

NMR-spektroskopische und strukturelle Charakterisierung der Tri-*iso*-propylsilylphosphanide des Calciums

Matthias Westerhausen*, Ralph Löw, Wolfgang Schwarz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Deutschland

Eingegangen den 16. August 1995; in revidierter Form den 19. September 1995

Abstract

The reaction of (1,2-dimethoxyethane-O,O')lithium phosphanide with chloro tri-*iso*-propylsilane yields tri-*iso*-propylsilylphosphane **1** as well as bis(tri-*iso*-propylsilyl)phosphane **2**. Recrystallisation from an *n*-pentane solution gives single crystals of **2** (monoclinic, $P2_1/c$, $a = 1510.5(1)$, $b = 771.18(5)$, $c = 2033.4(1)$ pm, $\beta = 108.972(6)^\circ$, $Z = 4$, $wR2 = 0.0947$). The stoichiometry of **1** and calcium bis[bis(trimethylsilyl)amide] determines the composition of the products. The equimolar ratio leads to dimeric (1,2-dimethoxyethane-O,O')calcium bis(trimethylsilyl)amide-tri-*iso*-propylsilylphosphanide **3** with terminal amido ligands and bridging phosphanido substituents (monoclinic, $P2_1/n$, $a = 1073.8(2)$, $b = 1267.7(3)$, $c = 2228.8(4)$ pm, $\beta = 100.03(3)^\circ$, $Z = 2$ dimers, $wR2 = 0.1459$). Choosing a molar ratio of 3 to 2 for the phosphane **1** and $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{Ca}[\mu\text{-P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Pr}_3]_3\text{Ca}(\text{thf})_3$, **4** forms. Its bicyclic structure with a trigonal bipyramidal Ca_2P_3 core can be deduced from NMR experiments. The large $^2J(\text{P}-\text{P})$ coupling constant of 95 Hz is remarkable; however, it is even exceeded by the value of 135 Hz for derivative **3**. If phosphane **1** is used in a twofold molar ratio, the characterisation of tetrakis(THF)calcium-bis(tri-*iso*-propylsilylphosphanide) **5** succeeds (triclinic, $P\bar{1}$, $a = 898.8(2)$, $b = 1141.0(2)$, $c = 1173.0(2)$ pm, $\alpha = 79.61(1)^\circ$, $\beta = 68.30(1)^\circ$, $\gamma = 72.99(2)^\circ$, $Z = 1$, $wR2 = 0.1928$). In the presence of bis[bis-(trimethylsilyl)amino]stannylene hetero-bimetallic pentakis(THF)dicalcium-tin(II)-bis(tri-*iso*-propylsilylphosphanide)-bis(tri-*iso*-propylsilylphosphandiide) **6** can be isolated; in this derivative the calcium atoms are sixfold, the phosphorus atoms quadruple and the tin atoms threefold coordinated (triclinic, $P\bar{1}$, $a = 1654.4(1)$, $b = 2137.3(2)$, $c = 2170.6(2)$ pm, $\alpha = 82.285(7)^\circ$, $\beta = 89.078(7)^\circ$, $\gamma = 86.555(6)^\circ$, $Z = 4$, $wR2 = 0.1707$). Ab initio SCF calculations prove for the dimeric calcium bis(phosphanide) the preference of the bicyclic structure $\text{H}_2\text{P}-\text{Ca}(\mu\text{-PH}_2)_3\text{Ca}$, however, for the lighter homologue the monocyclic structure $\text{H}_2\text{P}-\text{Mg}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{Mg}-\text{PH}_2$ is energetically favoured.

Zusammenfassung

(1,2-Dimethoxyethan-O,O')lithium-phosphanid reagiert mit Chlor-tri-*iso*-propylsilan zu Tri-*iso*-propylsilylphosphan **1** und Bis(tri-*iso*-propylsilyl)phosphan **2**. Beim Umkristallisieren aus *n*-Pentan fällt **2** einkristallin an (monoklin, $P2_1/c$, $a = 1510,5(1)$, $b = 771,18(5)$, $c = 2033,4(1)$ pm, $\beta = 108,972(6)^\circ$, $Z = 4$, $wR2 = 0,0947$). Bei der Umsetzung von **1** mit Calcium-bis[bis-(trimethylsilyl)amid] bestimmt die Stöchiometrie der eingesetzten Edukte die Zusammensetzung des Produktes. Bei einer äquimolaren Reaktion isoliert man dimeres (1,2-Dimethoxyethan-O,O')calcium-bis(trimethylsilyl)amid-tri-*iso*-propylsilylphosphanid **3** mit terminalen Amido-Liganden und verbrückend auftretenden Phosphanido-Gruppen (monoklin, $P2_1/n$, $a = 1073,8(2)$, $b = 1267,7(3)$, $c = 2228,8(4)$ pm, $\beta = 100,03(3)^\circ$, $Z = 2$ Dimere, $wR2 = 0,1459$). Wählt man für Phosphan **1** und $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ein stöchiometrisches Verhältnis von 3 zu 2, so bildet sich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{Ca}[\mu\text{-P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Pr}_3]_3\text{Ca}(\text{thf})_3$ **4**, dessen bicyclische Struktur mit einem trigonal bipyramidalen Ca_2P_3 -Fragment aus NMR-Messungen abgeleitet werden kann. Auffällig ist hier die große $^2J(\text{P}-\text{P})$ -Kopplungskonstante von 95 Hz, die vom monocyclischen Derivat **3** mit einem Wert von 135 Hz sogar noch übertroffen wird. Setzt man das Phosphan **1** im doppeltmolaren Verhältnis ein, so erhält man nun Tetrakis(THF)calcium-bis(tri-*iso*-propylsilylphosphanid) **5** (triklin, $P\bar{1}$, $a = 898,8(2)$, $b = 1141,0(2)$, $c = 1173,0(2)$ pm, $\alpha = 79,61(1)^\circ$, $\beta = 68,30(1)^\circ$, $\gamma = 72,99(2)^\circ$, $Z = 1$, $wR2 = 0,1928$). In Gegenwart von Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene isoliert man Pentakis(THF)dicalcium-zinn(II)-bis(tri-*iso*-propylsilylphosphanid)-bis(tri-*iso*-propylsilylphosphandiid) **6**; in diesem heterobimetallischen Derivat sind die Calciumatome sechsfach, die Phosphoratome vierfach und das Zinnatom dreifach koordiniert (triklin, $P\bar{1}$, $a = 1654,4(1)$, $b = 2137,3(2)$, $c = 2170,6(2)$ pm, $\alpha = 82,285(7)^\circ$, $\beta = 89,078(7)^\circ$, $\gamma = 86,555(6)^\circ$, $Z = 4$, $wR2 = 0,1707$). Ab initio SCF-Rechnungen belegen für dimeres Calcium-diphosphanid die Bevorzugung der bicyclischen Struktur $\text{H}_2\text{P}-\text{Ca}(\mu\text{-PH}_2)_3\text{Ca}$, während bei dem leichteren Homologen die monocyclische Struktur $\text{H}_2\text{P}-\text{Mg}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{Mg}-\text{PH}_2$ energetisch begünstigt ist.

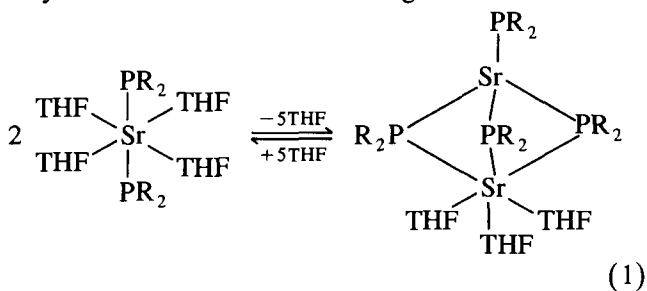
* Corresponding author.

Keywords: Calcium; Tin; Phosphanide; Tri-*iso*-propylsilylphosphane; Bis(tri-*iso*-propylsilyl)phosphane; NMR; X-ray structure; Ab initio calculations

1. Einleitung

Die Bis(trimethylsilyl)phosphanide und -methanide des Lithiums weisen wesentliche Gemeinsamkeiten bei den Strukturen und Reaktivitäten auf, eine aufgrund des Grimmschen Hydridverschiebungssatzes und der Schrägbeziehung im Periodensystem nicht ganz unerwartete Analogie. Solvensfreies $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ [1] und $\text{NaCH}(\text{SiMe}_3)_2$ [2] kristallisieren als eindimensional unendliche Ketten, während der Ersatz der CH-Einheit durch ein P-Atom wegen der zusätzlichen Koordinationsstelle am Phosphoratom zu einer Faltung der Kette und dadurch zur Ausbildung einer Leiterstruktur führt [3]. Am Beispiel der Umsetzung mit Benzotrinitril zeigt sich auch die chemische Verwandtschaft dieser Verbindungen [4], die nicht nur auf Trimethylsilyl-substituierte Derivate beschränkt ist; so ähneln sich die Diacylphosphane und Diacylmethane (β -Diketone) weitgehend in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften [5]. Die Übertragung dieser Ergebnisse auf die Chemie der schwer zugänglichen Erdalkalimetall-Derivate steht noch am Anfang. Lappert und Mitarbeitern gelang zwar die Synthese vom monomeren Bis(dioxan)calcium-bis[bis-(trimethylsilyl)methanid] [6], Untersuchungen zur Reaktivität und zum Oligomerisierungsgrad in Lösung stehen aber noch aus, während hingegen einige Erdalkalimetall-diphosphanide bereits dahingehend charakterisiert werden konnten.

Dimere Bis(trialkylsilyl)phosphanide der Erdalkalimetalle Strontium [7] und Barium [8] kristallisieren mit einer zentralen bicyclischen, trigonal bipyramidalen M_2P_3 -Einheit. In benzolischer oder Toluol-Lösung liegt hingegen ein stark temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Form entsprechend Gl. (1) vor, wobei die Koordinationssphäre der Erdalkalimetallatome durch Lösungsmittelmoleküle wie beispielsweise THF oder 1,2-Dimethoxyethan abgesättigt wird. Bei der Bariumverbindung war der intramolekulare Austausch zwischen terminal und verbrückend auftretender Liganden langsam genug, so daß wir $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch bei -60°C aufgrund der Feinstruktur und der $^2J(\text{P}-\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 6,7 Hz [8] auch in Lösung das Vorliegen derartiger bicyclischer Strukturelemente belegen konnten.



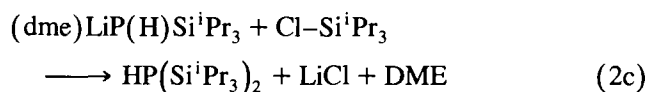
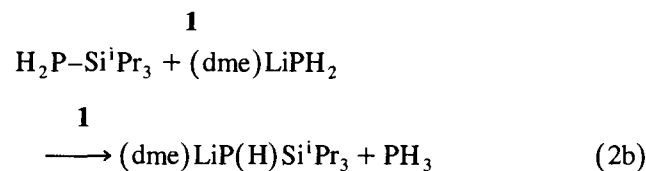
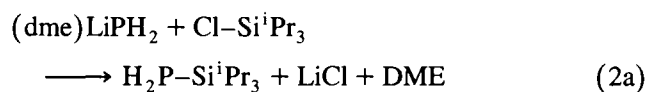
Für Calcium-bis[bis(trialkylsilyl)phosphanide] gelang es jedoch bisher nicht, eindeutige Aussagen über die Struktur dimerer Vertreter dieser Verbindungsklasse zu treffen. Während solvensfreies, dimeres Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] sowohl in Lösung [9] als auch im Festkörper [10] monocyclisch mit zwei verbrückenden und zwei terminalen Amidoliganden vorliegt, konnten bisher mit dem Komplex $(\text{tmta})_2\text{Ca}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (1,3,5-Trimethyltriazinan tmta) nur monomere Phosphanide strukturell charakterisiert werden [11]. Bei den Alkoxiden und Siloxiden des Calciums hingegen beobachtet man sowohl die Strukturtypen $\text{RO}-\text{Ca}(\mu\text{-OR})_2\text{Ca}-\text{OR}$ als auch $\text{RO}-\text{Ca}(\mu\text{-OR})_3\text{Ca}$ [12], während man bei den Thiolaten und Selenolaten bisher nur den monocyclischen Strukturtyp kennt [13]. Auch bei diesen Verbindungen wird die Koordinationszahl der Calciumatome durch koordinierte Solvensmoleküle erhöht.

Uns interessierte nun die Gestalt der dimeren Calcium-diphosphanide sowohl in Lösung als auch im Festkörper. Um zusätzliche NMR-spektroskopische Informationen zu gewinnen, wurden monosilylsubstituierte Phosphanide dargestellt, wobei der sterische Anspruch durch die Wahl des Tri-*iso*-propylsilyl-Restes erhöht wurde, um gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Toluol und Benzol zu gewährleisten.

2. Diskussion der Ergebnisse

2.1. Synthese

Bei der Synthese von mit Tri-*iso*-propylsilyl-Gruppen substituierten Phosphanen setzt man (1,2-Dimethoxyethan-O,O')lithium-phosphanid $(\text{dme})\text{LiPH}_2$ [14] bei Zimmertemperatur mit Chlor-tri-*iso*-propylsilan um. Dabei entstehen nach der Reaktionssequenz (2) sowohl das einfach als auch das zweifach substituierte Phosphan.

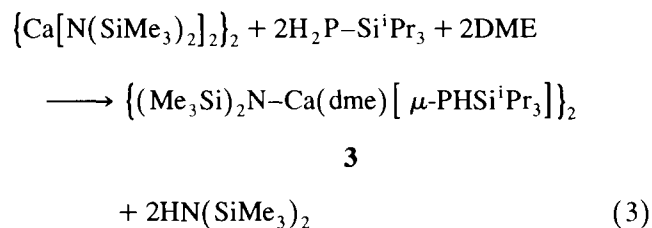


$\mathbf{2}$

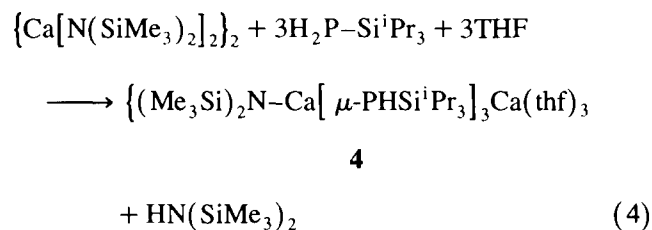
Das bei dieser Reaktion entweichende Phosphan PH_3 wird IR-spektroskopisch [15] nachgewiesen. Bei der oben geschilderten Reaktionsfolge erhält man ein Gemisch der beiden Phosphate **1** und **2**, das sich leicht auftrennen läßt. Nach dem Abdestillieren aller bei Raumtemperatur flüchtigen Anteile unterwirft man den öligen Rückstand einer Vakuumdestillation, wobei analysenreines Tri-*iso*-propylsilylphosphan **1** isoliert wird. Der Destillationsrückstand wird in *n*-Pentan oder Petrolether aufgenommen. Bei -60°C kristallisiert farbloses Bis(tri-*iso*-propylsilyl)phosphan **2** aus.

Analog zu der bereits für das THF-Addukt von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] beschriebenen Vorgehensweise [11] setzt man $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in THF mit dem Phosphan **1** um. In Abhängigkeit von der gewählten Stöchiometrie lassen sich auch gemischte Calcium-amid-phosphanide darstellen.

Bei einer äquimolaren Reaktionsführung in Toluol entsprechend Gl. (3) fällt ein farbloser Niederschlag aus, der durch tropfenweise Zugabe von 1,2-Dimethoxyethan gerade wieder gelöst wird. Nach dem Kühlen des Ansatzes auf -25°C isoliert man dimeres (1,2-Dimethoxyethan-O,O')calcium-[bis(trimethylsilyl)amid]-(tri-*iso*-propylsilylphosphanid) **3** mit terminalen Amido-Liganden und verbrückend auftretenden Phosphanido-Substituenten.

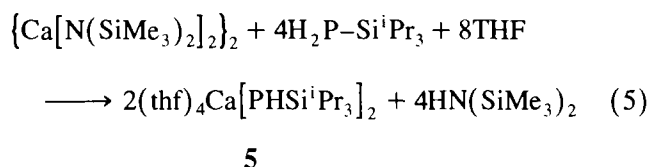


Bei einem molaren Verhältnis von 1:3 isoliert man in THF den bicyclischen Tris(THF)-Komplex Dicalcium-[bis(trimethylsilyl)amid]-tris[μ -tri-*iso*-propylsilylphosphanid] **4** entsprechend Gl. (4) in guter Ausbeute.

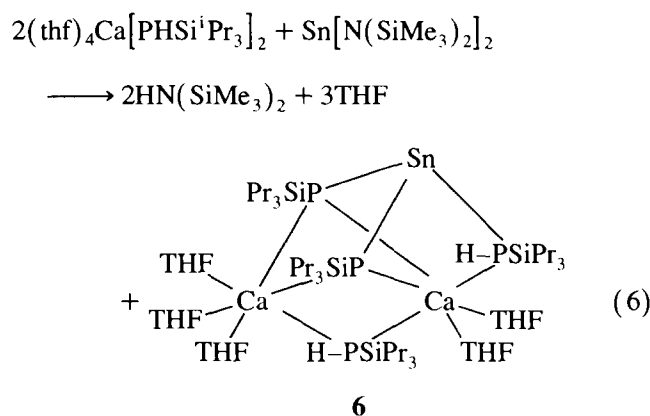


Gibt man nun die stöchiometrisch vierfache Menge an Phosphan **1** zum in THF vorgelegten dimeren Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid], so synthetisiert man entsprechend Gl. (5) quantitativ Tetrakis(THF)calcium-bis(tri-*iso*-propylsilylphosphanid) **5**. Diese Verbindung ist wesentlich empfindlicher gegenüber Wärme und Protolyse als das zuvor beschriebene Derivat **3**. Bei allen

diesen Derivaten handelt es sich um farblose, gut kristallisierende Feststoffe.



Obwohl hier in benzolischer und Toluol-Lösung ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen der oben genannten monomeren Verbindung **5** und einer dimeren Spezies NMR-spektroskopisch beobachtet werden kann, gelang uns die Kristallstrukturanalyse an dem dimeren Derivat nicht. In bei Raumtemperatur an Toluol- d_8 -Lösungen aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren treten außerordentlich breite Singulets bei -313 und -288 ppm auf, wobei das monomere Derivat das zu hohem Feld verschobene Signal hervorruft. Nach unseren Erfahrungen in der Chemie der Barium-phosphanide [16] beim Stabilisieren von Polyederstrukturen durch Anbieten von Stannylene unter Ausbildung von bimetalischen Derivaten wurde auch hier dem Derivat **5** ein Äquivalent Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene angeboten. Die zuvor farblose Lösung wird sofort orange. NMR-spektroskopisch läßt sich 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan nachweisen; aufgrund der später noch zu besprechenden Spektren ergibt sich die auch kristallstrukturanalytisch charakterisierte Verbindung **6**, in der das Zinn(II)atom pyramidal an drei Phosphoratome gebunden ist (Gl. (6)). Das Molekül läßt sich durch zwei flächenverknüpfte trigonale Ca_2P_3 - und CaSnP_3 -Bipyramiden mit den Metallatomen in apicaler Position beschreiben, wobei die den beiden Bipyramiden gemeinsamen Phosphoratome den Phosphandiid-Substituenten angehören und μ_2 -verbrückende $^i\text{Pr}_3\text{Si}-\text{P}(\text{H})$ -Liganden auftreten.



Kristallines, oranges **6** ist nur mäßig protolyseempfindlich. Während bei **5** in Lösung Monomer-Dimer-Gleichgewichte auftreten, werden durch die Inkorporation von Zinn(II)atomen in den Polyeder dynamische Austauschprozesse der Liganden unterbunden.

2.2. NMR-Spektroskopie

Die einfach und doppelt mit Tri-*iso*-propylsilyl-Gruppen substituierten Phosphane **1** und **2** weisen chemische $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen von $-273,9$ bzw. $-286,2$ ppm auf. Diese Werte liegen im weiten für silylsubstituierte Phosphane charakteristischen Bereich wie beispielsweise $\text{F}_3\text{Si}-\text{PH}_2$ mit -290 , $\text{H}_3\text{Si}-\text{PH}_2$ mit -274 und $\text{Me}_3\text{Si}-\text{PH}_2$ mit -235 ppm [17]; auch bei diesen Derivaten führt das Einführen einer weiteren Silylgruppe zur Hochfeldverschiebung der Phosphoresonanz. Während die beiden Verbindungen **1** und **2** ähnliche ($^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$)-Werte aufweisen, fallen die großen Unterschiede bei den $^1\text{J}(\text{P}-\text{Si})$ -Kopplungskonstanten auf. Während in **1** ein Wert von 29 Hz beobachtet wird, tritt in **2** eine um etwa 12 Hz größere Kopplungskonstante auf. Dieser Befund tritt nochmals bei den Kopplungen zwischen dem Phosphoratom und den Kohlenstoffatomen der *iso*-Propylreste auf. Auch die $^1\text{J}(\text{P}-\text{H})$ -Kopplungskonstante ist bei Derivat **2** mit einem Wert von 203 Hz etwa 10% größer als diejenige des Monosubstitutionsproduktes **1**.

Die verbrückend zwischen zwei Calciumatomen auftretenden Tri-*iso*-propylsilylphosphanid-Substituenten weisen ähnliche chemische $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen auf wie die Phosphane, während die bei -60°C in Toluol monomer vorliegende Verbindung **5** mit einem δ -Wert von $-313,4$ ppm deutlich zu hohem Feld verschoben ist. Die Substitution zweier Wasserstoffatome durch Zinn(II) in Derivat **6** führt hingegen zu einer drastischen Tieffeldverschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz. In dieser Verbindung beobachtet man auch mit Werten von 3,5 und 31,6 sowie 80,2 Hz eine außerordentlich große Streubreite der $^2\text{J}(\text{P}-\text{P})$ -Kopplungskonstanten. Eine ungewöhnlich große $^2\text{J}(\text{P}-\text{P})$ -Kopplungskonstante von 135 Hz errechnet sich im heteroleptischen Derivat **3** aus einem $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spektrum (Abb. 1), gepaart mit einem kleinen $^1\text{J}(\text{P}-\text{H})$ -Wert von nur 158 Hz. Die PH-Gruppen von Verbindung **4** spalten sowohl im ^1H - als auch im ^{31}P -NMR-Spektrum entsprechend eines $\text{AA}'_2\text{XX}'\text{X}''$ -Typs (Abb. 2) auf, woraus sich $^2\text{J}(\text{P}-\text{P})$ - und $^1\text{J}(\text{P}-\text{H})$ -Kopplungen von 95 bzw. 180 Hz abschätzen lassen. Andererseits führt die

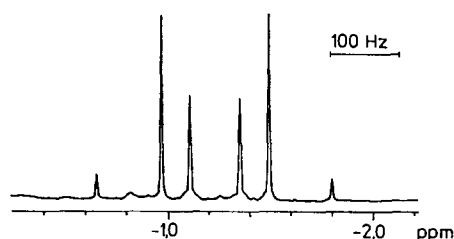


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum (AA' -Teilspektrum eines Spektrums vom $\text{AA}'\text{XX}'$ -Typ) der PH-Gruppe in Verbindung **3** (Meßfrequenz: 300,132 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 30°C).

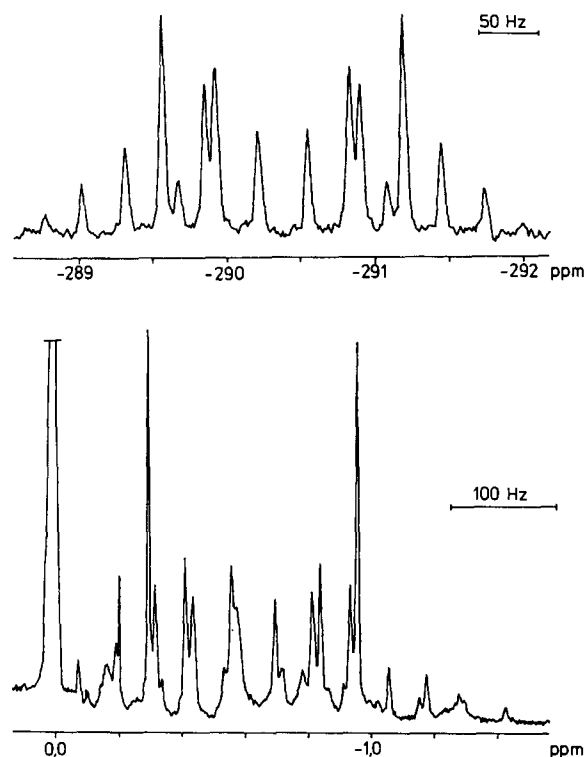


Abb. 2. ^{31}P - (oben, Meßfrequenz: 121,494 MHz) und ^1H -NMR-Spektren (unten, Meßfrequenz: 300,132 MHz) der PH-Fragmente in Verbindung **4** (siehe Text). Das Protonenspektrum wird von Signalen des 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazans sowie von ^{13}C - und ^{29}Si -Satelliten benachbarter Gruppen überlagert ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 30°C).

Metallierung des Phosphans **1** zu einer Verkleinerung der $^2\text{J}(\text{P}-\text{C})$ - und der $^3\text{J}(\text{P}-\text{C})$ -Kopplungskonstanten, so daß man bei den meisten Phosphaniden nur noch Singulets beobachten kann; eine Ausnahme bildet hier das heteroleptische Derivat **3**.

Die chemische Verschiebung des an das Phosphoratom gebundenen Protons variiert über einen weiten Bereich. So registriert man Werte von 1,0 für **5**, $-0,62$ für **4** und $-1,23$ ppm für Derivat **3**. Die hier beobachtete Hochfeldverschiebung gegenüber dem Phosphan **1** ist bei den Lithium-phosphaniden wesentlich stärker ausgeprägt. Stellvertretend seien hier die Beispiele $\text{PH}_3/\text{LiPH}_2$ ($1,73/-1,23$ ppm [14,18]), $\text{H}_3\text{SiPH}_2/\text{LiPHSiH}_3$ ($1,35/-2,26$ ppm [17,18]) und $\text{Me}_3\text{SiPH}_2/\text{LiPHSiMe}_3$ ($1,16/-1,85$ ppm [17,18]) genannt. Im allgemeinen nimmt mit der Metallierung sowohl bei den Lithium- als auch bei den Calciumverbindungen die $^1\text{J}(\text{P}-\text{H})$ -Kopplungskonstante ab, eine Ausnahme bilden die an Zinn(II)atome gebundenen Phosphanid-Substituenten.

2.3. Molekül- und Kristallstrukturen

Allen hier besprochenen Verbindungen ist der sterisch außerordentlich anspruchsvolle Tri-*iso*-propylsilyl-

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **2**. U_{eq} wird als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors berechnet

	x	y	z	U_{eq}
P	2819(1)	-236(1)	7387(1)	30(1)
Si(1)	1572(1)	826(1)	6532(1)	21(1)
C(11)	587(1)	1590(2)	6852(1)	29(1)
C(111)	383(2)	447(3)	7399(1)	43(1)
C(112)	317(2)	1949(4)	6251(1)	49(1)
C(12)	1909(1)	2718(2)	6060(1)	28(1)
C(121)	2951(1)	2836(3)	6139(1)	42(1)
C(122)	1318(2)	2823(3)	5288(1)	38(1)
C(13)	1191(1)	-1097(2)	5915(1)	26(1)
C(131)	776(2)	-2604(2)	6215(1)	36(1)
C(132)	1980(2)	-1774(3)	5662(1)	39(1)
Si(2)	3464(1)	1520(1)	8316(1)	22(1)
C(21)	4531(1)	2598(2)	8195(1)	29(1)
C(211)	5085(2)	1481(3)	7840(1)	41(1)
C(212)	5192(2)	3341(4)	8878(1)	49(1)
C(22)	2642(1)	3242(2)	8458(1)	29(1)
C(221)	2500(2)	4743(3)	7946(1)	36(1)
C(222)	2930(2)	3958(3)	9202(1)	44(1)
C(23)	3801(1)	-14(2)	9090(1)	29(1)
C(231)	2945(2)	-805(3)	9226(1)	41(1)
C(232)	4481(2)	-1448(3)	9046(1)	39(1)

Rest mit einem großen Kegelwinkel gemeinsam. Durch die räumliche Enge am Siliciumatom zeichnet sich dieser Substituent auch durch verlängerte Si–C-Bindungen aus [19], worauf nicht im einzelnen eingegangen werden soll.

Die Silylgruppen im Bis(tri-*iso*-propylsilyl)phosphan **2** unterscheidet man durch die erste Laufzahl n , während bei der Numerierung der Kohlenstoffatome mit

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) sowie Torsionswinkel ($^\circ$) von **2**. Das Vorzeichen des Winkels $\phi(A-B-C-D)$ ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch eine Drehung im Uhrzeigersinn mit der Bindung C–D zur Deckung gebracht wird

(a) Bindungslängen:	$n = 1$	$n = 2$
P–Si(n)	226,0(1)	227,0(1)
P–H1	125(3)	
Si(n)–C($n1$)	190,1(2)	189,9(2)
Si(n)–C($n2$)	190,4(2)	190,4(2)
Si(n)–C($n3$)	190,6(2)	190,1(2)
(b) Bindungswinkel:	$n = 1$	$n = 2$
H1–P–Si(n)	94(1)	97(1)
Si1–P–Si2	116,67(3)	
P–Si(n)–C($n1$)	113,46(6)	107,84(6)
P–Si(n)–C($n2$)	111,91(6)	114,71(6)
P–Si(n)–C($n3$)	102,83(6)	104,18(6)
C($n1$)–Si(n)–C($n2$)	107,55(8)	109,71(8)
C($n1$)–Si(n)–C($n3$)	111,30(8)	111,67(8)
C($n2$)–Si(n)–C($n3$)	109,76(8)	108,67(8)
(c) Torsionswinkel:		
Si2–P–Si1–C13	-174,85(6)	
Si1–P–Si2–C23	+142,16(6)	

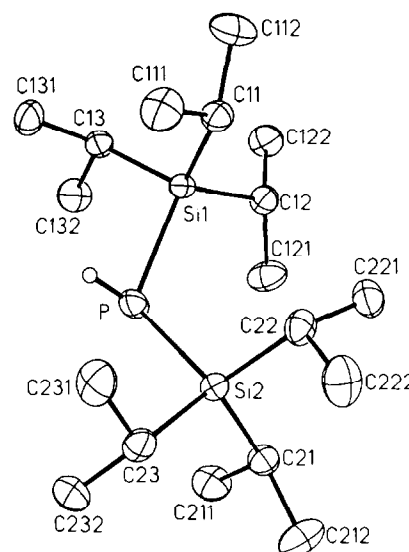


Abb. 3. Strukturmodell und Numerierungsschema von **2**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen bis auf das an P1 gebundene H1-Atom nicht eingezeichnet.

zunehmender Entfernung zum Siliciumatom weitere Ziffern hinzugefügt werden. In Tabelle 1 sind die Ortskoordinaten und äquivalenten Auslenkungsparameter aufgelistet, in Tabelle 2 ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Abb. 3 zeigt das Strukturmodell von Verbindung **2**. Aufgrund der Kristallqualität gelang die isotrope Verfeinerung aller Wasserstoffatome. Man beobachtet bei Röntgenbeugungsmethoden erwartungsgemäß eine im Vergleich zum Phosphan PH_3 (141,9 pm [20]) kürzere P–H-Bindung von 125(3) pm. Das Phosphoratom ist mit einer Winkelsumme von 308° pyramidal umgeben, wobei aufgrund des sterischen Anspruchs der Silylgruppen der Si1–P–Si2-Bindungswinkel mit einem Wert von $116,7^\circ$ deutlich größer ist als die Si–P–H-Winkel mit 96° (H–P–H-Winkel in PH_3 , $93,5^\circ$ [20]). Trotz des sterischen Anspruchs der Substituenten, der sich zwar deutlich auf die Si–C-Bindungen auswirkt, beobachtet man mit Werten von 226 bzw 227 pm keine aufgeweiteten P–Si-Bindungslängen. Im Tris(trimethylsilyl)phosphan treten mit 226 pm ähnliche Si–P-Abstände auf [21].

Heteroleptisches (1,2-Dimethoxyethan-O,O')calcium-[bis(trimethylsilyl)amid]-(tri-*iso*-propyl-silylphosphanid) **3** kristallisiert als zentrosymmetrisches Dimeres, wobei die Amidgruppen terminal und die Phosphanido-Substituenten verbrückend angeordnet sind. In Abb. 4 ist das Strukturmodell und das Numerierungsschema von Verbindung **3** dargestellt. Tabelle 3 enthält die Ortskoordinaten und thermischen Auslenkungsparameter der schwereren Atome, in Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengestellt.

Auch bei dieser Verbindung gelang die isotrope Verfeinerung aller Wasserstoffatome. Man beobachtet eine

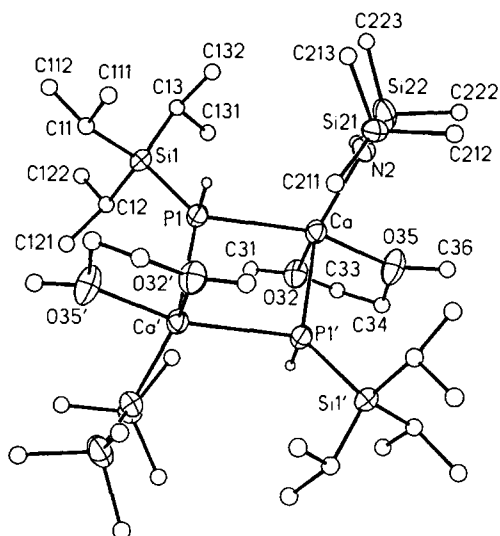


Abb. 4. Strukturmodell und Nummerierungsschema von **3**. Die Ellipsoide der Schweratome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die Kohlenstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit wegen mit willkürlichen Radien dargestellt. Bis auf die an die Phosphoratome gebundenen H-Atome wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet.

P–H-Bindung von 129(4) pm und einen P–Si-Abstand von 225 pm. Trotz der im Vergleich zu **2** höheren Koordinationszahl von vier am Phosphoratom ist die

Tabelle 3

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **3**. U_{eq} wird als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors berechnet

	x	y	z	U_{eq}
Ca	5646(1)	-15(1)	1015(1)	31(1)
P(1)	3732(1)	1108(1)	90(1)	32(1)
Si(1)	2615(1)	2584(1)	184(1)	33(1)
C(11)	923(3)	2450(3)	-245(2)	49(1)
C(111)	239(4)	1448(4)	-110(2)	72(1)
C(112)	99(4)	3412(4)	-172(3)	96(2)
C(12)	3420(3)	3720(2)	-160(2)	46(1)
C(121)	3296(4)	3650(3)	-847(2)	64(1)
C(122)	3080(5)	4845(3)	14(3)	74(1)
C(13)	2605(3)	2928(3)	1012(1)	58(1)
C(131)	3921(4)	3269(5)	1343(2)	81(1)
C(132)	2103(5)	2036(5)	1356(2)	90(2)
N(2)	4699(2)	-655(2)	1795(1)	37(1)
Si(21)	3763(1)	-1725(1)	1619(1)	39(1)
C(211)	3615(3)	-2021(3)	786(1)	45(1)
C(212)	4392(4)	-2970(3)	2030(2)	54(1)
C(213)	2081(3)	-1562(4)	1747(2)	68(1)
Si(22)	4980(1)	-55(1)	2485(1)	50(1)
C(221)	5885(6)	1188(4)	2457(2)	88(2)
C(222)	5880(6)	-882(4)	3107(2)	93(2)
C(223)	3528(7)	326(5)	2802(2)	100(2)
C(31)	6861(3)	2487(3)	803(2)	50(1)
O(32)	7147(2)	1430(2)	1008(1)	44(1)
C(33)	8347(3)	1346(3)	1394(2)	66(1)
C(34)	8725(3)	250(4)	1486(3)	76(1)
O(35)	7714(2)	-359(2)	1628(1)	56(1)
C(36)	8080(5)	-1346(3)	1910(2)	72(1)

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) sowie Torsionswinkel ($^\circ$) von **3**. Das Vorzeichen des Winkels $\phi(\text{A}-\text{B}-\text{C}-\text{D})$ ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch eine Drehung im Uhrzeigersinn mit der Bindung C–D zur Deckung gebracht wird

(a) Bindungslängen:			
Ca–P1	300,5(1)	Ca–N2	230,9(2)
Ca–P1'	300,0(1)	Ca–O32	244,2(2)
Ca–O35	243,5(2)	P1–Si1	225,2(1)
P1–H1	129(4)	N2–Si21	169,3(2)
N2–Si22	169,4(2)	Si1–C11	190,7(3)
Si1–C12	190,7(3)	Si1–C13	189,8(3)
(b) Bindungswinkel:			
Ca–P1–Ca'	96,95(3)	P1–Ca–P1'	83,05(3)
N2–Ca–P1	110,19(6)	N2–Ca–P1'	130,24(6)
P1–Ca–O32	90,75(5)	P1–Ca–O35	156,60(6)
P1'–Ca–O32	95,71(6)	P1'–Ca–O35	93,79(7)
Ca–P1–Si1	129,91(3)	Ca'–P1–Si1	131,19(3)
Ca–P1–H1	90(2)	Ca'–P1–H1	94(2)
Si1–P1–H1	98(2)	Si21–N2–Si22	125,1(1)
Ca–N2–Si21	115,3(1)	Ca–N2–Si22	119,6(1)
(c) Torsionswinkel:			
P1'–Ca–P1–Si1	-165,20(5)	O32–Ca–P1–Si1	-69,54(7)
O35–Ca–P1–Si1	-81,8(2)	N2–Ca–P1–Si1	+64,36(8)

P–Si-Bindung geringfügig kürzer. Die Ca–P-Abstände weisen mit 300 pm große Werte auf, wobei im monomeren Komplex $(\text{tmta})_2\text{Ca}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit einem achtfach koordiniertem Calciumatom fast ähnlich große Werte auftreten [11]. Allerdings bewegen sich die Ca–P-Abstände im bimetalischen, dreikernigen Komplex $\text{Ca}_2\text{Sn}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_5\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ zwischen 288 und 290 pm [22]. Der zentrale planare, viergliedrige Ca_2P_2 -Cyclus ist stark rautenförmig verzerrt; man beobachtet P–Ca–P-Bindungswinkel von 83° . Mit einem P1'–Ca–P1–Si1-Torsionswinkel von $-165,20(5)^\circ$ liegt die Silylgruppe aus sterischen Gründen fast in der Ca_2P_2 -Ebene, während die P1–H1-Bindung senkrecht zu dieser Ebene steht. Die Ca–N-Bindung zum terminal gebundenen Bis(trimethylsilyl)amido-Rest ist mit einem Wert von 231 pm aufgeweitet gegenüber den im homoleptischen (1,2-Dimethoxyethan-O,O')calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] gemessenen Ca–N-Abständen [10]. Die Ca–O-Bindungslängen liegen hingegen im charakteristischen Bereich wie in zahlreichen anderen Verbindungen.

Im monomeren Tetrakis(tetrahydrofuran-O)calcium-bis(tri-*iso*-propylsilylphosphanid) **5** sind die Phosphanid-Substituenten trans-ständig angeordnet. Abb. 5 zeigt das Strukturmodell und das Nummerierungsschema dieser Verbindung. In Tabelle 5 sind die Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter zusammengestellt, in Tabelle 6 ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet. Das Calciumatom liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum und ist oktaedrisch koordiniert.

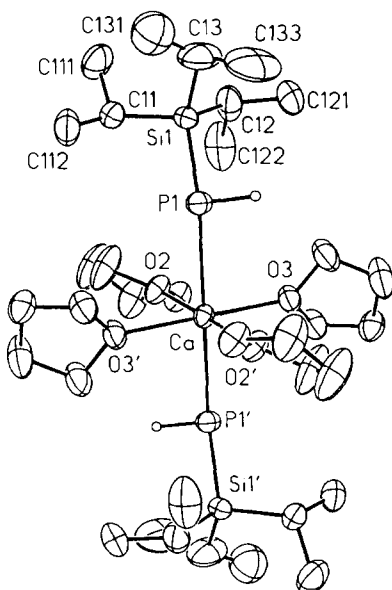


Abb. 5. Strukturmodell und Numerierungsschema von **5**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Der Übersichtlichkeit wegen wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome mit Ausnahme der an P1 und P1' gebundenen verzichtet. Die Atome der durch die kristallographische Symmetrie erzeugten zweiten Molekülhälfte sind mit einem Apostroph gekennzeichnet, die Beschriftung ist sinngemäß zu ergänzen.

Wegen der Koordinationszahl drei der Phosphoratome beobachtet man hier einen geringfügig kürzeren Ca–P-Abstand von 295 pm. Wie bei den vorher diskutierten Verbindungen gelang auch hier die isotrope Ver-

Tabelle 5

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **5**. U_{eq} wird als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors berechnet

	x	y	z	U_{eq}
Ca	5000	5000	5000	31(1)
P(1)	6611(1)	4015(1)	6870(1)	37(1)
Si(1)	6970(1)	2235(1)	7950(1)	38(1)
C(11)	8472(5)	1060(3)	6825(4)	50(1)
C(111)	8819(7)	-268(4)	7387(6)	72(1)
C(112)	10091(7)	1398(5)	6068(6)	83(2)
C(12)	5060(6)	1607(4)	8740(4)	71(1)
C(121)	3742(7)	2360(6)	9778(5)	81(2)
C(122)	4286(7)	1490(7)	7798(7)	89(2)
C(13)	7817(9)	2299(5)	9183(5)	92(2)
C(131)	9579(13)	2042(15)	8913(15)	102(3)
C(132)	8098(14)	1217(8)	10051(9)	102(3)
C(133)	7064(12)	3460(6)	9856(6)	134(3)
O(2)	5125(3)	3080(2)	4434(2)	44(1)
C(21)	3714(5)	2713(3)	4434(4)	51(1)
C(22)	4391(6)	1776(4)	3533(5)	74(1)
C(23)	6118(6)	1213(5)	3551(7)	95(2)
C(24)	6568(6)	2122(4)	3958(6)	84(2)
O(3)	2252(3)	5137(2)	6463(2)	45(1)
C(31)	1834(5)	5058(6)	7778(3)	76(1)
C(32)	167(5)	5900(6)	8248(4)	75(1)
C(33)	-563(4)	6094(4)	7242(4)	53(1)
C(34)	703(4)	5254(4)	6296(3)	50(1)

Tabelle 6

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) sowie Torsionswinkel für **5**. Das Vorzeichen des Winkels $\phi(A-B-C-D)$ ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch eine Drehung im Uhrzeigersinn mit der Bindung C–D zur Deckung gebracht wird

(a) Bindungslängen:			
Ca–P1	294,7(1)	P1–H1	139(3)
Ca–O2	236,2(2)	Si1–C11	190,4(4)
Ca–O3	241,0(2)	Si1–C12	190,4(5)
P1–Si1	219,6(1)	Si1–C13	188,7(5)
(b) Bindungswinkel:			
P1–Ca–O2	96,54(6)	P1–Si1–C11	106,8(1)
P1–Ca–O3	93,88(6)	P1–Si1–C12	116,0(2)
O2–Ca–O3	91,92(9)	P1–Si1–C13	111,2(2)
Ca–P1–Si1	133,34(4)	C11–Si1–C12	105,1(2)
Ca–P1–H1	102(1)	C11–Si1–C13	110,6(2)
H1–Si1–Si1	97(1)	C12–Si1–C13	107,0(3)
(c) Torsionswinkel:			
O2–Ca–P1–Si1	-21,26(8)	O2'–Ca–P1–Si1	+158,74(8)
O3–Ca–P1–Si1	+71,12(9)	O3'–Ca–P1–Si1	-108,88(9)

feinerung der Wasserstoffatome. Der P–H-Abstand von 139(3) pm ist deutlich aufgeweitet gegenüber denjenigen der oben besprochenen Verbindungen. Das Phosphoratom ist mit einer Winkelsumme von 333° deutlich schwächer pyramidal koordiniert als das oben besprochene Bis(tri-*iso*-propylsilyl)phosphan **2**. Während die P–H-Bindung durch die Metallierung aufgeweitet wird, beobachtet man eine deutliche Verkürzung der P–Si-Abstände auf nur 220 pm, während die Si–C-Bindungslängen von den Manipulationen am Phosphoratom unberührt bleiben.

Bei Verbindung **6** liegt ein heterobimetallisches Derivat vor; das zentrale Strukturelement besteht aus einer trigonalen Ca_2P_3 -Bipyramide mit den Metallatomen in apicaler Position. Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die durch die erste Laufzahl n unterschieden werden. Die Phosphoratome P($n1$) gehören zu den verbrückend auftretenden Tri-*iso*-propylsilylphosphanid-Liganden, während die zwei anderen Phosphoratome P($n2$) und P($n3$) den Tri-*iso*-propylsilylphosphandiid-Substituenten angehören, die zusätzlich durch die Zinn(II)atome Sn(n) verbunden werden. Abb. 6 zeigt das Strukturmodell von Molekül **1** ($n = 1$) sowie das Numerierungsschema, das bis auf die erste Ziffer n der des zweiten Moleküls gleicht. In Tabelle 7 und 8 sind die Ortskoordinaten und äquivalenten, isotropen Auslenkungsparameter sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengestellt.

Die Calcium–Phosphor-Abstände variieren mit Werten von 288 bis 302 pm über einen weiten Bereich, wobei die Bindungslängen zu den $^1\text{Pr}_3\text{Si}(\text{H})\text{P}$ -Liganden im oberen Bereich liegen. Wesentlich stärker ausgeprägt ist dieser Befund bei den Zinn(II)atomen Sn1 und Sn2, wo ein Bindungslängenunterschied von etwa 15 pm

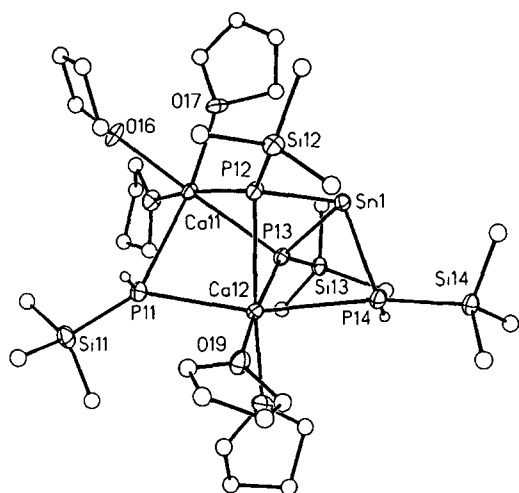


Abb. 6. Strukturmodell und Numerierungsschema des Moleküls 1 von 6. Die Ellipsoide der Schweratome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die Kohlenstoffatome mit willkürlichen Radien dargestellt. Bis auf die an P11 und P14 gebundenen H-Atome wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet.

auftritt. Die P(*n*4)–Si(*n*4)-Bindungen der Phosphanidgruppen, die das Calcium- und Zinn(II)atom verbrücken, sind deutlich aufgeweitet gegenüber den anderen P–Si-Abständen. Abb. 7 zeigt die zentralen Strukturfragmente in stereoskopischer Darstellung. Die beiden Moleküle mit *n* = 1 und 2 unterscheiden sich nur geringfügig.

Alle Calciumatome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die Koordinationszahl durch die Komplexierung von THF-Molekülen auf sechs ergänzt wird. Bedingt durch die trigonal bipyramidale Ca₂P₃-Struktur sind die drei THF-Liganden an Ca(*n*1) facial, die beiden an Ca(*n*2) cis-ständig angeordnet. Die Ca–O-Abstände beobachtet man mit Werten von 237 bis 243 pm im charakteristischen Bereich.

2.4. Schwingungsspektroskopie

Die P–H-Streckschwingungen von Tri-*iso*-propylsilyl- und Bis(tri-*iso*-propylsilyl)phosphan 1 und 2 beobachtet man im charakteristischen Bereich bei etwa 2300 cm⁻¹, wobei bei 1 die Banden $\nu_{as}(P-H)$ und $\nu_s(P-H)$ zusammenfallen. Bei dem an einem Einkristall aufgenommenen Ramanspektrum von HP(SiⁱPr₃)₂ treten überraschenderweise zwei nahe beieinander liegende Banden auf. Dieser in Abb. 8 dargestellte Befund ist ein Charakteristikum der festen Phase: Nimmt man die Schwingungsspektren an der Schmelze oder einer Nujolverreibung auf, läßt sich nur eine Bande erkennen, wohingegen bei der Vermessung der festen Phase (Einkristall und erstarrte Schmelze) zwei Banden zu beobachten sind. Die Erklärung gelingt mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse: Verbindung 2 kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *P*2₁/*c*, so daß offensichtlich eine intermolekulare Kopplung der P–H-

Tabelle 7

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 6. U_{eq} wird als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors berechnet

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Sn(1)	7143(1)	7616(1)	1173(1)	31(1)
Ca(11)	4783(1)	7584(1)	1582(1)	29(1)
Ca(12)	6526(1)	7335(1)	2760(1)	29(1)
P(11)	4735(2)	7412(1)	2988(1)	38(1)
Si(11)	3826(2)	7041(1)	3685(1)	45(1)
C(111)	3614(7)	7570(7)	4314(6)	73(4)
C(112)	4311(9)	7559(8)	4743(6)	109(6)
C(113)	3314(10)	8227(7)	4055(8)	120(6)
C(114)	2815(6)	6917(6)	3338(6)	69(4)
C(115)	2138(7)	6774(7)	3809(7)	102(5)
C(116)	2552(7)	7375(8)	2813(7)	107(5)
C(117)	4264(8)	6240(5)	4061(6)	68(4)
C(118)	4483(9)	5791(6)	3576(7)	100(5)
C(119)	3793(10)	5896(7)	4594(6)	119(6)
P(12)	6137(1)	8334(1)	1744(1)	30(1)
Si(12)	6552(2)	9301(1)	1657(1)	37(1)
C(121)	7606(6)	9311(5)	1975(6)	60(3)
C(122)	7630(7)	9173(5)	2684(6)	68(4)
C(123)	8073(8)	9902(6)	1779(7)	92(5)
C(124)	5781(7)	9821(5)	2060(6)	64(4)
C(125)	5512(7)	9531(6)	2712(6)	73(4)
C(126)	6016(8)	10510(5)	2075(7)	85(4)
C(127)	6582(7)	9706(5)	834(6)	63(3)
C(128)	7198(9)	9360(5)	439(6)	84(4)
C(129)	5750(9)	9771(6)	536(7)	105(5)
P(13)	6238(1)	6724(1)	1654(1)	29(1)
Si(13)	6524(2)	5861(1)	1204(1)	33(1)
C(131)	7625(5)	5596(4)	1138(5)	40(3)
C(132)	8042(6)	5368(5)	1757(5)	58(3)
C(133)	8135(6)	6068(5)	746(5)	54(3)
C(134)	5971(6)	5190(4)	1649(6)	54(3)
C(135)	6230(8)	4528(5)	1466(7)	87(5)
C(136)	5986(8)	5150(5)	2349(6)	79(4)
C(137)	6142(6)	5967(6)	376(5)	59(3)
C(138)	5205(7)	6013(8)	332(6)	105(5)
C(139)	6485(8)	5486(7)	-42(6)	102(5)
P(14)	8188(2)	7365(1)	2164(1)	37(1)
Si(14)	9511(2)	7499(1)	1969(1)	35(1)
C(141)	9990(6)	6757(5)	1689(5)	52(3)
C(142)	9933(8)	6163(5)	2157(6)	83(4)
C(143)	10868(7)	6822(6)	1442(7)	90(5)
C(144)	9661(6)	8191(5)	1348(5)	50(3)
C(145)	9421(7)	8053(6)	689(5)	68(4)
C(146)	10501(7)	8458(5)	1326(6)	70(4)
C(147)	10035(6)	7676(5)	2683(5)	47(3)
C(148)	9741(7)	8341(5)	2858(5)	69(4)
C(149)	9939(7)	7203(6)	3258(5)	69(4)
O(15)	3823(4)	6820(3)	1455(3)	41(2)
C(151)	3212(7)	6791(5)	1002(5)	62(4)
C(152)	3033(7)	6127(6)	997(6)	73(4)
C(153)	3164(8)	5881(6)	1676(7)	90(5)
C(154)	3869(7)	6227(5)	1860(5)	58(3)
O(16)	3667(4)	8378(3)	1549(3)	45(2)
C(161)	2855(7)	8453(5)	1328(6)	67(4)
C(162)	2664(7)	9148(6)	1120(6)	72(4)
C(163)	3352(9)	9457(6)	1389(6)	82(4)
C(164)	3787(7)	8936(5)	1829(6)	65(4)
O(17)	4653(4)	7878(3)	463(3)	46(2)
C(171)	4256(12)	8397(8)	133(7)	132(7)
C(172)	4493(17)	8419(10)	-530(1)	170(9)

Tabelle 7 (continued)

	x	y	z	U_{eq}
C(173)	5247(16)	8446(16)	– 404(14)	51(7)
C(174)	5443(14)	7927(16)	33(17)	81(11)
C(175)	5185(19)	7980(2)	– 554(12)	72(10)
C(176)	5089(18)	7528(14)	16(10)	61(7)
O(18)	6898(4)	6434(3)	3485(3)	47(2)
C(181)	6606(8)	6327(6)	4112(7)	90(5)
C(182)	6674(9)	5630(6)	4292(7)	92(5)
C(183)	7329(13)	5412(7)	3914(7)	148(9)
C(184)	7485(8)	5932(6)	3408(6)	87(4)
O(19)	6895(4)	7827(3)	3641(3)	43(2)
C(191)	6401(7)	8183(6)	4028(6)	73(4)
C(192)	6929(8)	8486(8)	4407(7)	108(6)
C(193)	7762(7)	8239(6)	4327(6)	79(4)
C(194)	7701(6)	7761(6)	3905(5)	66(4)
Sn(2)	8299(1)	7602(1)	– 3710(1)	29(1)
Ca(21)	10652(1)	7757(1)	– 3339(1)	30(1)
Ca(22)	8981(1)	7154(1)	– 2182(1)	29(1)
P(21)	10744(2)	7207(1)	– 1992(1)	31(1)
Si(21)	11473(2)	7256(1)	– 1146(1)	31(1)
C(211)	11176(6)	8030(4)	– 848(5)	39(3)
C(212)	11069(7)	8594(5)	– 1378(5)	62(3)
C(213)	11739(7)	8186(5)	– 330(5)	64(3)
C(214)	11245(6)	6597(4)	– 494(4)	44(3)
C(215)	10352(7)	6598(5)	– 302(5)	53(3)
C(216)	11513(7)	5941(5)	– 644(5)	64(3)
C(217)	12599(6)	7181(5)	– 1331(4)	46(3)
C(218)	12906(7)	7741(6)	– 1738(5)	72(4)
C(219)	13159(7)	6983(6)	– 769(6)	74(4)
P(22)	9506(1)	6798(1)	– 3379(1)	27(1)
Si(22)	9349(2)	5920(1)	– 3787(1)	33(1)
C(221)	8293(6)	5634(5)	– 3644(5)	44(3)
C(222)	8026(8)	5138(5)	– 4053(6)	79(4)
C(223)	8137(7)	5391(6)	– 2964(5)	74(4)
C(224)	9512(6)	6004(4)	– 4661(4)	39(3)
C(225)	10360(7)	6198(5)	– 4858(5)	58(3)
C(226)	8872(6)	6466(5)	– 5016(4)	45(3)
C(227)	10098(7)	5274(4)	– 3420(5)	51(3)
C(228)	10216(7)	4708(5)	– 3778(5)	62(3)
C(229)	10890(6)	5479(5)	– 3231(6)	66(4)
P(23)	9057(1)	8330(1)	– 3061(1)	28(1)
Si(23)	8354(2)	9257(1)	– 3208(1)	32(1)
C(231)	7244(6)	9145(5)	– 3053(5)	48(3)
C(232)	6647(7)	9722(6)	– 3268(6)	80(4)
C(233)	7068(7)	8910(7)	– 2356(6)	86(4)
C(234)	8441(6)	9670(4)	– 4026(5)	45(3)
C(235)	8006(7)	9346(5)	– 4509(5)	64(3)
C(236)	9315(7)	9779(5)	– 4233(6)	73(4)
C(237)	8734(9)	9820(5)	– 2680(7)	86(5)
C(238)	8365(7)	10498(5)	– 2797(5)	64(3)
C(239)	9372(10)	9696(6)	– 2298(8)	133(8)
P(24)	7339(2)	7143(1)	– 2734(1)	41(1)
Si(24)	6066(2)	7014(1)	– 3003(1)	44(1)
C(241)	5548(6)	7822(5)	– 3265(5)	57(3)
C(242)	4617(6)	7836(6)	– 3262(6)	86(4)
C(243)	5844(7)	8143(5)	– 3881(6)	79(4)
C(244)	5532(7)	6617(7)	– 2289(6)	81(4)
C(245)	5500(8)	7043(8)	– 1764(7)	114(6)
C(246)	5926(8)	5951(7)	– 2056(6)	97(5)
C(247)	6040(6)	6451(5)	– 3607(5)	50(3)
C(248)	6409(7)	6674(6)	– 4230(5)	64(3)
C(249)	5205(7)	6191(6)	– 3691(6)	86(4)
O(25)	11538(4)	8608(3)	– 3309(3)	49(2)
C(251)	12370(7)	8723(5)	– 3441(6)	76(4)

Tabelle 7 (continued)

	x	y	z	U_{eq}
C(252)	12368(9)	9398(6)	– 3784(6)	84(4)
C(253)	11524(8)	9691(6)	– 3667(6)	76(4)
C(254)	11171(7)	9212(5)	– 3185(6)	66(3)
O(26)	10681(4)	8125(3)	– 4439(3)	48(2)
C(261)	11264(7)	8453(6)	– 4841(5)	66(4)
C(262)	11000(7)	8431(6)	– 5485(5)	71(4)
C(263)	10090(8)	8473(6)	– 5410(5)	74(4)
C(264)	9950(6)	8111(5)	– 4794(5)	49(3)
O(27)	11928(4)	7211(3)	– 3573(3)	52(2)
C(271)	12118(8)	6905(6)	– 4101(6)	86(5)
C(272)	12770(9)	6432(7)	– 3922(8)	101(5)
C(273)	12822(8)	6373(6)	– 3232(8)	91(5)
C(274)	12523(7)	7007(7)	– 3105(6)	78(4)
O(28)	8453(4)	7580(3)	– 1295(3)	53(2)
C(281)	7721(9)	7502(7)	– 943(6)	91(5)
C(282)	7461(7)	8103(7)	– 782(6)	78(4)
C(283)	8191(9)	8490(7)	– 818(6)	87(4)
C(284)	8813(8)	8093(7)	– 1080(7)	94(5)
O(29)	8922(4)	6128(3)	– 1597(3)	47(2)
C(291)	8261(7)	5889(6)	– 1227(6)	75(4)
C(292)	8490(8)	5196(6)	– 1020(7)	88(4)
C(293)	9386(8)	5159(5)	– 1025(6)	73(4)
C(294)	9570(7)	5634(5)	– 1587(5)	53(3)
CB11	9913(13)	9737(9)	– 444(9)	44(5)
CB12	9318(18)	9922(13)	– 206(15)	88(9)
CB13	9383(14)	10022(11)	275(12)	60(7)
CB21	4374(21)	9657(16)	– 4939(18)	112(11)
CB22	5464(22)	9979(18)	4596(17)	116(11)
CB23	4957(19)	9612(13)	4664(14)	85(8)

Streckschwingungen zweier Moleküle zur symmetrischen (in Phase) bzw. asymmetrischen (gegenphasigen) Schwingung eintritt. Abb. 9 zeigt die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle in stereoskopischer Darstellung. Die beobachtete Kopplung der P–H-Streckschwingungen ist umso überraschender, als im Kristall zwischen den Phosphoratomen keine Wasserstoffbrücken vorliegen.

Die Metallierung des Phosphans **1** führt erwartungsgemäß zu einer deutlichen Erniedrigung der Wellenzahl der $\nu(\text{P–H})$ -Schwingung auf Werte um 2260 cm^{-1} . Eine wesentlich stärkere Verschiebung läßt sich hingegen bei dem oben schon angesprochenen Molekülpaar $\text{PH}_3/\text{LiPH}_2$ mit Wellenzahlen von 2323 bzw. 2242 cm^{-1} beobachten. Diese Verschiebung der Schwingungsenergien äußert sich allerdings nicht nennenswert in einer Verlängerung der P–H-Bindung (siehe die strukturanalytische Untersuchung in Kap. 2.3), sondern ist wohl eher die Folge einer veränderten Geometrie am Phosphoratom.

2.5. Ab initio Berechnungen der Strukturen isomerer Modellsysteme

Die theoretische Behandlung der Strukturfrage dimerer Calcium-bis(phosphanide) erfolgte mit Hilfe

zweier isomerer Modellsysteme, nämlich der in Abb. 10 dargestellten monocyclischen Form $\text{H}_2\text{P}-\text{Ca}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{-Ca}-\text{PH}_2$ **7a** sowie der bicyclischen Form $\text{H}_2\text{P}-\text{Ca}(\mu\text{-PH}_2)_3\text{Ca}$ **7b**. Ein Vergleich mit den leichteren Gruppenhomologen des Calciums, den dimeren Magnesium-bis(phosphaniden) $\text{H}_2\text{P}-\text{Mg}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{Mg}-\text{PH}_2$ **8a** sowie $\text{H}_2\text{P}-\text{Mg}(\mu\text{-PH}_2)_3\text{Mg}$ **8b** bot sich bei der theoretischen Behandlung an (Tabelle 9). Zur Unterscheidung der beiden chemisch unterschiedlichen Metallatome in **7b** und **8b** gibt die dem Elementsymbol folgende Hochzahl die Koordinationszahl des Metallatoms an. Die Molekülstrukturen dieser vier Verbindungen wurden auf ab initio SCF-Niveau unter Einsatz des Programmpaketes GAUSSIAN 92 [23] und Vorgabe der C_{2h} -Symmetrie für die monocyclischen Verbindungen **7a** und **8a** optimiert. Zur Durchführung der Allelektronenrechnungen verwendeten wir bei Magnesium [24] eine (631111/42111/1)-, bei Phosphor [24] eine (631111/42111/1)- und bei Wasserstoff [25] eine (31)-Basis. Die Ergebnisse für die Calciumverbindungen wurden unter Verwendung von quasirelativistischen Pseudopotentialen bei Calcium und Phosphor erhalten. Ein 2-Valenzelektronen-Pseudopotential oder eff-

ektivs Rumpfpotential (effective core potential, 2-ve-ECP) bei Calcium führt, wie in früheren Arbeiten im einzelnen erläutert wurde [26–28], zu unbefriedigenden Resultaten, so daß wir trotz des damit verbundenen erhöhten Rechenaufwandes für Calcium ein 10-ve-ECP [28] mit einem (3111/3111/311)-Valenzbasissatz [28] einsetzten, während für Phosphor ein 5-ve-ECP [29] mit einem (31/31/1)-Valenzbasissatz [29] und für Wasserstoff die oben aufgeführte Basis genügten.

Nach Durchführung der ab initio Rechnungen stellt bei den dimeren Magnesium-bis(phosphaniden) die monocyclische Verbindung **8a** eine um 28 kJ mol^{-1} stabilere Verbindung dar als bicyclisches **8b** mit der trigonal bipyramidalen Mg_2P_3 -Einheit. Für die von Kaupp und Schleyer [30] berechneten dimeren Magnesium-dihydride betrug der Energieunterschied hingegen noch 119 kJ mol^{-1} .

Vergleicht man die monocyclische Struktur des dimeren Magnesium-bis(phosphanids) mit dem dimeren Magnesium-dihydrid oder mit den experimentellen Daten des dimeren Bis(trimethylsilyl)amids [31], so weisen alle drei Strukturen eine trigonal planare Umgebung am Magnesiumatom auf. Eine Pyramidalisierung

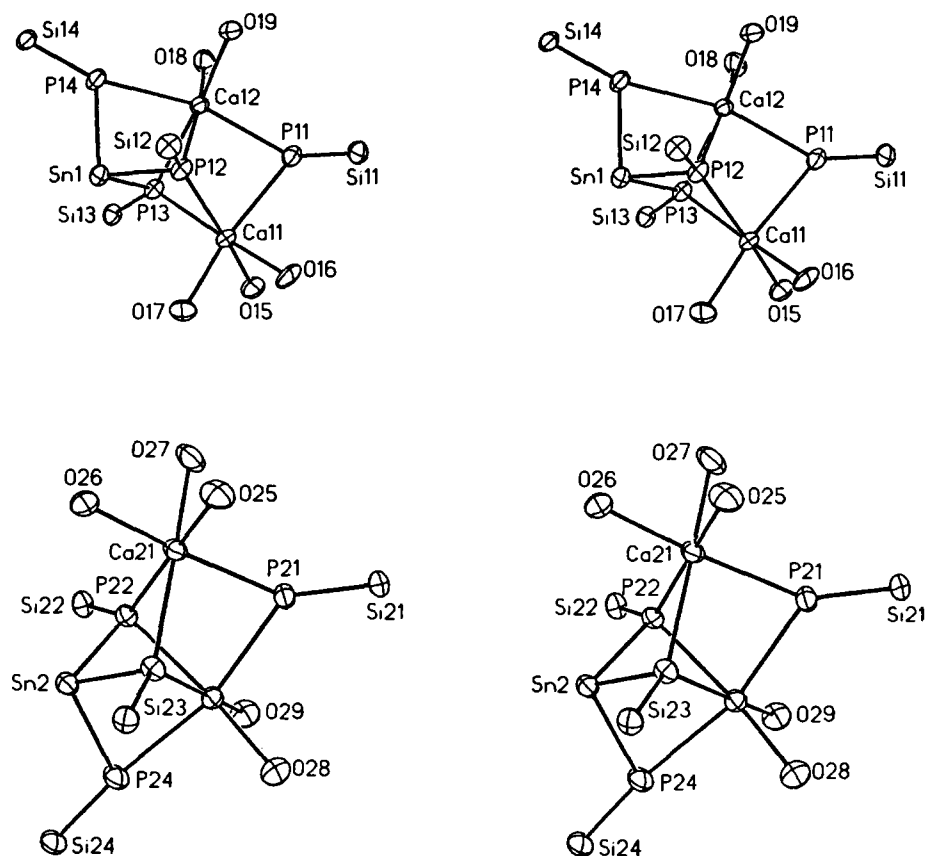


Abb. 7. Stereoskopische Darstellung der zentralen SnCa_2P_4 -Einheiten beider Moleküle mit den direkt daran gebundenen Silicium- und Sauerstoffatomen von **6**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 8

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) in **6**. Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle werden bei der Atomnummerierung durch die erste Laufzahl n unterschieden

(a) Bindungslängen	$n = 1$	$n = 2$
Sn(n)-P(n 2)	260,6(3)	259,9(2)
Sn(n)-P(n 3)	259,5(2)	262,0(2)
Sn(n)-P(n 4)	275,8(3)	273,7(3)
Ca(n 1)-P(n 1)	302,6(3)	300,4(3)
Ca(n 1)-P(n 2)	288,5(3)	288,3(3)
Ca(n 1)-P(n 3)	293,3(3)	293,0(3)
Ca(n 1)-O(n 5)	239,0(6)	241,2(6)
Ca(n 1)-O(n 6)	242,6(6)	241,3(6)
Ca(n 1)-O(n 7)	243,4(7)	243,0(7)
Ca(n 2)-P(n 1)	299,5(3)	296,4(3)
Ca(n 2)-P(n 2)	291,0(3)	290,7(3)
Ca(n 2)-P(n 3)	294,2(3)	295,2(3)
Ca(n 2)-P(n 4)	302,0(3)	298,9(3)
Ca(n 2)-O(n 8)	237,4(6)	237,0(7)
Ca(n 2)-O(n 9)	240,5(6)	238,9(6)
P(n 1)-Si(n 1)	221,9(4)	222,9(3)
P(n 2)-Si(n 2)	220,1(3)	221,2(3)
P(n 3)-Si(n 3)	222,3(3)	222,2(3)
P(n 4)-Si(n 4)	225,2(3)	223,7(4)
Ca(n 1) \cdots Ca(n 2)	385,2(3)	386,5(3)

(b) Bindungswinkel:	$n = 1$	$n = 2$
P(n 2)-Sn(n)-P(n 3)	83,60(7)	83,36(7)
P(n 2)-Sn(n)-P(n 4)	93,89(8)	93,67(8)
P(n 3)-Sn(n)-P(n 4)	90,94(8)	93,94(8)
P(n 1)-Ca(n 1)-P(n 2)	83,41(8)	82,75(8)
P(n 1)-Ca(n 1)-P(n 3)	88,19(8)	87,51(8)
P(n 2)-Ca(n 1)-P(n 3)	73,14(8)	73,31(8)
P(n 1)-Ca(n 2)-P(n 2)	83,60(8)	82,99(8)
P(n 1)-Ca(n 2)-P(n 3)	88,62(8)	87,86(8)
P(n 1)-Ca(n 2)-P(n 4)	164,17(10)	164,53(10)
P(n 2)-Ca(n 2)-P(n 3)	72,69(8)	72,61(8)
P(n 2)-Ca(n 2)-P(n 4)	82,81(8)	82,59(8)
P(n 3)-Ca(n 2)-P(n 4)	79,61(8)	82,49(8)

tritt bei den Bis(trimethylsilyl)amiden mit zunehmendem Maße erst bei den höheren Gruppenhomologen Calcium [10], Strontium [32] und Barium [33] auf.

Bei den dimeren Calcium-bis(phosphaniden) liegt im Gegensatz zu den Magnesium-Derivaten die trigonal bipyramidale Verbindung energetisch günstiger als die monocyclische. Der Energieunterschied beträgt hier 52 kJ mol^{-1} , verringert sich aber wegen einer leichten

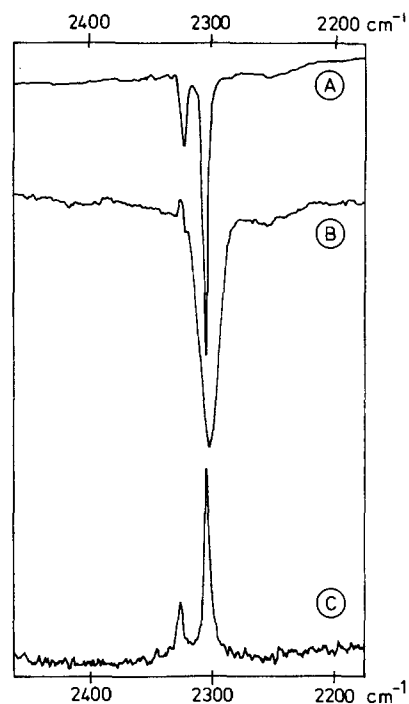


Abb. 8. Darstellung der Streckschwingungen der PH-Gruppe von Bis(tri-*iso*-propylsilyl)phosphan **2**. Im IR-Spektrum der erstarrten Schmelze (A) beobachtet man zwei Streckschwingungen, während das flüssige Phosphan nur eine breite Bande aufweist (B). Das an einem Einkristall aufgenommene Ramanspektrum (C) zeigt wiederum zwei PH-Streckschwingungen (siehe Text).

Faltung des Ca_2P_2 -Cyclus auf 28 kJ mol^{-1} , wenn man die monocyclische Verbindung des Calciums ohne Symmetrievorgabe berechnet.

Im Gegensatz zu den Calcium-bis(phosphaniden) ist bei den dimeren Calcium-dihydriden noch monocyclisches $\text{H}-\text{Ca}(\mu\text{-H})_2\text{Ca}-\text{H}$ um 17 kJ mol^{-1} stabiler als bicyclisches $\text{H}-\text{Ca}(\mu\text{-H})_3\text{Ca}$ [30]. Unabhängig von der relativen Lage auf der Potentialhyperfläche zeigen die trigonal bipyramidalen Ca_2H_3^- bzw. $\text{Ca}_2(\text{PH}_2)_3^-$ Einheiten strukturelle Gemeinsamkeiten; beide enthalten eine unsymmetrische $\text{M}^3-\text{X}-\text{M}^4$ -Verbrückung ($\text{X} = \text{H}, \text{PH}_2$), in welcher der Abstand M^3-PH_2 um 22 pm kürzer ist als M^4-PH_2 . Dies läßt eine Interpretation von **7b** als Kontaktionenpaar im Sinne von $[\text{H}_2\text{P}-$

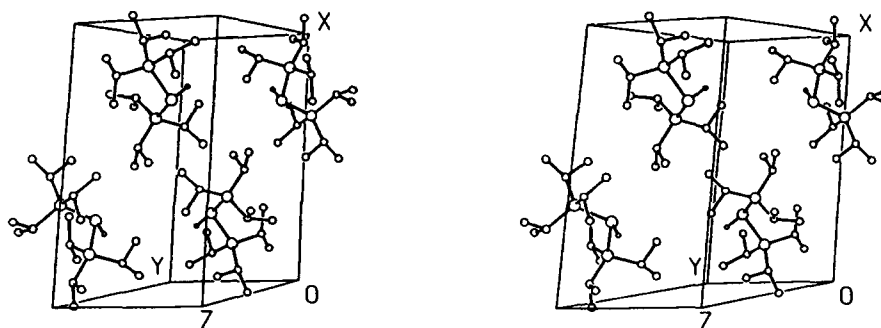


Abb. 9. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von **2**. Die Atome sind mit willkürlichen Radien gezeichnet.

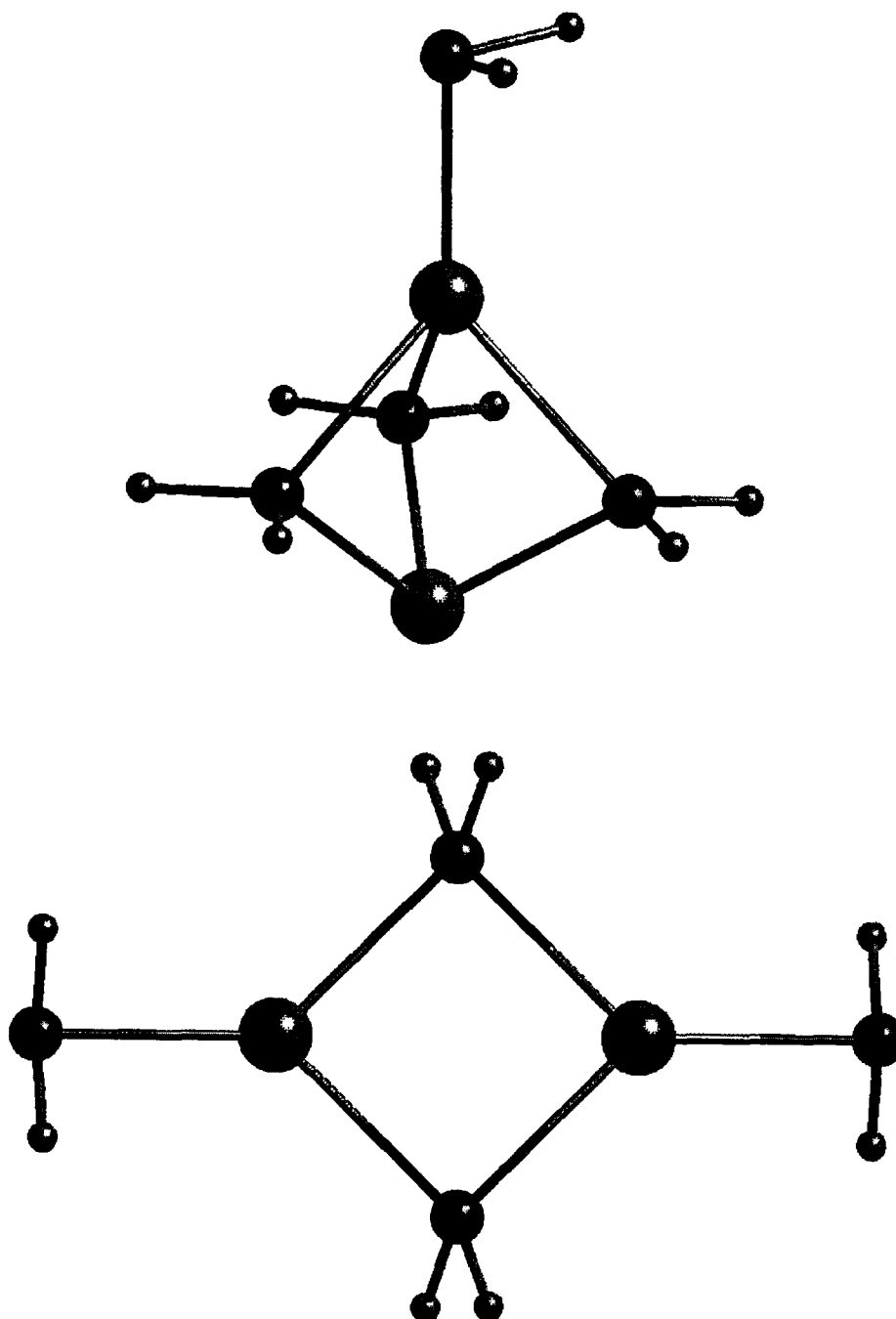


Abb. 10. Strukturen der isomeren Modellsysteme für die ab initio SCF-Rechnungen: dimeres Magnesium- und Calcium-bis(phosphanid) vom bicyclischen Typ $H_2P-M^4(\mu-PH_2)_3M^3$ (oben) und monocyclisches $H_2P-M^3(\mu-PH_2)_2M^3-PH_2$ (unten).

$Ca]^+ / [(H_2P)_3Ca]^-$ zu. Eingehendere Untersuchungen hierzu und weitere Rechnungen zu den beiden Gruppenhomologen Strontium und Barium sollen folgen¹. Damit sind dann möglicherweise Aussagen über die bevorzugte Struktur der dimeren Erdalkalimetall-bis(phosphanide) möglich, die wie bei den dimeren Erdalkalimetall-dihy-

driden [30] in der Größe und Polarisierbarkeit des Metallatoms sowie der Beteiligung von d-Orbitalen bei der Bindungsbildung begründet liegen.

3. Zusammenfassung und Aussichten

Während bei dem solvensfreien, dimer vorliegenden Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine Struktur des Typs $R-Ca(\mu-R)_2Ca-R$ ($R = N(SiMe_3)_2$) ausgebildet wird, beobachtet

¹ Gerade für die dimeren Sr- und Ba-bis(phosphanide) könnte ein weiteres Isomeres, die vierfach verbrückte Struktur $Ba(\mu-PH_2)_4Ba$, die energetisch günstigste Verbindung darstellen.

Tabelle 9

Bindungslängen (pm) und ausgewählte Bindungswinkel ($^{\circ}$) der mit Hilfe von ab initio SCF-Methoden berechneten Strukturen des Typs $H_2P^i-M^3(\mu-P^bH_2)_2M^3-P^iH_2$ (M = Mg **8a**, Ca **7a**) und $H_2P^i-M^4(\mu-P^bH_2)_3M^3$ (M = Mg **8b**, Ca **7b**) (siehe Text)

M	7a Ca	8a Mg	7b Ca	8b Mg
M^3-P^b	297,0	262,8	285,7	250,8
M^3-P^i	270,8	248,0	—	—
M^4-P^b	—	—	307,6	275,3
M^4-P^i	—	—	286,5	249,3
P^b-H	140,2	139,8	140,1	139,6
P^i-H	139,8	141,2	141,7	141,3
$M-P^b-M$	96,7	93,5	81,0	74,5
$P^b-M^3-P^b$	83,3	86,5	86,0	92,2
$P^b-M^4-P^b$	—	—	78,7	82,2
$P^b-M^3-P^i$	138,4	136,7	—	—
$P^b-M^4-P^i$	—	—	131,6/136,1	129,2/134,0

man bei den hier diskutierten Tri-*iso*-propylsilylphosphaniden des Calciums die Ausbildung zentraler bicyclischer Strukturen der Art $R'-Ca(\mu-R)_3Ca$ mit $R' = P(H)Si^iPr_3$. Diese Struktureinheiten lassen sich NMR-spektroskopisch an Derivat **4** in Lösung nachweisen oder aber durch Koordination an Zinn(II)-Atome auch röntgenographisch beobachten. Solvensfreies dimeres Calcium-diphosphanid $Ca_2(PH_2)_4$ tritt in der bicyclischen Struktur mit drei verbrückend auftretenden PH_2 -Liganden aufgrund von ab initio Rechnungen bevorzugt auf, während bei dem leichteren Homologen monocyclisches $H_2P-Mg(\mu-PH_2)_2Mg-PH_2$ zu erwarten ist. Als Ursache für dieses zunächst unerwartete Verhalten kann die geringfügige, aber dennoch strukturbestimmende d-Orbitalbeteiligung angesehen werden. Der sterische Einfluß der Trialkylsilyl-Substituenten und die Auswirkung der komplexierten THF-Moleküle auf die Art der Dimerisierung bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten.

4. Experimentelles

4.1. Allgemeines

Alle Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre von getrocknetem und nachgereinigtem Reinstargon (BTS-Katalysator [34], P_4O_{10}) durchgeführt, die Lösungsmittel nach üblichen Verfahren getrocknet und unter Argon destilliert. Die Verwendung der deuterierten Solventien erfolgte nach dem Entgasen und Sättigen mit Argon. Die Synthese der Edukte gelang nach literaturbekannten Verfahren. Für die Aufnahme der NMR-Spektren standen die Spektrometer AM200 und AC250 der Firma Bruker Physik zur Verfügung, positive δ -Werte stehen für Tieffeldverschiebung. Für die Aufnahme der Spektren höherer Ordnung an einem Spektrometer CXP300 der Firma Bruker Physik danken wir Herrn J. Rebell

vom Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an den Perkin-Elmer-Spektrometern 883 und 684 (cm^{-1} , CsBr-Scheiben, Abschätzung der Intensität: sehr stark vs, stark s, mittelstark m, schwach w, sehr schwach vw, Schulter sh, breit br); die in den Bereichen von 3000 bis 2750 cm^{-1} und 1500 bis 1350 cm^{-1} auftretenden und von den Schwingungen des Nujols überlagerten Banden werden nicht aufgelistet. Für die Messung der Raman-Spektren an einem Spektrometer Dilor-XY danken wir Herrn Prof. Dr. J. Weidlein. Die Ermittlung der Schmelzpunkte erfolgte mit einer Büchi-Schmelzpunktsbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli an Proben, die unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen wurden. Für die massenspektrometrischen Messungen an einem Varian MAT711 oder Finnegan MAT95 (Quellentemperatur QT, Proben temperatur PT) danken wir Herrn Dr. J. Opitz und Herrn F.M. Bender vom Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart.

4.2. Reaktion von (dme)LiPH₂ mit Chlor-triisopropylsilylan

Zu einer Suspension von 12,5 g (1,2-Dimethoxyethan-O,O')lithium-phosphanid (96,2 mmol) in THF tropft man bei Raumtemperatur langsam 20,6 mL Chlor-tri-*iso*-propylsilylan (18,5 g; 96,2 mmol). Der sich allmählich rot färbende Ansatz erwärmt sich dabei. Nach beendeter Zugabe rührt man eine weitere Stunde und destilliert dann bei Zimmertemperatur alle im Vakuum flüchtigen Anteile ab. Das verbleibende rote Öl wird einer Vakuum-Feindestillation unterworfen. Bei 39°C/0,04 Torr destilliert farbloses, selbstentzündliches Tri-*iso*-propylsilylphosphan **1**. Ausbeute: 11,7 g (61,6 mmol), 64%.

Der Destillationsrückstand wird mit *n*-Pentan extrahiert. Bei $-60^{\circ}C$ kristallisiert Verbindung **2** nahezu quantitativ aus, so daß auf das Einengen der Mutterlauge und das abermalige Auskristallisieren von **2** verzichtet werden kann. Ausbeute: 2,1 g (6,1 mmol), 13%.

Physikalische Daten von **1**: Sdp.: 39°C/0,04 Torr. Dichte: 0,85 g mL⁻¹.

NMR ([D₆]Benzol, 30°C): ¹H: δ 1,00 (s, Me), 1,00 (s, CH), 1,00 (d, PH, ¹J(P-H) = 184,0 Hz). ¹³C{¹H}: δ 19,12 (d, Me, ³J(P-C) = 2,6 Hz), 13,19 (d, CH, ²J(P-C) = 6,8 Hz). ²⁹Si{¹H}: δ + 21,33 (d, ¹J(P-Si) = 28,8 Hz). ³¹P{¹H}: δ - 273,90 ppm (s).

IR (kapillar): 2956 sh, 2941 vs, 2889 m, 2864 vs, 2723 w, 2298 m, 1471 s, 1391 m, 1374 m, 1074 sh, 1064 m, 1021 m, 1015 sh, 998 m, 921 w, 884 s, 796 w, br, 706 w, 674 m, 640 m, 611 m, 581 m, 510 m, 474 m, 403 w.

Raman: 2958 sh, 2941 s, 2923 s, 2890 s, 2774 w, 2758 w, 2715 w, 2296 sh (ν_{as} PH), 2292 (ν_s PH), 1470

($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 1447 ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 1388 w ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$), 1367 vw ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$), 1291 w, 1232 m (δSiCH), 1158 w (ρCH_3), 1072 m (νCC), 1061 sh (νCC), 1019 w, 989 w, 970 w, 919 w, 881 ($\nu_{\text{s}} \text{CC}$), 706 vw, 665 w, 641 m, 608 m, 584 m, 566 m, 512 m, 475 vs ($\nu_{\text{s}} \text{SiC3}$), 426 m, 400 s (δCCC), 294 s, 281 s, 152 sh, 130 s.

MS (PT 295 K, QT 440 K): 20 eV: 190 (M^+ , 9,94%), 157 (100%), 129 (3,13%), 115 (20,89%), 101 (3,06%), 87 (4,70%), 73 (4,02%), 59 (1,18%). 70 eV: 190 (8,65%), 157 (88,61%), 129 (9,18%), 115 (59,09%), 101 (10,62%), 87 (49,76%), 73 (58,37%), 59 (100%).

Elementaranalyse (ber. für $\text{PSiC}_9\text{H}_{23}$, 190,34 g mol^{-1}): C 55,88 (56, 79), H 12,17 (12, 18)%.

Physikalische Daten für 2: Schmp.: 32–33°C.

NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, 30°C): ^1H : δ 1,17 (s, Me), 1,15 (s, Me), 0,51 (d, PH, $^1J(\text{P-H}) = 203,0$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ 19,64 (d, Me, $^3J(\text{P-C}) = 3,3$ Hz), 14,78 (d, CH, $^2J(\text{P-C}) = 9,1$ Hz). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$: δ +20,90 (d, $^1J(\text{P-Si}) = 41,0$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ -286,20 ppm (s).

IR: Nujolverreibung: 2301 m; 1239 w, 1073 m, 1021 m, 1000 m, 921 w, 883 vs, 667 vs, 643 s, 597 w, 575 s, 516 s, 483 m. Kapillare Schmelze: 2943 vs, 2887 sh, 2865 vs, 2722 w, 2299 m, 1471 s, 1391 m, 1374 w, 1330 w, 1236 w, br, 1162 m, 1073 m, 1021 m, 999 m, 921 w, 883 vs, 665 vs, 643 s, 575 s, 516 m, 483 w. Erstarrte, kristalline Schmelze: 2960 s, 2941 vs, 2883 sh, 2864 vs, 2709 w, 2325 w, 2303 m, 1472 vs, 1396 m, 1390 m, 1372 m, 1330 w, 1233 w, 1191 w, 1162 m, 1084 sh, 1073 m, 1020 w, 999 s, 922 m, 881 vs, 765 w, 660 vs, 645 sh, 621 m, 604 m, 578 s, 536 w, 483 s, 445 m.

Raman (am Einkristall): 2326 m, 2304 s, 1471s, 1447 s, 1382 w, 1361 w, 1292 w, 1238 m, 1231 m, 1157 w, 1076 w, 1069 w, 1063 w, 1012 vw, 993 w, 970 w, 880 vs, 768 w, 660 w, 646 w, 624 w, 606 m, 584 w, 539 m, br, 485 sh, 472 s, 434 w, 417 w, 390 w, 365 w, 329 w, 314 w, 289 s, 161 w, 134 vs.

MS (PT 300 K, QT 440 K, 70 eV): 346 (51,68%, M^+), 303 (31,84%), 261 (84,59%), 219 (39,29%), 177 (11,20%), 157 (49,20%), 156 (13,81%), 129 (11,12%), 115 (83,65%), 101 (13,42%), 87 (47,85%), 73 (65,73%), 59 (100%), 45 (16,86%).

Elementaranalyse (ber. für $\text{PSi}_2\text{C}_{18}\text{H}_{43}$, 346,68 g mol^{-1}): C 61,16 (62,36), H 12,47 (12,50)%.

4.3. (1,2-Dimethoxyethan-O,O')calcium-[bis(trimethylsilyl)amid]-(tri-iso-propylsilylphosphanid) 3

1,95 g Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (5,42 mmol) löst man in Toluol und tropft bei Raumtemperatur 1,21 mL Tri-iso-propylsilylphosphan 1 (1,03 g; 5,42 mmol) hinzu. Der sich abscheidende Niederschlag wird durch tropfenweise Zugabe von DME wieder gelöst. Beim Kühlen dieses Ansatzes auf -25°C scheiden sich farblose, luftempfindliche Plättchen von Verbindung 3 ab. Ausbeute: 2,32 g (4,8 mmol), 89%.

Schmp.: > 200°C.

NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, 30°C): ^1H : δ -1,23 (m, AA'XX', PH), 0,18 (s, NSiMe₃), 1,14 (s, CHMe₂), 1,16 (s, CHMe₂), 3,01 (s, br, DME), 3,30 (s, br, DME). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ 6,28 (s, NSiMe₃), 15,87 (pseudo-t, AA'X, CHMe₂), 20,33 (s, CHMe₂), 61,24 (br, DME), 70,58 (s, DME). ^{31}P : δ -293,68 ppm (AA'XX', $^1J(\text{P-H}) = 158,4$ Hz, $^3J(\text{P-H}) = 0,6$ Hz, $^2J(\text{P-P}) = 135,3$ Hz).

IR (Nujolverreibung): 2259 s, 1283 w, 1238 s, 1194 m, 1112 s, 1066 vs, 1035 vs, 991 m, 916 w, 882 s, 868 sh, 825 vs, 771 m, 751 m, 694 w, 664 s, 651 m, 617 m, 569 w, 577 s, 544 w, 513 w, 477 s, 444 w, 418 w.

4.4. Tris(THF)dicalcium-[bis(trimethylsilyl)amid]-tris[μ-tri-iso-propylsilylphosphanid] 4

Zu 0,97 g in 5 mL THF gelöstem Bis(thf)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (1,92 mmol) tropft man bei Raumtemperatur 0,65 mL Tri-iso-propylsilylphosphan 1 (0,55 g; 2,89 mmol). Nach beendeter Zugabe des Phosphans rührt man eine weitere Stunde zur Vervollständigung der Reaktion, bevor man bei Raumtemperatur alle im Vakuum flüchtigen Anteile abdestilliert. Beim Umkristallisieren des Rückstands aus 1,5 mL Toluol isoliert man farblose Quader von 4, eine Einkristallstrukturanalyse gelang jedoch nicht. Ausbeute: 0,73 g (0,71 mmol), 74%.

Schmp.: 117–119°C (Zersetzung).

NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, 30°C): ^1H : δ -0,62 (m, AA'₂XX'X'', PH), 0,40 (s, NSiMe₃), 1,17 (s, CHMe₂), 1,20 (s, CHMe₂), 1,40 (m, THF), 3,73 (m, THF). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ 6,47 (s, NSiMe₃), 15,44 (s, CHMe₂), 20,34 (s, CHMe₂), 25,41 (s, THF), 69,27 (s, THF). ^{29}Si : δ -14,11 (s, NSiMe₃), 20 (br, PSi^iPr_3). ^{31}P : δ -290,37 ppm (AA'₂XX'X'', siehe Text).

IR (Nujolverreibung): 2272 s, 1362 m, 1295 w, 1247 sh, 1237 s, 1178 m, 1048 sh, 1033 vs, 1015 sh, 990 m, 916 m, 881 s, 832 s, 821 s, 766 m, 748 m, 730 w, 693 w, 664 sh, 650 s, 626 m, 585 s, 565 m, 512 s, 474 m, 445 w, 430 m, 417 w.

4.5. Tetrakis(THF)calcium-bis(tri-iso-propylsilylphosphanid) 5

Man tropft 0,77 mL Tri-iso-propylsilylphosphan (0,66 g; 3,45 mmol) zu 0,87 g in 5 mL THF gelöstem Bis(thf)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (1,73 mmol). Nach beendeter Zugabe destilliert man alle im Vakuum flüchtigen Bestandteile ab und nimmt den Rückstand in 1,5 mL Toluol auf. Beim Kühlen auf -30°C scheiden sich farblose, protolyseempfindliche Kristalle von 5 ab. Ausbeute: 1,06 g (1,51 mmol), 87%.

Schmp.: 89–90°C (Zersetzung).

NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, 30°C): ^1H : δ 1,0 (d, PH), 1,28 (s, CH), 1,35 (s, Me), 1,48 (m, THF), 3,75 (m, THF). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ 15,56 (s, CH), 20,47 (s, Me), 25,57 (s, THF), 68,68 (s, THF). ^{29}Si : δ +25,35 (s, br). ^{31}P : δ -286,27 ppm (d, $^1J(\text{P-H}) = 169,8$ Hz). ^{31}P -NMR

([D₈]Toluol): 213 K: δ –313,43 (s); 303 K: δ –313 (s, br), –288 ppm (s, br).

IR (Nujolverreibung): 2256 s, 1349 m, 1344 w, 1301 m, 1250 m, 1236 m, 1184 w, 1072 sh, 1036 vs, 1007 sh, 990 m, 916 m, 884 vs, 700 w, 648 s, 638 sh, 627 s, 618 s, 586 vs, 564 sh, 512 m, 479 s, 448 w, 438 w, 363 w, 283 w.

4.6. Pentakis(THF)dicalcium-zinn(II)-bis(μ -tri-iso-propylsilyl phosphanid)-bis(μ_3 -tri-iso-propylphosphandiid) **6**

Zu einem Gemisch von 1,15 g Bis(thf)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (2,28 mmol) und 0,50 g Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene (0,45 mL, 1,14 mmol) in 30 mL THF tropft man bei Raumtemperatur

1,0 mL Tri-iso-propylsilylphosphan (0,85 g; 4,47 mmol). Der anfänglich orange Ansatz wird langsam rot, bis sich nach etwa 30 Stunden eine tiefrote Lösung bildet. Alle im Vakuum flüchtigen Anteile destilliert man bei Zimmertemperatur ab, bevor man den Rückstand in Toluol aufnimmt. Bei –30°C kristallisieren orange, protolyseempfindliche Quader von **6** aus. Ausbeute: 0,86g (0,63 mmol), 56%.

Schmp.: 112–114°C (Zersetzung).

NMR ([D₈]Toluol, 30°C): ¹H: δ 1,0 bis 1,4 (iso-Propyl nicht zuzuordnen), PH-Gruppen nicht zweifelsfrei zu identifizieren, THF bei 1,43 und 3,66. ¹³C{¹H}: δ 15,50 (br, CH), 20,26 (br, Me), 25,64 (s, THF), 68,51 (s, THF). ³¹P (AMX₂-Typ): δ –282,53 (dt, Ca₂P^AHSi, ¹J(P–H) = 183 Hz), –247,45 (dt, CaSnP^MHSi, ¹J(P–H) = 201,8 Hz), –237,75 (dd, Ca₂SnP^XSi), ²J(P^A–

Tabelle 10
Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Verbindung	2	3	5	6 · 0,25 C₆H₆
Summenformel	PSi ₂ C ₁₈ H ₄₃	CaPSi ₃ O ₂ NC ₁₉ H ₅₀	CaP ₂ Si ₂ O ₄ C ₃₄ H ₇₆	SnCa ₂ P ₄ Si ₄ O ₅ C _{57,5} H _{125,5}
Molmasse (g mol ⁻¹)	346,68	479,92	707,14	1377,77
Meßtemp. (K)	193	193	193	193
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe [35]	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallabmessungen (mm ³)	0,4 × 0,4 × 0,5	0,3 × 0,4 × 0,4	0,3 × 0,3 × 0,5	0,3 × 0,3 × 0,5
Elementarzelle:				
<i>a</i> (pm)	1510,5(1)	1073,8(2)	898,8(2)	1654,4(1)
<i>b</i> (pm)	771,18(5)	1267,7(3)	1141,0(2)	2137,3(2)
<i>c</i> (pm)	2033,4(1)	2228,8(4)	1173,0(2)	2170,6(2)
α (°)	90	90	79,61(1)	82,285(7)
β (°)	108,972(6)	100,03(3)	68,30(1)	89,078(7)
γ (°)	90	90	72,99(2)	86,555(6)
<i>V</i> (nm ³)	2,2401(3)	2,988(1)	1,0653(4)	7,592(1)
<i>Z</i>	4	2 Dimere	1	4
<i>d</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1,028	1,067	1,102	1,205
μ (mm ⁻¹)	0,226	0,397	0,310	0,657
<i>F</i> (000)	776	1056	390	2874
2 θ -Bereich	4,2 ≤ 2 θ ≤ 52,0	3,6 ≤ 2 θ ≤ 56,0	3,7 ≤ 2 θ ≤ 55,0	3,1 ≤ 2 θ ≤ 40,0
Indexbereich	0 ≤ <i>h</i> ≤ 17, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –25 ≤ <i>l</i> ≤ 23	0 ≤ <i>h</i> ≤ 14, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	0 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 15, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 15	0 ≤ <i>h</i> –15, –15 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4	Syntex P2 ₁	Siemens P4
Scanmodus und -breite (°)	ω , 1,2	ω , 1,4	Wyckoff, 1,4	ω , 0,9
Scangeschwindigkeit (° min ⁻¹)	variabel, 4-60	variabel, 4-60	variabel, 2-29	variabel, 6-60
Gemessene Reflexe	4470	8997	4910	12543
Symmetrieunabh. Reflexe (<i>R</i> _{int})	4299 (0,0180)	7167 (0,0489)	4887 (0,0779)	11943 (0,0572)
Daten	4296	7161	4650	11516
Restraints	0	0	3	0
Parameter	362	395	271	1339
Goof <i>s</i> (an <i>F</i> ²)	1,135	1,096	1,407	1,222
<i>R</i> -Werte [alle Daten]:				
<i>R</i> 1	0,0486	0,0856	0,1007	0,0812
<i>wR</i> 2	0,0947	0,1459	0,1928	0,1707
<i>R</i> Werte mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>):				
Daten	3566	4914	3729	9413
<i>R</i> 1	0,0360	0,0518	0,0660	0,0578
<i>wR</i> 2	0,0881	0,1265	0,1828	0,1587
Max. Restelektronendichte (e nm ⁻³)	324	538	637	873
Min. Restelektronendichte (e nm ⁻³)	–209	–324	–556	–743

^a Definition der *R*-Werte: $R1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$, $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$ [36b].

^b $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

$P^M = 3,5 \text{ Hz}$, ${}^2J(P^A-P^X) = 80,2 \text{ Hz}$, ${}^2J(P^M-P^X) = 31,6 \text{ Hz}$. ${}^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$: $\delta + 250,95 \text{ ppm}$ (ddt, ${}^3J(\text{Sn}-P^A) = 36,3 \text{ Hz}$, ${}^1J(\text{Sn}-P^M) = 784,4 \text{ Hz}$, ${}^1J(\text{Sn}-P^X) = 883,2 \text{ Hz}$).

IR (Nujolverreibung): 2250 m,br; 1358 m, 1309 sh, 1294 w, 1241 m, 1222 m, 1178 w, 1072 m, 1037 vs, 1013 m, 988 s, 967 sh, 916 m, 882 vs, 728 m, 694 m, 668 w, 644 s, 629 s, 583 s, 563 s, 512 s, 474 m, 442 sh, 429 m.

4.7. Kristallstrukturanalysen

Einkristalle von **2**, **3**, **5** und **6** wurden nujolummantelt in dünnwandigen Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen und auf den automatischen Vierkreisdiffraktometern P2₁ der Firma Syntex, Cupertino (USA), oder P4 der Firma Siemens zentriert. Bei keiner der Strukturbestimmungen traten Absorptions- oder Extinktionsprobleme auf. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Die Lösung der Strukturen gelang mit Hilfe der direkten Methoden mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS [36a]. Die Verfeinerung der Strukturen erfolgte mit dem Programm SHELXL-93 [36b] an F^2 -Werten nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix. Es wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome für Sn, Ca, P, Si, O, N und C nach Cromer und Mann [37] und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al. [38] verwendet. Die bei den Verfeinerungen minimalisierte Funktion war $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$. Alle Schweratome ließen sich anisotrop verfeinern.

Bei Derivat **2** gelang die isotrope Verfeinerung aller Wasserstoffatome. Bei Verbindung **3** wurden die Ortskoordinaten aller H-Atome frei verfeinert, wobei der isotrope Auslenkungsparameter U auf den 1,2-fachen Wert des zugehörigen Schweratoms fixiert wurde.

Bei Verbindung **5** tritt bei einer der iso-Propylreste die Fehlordnung der Methylgruppe C131/C132 auf zwei Lagen im Besetzungsverhältnis 0,38(1)/0,62(1) auf. Die an die beiden anderen iso-Propylgruppen sowie an das Phosphoratom gebundenen Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert, während diejenigen am fehlgeordneten Propylrest unter Vorgabe idealer Tetraedergeometrie an den Kohlenstoffatomen berechnet wurden. Die Verfeinerung der H-Atome der THF-Moleküle gelang gruppenweise auf jeweils eine gemeinsame C–H-Bindungslänge unter Vorgabe des 1,2-fachen isotropen U-Wertes des zugehörigen Kohlenstoffatoms.

Bei aus Benzol umkristallisierter Verbindung **6** beobachtet man zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, in deren Zwischenräumen noch zwei jeweils halbbesetzte, nur isotrop verfeinerte Benzolmoleküle CB1m bzw. CB2m eingelagert sind. Alle Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie am zugehörigen Schweratom, eines C–H- bzw. P–H-Ab-

standes von 96 bzw. 140 pm und eines 1,2-fachen U-Wertes des entsprechenden Schweratoms reitend mitgeführt. Auf die Berücksichtigung der an die Benzolmoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Weitere Einzelheiten zu den Strukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59087, des Zeitschriftenzitats und der Autoren angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), 53170 Bonn-Bad Godesberg, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie, 60329 Frankfurt/M., für die großzügige finanzielle Förderung, Herrn Prof. Dr. H. Stoll und Herrn Dr. M. Kaupp für hilfreiche Diskussionsbeiträge sowie Herrn Prof. Dr. G. Becker für die Unterstützung.

Literatur

- [1] J.L. Atwood, T. Fjeldberg, M.F. Lappert, N.T. Luong-Thi, R. Shakir und A.J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 1163.
- [2] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, W.-P. Leung, L. Diansheng und T. Shun, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1993) 1386.
- [3] (a) E. Hey, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und A.K. Rai, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 1. (b) E. Hey-Hawkins und E. Sattler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1992) 775.
- [4] (a) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und D.-S. Liu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994) 1699. (b) G. Becker, G. Ditten, K. Hübler, U. Hübler, K. Merz, N. Niemyer, N. Seidler und M. Westerhausen, in N. Auner und J. Weis (Hrsg.), *Organosilicon Chemistry*, Bd. 2 VCH, Weinheim, 1996, S. 161.
- [5] G. Becker, M. Schmidt, W. Schwarz und M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 608 (1992) 33.
- [6] F.G.N. Cloke, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.A. Lawless und B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1991) 724.
- [7] M. Westerhausen und W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, 479 (1994) 141.
- [8] M. Westerhausen, M. Hartmann und W. Schwarz, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) in Druck.
- [9] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 96.
- [10] M. Westerhausen und W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 604 (1991) 127.
- [11] M. Westerhausen und W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, 463 (1993) 51.
- [12] (a) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.A. Lawless und B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990) 1141. (b) K.G. Caulton, M.H. Chisholm, S.R. Drake und W.E. Streib, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1492. (c) S.R. Drake, W.E. Streib, M.H. Chisholm und K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 2708. (d) W.S. Rees und D.A. Moreno, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1991) 1759. (e) S.R. Drake, W.E. Streib, K. Folting, M.H. Chisholm und K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 3205. (f) K.F. Tesh, T.P. Hanusa, J.C. Huffman und C.J. Huffman, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 5572. (g) D.L. Schulz, B.J. Hinds, C.L. Stern und T.J. Marks, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 249. (h) K.G. Caulton, M.H.

- Chisholm, S.R. Drake, K. Folting, J.C. Huffman and W.E. Streib, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 1970. (i) J.A. Darr, S.R. Drake, M.B. Hursthouse and K.M. Abdul Malik, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 5704. (j) P. Miele, J.-D. Foulon, N. Hovnanian and L. Cot, *Polyhedron*, 12 (1993) 209. (k) P. Miele, J.-D. Foulon, N. Hovnanian and L. Cot, *Polyhedron*, 12 (1993) 267. (l) W.A. Herrmann, N.W. Huber and T. Priermeier, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 105.
- [13] K. Ruhlandt-Senge, K. Davis, S. Dalal, U. Englich and M.O. Senge, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 2587.
- [14] (a) H. Schäfer, G. Fritz und W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 428 (1977) 222. (b) M. Baudler und K. Glinka, *Inorg. Synth.*, 27 (1990) 228.
- [15] (a) E. Lee und C.K. Wu, *Trans. Faraday Soc.*, 35 (1939) 1366. (b) D.C. McKean und P.N. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 316. (c) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Electronic Structure*, Vol. III, *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, van Nostrand Reinhold, New York, 1966, S. 610.
- [16] M. Westerhausen, H.-D. Hausen und W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 621 (1995) 877.
- [17] G. Fritz, H. Schäfer, R. Demutz und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 407 (1974) 287.
- [18] G. Fritz, H. Schäfer und W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 407 (1974) 266.
- [19] Ch. Rücker, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 1009.
- [20] (a) H.H. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 759. (b) C.C. Loomis und M.W.P. Strandberg, *Phys. Rev.*, 81 (1951) 798. (c) N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie (Holleman-Wiberg)*, W. de Gruyter, Berlin, 1985, 91.–100. Aufl., S. 633. (d) R.C. Weast (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, Boca Raton, FL, USA, 1985–86, 66th edn. S. F-168.
- [21] G.A. Forsyth, D.W.H. Rankin und H.E. Robertson, *J. Mol. Struct.*, 239 (1990) 209.
- [22] M. Westerhausen, M.M. Enzelberger und W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, 491 (1995) 83.
- [23] M.J. Frisch, G.W. Trucks, M. Head-Gordon, P.M.W. Gill, M.W. Wong, J.B. Foresman, B.G. Johnson, H.B. Schlegel, M.A. Robb, E.S. Replogle, R. Gomperts, J.L. Andres, K. Raghavachari, J.S. Binkley, C. Gonzales, R.L. Martin, D.J. Fox, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart und J.A. Pople, GAUSSIAN 92, Revision G.2, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
- [24] A.D. McLean und G.S. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 5639. d-Exponenten: Mg = 0,175; P = 0,550.
- [25] T.H. Dunning und P.J. Hay, in H.F. Schaefer, III (ed.), *Methods of Electronic Structure Theory; Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3, Plenum, New York, 1977, S. 1.
- [26] G. Igel-Mann, M. Dolg, U. Wedig, H. Preuss und H. Stoll, *J. Chem. Phys.*, 86 (1987) 6348.
- [27] P. Fuentealba, O. Reyes, H. Stoll und H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 87 (1987) 5338.
- [28] M. Kaupp und P.v.R. Schleyer, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) 1360.
- [29] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll und H. Preuss, *Mol. Phys.*, 80 (1993) 1431. d-Exponent: P = 0,550.
- [30] M. Kaupp und P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 11202.
- [31] M. Westerhausen und W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 609 (1992) 39.
- [32] M. Westerhausen und W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 606 (1991) 177.
- [33] B.A. Vaartstra, J.C. Huffman, W.E. Streib und K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 121.
- [34] M. Schütze, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 697.
- [35] T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, *Space Group Symmetry*, D. Reidel, Dordrecht, 1984, 2. Aufl.
- [36] (a) SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., 1989; SHELXTL PC, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., 1990. (b) G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.
- [37] D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 24 (1968) 321.
- [38] R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.