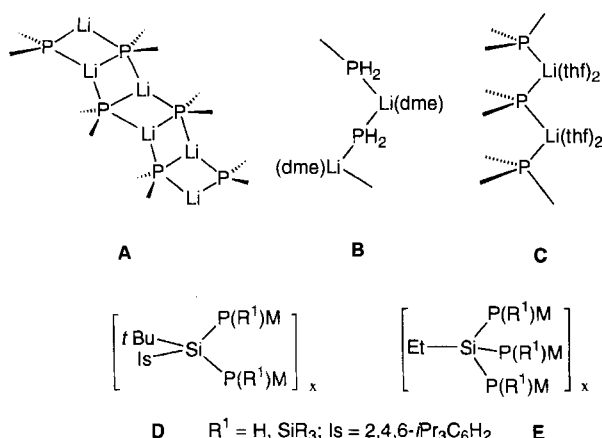


Neuartige Alkalimetallphosphanid-Aggregate**

Matthias Drieß*, Gottfried Huttner, Norbert Knopf, Hans Pritzkow und Laszlo Zsolnai

Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

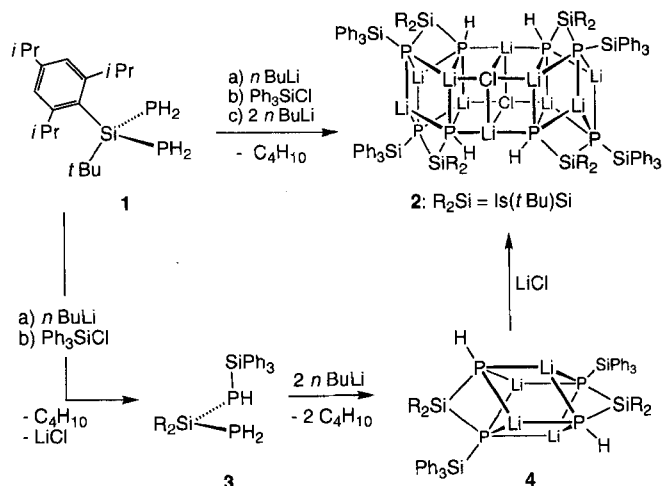
Lithiumphosphanide des Typs LiPR_2 ($\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl, Triorganosilyl) sind Schlüsselreagentien in der Organophosphor-Synthese. Sie sind zur Aggregation (Clusterbildung) befähigt und haben wie die homologen Amide häufig zweidimensionale, leiterartige Strukturen **A**^[1]. Allerdings wurden auch polymere Ketten **B**^[2] und helicale Stränge **C**^[3] beobachtet. Diese Strukturunterschiede und der Oligomerisierungsgrad x ($x > 2$) gründen sich im wesentlichen auf den Raumbedarf der Substituenten und das Zahlenverhältnis von Lithium- zu Donorsolvens-Zentren. Dies ist beispielsweise durch systematische Untersuchungen des Systems $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2/\text{Donorsolvens}$ bestens belegt^[4].



Die Aggregation von $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{PM}$ -Verbindungen ($\text{M} = \text{Alkalimetall}$) nach dem „Leiterstruktur“-Prinzip (**A**) führte zu der Frage, ob sich die höher funktionalisierten molekularen Bis- und Tris(alkalimetallphosphanidyl)silane des Typs $[\text{R}_2\text{Si}(\text{PR}^1\text{M})_2]_x$ **D** und $[\text{RSi}(\text{PR}^1\text{M})_3]_x$ **E** nach dem gleichen Bauprinzip zu dreidimensionalen, geschlossenen Aggregaten organisieren. Darüber hinaus sollte untersucht werden, ob auch gemischte Aggregate existieren und unter welchen Bedingungen (Art der Solvation, Natur und Zahl der Metallzentren) eine geschlossene Clusteranordnung möglich ist; Verbindungen des Typs **D** und **E** waren allerdings bisher nicht bekannt.

Wir berichten nun über die ersten Lithiumverbindungen des Typs **D** und **E** (**4** bzw. **7**), die tatsächlich geschlossene, „dimere“ Clusterstrukturen haben; außerdem gelang es uns, das gemischte Aggregat **2** aus dimerem **D** und $(\text{LiCl})_2$ zu isolieren. Zusätzlich beschreiben wir das durch zwei Moleküle Toluol solvatisierte, dimere Natriumtris(phosphanid) **8** vom Typ **E**, das eine offene Polyederstruktur aufweist.

Das dimere Bis(lithiumphosphanidyl)silan **4** entsteht in einer Eintopfreaktion in Toluol ausgehend von dem sperrig substi-



tuieren Silylphosphan **3** (hergestellt aus **1**^[5] durch Monosilylierung mit Ph_3SiCl) und zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ in Form von farblosen Kristallen in 87% Ausbeute.

Die Zusammensetzung von **4** ist durch korrekte C,H,P-Elementaranalysen und kryoskopische Messungen gesichert. An Lösungen in Benzol (Konzentrationsbereich 0.018 bis 0.033 M) ergaben sich Assoziationsgrade x von ungefähr zwei; wegen der geringen Löslichkeit von **4** ließ sich x nicht bei höheren Konzentrationen messen. Eine Konstitutionsbestimmung von **4** anhand seiner ^{31}P - und ^7Li -NMR-Spektren^[6] ist nicht möglich, da bei 25 °C ausschließlich breite Signale beobachtet werden und die Löslichkeit unterhalb von –35 °C nicht ausreicht, um höher aufgelöste Spektren zu erhalten. Bisher gelang es nicht, taugliche Einkristalle von **4** oder einem Derivat (SiMe_3 - oder $\text{Si}i\text{Pr}_3$ -Gruppen am Phosphor)^[7] für eine Röntgenstrukturbestimmung zu erhalten. Beim Versuch, geeignete Kristalle von **4** aus dem LiCl -haltigen Rohprodukt in heißem Toluol zu züchten, beobachteten wir, daß **4** mit LiCl reagiert. Dabei entsteht das ungewöhnliche, schwerlösliche Aggregat **2** in Form von farblosen Rhomben (55% Ausbeute), dessen Struktur durch Röntgenbeugung^[8] bestimmt wurde (Abb. 1).

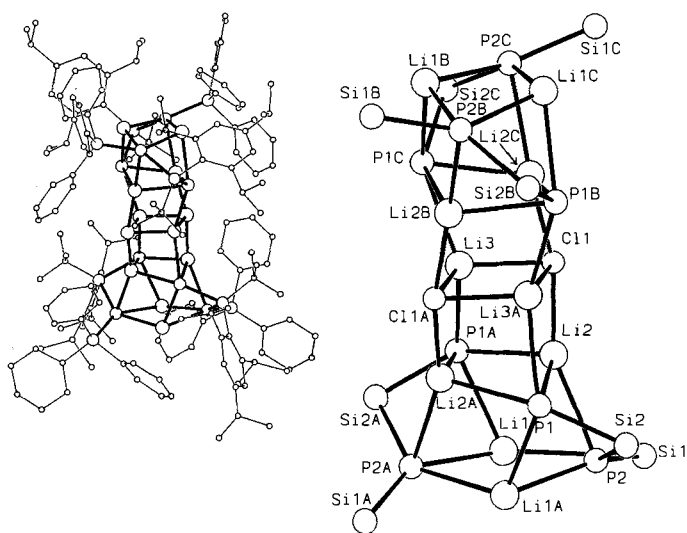
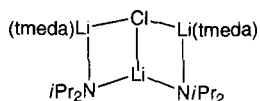


Abb. 1. Links: Struktur von **2** im Kristall; rechts: Gerüst ohne organische Gruppen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C11-Li3 2.20(3), C11-Li2 2.17(3), Li3-P1a 2.20(3), Li1-P 2.55–2.67(3), P1-Si2 2.237(6), P2-Si1 2.203(7), P2-Si2 2.252(6), Li2-Cl1-Li3 89.1(10), Li3-Cl1-Li3a 77(2), C11-Li3-Cl1a 103(2), Li1a-P1-Li2a 71.7(9), Li2-P1-Li2a 67.9(13), Si1-P2-Si2 129.0(3), Si1-P2-Li1a 146.9(7), Si2-P2-Li1a 83.1(6).

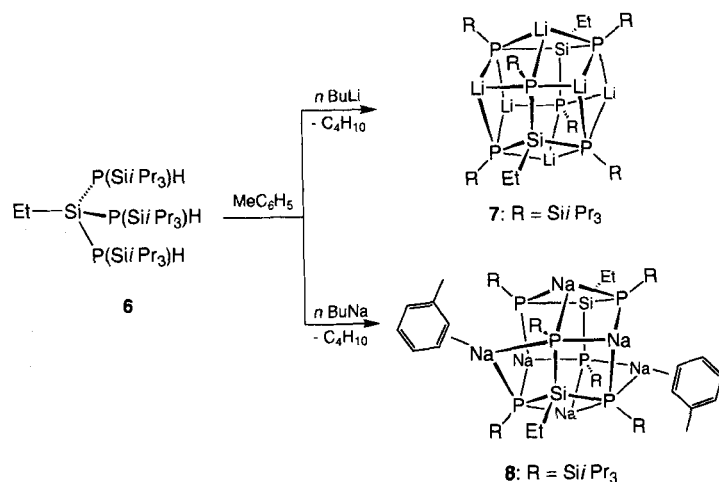
[*] Priv.-Doz. Dr. M. Drieß, Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. N. Knopf, Dr. H. Pritzkow, Dr. L. Zsolnai
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-4197

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-Schwerpunktprogramm „Polyeder“) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

2 ist ein „Dimer von Dimeren“: Zwei Clustermoleküle **4** sind über $(\text{LiCl})_2$ als „Mitteldeck“ miteinander verknüpft. Die Phosphoratome sind fünf- und sechsfach koordiniert, während die Lithium-Zentren eine verzerrt tetraedrische Umgebung haben. Die Chlor-Zentren im $(\text{LiCl})_2$ -Mitteldeck weisen eine quasi-trigonal-bipyramidale Koordination auf. Besondere Beachtung verdient der Befund, daß die Li1-Zentren jeweils an eine Phenylgruppe der SiPh_3 -Substituenten η^2 -koordiniert sind. Diese Wechselwirkungen und der sterische Anspruch der SiPh_3 -Gruppe sorgen vermutlich dafür, daß keine höhere Aggregation (Anlagerung von LiCl und **4**) erfolgt. Die Si-P- (2.203(7)–2.252(6) Å) und Li-P-Abstände (2.20(3) und 2.55–2.67(3) Å) liegen im normalen Bereich für Lithiumphosphanide. Die Li-Cl-Abstände betragen 2.20(3) Å (im $(\text{LiCl})_2$ -Ring) und 2.17(3) Å (exocyclische Li-Cl-Bindungen) und sind damit deutlich kürzer als im Lithiumdiisopropylthiophosphorid(LDA)-LiCl-Aggregat **5** (2.364–2.448(3) Å), in dem das LiCl -„Monomer“ von zwei LDA-Einheiten komplexiert ist^[9].



Die ersten Lithium- und Natriumtris(phosphanide) **7** bzw. **8**, entstehen durch Metallierung von Ethyltris(triisopropylsilylphosphino)silan **6** mit $n\text{BuLi}$ bzw. $n\text{BuNa}$ bei -30°C in Toluol als Lösungsmittel in Form von farblosen Kristallen. **6** ist ausge-



hend von $\text{EtSi}(\text{PH}_2)_3$ ^[10] in einer Eintopfreaktion durch Lithiierung mit LDA im Molverhältnis 1:3 in THF bei -80°C und anschließende Umsetzung mit drei Äquivalenten $i\text{Pr}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ leicht zugänglich. Das Trilithiumderivat $\text{EtSi}(\text{PHLi})_3$ zersetzt sich oberhalb -30°C , d. h. Verbindungen dieses Typs werden durch den Austausch der H-Atome am Phosphor durch Silylgruppen erheblich stabilisiert.

Wegen der schlechten Löslichkeit von **7** und **8** in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln gelang es bisher nicht, ihre Strukturen in Lösung zu ermitteln. Kristallstrukturanalysen^[8] ergaben, daß in beiden Fällen dimere Aggregate mit unterschiedlicher Topologie vorliegen.

Während das Donorsolvens-freie **7** ein $\text{Si}_2\text{P}_6\text{Li}_6$ -Gerüst in Form eines verzerrten Rhombendodekaeders enthält (Abb. 2), hat das mit zwei Molekülen Toluol solvatisierte **8** ein $\text{Si}_2\text{P}_6\text{Na}_6$ -Gerüst mit offener Polyederstruktur (Abb. 3), obwohl beide Verbindungen unter gleichen Reaktionsbedingungen hergestellt wurden. **7** und **8** weisen ein Symmetriezentrum auf. Die Struktur von **8** läßt sich vereinfacht als verzerrtes trommelartiges $\text{Si}_2\text{P}_6\text{Na}_4$ -Gerüst beschreiben, bei dem die Atome P1 und P3

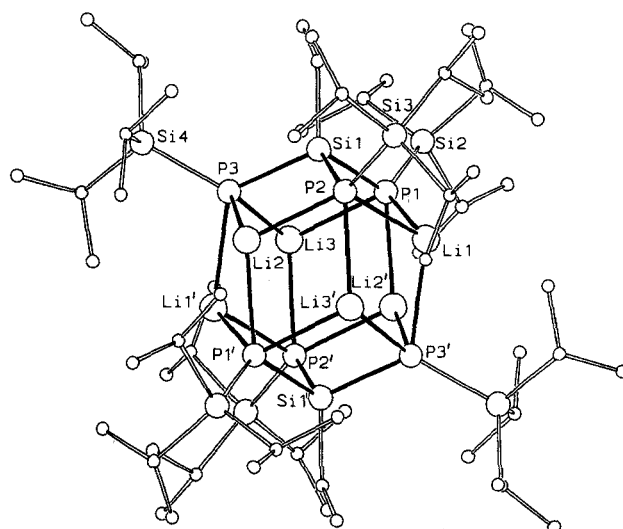


Abb. 2. Struktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Li1-P1 2.464(5), Li1-P2 2.507(5), Li1-P3' 2.562(5), Li2-P2 2.449(5), Li2-P3 2.511(5), Li2-P1' 2.525(5), Li3-P3 2.452(5), Li3-P1 2.528(5), Li3-P2' 2.554(5), P1-Si2 2.236(1), P1-Si1 2.275(2), P2-Si1 2.271(2), P2-Si3 2.226(2); Si1-P1-Si2 123.89(6), Li1-P1-Si2 137.06(12), Li1-P1-Si1 81.71(13), Si1-P2-Si3 119.83(6), Li2-P2-Si3 140.38(13), Li2-P2-Si1 80.03(12), Si1-P3-Si4 120.95(6), Li3-P3-Si4 143.60(12), Li3-P3-Si1 83.48(13), P1-Si1-P3 103.36(7), P2-Si1-P3 106.66(5), P1-Si1-P2 104.62(6).

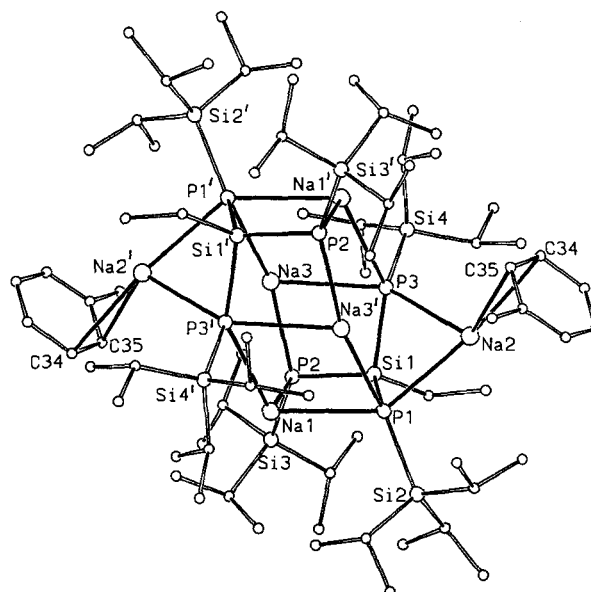
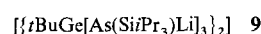


Abb. 3. Struktur von **8** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Na1-P1 2.878(2), Na1-P2 2.805(2), Na1-P3' 3.012(2), Na2-P1 2.858(2), Na2-P3 2.840(2), Na3-P1' 2.823(2), Na3-P2 2.778(2), Na3-P3 2.935(2), Na3-P3' 3.357(2), Si1-P 2.249–2.290(2), $i\text{PrSi-P}$ 2.226–2.239(1), Na-Na 3.359–3.889(3); Si1-P1-Si2 122.48(5), Si1-P2-Si3 120.86(5), Si1-P3-Si4 113.87(5), P1-Si1-P2 116.20(5), P1-Si1-P3 95.04(6), P2-Si1-P3 105.69(6).

bzw. P1' und P3' durch das Na2- bzw. Na2'-Zentrum verbrückt sind. Diese Na-Brückenzentren sind jeweils mit einem Molekül Toluol solvatisiert, wobei überraschend eine η^2 -Koordination resultiert.

Die Struktur von **7** stimmt mit der des homologen dimeren Tris(lithioarsino)germans **9**^[11] und der von entsprechenden Tris(lithioamino)silanen^[12] überein. Die elektronische Absättigung der Li-Zentren in **7** und **9** erfolgt durch Li-P- bzw. Li-As-Mehrzentrenbindungen sowie durch Li-H-C-Wechselwirkun-



gen mit nahegelegenen Methylgruppen der SiPr_3 -Gruppen. Die fünffach koordinierten P-Atome weisen eine verzerrt tetragonal-pyramidale Koordination auf; die Li-P-Abstände betragen 2.449–2.562(5) Å, d. h. sie entsprechen denen in Lithiumdisilylphosphaniden^[3, 4].

Die Struktur von **8** resultiert aus der Öffnung von zwei Na-P-Kanten im hypothetischen $\text{Si}_2\text{P}_6\text{Na}_6$ -Rhombendodekaeder durch zwei Moleküle Toluol als Donor. Toluol ist bekanntlich ein relativ schwacher Donor gegenüber Alkalimetall-Zentren. Warum bevorzugt **8** nun nicht die rhombendodekaedrische, sondern eine offene Polyederstruktur? Dafür ist im wesentlichen der Größenunterschied zwischen Lithium und Natrium maßgeblich: Das hypothetische $\text{Si}_2\text{P}_6\text{Na}_6$ -Rhombendodekaedergerüst hat wegen der sehr unterschiedlichen Si-P- und Na-P-Abstände (ca. 2.2 Å versus 2.8 Å) und der restriktiven, tripodalen Geometrie des SiP_3 -Inkrementes eine drastische Ringspannung, was eine Polyederöffnung prädestiniert. Dagegen sind die entsprechenden Abstandsverhältnisse in **7** (2.229–2.275(2) Å vs. 2.449–2.562(5) Å) und in **9**^[11] (Ge-As: 2.442–2.448(2) Å vs. Li-As: 2.52(2)–2.62(1) Å) offenbar derart passend, daß diese Verbindungen auch in etherischen Lösungsmitteln in Donorsolvens-freier Form entstehen. Die drei inäquivalenten Na-Sorten in **8** sind wegen der besonders sperrigen Ligandensphäre koordinativ ungesättigt: Die Na-Zentren sind mit Ausnahme von Na2 an drei P-Atome gebunden und haben kurze Kontakte mit H-Atomen von Methin- und Methylgruppen (Na-H-C-Wechselwirkungen, Na-H-Abstände: 2.44–2.54 Å) von nahegelegenen SiPr_3 -Gruppen; dagegen erlangt das Na2-Zentrum im wesentlichen durch Bindungen zu jeweils zwei P- und Toluol-C-Atomen seine elektronische Stabilisierung. Die Na-C-Abstände betragen 2.882(5) und 2.968(5) Å. In anderen Komplexen mit π -Koordinierung von Na-Zentren an Arenliganden^[13] wurden ähnliche Na-C-Abstände gefunden.

Wir prüfen derzeit, ob die molekularen Alkalimetalloligophosphanide wie **4**, **7** und **8** zu Wirtgittern ausgebaut werden können.

Experimentelles

2: 780 mg (0.65 mmol) **4** (s.u.) werden in ca. 50 mL siedendem Toluol mit frisch hergestelltem, wasserfreiem LiCl im Überschuß umgesetzt. Nach dem Abfiltrieren (GIV-Fritte) von LiCl in der Wärme wird die klare Lösung auf ca. 10 mL eingengt und bei 0 °C kristallisiert, wobei sich **2** in mikrokristalliner Form isolieren läßt. Ausbeute: 430 mg (0.17 mmol, 55 %).

4: Eine Lösung von 2.33 g (6.58 mmol) **1** in 50 mL Toluol wird bei –30 °C mit einem Äquivalent *n*BuLi lithiiert; die klare gelbe Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und mit einer Lösung von 1.93 g (6.58 mmol) Ph_3SiCl in Toluol versetzt. Durch Filtration (GIV-Fritte) wird von LiCl abgetrennt und die klare Lösung anschließend mit zwei Äquivalenten *n*BuLi versetzt. Die hellgelbe Lösung wird danach 2 h auf ca. 60 °C erwärmt, um die Umsetzung zu vervollständigen. Anschließend wird das Solvens im Vakuum vollständig entfernt und der feste Rückstand mit drei Portionen à 20 mL Hexan gewaschen. Umkristallisation liefert farbloses, analysenreines **4**. Ausbeute: 3.57 g (2.86 mmol, 87 %).

6: 0.51 g (3.3 mmol) $\text{EtSi}(\text{PH}_2)_3$ in 10 mL THF werden bei –80 °C mit 10 mmol LDA (frisch hergestellt aus 1 g HNiPr_2 und 4 mL *n*BuLi (2.5 M Lösung in Hexan) in 10 mL THF) versetzt. Nach 1 h werden zu dieser Lösung 3 g (10 mmol) iPr_3SiOTf , gelöst in 5 mL THF, zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abziehen der Solventien im Vakuum (10^{-2} Torr) wird der Rückstand in 50 mL Hexan aufgenommen, abfiltriert und vom Lösungsmittel befreit. Ausbeute: 1.8 g (2.8 mmol, 85 %) eines farblosen, zähen Öls. ^{31}P -NMR: $\delta = -236.0$ (d, $^1J(\text{P},\text{H}) = 200$ Hz); ^{29}Si -NMR: $\delta = 22.0$ (d, SiPr_3 , $^1J(\text{Si},\text{P}) = 42$ Hz), 9.5 (q, SiEt , $^1J(\text{Si},\text{P}) = 66$ Hz); EI-MS (70 eV): m/z (%): 624(6) [M^+], 581 (14) [$M^+ - \text{iPr}$], 467 (34) [$M^+ - \text{SiPr}_3$], 435 (100) [$M^+ - \text{PHSiPr}_3$].

7: 1 g (1.6 mmol) **6** werden in 50 mL Toluol gelöst und bei –20 °C mit 1.9 mL einer 2.5 M Lösung von *n*BuLi in Hexan versetzt. Nach 8 h bei Raumtemperatur wird die erhaltene Suspension bis zum Aufklaren erhitzt (ca. 50 °C) und anschließend allmählich auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei wird **7** in Form farbloser Kristalle erhalten. Ausbeute: 0.9 g (1.4 mmol, 88 %).

8: Zu einer Suspension von 0.38 g (4.8 mmol) *n*BuNa in 40 mL Toluol gibt man bei –20 °C 1 g (1.6 mmol) **6** (gelöst in 10 mL Toluol) und rührt 8 h bei Raumtempera-

tur. Die erhaltene Suspension wird bis zum Aufklaren erhitzt und danach langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei farblose Kristalle entstehen. Ausbeute: 1 g (1.4 mmol, 88 %).

Eingegangen am 31. August
ergänzte Fassung am 12. Oktober 1994 [Z 7280]

Stichworte: Cluster · Lithiumverbindungen · Phosphorverbindungen

- [1] Übersicht: R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 167.
- [2] R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3610; G. Becker, H. M. Hartmann, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 577, 1.
- [3] Übersicht: G. Becker, B. Eschbach, D. Käshammer, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 29, zit. Lit.
- [4] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 422, 104; E. Hey, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325, 1; E. Hey, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *ibid.* **1989**, 362, 1; E. Hey-Hawkins, E. Sattler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 775; F. Uhlig, S. Gremier, M. Dargatz, M. Scheer, E. Herrmann, *ibid.* **1991**, 606, 105; M. Westerhausen, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 51; siehe auch Lit. [2].
- [5] M. Drieß, M. Reisgys, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1931.
- [6] ^{31}P -NMR: $\delta = -163$ (br., PH, $^1J(\text{P},\text{H}) = 170$ Hz), -182 (br., PSiPh_3); ^7Li -NMR: $\delta = 0.60$ (br.), 0.45 (br.).
- [7] M. Drieß, unveröffentlicht.
- [8] **2**: tetragonal, $P4_2c$, $a = 20.89(1)$, $c = 23.09(2)$ Å, $V = 10074$ Å³, $Z = 2$, Vierkreisdiffraktometer (R3m/V, MoK_α -Strahlung, ω -Scan, $T = 200$ K), $2\theta_{\text{max}} = 47^\circ$, 4512 Reflexe (2429 beobachtet, $I > 2\sigma(I)$), Verfeinerung gegen F^2 (alle Daten) [14], 433 Parameter, $R1 = 0.129$, $wR2 = 0.423$ (alle Daten). – **7**: triklin, $P\bar{1}$, $a = 13.314(7)$, $b = 14.101(7)$, $c = 14.162(7)$ Å, $\alpha = 99.73(3)$, $\beta = 114.86(3)$, $\gamma = 113.29(3)^\circ$, $V = 2029$ Å³, $Z = 1$, Vierkreisdiffraktometer (MoK_α -Strahlung, ω -Scan, Raumtemperatur), $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 7136 Reflexe (5683 beobachtet, $I > 2\sigma(I)$), Verfeinerung gegen F^2 (alle Daten) [14], 414 Parameter $R1 = 0.046$, $wR2 = 0.132$. – **8**: triklin, $P\bar{1}$, $a = 13.182(7)$, $b = 14.512(7)$, $c = 14.788(8)$ Å, $\alpha = 62.75(4)$, $\beta = 69.95(4)$, $\gamma = 75.03(4)^\circ$, $V = 2345$ Å³, $Z = 1$, Vierkreisdiffraktometer (MoK_α -Strahlung, ω -Scan, $T = 218$ K), $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$, 10085 Reflexe (8576 beobachtet, $I > 2\sigma(I)$), Verfeinerung gegen F^2 (alle Daten) [14], 440 Parameter, $R1 = 0.044$, $wR2 = 0.121$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401328 (**2**), 401329 (**7**) und 401330 (**8**) angefordert werden.
- [9] F. S. Mair, W. Clegg, P. A. O'Neil, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3388.
- [10] M. Baudler, G. Scholz, W. Oehlert, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 627.
- [11] M. Drieß, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1439.
- [12] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 287, 305; *ibid.* **1986**, 308, 119; M. Veith, A. Spaniol, J. Pöhlmann, F. Gross, V. Huch, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2625.
- [13] Übersicht: E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501, zit. Lit.; B. Köster, W. Schüßler, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2259.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen 1993.

Asymmetrische Synthese von Stavudin (d4T) und Cordycepin durch Cycloisomerisierung von Alkynylalkoholen zu endocyclischen Enolethern**

Frank E. McDonald* und Mark M. Gleason

Von einigen Desoxynucleosiden^[1] ist bekannt, daß sie eine starke antivirale Aktivität, besonders gegenüber dem menschlichen Immunschwäche-Virus (human immunodeficiency virus, HIV), dem Verursacher des erworbenen Immunschwäche-Syndroms (acquired immunodeficiency syndrome, AIDS), aufweisen. Stavudin (2',3'-Didehydro-3'-desoxythymidin, d4T) ist bei

* Prof. F. E. McDonald, M. M. Gleason
Department of Chemistry, Northwestern University
2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208-3113 (USA)
Telefax: Int. + 708/491-7713

** Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, von der Northwestern University und von der Camille and Henry Dreyfus Foundation gefördert.