberg, H. Köpf, *J. Organom. Chem.* **1986**, 315, 9
- [319] C. Eaborn, S. M. El-Hamruni, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.* **1998**, 1277
- [320] H. H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly, G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1033
- [321] S. Ekici, M. Nieger, R. Glaum, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 451; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 45, 435
- [322] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **2002**, 21, 220
- [323] U. J. Bildmann, G. Müller, *Organometallics* **2001**, 20, 1689
- [324] S. T. Liddle, W. Clegg, *Chem. Commun.* **2001**, 1584
- [325] S. T. Liddle, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3923
- [326] H. Gornitzka, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 693
- [327] H. Gornitzka, D. Stalke, *Organometallics* **1994**, 13, 4398
- [328] J. Arnold, *Chem. Commun.* **1990**, 976
- [329] J. Arnold, D. Y. Dawson, C. G. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2707
- [330] M. Kloskowska, J. Chojnacki, W. Wojnowski, B. Becker, *Acta Cryst.* **2006**, C62, m541

- [331] L. M. Jackman, L. M. Scarmoutzos, W. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6524
- [332] A. S. Galiano-Roth, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *110*, 3546
- [333] C. Cambillau, M. Ourevitch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 996
- [334] M. Raban, E. A. Noe, G. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6527
- [335] W. N. Olmstead, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3299
- [336] H. J. Reich, W. H. Sikorski, B. Ö. Gudmundsson, R. R. Dykstra, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4035
- [337] H. J. Reich, D. P. Green, M. A. Medina, W. S. Goldenberg, B. Ö. Gudmundsson, R. R. Dykstra, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7201
- [338] F. Teixidor, A. Llobet, J. Casabõ, X. Solans, M. Font-Altaba, M. Aguilõ, *Inorg. Chem.* **1984**, *24*, 2315
- [339] D. E. Fenton, C. Nave, M. R. Truter, *J. Chem. Soc., Dalton* **1973**, 2188
- [340] F. A. Schröder, H. P. Weber, *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 1745
- [341] H. Nöth, S. Thomas, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 451
- [342] F. Dornhaus, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m41
- [343] H. S. Lee, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6126
- [344] F. Pauer, J. Rocha, D. Stalke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1477
- [345] F. Pauer, D. Stalke, *J. Organom. Chem.* **1991**, *418*, 127
- [346] F. T. Edelmann, F. Knösel, F. Pauer, D. Stalke, *J. Organom. Chem.* **1992**, *438*, 1
- [347] M. Veith, J. Böhnlein, V. Huch, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 841
- [348] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 226
- [349] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 79
- [350] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 285
- [351] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 469
- [352] A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, G. M. Robertson, S. D. Robertson, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8525; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8375
- [353] D. Mootz, A. Zinnius, B. Böttcher, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 378

- [354] B. L. Lucht, D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 1035
- [355] A. A. Fyfe, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7776
- [356] U. Schümann, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 584
- [357] D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *105*, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2168
- [358] S. Harder, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 17; *Erratum:* **2000**, *199*, 331
- [359] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855
- [360] R. E. Dinnebier, S. Neander, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1999**, *18*, 2915
- [361] C. Fernández-Cortabitarte, F. García, J. V. Morey, M. McPartlin, S. Singh, A. E. H. Wheatley, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5521; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5425
- [362] S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4507
- [363] W. J. Evans, M. S. Sollberger, J. L. Shreeve, J. M. Olofson, J. H. Hain Jr., J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2492
- [364] J.-C. Berthet, C. Villiers, J.-F. Le Maréchal, B. Delavaux-Nicot, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Organom. Chem.* **1992**, *440*, 53
- [365] R. E. Dinnebier, F. Olbrich, G. M. Bendele, *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 699
- [366] S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 97
- [367] G. Fraenkel, M. P. Hallden-Abberton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5657
- [368] L. A. Paquette, W. Baur, M. Sivik, M. Bühl, M. Feigel, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8776
- [369] M. Eiermann, K. Hafner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 135
- [370] C. Mink, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4087
- [371] W. Bauer, G. A. O'Doherty, P. v. R. Schleyer, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7093
- [372] W. Bauer, M. R. Sivik, D. Friedrich, P. v. R. Schleyer, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4178

- [373] C. Sornay, P. Meunier, B. Gautheron, G. A. O'Doherty, L. A. Paquette, *Organometallics* **1991**, *10*, 2082
- [374] W. Strohmeier, H. Landsfeld, F. Gernert, *Z. Elektrochemie, Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **1962**, *66*, 823
- [375] R. den Besten, S. Harder, L. Brandsma, *J. Organom. Chem.* **1990**, *385*, 153
- [376] F. Zaegel, J. C. Galucci, P. Meunier, B. Gautheron, M. R. Sivik, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6466
- [377] H. Chen, P. Jutzi, W. Leffers, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1991**, *10*, 1282
- [378] P. Jutzi, E. Schlüter, C. Krüger, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 994
- [379] P. Jutzi, E. Schlüter, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1959
- [380] D. Blaudauski, W. Broser, H.-J. Hecht, D. Rewicki, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1380
- [381] S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1744
- [382] J. Wessel, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2376
- [383] J. Wessel, U. Behrens, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 443
- [384] W.-K. Wong, L. Zhang, W.-T. Wong, F. Xue, T. C. W. Mak, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4593
- [385] C. Dohmeier, E. Baum, A. Ecker, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **1996**, *15*, 4702
- [386] F. A. Cotton, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1998**, *17*, 179
- [387] G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, D. L. Clark, B. L. Scott, *Dalton Trans.* **2003**, 2658
- [388] D. Malaba, A. Djebli, L. Chen, E. A. Zarate, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **1993**, *12*, 1266
- [389] N. S. Hosmane, J. Yang, H. Zhang, J. A. Maguire, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5150
- [390] W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organom. Chem.* **1985**, *24*, 353
- [391] F. M. Bickelhaupt, N. J. R. v. E. Hommes, C. F. Guerra, E. J. Baerends, *Organometallics* **1996**, *15*, 2923

- [392] Z. Rappoport, I. Marek (Hrsgg.), *The chemistry of organolithium compounds*, John Wiley & Sons, Chichester (UK), 2004
- [393] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7339
- [394] A. Streitwieser Jr., J. E. Williams Jr., S. Alexandratos, J. M. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4778
- [395] T. Clark, E. D. Jemmis, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Organom. Chem.* **1978**, *150*, 1
- [396] T. Clark, C. Rohde, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1983**, *2*, 1344
- [397] A.-M. Sapse, P. v. R. Schleyer, *Lithium chemistry: A Theoretical and Experimental Overview*, Wiley, New York (USA), 1995
- [398] H. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 222
- [399] R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3610
- [400] D. Käshammer, *Dissertation*, Universität Stuttgart, 1992
- [401] G. Becker, D. Käshammer, O. Mundt, M. Westerhausen, *H.H. Karsch (Hrsg.), Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1996, S.189
- [402] E. Hey-Hawkins, S. Kurz, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1994**, *90*, 281
- [403] E. Hey, F. Weller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 782
- [404] E. Hey-Hawkins, E. Sattler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 775
- [405] K. Niediek, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 885
- [406] E. Hey, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, *J. Organom. Chem.* **1987**, *325*, 1
- [407] J. E. Del Bene, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5509
- [408] M. B. Mariyatra, K. Panchanatheswaran, J. N. Low, C. Glidewell, *Acta Cryst.* **2004**, *C60*, o682
- [409] H.-J. Wessely, O. Mundt, unveröffentlicht, 1984
- [410] A. Usanmaz, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 1117
- [411] T. Steiner, *Chem. Commun.* **1997**, 727
- [412] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 441
- [413] M. C. Wahl, M. Sundaralingam, *Trends in Biochem. Res.* **1997**, *22*, 97

- [414] C.-Q. Wan, X.-D. Chen, T. C. W. Mak, *Cryst. Eng. Comm.* **2008**, *10*, 475
- [415] M. Egli, S. Sarkhel, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 197
- [416] P. Ganis, G. Valle, L. Pandolfo, R. Bertani, F. Visentin, *Biopolymers* **1999**, *49*, 541
- [417] Y. Li, L. B. Snyder, D. R. Langley, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 3261
- [418] F. Belaj, E. Nachbaur, *Monatsh. Chem.* **1987**, *118*, 1077
- [419] B. L. Schottel, H. T. Chifotides, M. Shatruck, A. Chousai, L. M. Perez, J. Bacsa, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5895
- [420] S. R. Foley, Y. Zhou, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 924
- [421] S. M. Raders, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5308
- [422] M. Schütze, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 697
- [423] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals, Fifth Edition*, Butterworth-Heinemann, 2003
- [424] J. Burgers, M. A. Hoefnagel, P. E. Verkade, H. Visser, B. M. Wepster, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique* **1958**, *77*, 491
- [425] H. Kessler, A. Rieker, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *708*, 57
- [426] S. H. Nargues, A. Rieker, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 1593
- [427] J. F. W. Keana, A. P. Guzikowski, D. D. Ward, C. Morat, F. L. Van Nice, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2654
- [428] L. Weber, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 563
- [429] P. Le Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 627
- [430] Stoe & Cie., X-STEP32 Version 1.05f, Darmstadt, 2000
- [431] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Cryst.* **1968**, *A24*, 321
- [432] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175
- [433] E. O. Fluck, R. S. Laitinen, *Pure & Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1659
- [434] E. Fluck, W. Liebscher, *Die Systematische Nomenklatur Der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1999

Die vorliegende Dissertation wurde von April 2005 bis September 2011 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. G. Becker für die Themenstellung, seine wissenschaftliche Neugier und seine stete Bereitschaft zur Diskussion.

Weiter möchte ich Frau Dr. U. Hübler, Herrn Dr. K. Hübler und Herrn Dr. O. Mundt für ihre Hilfsbereitschaft bei vielen Fragestellungen danken; Herrn Dr. Hübler danke ich außerdem für die durchgeführten quantenchemischen Rechnungen.

Mein Dank gilt ferner:

Herrn Dr. M. Niemeyer und Herrn Dr. I. Hartenbach für die Sammlung der Datensätze am Diffraktometer;

Frau K. Török und Frau B. Förtsch für die Aufnahme der NMR-Spektren;

Frau K. Wohlbold und Herrn J. Trinkner für die Aufnahme der Massenspektren;

Frau B. Förtsch für die Durchführung der Elementaranalysen;

Den ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises für ihre Unterstützung, insbesondere Herrn Dr. M. Bader, Herrn Dr. R. Ruf und Herrn Dr. S. Horner – ohne sie wären die ersten Jahre bestimmt nicht so unvergesslich gewesen –, sowie allen nicht namentlich genannten Kollegen des Instituts und meinen Forschungspraktikanten für eine stets angenehme Atmosphäre.

Abschließend danke ich noch meiner Familie für ihre große Geduld und ihre unermüdliche Unterstützung in den Jahren.

Und danke dir Sonia, nicht nur für die Durchsicht des englischsprachigen Teils der Arbeit, sondern für jeden gemeinsamen Tag während des Entstehens dieser Dissertation.

Lebenslauf

Name:	Zoltan Pentelencik
Geburtsdatum:	20. September 1980
Geburtsort:	Waiblingen
Eltern:	Janos und Viktoria, geb. Horvath
Familienstand:	ledig
1987-1995	Grundschule „Zdravko Gložanski“ in Bečej, Serbien
1995-1999	Gymnasium in Bečej, Serbien
Okt. 1999	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Novi Sad, Serbien
Okt. 2003	Abschluss als Diplom-Chemiker
Dez. 2003 – Aug. 2004	Wehrdienst
Apr. 2005	Beginn der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. G. Becker nach einer etwa einjährigen Einarbeitungszeit
Apr. 2005 – Apr. 2011	geprüfte wiss. Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie

