

Chemie polyfunktioneller Moleküle, 130. Mitt. [1]: Rubidium- und Cäsium- bis(diphenylphosphanyl)amid – Synthesen, (18-Krone-6)-Komplexe, Spaltprodukte, Kristallstrukturen und Festkörper- NMR-Spektren

Jochen Ellermann^{1,*}, Walter Bauer^{2,*}, Martin Schütz¹,
Frank W. Heinemann¹ und Matthias Moll¹

¹ Institut für Anorganische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, D-91058 Erlangen,
Deutschland

² Institut für Organische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, D-91054 Erlangen, Deutschland

Chemistry of Polyfunctional Molecules CXXX [1]. Rubidium and Caesium
Bis(diphenylphosphanyl)amide – Syntheses, 18-Crown-6 Complexes, Cleavage Products,
Crystal Structures, and Solid State NMR Spectra

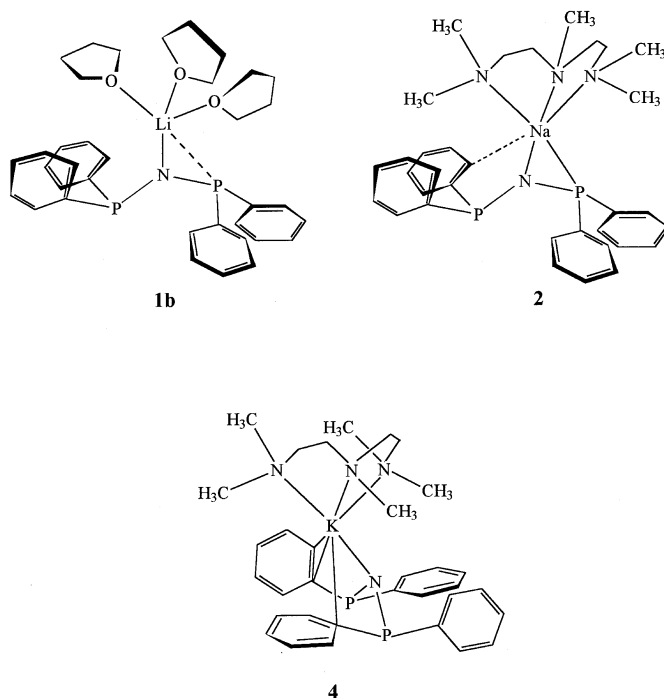
Summary. The metalation of bis(diphenylphosphanyl)amine, HN(PPh₂)₂ (**5**), with RbOtBu in the presence of N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDTA) (**3**) in toluene surprisingly affords the nearly PMDTA free RbN(PPh₂)₂ (**6a**). Recrystallization of **6a** from tetrahydrofuran (THF) yields RbN(PPh₂)₂ · 0.5 THF (**6b**). Compounds **6a**, **b** crystallize in thin needles; however, these are not suitable for X-ray structure analyses. The reactions of **5** with MOtBu (*M* = Rb, Cs) in the presence of 18-crown-6 in toluene yield the monomeric, pale yellow rubidium and caesium complexes [Rb(18-crown-6)(N(PPh₂)₂)] (**7**) and [Cs(18-crown-6)(N(PPh₂)₂)] (**8**), respectively. Allowing to stand a solution of **8** in THF for three months at 20°C results in a cleavage product of **8**. This is identified as the dimeric yellow complex [(Cs(18-crown-6))₂(μ-N=P(H)Ph₂)₂] · THF (**9**). The source of the hydrogen atom in the bridging phosphorane iminate anion [N=P(H)Ph₂][−] is uncertain. Compounds **7–9** are structurally characterized by X-ray analyses. These reveal that [N(PPh₂)₂][−] acts as P-ligating chelate in **7**, whereas it coordinates the Cs⁺ as N-donor as well as η² C-donor with one phenyl group in **8**. No phosphorus coordination is observed in **8**. The two caesium cations in **9** are two-fold N-bridged by [N=P(H)Ph₂][−]. The coordination sphere of each caesium atom is completed by a 18-crown-6 ligand. The solid state ¹³C NMR spectrum of **8** reveals dynamic phenomena (rotation of the 18-crown-6 ligand). In the solid state ³¹P spectrum of **8**, ³¹P, ³¹P-*J*-coupling is observed between the chemically non-equivalent phosphorus sites (*J* = 390 Hz).

Keywords. Alkali metal organophosphanylamine; Rubidium–phosphorus bonding; Caesium–carbon bonding; 18-crown-6 complexes; Caesium-phosphorane-iminato complex.

* Corresponding authors

Einleitung

Lithium-*bis*(diphenylphosphanyl)amid, $\text{LiN}(\text{PPh}_2)_2$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$; **1a**) [2, 3], das kürzlich als Tetrahydrofuransolvat (**1b**) kristallstrukturanalytisch charakterisiert wurde [4], erregte in den letzten Jahren als Komplexbildner [1, 5–8] und Ausgangsmaterial für die Synthese von kettenförmigen Phosphazenen [1, 9–11], sowie von mono-, bi- und spirocyclischen Metalla- und Nichtmetallaphosphazenen [1, 11–19] mit rein *anorganischen* Gerüsten Aufmerksamkeit.

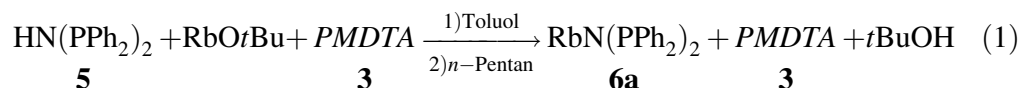


Theoretische und röntgenographische Untersuchungen an **1b** [4] waren Anlaß dafür, das Koordinationsverhalten von $[\text{N}(\text{PPh}_2)_2]^-$ gegenüber den relativ zum Lithium schwereren Homologen zu untersuchen. Man kann nämlich erwarten, daß beim Übergang vom Lithium zum Cäsium im Festzustand multihapto-Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen [20] durch die Phenylringe des $[\text{N}(\text{PPh}_2)_2]^-$ bedeutsam werden. Tatsächlich fanden wir beim Natrium-*bis*(diphenylphosphanyl)amid (**2**) mit dem Co-Liganden *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethyltriamin (*PMDTA*) (**3**) Hinweise für eine schwache η^1 -Kohlenstoffkoordination durch einen der Phenylringe des Amidliganden [21]. Eindeutig bewiesen wurden derartige multihapto-C-Koordinationen schließlich für die zu **2** homologe Kaliumverbindung **4** [22]. Sie zeigt aufgrund der Kristallstrukturanalyse für das K^+ eine η^1 - und eine η^2 -C-Koordination zweier verschiedener Phenylringe, dafür aber keinerlei P-Koordination. In diesem Zusammenhang interessierte nun das Koordinationsverhalten des *Bis*(diphenylphosphanyl)amidions gegenüber Rubidium- und Cäsiumkationen.

Ergebnisse und Diskussion

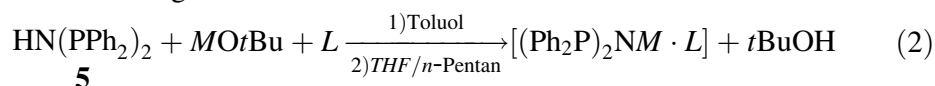
Präparative Ergebnisse und Reaktionen

Setzt man *Bis*(diphenylphosphanyl)amin (**5**) mit Rubidium-*tert.*-butylat im Molverhältnis von 1:1 in Toluol anfänglich bei -78°C um und erwärmt die hellgelbe Suspension unter Zutropfen des Co-Liganden und Lösevermittlers **3** auf $+20^{\circ}\text{C}$, so erhält man eine gelbe Lösung. Nach Abdestillieren von etwa 40% des entstandenen *tert.*-Butanols (Gl. 1) und des Toluols kristallisiert aus der filtrierten Lösung auf Zugabe von *n*-Pentan das Rubidium-*bis*(diphenylphosphanyl)amid (**6a**) in feinen, hellgelben Nadeln aus. Sie sind aufgrund

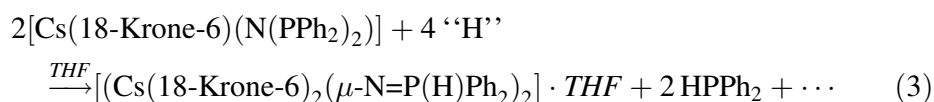


dieses Habitus' aber nicht für eine Kristallstrukturanalyse geeignet. Die Verbindung **6a** enthält überraschenderweise kaum nennenswerte Mengen an *PMDTA*. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch ermittelten Mengen (knapp 5%) kann man bestenfalls als Verunreinigungen ansprechen. Versuche, durch Umkristallisieren von **6a** aus *THF/n*-Pentan zu röntgenfähigen Kristallen zu gelangen, führten nicht zum Erfolg. Man erhält nämlich wiederum nadelförmige Kristalle. Diesmal entsprechen sie der Zusammensetzung $\text{RbN}(\text{PPh}_2)_2 \cdot 0.5 \textit{THF}$ (**6b**). Da auch sie für eine Kristallstrukturanalyse nicht geeignet waren, wurde bei den im folgenden beschriebenen Untersuchungen als Co-Ligand der Kronenether 1,4,7,10,13,16-Hexaoxa-cyclooctadecan (18-Krone-6) eingesetzt.

In Analogie zu Gl. 1 werden **5**, Rubidium- oder Cäsium-*tert.*-butylat und 18-Krone-6 im Molverhältnis von 1:1:1 in Toluol zur Reaktion gebracht. Die anfängliche Reaktionstemperatur beträgt wiederum -78°C und wird im Falle der Rubidiumverbindung langsam auf $+50^{\circ}\text{C}$ und bei der Cäsiumverbindung auf $+20^{\circ}\text{C}$ erhöht. Man erhält gelbe Lösungen, aus denen sich, insbesondere beim Entfernen des entstehenden *tert.*-Butanols unter vermindertem Druck (Gl. 2), die hellgelben, monomeren Rubidium- bzw. Cäsiumverbindungen **7** und **8** als feine verteilte Niederschläge abscheiden.



Umkristallisationen aus *THF/n*-Pentan liefern hellgelbe Quader von **7** bzw. hellgelbe Plättchen von **8**, die jeweils für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Läßt man eine Lösung von **8** in *THF*, überschichtet mit *n*-Pentan, etwa drei Monate bei 20°C stehen, so kristallisiert ein Spaltprodukt von **8**, nämlich die *dimere* N-diphenylphosphoran-iminatverbrückte Cäsiumverbindung **9**, in gelben Quadern aus. Der Reaktionsablauf (Gl. 3) und die Herkunft des in **9** enthaltenen P-gebundenen Wasserstoffs sind unsicher.



Möglicherweise entstammt der Wasserstoff dem Tetrahydrofuran. Es ist nämlich bekannt [23], daß *THF* unter UV-Licht Wasserstoff abspaltet. Da die Lösung während der drei Monate zwangsläufig Sonnenlicht und Neonlicht mit einem hohen UV-Anteil ausgesetzt war, erscheint eine derartige Interpretation des Sachverhalts naheliegend. Die Bildung von Diphenylphosphan konnte aufgrund seines Geruchs wahrscheinlich gemacht werden. Insgesamt beträgt die Ausbeute an **9** nur etwa 10 Prozent. Die wenigen gewonnenen Kristalle von **9** ermöglichten lediglich eine röntgenographische und IR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung. Das in **9** enthaltene Diphenylphosphoraniminatanion $[\text{Ph}_2(\text{H})\text{P}=\text{N}]^-$ ist unseres Wissens bisher unbekannt [24]. Auch wurden offensichtlich aus der Gruppe der Alkalimetallderivate der Phosphoranimine nur Lithiumverbindungen vom Typ $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{Li}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Bu}, \text{Ph}$) beschrieben [24–28]. Dementsprechend dürfte die Cäsiumverbindung **9** und ihre dimere Struktur besonderes Interesse beanspruchen.

Kristallstrukturanalysen von **7**, **8** und **9**

Die Molekülstrukturen von **7–9** sind in Abb. 1–3 dargestellt. Tabelle 1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen von **7–9**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel dieser Verbindungen finden sich in den Tabellen 2–4.

Für das (18-Krone-6)-koordinierte Rubidium-*bis*(diphenylphosphanyl)amid (**7**) beobachtet man erstmals innerhalb der Reihe der organophosphorsubstituierten Alkalimetallamide eine chelatisierende P-Koordination des Anions (Abb. 1), während überraschenderweise der harte Donor N(1) nicht an der Rubidiumkoordination beteiligt ist. Auch wird wider Erwarten [20] keine η -Kohlenstoffkoordina-

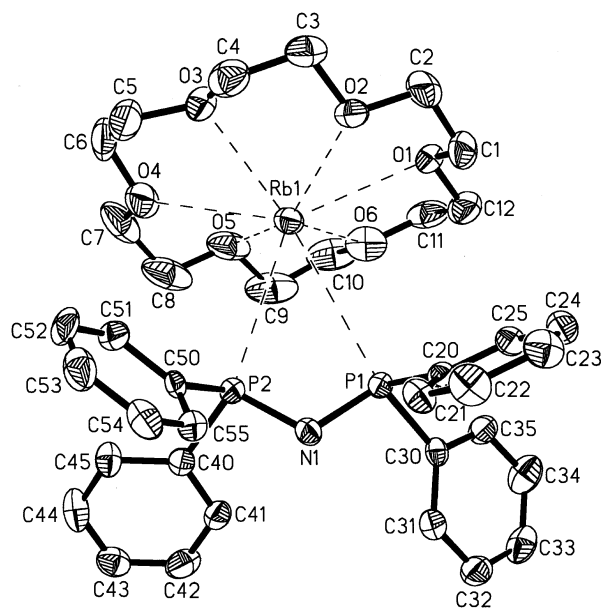


Abb. 1. Molekülstruktur von **7** im Kristall (ORTEP-Plot ohne H-Atome)

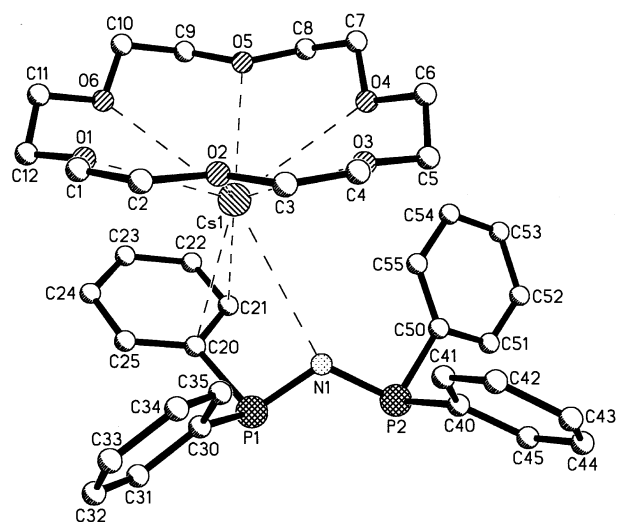


Abb. 2. Molekülstruktur von **8** im Kristall (ohne H-Atome)

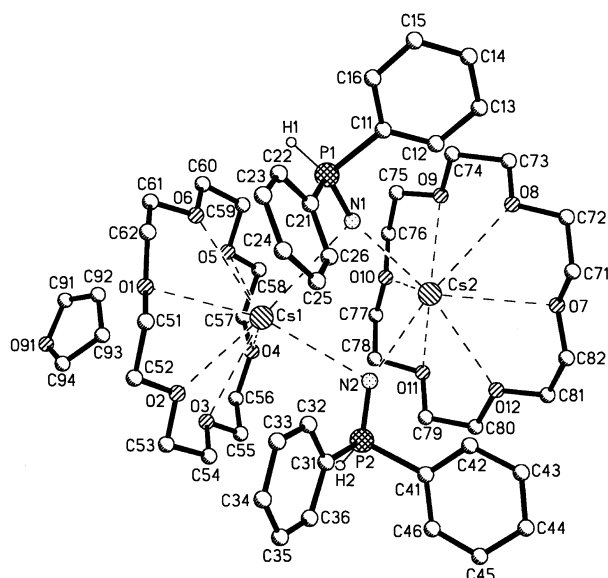


Abb. 3. Molekülstruktur von **9** im Kristall (ohne aromatische und aliphatische H-Atome)

tion der Phenylringe gefunden. 18-Krone-6 fungiert erwartungsgemäß als sechsfacher Sauerstoffdonator. Allerdings sind die Abstände des Rubidiums zu den Sauerstoffatomen O(2), O(4) und O(6) deutlich kürzer (289.7(3) – 292.2(2) pm) als die zu den Sauerstoffatomen O(1), O(3) und O(5) (296.1(3) – 299.1(2) pm) [29, 30]. Auch die (Rb–P)-Bindungslängen weisen mit 350.9 (Rb(1)–P(2)) und 364.8 (Rb(1)–P(1)) pm große Unterschiede auf. Sie liegen aber im Erwartungsbereich von 345–365 pm [31–33]. Die (P–N)-Bindungslängen sind beide gleich und entsprechen mit 165.7 pm etwa einer Eineinhalbfachbindung (P–N-Einfachbindung: 177 pm, P=N-Doppelbindung: 156 pm) [34]. Relativ spitz ist der (P(2)–

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturlösungen von **7**, **8** und **9**

Verbindung	7	8	9
Summenformel	C ₃₆ H ₄₄ NO ₆ P ₂ Rb	C ₃₆ H ₄₄ CsNO ₆ P ₂	C ₅₂ H ₇₈ Cs ₂ N ₂ O ₁₃ P ₂
<i>M_r</i> (g/mol)	734.13	781.57	1266.92
Farbe, Zustand	hellgelbe Quader	gelbe Platten	gelbe Quader
Kristalldimension (mm ³)	0.75×0.40×0.40	0.60×0.40×0.15	0.50×0.40×0.40
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
<i>F</i> (000)	1528	3200	1296
Raumgruppe	P2 ₁ /n	Pbca	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
<i>a</i> (pm)	895.70(10)	2119.2(4)	1269.0(4)
<i>b</i> (pm)	1882.1(2)	1517.1(3)	1272.8(5)
<i>c</i> (pm)	2175.9(3)	2246.1(5)	1837.5(7)
α (°)			82.67(2)
β (°)	96.15(1)		78.75(2)
γ (°)			83.78(2)
Zellvolumen <i>V</i> (nm ³)	3.6470(8)	7.221(3)	2.876(2)
Formeleinheiten in der Ez	4	8	2
<i>d</i> _{ber} (g · cm ⁻³)	1.337	1.438	1.463
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	1.489	1.158	1.383
Meßtemperatur (K)	200(2)	293(2)	200(2)
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Meßverfahren	ω -scan	ω -scan	ω -scan
Winkelbereich (°)	4.3≤2 θ ≤54.0	4.1≤2 θ ≤51.0	4.1≤2 θ ≤54.0
Scan-Geschwindigkeit (°/min)	6.0–60.0	3.0–15.0	3.0–30.0
Indexgrenzen	–1≤ <i>h</i> ≤11 –1≤ <i>k</i> ≤24 –27≤ <i>l</i> ≤27	–1≤ <i>h</i> ≤25 –1≤ <i>k</i> ≤18 –1≤ <i>l</i> ≤27	–15≤ <i>h</i> ≤15 –16≤ <i>k</i> ≤0 –23≤ <i>l</i> ≤23
Gemessene Reflexe	10085	7366	13053
Unabhängige Reflexe	7968 (<i>R</i> _{int} = 0.0614)	6673 (<i>R</i> _{int} = 0.0398)	12486 (<i>R</i> _{int} = 0.1007)
Beobachtete Reflexe	3798 (<i>F</i> ₀ ≥4.0 σ (<i>F</i>))	1791 (<i>F</i> ₀ ≥4.0 σ (<i>F</i>))	6674 (<i>F</i> ₀ ≥4.0 σ (<i>F</i>))
Verfeinerte Parameter	591	415	647
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares an <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares an <i>F</i> ²
Goodness-of-Fit an <i>F</i> ²	0.724	0.577	0.862
Endgültige <i>R</i> -Werte (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0420 <i>wR</i> ₂ = 0.0841	<i>R</i> ₁ = 0.0370 <i>wR</i> ₂ = 0.0506	<i>R</i> ₁ = 0.0584 <i>wR</i> ₂ = 0.1390
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.1021 <i>wR</i> ₂ = 0.0919	<i>R</i> ₁ = 0.1863 <i>wR</i> ₂ = 0.0644	<i>R</i> ₁ = 0.1150 <i>wR</i> ₂ = 0.1579
Restelektronendichte: $\Delta\rho$ max/min (e · Å ⁻³)	0.463/–0.916	0.460/–0.463	1.149/–1.248
Verwendete Rechenprogramme:			
Messung	XSCAnS 2.10b	(Siemens Analytical X-Ray Instr., 1994)	
Datenreduktion	XSCAnS 2.10b	(Siemens Analytical X-Ray Instr., 1994)	
Strukturlösung	SHELXTL 5.03	(Siemens Analytical X-Ray Instr., 1995)	
Verfeinerung	SHELXTL 5.03	(Siemens Analytical X-Ray Instr., 1995)	
Moleküldarstellung	SHELXTL 5.03	(Siemens Analytical X-Ray Instr., 1995)	

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **7** (Standardabweichungen in Klammern)

a) Bindungslängen			
Rb(1)–O(6)	289.7(3)	Rb(1)–O(4)	290.5(3)
Rb(1)–O(2)	292.2(2)	Rb(1)–O(5)	296.1(3)
Rb(1)–O(3)	297.6(3)	Rb(1)–O(1)	299.1(2)
Rb(1)–P(2)	350.90(10)	Rb(1)–P(1)	364.84(10)
P(1)–N(1)	165.8(3)	P(1)–C(20)	184.7(3)
P(1)–C(30)	185.1(3)	P(2)–N(1)	165.6(3)
O(1)–C(1)	140.7(5)	C(1)–C(2)	150.7(6)
C–H (18-Krone-6)	84(3)–116(5)	C–C (C ₆ H ₅)	135.3(6)–139.6(5)
C–H (C ₆ H ₅)	88(3)–111(3)		
b) Bindungswinkel			
O(6)–Rb(1)–O(4)	114.55(9)	O(6)–Rb(1)–O(5)	57.51(9)
O(4)–Rb(1)–O(5)	57.89(9)	O(2)–Rb(1)–O(5)	148.17(7)
O(4)–Rb(1)–O(3)	56.44(8)	O(2)–Rb(1)–O(3)	56.94(7)
O(6)–Rb(1)–O(1)	57.40(8)	O(4)–Rb(1)–O(1)	144.05(7)
O(2)–Rb(1)–O(1)	58.00(7)	O(6)–Rb(1)–P(2)	106.07(6)
O(4)–Rb(1)–P(2)	82.83(6)	O(5)–Rb(1)–P(2)	89.67(6)
O(1)–Rb(1)–P(1)	87.38(5)	P(2)–Rb(1)–P(1)	45.32(2)
N(1)–P(1)–C(20)	105.0(2)	N(1)–P(1)–C(30)	104.7(2)
C(20)–P(1)–C(30)	95.65(14)	N(1)–P(1)–Rb(1)	97.24(10)
C(20)–P(1)–Rb(1)	109.84(10)	N(1)–P(2)–Rb(1)	102.57(10)
P(2)–N(1)–P(1)	112.8(2)	C(1)–O(1)–C(12)	111.4(3)

N(1)–P(1)-Bindungswinkel des koordinierten [N(PPh₂)₂][−], der mit 112.8(2)° um etwa 12° kleiner ist als in **1b** (124.7(3)°) [4].

Die Molekülstruktur des (18-Krone-6)-koordinierten Cäsium-*bis*(diphenylphosphanyl)amids (**8**, Abb. 2) zeigt hinsichtlich der Koordinationseigenschaften des Anions überraschenderweise keine Parallelen zur Rubidiumverbindung **7**, wohl aber zum Kaliumkomplex **4**. So findet man nicht nur eine Koordination des Amidstickstoffes N(1), sondern auch eine η^2 -C-Donorfunktion (C(20)–C(21)) eines Phenylringes. Die Koordinationssphäre des Cäsiums wird durch die sechs Sauerstoffatome des Kronenethers vervollständigt. Die (Cs(1)–N(1))-Bindungslänge ist mit 351.4(4) pm deutlich länger als die (Cs–N)-Bindungslängen von Cäsiumamid- [35] und Cäsiumhydrazidverbindungen [36] (etwa 300–335 pm). Dementsprechend ist für das [N(PPh₂)₂][−]-Ion nur eine schwache N-Koordination anzunehmen. Die (Cs(1)–C(20))- und (Cs(1)–C(21))-Bindungslängen (342.9(6) und 347.9(7) pm) sind typisch für eine η^2 -C- π -Koordination [20, 35–37]. Außer den beiden η -gebundenen Kohlenstoffatomen C(20) und C(21) kommen andere C-Atome der Phenylringe für eine Cs⁺-Koordination nicht in Frage, da ihre (Cs–C)-Abstände größer als 378 pm sind (maximaler Bereich für Cs–C- π -Kontakte: 295–375 pm [20, 35–37]). Die (Cs–O)-Bindungslängen (307.4(5) – 319.4(5) pm) entsprechen den Erwartungen (308–345 pm) für von Kronenethern koordiniertes Cs⁺ [38–40]. Hinsichtlich der (P–N)-Bindungslängen und des (P–N–P)-Winkels treten im Vergleich zu **7** keine merklichen Änderungen auf.

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **8** (Standardabweichungen in Klammern)

a) Bindungslängen			
Cs(1)–O(5)	307.4(5)	Cs(1)–O(2)	307.8(6)
Cs(1)–O(4)	307.6(4)	Cs(1)–O(3)	310.3(7)
Cs(1)–O(1)	311.9(7)	Cs(1)–O(6)	319.4(5)
Cs(1)–C(20)	342.9(6)	Cs(1)–C(21)	347.9(7)
Cs(1)–N(1)	351.4(4)	P(1)–N(1)	163.2(4)
P(1)–C(30)	182.2(6)	P(1)–C(20)	184.2(6)
P(2)–N(1)	165.3(4)	O(1)–C(1)	117.5(11)
O(1)–C(12)	136.1(12)	C(1)–C(2)	133.8(13)
C(20)–C(25)	135.9(8)	C(20)–C(21)	139.5(8)
C(24)–C(25)	138.9(8)		
b) Bindungswinkel			
O(5)–Cs(1)–O(2)	113.3(2)	O(5)–Cs(1)–O(4)	52.7(2)
O(2)–Cs(1)–O(3)	51.3(2)	O(4)–Cs(1)–O(3)	51.9(2)
O(2)–Cs(1)–O(1)	52.6(2)	O(5)–Cs(1)–O(6)	53.5(2)
O(1)–Cs(1)–O(6)	51.0(2)	O(2)–Cs(1)–C(20)	126.8(2)
O(1)–Cs(1)–C(20)	105.2(2)	O(2)–Cs(1)–C(21)	149.6(2)
O(3)–Cs(1)–C(21)	132.9(2)	O(1)–Cs(1)–C(21)	120.7(2)
C(20)–Cs(1)–C(21)	23.28(13)	O(2)–Cs(1)–N(1)	107.61(13)
O(3)–Cs(1)–N(1)	86.7(2)	C(20)–Cs(1)–N(1)	45.88(12)
C(21)–Cs(1)–N(1)	51.03(14)	N(1)–P(1)–C(30)	105.7(3)
N(1)–P(1)–C(20)	102.2(3)	P(1)–N(1)–P(2)	113.4(3)
P(1)–N(1)–Cs(1)	99.0(2)	P(2)–N(1)–Cs(1)	144.9(2)
P(1)–C(20)–Cs(1)	97.5(2)	C(20)–C(21)–Cs(1)	76.3(4)

Wie aus Abb. 3 ersichtlich, werden im Komplex **9** die beiden Cäsiumionen durch die Atome N(1) bzw. N(2) der Diphenylphosphoraniminatanionen verbrückt. Dabei fällt auf (Tabelle 4), daß die Abstände der Atome N(1) und N(2) zum Cs(2)-Ion deutlich kürzer sind (Mittel: 301.9(5) pm) als zum Cs(1)-Ion (Mittel: 332.1(6) pm) und auch untereinander, insbesondere beim Cs(1)⁺, große Unterschiede aufweisen (Tabelle 4). Sie liegen an den beiden äußeren Grenzen des bei **8** zitierten (Cs–N)-Erwartungsbereichs von 300–335 pm. Die (P–N)-Bindungslängen sind mit durchschnittlich 153.5(6) pm charakteristisch für Phosphoranimine und belegen eindeutig das Vorliegen von (P=N)-Doppelbindungen [41]. Das Viereck Cs(1)–N(1)–Cs(2)–N(2) ist nicht quadratisch, sondern verzerrt. Am N(1) und N(2) betragen zwar die Winkel nahezu 90°, jedoch weicht der Winkel N(1)–Cs(1)–N(2) am Cs(1) mit 76° deutlich vom rechten Winkel ab. Am Cs(2) beträgt der entsprechende Winkel etwa 85°. Wegen der unsymmetrischen Festkörperstruktur des Komplexes beobachtet man auch im Festkörper-IR-Spektrum von **9** zwei $\nu(\text{PH})$ -Valenzschwingungsbanden. Die Lagen der H-Atome H(1) und H(2) konnten einer Differenzfouriersynthese entnommen werden. Die (P–N–H)-Winkel betragen etwa 126°. Die (Cs–O)-Bindungslängen (313–342 pm) liegen in dem für **8** genannten Erwartungsbereich. Während die Abstände für N(1) und N(2) zum Cs(2) kürzer sind als zum Cs(1), sind umgekehrt die Sauerstoffabstände zum Cs(1) kürzer als zum Cs(2) (Tabelle 4). Der Cs(1)···Cs(2)-Abstand beträgt 448.86(18) pm und ist

Tabelle 4. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **9** (Standardabweichungen in Klammern)

a) Bindungslängen

Cs(1)–O(6)	313.1(5)	Cs(1)–O(2)	316.3(6)
Cs(1)–N(2)	323.2(5)	Cs(1)–O(4)	323.7(5)
Cs(1)–O(5)	332.5(6)	Cs(1)–O(3)	337.2(5)
Cs(1)–O(1)	339.3(6)	Cs(1)–N(1)	341.0(6)
Cs(2)–N(1)	297.7(5)	Cs(2)–N(2)	306.1(5)
Cs(2)–O(10)	316.4(6)	Cs(2)–O(8)	317.4(6)
Cs(2)–O(12)	318.4(7)	Cs(2)–O(7)	330.7(6)
Cs(2)–O(9)	340.4(6)	Cs(2)–O(11)	342.0(6)
P(1)–N(1)	154.0(6)	P(1)–C(11)	186.2(8)
P(2)–N(2)	152.9(6)	P(2)–C(31)	184.2(7)
O(1)–C(62)	137.5(10)	O(1)–C(51)	142.9(10)
O(7)–C(71)	133.3(13)	O(7)–C(82)	145.1(13)
C(51)–C(52)	147.5(12)	C(61)–C(62)	148.7(11)

b) Bindungswinkel

O(2)–Cs(1)–N(2)	100.25(13)	N(2)–Cs(1)–O(4)	96.5(2)
O(6)–Cs(1)–O(5)	51.09(14)	N(2)–Cs(1)–O(5)	131.09(14)
O(4)–Cs(1)–O(5)	51.25(14)	O(2)–Cs(1)–O(3)	52.16(14)
N(2)–Cs(1)–O(3)	91.77(14)	O(4)–Cs(1)–O(3)	50.96(13)
O(6)–Cs(1)–O(1)	50.91(13)	O(2)–Cs(1)–O(1)	49.83(14)
N(2)–Cs(1)–O(1)	137.26(13)	O(4)–Cs(1)–O(1)	116.81(14)
O(3)–Cs(1)–O(1)	89.68(13)	O(6)–Cs(1)–N(1)	76.17(14)
O(2)–Cs(1)–N(1)	146.17(14)	N(2)–Cs(1)–N(1)	76.32(13)
O(4)–Cs(1)–N(1)	112.57(13)	O(5)–Cs(1)–N(1)	83.98(13)
O(3)–Cs(1)–N(1)	159.09(13)	N(1)–P(1)–H(1)	126.28(3.2)
N(2)–P(2)–H(2)	126.61(3.1)	N(1)–Cs(2)–N(2)	85.7(2)
N(1)–Cs(2)–O(10)	91.6(2)	N(2)–Cs(2)–O(10)	109.9(2)
N(1)–Cs(2)–O(8)	89.4(2)	N(2)–Cs(2)–O(8)	151.0(2)
N(2)–Cs(2)–O(12)	78.7(2)	O(8)–Cs(2)–O(12)	102.6(2)
N(2)–Cs(2)–O(7)	115.6(2)	O(8)–Cs(2)–O(7)	52.6(2)
O(12)–Cs(2)–O(7)	51.7(2)	N(1)–Cs(2)–O(9)	79.2(2)
N(2)–Cs(2)–O(9)	154.7(2)	O(10)–Cs(2)–O(9)	51.0(2)
O(8)–Cs(2)–O(9)	49.8(2)	N(1)–Cs(2)–O(11)	132.6(2)
N(2)–Cs(2)–O(11)	82.6(2)	O(10)–Cs(2)–O(11)	51.0(2)
O(12)–Cs(2)–O(11)	49.0(2)	O(9)–Cs(2)–O(11)	92.7(2)
N(1)–P(1)–C(21)	105.4(3)	N(1)–P(1)–C(11)	107.6(3)
C(21)–P(1)–C(11)	94.7(3)	N(2)–P(2)–C(31)	106.2(3)
N(2)–P(2)–C(41)	108.2(3)	C(31)–P(2)–C(41)	95.0(3)
P(1)–N(1)–Cs(1)	160.2(3)	P(1)–N(1)–Cs(1)	106.7(3)
Cs(2)–N(1)–Cs(1)	89.03(14)	P(2)–N(2)–Cs(2)	142.0(3)
P(2)–N(2)–Cs(1)	112.2(3)	Cs(2)–N(2)–Cs(1)	90.97(13)

damit deutlich größer als die Summe der Radien von zwei achtfach koordinierten Cs⁺-Ionen, nämlich 376 pm [42]. Das im Kristall enthaltene Tetrahydrofuran wirkt lediglich als Lückenfüller und ist mit seinem Sauerstoffatom O(91) zu keinem metallischen Zentrum hin orientiert (Abb. 3).

Lösungs-NMR-Spektren

Die Verbindungen **6a,b–8** sind extrem hydrolyseempfindlich. Trotz aller Vorsichtsmaßnahmen enthalten ihre Kernresonanzspektren (s. Experimentelles) manchmal Spuren des Hydrolyseprodukts $\text{HN}(\text{PPh}_2)_2$ (**5**).

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der in $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ gelösten Substanzen zeigen jeweils Singulett bei $\delta = 54.2$ (**7**) oder etwa 60 ppm (**6a, b** und **8**). Kopplungen mit den Alkalimetallionen (^{85}Rb ($I = 5/2$, 72.15%), ^{87}Rb ($I = 3/2$, 27.85%), ^{133}Cs ($I = 7/2$, 100%)) werden nicht beobachtet und sind wegen des Quadrupolmoments dieser Isotope auch nicht zu erwarten. Die im Vergleich zu **6a, b** und **8** deutlich verschobene Lage der ^{31}P -Resonanz in **7** deutet darauf hin, daß die im Festzustand nachgewiesene (Abb. 1) P-Koordination von Rb auch in Lösung erhalten bleibt. Dafür spricht auch, daß **7** in *THF* praktisch keine Leitfähigkeit besitzt. Die ^{87}Rb - und ^{133}Cs -NMR-Spektren von **7** bzw. **8** zeigen nur Singulett und keinerlei P-Kopplungen.

Da in dem Anion $[\text{N}(\text{PPh}_2)_2]^-$ von **6a,b–8** die beiden Phosphoratome miteinander koppeln ($^2J_{\text{PP}}$), geben die ^{13}C -Spektren Anlaß zu Multipletts, die nicht nach den Regeln erster Ordnung interpretiert werden können [43]. Man beobachtet in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Lösungsspektren vielfach Triplett aufgrund virtueller Kopplungen (im folgenden als virtuelle Triplett [44] bezeichnet) (s. Experimentelles).

Festkörper-NMR-Spektren

^{13}C -NMR-Spektren von **8**

Entsprechend der im Festkörper vorliegenden Nichtäquivalenz der aromatischen Ringe in **8** und zusätzlicher ^{13}C , ^{31}P -Kopplungen ist das ^{13}C -CP/MAS-Spektrum von **8** im Aromatenbereich komplex (Abb. 4a). Die relativ hohe Anisotropie der Ring-C-Atome äußert sich im Auftreten von Rotationsseitenbanden.

Überraschenderweise findet sich für die CH_2 -Gruppen des (18-Krone-6)-Liganden ein einziges scharfes Signal bei 70.06 ppm, das keinerlei Seitenbanden aufweist. Dies deutet auf praktisch freie Rotation des Kronenethers auch im Kristall hin. Dieser Befund wird unterstützt durch das NQS-Spektrum [45] (Abb. 4b). Bei dieser Methode wird nach Ende der CP -bzw. TOSS-Pulssequenz eine kurze Wartezeit vor Aufnahme des FID eingeführt (hier: 25 μs). Dies führt zur Dephasierung der Magnetisierung protonierter ^{13}C -Atome aufgrund dipolarer Kopplung mit ^1H . Übrigbleibende Signale sind die quartärer C-Atome sowie die Signale von CH_3 -Gruppen, die auch im Kristall frei rotieren können. Die Tatsache, daß im NQS-Spektrum von **8** ein scharfes Signal für die (18-Krone-6)-C-Atome gefunden wird, führt zwangsläufig zum Schluß freier Rotation des Liganden.

Die im Festkörper-NMR-Spektrum beobachtete freie Rotation steht scheinbar im Widerspruch zur Röntgenstruktur (Abb. 2), bei der ein statischer Ligand beobachtet wird. Zudem weist ein ORTEP-Plot keine auffälligen thermischen Schwingungsellipsoide auf. Zur Erklärung des Widerspruchs muß berücksichtigt werden, daß es sich bei dem dynamischen Effekt keineswegs um eine völlig freie Rotation handeln muß (mit praktisch flacher Energiehyperfläche). Vielmehr ist ein Mechanismus vorstellbar, bei dem der Kronenether relativ lange starr verharrt,

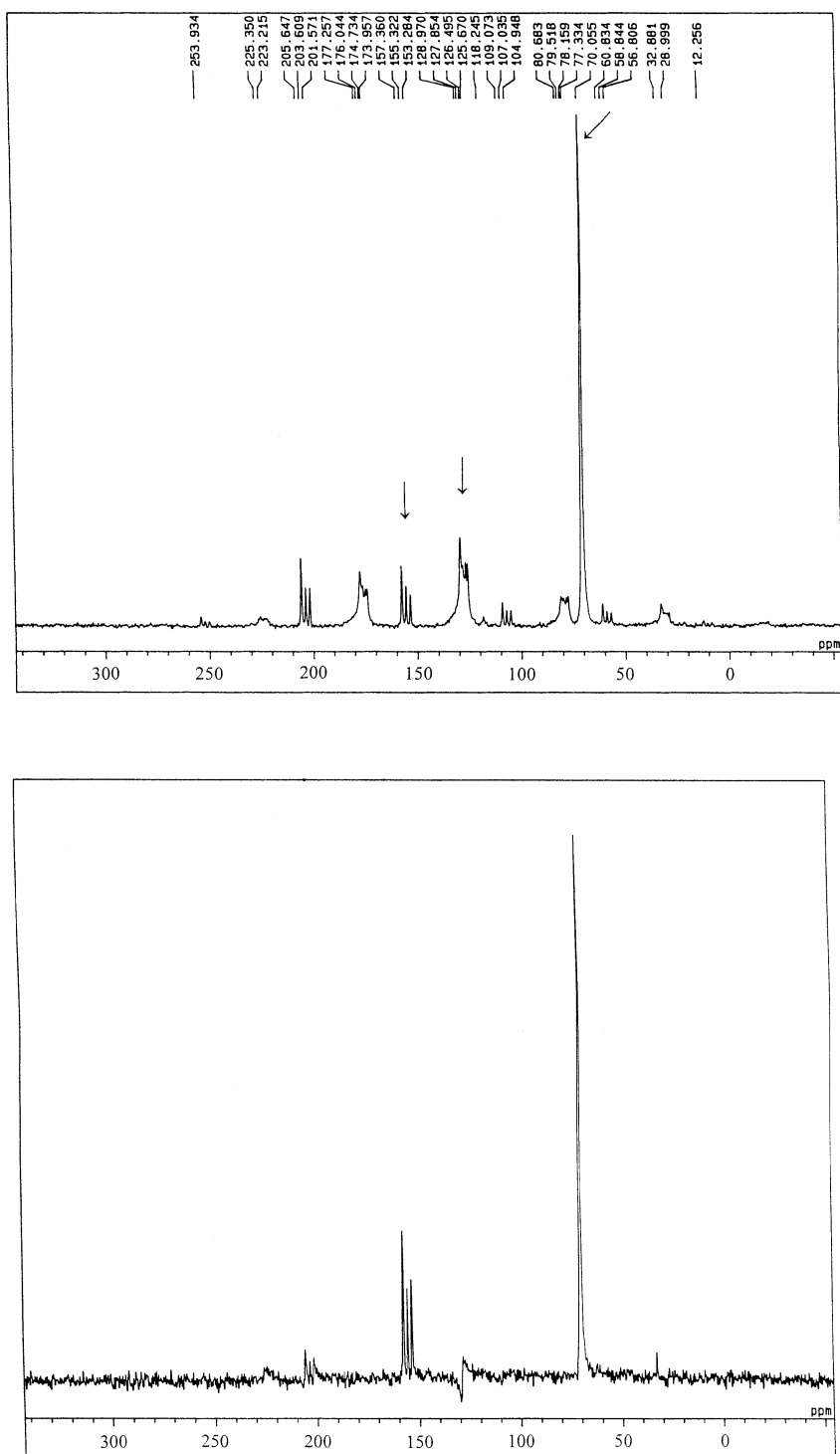


Abb. 4. a: ^{13}C -CP/MAS-Spektrum von **8**; die isotropen chemischen Verschiebungen sind durch Pfeile markiert; b: ^{13}C -NQS-Spektrum von **8** mit zusätzlicher TOSS-Sequenz zur Unterdrückung von Rotationsseitenbanden; das scharfe Singulett bei 70.06 ppm stammt von den CH_2 -Gruppen des (18-Krone-6)-Liganden

dann aber ruckartig um einen Winkel von 60° weiterdreht. Dies führt einerseits zum röntgenographisch identischen Bild, vertauscht aber die Positionen der ^{13}C -Kerne und erklärt zwanglos die dynamischen NMR-Effekte.

^{31}P -NMR-Spektren von **8**

Abbildung 5 zeigt das ^{31}P -CP/MAS-Spektrum von **8**. Wie aufgrund der Röntgenstruktur (Abb. 2), die kristallographisch unterschiedliche Phosphorpositionen aufweist, zu erwarten ist, werden zwei unterschiedliche ^{31}P -chemische Verschiebungen gefunden ($\delta_{iso} = 64.8$ und 57.5 ppm). Zudem sind die Signale, wie für AB-Spektren üblich, jeweils in Dubletts aufgespalten ($J = 390$ Hz). Dies kann durch skalare $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung erklärt werden, die naturgemäß durch *magic angle spinning* nicht ausgemittelt wird. Die Beobachtung derartiger skalarer Kopplungen auch im Festkörper ist zwar ungewöhnlich, für andere Systeme aber bereits beschrieben [46].

Bei genauer Betrachtung von Abbildung 5 zeigt sich, daß die Summe der Intensitäten der Hochfeld-Dubletts gegenüber denen der Tieffeld-Dubletts verringert ist. Dies ist ein Nebeneffekt der $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Methode. Bei einer Kontrollmessung, in der ein ^{31}P -MAS-Spektrum ohne Kreuzpolarisation aufgenommen wurde, waren die Intensitäten beider Dubletts im Rahmen der Integrationsgenauigkeit identisch.

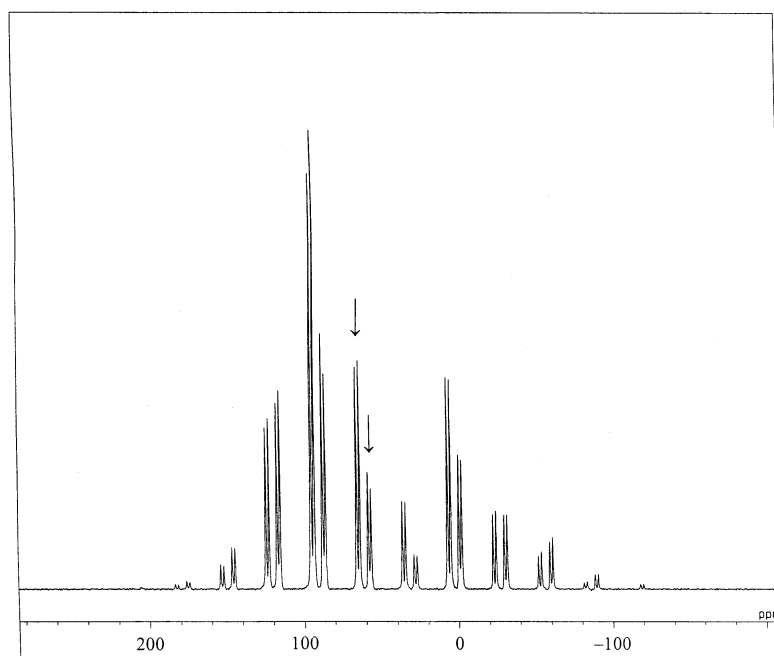


Abb. 5. ^{31}P -CP/MAS-Spektrum von **8**; die isotropen chemischen Verschiebungen (überprüft durch Variation der Rotationsgeschwindigkeit) sind durch Pfeile markiert; Meßzeit: 3.5 h

Tabelle 5. Hauptkomponenten der chemischen Verschiebungstensoren der beiden Phosphoratome in **8** (*Herzfeld-Berger*-Analyse)

Atom	δ_{iso}	δ_{11}	δ_{22}	δ_{33}
P(1)	57.5	130.6	123.8	-82.0
P(2)	64.8	121.1	119.2	-45.9

Die Intensitätsunterschiede der Dubletts im ^{31}P -CP/MAS-Spektrum lassen sich zu einer zumindest versuchsweisen Zuordnung der ^{31}P -Festkörperresonanzen heranziehen. Nachdem $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -CP/MAS auf der Dipol, Dipol-Wechselwirkung der beteiligten Kerne beruht, ist die Effizienz der Kreuzpolarisation abhängig vom mittleren $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -Abstand. Eine Analyse der intramolekularen $^1\text{H} \cdots ^{31}\text{P}$ -Distanzen (gewichtet mit $\langle r^{-3} \rangle^{-1/3}$) der Röntgenstrukturdaten von **8** ergab einen mittleren Abstand $^1\text{H} \cdots ^{31}\text{P}$ von 4.308 Å für P(1) und 4.175 Å für P(2). Dies wird auch intuitiv aus Abbildung 2 ersichtlich: während P(1) sich nahe dem Zentrum von 18-Krone-6 befindet, ist P(2) an dessen Peripherie lokalisiert und damit im Mittel näher an den beteiligten Protonen. Somit ist die Effizienz der Kreuzpolarisierung für P(2) besser als für P(1); daraus ergibt sich die Zuordnung $\delta_{\text{P}(2)} = 64.8$, $\delta_{\text{P}(1)} = 57.5$ ppm. Wir betonen jedoch ausdrücklich, daß diese Zuordnung nur vorläufig und noch mit Unsicherheiten behaftet ist.

Die Rotationsseitenbanden im ^{31}P -Festkörperspektrum von Abb. 5 erlauben die Ermittlung der Verschiebungstensor-Hauptkomponenten der beteiligten ^{31}P -Kerne. Dies wurde mittels des *Herzfeld-Berger*-Ansatzes [47] für **8** durchgeführt. Unter Verwendung der obigen Zuordnung der ^{31}P -Signale ergaben sich die in Tabelle 5 dargestellten Werte.

Es zeigt sich, daß sowohl P(1) als auch P(2) nahezu axialsymmetrische Verschiebungstensoren mit sehr kleinen Asymmetrieparametern η aufweisen ($\eta_{\text{P}(1)} = 0.049$; $\eta_{\text{P}(2)} = 0.017$). Dies ist überraschend, da ein axialsymmetrischer Verschiebungstensor nur bei rascher Rotation der Phosphoratome bezüglich der NMR-Zeitskala um die jeweilige P–N-Bindung zu erwarten ist. Ein derartiger dynamischer Prozeß im Kristall kann jedoch, wie Abb. 2 zeigt und das ^{13}C -CP/MAS-Spektrum bestätigt (Abb. 4a), mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Die Pseudoaxialsymmetrie der Verschiebungstensor-Hauptkomponenten muß demnach zufällig sein.

Wenn man ansatzweise die Tensorkomponente δ_{33} jeweils in Richtung der freien Elektronenpaare am Phosphor legt (d.h. in Abb. 2 nach unten weisend), ergibt sich, daß P(1) entlang dieser Achse höher abgeschirmt ist als P(2). Dies ist intuitiv wenig einleuchtend und müßte durch eine Rechnung (IGLO, GIAO, LORG) überprüft werden.

Ergänzenderweise sei darauf hingewiesen, daß P(1) und P(2) in **8** praktisch gleiche Spin-Gitter-Relaxationszeiten aufweisen ($T_1 = 50 \pm 1$ s).

^{133}Cs -NMR-Spektrum

Die isotrope chemische Verschiebung im ^{133}Cs -MAS-Spektrum von **8** (Abb. 6) beträgt -208.73 ppm, begleitet von einer Serie praktisch symmetrischer Rota-

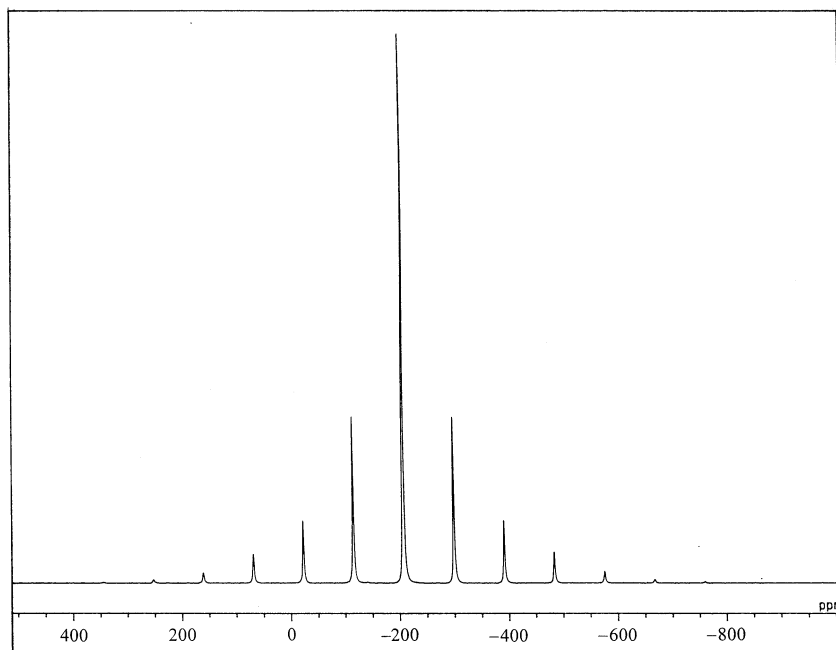


Abb. 6. ^{133}Cs -MAS-Spektrum von **8**; die isotrope chemische Verschiebung beträgt -208.73 ppm; Meßzeit: 4 min

tionsseitenbanden, die sich über einen Bereich von 1300 ppm erstrecken. Die Festkörper- ^{133}Cs -Verschiebung unterscheidet sich damit dramatisch von dem in *THF*-Lösung gefundenen Wert ($\delta = +49.94$ ppm). Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, daß auch die Verschiebung des Standards (CsCl als Festkörper bzw. *THF*-Lösung) von den Meßbedingungen abhängt. Zweifellos aber deutet die große Diskrepanz auf unterschiedliche Solvatation des Cäsiums hin. Im Festkörper ist Cs^+ dem Anisotropieeinfluß der aromatischen Ringe von $[\text{N}(\text{PPh}_2)_2]^-$ ausgesetzt (Lokalisierung vorwiegend im Hochfeldkegel). Hingegen wird in *THF*-Lösung offenbar das Kontaktionenpaar $\text{Cs}^+[\text{N}(\text{PPh}_2)_2]^- \cdot (18\text{-Krone-6})$ zumindest teilweise aufgebrochen, resultierend in einer $\text{Cs}^+(\text{THF})_n$ -Spezies. Dieses Resultat ist überraschend im Vergleich zu den oben gemachten Angaben, wonach für die Rubidiumverbindung in Lösung ähnliche Verhältnisse wie im Festkörper herrschen.

IR-Spektren

Die Festkörper-IR-Spektren der extrem feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen **6a**, **b** sind wenig informativ, da während der Aufnahme trotz entsprechender Vorsichtsmaßnahmen nennenswerte Mengen an RbOH und $\text{HN}(\text{PPh}_2)_2$ (**5**) entstanden waren. Nicht mehr so extrem hydrolyseempfindlich sind die (18-Krone-6)-Derivate **7–9**. In deren Festkörper-IR-Spektren lassen sich die lagekonstanten Phenylschwingungsbanden der $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppen [3] leicht zuordnen (s.

Experimentelles). Ihre Bezeichnung erfolgt nach einer Nomenklatur von *D. H. Whiffen* [48] in einer modernen Schreibweise nach *E. Maslowsky jr.* [49]. Basierend auf Literaturdaten [50–52] und eigenen Arbeiten [53] können auch die Valenz- und Deformationsschwingungsabsorptionen des koordinierten 18-Krone-6 weitgehend zweifelsfrei zugeordnet werden. Dessen $\nu(\text{CH}_2)$ -Banden werden für **7–9** langwellig bis 2680 cm^{-1} beobachtet. Ursache dafür dürfte die Tatsache sein, daß einige CH_2 -Gruppen des Kronenethers aus sterischen Gründen nahe der Alkalimetallionen zu liegen kommen, so daß schwache C–H···Rb(Cs)-Kontakte zustande kommen (z. B.: **7**: Rb(1)···C(8): 357.2(5), Rb(1)···C(1): 360.2(4), Rb(1)···C(9): 364.6(5); **8**: Cs(1)···C(5): 376.6(8), Cs(1)···C(9): 378.6(9); **9**: Cs(1)···C(59): 372.2(8), Cs(2)···C(71): 378.5(11)). Diese Abstände sind etwa 45 pm länger als typische (Rb–C)- und (Cs–C)-Bindungslängen [20]. Sie sind jedoch charakteristisch für schwache Alkalimetall–C-Kontakte [36].

Für den dimeren Phosphoraniminatokomplex **9** werden wegen der unsymmetrischen Verbrückung zwei $\nu(\text{PH})$ -Banden gefunden. Sie sind intensitätsschwach. Ihre Lage (2359 und 2332 cm^{-1}) entspricht der $\nu(\text{PH})$ -Absorption des vergleichbaren Neutralsmoleküls $(\text{CH}_3)_2(\text{H})\text{P}=\text{S}$ ($\nu(\text{PH})$: 2348 cm^{-1}) [54]. Nach dem Aussondern der Schwingungsbänder der $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppen und von 18-Krone-6 verbleiben im wesentlichen noch drei neue Banden mittlerer bis mittelstarker Intensität bei 1224 (m), 1179 (m–st) und 801 (m) cm^{-1} . Während die beiden ersten zweifelsfrei den zu erwartenden (P=N)-Valenzschwingungen zugeordnet werden können [55], wird letztere einer (H–P=N)-Deformationsschwingung zugesprochen.

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt, soweit nichts anderes ausdrücklich erwähnt ist. Die Lösungsmittel waren entwässert und N_2 -gesättigt. 18-Krone-6 wurde von der Firma Aldrich, D-89555 Steinheim, bezogen und über Molekularsieb (400 pm) bei $50\text{--}60^\circ\text{C}$ getrocknet. Rubidium- und Cäsium-*tert.*-butylat wurden durch Umsetzung von metallischem Rubidium bzw. Cäsium mit einem 6-fachen Überschuß an *tert.*-Butanol unter Rückflußkochen und anschließendem Trocknen im Vakuum erhalten. $\text{HN}(\text{PPh}_2)_2$ (**5**) wurde nach Lit. [56] synthetisiert, jedoch aus heißem Ethanol umkristallisiert. N,N,N',N'',N'' -Pentametyldiethylentriamin (*PMDTA*, **3**; Fa. Aldrich, D-89555 Steinheim) wurde absolutiert und frisch destilliert eingesetzt.

C-, H- und N-Analysen wurden mit den Elementaranalysatoren Modell 1106 und 1108 der Fa. Erba Science ausgeführt.

Lösungs-Kernresonanzspektren: JEOL EX-270-NMR-Spektrometer, Meßfrequenz: 269.60 MHz (^1H -NMR); JEOL GX-270-NMR-Spektrometer, Meßfrequenz: 109.40 MHz ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR); JEOL LA-400-NMR-Spektrometer, Meßfrequenz: 100.40 MHz ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR); JEOL Alpha 500-NMR-Spektrometer, Meßfrequenzen: 500.00 MHz (^1H -NMR), 125.65 MHz ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR), 202.35 MHz ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR), 163.55 MHz ($^{87}\text{Rb}\{^1\text{H}\}$ -NMR), 65.50 MHz (^{133}Cs -NMR). Die ^1H - und ^{13}C - δ -Werte (ppm) sind auf *TMS* bezogen und wurden ausgehend von den Solvenssignalen umgerechnet. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden auf 85 proz. Phosphorsäure, das $^{87}\text{Rb}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf 5.6 M RbCl-Lösung in D_2O , das ^{133}Cs -NMR-Spektrum auf 0.5 M CsCl-Lösung in D_2O als externe Standards referenziert.

Festkörper-Kernresonanzspektren: JEOL Alpha 500-NMR-Spektrometer (6 mm-Rotor; CP/MAS: cross polarization/magic angle spinning; NQS: non quaternary suppression; TOSS: total suppression of spinning sidebands, FID: free induction decay). Die Kristalle von **8** wurden unter Ar-Atmosphäre

in den Rotor transferiert. Als sekundäre Standards wurden eingesetzt: Hexamethylbenzol (^{13}C , $\delta = 17.40$ ppm); $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (^{31}P ; $\delta = 1.60$ ppm) und CsCl (^{133}Cs ; $\delta = 0$ ppm). Die Rotorgeschwindigkeit betrug *ca.* 6 kHz. Bei CP/MAS-Spektren betragen die Kontaktzeiten 5 ms (^{13}C) bzw. 1 ms (^{31}P), die Pulsrepetitionszeiten 15 s (^{13}C), 25 s (^{31}P) und 1 s (^{133}Cs). Die Seitenbandenanalyse in Abb. 5 nach *Herzfeld-Berger* [47] erfolgte mit dem Programm HBA [57].

IR-Spektren: Perkin-Elmer 16 PC FT-IR-Spektrometer und Perkin-Elmer 983-Spektrometer; Massenspektren: JEOL JMS-700-Spektrometer, Ionisation durch Felddesorption; Schmelzpunkte (unkorrigiert): Elektrothermal IA 6304; Leitfähigkeitsmessungen: Meßgerät WTW LF 90 mit Meßsonde WTW KLE 1 in *THF*.

Rubidium-bis(diphenylphosphanyl)amid (6a) und Rubidium-bis(diphenylphosphanyl)amid – Tetrahydrofuran (2/1) (6b)

Zu einer Suspension von 0.40 g (2.52 mmol) $\text{RbO}t\text{Bu}$ in 30 ml Toluol gibt man bei -78°C 0.97 g (2.52 mmol) festes $\text{HN}(\text{PPh}_2)_2$ (**5**) und erwärmt unter Rühren innerhalb von 40 min auf 20°C . Schließlich rührt man noch weitere 45 min bei gleicher Temperatur. Hierbei nehmen sowohl die anfangs farblose Lösung als auch der weiße Feststoff eine hellgelbe Farbe an. Die Zugabe von 0.60 ml (2.88 mmol) *PMDTA* (**3**) führt spontan zur Intensivierung der Gelbfärbung unter Bildung einer nur schwach getrübbten Lösung. Weiteres Rühren bei 20°C über 2.5 h und bei 40°C über 20 min führt zur partiellen Aufklärung. Unter vermindertem Druck wird das Volumen des Reaktionsgemisches um etwa 10 ml verringert und somit das bei der Reaktion entstandene *t*BuOH weitestgehend zusammen mit einem Anteil an Toluol entfernt. Hierbei entsteht eine klare, gelbe Lösung, die mit 80 ml *n*-Pentan überschichtet wird und aus der nach 3 d feine, hellgelbe Nadeln von **6a** auskristallisieren. Diese werden nach Abdekantieren der Lösungsmittel 30 min im N_2 -Strom getrocknet. **6a** ist gut löslich in *THF*, schwer löslich in *n*-Pentan, Benzol und Toluol. Die Nadeln von **6a** werden in 16 ml *THF* gelöst und erneut mit 80 ml *n*-Pentan überschichtet. Nach 3 d entstehen dickere, hellgelbe Nadeln von **6b**, die, von Lösungsmitteln befreit, 30 min im N_2 -Strom getrocknet werden. **6b** ist gut löslich in *THF*, mäßig löslich in Benzol und Toluol, schwer löslich in *n*-Pentan.

6a: Ausb.: 0.98 g (83%); Schmp.: 170°C ; $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NP}_2\text{Rb}$ (469.85); ber.: C 61.35, H 4.29, N 2.98%; gef.: C 60.72, H 4.39, N 2.87%; MS (FD, Toluol, Quelltemp. 200°C , bez. auf ^{85}Rb): m/z (%) = 770 (4) ($\text{H}_2\text{N}_2(\text{PPh}_2)_4^+$), 470 (1) ($\text{M}+\text{H}^+$), 385 (100) ($\text{HN}(\text{PPh}_2)_2^+$), 85 (1.5) (Rb^+); $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 23.5°C): δ (ppm) = 7.57 (s, br, 8H, *H-o*, C_6H_5), 7.10 (t, 8H, *H-m*, C_6H_5), 7.01 (s, br, 4H, *H-p*, C_6H_5), 4.81 (s, br, NH (sehr schwach), $\text{HN}(\text{PPh}_2)_2$ (**5**), entstanden durch Spuren von Feuchtigkeit), 2.44–2.40 (m, CH_2 , *PMDTA* (**3**), Verunr.), 2.33–2.28 (m, CH_2 , *PMDTA* (**3**), Verunr.), 2.20 (s, NCH_3 -zentral, *PMDTA* (**3**), Verunr.), 2.15 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -terminal, *PMDTA* (**3**), Verunr.); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 24.2°C): δ (ppm) = 154.67 (s, br, *C-i*, C_6H_5), 131.50 (virtuelles t, *C-o*, C_6H_5), 127.69 (s, *C-m*, C_6H_5), 126.32 (s, br, *C-p*, C_6H_5), 58.83 (s, CH_2 , *PMDTA* (**3**), Verunr.), 57.39 (s, CH_2 , *PMDTA* (**3**), Verunr.), 46.19 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -terminal, *PMDTA* (**3**), Verunr.), 43.25 (s, NCH_3 -zentral, *PMDTA* (**3**), Verunr.); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 24.0°C): δ (ppm) = 59.20 (s), 44.84 (s, br, Spur von $\text{HN}(\text{PPh}_2)_2$ (**5**)) [3]; Leitfähigkeit (*THF*, 23°C): $C = 4.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\Lambda_0 = 0.33 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6b: Ausb.: 0.80 g (63%); Schmp.: 152°C ; $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{NO}_{0.5}\text{P}_2\text{Rb}$ (505.91); ber.: C 61.73, H 4.78, N 2.77%; gef.: C 61.07, H 5.12, N 2.27%; MS (FD, *THF*, Quelltemp. 200°C , bez. auf ^{85}Rb): m/z (%) = 771 (52) ($\text{H}_3\text{N}_2(\text{PPh}_2)_4^+$), 587 (70) ($\text{H}_4\text{N}_2(\text{PPh}_2)_3^+$), 507 (1) ($\text{HN}_2(\text{PPh}_2)_2\text{PPh}^+$), 470 (2) ($\text{Rb}\{\text{HN}(\text{PPh}_2)_2\}^+$), 385 (100) ($\text{HN}(\text{PPh}_2)_2^+$), 201 (62) ($\text{Ph}_2\text{P-NH}_2^+$), 85 (2) (Rb^+); $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 23.1°C): δ (ppm) = 7.62–7.53 (m, 8H, *H-o*, C_6H_5), 7.09 (t, 8H, *H-m*, C_6H_5), 6.99 (t, 4H, *H-p*, C_6H_5), 3.64–3.59 (m, 2H, *H- α* , 1/2 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 1.80–1.73 (m, 2H, *H- β* , 1/2 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 23.9°C): δ (ppm) = 154.39 (s, br, *C-i*, C_6H_5), 131.43 (virtuelles t, *C-o*, C_6H_5), 127.62 (s, *C-m*, C_6H_5), 126.19 (s, *C-p*, C_6H_5), 68.22 (s, *C- α* , 1/2 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 26.37 (s, *C- β* , 1/2 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 23.1°C): δ (ppm) = 60.16 (s); Leitfähigkeit (*THF*, 23°C): $C = 2.77 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\Lambda_0 = 0.36 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(Bis(diphenylphosphanyl)amido-P,P')-(1,4,7,10,13,16-hexaoxa-cyclooctadecan-O¹,O⁴,O⁷,O¹⁰,O¹³,O¹⁶)-rubidium(I) (7)

Zu 0.39 g (2.46 mmol) RbOtBu gibt man bei -78°C 30 ml Toluol und 0.95 g (2.46 mmol) festes $\text{HN}(\text{PPh}_2)_2$ (**5**). Im Laufe von 40 min erwärmt man das Reaktionsgemisch unter Rühren kontinuierlich auf 20°C und rührt weitere 45 min bei gleicher Temperatur. Nach tropfenweiser Zugabe von 0.63 ml (2.62 mmol) 18-Krone-6 lösen sich alle Feststoffe spontan unter Gelbfärbung auf. Ein bis zwei min später bildet sich ein hellgelber Niederschlag in der gelben Lösung. Man rührt 3 h bei 20°C und weitere 10 min bei 50°C , bevor man das entstandene *t*BuOH zusammen mit dem Toluol unter vermindertem Druck weitgehend abdestilliert. Das zurückbleibende, hellgelbe, mikrokristalline **7** wird in 14 ml *THF* gelöst und die gelbe Lösung mit 5 ml *THF* sowie 80 ml *n*-Pentan überschichtet. Nach 3 d kristallisiert **7** in hellgelben Quadern, die, nachdem sie 1 h im Stickstoffstrom getrocknet wurden, sowohl für eine Kristallstrukturanalyse als auch für spektroskopische Untersuchungen geeignet sind.

Ausb.: 1.64 g (91%); Schmp.: 138°C ; $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{NO}_6\text{P}_2\text{Rb}$ (734.13); ber.: C 58.90, H 6.04, N 1.91%; gef.: C 59.63, 59.31, H 6.12, 6.70, N 2.05, 1.96%; MS (FD, *THF*, Quelltemp. 180°C , bez. auf ^{85}Rb): m/z (%) = 770 (2) ($\text{H}_2\text{N}_2(\text{PPh}_2)_4^+$), 649 (1) ($(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{NRb}^+ - 5\text{H}$) mit $(18\text{-Krone-6} + \text{HN}(\text{PPh}_2)_2)^+$, 613 (1.1) ($\text{Rb}(18\text{-Krone-6})_2^+$), 385 (100) ($\text{HN}(\text{PPh}_2)_2^+$), 264 (1) ($(18\text{-Krone-6})^+$), 221 (0.7) (PhPN_2Rb^+); $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 22.0°C): δ (ppm) = 7.76–7.60 (m, 8H, H-*o*, C_6H_5), 7.04 (t, 8H, H-*m*, C_6H_5), 6.91 (t, 4H, H-*p*, C_6H_5), 3.34 (s, 24H, 18-Krone-6); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 27.3°C): δ (ppm) = 155.06 (s, C-*i*, C_6H_5), 130.28 (virtuelles t, C-*o*, C_6H_5), 126.23 (virtuelles t, C-*m*, C_6H_5), 124.57 (s, C-*p*, C_6H_5), 69.81 (s, 18-Krone-6); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 22.0°C): δ (ppm) = 54.19 (s); $^{87}\text{Rb}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 23.8°C): δ (ppm) = -1.79 (s, $\Delta\nu/2 = 10140\text{ Hz}$); IR (KBr, cm^{-1}): 3057 s-m, 3039 s-m, 3021 s, 3005 s, 2994 s ($\nu(\text{CH})$, Ph), 2942 s, 2908 s Sch+2888 m-st+2856 s Sch, 2822 s, 2793 s, 2757 ss, 2744 ss, 2710 ss, 2688 ss ($\nu(\text{CH}_2)$, 18-Krone-6), 1580 ($\nu(\text{CC})$ k, Ph), 1566 s-m ($\nu(\text{CC})$ l, Ph), 1474 m-st ($\nu(\text{CC})$ m, Ph), 1450 m ($\delta(\text{CH}_2)$, 18-Krone-6), 1432 m-st ($\nu(\text{CC})$ n, Ph), 1351 st, 1284 m, 1250 m ($\gamma(\text{CH}_2)$, 18-Krone-6) +1235 s-m Sch ($\delta(\text{CH})$ e, Ph), 1175 s-m ($\delta(\text{CH})$ a, Ph), 1132 m Sch ($\delta(\text{CH})$ c, Ph) +1114st Sch ($\nu(\text{C-O-C})$, 18-Krone-6), +1103 sst (P-Ph sens. q) +1087 m Sch ($\delta(\text{CH})$ d, Ph) +1045 s Sch ($\nu(\text{CC})$, 18-Krone-6), 1026 s-m ($\delta(\text{CH})$ b, Ph), 1011 m-st ($\nu(\text{PN})$), 992 m, 961 m-st ($\rho(\text{CH}_2)$, 18-Krone-6), 922 ss ($\gamma(\text{CH})$ h, Ph), 905 s ($\gamma(\text{CH})$ i, Ph), 896 s-m ($\rho(\text{CH}_2)$, 18-Krone-6), 868 s ($\gamma(\text{CH})$ g, Ph), 834 m ($\rho(\text{CH}_2)$, 18-Krone-6), 774 m ($\nu(\text{PN})$), 753 m-st, 734 st ($\gamma(\text{CH})$ f, Ph), 709 m-st (P-Ph sens. r), 700 st ($\phi(\text{CC})$ v, Ph), 678 s-m ($\gamma(\text{PNP})$); Leitfähigkeit (*THF*, 23°C): $C = 3.13 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\Lambda_0 = 3.10 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Röntgenstrukturanalyse von 7

Die Elementarzelle wurde mit 38 Reflexen ermittelt. Die Strukturlösung erfolgte nach den in Tabelle 1 gemachten Angaben. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten einer Differenzfouriersynthese entnommen werden. Alle H-Atome wurden isotrop verfeinert^a.

^aWeitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **7** und den später genannten Verbindungen **8** und **9** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-408102 (**7**), CSD-408103 (**8**) und CSD-408104 (**9**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

((1,2-η²-Phenyl)phenylphosphanyl-diphenylphosphanyl)amido-N)-(1,4,7,10,13,16-hexaoxa-cyclooctadecan-O¹,O⁴,O⁷,O¹⁰,O¹³,O¹⁶)-cäsium(I) (8)

Zu 0.46 g (2.23 mmol) CsOtBu gibt man bei -78°C 32 ml Toluol und 0.86 g (2.23 mmol) festes HN(PPh₂)₂ (**5**). Die anfänglich farblose flüssige Phase sowie der weiße Festkörper verfärben sich unter Rühren nach 1.5 h gelb. Nach tropfenweiser Zugabe von 0.54 ml (2.23 mmol) 18-Krone-6 erwärmt man unter Rühren im Laufe von 40 min kontinuierlich auf 20°C und rührt weitere 23 h bei gleicher Temperatur. Hierbei vertieft sich die gelbe Farbe der Suspension. Entstandenes *t*BuOH wird zusammen mit Toluol unter vermindertem Druck weitgehend aus dem Reaktionsgemisch entfernt, während sich **8** aus der zuvor klar gewordenen Lösung als gelber, feinverteilter Niederschlag abscheidet. Er wird in 20 ml THF gelöst und mit 70 ml *n*-Pentan überschichtet. Nach 3–4 d kristallisiert **8** in gelben Platten aus. Die Kristalle sind sowohl für eine Kristallstrukturanalyse als auch für alle spektroskopischen Untersuchungen bestens geeignet. Sie werden 1 h im Argonstrom getrocknet.

Ausb.: 1.23 g (71%); Schmp.: 165°C; C₃₆H₄₄CsNO₆P₂ (781.57); ber.: C 55.32, H 5.67, N 1.79%; gef.: C 55.58, H 5.91, N 1.78%; MS (FD, THF, Quelltemp. 180°C): *m/z* (%) = 782 (0.5) (M+H⁺), 770 (5) (H₂N₂(PPh₂)₄⁺), 661 (100) (Cs(18-Krone-6)₂⁺), 649 (5) ((18-Krone-6+HN(PPh₂)₂)⁺), 570 (1.2) (HN(PPh₂)₃⁺), 397 (36) (Cs(18-Krone-6)⁺), 385 (95) (HN(PPh₂)₂⁺), 133 (0.7) (Cs⁺); ¹H-NMR (C₄D₈O, 22.8°C): δ (ppm) = 7.75–7.60 (m, 8H, H-*o*, C₆H₅), 7.13 (t, 8H, H-*m*, C₆H₅), 7.02 (t, 4H, H-*p*, C₆H₅), 3.39 (s, 24H, 18-Krone-6); ¹³C{¹H}-NMR (C₄D₈O, 24.5°C): δ (ppm) = 155.70 (s, C-*i*, C₆H₅), 131.32 (virtuelles t, C-*o*, C₆H₅), 127.32 (s, C-*m*, C₆H₅), 125.63 (s, C-*p*, C₆H₅), 70.65 (s, 18-Krone-6); ³¹P{¹H}-NMR (C₄D₈O, 24.5°C): δ (ppm) = 59.04 (s); ¹³³Cs-NMR (C₄D₈O, 23.6°C): δ (ppm) = 49.94 (s); IR-Spektrum (KBr, cm⁻¹): 3055 s-m, 3045 s-m, 3016 s, 2991 s (ν(CH), Ph), 2954 s Sch+2910 s-m Sch+2890 m+2862 s-m Sch+2829 s Sch+2792 s Sch, 2743 ss, 2711 ss, 2690 ss(ν(CH₂), 18-Krone-6), 1576 m (ν(CC) k, Ph) +1572 s Sch (ν(CC) l, Ph), 1470 m (ν(CC) m, Ph), 1451 s-m (δ(CH₂), 18-Krone-6), 1430 m (ν(CC) n, Ph), 1380 s (ν(CC) o, Ph), 1351 m-st, 1288 s-m, br, 1247 m (γ(CH₂), 18-Krone-6), 1171 s Sch (δ(CH) a, Ph) +1136 m Sch (δ(CH) c, Ph) +1110 sst (P-Ph sens. qu. ν(C–O–C), 18-Krone-6) +1081 s-m Sch (δ(CH) d, Ph) +1067 s Sch +1040 s Sch (ν(CC), 18-Krone-6), 1024 s-m (δ(CH) b, Ph), 1003 m, 989 m (ν(PN) u. ρ(CH₂), 18-Krone-6), 960 m, br (ρ(CH₂), 18-Krone-6 u. ν(PN)) +932 s Sch (γ(CH) h, Ph), 916 s (γ(CH) i, Ph), 897 s-m, br (ρ(CH₂), 18-Krone-6), 862 s (γ(CH) g, Ph), 837 s-m, 811 s, 797 s, 782 s, 768 s (ν(PN) u. ρ(CH₂), 18-Krone-6; durch Kristalleffekte aufgespalten), 751 m, 739 m (γ(CH) f, Ph), 720 s (P-Ph sens. r), 705 m Sch (P-Ph sens. r) +698 m-st (φ(CC) v, Ph) +675 s Sch +660 s Sch (γ(PNP)); Leitfähigkeit (THF, 23°C): $C = 2.81 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\Lambda_0 = 2.28 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Röntgenstrukturanalyse von **8**

Die Elementarzelle wurde mit 58 Reflexen ermittelt. Die Strukturlösung erfolgte nach den in Tabelle 1 gemachten Angaben. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Sämtliche H-Atome befinden sich in nach geometrischen Gesichtspunkten berechneten Lagen. Die Wasserstoffatome wurden mit einem isotropen Auslenkungsparameter versehen, der dem 1.5-fachen des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters des C-Atoms, an das sie gebunden sind, entspricht^a.

Bis((μ-diphenylphosphoran-iminato-N)-(1,4,7,10,13,16-hexaoxa-cyclooctadecan-O¹,O⁴,O⁷,O¹⁰,O¹³,O¹⁶)-cäsium(I)) – Tetrahydrofuran (1/1) (9)

0.40 g (0.51 mmol) **8** werden in 7 ml THF unter Gelbfärbung gelöst und mit 20 ml *n*-Pentan überschichtet. Nach ca. 3 Monaten erhält man wenige, für eine Röntgenstrukturanalyse aber gut geeignete Kristalle von **9**.

Ausb.: 0.08 g (12%); IR-Spektrum (KBr, cm⁻¹): 3068 s-m, 3049 s-m, 3040 s, 3025 s, 3020 s (ν(CH), Ph), 2965 s (ν(CH₂), THF), 2940 s, 2900 s-m Sch +2883 m+2870 s-m Sch (ν(CH₂), 18-

Krone-6), 2823 s-m ($\nu(\text{CH}_2)$, THF), 2790 s, 2740 s, 2710 ss, 2685 ss, ($\nu(\text{CH}_2)$, 18-Krone-6), 2359 s, 2332 s, ($\nu(\text{PH})$), 1576 s, br ($\nu(\text{CC})$ k und l, Ph), 1476 s-m, 1466 s-m ($\nu(\text{CC})$ m, Ph), 1457 s, 1444 s-m ($\delta(\text{CH}_2)$, 18-Krone-6), 1432 s-m ($\nu(\text{CC})$ n, Ph), 1350 m-st, 1283 m, 1261 m, 1253 m ($\gamma(\text{CH}_2)$, 18-Krone-6), 1240 s-m Sch ($\delta(\text{CH})$ e, Ph) +1224 m, 1179 m-st ($\nu(\text{P}=\text{N})$), 1141 s-m ($\delta(\text{CH})$ c, Ph), 1111 sst ($\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 18-Krone-6) +1105 st Sch (P-Ph sens. q) +1066 m Sch ($\delta(\text{CH})$ d, Ph), 1045 s ($\nu(\text{CC})$, 18-Krone-6), 1027 s-m ($\delta(\text{CH})$ b, Ph), 998 s-m, 958 m ($\rho(\text{CH}_2)$, 18-Krone-6) +935 s Sch ($\gamma(\text{CH})$ h, Ph), 905 ss ($\gamma(\text{CH})$ i, Ph), 865 ss ($\gamma(\text{CH})$ g, Ph), 837 m ($\rho(\text{CH}_2)$, 18-Krone-6), 801 m ($\gamma(\text{H}-\text{P}=\text{N})$), 754 m, 742 s-m ($\gamma(\text{CH})$ f, Ph), 717 m-st (P-Ph sens. r), 701 m-st ($\phi(\text{CC})$ v, Ph).

Röntgenstrukturanalyse von **9**

Die Elementarzelle wurde mit 36 Reflexen ermittelt. Die Strukturlösung erfolgte nach den in Tabelle 1 gemachten Angaben. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen der H-Atome H(1) und H(2) konnten einer Differenzfouriersynthese entnommen werden. Die Lageparameter und ein fester isotroper Auslenkungsparameter wurden während der Verfeinerung festgehalten. Alle anderen H-Atome befinden sich in nach geometrischen Gesichtspunkten berechneten Lagen. Diese Wasserstoffatome wurden mit einem isotropen Auslenkungsparameter versehen, der dem 1.5-fachen des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters des C-Atoms, an das sie gebunden sind, entspricht^a.

Dank

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung der vorliegenden Arbeit. Herrn Prof. Dr. D. Sellmann sind wir für die großzügige Unterstützung bei den Kristallstrukturbestimmungen sehr dankbar. Weiterhin wurden diese Untersuchungen durch die *Hoechst AG*, Frankfurt/Main, gefördert.

Literatur

- [1] 129. Mitteilung: Winkler A, Bauer W, Heinemann FW, Garcia-Montalvo V, Moll M, Ellermann J (1998) Eur J Inorg Chem 437
- [2] Schmidbaur H, Wagner FE, Wohlleben-Hammer A (1979) Chem Ber **112**: 496
- [3] Ellermann J, Lietz M (1980) Z Naturforsch **35b**: 64
- [4] Kremer T, Hampel F, Knoch FA, Bauer W, Schmidt A, Gabold P, Schütz M, Ellermann J, Schleyer PvR (1996) Organometallics **15**: 4776
- [5] Pohl D, Ellermann J, Knoch FA, Moll M, Bauer W (1994) J Organomet Chem **481**: 259 und die dort zit. Lit.
- [6] Knorr M (1996) Habilitationsschrift, Universität Saarbrücken
- [7] Zusammenfassende Literatur bis 1993: Witt M, Roesky HW (1994) Chem Rev **94**: 1163
- [8] Ellermann J, Utz J, Knoch FA, Moll M (1996) Z Anorg Allg Chem **622**: 1871
- [9] Braunstein P, Hasselbring R, Tiripicchio A, Ugozzoli F (1995) J Chem Soc Chem Commun 37
- [10] Ellermann J, Gabold P, Knoch FA, Moll M, Schmidt A, Schütz M (1996) Z Naturforsch **51b**: 201
- [11] Dotzler M, Schmidt A, Ellermann J, Knoch FA, Moll M, Bauer W (1996) Polyhedron **15**: 4425
- [12] Bhattacharyya P, Woolins JD (1995) Polyhedron **14**: 3367
- [13] Ellermann J, Sutter J, Knoch FA, Moll M (1993) Angew Chem **105**: 763; (1993) Angew Chem Int Ed Engl **32**: 700
- [14] Ellermann J, Sutter J, Knoch FA, Moll M, Bauer W (1994) Z Naturforsch **49b**: 1763
- [15] Ellermann J, Sutter J, Knoch FA, Moll M (1994) Chem Ber **127**: 1015
- [16] Ellermann J, Gabold P, Schelle C, Knoch FA, Moll M, Bauer W (1995) Z Anorg Allg Chem **621**: 1832
- [17] Schmidpeter A, Burget G (1985) Angew Chem **97**: 602; (1985) Angew Chem Int Ed Engl **24**: 580
- [18] Schmidpeter A, Steinmüller F, Sheldrick WS (1989) Z Anorg Allg Chem **579**: 158

- [19] Slawin AMZ, Smith MB, Woollins JD (1996) *J Chem Soc Chem Commun* 2095
- [20] Hoffmann D, Bauer W, Hampel F, van Eikema Hommes NJR, Schleyer PvR, Otto P, Pieper U, Stalke D, Wright DS, Snaith R (1994) *J Am Chem Soc* **116**: 528 und die dort zit. Lit.
- [21] Ellermann J, Schütz M, Heinemann FW, Moll M (1998) *Z Anorg Allg Chem* **624**: 257
- [22] Ellermann J, Schütz M, Heinemann FW, Moll M, Bauer W (1997) *Chem Ber/Recueil* **130**: 141
- [23] Kizilkilic N, Schuchmann HP, von Sonntag C (1980) *Can J Chem* **58**: 2819
- [24] Dehnicke K, Weller F (1997) *Coord Chem Rev* **158**: 103 und die dort zit. Lit.
- [25] Schmidbaur H, Jonas G (1967) *Chem Ber* **100**: 1120
- [26] Cristau HJ (1994) *Chem Rev* **94**: 1299
- [27] Cristau HJ, Chiche K, Kadoura J, Torreilles E (1988) *Tetrahedron Lett* **29**: 3931
- [28] Cristau HJ, Kadoura J, Chiche L, Torreilles E (1989) *Bull Soc Chim Fr* 515
- [29] Fussa O, Kauzlarich S, Dye JL, Teo BK (1985) *J Am Chem Soc* **107**: 3728
- [30] Grossel MC, Evans FA, Hriljac JA, Morton JR, LePage Y, Preston KF, Sutcliffe LH, Williams AJ (1990) *J Chem Soc Chem Commun* 439
- [31] Schmettow W, Lipka A, von Schnering HG (1974) *Angew Chem* **86**: 379; (1974) *Angew Chem Int Ed Engl* **13**: 345
- [32] Korber N, von Schnering HG (1996) *Chem Ber* **129**: 155
- [33] Jakobs H, Hassiepen KM (1985) *Z Anorg Allg Chem* **531**: 108
- [34] Greenwood NN, Earnshaw A (1988) *Chemie der Elemente*, 1. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim Basel Cambridge New York, S 620
- [35] Gregory K, Bremer M, Schleyer PvR, Klusener PAA, Brandsma L (1989) *Angew Chem* **101**: 1261; (1989) *Angew Chem Int Ed Engl* **28**: 1224
- [36] Gemünd B, Nöth H, Sachdev H, Schmidt M (1996) *Chem Ber* **129**: 1335
- [37] Harder S, Prosenc MH (1996) *Angew Chem* **108**: 101; (1996) *Angew Chem Int Ed Engl* **35**: 97
- [38] Ward DL, Huang RH, Kuchenmeister ME, Dye JL (1990) *Acta Cryst* **C46**: 1831
- [39] Dawes SB, Ward DL, Huang RH, Dye JL (1986) *J Am Chem Soc* **108**: 3534
- [40] Müller V, Ahle A, Frenzen G, Neumüller B, Dehnicke K (1993) *Z Anorg Allg Chem* **619**: 1247
- [41] Regitz M, Scherer OJ (1990) *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*. Thieme, Stuttgart, S 24
- [42] Holleman – Wiberg (1995) *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl. de Gruyter, Berlin, S 1838
- [43] Ernst L (1980) ¹³C-NMR-Spektroskopie. Steinkopff, Darmstadt, S 86
- [44] Andrews GT, Colquhoun IJ, McFarlane W (1983) *Polyhedron* **2**: 783
- [45] Fyfe CA (1983) *Solid State NMR for Chemists*. CFC Press, Guelph, Ontario, Kanada, S 474 f
- [46] Harris RK, Wilkes PJ, Wood PT, Woollins JD (1989) *J Chem Soc Dalton Trans* 809
- [47] Herzfeld J, Berger AE (1980) *J Chem Phys* **73**: 6021
- [48] Whiffen DH (1956) *J Chem Soc* 1350
- [49] Maslowsky E Jr (1977) *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*. Wiley, New York London Sydney Toronto, S 399
- [50] Bullard WR, Taylor MJ (1981) *Aust J Chem* **34**: 1337
- [51] Costes RM, Folcher G, Plurien P, Rigny P (1976) *Inorg Nucl Chem Letters* **11**: 13
- [52] Dale J, Kristiansen PO (1972) *Acta Chim Scand* **26**: 1471
- [53] Ellermann J (unveröffentlichte Arbeiten)
- [54] Lindner E, Rau A, Käss V, Bennett MA, Neumann H (1989) *Inorg Synth* **26**: 161
- [55] Weidlein J, Müller U, Dehnicke K (1981) *Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente*. Thieme, Stuttgart New York, S 176 ff
- [56] Nöth H, Meinel L (1967) *Z Anorg Allg Chem* **349**: 225
- [57] Eichele K, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Kanada B3H4J3. Internet: <http://ramsey.chem.dal.ca/programs.html>