

tion. Andere Radikalreaktionen werden von Curran et al. vorgeschlagen, jedoch sind solche Reaktionen mit Stereoselektion im stationären Zustand nicht auf die Radikalchemie beschränkt. Auch Reaktionen mit organometallischen Verbindungen können über Intermediate führen, die alle Voraussetzungen für Konkurrenzreaktionen mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten erfüllen und bei denen die Geschwindigkeitskonstante der nichtselektiven Reaktion zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der beiden selektiven Reaktionen liegt. In diesem Zusammenhang sind katalytische enantioselektive Reaktionen eine besondere Herausforderung und können ein hohes präparatives Potential aufweisen. Die Stereoselektion im stationären Zustand öffnet nun die Tore zur Entdeckung neuer stereokonvergenter Reaktionen.

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • Chiralität • Radikalreaktionen • Stationäre Zustände

- [1] a) N. C. DeMello, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 329–341; b) D. P. Curran, C.-H. Lin, N. DeMello, J. Junggebauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 342–351.
- [2] A. Fischli, M. Klaus, H. Meyer, P. Schönholzer, R. Rüegg, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 564–584.
- [3] a) D. P. Curran, S. J. Geib, C.-H. Lin, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 199–202; b) D. P. Curran, W. Shen, J. Zhang, S. J. Geib, C.-H. Lin, *Heterocycles* **1994**, *37*, 1773–1788.
- [4] Zur Vereinfachung der theoretischen Analyse wird angenommen, daß die Paare der schnellen sowie der langsamen Geschwindigkeitskonstanten gleich sind.
- [5] Folgende Geschwindigkeitskonstanten wurden für die Berechnung verwendet: $k_{\text{schnell}} = 4.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{langsam}} = 1.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{H}} = 2.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

Phosphanide der schweren Alkalimetalle

J. David Smith*

Ein Großteil der Faszination, die die Anorganische Chemie ausübt, liegt in der Untersuchung von Verwandtschaftsbeziehungen im Periodensystem der Elemente, ob sie nun innherhalb einer Gruppe, entlang einer Periode oder diagonal auftreten. Verbindungen mit derselben stöchiometrischen Zusammensetzung werden verglichen, Ähnlichkeiten gefunden und Versuche unternommen, die feinen Unterschiede zu verstehen. Wenn man Anorganische Chemie unterrichtet, geht man gewöhnlich auf die deutlichen Veränderungen der Eigenschaften vom Kohlenstoff zum Blei oder vom Stickstoff zum Bismut bemerkenswert detailliert ein, während andere Gruppen, z.B. die Alkalimetalle, Erdalkalimetalle oder Halogene, ziemlich schnell überflogen werden, da dort die Unterschiede beim Gang von oben nach unten im Periodensystem viel geringer sind. Die Chemie dieser Gruppen an den Rändern des Periodensystems wird von einem Oxidationszustand dominiert; es ist aber eine voreilige Annahme, daß die Chemie derjenigen Elemente, die nicht so gründlich untersucht worden sind, einfach der der gut charakterisierten Elemente entspricht. Es müssen andere Faktoren als der Oxidationszustand betrachtet werden, z.B. Größe und Polarisierbarkeit, und daraus ergibt sich dann eine viel größere Variation in der Chemie beispielsweise der 1., 2., 3. oder 17. Gruppe, als manchmal angenommen wird.

Dies wird für die Chemie der Elemente der 1. Hauptgruppe anhand der kürzlich erschienenen Publikation von Rabe et al.^[1] über die Struktur der Rubidium- und Caesiumphos-

phanide MPH_R (M = Rb, Cs; R = 2,6-Dimesitylphenyl **1**) veranschaulicht. Das allgemeine Interesse an den Reaktionen von Alkalimetallen mit Phosphanen röhrt

von deren weit verbreitetem Gebrauch für die Synthese phosphorhaltiger Liganden her. Die Lithiumphosphanide der allgemeinen Zusammensetzung LiPH_R oder LiPR₂ weisen eine große Zahl unterschiedlicher Strukturtypen auf, die von Becker et al. zusammengefaßt wurden.^[2] Wenige Verbindungen, insbesondere jene, in denen das Lithium von großen Liganden komplexiert wird, z.B. von [12]Krone-4, sind ionisch,^[2, 3] z.B. [LiL_n][PR₂]. Monomere Molekülstrukturen sind selten. Häufiger lagern sich die Moleküle zu Leiter- oder Helix-Strukturen zusammen, die entweder oligomer oder polymer^[2, 4] sein können (Abb. 1) wie die entsprechenden Amidoverbindun-

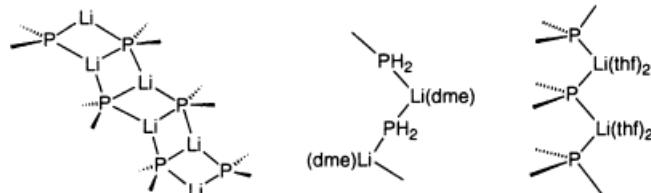
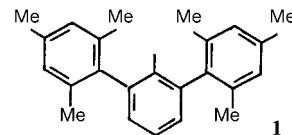


Abb. 1. Beispiele für Strukturen von Lithiumphosphaniden (aus Lit. [4] übernommen). dme = 1,2-Dimethoxyethan.

gen.^[5] Es liegen nur wenige Informationen über die Strukturen von Natrium- und Kaliumphosphaniden vor, doch alle Beispiele, über die berichtet wurde, passen in das gleiche allgemeine Muster: Polymere Leiter-Strukturen, basierend auf Alkalimetall-Phosphor-Bindungen, herrschen vor.^[6]

[*] Dr. J. D. Smith
School of Chemistry, Physics and Environmental Science
University of Sussex, BN1 9QJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 1273-677196
E-mail: J.D.Smith@sussex.ac.uk

Die allgemeinen Prinzipien, die diesem Strukturmuster zugrunde liegen, wurden vor vielen Jahren in einer wegweisenden Veröffentlichung definiert^[7] und können auf die meisten Gruppen oligomerer Verbindungen angewendet werden, die ein Element der 1.-3. Gruppe (M) und eines der 15.-17. Gruppe (E) enthalten. Damit aus niedrigeren Oligomeren höhere entstehen, muß erstens die Enthalpieänderung, die mit der Bildung zusätzlicher M-E-Bindungen verbunden ist, groß genug sein, um den ungünstigen Beitrag der Entropie zur freien Energie zu überwinden. Zweitens wird die Oligomerisierung oder Polymerisierung durch die Anknüpfung großer Gruppen an beide Elemente beeinträchtigt. In den vergangenen Jahren wurden sehr sperrige Arylgruppen wie **1** zu diesem Zweck eingesetzt, und dabei wurde eine Reihe von Verbindungen der Hauptgruppenelemente mit höchst ungewöhnlichen Struktureigenschaften erhalten.^[3, 8]

Rabe et al.^[1] untersuchten die Reaktionen der schweren Alkalimetalle Rubidium und Caesium mit dem sehr sperrigen 2,6-Dimesitylphenylphosphan. Gelbe Kristalle der Rubidiumverbindung **RbPHR** wurden aus Toluol und Kristalle der Caesiumverbindung aus einer Mischung aus Toluol und den Lewis-Basen thf sowie *N*-Methylimidazol (*N*-MeIm) erhalten. Röntgenstrukturanalysen ergaben, daß die beiden Festkörperstrukturen sich von denjenigen der früher beschriebenen Alkalimetallsalze primärer Phosphane unterscheiden.

Die Rubidiumverbindung nimmt eine Cubanstruktur $[\text{RbPHR}]_4$ (Abb. 2a) der Art ein, die auch für die Alkoxo-, Thiolato- und Imidoderivate der Hauptgruppenelemente

PHR-Brücken verbunden und ähnlich wie die Rb-Zentren in **2** durch Mesitylgruppen an der Peripherie der Liganden R abgeschirmt (Abb. 2b). Die Cs-Kationen werden durch die zentralen Phenylgruppen des Phosphanliganden über deren 3-, 4- und 5-Positionen koordiniert. Die zweidimensionale Gesamtstruktur hat dreizählig Symmetriearchsen, die durch die beiden Cs-Atome des Anions verlaufen. Da jedes Cs-Kation an die Liganden von drei verschiedenen Anionen gebunden ist, ähnelt seine Koordination der eines Schaufelrades (Abb. 2c). Das Netz aus Kationen und Anionen weist eine Reihe von Löchern auf, die wie bei einer Wirt-Gast-Verbindung Molekülen des Lösungsmittels Toluol Platz bieten (Abb. 2d). Das Toluol läßt sich im Vakuum leicht entfernen, wobei ein Feststoff erhalten wird, der ohne Zugabe einer Base wie thf, Pyridin oder *N*-MeIm nicht wieder in Toluol löslich ist; bei der Kristallisation hingegen sind die Metall-Aryl-Wechselwirkungen, wie auch in **2**, stark genug, um die Base aus der Koordinationssphäre des Caesiums auszuschließen.

Welche allgemeinen Aussagen lassen sich noch über diese beiden unerwarteten neuartigen Strukturen treffen? Erstens sind sie Beispiele für ein allgemeines Strukturprinzip, das mittlerweile als in weiten Bereichen anwendbar anerkannt ist. In einer Reihe von Verbindungen mit derselben allgemeinen Zusammensetzung, z.B. $\text{M}^+[\text{EAR}_n]^-$, neigen die leichteren Alkalimetalle Lithium und Natrium dazu, Bindungen mit den elektronegativen Elementen E einzugehen, wohingegen die schwereren, weicheren, leichter polarisierbaren Alkalimetalle Rubidium und Caesium oft am stärksten mit Arylgruppen an der Ligandenperipherie wechselwirken. Es gibt Ausnahmen von dieser Regel, aber die allgemeine Tendenz ist eindeutig, wie die Daten für metallorganische Verbindungen^[10] sowie für Arylalko- und Arylthiolato-Derivate^[11] belegen. Dies soll an einem einzigen Beispiel veranschaulicht werden, das unter vielen anderen aus der Literatur ausgewählt wurde. Die Struktur des gemischten Alkoxids $\text{Cs}_2[\text{La}(\text{OAr})_5]$ mit $\text{Ar} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$ ^[12] besteht aus Schichten von zweidimensionalen Faltblättern (sheets) und enthält Cs-Kationen sowie $\text{La}(\text{OAr})_5$ -Anionen, die durch Caesium-Aryl-Wechselwirkungen verbunden sind. Die Faltblätter werden durch weitere Caesium-Aryl-Wechselwirkungen zu einem dreidimensionalen Gerüst verbunden, das Kanäle freiläßt, die Moleküle des Lösungsmittels Toluol aufnehmen können (vgl. **2**). Die Koordinationssphäre jedes der drei unabhängigen Caesiumkationen in der Komplexstruktur wird ausschließlich von insgesamt 19 Cs-C-Wechselwirkungen gebildet, und kein Cs-O-Abstand ist kleiner als 450 pm.

Zweitens legen die Strukturen nahe, daß zwischen Metall-Aryl- und Metall-Phosphor-Wechselwirkungen ein feines Gleichgewicht besteht. Eine kleine Veränderung, hier von Rb zu Cs, kann eine drastische Strukturänderung mit sich bringen. Da der Ligand derselbe bleibt, muß der Unterschied aus den relativen Stärken der Metall-Phosphor- und Metall-Aryl-Wechselwirkungen resultieren. Es wäre interessant zu untersuchen, ob man systematische Änderungen der Struktur durch Änderungen bei den Substituenten der Arylringe herbeiführen kann und welche Rolle die sterischen Anforderungen des Liganden bei der Strukturbildung von Verbindungen mit Lithium-Aryl-Wechselwirkungen, z.B.

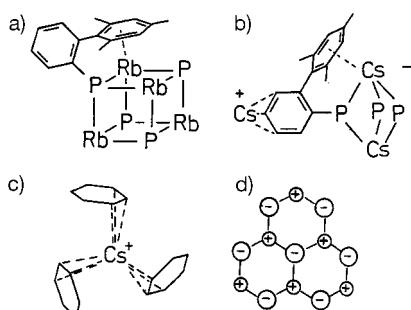


Abb. 2. Teilstrukturen der Rubidium- und Caesiumphosphanide **2** bzw. **3**.

üblich ist. Bei Verbindungen mit $\text{M} = \text{Alkalimetall}$ sind Beispiele für $(\text{MCl})_4$ und $(\text{MOR})_4$ bekannt: Die Verbindung **2** $[\text{RbPHR}]_4$ erweitert die isoelektronische Reihe. Obwohl jedoch viele Halogenide und Alkoxoderivate freie Elektronenpaare von Basen wie thf benötigen, um die Koordinationssphäre des Alkalimetallzentrums zu vervollständigen, z.B. $[\text{Li}(\text{OP}(\text{NMe}_2)_3)\text{Cl}]_4$ oder $[\text{Li}(\text{thf})\text{OC}(\text{tBu})=\text{CH}_2]_4$,^[9] ist dies in **2** nicht der Fall; statt dessen werden hier Elektronen von den Mesitylringen der Phosphanliganden, die die Rubidiumzentren umgeben, beigesteuert (Abb. 2a). Die Metall-Aryl-Wechselwirkungen müssen daher erfolgreich mit den Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren und freien Elektronenpaaren konkurrieren.

Die Caesiumverbindung bildet eine zweidimensionale ionische Struktur, die durch die Formel $\text{Cs}^+[\text{Cs}_2(\text{PHR})_3]^-$ **3** beschrieben wird. Im Anion sind zwei Cs-Zentren durch drei

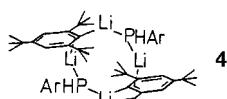


Abb. 3. Aryl-Lithium-Wechselwirkungen in 4.

$[\text{LiR}'\text{LiPHR}']_2$ **4** ($\text{R}' = 2,4,6-t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$;^[12] Abb. 3) spielen. Die wachsende Bedeutung von Metall-Aryl-Wechselwirkungen für die schweren Alkalimetalle wurde in einer Reihe von theoretischen Untersuchungen gezeigt.^[13]

Drittens ist die als Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse erhaltene Struktur diejenige der Verbindung im kristallinen Zustand: Sie ist nicht notwendigerweise identisch mit der in Lösung vorliegenden Struktur der Verbindung, obwohl sie ein guter Anhaltspunkt hierfür sein kann. Die Entwicklung moderner Handschuhkästen und Verbesserungen bei der Ausstattung von Vakuumapparaturen ermöglichen eine rigore Kontrolle der Zusammensetzung des Schutzgases, so daß sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Organometall-, Alkoxo-, Amido- und Phosphanidoverbindungen sicher gehandhabt werden können. Es ist anzunehmen, daß in den nächsten Jahren weitere Verbindungen der schweren Alkali- und Erdalkalimetalle untersucht werden. Der Anreiz hierfür erwächst sowohl aus dem Interesse an den neuen Strukturen selbst als auch aus den Bemühungen zur Herstellung von Phosphanen zum Einbau in Katalysatoren für asymmetrische Synthesen oder Polymerisationen.^[14] Falls sich die Verbindungen von Rubidium und Caesium als reaktiver als die analogen Lithium- und Natriumverbindungen erweisen, könnten sie als Reagentien für den Ligandentransfer bei niedrigeren Temperaturen eingesetzt werden, was weniger Nebenreaktionen und einen kleineren Racemisierungsgrad zur Folge hätte. Es ist noch nicht klar, in welchem Maß die Metall-Aryl-Wechselwirkungen in Lösung gebrochen werden können. Die Verbindungen **2** und **3** erwiesen sich in organischen Lösungsmitteln in Abwesenheit einer Base als unlöslich. Ist dies ein allgemeines Merkmal solcher Verbindungen?

Gute Forschung beantwortet einige Fragen, wirft dabei aber andere auf. Es gibt beträchtlichen Raum für weitere

Untersuchungen, bevor die Chemie der Phosphanide der schweren Alkalimetalle verstanden ist.

Stichwörter: Alkalimetalle • Caesium • Festkörperstrukturen • P-Liganden • Rubidium

- [1] G. W. Rabe, S. Kheradmandan, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1404.
- [2] G. Becker, B. Eschbach, D. Käshammer, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 29.
- [3] H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, X. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 819; R. A. Bartlett, H. V. Rasika Dias, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6921.
- [4] M. Drieß, G. Huttner, N. Knopf, H. Pritzkow, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 316.
- [5] R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167.
- [6] G. W. Rabe, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1990.
- [7] O. T. Beachley, G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3241.
- [8] R. J. Wehmschulte, J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6300; R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3262; J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittenden, G. H. Robinson, J. Am. Chem. Soc. **1997**, *119*, 5471.
- [9] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 79; R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunietz, *Helv. Chim. Acta*, **1981**, *64*, 2617.
- [10] J. D. Smith, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, im Druck.
- [11] M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7264; S. Chadwick, U. Englisch, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **1997**, *16*, 5792.
- [12] D. L. Clark, G. B. Deacon, T. Feng, R. V. Hollis, B. L. Scott, B. W. Skelton, J. G. Watkin, A. H. White, *Chem. Commun.* **1996**, 1729.
- [13] J. W. Caldwell, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4177; D. Hoffmann, W. Bauer, F. Hampel, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, P. Otto, U. Pieper, D. Stalke, D. S. Wright, R. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 528; H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550.
- [14] S. Kurz, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **1992**, *11*, 2729.
- [15] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**.