

Komplexe mit Phosphinomethan- und -methanidliganden

XVI *. Co-Liganden und Substituentenabhängigkeit der Koordination von Diphosphinomethanidliganden $[(R_2P)_2CX]^-$ an Li^+ und Kristallstrukturen von $\{(THF)Li[(Ph_2P)_2CH]\}_2$, $\{(THF)Li[(Me_2P)_2C(SiMe_3)]\}_2$ und $\{(TMEDA)Li[(Me_2P)_2C(SiMe_3)]\}$

Hans H. Karsch*, Brigitte Deubelly und Gerhard Müller

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 24. Februar 1988)

Abstract

The coordination of diphosphinomethanides $[(R_2P)_2CX]^-$ (**a**: $R = Me$, $X = SiMe_3$; **b**: $R = Ph$, $X = H$) to Li^+ is shown to depend strongly on the co-ligand on Li^+ : tetramethylethylenediamine (TMEDA), which occupies two coordination sites at the metal center, causes diphosphinomethanides to bind exclusively via both P donor atoms to Li giving the monomeric diphosphine chelate complexes $(TMEDA)Li[(R_2P)_2CX]$ (**1a,b**). With tetrahydrofuran (THF) additional carbanion $C \cdots Li$ and $P \cdots Li$ interactions result in the dimeric complexes $\{(THF)Li[(Me_2P)_2C(SiMe_3)]\}_2$ (**2a**) and $\{(THF)Li[(Ph_2P)_2CH]\}_2$ (**2b**). This additional $C \cdots Li$ interaction is relatively strong in **2b** ($d(Li-C)$ 2.242(8) Å), in which no additional substituents are present at the carbanionic C-atom, thereby reducing the $P \cdots Li$ interactions. In **2a**, on the other hand, the $Li \cdots P$ interactions are fully developed, as is the case for the related, previously described complex, $\{(THF)Li[(Me_2P)_2C]\}_2$. The structural features of **2b** constitute a novel case of diphosphinomethanide coordination, which may be regarded as intermediate between the structure of $\{(TMEDA)Li[Me_2PCH_2]\}_2$ and **2a**.

Zusammenfassung

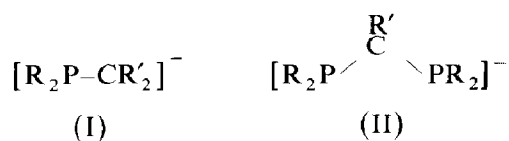
Die Koordination von Diphosphinomethaniden $[(R_2P)_2CX]^-$ (**a**: $R = Me$, $X = SiMe_3$; **b**: $R = Ph$, $X = H$) an Li^+ hängt wesentlich vom Co-Liganden von Li^+ ab:

* Als XV. Beitrag gilt Lit. 3.

Mit TMEDA, das zwei Koordinationsstellen des Metalls besetzt, findet man die Diphosphinomethanidliganden ausschliesslich über die beiden P-Donoratome an Lithium koordiniert, wodurch monomere Phosphin-Chelatkomplexe (TMEDA)Li[(R₂P)₂CX] (**1a,b**) gebildet werden. Dagegen führen zusätzliche Carbanion-C···Li- und P···Li-Kontakte zur Ausbildung dimerer Einheiten {(THF)Li[(Me₂P)₂C(SiMe₃)]₂} (**2a**) und {(THF)Li[(Ph₂P)₂CH]}₂ (**2b**) wenn THF/Pentan als Lösungsmittel verwendet wird. Diese zusätzliche C···Li-Wechselwirkung ist in **2b**, bei dem das carbanionische C-Atom nicht durch weitere Substituenten abgeschirmt ist, relativ stark (*d*(Li-C) 2.242(8) Å), was andererseits die P···Li-Kontakte teilweise schwächt. Dagegen sind in **2a** diese P···Li-Kontakte stärker ausgeprägt, ähnlich wie es im früher beschriebenen, vergleichbaren Komplex {(THF)Li[(Me₂P)₃C]}₂ gefunden wurde. Infolge seiner neuartigen Strukturmerkmale fügt sich **2b** als Bindeglied zwischen die Strukturen von {(TMEDA)Li[Me₂PCH₂]}₂ und **2a** ein.

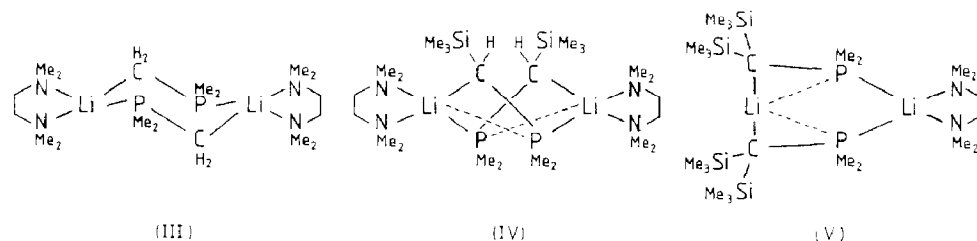
Einleitung

Ambidente Phosphinomethanide I und II haben sich als vielseitige Liganden für Haupt- und Nebengruppenmetalle erwiesen. Dabei stehen hohe Phosphankoordina-



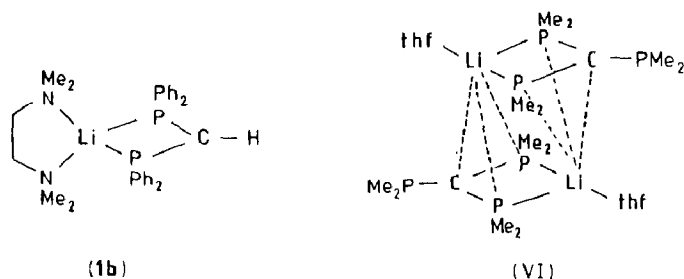
tionszahlen an Hauptgruppenmetallzentren [1], die Stabilisierung ungewöhnlicher Oxidationsstufen [2], dynamisches Verhalten [3] und ungewöhnliche Bindungsweisen [4] im Mittelpunkt des Interesses. Die Konkurrenz zwischen P- und C-Koordination an Metallzentren ist dabei durch die Wahl geeigneter Substituenten R und R' in weitem Masse steuerbar.

Dies gilt besonders für die Koordinationsverbindungen mit dem leichtesten aller Metalle, nämlich die Lithiumphosphinomethanidkomplexe. So variiert z.B. in der

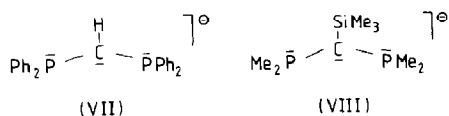


Reihe der *Monophosphinomethanidkomplexe* Li[(Me₂P)CH_{2-n}(SiMe₃)_n] die Koordination in Abhängigkeit von der Zahl der Silylsubstituenten am carbanionoiden C-Atom (III-V) [5-7]. Zwar werden in allen Fällen dimere Einheiten mit starken Li-C-Wechselwirkungen gefunden, der erhöhte Raumbedarf der SiMe₃-Gruppen lässt in V aber nur noch die Koordination von einem zusätzlichen Molekül TMEDA (TMEDA = Me₂NCH₂CH₂NMe₂) an *ein* Li-Atom zu. Hier passt sich also offensichtlich die Koordination zusätzlicher Co-Liganden an Li den von den Phosphinomethanidliganden vorgegebenen Erfordernissen an. Andererseits konnten

bei den *Diphosphinomethanid-Lithium*komplexen **1b** und VI Koordinationsweisen gefunden werden, die nahelegen, dass auch die Co-Liganden am Li^+ -Zentrum eine



entscheidende Rolle zu spielen vermögen. Während in **1b** [8] mit dem zweizähligen starken Donor TMEDA als Co-Liganden monomere Chelatkomplexe ohne Li–C-Wechselwirkungen vorliegen, ist infolge der nur einzähligen, schwächeren THF-Koordination in VI [9] eine Assoziation zu Dimeren mit Li–P- und zusätzlichen Li–C-Kontakten anzutreffen. In dieser Arbeit wird untersucht, ob dieser Unterschied auf die in **1b** und VI verschieden substituierten Diphosphinomethanidliganden zurückgeht, oder ob die Co-Liganden (THF bzw. TMEDA) die Koordination von Diphosphinomethaniden an Li^+ mitbestimmen. Um den möglichen Einfluss der exocyclischen PMe_2 -Gruppe in VI auszuschalten, haben wir $[(\text{Me}_2\text{P})_3\text{C}]^-$ gegen $[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]^-$ ersetzt, d.h. wir vergleichen die Strukturen der Lithiumverbindungen von VII und VIII jeweils in Form ihrer THF- bzw. TMEDA-Addukte:



Ergebnisse

Molekülstruktur von (TMEDA)Li[(Me₂P)₂C(SiMe₃)] (1a) (Fig. 1, Tab. 1)

In **1a** ist das Lithium-Atom als Spirozentrum verzerrt tetraedrisch von den zwei N-Atomen des TMEDA-Liganden und den zwei P-Atomen des Diphosphinochelatligen umgeben, womit ähnliche Verhältnisse wie beim ebenfalls monomeren **1b** vorliegen [8]. Wie in **1b** weicht der LiP_2C -Vierring leicht von der Planarität ab: die Normalen zu den P(1), C(1), P(2)- und P(1), Li, P(2)-Ebenen bilden einen Winkel von 3.6° (**1b**: 9.4°). Ebenso ist das carbanionide C-Atom praktisch planar. Die Winkelsumme an C(1) beträgt 358.7° (**1b**: 359.8°). Innerhalb des Vierrings fällt der im Vergleich zu **1b** kleinere Winkel an C(1) auf ($107.2(2)^\circ$ gegenüber $114.8(2)^\circ$), der durch grössere Winkel an P(1)/P(2) aufgewogen wird. Die Winkel an den Lithiumatomen in beiden Komplexen sind nahezu gleich.

Die Li–N-Abstände in **1a** ($2.056(7)/2.065(7)$ Å) stimmen gut mit denen in **1b** ($2.033(5)/2.072(6)$ Å) [8] überein, während sie in III ($2.169(9)–2.218(5)$ Å) [5], IV ($2.147(9)–2.23(1)$ Å) [6] und V ($2.20(1)/2.24(1)$ Å) [7] deutlich länger sind. Kürzer als in **1b** ($2.582(4)/2.582(6)$ Å) [8] sind dagegen in **1a** die Li–P-Abstände ($2.507(6)/2.516(6)$ Å), was die grössere Nucleophilie von Me_2P - gegenüber Ph_2P -Donorzentren reflektiert. Damit weist **1a** die bisher kürzesten Li–P-Abstände für

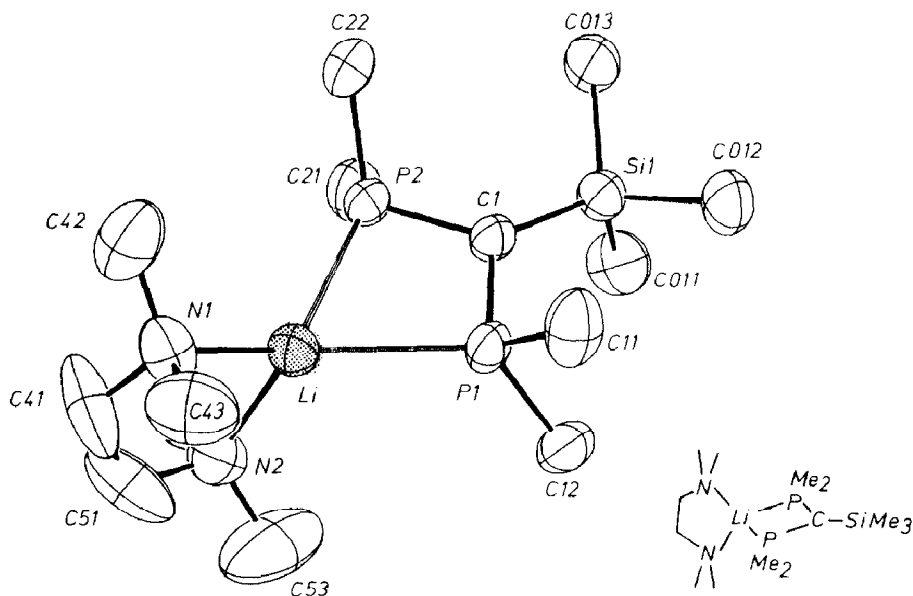


Fig. 1. Struktur von **1a** im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Zeichnung, die Schwingungsellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome).

Tabelle 1

Wichtige Abstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von **1a**

Li–P(1)	2.507(6)	Li–P(2)	2.516(6)
Li–N(1)	2.056(7)	Li–N(2)	2.065(7)
C(1)–P(1)	1.762(3)	C(1)–P(2)	1.771(3)
P(1)–C(11)	1.825(4)	P(2)–C(21)	1.852(4)
P(1)–C(12)	1.846(4)	P(2)–C(22)	1.845(4)
C(1)–Si(1)	1.815(3)	Si(1)–C(011)	1.869(4)
Si(1)–C(012)	1.875(4)	Si(1)–C(013)	1.888(4)
P(1)–C(1)–P(2)	107.2(2)	P(2)–C(1)–Si(1)	126.2(2)
P(1)–C(1)–Si(1)	125.3(2)	C(1)–P(2)–Li	91.6(2)
C(1)–P(1)–Li	92.1(2)	C(1)–P(2)–C(21)	109.3(2)
C(1)–P(1)–C(11)	109.6(2)	C(1)–P(2)–C(22)	109.4(2)
C(1)–P(1)–C(12)	108.2(2)	Li–P(2)–C(21)	123.4(2)
Li–P(1)–C(11)	125.9(2)	Li–P(2)–C(22)	124.0(2)
Li–P(1)–C(12)	121.9(2)	C(21)–P(2)–C(22)	98.2(2)
C(11)–P(1)–C(12)	98.0(2)	N(1)–Li–N(2)	89.0(3)
P(1)–Li–P(2)	68.9(2)		

dativ Li–P-Bindungen auf [10*,11*]. Diesem Befund stehen die im Vergleich zu **1b** (1.722(2)/1.722(3) Å) [8] längeren P–C(1)-Abstände gegenüber (1.762(3)/1.771(3) Å). Dies ist auf den ersten Blick umso erstaunlicher, als bei Phosphinmethanidkomplexen allgemein kurze Metall–Phosphorbindungen mit kurzen P–C(1)-Bindungen einhergehen [12]. Wir haben es hier also sicherlich mit einem Effekt der bei **1a** und **1b** verschiedenen P- und C(1)-Substituenten zu tun.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

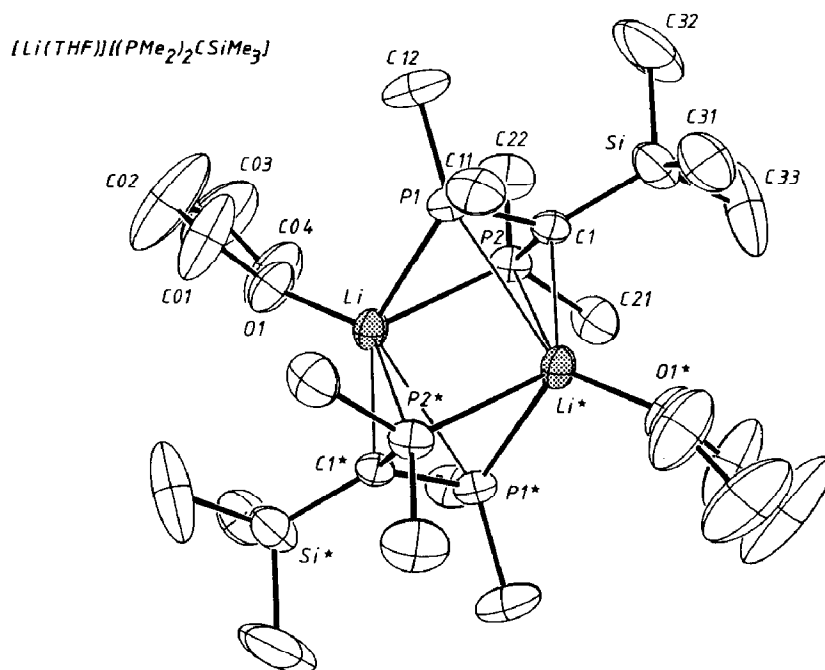


Fig. 2. Molekülstruktur von **2a** (ORTEP, thermische Ellipsoide 30%, ohne H-Atome). Das gezeigte Dimer besitzt kristallographische Zentrosymmetrie.

*Molekülstruktur von $\{(\text{THF})\text{Li}[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]\}_2$ (**2a**) (Fig. 2, Tab. 2)*

Die Struktur von **2a** weist weitgehende Ähnlichkeiten zu der bei VI [9] gefundenen auf, obwohl beide Verbindungen nicht isomorph kristallisieren. Jeweils zwei

Tabelle 2

Wichtige Abstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von **2a**

Li–P(1)	2.641(8)	Li–P(2)	2.655(8)
Li–C(1*)	2.298(9)	Li–O(1)	1.924(8)
Li–P(1*)	2.959(8)	Li–P(2*)	2.999(8)
C(1)–P(1)	1.780(4)	C(1)–P(2)	1.795(4)
P(1)–C(11)	1.836(5)	P(2)–C(21)	1.849(6)
P(1)–C(12)	1.859(6)	P(2)–C(22)	1.862(5)
C(1)–Si	1.840(4)	Si–C(32)	1.856(8)
Si–C(31)	1.853(6)	Si–C(33)	1.842(8)
P(1)–C(1)–P(2)	102.7(2)	P(1)–Li–P(2)	63.6(2)
P(1)–C(1)–Si	123.8(3)	P(2)–C(1)–Si	123.8(2)
C(1)–P(1)–Li	90.6(2)	C(1)–P(2)–Li	89.8(2)
C(1)–P(1)–C(11)	108.1(2)	C(1)–P(2)–C(21)	108.8(2)
C(1)–P(1)–C(12)	110.7(3)	C(1)–P(2)–C(22)	109.5(2)
Li–P(1)–C(11)	129.4(3)	Li–P(2)–C(21)	127.5(3)
Li–P(1)–C(12)	120.1(3)	Li–P(2)–C(22)	122.3(3)
C(11)–P(1)–C(12)	97.1(3)	C(21)–P(2)–C(22)	97.6(3)
P(1)–Li–O(1)	110.9(4)	P(2)–Li–O(1)	110.4(4)
P(1)–Li–C(1*)	118.0(4)	P(2)–Li–C(1*)	118.9(4)
P(1)–C(1)–Li*	92.1(5)	P(2)–C(1)–Li*	93.4(5)
Si–C(1)–Li*	112.6(5)		

(THF)Li[(Me₂P)₂CX]-Einheiten (VI: X = PMe₂, **2a**: X = SiMe₃) sind über zusätzliche Li-C- und Li-P-Kontakte zu zentrosymmetrischen Dimeren verknüpft. Innerhalb des zentralen [LiP₂C]₂-Gerüsts fällt auf, dass in **2a** die Li-P(1)/P(2)-Abstände (2.641(8)/2.655(8) Å) ausgeglichener sind als in VI (2.588(3)/2.684(3) Å) [9], während alle anderen Abstände unmittelbar vergleichbar sind. Damit bleibt also die bei VI [9] gefundene hetero- π -allylartige, intermolekulare Assoziation über Li-C- und Li-P-Wechselwirkungen auch in **2a** strukturbestimmend. Für eine weitergehende Diskussion der Molekülstruktur kann auf die Beschreibung von VI verwiesen werden [9].

*Molekülstruktur von {(THF)Li[Ph₂P]₂CH}}₂ (**2b**) (Fig. 3, Tab. 3)*

Wie aus einem Vergleich der Fig. 2 und 3 unmittelbar hervorgeht, zeigen auch die Molekülstrukturen von **2a** und **2b** zunächst überraschende Gemeinsamkeiten. In beiden Fällen ist das (THF)Li-Fragment in einen LiP₂C-Vierring eingebunden, der mit einem weiteren gleichartigen Vierring in zentrosymmetrischer Anordnung verknüpft ist. Die Verknüpfung erfolgt dabei wieder über Li-C- und Li-P-Kontakte (Fig. 2 und 3). Ein genauere Vergleich der entsprechenden Bindungslängen (Tab. 4) ergibt jedoch deutliche Unterschiede. So sind vor allem die Li-P-Bindungen des Chelat-Vierrings drastisch unterschiedlich. Mit 3.056(6) Å erreicht Li-P(2) sogar den Bereich der hetero- π -allylartigen Bindungen Li-P(1^{*})/P(2^{*}). Die Lithium-Kohlenstoff-Kontakte Li-C(1^{*}) in **2b** sind dagegen mit 2.242(8) Å etwas kürzer als in **2a**. Die jeweils kürzeren Li-P- und Li-C-Bindungen in **2b** bilden einen [LiPC]₂-Sechsring in Sesselkonformation (dicke Bindungsstriche in Fig. 3), der zwar eine

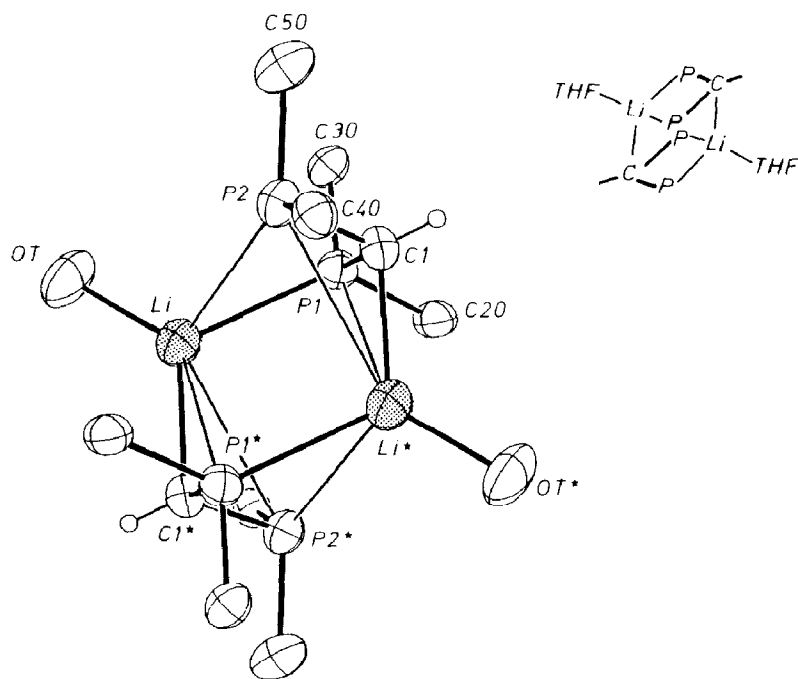


Fig. 3. Struktur der zentrosymmetrischen Dimere von **2b** im Kristall (aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden von den Phenylringen lediglich die C(*ipso*)-Atome und von den THF-Molekülen nur die O-Atome gezeichnet).

Tabelle 3

Wichtige Abstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von **2b**

Li–P(1)	2.607(6)	Li–P(2)	3.056(6)
Li–C(1 [★])	2.242(8)	Li–OT	1.916(6)
Li–P(1 [★])	2.949(6)	Li–P(2 [★])	3.181(6)
C(1)–P(1)	1.764(3)	C(1)–P(2)	1.768(3)
P(1)–C(20)	1.838(3)	P(2)–C(40)	1.839(3)
P(1)–C(30)	1.852(3)	P(2)–C(50)	1.866(4)
P(1)–C(1)–P(2)	108.4(2)	P(1)–Li–P(2)	60.2(3)
C(1)–P(1)–Li	93.9(2)	C(1)–P(2)–Li	79.7(2)
C(1)–P(1)–C(20)	105.3(1)	C(1)–P(2)–C(40)	106.2(1)
C(1)–P(1)–C(30)	112.2(1)	C(1)–P(2)–C(50)	107.6(2)
Li–P(1)–C(20)	130.6(2)	Li–P(2)–C(40)	128.9(2)
Li–P(1)–C(30)	116.3(2)	Li–P(2)–C(50)	130.5(2)
C(20)–P(1)–C(30)	97.9(1)	C(40)–P(2)–C(50)	96.8(1)
P(1)–Li–OT	116.6(3)	P(2)–Li–OT	103.7(3)
P(1)–Li–C(1 [★])	114.8(4)	P(2)–Li–C(1 [★])	117.4(4)
P(1)–C(1)–Li [★]	94.0(4)	P(2)–C(1)–Li [★]	104.4(4)

Teilstruktur von **2a** darstellt, besser aber mit dem analogen Sechsring des dimeren Monophosphinomethanids III [5] zu vergleichen ist. Damit hat **2b** sowohl mit **2a** wie auch mit III Strukturelemente gemeinsam, die es zu einem Bindeglied zwischen beiden Strukturprinzipien werden lassen. Die unterschiedlich ausgeprägten LiP₂C-Vierringchelate in **2a** und **2b** machen darüber hinaus auch die Verwandtschaft zu den monomeren Verbindungen **1a** und **1b** unmittelbar plausibel. Keinen Einfluss hat dagegen die unterschiedliche Koordinationsweise in **2a** und **2b** auf den THF-Liganden: der Li–O-Abstand ist in beiden Fällen (wie auch in VI [9]) praktisch identisch.

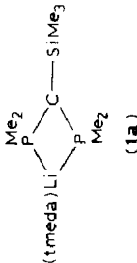
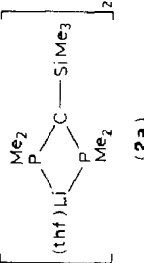
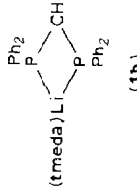
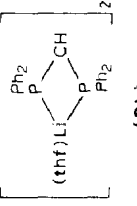
Diskussion

Die beobachteten, weitreichenden Übereinstimmungen in den Molekülstrukturen der Lithium-Diphosphinomethanide VII und VIII mit dem Co-Liganden TMEDA (**1a**, **1b**) einerseits, und THF (**2a**, **2b**) andererseits, zeigen, dass in diesen Fällen der jeweilige Co-Ligand einen entscheidenden Einfluss auf die Koordination der Phosphinomethanide ausübt (Tab. 4). Der starke, lithiophile Donor TMEDA besetzt zwei Koordinationsstellen des Zentralatoms Lithium, was zur Folge hat, dass es lediglich mit den beiden P-Atomen der Diphosphinomethanidliganden zusätzliche Wechselwirkungen eingeht. Der wesentlich schwächere Donor THF besetzt dagegen nur eine Koordinationsstelle am Lithium, das darüberhinaus noch mit den carbanionoiden C-Atomen der Phosphinomethanide enge Kontakte ausbildet.

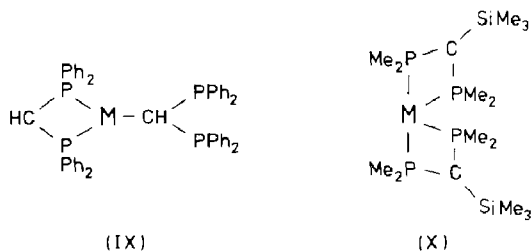
Daneben finden sich jedoch auch wichtige Unterschiede, die bei den THF-Komplexen **2a** und **2b** besonders augenfällig sind, und unzweifelhaft den Einfluss der unterschiedlichen P- und C-Substituenten widerspiegeln. Überraschend ist, dass in **2a** der Phosphinomethanidligand in summa engere Kontakte zum Li-Atom ausbildet als in **2b**, obwohl er einen zusätzlichen Silylsubstituenten am C(1)-Atom aufweist (vergl. Tab. 4). Ähnliche Beobachtungen wurden vor kurzem auch an Phosphinomethanidkomplexen des [Cp₂ZrCl]⁺-Fragments gemacht [13]. Die

Tabelle 4

Einige ausgewählte Strukturparameter von **1a**, **1b**, **2a**, **2b** im Vergleich (Winkel in °; Abstände in Å)

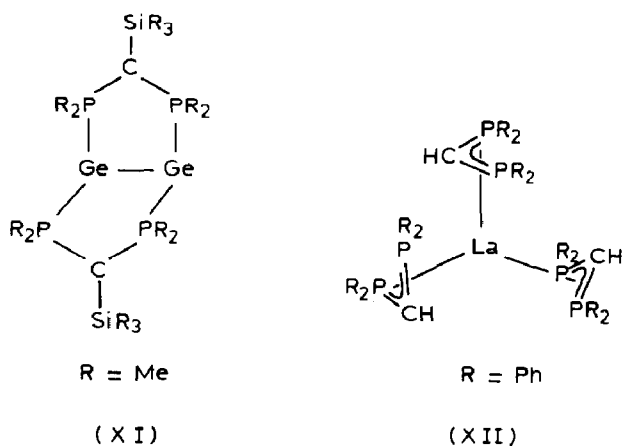
				
	(1a)	(2a)	(1b)	(2b)
Winkel (°)				
PLiP	68.9(2)	63.6(2)	68.4(1)	60.2(3)
CPC	98.0(2), 98.2(2)	97.1(3), 97.6(3)	99.1(1), 101.0(1)	97.9(1), 96.8(1)
C(1)PLi	92.1(2), 91.6(2)	90.6(2), 89.8(2)	88.0(1), 88.0(1)	93.9(2), 79.7(2)
PC(1)P	107.2(2)	102.7(2)	114.8(2)	108.4(2)
Abstände (Å)				
PC(1)	1.762(3), 1.771(3)	1.780(4), 1.795(5)	1.722(2), 1.722(2)	1.764(3), 1.768(3)
PC	1.825(4), 1.846(4), 1.852(4), 1.845(4)	1.836(5), 1.859(6), 1.849(6), 1.862(5)	1.838(2), 1.846(3), 1.845(2), 1.839(2)	1.852(3), 1.838(3), 1.839(3), 1.866(4)
LiP	2.507(6), 2.516(6)	2.641(8), 2.655(8)	2.582(6), 2.582(6)	2.607(6), 3.056(6)
LiN	2.056(7), 2.065(7)	—	2.033(5), 2.072(6)	—
LiO	—	1.924(8)	—	1.916(6)
Li*P	—	2.959(8), 2.999(8)	—	2.949(6), 3.181(6)
Li*C	—	2.298(9)	—	2.242(8)

weitgehenden Übereinstimmungen in den Strukturen von **2a** und VI [9] zeigen darüberhinaus die grosse Ähnlichkeit des an carbanionide C-Atome gebundenen (unkomplexierten) Me_2P -Substituenten mit dem Trimethylsilylrest. Es soll allerdings auch darauf hingewiesen werden, dass die zunehmende koordinative Inanspruchnahme der Phosphinomethanidliganden eine effektive Verlängerung der Li-C-Kontakte bedeutet. Dies findet seine Entsprechung in der bei den Verbindungen IX und X ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) [3,14] gemachten Beobachtung, dass die Nucleophilie des carbanionoiden C-Atoms in Phosphinomethaniden mit seinem Substitutionsgrad abnimmt. Ob dieser Effekt allerdings mehr durch sterische oder durch elektronische Effekte der Silyl- und Phosphinosubstituenten bedingt ist, lässt sich momentan nur schwer abschätzen.



Die P-C(1)-, wie auch die Li-P-Bindungen erfahren bei der Assoziation zu Dimeren eine beträchtliche Aufweitung, während gleichzeitig der P(1)-C(1)-P(2)-Winkel abnimmt. Dies entspricht den Erwartungen bei einer zusätzlichen koordinativen Inanspruchnahme der drei Donoratome P(1), P(2) und C(1). Die genauere Analyse zeigt, dass der Effekt beim Paar **1b/2b** etwas grösser ist als bei **1a/2a**. Dies dürfte durch die effektivere koordinative Inanspruchnahme des C(1)-Atoms in **2b** bedingt sein, die aus seinen kürzeren Li-C-Bindungen hervorgeht und seine Ursache in den oben genannten Gründen haben dürfte.

Zusammen mit der in niederwertigen Germylenen gefundenen Brückenbildung (z.B. XI [2]) und der π -allylartigen Koordination in XII [4] erreichen die ambidenten Phosphinomethanide eine einzigartige Koordinationsvielfalt. Dies wird durch eine sehr weitgehende Anpassung an die Erfordernisse des Koordinationenzentrums ermöglicht, die auch die Spanne von weitgehend kovalenter (IX-XI) bis weitgehend



ionischer Bindungsweise, wie bei XII und den hier untersuchten Lithiumphosphinomethaniden, überstreicht.

Experimenteller Teil

Alle Arbeitsoperationen werden mit Inertgastechnik durchgeführt. Li[(Ph₂P)₂CH] [15] und Li[(Me₂P)₂C(SiMe₃)] [16] werden nach bekannten Verfahren dargestellt. Zur Kristallzüchtung werden die Lithiumphosphinomethanide in Pentan/THF bzw. Pentan/TMEDA gelöst. Im Verlaufe mehrerer Tage bis Wochen wird langsam abgekühlt, wobei farblose Kristalle mit der entsprechenden Zusammensetzung (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**) [17*] erhalten werden (Elementaranalyse).

Tabelle 5

Kristallstrukturdaten für **1a**, **2a** und **2b**

	1a	2a	2b
Formel	C ₁₄ H ₃₇ LiN ₂ P ₂ Si	C ₁₂ H ₂₉ LiOP ₂ Si	C ₂₉ H ₂₉ LiOP ₂
<i>M_r</i>	330.44	286.34	462.44
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	13.596(2)	9.655(3)	11.506(1)
<i>b</i> (Å)	9.352(1)	18.455(5)	12.850(1)
<i>c</i> (Å)	18.041(2)	11.244(1)	10.298(1)
α (°)	90.	90.	100.53(1)
β (°)	99.36(1)	112.88(2)	116.29(1)
γ (°)	90.	90.	100.03(1)
<i>V</i> (Å ³)	2263.37	1845.9	1284.7
<i>Z</i>	4	4	2
<i>D</i> _{ber} (g/cm ³)	0.970	1.030	1.195
μ (Mo- <i>K</i> _α) (cm ⁻¹)	2.3	2.8	1.8
<i>F</i> (000) (e)	728	624	488
<i>T</i> (°C)	-35	22	-35
Diffraktometer	Syntex-P2 ₁	Enraf-Nonius CAD4	
Strahlung		Mo- <i>K</i> _α λ 0.71069 Å	
Monochromator	Graphit	Graphit	Graphit
Scan	ω	$\theta/2\theta$	$\theta/2\theta$
Scan-Breite (in ω)	0.8	1.0+0.35 tan θ	0.85+0.35 tan θ
(sin θ/λ) _{max}	0.572	0.646	0.594
<i>hkl</i> -Bereich	+15, +10, ±20	±12, -23, +14	+14, ±16, ±13
Reflexe gem.	3975	4536	4522
Reflexe unabh.	3538	4536	4512
<i>R</i> _{int}	0.02	–	0.01
Reflexe beob.	2771	1810	3466
	<i>F</i> _o ≥ 2σ(<i>F</i> _o)	<i>F</i> _o ≥ 4σ(<i>F</i> _o)	<i>F</i> _o ≥ 4σ(<i>F</i> _o)
H-Atome gef.	17	8	1
H-Atome ber.	20	21	28
Parameter verf.	214	154	302
<i>R</i> ^a	0.072	0.063	0.088
<i>Rw</i> ^b	0.051	0.044	0.062
$\Delta\rho_{fin}$ (max/min) (e/Å ³)	0.42/-0.32	0.29/-0.25	0.78/-0.74

^a $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o|$, ^b $Rw = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w F_o^2]^{1/2}$; $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Minimierte Funktion: $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$.

Tabelle 6

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter für **1a** mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern. ($U_{\text{eq}} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
P(1)	0.7813(1)	0.2014(1)	0.8954(1)	0.045
P(2)	0.7647(1)	-0.0209(1)	1.0002(1)	0.046
Si(1)	0.7340(1)	0.2991(1)	1.0546(1)	0.050
N(1)	0.8682(3)	-0.1967(4)	0.8195(2)	0.063
N(2)	0.6551(3)	-0.1529(4)	0.7951(2)	0.063
C(1)	0.7674(3)	0.1672(4)	0.9892(2)	0.042
C(11)	0.8878(3)	0.3195(4)	0.8936(3)	0.067
C(12)	0.6821(3)	0.3266(4)	0.8547(2)	0.063
C(21)	0.6551(3)	-0.0708(5)	1.0435(2)	0.074
C(22)	0.8629(3)	-0.0750(4)	1.0781(2)	0.066
C(011)	0.5969(3)	0.3343(5)	1.0421(3)	0.079
C(012)	0.7936(4)	0.4785(4)	1.0483(2)	0.066
C(013)	0.7700(4)	0.2444(5)	1.1562(2)	0.067
C(41)	0.7978(5)	-0.2992(6)	0.7817(4)	0.093
C(42)	0.9403(4)	-0.2666(5)	0.8783(3)	0.089
C(43)	0.9224(4)	-0.1253(6)	0.7676(3)	0.093
C(51)	0.7036(5)	-0.2453(8)	0.7491(3)	0.106
C(52)	0.5953(5)	-0.2319(6)	0.8383(3)	0.100
C(53)	0.5931(5)	-0.0563(8)	0.7459(4)	0.124
Li	0.7744(5)	-0.0598(6)	0.8636(3)	0.051

Röntgenstrukturanalysen von **1a**, **2a** und **2b**

Geignete Einkristalle der Verbindungen wurden bei Trockeneistemperatur unter Argon in Glaskapillaren abgefüllt und direkt auf dem Diffraktometer untersucht.

Tabelle 7

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter für **2a**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
P(1)	-0.0976(2)	0.4480(1)	0.1376(1)	0.061
P(2)	0.1488(2)	0.5415(1)	0.2076(1)	0.060
Si	0.2189(2)	0.3786(1)	0.3137(2)	0.086
O(1)	-0.2182(5)	0.6416(2)	0.0414(4)	0.082
C(1)	0.1024(5)	0.4469(2)	0.1991(4)	0.051
C(11)	-0.1653(6)	0.3565(3)	0.0801(5)	0.082
C(12)	-0.1648(8)	0.4509(4)	0.2716(6)	0.104
C(21)	0.3441(6)	0.5510(3)	0.2185(6)	0.088
C(22)	0.1801(6)	0.5767(3)	0.3713(5)	0.095
C(31)	0.1776(8)	0.2843(3)	0.2535(6)	0.110
C(32)	0.2006(13)	0.3766(5)	0.4719(6)	0.166
C(33)	0.4219(8)	0.3879(4)	0.3529(9)	0.145
C(01)	-0.3553(9)	0.6360(5)	0.0481(11)	0.137
C(02)	-0.3719(13)	0.6935(8)	0.1192(16)	0.189
C(03)	-0.2371(15)	0.7284(6)	0.1754(12)	0.162
C(04)	-0.1500(9)	0.7019(5)	0.1136(10)	0.132
Li	-0.1033(9)	0.5664(4)	0.0038(8)	0.058

Tabelle 5 gibt eine Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Daten. Die Zellsymmetrie wurde durch Achsenfotos und reduzierte-Zellen-Berechnungen überprüft, die keine Anzeichen für höhere Symmetrie ergaben. Die gemessenen integrierten Reflexintensitäten wurden für Lorentz-Polarisations-Effekte und linear für Strahlungsschäden korrigiert. Auf Absorptionskorrekturen wurde verzichtet. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst (SHELXS-86) [18] und durch Fouriersynthesen vervollständigt. Die Nicht-H-Atome von **1a** wurden anisotrop an allen Reflexen mit $F_o \geq 2.0\sigma(F_o)$ verfeinert. Die Methylreste wurden als starre Gruppen behandelt ($U_{iso} = 0.10 \text{ \AA}^2$). Bei **2a** wurden alle H-Atome konstant gehalten ($U_{iso} = 0.12/0.15 \text{ \AA}^2$). Grosse thermische Parameter, vor allem der THF-C-Atome, deuteten hier partielle Fehlordnungen an, die jedoch nicht aufgelöst werden konnten. **2b** wurde anisotrop an allen gemessenen Reflexen verfeinert; die Phenyl-H-Atome wurden konstant gehalten ($U_{iso} = 0.05 \text{ \AA}^2$), H(1) am carbanionoiden C-Atom C(1) isotrop mitverfeinert (SHELX-76) [19]. Die Tab. 6–8 enthalten die Koordina-

Tabelle 8

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter für **2b**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
P(1)	0.2799(1)	0.4111(1)	0.3700(1)	0.032
P(2)	0.4601(1)	0.3240(1)	0.5886(1)	0.035
C(1)	0.3554(3)	0.4127(3)	0.5618(4)	0.032
C(20)	0.1842(3)	0.5129(2)	0.3565(4)	0.036
C(21)	0.1573(4)	0.5572(3)	0.4698(4)	0.055
C(22)	0.0862(5)	0.6344(4)	0.4553(5)	0.066
C(23)	0.0406(4)	0.6690(3)	0.3289(6)	0.058
C(24)	0.0666(4)	0.6263(3)	0.2163(5)	0.058
C(25)	0.1371(4)	0.5488(3)	0.2288(4)	0.047
C(30)	0.1346(3)	0.2862(2)	0.2451(3)	0.033
C(31)	0.0593(3)	0.2264(3)	0.2955(4)	0.044
C(32)	-0.0463(4)	0.1324(3)	0.1968(5)	0.057
C(33)	-0.0781(4)	0.0970(3)	0.0491(6)	0.058
C(34)	-0.0044(4)	0.1540(3)	-0.0038(4)	0.055
C(35)	0.1010(3)	0.2477(3)	0.0952(4)	0.044
C(40)	0.5738(3)	0.3609(3)	0.7942(3)	0.033
C(41)	0.6540(3)	0.2926(3)	0.8508(4)	0.044
C(42)	0.7503(4)	0.3230(3)	1.0031(4)	0.049
C(43)	0.7691(4)	0.4204(3)	1.1002(4)	0.047
C(44)	0.6890(4)	0.4875(3)	1.0473(4)	0.048
C(45)	0.5916(3)	0.4573(3)	0.8950(4)	0.038
C(50)	0.3582(4)	0.1856(3)	0.5672(4)	0.043
C(51)	0.3610(5)	0.0905(4)	0.4849(6)	0.075
C(52)	0.2824(6)	-0.0136(4)	0.4655(8)	0.089
C(53)	0.2028(6)	-0.0193(5)	0.5283(8)	0.085
C(54)	0.1963(5)	0.0732(4)	0.6113(6)	0.074
C(55)	0.2749(4)	0.1745(3)	0.6300(4)	0.059
OT	0.4971(3)	0.2915(2)	0.2188(3)	0.055
CT(1)	0.4344(5)	0.2537(4)	0.0613(5)	0.076
CT(2)	0.4355(8)	0.1381(5)	0.0240(6)	0.109
CT(3)	0.5165(10)	0.1216(5)	0.1578(6)	0.113
CT(4)	0.5541(9)	0.2108(5)	0.2664(6)	0.120
Li	0.5010(6)	0.4175(5)	0.3546(6)	0.049

ten der Nicht-H-Atome. Die Fig. 1–3 zeigen die Molekülstrukturen. Vollständige Parameter- und Strukturlisten wurden hinterlegt [20*].

Literatur

- 1 H.H. Karsch, A. Appelt, J. Riede und G. Müller, *Organometallics*, 6 (1987) 317.
- 2 H.H. Karsch, B. Deubelly, J. Riede und G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 673.
- 3 H.H. Karsch, B. Deubelly, G. Hanika, J. Riede und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 153.
- 4 H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 823.
- 5 L.M. Engelhardt, G.E. Jacobsen, C.L. Raston und A.H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1669.
- 6 H.H. Karsch, B. Deubelly, J. Riede und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988) C29.
- 7 H.H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1033.
- 8 D.J. Brauer, S. Hietkamp und O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 137.
- 9 H.H. Karsch und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 569; H.H. Karsch, L. Weber, D. Wewers, R. Boese und G. Müller, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1518.
- 10 Vergleichswerte: III: 2.593(7)/2.615(6) Å; IV: 2.661(8)/2.680(7) Å; V: 2.716(9)/2.72(1) Å; (TMEDA)Li(Me₂PCH₂)₂AlMe₂: 2.606(5) Å; siehe: H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, *Organometallics*, 4 (1985) 1625.
- 11 Kürzere Li–P-Abstände findet man aber in einigen Lithiumphosphidverbindungen: E. Hey, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und A.K. Rai, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 1.
- 12 H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, *Organometallics*, 5 (1986) 166.
- 13 H.H. Karsch, B. Deubelly, J. Hofmann, U. Pieper und G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 14 (a) H.H. Karsch, A. Appelt und G. Hanika, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C1; (b) A.L. Balch und D.E. Oram, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 1906.
- 15 K. Issleib und P.H. Abicht, *J. Prakt. Chem.*, 312 (1970) 456; H.H. Karsch, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1171.
- 16 A. Appelt, Dissertation TU München 1985.
- 17 Während unserer Untersuchungen wurde die Strukturbestimmung von **1b** bekannt [8], sodass weitergehende eigene Studien unterblieben.
- 18 G.M. Sheldrick in G.M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (Hrsg.), *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, 1985, S. 175.
- 19 G.M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, Cambridge, England (1976).
- 20 Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52889, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.