

Strukturen der Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] in Abhängigkeit vom THF-Gehalt

Matthias Westerhausen

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Germany)

(Eingegangen den 23. November 1993)

Abstract

The reaction of strontium bis[bis(trimethylsilyl)amide] with bis(trimethylsilyl) phosphine yields strontium bis[bis(trimethylsilyl)phosphide]. If this reaction is performed in THF, the compound $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}]_2\text{Sr} \cdot 4.5\text{THF}$ **1** can be isolated, which crystallizes from this solvent in the orthorhombic space group $Pca2_1$ ($a = 1959.6(5)$ pm, $b = 1294.9(5)$ pm, $c = 1880.0(4)$ pm; $Z = 4$). The planar phosphide substituents are in *trans*-positions, and the normals of the Si_2P -planes are nearly perpendicular to one another. Heating of compound **1** in vacuum or metalation of bis(trimethylsilyl)phosphine in toluene with subsequent addition of a few drops of THF yields $\{\text{Sr}_2[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_4 \cdot 3\text{THF}\} \cdot \text{toluene}$ **2** with three bridging and one terminal phosphide ligand. This compound **2** crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ ($a = 1257.8(3)$ pm, $b = 2212.5(4)$ pm, $c = 2458.0(5)$ pm; $Z = 4$). In toluene solution at $+60^\circ\text{C}$ only the bicyclic complex **2** can be observed, whereas at -60°C the mononuclear complex **1** is the dominating species.

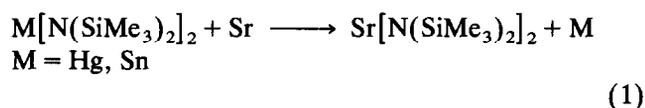
Zusammenfassung

Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] reagiert mit Bis(trimethylsilyl)phosphan zum Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]. Bei einer Reaktionsführung in THF erhält man $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}]_2\text{Sr} \cdot 4.5\text{THF}$, **1**, das aus THF in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ kristallisiert ($a = 1959,6(5)$ pm, $b = 1294,9(5)$ pm, $c = 1880,0(4)$ pm; $Z = 4$). Die planaren Phosphanid-Substituenten sind in *trans*-Stellung angeordnet, die Flächennormalen der Si_2P -Ebenen stehen fast senkrecht aufeinander. Erhitzt man diese Verbindung im Vakuum oder führt eine Metallierung des Bis(trimethylsilyl)phosphans in Toluol in Gegenwart von nur wenig THF durch, isoliert man $\{\text{Sr}_2[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_4 \cdot 3\text{THF}\} \cdot \text{Toluol}$ **2** mit drei verbrückend und einem terminal angeordneten Phosphanid-Liganden; diese Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ ($a = 1257,8(3)$ pm, $b = 2212,5(4)$ pm, $c = 2458,0(5)$ pm; $Z = 4$). In Lösung tritt bei $+60^\circ\text{C}$ nahezu ausschließlich der bicyclische Komplex **2** auf, während man bei -60°C fast nur die einkernige Verbindung **1** beobachtet.

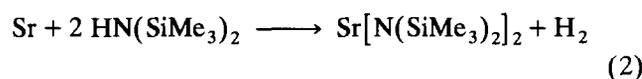
Key words: Strontium bis[bis(trimethylsilyl)phosphide]; bis(trimethylsilyl)phosphide; molecular structure; NMR parameter; Silicon

1. Einführung

Die Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amide] lassen sich mit Hilfe der Transmetallierungsreaktion entsprechend Gl. (1) aus dem Quecksilber(II)- [1] oder Zinn(II)-diamid [2] darstellen. Bei einer Reaktionsführung in Toluol isoliert man solvensfreie, dimere Moleküle, während bei der Wahl von THF oder 1,2-Dimethoxyethan (DME) als Lösungsmittel die Diether-Addukte anfallen.



Die Metallierung von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan gelingt in organischen Solventien nur in Anwesenheit von Ammoniak (Gl. (2)) [3].



Die Bis(THF)- oder Bis(DME)-Komplexe liegen sowohl in Lösung [1,2] als auch im Festkörper [4] monomer vor. Das solvensfreie Derivat tritt unter Ausbildung eines viergliedrigen Sr_2N_2 -Ringsystems in Lösung [2] und im Kristall [4] dimer auf; die Koordinationssphäre des Strontiumatoms ist schwach pyramidalisiert [5]. Diese Abweichung von der Planarität des dreifach koordinierten Metallzentrums in Verbindun-

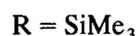
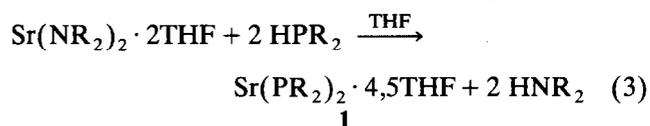
gen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{M}[\mu-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{M}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ nimmt vom Magnesium-Derivat, das aufgrund kristallographisch vorgegebener C_2 -Symmetrie ein streng planares Metallzentrum enthält, zur Barium-Verbindung zu. Die in den dimeren Strontium- [4] und Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amiden] [6] beobachtete außerordentlich kleine Koordinationszahl drei der Metallatome beruht einerseits auf der Abschirmung durch die sterisch anspruchsvollen Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden, andererseits treten agostische Kontakte zwischen dem elektropositiven Metall und den σ -CH- und σ -CSi-Bindungen auf. Im Dioxan-Addukt des Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amids] sind diese agostischen Bindungen sogar in der Lage, die von zwei Sauerstoff- und zwei Stickstoffatomen gebildete quadratisch planare Konfiguration des Sr-Atoms zu stabilisieren [7].

Uns interessierten nun die Strukturen der Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] sowohl in Lösung als auch im Festkörper, da die sterische Abschirmung des Metallatoms wegen der längeren Bindungen zum Phosphoratom (Sr-P und P-Si) geringer zu erwarten ist [8].

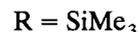
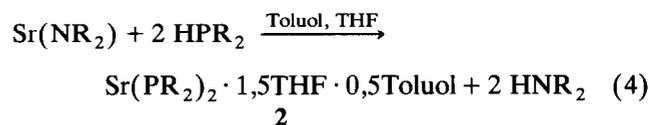
2. Synthesen

Die Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] sind durch die Umsetzung von Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] mit Bis(trimethylsilyl)phosphan entsprechend Gl. (3) in guten Ausbeuten zugänglich. Bei einer Reaktionsführung in THF bildet sich ein THF-Addukt [8]. Beim Umkristallisieren aus THF isoliert

man einen Komplex der Zusammensetzung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}_2\text{Sr} \cdot 4,5\text{THF}$ **1**; die farblosen Kristalle geben im Vakuum bereits bei einem Druck von 0,07 Torr THF ab und verwittern dabei zu einem Pulver, das aus Toluol wieder kristallisiert werden kann. Bei weiterer Druckverminderung beobachtet man jedoch Zersetzung und Bildung von Tris(trimethylsilyl)phosphan.



Bei der Metallierung von Bis(trimethylsilyl)phosphan mit Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in Toluol fällt im Laufe von einigen Stunden polymeres Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] aus, das in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen schwerlöslich ist. Nach tropfenweiser Zugabe von THF bis zur Bildung einer klaren Lösung und anschließendem Kühlen scheiden sich farblose Kristalle von Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] $\cdot 1,5\text{THF} \cdot 0,5\text{Toluol}$ **2** ab (Gl. (4)).



Verbindung **2** ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen löslich, aus diesen Lösungen scheidet sich im Laufe einiger Minuten jedoch ein THF-ärmeres Strontium-

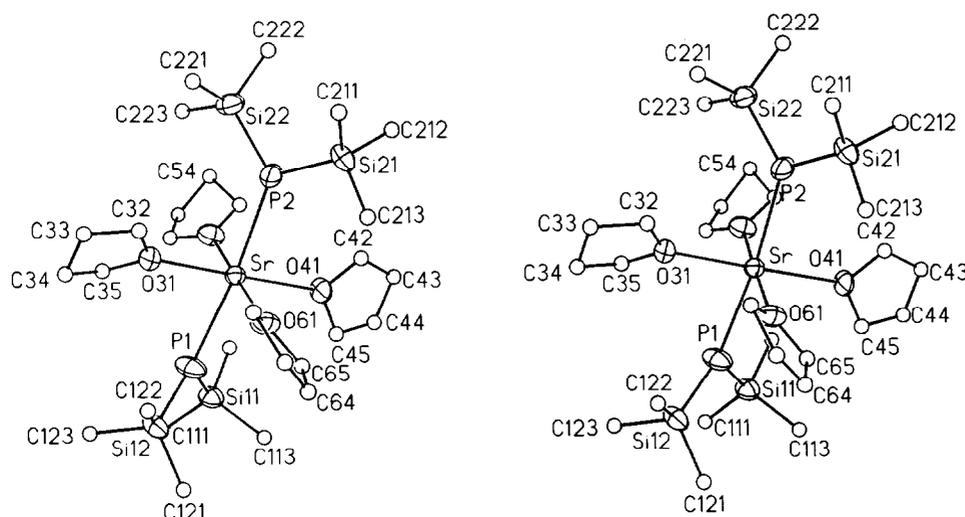


Abb. 1. Molekülmodell von Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] $\cdot 4\text{THF}$ **1** in stereoskopischer Darstellung. Die Auslenkungsellipsoide der schweren Atome sind auf 40% skaliert, die Kohlenstoffatome in willkürlicher Größe eingezeichnet und die Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit wegen nicht wiedergegeben. Fehlende Numerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

diphosphanid ab, während ein THF-reicheres Derivat in Lösung bleibt.

3. Molekülstrukturen

In Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 4 · 5THF **1** ist das Strontiumatom von vier THF-Liganden und zwei Phosphanid-Substituenten umgeben, während sich ein weiteres THF-Molekül unter Berücksichtigung eines Besetzungsfaktors von 0,5 in den Hohlräumen der Struktur befindet. Abbildung 1 zeigt das Strukturmodell von Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 4THF in stereoskopischer Darstellung sowie das Nummerierungsschema. Die Liganden werden durch die erste Laufzahl n unterschieden, wobei den Phosphanid-Substituenten die Ziffern 1 und 2, den THF-Molekülen die Zahlen drei bis sieben zugeordnet werden. Weitere Ziffern dienen der Zählung innerhalb der jeweiligen Gruppe. Tabelle 1 enthält die Ortskoordinaten sowie die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren U_{eq} der Nicht-Wasserstoffatome, Tabelle 2 ausgewählte Strukturparameter von Verbindung **1**.

Das Strontiumatom ist von zwei Phosphor- und vier Sauerstoffatomen oktaedrisch in der *trans*-Anordnung umgeben, wobei das P1–Sr–P2-Fragment mit einem Bindungswinkel von 174,2° nur geringfügig von der Linearität abweicht. Die P(n)–Sr–O(n ′)-Winkel bewegen sich mit Werten von 86,5° bis 95,1° im erwarteten Bereich. Die Phosphoratome P1 und P2 sind mit Winkelsummen von 356,0° bzw. 359,9° trigonal planar koordiniert. Mit P–Si- und Si–P–Si-Werten um 219 pm bzw. 106° wird eine Konfiguration verwirklicht, die ähnlich auch im Bis(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazinan)-Komplex des Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanids] angetroffen wird. Die Sr–P(n)–Si(nm)-Bindungswinkel liegen um 126° in einem engen Winkelbereich, wodurch sich dieser Komplex deutlich von der entsprechenden Barium-Verbindung [(Me₃Si)₂P]₂Ba · 4THF [8] unterscheidet. Außerdem stehen im Derivat **1** die Flächennormalen der aus den Atomen P(n), Si(n 1) und Si(n 2) berechneten Ebenen mit einem Wert von 93,3° nahezu senkrecht aufeinander und sind nicht wie im homologen Barium-Derivat fast koplanar angeordnet. Abbildung 2 verdeutlicht bei einer stereoskopischen Darstellung entlang des P1–Sr–P2-Fragments die Ausrichtung der Bis(trimethylsilyl)phosphanid-Substituenten.

Beim Vergleich der monomeren, basenstabilisierten Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] von Calcium, Strontium und Barium erkennt man, daß einerseits die Ausbildung sich stark unterscheidender proximaler und distaler M–P–Si-Winkel und andererseits bei noch stärkerer sterischer Belastung die Pla-

TABELLE 1. Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der schweren Atome im Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 4,5THF **1**. Die äquivalenten isotropen U_{eq} -Werte sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sr	8811(1)	7503(1)	6779	39(1)
P(1)	8096(3)	8978(5)	5769(4)	71(2)
Si(11)	6991(3)	9151(5)	5637(4)	59(2)
C(111)	6702(13)	9608(21)	4722(11)	88(9)
C(112)	6572(11)	7832(16)	5801(18)	93(10)
C(113)	6560(13)	10011(24)	6302(15)	100(10)
Si(12)	8548(3)	10416(5)	5388(4)	62(2)
C(121)	8085(13)	11635(18)	5603(19)	114(11)
C(122)	9444(12)	10526(23)	5660(15)	99(10)
C(123)	8632(14)	10424(26)	4387(18)	134(14)
P(2)	9578(3)	5938(5)	7647(4)	66(2)
Si(21)	9823(3)	6008(5)	8783(4)	60(2)
C(211)	10686(13)	5671(33)	9025(19)	187(23)
C(212)	9246(14)	5191(22)	9330(12)	98(10)
C(213)	9788(21)	7326(16)	9073(16)	122(14)
Si(22)	10034(3)	4512(5)	7243(4)	63(2)
C(221)	10972(12)	4564(23)	7067(18)	120(13)
C(222)	9919(17)	3360(22)	7791(24)	167(19)
C(223)	9652(16)	4135(25)	6367(20)	140(14)
O(31)	9750(9)	7407(12)	5858(8)	73(5)
C(32)	10439(15)	7208(31)	6001(19)	150(17)
C(33)	10867(9)	7351(14)	5361(13)	82(9)
C(34)	10422(9)	7866(14)	4862(13)	95(10)
C(35)	9715(12)	7481(21)	5106(13)	76(7)
O(41)	7885(6)	7586(11)	7741(8)	62(4)
C(42)	7734(14)	6891(25)	8323(20)	131(14)
C(43)	7108(9)	7083(17)	8618(10)	127(14)
C(44)	7375(9)	8338(17)	7775(10)	104(10)
C(45)	6846(16)	7930(30)	8190(25)	153(17)
O(51)	8167(8)	6067(11)	6167(9)	59(4)
C(52)	8083(15)	5909(22)	5476(19)	104(9)
C(53)	7534(17)	5028(26)	5388(21)	147(17)
C(54)	7695(30)	4398(37)	5999(34)	270(42)
C(55)	7826(15)	5258(21)	6508(16)	94(9)
O(61)	9370(7)	8983(10)	7406(8)	63(4)
C(62)	10099(14)	9116(26)	7507(20)	129(13)
C(63)	10073(29)	10243(41)	7924(28)	224(32)
C(64)	9470(40)	10636(53)	8000(40)	489(89)
C(65)	9012(19)	9788(27)	7785(19)	144(15)
O(71)	2735(25)	6498(39)	8342(30)	153(12)
C(72)	2472(35)	6722(51)	7665(32)	153(12)
C(73)	1945(30)	7542(48)	7580(51)	153(12)
C(74)	2566(34)	8048(51)	7891(41)	153(12)
C(75)	2962(37)	7510(42)	8461(41)	153(12)

narisierung der Koordinationssphäre eine Folge der Inter-Liganden-Abstoßung sind; eine Abhängigkeit des Si–P–Si-Bindungswinkels von der Winkelsumme und damit Planarität des Phosphoratoms und folglich einer Änderung der Hybridisierung des Phosphors ist nicht zu erkennen.

Wie bei dem solvensfreien Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] beobachtet man auch hier bei dem THF-ärmeren Derivat **2** eine Dimerisierung, allerdings befinden sich die beiden Strontiumatome hier in einer

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel sowie Torsionswinkel (°) im Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 4,5THF 1

Bindungslängen				
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	Sr–O31	253,0(14)
Sr–P(<i>n</i>)	303,5(6)	300,6(6)	Sr–O41	256,4(12)
P(<i>n</i>)–Si(<i>n</i> 1)	219,1(8)	219,1(8)	Sr–O51	252,4(15)
P(<i>n</i>)–Si(<i>n</i> 2)	218,2(9)	218,7(9)	Sr–O61	250,3(14)
Bindungswinkel				
P1–Sr–P2	174,2(2)		O31–Sr–O41	178,2(5)
O31–Sr–O51	90,9(6)		O31–Sr–O61	92,3(5)
O41–Sr–O51	90,0(5)		O41–Sr–O61	86,9(5)
O51–Sr–O61	176,0(5)			
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2		
O31–Sr–P(<i>n</i>)	86,5(4)	88,5(4)		
O41–Sr–P(<i>n</i>)	95,1(3)	90,0(3)		
O51–Sr–P(<i>n</i>)	87,0(4)	90,1(4)		
O61–Sr–P(<i>n</i>)	90,8(4)	92,4(4)		
Si(<i>n</i> 1)–P(<i>n</i>)–Si(<i>n</i> 2)	106,0(3)	106,5(4)		
Sr–P(<i>n</i>)–Si(<i>n</i> 1)	126,2(3)	127,6(3)		
Sr–P(<i>n</i>)–Si(<i>n</i> 2)	123,8(3)	125,8(3)		
Torsionswinkel ^a				
	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 5	<i>n</i> = 6
Si11–P1–Sr–O(<i>n</i> 1)	148,1(6)	–32,7(6)	57,0(6)	–119,7(6)
Si12–P1–Sr–O(<i>n</i> 1)	–57,7(6)	121,5(5)	–148,8(5)	34,6(5)
Si21–P2–Sr–O(<i>n</i> 1)	131,6(6)	–47,5(5)	–137,5(5)	39,4(5)
Si22–P2–Sr–O(<i>n</i> 1)	–46,2(6)	134,7(5)	44,7(6)	–138,5(5)

^a Das Vorzeichen des Torsionswinkels (A–B–C–D) ist positiv, wenn bei der Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit C–D zur Deckung gebracht wird.

deutlich unterschiedlichen chemischen Umgebung. Abbildung 3 zeigt das Strukturmodell von Distrontium-tetrakis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 3THF in stereoskopischer Darstellung und das Nummerierungsschema. Die verbrückend auftretenden Bis(trimethylsilyl)phosphanid-Substituenten sind durch die ersten Laufzahlen *n* = 1, 2 und 3 gekennzeichnet, der terminal koordinierte (Me₃Si)₂ P-Ligand trägt die erste Ziffer *n* = 4.

Die THF-Moleküle werden ebenfalls durch die Zahlen *n* = 1, 2 und 3 unterschieden. Unter Beibehaltung der ersten Laufzahl *n* werden weitere Zahlen für die Nummerierung der Atome innerhalb einer Gruppe verwendet. In Tabelle 3 sind die Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren *U*_{eq} aller schwereren Atome aufgelistet, Tabelle 4 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

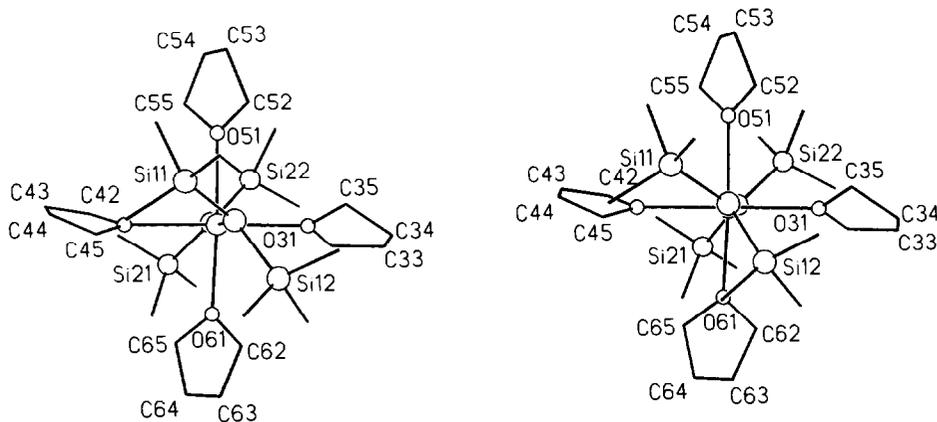


Abb. 2. Schematische Wiedergabe des Moleküls von Verbindung 1 in stereoskopischer Darstellung mit Blickrichtung entlang des P1–Sr–P2-Fragments. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet.

Im Gegensatz zum solvensfreien, dimeren Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] mit einem viergliedrigen Sr_2N_2 -Cyclus, in dem sich die beiden Strontiumatome in chemisch äquivalenter Umgebung befinden, beobachtet man beim Phosphanid **2** ein bicyclisches System, in dem die beiden Metallatome über drei verbrückend auftretende $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}$ -Liganden miteinander verbunden sind. Während an das Atom Sr2 ein weiterer, terminaler Phosphanid-Ligand gebunden ist, sind die drei THF-Moleküle an das andere Strontiumatom Sr1 koordiniert.

Obwohl das Strontiumatom Sr1 mit der gleichen Koordinationszahl sechs wie im Derivat **1** auftritt, wird hier als Koordinationspolyeder das trigonale Prisma mit geringfügig längeren Sr1–O(*n*)-Bindungen um 257 pm (Tabelle 4) und kleinen O–Sr1–O-Winkeln um 79° verwirklicht. Das Strontiumatom Sr2 ist mit Sr2–P(*n*)-Bindungslängen um 305 pm für terminal und verbrückend auftretende $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}$ -Liganden gleichermaßen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Sr1–P(*n*)-Bindungen sind mit Werten um 318 pm deutlich länger, so daß man vereinfachend dieses Molekül als Kontaktionpaar des Typs $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}]_4\text{Sr}\}^{2-} \cdot \{\text{Sr}(\text{THF})_3\}^{2+}$ auffassen kann. Übereinstimmend mit dieser Beschreibung sind die Sr2–P(*n*)-Bindungslängen infolge der elektrostatischen Abstoßung der vier Phosphanid-Liganden untereinander im Vergleich zu den Sr–P-Abständen von Verbindung **1** aufgeweitet.

Eine Dimerisierung von Erdalkalimetall-Verbindungen unter Ausbildung einer bicyclischen Struktur

wurde bisher nur bei den Barium-dialkoxiden $\{\text{X}(\text{THF})\text{Ba}(\mu - \text{X})_3\text{Ba}(\text{THF})_2$ mit $\text{X} = \text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und -disiloxiden $\{\text{XBa}(\mu - \text{X})_3\text{Ba}(\text{THF})$ mit $\text{X} = \text{OSi}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ beobachtet [9], wobei sowohl die Zahl als auch die Stellung der koordinierten THF-Moleküle variiert. Für dimeres Strontium- und Barium-dihydrid konnte mit Hilfe von *ab initio* Rechnungen der Strukturtyp $\text{H}-\text{M}(\mu - \text{H})_3\text{M}$ als der energieärmste ermittelt werden, wobei allerdings im Falle der Strontium-Verbindung Sr_2H_4 der Typ $\text{H}-\text{M}(\mu - \text{H})_2\text{M}-\text{H}$ nur wenig energiereicher zu sein scheint. Im Gegensatz zur Bindungssituation im Derivat **2** läßt sich das Dihydrid als Kontaktionpaar vom Typ $[\text{H}_3\text{Sr}]^- [\text{SrH}]^+$ beschreiben [10].

Der terminal an das Metallatom Sr2 gebundene Bis(trimethylsilyl)phosphanid-Ligand weist ein mit einer Winkelsumme von $324,6^\circ$ deutlich pyramidal koordiniertes Phosphoratom P4 auf. Die Winkelsummen der anderen, verbrückend auftretenden Phosphoratom P(*n*) mit $n = 1-3$ im $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}]_4\text{Sr}\}^{2-}$ -Fragment unter Vernachlässigung der Koordination an Sr1 bewegen sich zwischen 330 und 339° (Tabelle 4) und zeigen damit sogar eine geringere Pyramidalisierung der Koordinationssphären als das Atom P4. Während sich die Si–P–Si-Winkel mit einem Mittelwert von 103° und die P–Si-Bindungslängen mit einem Wert um 221 pm in den vier Bis(trimethylsilyl)phosphanid-Liganden gleichen, treten charakteristische Unterschiede bei den Sr2–P(*n*)–Si(*nm*)-Winkeln auf. Im terminal gebundenen Rest differieren diese zwei

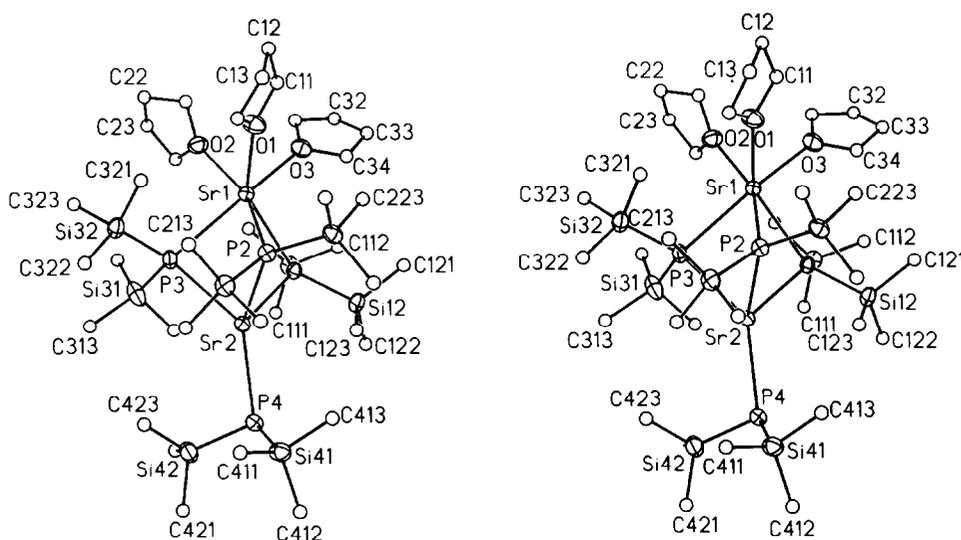


Abb. 3. Molekülmodell von $\{\text{Distrontium-tetrakis}[\text{bis}(\text{trimethylsilyl})\text{phosphanid}] \cdot 3\text{THF}\} \cdot \text{Toluol } 2$ in stereoskopischer Darstellung. Die Auslenkungsellipsoide der schweren Atome sind auf 40% skaliert, die Kohlenstoffatome in willkürlicher Größe eingezeichnet und die Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit wegen nicht wiedergegeben. Fehlende Numerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

TABELLE 3. Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der Nicht-Wasserstoffatome im {Distrontium-tetrakis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 3THF} · Toluol 2. Die äquivalenten isotropen U_{eq} -Werte sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sr(1)	7878(1)	-29(1)	1784(1)	32(1)
Sr(2)	8734(1)	718(1)	3223(1)	30(1)
P(1)	7317(2)	-377(1)	3016(1)	31(1)
Si(11)	5599(2)	-540(1)	3149(1)	38(1)
C(111)	4996(10)	-186(5)	3758(4)	63(4)
C(112)	5257(9)	-1364(4)	3193(5)	56(3)
C(113)	4929(9)	-224(5)	2547(4)	66(5)
Si(12)	8056(2)	-997(1)	3609(1)	39(1)
C(121)	8196(10)	-1791(4)	3368(4)	59(4)
C(122)	7347(9)	-1022(5)	4277(4)	53(4)
C(123)	9418(8)	-688(6)	3743(4)	55(4)
P(2)	10151(2)	229(1)	2323(1)	33(1)
Si(21)	11239(3)	1016(1)	2370(1)	41(1)
C(211)	10533(9)	1635(4)	2757(4)	44(3)
C(212)	12489(8)	860(5)	2758(4)	60(4)
C(213)	11653(10)	1328(5)	1696(5)	72(5)
Si(222)	11227(3)	-559(1)	2264(1)	41(1)
C(221)	11981(8)	-767(5)	2905(4)	51(3)
C(222)	12245(9)	-482(5)	1707(4)	67(4)
C(223)	10351(9)	-1218(5)	2105(5)	63(4)
P(3)	7509(2)	1267(1)	2256(1)	39(1)
Si(31)	6241(3)	1792(1)	2658(2)	60(1)
C(311)	5995(16)	1433(6)	3330(5)	133(10)
C(312)	4955(10)	1792(5)	2291(6)	100(7)
C(313)	6630(11)	2603(5)	2785(6)	98(7)
Si(32)	7969(3)	1871(1)	1571(1)	44(1)
C(321)	8657(11)	1375(5)	1058(4)	66(4)
C(322)	8910(9)	2506(4)	1750(5)	60(4)
C(323)	6832(9)	2231(5)	1203(5)	78(6)
P(4)	9321(2)	1074(1)	4380(1)	40(1)
Si(41)	11040(3)	1039(2)	4556(1)	48(1)
C(411)	11903(10)	1622(5)	4227(5)	74(5)
C(412)	11325(10)	1085(5)	5308(4)	68(4)
C(413)	11560(10)	284(5)	4324(5)	73(5)
Si(42)	8937(3)	2046(1)	4471(1)	51(1)
C(421)	9547(13)	2443(6)	5051(7)	107(7)
C(422)	7490(11)	2122(7)	4617(6)	108(7)
C(423)	9215(16)	2522(6)	3881(6)	151(13)
O(1)	8880(7)	-330(3)	906(3)	52(2)
C(11)	8630(10)	-849(6)	547(4)	63(4)
C(12)	9339(12)	-791(6)	71(5)	84(5)
C(13)	10304(12)	-462(7)	295(6)	89(5)
C(14)	9818(10)	-31(6)	685(5)	72(4)
O(2)	6395(6)	233(3)	1108(3)	47(2)
C(21)	6449(9)	200(5)	521(4)	51(3)
C(22)	5681(12)	672(7)	328(5)	83(5)
C(23)	4846(11)	695(7)	761(5)	77(5)
C(24)	5410(10)	511(6)	1259(5)	72(5)
O(3)	7118(6)	-1075(3)	1568(3)	52(2)
C(31)	6163(11)	-1243(6)	1292(5)	78(5)
C(32)	5901(19)	-1839(9)	1481(8)	184(15)
C(33)	6763(14)	-2107(6)	1735(8)	102(6)
C(34)	7554(12)	-1598(5)	1831(6)	74(4)
C(01)	2599(16)	1619(7)	-44(8)	95(5)
C(02)	3431(14)	1596(8)	-370(6)	87(6)
C(03)	4324(17)	1949(8)	-253(8)	106(6)
C(04)	4355(20)	2333(8)	204(9)	125(9)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(05)	3452(28)	2333(10)	525(8)	169(15)
C(06)	2570(19)	1972(7)	388(8)	107(8)
C(07)	1662(13)	1279(7)	-187(8)	135(8)

Winkel nur um etwa 7° , während sich in den verbrückenden Substituenten distale und proximale Sr-P-Si-Werte um bis zu 41° unterscheiden. Diese großen Differenzen resultieren aus der Annäherung des $[(\text{THF})_3\text{Sr}]^{2+}$ -Dikations oberhalb der aus den Atomen P1, P2 und P3 gebildeten Tetraederfläche, wodurch die Si_2P -Einheiten in Richtung des Strontiumatoms Sr2 verkippt werden.

Die $\text{Si}(4m)\text{-P4-Sr2-P}(n)$ -Torsionswinkel zeigen, daß die $\text{P4-Si}(4m)$ -Bindungen mit den Sr2-P2- ($m=1$) bzw. Sr2-P3 -Bindungen ($m=2$) auf Deckung stehen. Durch die propellerförmige Anordnung der drei verbrückend auftretenden Bis(trimethylsilyl)phosphanid-Liganden befinden sich die Trimethylsilyl-Gruppen des terminalen Phosphanid-Substituenten zwischen den an P1, P2 und P3 gebundenen Me_3Si -Resten (Tabelle 4).

Abbildung 4 zeigt die Anordnung von $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P-Sr}[\mu\text{-P}(\text{SiMe}_3)_2]_3\text{Sr}(\text{THF})_3\}$ · Toluol 2 in der Elementarzelle in stereoskopischer Darstellung. Man erkennt, daß sich die Toluol-Moleküle in den von Strontiumphosphaniden gebildeten Hohlräumen befinden, ohne Bindungen zu den Metallatomen einzugehen. Die hier ausgebildete Struktur läßt sich als Clathrat beschreiben.

4. Spektroskopische Charakterisierung

Die Kristalle von Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 4,5THF 1 wurden für die NMR-Experimente in $[\text{D}_8]\text{THF}$ gelöst, um die monomere, mit THF abgesättigte Spezies zu charakterisieren. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt ein Singulett auf, dessen chemische Verschiebung von der Meßtemperatur, nicht jedoch von der Konzentration der Probe abhängt. Beim Lösen von Derivat 2 in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ scheidet sich im Lauf weniger Minuten ein Feststoff ab; die überstehende Lösung zeigt bei Raumtemperatur ein Signal bei -245 ppm mit einer Linienbreite von etwa 150 Hz. Bringt man durch Zugabe einiger Tropfen THF den Niederschlag vor der Messung wieder in Lösung, so verändert sich das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht. Beim Kühlen der $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ -Lösung unter -20°C beobachtet man nahezu ausschließlich das monomere THF-Addukt 1, bei der Aufnahme eines $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums bei $+60^\circ\text{C}$ tritt fast nur der zweikernige Komplex 2 mit einer Halbwertsbreite von 100 Hz auf. In Gl. (5) ist das Gleichgewicht, wie es in einer

TABELLE 4. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel sowie Torsionswinkel ($^{\circ}$) im (Distrontium-tetrakis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]·3THF)·Toluol 2

<i>Bindungslängen</i>				
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4
Sr1–O(<i>n</i>)	258,6(7)	256,4(7)	255,9(7)	–
Sr1–P(<i>n</i>)	320,4(3)	320,2(3)	312,8(3)	–
Sr2–P(<i>n</i>)	305,0(3)	304,0(3)	308,2(3)	304,3(3)
P(<i>n</i>)–Si(<i>n</i> 1)	221,5(4)	221,9(4)	220,7(5)	220,7(5)
P(<i>n</i>)–Si(<i>n</i> 2)	220,7(4)	221,1(4)	222,6(4)	221,5(4)
<i>Kontaktabstände</i>				
Sr1 ··· Sr2	405,0(1)			
Sr2 ··· C211	324,8(10)			
<i>Bindungswinkel</i>				
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4
O1–Sr1–P(<i>n</i>)	146,6(2)	87,5(2)	128,1(2)	–
O2–Sr1–P(<i>n</i>)	120,4(2)	151,3(2)	85,7(2)	–
O3–Sr1–P(<i>n</i>)	84,1(2)	125,5(2)	148,2(2)	–
P1–Sr1–P(<i>n</i>)	–	81,29(7)	80,61(7)	–
P2–Sr1–P(<i>n</i>)	–	–	79,39(7)	–
O1–Sr1–O(<i>n</i>)	–	82,7(2)	77,1(2)	–
O2–Sr1–O(<i>n</i>)	–	–	78,4(2)	–
P1–Sr2–P(<i>n</i>)	–	86,48(7)	83,82(7)	120,21(8)
P2–Sr2–P(<i>n</i>)	–	–	82,66(8)	129,10(8)
P3–Sr2–P(<i>n</i>)	–	–	–	137,72(8)
Si(<i>n</i> 1)–P(<i>n</i>)–Si(<i>n</i> 2)	102,3(2)	104,2(2)	102,(2)	103,2(2)
Sr2–P(<i>n</i>)–Si(<i>n</i> 1)	132,4(1)	92,5(1)	102,9(2)	114,3(1)
Sr2–P(<i>n</i>)–Si(<i>n</i> 2)	97,9(1)	133,3(1)	133,6(2)	107,1(1)
Sr1–P(<i>n</i>)–Sr2	80,67(7)	80,85(7)	81,40(7)	–
Sr1–P(<i>n</i>)–Si(<i>n</i> 1)	113,2(1)	135,5(1)	139,1(2)	–
Sr–P(<i>n</i>)–Si(<i>n</i> 2)	132,9(1)	112,3(1)	103,4(1)	–
<i>Torsionswinkel</i> ^a				
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	
Si41–P4–Sr2–P(<i>n</i>)	118,0(2)	5,6(2)	–124,9(2)	
Si42–P4–Sr2–P(<i>n</i>)	–128,4(2)	119,2(2)	–11,3(2)	

^a Das Vorzeichen des Torsionswinkels $\vartheta(A-B-C-D)$ ist positiv, wenn bei der Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit C–D zur Deckung gebracht wird.

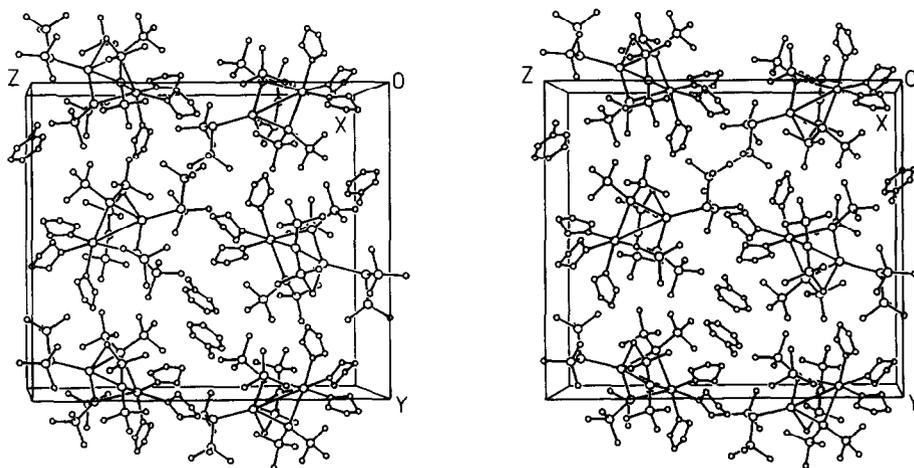


Abb. 4. Stereoskopische Darstellung der Molekülanordnung von Verbindung 2 in der Elementarzelle. Die Größe der Atome wurde willkürlich gewählt und auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet.

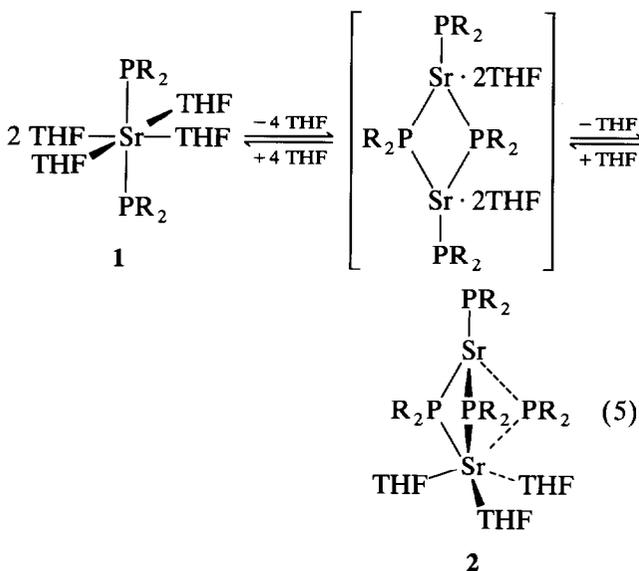
TABELLE 5. NMR-Parameter der Strontium-diphosphanide $(R_2P)_2Sr \cdot 4THF$ **1** und $R_2P-Sr(\mu-PR_2)_3Sr \cdot 3THF$ **2** ($R = SiMe_3$; $[D_8]Toluol$; siehe Text)^a

Verbindung	1	2
Meßtemperatur [K]	213	333
¹ H:		
$\delta(SiMe_3)$	0,39	0,54
³ J(H-P)	3,7	^b
$\delta(CH_2, THF)$	1,47	1,36
$\delta(OCH_2, THF)$	3,73	3,85
¹³ C{ ¹ H}:		
$\delta(SiMe_3)$	8,02	7,81
² J(C-P)	10,2	9,4 ^c
$\delta(CH_2, THF)$	25,44	25,54
$\delta(OCH_2, THF)$	69,13	69,30
²⁹ Si{ ¹ H}:		
$\delta(SiMe_3)$	1,11	1,60
¹ J(Si-P)	34,1	38,4 ^c
³¹ P{ ¹ H}:		
$\delta(\text{term. P}) \delta(\mu-P)$	-256,2	-276,78
² J(P-P)	-	22,5 ^d

^a Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz].

^b Nicht auswertbar (n.a.). ^c X-Teil eines AA'X-Spektrums. ^d Durch Simulation mit dem Programmsystem LAOKOON aus dem X-Teil des ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum ermittelt (siehe auch Lit. [8]).

$[D_8]Toluol$ -Lösung gefunden wird, dargestellt, die Ermittlung der in Tabelle 5 zusammengestellten NMR-Daten erfolgte für Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]·4THF **1** bei $-60^\circ C$, die vom bicyclischen Derivat bei $+60^\circ C$. Löst man nun Kristalle von Verbindung **1** in $[D_8]Toluol$, so erhält man die gleichen temperaturabhängigen NMR-Spektren.



Für das Distrontium-tetrakis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]·3THF **2** beobachtet man in allen NMR-Spektren vier chemisch und magnetisch äquivalente Phosphanid-Substituenten. Dieser Befund läßt sich mit

den im Festkörper vorgefundenen Verhältnissen insofern erklären, daß das $\{Sr[P(SiMe_3)_2]_4\}^{2-}$ -Anion in Lösung fast ungehindert rotieren kann, das Dikation $\{Sr(THF)_3\}^{2+}$ nur locker an das Dianion koordiniert ist und dadurch nur zu einer Linienverbreiterung führt. Beim Kühlen der NMR-Probe verbreitert sich die ³¹P{¹H}-NMR-Resonanz bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme zu Gunsten des einkernigen Komplexes **1**, so daß die Barriere für den Austauschprozeß terminaler und verbrückender Phosphanid-Substituenten nicht ermittelt werden kann. Eine monocyclische Spezies, die wie in Gl. (5) angedeutet an dem Gleichgewicht beteiligt und möglicherweise zur Linienverbreiterung beitragen könnte, läßt sich spektroskopisch nicht nachweisen. Bei Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Bis(trimethylsilyl)amido-Substituenten isoliert man jedoch $(Me_3Si)_2N-Sr[\mu-N(SiMe_3)_2]_2Sr-N(SiMe_3)_2$, das aus Toluol solvensfrei kristallisiert [4] und in Lösung ebenfalls einen Austausch zwischen terminalen und verbrückenden Bis(trimethylsilyl)amido-Substituenten zeigt [2].

Die für dimeres Strontiumdihydrid berechneten Strukturen $H-Sr(\mu-H)_2Sr-H$ und $H-Sr(\mu-H)_3Sr$ [10] zeigen bei Bevorzugung der bicyclischen Anordnung nur geringe Energieunterschiede. Kaupp und Schleyer [10] begründen die Ausbildung der bicyclischen Struktur mit drei verbrückend auftretenden Hydrid-Anionen durch geringe, aber strukturbestimmende Metall-d-Orbitalbeteiligung, Kationenpolarisation und niedrige interionische Abstoßung bei großen Anion-Anion-Abständen. Obwohl in Derivat **2** eine ähnliche geometrische Anordnung verwirklicht ist, läßt sich das Phosphanid als Kontaktionenpaar der Form $[Sr(PR_2)_4]^{2-}$ $[Sr(THF)_3]^{2+}$ oder [Tris(THF)strontium] [tetrakis[bis(trimethylsilyl)phosphino]strontiat(2-)] beschreiben, das berechnete Hydrid hingegen als $[SrH_3]^-$ $[SrH]^+$. Auch der Einfluß der komplexierten Solvensmoleküle THF ist nur schwer abzuschätzen, da sie sowohl der koordinativen Absättigung des Metallatoms dienen als auch das Dikation polarisieren können. In Übereinstimmung mit diesem Konzept beobachtet man bei den solvensarmen Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphaniden die Ausbildung von viergliedrigen Li_2P_2 -Cyclen, die bei weiterer Verminderung des Ethergehalts Leiterstrukturen aufbauen [11].

5. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von Sauerstoff-freiem und nachgereinigtem (BTS-Katalysator [12], P_4O_{10}) Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren [13] getrocknet und unter Argon destilliert, deuterierte Lösungsmittel entgast und mit Argon gesättigt. Die Synthesen von Bis-

(trimethylsilyl)phosphan [14] und Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] [2] erfolgten gemäß den Literaturvorschriften. Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an den Bruker Spektrometern AM200 und AC250; positives Vorzeichen steht für Tieffeldverschiebung. Die Aufzeichnung der IR-Spektren (Abschätzung der Intensität: sehr stark vs, stark s, mittelstark m, schwach w, Schulter sh) wurde am Perkin-Elmer-Spectrophotometer 883 durchgeführt, die vom Nujol überlagerten Banden in den Bereichen von 3000 cm^{-1} bis 2700 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} bis 1350 cm^{-1} sind nicht aufgelistet.

5.1. *Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 4,5 THF 1*

Zu 3,9 g Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (7,06 mmol) in 30 ml THF tropft man bei -78°C 2,51 g Bis(trimethylsilyl)phosphan (14,1 mmol). Nach beendetem Zutropfen rührt man den Ansatz eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Im Vakuum engt man nun bei Zimmertemperatur die Reaktionslösung bis zur Entstehung einer Trübung ein. Bei -5°C scheiden sich aus dieser Lösung wohlausgebildete, quaderförmige, farblose Kristalle von Verbindung 1 ab, die nach dem Entfernen der Mutterlauge sofort verwittern, so daß weder die Messung eines Schmelzpunktes noch die Anfertigung einer Elementaranalyse gelang. Ausbeute: 3,52 g (4,59 mmol) 65%.

NMR-Daten sind in Tabelle 5 aufgelistet, siehe auch Lit. [8].

IR-Daten (Nujolverreibung zwischen CsBr-Scheiben): 1345 w, 1314 w, 1296 m, 1233 vs, 1178 m, 1072 s, 1038 vs, 915 m, 879 s, 827 vs (breit), 744 s, 671 s, 625 vs, 477 vs, 443 s, cm^{-1} .

5.2. *{Distrontium-tetrakis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 3THF} · Toluol 2*

Methode A: Nach dem Abpipettieren der Mutterlauge von Verbindung 1 (1,7 g; 2,2 mmol) und Trocknen im Vakuum bis zu einem Druck von 10^{-2} Torr nimmt man das sich bildende Pulver in Toluol auf und erhitzt auf 90°C ; es bildet sich eine rötliche Lösung. Nach dem Erhitzen wird von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt. Die Lösung enthält neben Verbindung 2 auch beträchtliche Mengen an Tris(trimethylsilyl)phosphan. Durch Kristallisation aus dem auf wenige Milliliter eingeeengten Ansatz bilden sich farblose, unregelmäßig geformte Kristalle. Ausbeute: 0,55 g (0,46 mmol) 21%.

Methode B: Zu 3,13 g solvensfreiem Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (7,67 mmol) in 35 ml Toluol tropft man bei Raumtemperatur 2,73 ml Bis(trimethylsilyl)phosphan (15,3 mmol). Man rührt für weitere 15 Stunden bei Raumtemperatur, wobei sich ein Feststoff abscheidet. Nun gibt man tropfenweise THF hinzu, bis sich eine klare Lösung bildet. Einengen auf wenige

TABELLE 6. Kristalldaten von Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 4,5THF 1 und (Distrontium-tetrakis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 3THF) · Toluol 2 sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Verbindung	1	2
Summenformel	$\text{SrSi}_4\text{P}_2\text{O}_{4,5}\text{C}_{30}\text{H}_{72}$	$\text{Sr}_2\text{Si}_8\text{P}_4\text{O}_3\text{C}_{43}\text{H}_{104}$
Molmasse, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	766,8	1193,1
Kristallabmessungen, mm	$0,45 \times 0,45 \times 0,5$	$0,5 \times 0,5 \times 0,7$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe [15]	$Pca2_1$ (Nr. 29)	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
a, pm	1959,6(5)	1257,8(3)
b, pm	1294,9(5)	2212,5(4)
c, pm	1880,0(4)	2458,0(5)
Zellvolumen, nm^3	4,771(2)	6,840(3)
Z	4	4
Ber. Dichte, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,068	1,159
μ , mm^{-1}	1,324	1,823
F(000)	1648	2536
Gemessener Bereich	$3,5 < 2\theta < 47$	$3,3 < 2\theta < 50$
Indexbereich	$0 < h < 27, 0 < k < 18, 0 < l < 26$	$0 < h < 15, 0 < k < 28, 0 < l < 31$
Gemessene Reflexe	3659	6548
Unabhängige Reflexe	3659	6548
Verwendete Reflexe	3647	6473
Anzahl der Restraints	5	0
Anzahl der Parameter	362	613
Gütefaktor GOOF an F^2	1,035	1,020
wR_2 (an F^2)	0,2573	0,1159
R_1 mit $I > 2\sigma(I)$	0,0898	0,0608
Restelektronendichte, $e \cdot \text{nm}^{-3}$	662/- 495	541/- 432

Milliliter und Lagerung bei etwa 5°C führen zur Kristallisation von Verbindung 2. Ausbeute 3,11 g (2,61 mmol) 68%.

Schmp. 87–89°C (unter Argon, Zersetzung)

NMR-Daten sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

IR-Daten (Nujolverreibung zwischen CsBr-Scheiben): 1297 w, 1238 s, 1030 m, 915 w, 835 sh, 827 vs, 742 m, 728 s, 694 m, 676 s, 626 vs, 467 s, 434 m, cm^{-1} .

Elementaranalyse gef.: C, 37,43; H, 8,69%; ber. (für Bis(THF)-Addukt $\text{Sr}_2\text{P}_4\text{Si}_8\text{O}_2\text{C}_{32}\text{H}_{88}$, 1028,87 g mol^{-1}): C, 37,36; H, 8,62%. Bei der Handhabung der Verbindung und beim Verbrennungsvorgang verliert Verbindung 2 offensichtlich Toluol und einen THF-Liganden.

5.3. Kristallstrukturbestimmungen.

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 4,5 THF 1 scheiden sich aus einer bei Zimmertemperatur gesättigten THF-Lösung bei 5°C in Form farbloser Quader ab. Diese Kristalle verwittern nach dem Entfernen der Mutterlauge sehr schnell, so daß sie unter Argon THF-feucht in dünnwandige Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen wurden. Farblose Einkristalle von {Distrontium-tetrakis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 3THF} · Toluol 2 erhält man durch langsames Kühlen einer gesättigten Toluol-Lösung auf –10°C.

Die Messung der Datensätze der Verbindungen 1 und 2 gelang auf den automatischen Vierkreisdiffraktometern $P2_1$ der Firma Syntex, Cupertino/USA (Verbindung 1) und $P4$ der Firma Siemens (Verbindung 2) bei –100°C (Graphitmonochromator, $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung). Die mit 29 Reflexen im Bereich von $22 < 2\theta < 29^\circ$ für Verbindung 1 bzw. mit 39 Reflexen im Bereich von $14 < 2\theta < 28^\circ$ für Derivat 2 bestimmten und verfeinerten Zellparameter sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Zwei Orientierungs- und Intensitätskontrollreflexe wurden alle 98 Reflexe gemessen und wiesen nur im Fall von Verbindung 1 einen etwa 20%igen Intensitätsabfall wegen Zersetzung der Verbindung auf; für Verbindung 1 wurde eine halbempirische Absorptionskorrektur (Ψ -Scan-Korrektur) durchgeführt.

Die Lösung der Strukturen gelang mit Patterson-Synthesen mit Hilfe des Programmsystems SHELXTL Plus [16a], die Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Programmsystem SHELXL93 [16b] an F^2 -Werten, wobei die Atomformfaktoren der neutralen Atome für Sr, P, Si, C und O nach Cromer und Mann [17] und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al. [18] Verwendung fanden.

Bei der Verfeinerung der Struktur von Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 4,5THF 1 wurde den

Wasserstoffatomen der 1,2-fache U_{eq} -Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugeordnet. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, eine Ausnahme waren nur die mit einem Besetzungsfaktor von 0,5 berücksichtigten Atome des THF-Moleküls (O71, C7m mit $m = 2-5$), das sich in Hohlräumen der Struktur befindet und nicht an das Strontiumatom koordiniert ist. Bei diesem THF-Molekül wurde allen Nicht-Wasserstoffatomen der gleiche U_{eq} -Wert zugeordnet, alle C–C- bzw. C–O-Bindungen wurden auf jeweils den gleichen Wert verfeinert.

Im {Distrontium-tetrakis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 3THF} · Toluol 2 wurden alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe eines 1,2-fachen U_{eq} -Werts des entsprechenden Kohlenstoffatoms mitgeführt, wobei die C–H-Bindungen unter Beibehaltung der Geometrie am zugehörigen Kohlenstoffatom (Tetraeder für Methylgruppen, trigonal planar für Phenylfragmente) verfeinert wurden.

Weitere Einzelheiten zu den Strukturen wie F_o/F_c -Tabellen, Ortskoordinaten der Wasserstoffatome, Tabellen der U_{ij} -Werte für die schwereren Atome sowie vollständige Listen der Bindungslängen und -winkel können beim Autor angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), 53170 Bonn-Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie, 60329 Frankfurt a.M., für finanzielle Förderung und Herrn Dr. W. Schwarz für die großzügige Unterstützung.

Literatur

- 1 D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, A.A. Ibrahim, K.M. Abdul Malik, M. Motevalli, R. Mösel, H. Powell, J.D. Runnacles und A.C. Sullivan, *Polyhedron*, 9 (1990) 2959.
- 2 M. Westerhausen, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 96.
- 3 (a) S.R. Drake und D.J. Otway, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 517; (b) S.R. Drake, D.J. Otway und S.P. Perlepes, *Main Group Met. Chem.*, 14 (1991) 243.
- 4 M. Westerhausen und W. Schwarz, *Z. anorg. allg. Chem.*, 606 (1991) 177.
- 5 M. Westerhausen, *10th Int. Symp. on Organosilicon Chem.*, Poznan/Polen, August 1993, Vortrag 0-8; M. Westerhausen und W. Schwarz, *Z. anorg. allg. Chem.*, 619 (1993) 1455.
- 6 B.A. Vaartstra, J.C. Huffman, W.E. Streib und K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 121.
- 7 F.G.N. Cloke, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.A. Lawless und B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 724.
- 8 M. Westerhausen und W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, 463 (1993) 51.
- 9 S.R. Drake, W.E. Streib, K. Folting, M.H. Chisholm und K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 3205.

- 10 M. Kaupp und P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 11202.
- 11 (a) G. Becker, H.-M. Hartmann und W. Schwarz, *Z. anorg. allg. Chem.*, **577** (1989) 9; (b) E. Hey, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und A.K. Rai, *J. Organomet. Chem.*, **325** (1987) 1; (c) E. Hey-Hawkins und E. Sattler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 775.
- 12 M. Schütze, *Angew. Chem.*, **70** (1958) 697.
- 13 D. Perrin, W. Amarego und R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd Edn., Pergamon, New York, 1981.
- 14 (a) H. Bürger und U. Goetze; *J. Organomet. Chem.*, **12** (1968) 451; (b) E. Fluck, H. Bürger und U. Goetze, *Z. Naturforsch.*, **22b** (1967) 912; (c) W. Uhlig und A. Tzschach, *Z. anorg. allg. Chem.*, **576** (1989) 281.
- 15 T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A: Space Group Symmetry, 2. Aufl., Dordrecht (NL), D. Reidel Publishing Company, 1984.
- 16 (a) SHELXTL Plus, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., 1989; (b) G. M. Sheldrick, SHELXL93, Göttingen, 1993.
- 17 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr.*, **A24** (1968) 321.
- 18 R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, **42** (1965) 3175.