

## Unterschiede in den Kristallstrukturen des Rubidium- und des Caesiumsalzes von 2,6-Dimesitylphenylphosphan\*\*

Gerd W. Rabe,\* Sohrab Kheradmandan, Louise M. Liable-Sands, Ilia A. Guzei und Arnold L. Rheingold

Professor Wolfgang A. Herrmann zum 50. Geburtstag gewidmet

Kürzlich haben wir unser Interesse Alkalimetallderivaten primärer und sekundärer Phosphane mit höheren Alkalimetallen der allgemeinen Formeln  $\text{MPR}_2$  und  $\text{MPRH}$  zugewandt. Es gibt viele Berichte über Lithiumderivate,<sup>[1]</sup> wenige Beispiele für Natrium-<sup>[2]</sup> und Kaliumderivate<sup>[2c, 3]</sup> von  $\text{MPR}_2$ - und  $\text{MPRH}$ -Verbindungen, und an Strukturdaten für Derivate der höheren Alkalimetalle Rubidium und Caesium mangelt es. Kürzlich wurde über die Kristallstruktur eines sterisch überfrachteten Caesiumsilyl(fluorsilyl)phosphanid-Addukts berichtet.<sup>[2d]</sup> Schwerere Alkalimetallphosphide sind wegen ihrer verglichen mit den Lithiumderivaten erhöhten Reaktivität und wegen der vielfältigen Kristallstrukturen von Bedeutung. Wir haben bereits einen vorläufigen<sup>[3]</sup> und einen umfassenderen Bericht<sup>[4]</sup> über die Molekülstrukturen von Verbindungen des  $[\text{MP}(\text{H})\text{Mes}^*]_x$ -Typs ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}$ ;  $\text{Mes}^*\text{PH}_2 = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PH}_2$ <sup>[5]</sup>, „Supermesitylphosphan“) sowie über die Strukturen unterschiedlicher Basenaddukte dieser Verbindungen gegeben. Wir berichteten weiterhin über Kristallstrukturbestimmungen von drei unterschiedlichen Basenaddukten des asymmetrisch substituierten Kaliumphosphids  $\text{KP}(t\text{Bu})\text{Ph}$ .<sup>[6]</sup> Die Kristallstrukturen all dieser Alkalimetallderivate weisen unendlich ausgedehnte, eindimensionale, polymere M-P-Leiterstrukturen auf.

Motiviert durch unsere jüngsten Resultate haben wir unsere Studien nun auf die höheren Homologen von Alkalimetallderivaten anderer sterisch anspruchsvoller primärer Phosphane ausgedehnt. Wir beschlossen, den 2,6-Dimesitylphenyl(Dmp)-Substituenten einzusetzen,<sup>[7]</sup> da dieser Ergebnissen früherer Arbeiten zufolge sogar noch sperriger ist als der  $\text{Mes}^*$ -Substituent.<sup>[8]</sup> Die Ergebnisse neuerer Untersuchungen deuten aber darauf hin, daß die Beziehung zwischen Dmp und  $\text{Mes}^*$  komplexer ist.<sup>[9]</sup> Die Herstellung des Phosphans  $\text{DmpPH}_2$  wurde beschrieben.<sup>[10]</sup>

Die Reaktionen von Rubidium und Caesium mit  $\text{DmpPH}_2$  in äquimolaren Mengen in THF bei Raumtemperatur liefern gelborangefarbenes  $\text{RbP}(\text{H})\text{Dmp}$  bzw. gelbes  $\text{CsP}(\text{H})\text{Dmp}$ .

Selbst in Gegenwart von Alkalimetall im Überschuß konnte keine zweifache Metallierung festgestellt werden. Sowohl  $\text{RbP}(\text{H})\text{Dmp}$  als auch  $\text{CsP}(\text{H})\text{Dmp}$  wurden  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR- sowie IR- und UV/Vis-spektroskopisch und C,H-analytisch charakterisiert. Zur Kristallstrukturbestimmung geeignete Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer Toluollösung von  $\text{RbP}(\text{H})\text{Dmp}$  erhalten. Einkristalle von  $\text{CsP}(\text{H})\text{Dmp}$  wurden aus Toluol/THF/*N*-Methylimidazol (*N*-MeIm) erhalten. Den kristallographischen Untersuchungen zufolge haben die beiden Verbindungen die Formeln  $[\{\text{RbP}(\text{H})\text{Dmp}\}_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_8]$  **1** (Abb. 1) und  $[\{\text{Cs}^+\text{Cs}_2[\text{P}(\text{H})\text{Dmp}]_3 \cdot 1/3 \text{C}_7\text{H}_8\}_x]$  **2** (Abb. 2 und 3).  $\text{RbP}(\text{H})\text{Dmp}$  ist bei Raumtemperatur etwas in Toluol löslich und kann daher aus diesem Lösungsmittel kristallisiert werden. Es ist bemerkenswert, daß  $\text{CsP}(\text{H})\text{Dmp}$  vollkommen unlöslich in Toluol ist und lediglich in Gegenwart von klassischen Lewis-Basen wie THF, Pyridin oder *N*-MeIm gelöst werden kann.

In **1** bilden die Rubidium- und Phosphorzentren einen Kubus, wobei beide Mesitylringe aller vier Dmp-Liganden die jeweils benachbarten Rubidiumzentren in unterschiedlichem Maße durch  $\pi$ -Wechselwirkungen „solvatisieren“ (Abb. 1). Insgesamt sind daher die Rubidiumzentren im  $\text{Rb}_4\text{P}_4$ -Kubus von je drei Phosphidliganden umgeben und wechselwirken zusätzlich über  $\pi$ -Bindungen mit zwei benachbarten Mesitylringen, die von verschiedenen Dmp-Gruppen stammen. Die kürzesten Rb-C(Ring)-Abstände betragen  $\text{Rb}(1)\text{-C}(20)$  3.216(7),  $\text{Rb}(2)\text{-C}(120)$  3.401(7),  $\text{Rb}(3)\text{-C}(209)$  3.425(7) und  $\text{Rb}(4)\text{-C}(318)$  3.299(7) Å. Die interatomaren Rb-P-Abstände liegen zwischen 3.399(2) und 3.756(2) Å und ähneln denen im polymeren  $[\text{RbP}(\text{H})\text{Mes}^*]_x$  (3.381(1)–3.504(1) Å).<sup>[4]</sup> Die Abweichung von der idealen kubischen Geometrie ist am einfachsten an den interatomaren Winkeln des  $\text{Rb}_4\text{P}_4$ -Würfels

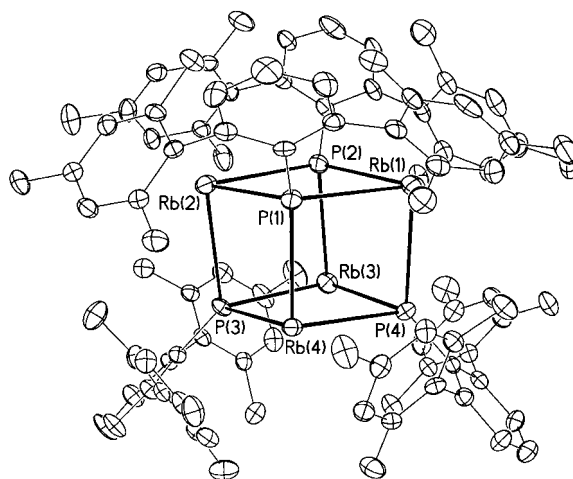


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1**. Die Wasserstoffatome sowie das Toluolmolekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:  $\text{Rb}(1)\text{-P}(1)$  3.756(2),  $\text{Rb}(1)\text{-P}(2)$  3.411(2),  $\text{Rb}(1)\text{-P}(4)$  3.399(2),  $\text{Rb}(2)\text{-P}(1)$  3.520(2),  $\text{Rb}(2)\text{-P}(2)$  3.473(2),  $\text{Rb}(2)\text{-P}(3)$  3.558(2),  $\text{Rb}(3)\text{-P}(2)$  3.579(2),  $\text{Rb}(3)\text{-P}(3)$  3.425(2),  $\text{Rb}(3)\text{-P}(4)$  3.516(2),  $\text{Rb}(4)\text{-P}(1)$  3.454(2),  $\text{Rb}(4)\text{-P}(3)$  3.412(2),  $\text{Rb}(4)\text{-P}(4)$  3.480(2);  $\text{P}(1)\text{-Rb}(1)\text{-P}(2)$  84.32(5),  $\text{P}(1)\text{-Rb}(1)\text{-P}(4)$  96.00(5),  $\text{P}(2)\text{-Rb}(1)\text{-P}(4)$  83.62(5),  $\text{P}(1)\text{-Rb}(2)\text{-P}(2)$  87.10(5),  $\text{P}(1)\text{-Rb}(2)\text{-P}(3)$  101.66(5),  $\text{P}(2)\text{-Rb}(2)\text{-P}(3)$  79.31(5),  $\text{P}(2)\text{-Rb}(3)\text{-P}(3)$  79.67(5),  $\text{P}(2)\text{-Rb}(3)\text{-P}(4)$  79.57(5),  $\text{P}(3)\text{-Rb}(3)\text{-P}(4)$  87.86(5),  $\text{P}(1)\text{-Rb}(4)\text{-P}(3)$  106.11(5),  $\text{P}(1)\text{-Rb}(4)\text{-P}(4)$  100.28(5),  $\text{P}(3)\text{-Rb}(4)\text{-P}(4)$  88.64(5).

[\*] Dr. G. W. Rabe, Dipl.-Chem. S. Kheradmandan  
Anorganisch-chemisches Institut  
der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Fax: (+49) 89-289-13125  
E-mail: g.rabe@lrz.tu-muenchen.de

L. M. Liable-Sands, Dr. I. A. Guzei, Prof. A. L. Rheingold  
Department of Chemistry, University of Delaware  
Newark, DE 19716 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Leonhard-Lorenz-Stiftung unterstützt. Wir danken Professor H. Schmidbauer für großzügige Unterstützung. Die University of Delaware dankt der National Science Foundation für ihre Unterstützung bei der Anschaffung des Diffraktometers mit CCD-Detektor (CHE-9628768).

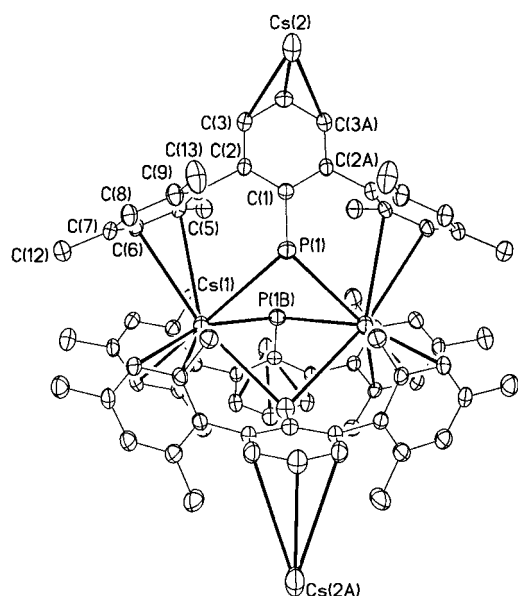


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **2**. Die Wasserstoffatome sowie das Toluolmolekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cs(1)–P(1) 3.6254(14), Cs(1)–Cs(1A) 4.8959(9); P(1)–Cs(1)–P(1A) 79.40(3), Cs(1)–P(1)–Cs(1A) 84.94(4), C(1)–P(1)–Cs(1) 117.33(13).

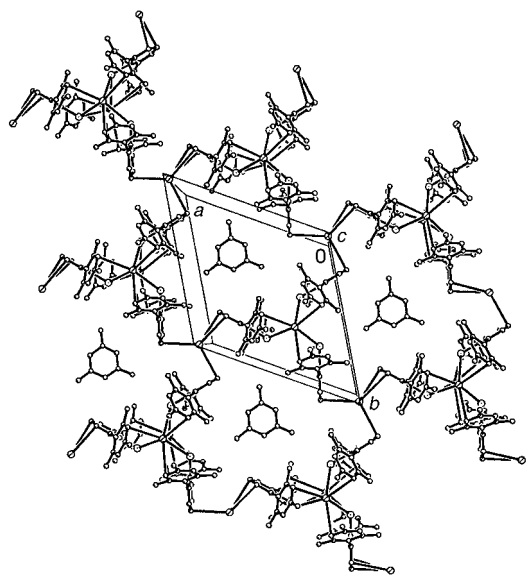


Abb. 3. Ansicht der Packung von **2**, die die zweidimensionale Ausdehnung des polymeren Molekülgerüsts zeigt.

zu erkennen. Die P–Rb–P-Winkel weisen Werte zwischen  $79.31(5)^\circ$  und  $106.11(5)^\circ$  auf, die Rb–P–Rb-Winkel liegen zwischen  $75.91(4)^\circ$  und  $101.17(5)^\circ$  und die Rb–Rb-Abstände zwischen  $4.2896(10)$  und  $5.3954(12)$  Å. Es ist erwähnenswert, daß sowohl die  $^1\text{H}$ - als auch die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **1** nahezu lösungsmittelunabhängig sind. Dies könnte darauf hindeuten, daß das Heterokubangerüst in **1** auch in Lösung erhalten bleibt.

Die Kristallstruktur von **2** unterscheidet sich signifikant von der kubischen Anordnung in **1** und enthält ein neuartiges und eher eigenartiges Strukturmotiv, das sich auch deutlich von Polymerstrukturen anderer MP(H)R- und MPR<sub>2</sub>-Verbindun-

gen unterscheidet (Abb. 2 und 3). Im Unterschied zu den unendlich ausgedehnten parallelen leiterartigen M–P-Polymeren vom Typ  $[\text{MP}(\text{H})\text{Mes}^*]_x$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}$ ) oder der kubischen Anordnung in **1** besteht die ausgedehnte Struktur von **2** aus einem polymeren zweidimensionalen Gerüst, das aus  $\text{Cs}^+\{\text{Cs}_2[\text{P}(\text{H})\text{Dmp}]_3\}^-$ -Kontaktionenpaaren zusammengesetzt ist. Im Unterschied zur Koordinationsweise in polymerem  $[\text{CsP}(\text{H})\text{Mes}^*]_x$  sind in kristallinem **2** keine N-MeIm-Liganden an die Caesiumionen gebunden.

Die Kristallstruktur von **2** wurde in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/m$  gelöst. Im polymeren zweidimensionalen Netz von **2** sind zwei Typen von Caesiumionen enthalten: Cs(1) und Cs(2). Die Zentren Cs(1) und Cs(1A) liegen auf einer dreizähligen Achse und sind durch drei Phosphidliganden verbrückt mit interatomaren Cs–P-Abständen von  $3.6254(14)$  Å, einem P–Cs–P-Winkel von  $79.40(3)^\circ$  sowie einem Cs–P–Cs-Winkel von  $84.94(4)^\circ$  (Abb. 2). Das P(1)-Zentrum liegt auf einer Spiegelebene. Der interatomare Cs–P-Abstand in **2** ähnelt den Cs–P-Abständen im polymeren  $[\text{CsP}(\text{H})\text{Mes}^*]_x$ <sup>[4]</sup> ( $3.577(1) - 3.642(1)$  Å) sowie den interatomaren Cs–P-Abständen in dem erst kürzlich beschriebenen Caesiumsilyl(fluorsilyl)phosphanid ( $3.517(6)$  und  $3.536(7)$  Å).<sup>[2d]</sup> Zusätzlich zu den drei Cs(1)–P-Bindungen ist jedes Cs(1)-Ion von je zwei Ringkohlenstoffzentren C(5) und C(6) von drei benachbarten Mesitylgruppen umgeben, und die Cs(1)–C-Abstände betragen  $3.569(4)$  bzw.  $3.532(4)$  Å. Diese Abstände ähneln den Cs–C-Abständen in  $[\text{CsP}(\text{H})\text{Mes}^*]_x$ , die von  $3.219(5)$  bis  $3.710(5)$  Å reichen.<sup>[4]</sup>

Das Cs(2)-Zentrum liegt auf einer  $\bar{6}$ -Achse und ist jeweils über  $\eta^3$ - $\pi$ -Bindungen an drei Arenringe gebunden. Die Cs(2)–C-Abstände betragen  $3.655(5)$  (C(3) und C(3A)) sowie  $3.332(8)$  Å (C(4)). Die Wechselwirkung des großen Cs(2)-Ions mit drei separaten  $\{\text{Cs}_2[\text{P}(\text{H})\text{Dmp}]_3\}^-$ -Ionen führt zu einer Koordinationsgeometrie mit schaufelradförmiger Struktur, die in der caesiumorganischen Chemie präzedenzlos ist. Sie unterscheidet sich deutlich von der Umgebung des Caesiumions im gewinkelten Caesioen-Tripeldecker-Anion  $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2]^-$ <sup>[11]</sup> sowie von denen der  $\pi$ -Solvate  $\text{CsC}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3.5 \text{C}_6\text{H}_6$ <sup>[12a]</sup> und  $\text{CsSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 1.5 \text{PhMe}$ .<sup>[12b]</sup>  $\pi$ -Wechselwirkungen aromatischer Systeme mit höheren Alkalimetallkationen wurden oft beschrieben<sup>[2d, 6, 12]</sup> und treten auch in Kristallen der Kalium-, Rubidium- und Caesiumderivate des  $[\text{MP}(\text{H})\text{Mes}^*]_x$ -Typs auf.<sup>[3, 4]</sup> Es ist bemerkenswert, daß die Cs(2)–C-Abstände in **2** deutlich kürzer sind als die analogen Abstände in  $\text{CsC}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3.5 \text{C}_6\text{H}_6$  (gemittelt:  $3.81(2)$  Å)<sup>[12a]</sup> und  $\text{CsSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 1.5 \text{PhMe}$  (gemittelt:  $3.80(2)$  Å).<sup>[12b]</sup>

Kristalle von **2** enthalten Toluolmoleküle, deren Methylgruppen über drei kristallographische Positionen gleichermaßen fehlgeordnet sind. In Abbildung 3, die die Packung der Bausteine in **2** zeigt, ist erkennbar, daß jedes Cs(2)-Zentrum drei anionische  $\text{Cs}_2[\text{P}(\text{H})\text{Dmp}]_3$ -Einheiten verbrückt, wodurch etwas ähnliches wie eine Wirt-Gast-Anordnung im Festkörper resultiert. Jedes Toluolmolekül liegt auf einer  $\bar{6}$ -Achse im Zentrum eines Hohlraums, der aus drei  $\text{Cs}^+\{\text{Cs}_2[\text{P}(\text{H})\text{Dmp}]_3\}^-$ -Einheiten gebildet wird.

Diese Arbeit zeigt, daß die Struktur motive von molekularen Phosphiden mit höheren Alkalimetallen stark variieren, was sowohl am Raumanspruch des Phosphids als auch am verwendeten Alkalimetallion liegt.

## Experimentelles

Die weiter unten beschriebenen Verbindungen wurden unter Stickstoff und unter Verwendung von Schlenk-, Hochvakuum-, und Handschuhkasten-Technik (M.Braun, Labmaster 130) hergestellt und gehandhabt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet.

**RbP(H)Dmp:** In einem Handschuhkasten wurde eine Lösung von  $\text{DmpPH}_2^{[10]}$  (200 mg, 0.58 mmol) in 10 mL THF zu Rubidium (50 mg, 0.58 mmol) in 5 mL THF gegeben, wobei die Lösung langsam orangefarben wurde. Die Reaktionsmischung wurde 4 h gerührt. Nach Zentrifugieren der Reaktionsmischung und Entfernen des Lösungsmittels wurde ein Rückstand erhalten, der mit Hexan gewaschen und aus heißem Toluol kristallisiert wurde. Die Kristalle wurden im Vakuum getrocknet. Man erhielt **RbP(H)Dmp** als gelborangefarbenes Pulver (150 mg, 60%). **RbP(H)Dmp** ist gut löslich in THF und Pyridin, in Toluol bei Raumtemperatur ist es nur wenig löslich, unlöslich dagegen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 1.75$  (d,  $^1\text{J}(\text{P,H}) = 180$  Hz, 1H), 2.24 (s, 6H), 2.25 (s, 12H), 6.80 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7$  Hz, 2H), 6.85 (s, 4H), 6.95 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7$  Hz, 1H);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 1.67$  (d,  $^1\text{J}(\text{P,H}) = 176$  Hz, 1H), 2.13 (s, 12H), 2.26 (s, 6H), 6.27 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7$  Hz, 2H), 6.34 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7$  Hz, 1H), 6.78 (s, 4H);  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.9 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -115.7$  (d,  $^1\text{J}(\text{P,H}) = 180$  Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.9 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -117.0$  (d,  $^1\text{J}(\text{P,H}) = 176$  Hz); Elementaranalyse:  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{PRb}$ : ber. C 66.90, H 6.08; gef. C 66.30, H 5.90; IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2250$  (s), 1882 (w), 1704 (w), 1569 (s), 1277 (w), 1243 (m), 1040 (s), 1014 (m), 999 (w), 853 (vs), 786 (w), 720 (m), 592 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 212 (25000) nm.

**CsP(H)Dmp:** **CsP(H)Dmp** wurde auf ähnliche Weise hergestellt wie die Rubidiumverbindung. Es wurden  $\text{DmpPH}_2^{[10]}$  (200 mg, 0.58 mmol) und Caesium (77 mg, 0.58 mmol) verwendet. Die Reaktionsmischung wurde langsam orangefarben. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung lieferte **CsP(H)Dmp** nach Kristallisieren aus THF/Hexan (1/1) bei  $-30^\circ\text{C}$  als gelbes Pulver (166 mg, 60%). **CsP(H)Dmp** ist gut löslich in THF und Pyridin, jedoch unlöslich in Toluol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 1.79$  (d,  $^1\text{J}(\text{P,H}) = 173$  Hz, 1H), 2.12 (s, 12H), 2.26 (s, 6H), 6.26 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7$  Hz, 2H), 6.33 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7$  Hz, 1H), 6.78 (s, 4H);  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.9 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -99.9$  (d,  $^1\text{J}(\text{P,H}) = 173$  Hz);  $^{133}\text{Cs-NMR}$  (52.46 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 34.8$ ; Elementaranalyse:  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{PCs}$ : ber. C 60.26, H 5.48; gef. C 60.04, H 5.25; IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2260$  (s), 1605 (w), 1571 (s), 1243 (m), 1176 (w), 1110 (w), 1087 (m), 1040 (s), 1010 (m), 990 (m), 850 (s), 784 (m), 730 (s), 720 (s), 593 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 213 (26500), 247 (sh, 6100) nm.

Kristallstrukturdaten von **1**:  $\text{C}_{103}\text{H}_{112}\text{P}_4\text{Rb}_4$ ,  $M_r = 1811.66$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 14.2999(2)$ ,  $b = 15.9550(2)$ ,  $c = 23.3811(1)$ ,  $\alpha = 93.2838(1)$ ,  $\beta = 103.6992(2)$ ,  $\gamma = 107.0832(2)^\circ$ ,  $V = 4907.66(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.226 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 1868$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ),  $T = 228(2) \text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.090 \text{ mm}^{-1}$ ,  $R_1 = 0.0720$ ,  $wR_2 = 0.2280$  für 14890 unabhängige beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ,  $1.8^\circ \leq 2\theta \leq 48.0^\circ$ ), GOF = 1.043.

Kristallstrukturdaten von **2**:  $\text{C}_{70}\text{H}_{86}\text{Cs}_3\text{P}_3$ ,  $M_r = 1527.12$ , hexagonal, Raumgruppe  $P6_3/m$ ,  $a = 14.65280(10)$ ,  $b = 14.65280(10)$ ,  $c = 19.9405(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 3707.73(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.368 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 1540$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ),  $T = 218(2) \text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.571 \text{ mm}^{-1}$ ,  $R_1 = 0.0540$ ,  $wR_2 = 0.1414$  für 2940 unabhängige beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ;  $3.2^\circ \leq 2\theta \leq 56.5^\circ$ ), GOF = 1.257.

Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methoden gegen  $F^2$  verfeinert. Semiempirische Ellipsoid-Absorptionskorrekturen wurden auf die Datensätze angewendet. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome an den Phosphoratomen in **1** und **2** konnten nicht durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden und wurden in den Rechnungen nicht berücksichtigt. Alle anderen Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Lagen eingeführt. Alle Streufaktoren sind in der SHELXTL(5.3)-Programmbibliothek (G. M. Sheldrick, Siemens XRD, Madison, WI) enthalten. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100686“ beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden:

CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 12. Dezember 1997 [Z11256]

**Stichwörter:** Alkalimetalle • Caesium • Phosphor • Rubidium

- [1] F. Pauer, P. P. Power in *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview* (Hrsg.: A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer) Wiley, New York, 1994, Kap. 9, S. 361, zit. Lit.
- [2] a) H. C. Aspinall, M. R. Tillotson, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5; b) G. A. Koutsantonis, P. C. Andrews, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 47; c) M. Andrianarison, D. Stalke, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 71; d) M. Driess, H. Pritzkow, M. Skipinski, U. Winkler, *Organometallics* **1997**, 16, 5108.
- [3] G. W. Rabe, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1990.
- [4] G. W. Rabe, H. Heise, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [5] a) A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, G. Becker, M. Layh, E. Kirchner, M. Schmidt, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 235.
- [6] G. W. Rabe, S. Kheradmandan, H. Heise, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Main Group Chem.*, im Druck.
- [7] K. Ruhlandt-Senge, J. E. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11353.
- [8] X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *Organometallics* **1995**, 14, 2109, zit. Lit.
- [9] R. J. Wehmschulte, W. J. Grigsby, B. Schiemenz, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6694.
- [10] E. Urnezus, J. D. Protasiewicz, *Main Group Chem.* **1996**, 1, 369.
- [11] S. Harder, H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 97.
- [12] a) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 687, zit. Lit.; b) K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1777, zit. Lit.; c) K. W. Klinkhammer, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1418, zit. Lit.

## Lebende und kontrollierte anionische Polymerisation von Methacrylaten und Acrylaten mit Tetraalkylammoniumhalogenid/Alkylaluminium-Komplexen in Toluol\*\*

Helmut Schlaad, Bardo Schmitt und Axel H. E. Müller\*

Aus Methacrylaten und Acrylaten aufgebaute Blockcopolymere können thermoplastisch-elastomere, die Schlagzähigkeit modifizierende sowie emulgierende Eigenschaften mit einer hervorragenden Witterungsbeständigkeit verbinden. Für eine industrielle Synthese solcher Polymere mit hohen Molekulargewichten und engen Molekulargewichtsverteilung-

[\*] Prof. Dr. A. H. E. Müller, Dr. H. Schlaad, Dipl.-Chem. B. Schmitt  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Welderweg 15, D-55099 Mainz  
Fax: (+49)6131-394082  
E-mail: am@aak.chemie.uni-mainz.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie sowie von der BASF AG, Ludwigshafen (Projekt-Nr. 03N3006A5), gefördert.