Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide, 41 [1]

Synthese, Struktur und Eigenschaften neuer silyl-, germyl- und stannylsubstituierter Heptaphosphane(3) $P_7(MPh_3)_3$ mit $M = Si, Ge, Sn$

Chemistry and Structural Chemistry of Phosphides and Polyphosphides, 41 [1]

Synthesis, Structure and Properties of New Silyl, Germyl and Stannyl Substituted Heptaphosphanes(3) $P_7(MPh_3)_3$ with $M = Si, Ge, Sn$

Carlos Mujica, Dieter Weber und Hans-Georg von Schnering*

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Z. Naturforsch. **41b**, 991–999 (1986); eingegangen am 20. März 1986

Silyl-, Germyl- und Stannyl-substituted Heptaphosphanes(3),
3,5,7-Triphenylmetalla[2.2.1.0^{2,6}]hepta-phosphanes, Structures, Raman Spectra,
³¹P NMR Spectra

New derivatives $P_7(MPh_3)_3$ ($M = Si, Ge, Sn$) of the heptaphosphanortricyclen cage were synthesized by reactions of $P_7(SiMe_3)_3$ with compounds $ClMPh_3$. The driving force of the reaction is the lower solubility of the $P_7(MPh_3)_3$ compounds. Whereas crystals of $P_7(SiMe_3)_3$ are enantiomorphs, the new compounds $P_7(MPh_3)_3$ crystallize as racemates. With decreasing M size, the nortricyclen cage P_7 is slightly twisted about the 3-fold axis. The main P–P bond lengths in the cage follow the relation A (basal) = 221.8 pm > B (basal-equatorial) = 219.0 pm > C (equatorial-apical) = 218.5 pm. The mean bond lengths P–Si = 228.6 and P–Ge = 234.9 and P–Sn = 253.5 pm are slightly larger than the standard single bond distances. The IR absorptions show only very small M-dependent variations in the characteristic internal cage vibrations. Similar effects are recognized in the ³¹P NMR chemical shifts.

1. Einleitung

Das Nortricyclengerüst des Heptaphosphans(3) ist das Strukturelement der Alkali- und Erdalkaliphosphide M_3P_7 ($M = Li$ bis Cs) bzw. M'_3P_{14} ($M' = Sr, Ba$) [2, 3]. Durch geeignete Reaktionen läßt sich das Clusteranion P_7^{3-} in Moleküle P_7R_3 überführen [4], letztlich auch eine Bestätigung für die Gültigkeit des Zintl-Konzeptes für die festen Phasen. Abgesehen von $P_7(CMe_3)_3$ liegen inzwischen für alle Verbindungen des Typs $P_7(MMe_3)_3$ mit $M = Si, Ge, Sn, Pb$ Röntgenstrukturanalysen vor [4b, c, 5]. Die azentrisch in der Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4) kristallisierenden isotypen Verbindungen sind enantiomorph. Für die Sn- und Pb-Verbindungen konnte die absolute Konfiguration bestimmt werden [5]. Wir berichten hier über Darstellung, Struktur und Eigenschaften der neuen Derivate des Heptaphosphans(3) $P_7[M(C_6H_5)_3]_3$ mit $M = Si, Ge$ und Sn .

2. Darstellung

Zur Darstellung der Verbindungen $P_7(MPh_3)_3$ gibt es mehrere Synthesewege. Eine Variante nutzt die Bildung der Alkalimetallhalogenide bei der heterogenen Reaktion von z.B. Na_3P_7 , f [4c] bzw. von Li_3P_7 solv. [6] mit Triphenylchlorsilan. Andere Wege haben sich bei homogenen Reaktionen eröffnet, nämlich durch die Substitution der Me_3Si -Gruppe durch Ph_3M -Gruppen [4c, 5]. Bei diesen Reaktionen ist die Beeinflussung des folgenden Gleichgewichts wesentlich:

Die Bildung der Reaktionsprodukte wird begünstigt, wenn eines dieser Produkte oder auch beide aus dem Gleichgewicht in heterogener Reaktion entfernt werden. Das kann z.B. durch die Kristallisation von $P_7(MR_3)_3$ oder durch die Verdampfung des leicht flüchtigen Me_3SiCl erfolgen. Ist $P_7(MR_3)_3$ im gewählten Lösungsmittel schwerer löslich als $P_7(SiMe_3)_3$, so wird nahezu quantitativer Umsatz erreicht. Beispiele hierfür sind $P_7(SnMe_3)_3$ [4c] und $P_7(PbMe_3)_3$ [5]. Dagegen bilden sich keine nachweisbaren Mengen von $P_7(GeMe_3)_3$ bei der Reaktion von $P_7(SiMe_3)_3$ mit Me_3GeCl , da beide Heptaphos-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. h. c. H. G. von Schnering.

phane(3) in DME gleich gut löslich sind [7]. Mit Ph_3GeCl gelingt die Ummetallierung jedoch in ausgezeichneter Ausbeute, da Tris(triphenylgermyl)-heptaphosphan(3) (2) schwerlöslich ist. Eine vergleichbar geringe Löslichkeit in DME besitzen Tris(triphenylsilyl)heptaphosphan(3) (1) und Tris(triphenylstannyl)heptaphosphan(3) (3). Sie sind deshalb gleichfalls in hoher Ausbeute auf dem beschriebenen Wege zugänglich. Aus der homogenen DME-Lösung von $\text{P}_7(\text{SiMe}_3)_3$ und Ph_3MCl ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$) fällt bei -50°C farbloses, mikrokristallines Reaktionsprodukt $\text{P}_7(\text{MPh}_3)_3$ aus, wenn in regelmäßigen Abständen Me_3SiCl abgezogen wird. Für quantitative Umsätze benötigt man bei 1 einige Tage, bei 2 und 3 aber nur wenige Stunden, was der abnehmenden Löslichkeit in DME entspricht.

In benzolischer Lösung bilden (1) und (3) farblose Einkristalle, deren Solvensanteil jedoch unterschiedlich ausfällt. Die Kristalle von (2) lassen sich mit dem bislang besten Resultat in THF züchten. Die Verbindungen (1) bis (3) lösen sich recht gut in Benzol und Toluol, weniger gut dagegen in Dimethoxyethan (DME). An der Luft verwittern die Kristalle $\text{P}_7(\text{MPh}_3)_3 \cdot \text{solv}$, indem sie das Solvens abgeben. Ein merklicher Abbau des Moleküls $\text{P}_7(\text{MPh}_3)_3$ erfolgt dabei jedoch nicht, obwohl die Produkte in Lösung sehr empfindlich mit Sauerstoff und Feuchtigkeit reagieren. Mikrokristallines, lösungsmittelfreies $\text{P}_7(\text{MPh}_3)_3$ entsteht aus eingegengter Toluollösung. Hier ist an dem polykristallinen Material auch nach einwöchiger Lagerung an der Luft keine nennenswerte Zersetzung zu beobachten. Offenbar schützt oberflächlich an den Kristallen gebildetes Hydrolyseprodukt (z. B. Ph_3MOH) das Kristallinnere vor weiterer Zersetzung. Solvensfreies $\text{P}_7(\text{SiPh}_3)_3$ schmilzt bei 215°C , wobei hier ein rascher Abbau des Moleküls einsetzt. Die beiden anderen solvensfreien Derivate $\text{P}_7(\text{GePh}_3)_3$ und $\text{P}_7(\text{SnPh}_3)_3$ zersetzen sich schon bei $\sim 170^\circ\text{C}$, ohne die Schmelze erreicht zu haben.

3. Spektroskopische Untersuchungen

3.1. ^{31}P -NMR-Spektroskopie

Die ^{31}P -NMR-Spektren der in Benzol gelösten Verbindungen (1), (2) und (3) zeigen die für P_7R_3 -Moleküle typische Aufteilung der Resonanzlagen strukturell unterschiedlicher P-Atome: $\delta(\text{P, basal}) = -156$ bis -159 ppm; $\delta(\text{P, apical}) = -94$ bis -106 ppm, $\delta(\text{P, äquatorial}) = +12$ bis -4 ppm.

Tab. I. Chemische Verschiebung $\delta(^{31}\text{P})$ der Verbindungen $\text{P}_7(\text{MPh}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$).

Verbindung	Chemische Verschiebung [ppm] ^a		
	$\delta[\text{P, apical}]$	$\delta[\text{P, äquatorial}]$	$\delta[\text{P, basal}]$
$\text{P}_7(\text{SiPh}_3)_3$	-105	+ 4	-156
$\text{P}_7(\text{GePh}_3)_3$	- 94	+12	-158
$\text{P}_7(\text{SnPh}_3)_3$	-106	- 4	-159

^a Bezogen auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard. Negatives Vorzeichen der chemischen Verschiebung bedeutet Verschiebung nach hohem Feld relativ zum Standard.

Alle drei Verbindungen sind bezüglich ihrer Spektren-Feinstruktur mit $\text{P}_7(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{P}_7(\text{SnMe}_3)_3$ [4c] vergleichbar. Die Substitution des am äquatorialen, homoatomar 2-bindigen P-Atom gebundenen Si-Atoms durch Ge bzw. Sn führt zu einer geringfügigen Veränderung der chemischen Verschiebung $\delta(\text{P, äquatorial})$ von $+4$ ppm ($\text{M}=\text{Si}$) über $+12$ ppm ($\text{M}=\text{Ge}$) zu -4 ppm ($\text{M}=\text{Sn}$), also näherungsweise proportional zur Elektronegativitätsdifferenz $\text{EN}(\text{P}) - \text{EN}(\text{Si, Ge, Sn})$. Diesem Trend folgt auch der von M. Baudler *et al.* [8] beim symmetrischen P_7Me_3 gefundene Wert für $\delta(\text{P, apical}) = -91,9$ ppm bzw. $\delta(\text{P, äquatorial}) = +65,2$ ppm (EN nach Allred-Rochow: P: 2,05; C: 2,50; Si: 1,74; Ge: 2,02; Sn: 1,72).

Die chemische Verschiebung der drei basalen P-Atome verändert sich durch die unterschiedliche Substitution an P(äquatorial) nur sehr wenig ($\delta(\text{P, basal}) \sim -157 \pm 3$ ppm). Die Resonanz von P(äquatorial) ist aber in Molekülen des Typs $\text{P}_7(\text{MPh}_3)_3$ gegenüber derjenigen von $\text{P}_7(\text{MMe}_3)_3$ [4c] um durchschnittlich 10 ppm nach Tieffeld verschoben, was sich auf die größere Elektronegativität der MPh_3 -Einheit relativ zu MMe_3 zurückführen läßt. Im Gegensatz zu P_7Me_3 [8] sind bei den ^{31}P -NMR-Spektren von (1), (2) und (3) keinerlei Hinweise auf asymmetrisch substituierte Moleküle $\text{P}_7(\text{MPh}_3)_3$ zu erkennen.

3.2. IR- und Raman-Spektroskopie

Sämtliche Derivate $\text{P}_7(\text{MPh}_3)_3 \cdot \text{solv}$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$) zeigen neben den Schwingungen der Phenylgruppen charakteristische Banden von Schwingungen des P_7M_3 -Gerüsts [10], wie dies aus dem Vergleich der FTIR- und Ramanspektren der Verbindungen (1) bis (3) in Abb. 1 hervorgeht.

Abb. 1. a) Ramanspektren ($100\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$) und b) FTIR-Spektren ($50\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) der Verbindungen **(1)**, **(2)** und **(3)**. Schwingungsbanden des P_7 -Gerüsts sind schwarz markiert.

Tab. II. Charakteristische Schwingungen [cm^{-1}] des P_7 -Fragments in **1**, **2** und **3**.

Zuordnung	$P_7(\text{SiPh}_3)_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (1)		$P_7(\text{GePh}_3)_3 \cdot (\text{THF})_2$ (2)		$P_7(\text{SnPh}_3)_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_3$ (3)	
	FTIR	RE	FTIR	RE	FTIR	RE
P_7	–	505 m	–	506 m	–	496 m
$M\text{--}P_7$	–	540 m	375 w	375 w	340 s	338 s
P_7	–	407 vs	413 w	413 vs	405 m	409 s
P_7	356 m	360 s	360 ?	362 s	360 m	360 w
P_7	273 w	275 s	284 m	290 w	–	281 w

Bem.: Die Intensitäten sind mit vs: sehr stark; s: stark; m: mittel; w: schwach gekennzeichnet.

Vor allem im Ramanspektrum sind Schwingungen des P_7 -Fragments bei ~ 505 , 410 , 360 und 270 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Ihre Lage ändert sich in Abhängigkeit von der Masse M nur geringfügig (Tab. II), so daß letztlich die hier festgestellten Schwingungen des P_7 -Clusters mit jenen der Derivate $P_7(\text{MMe}_3)_3$ ($M = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) [4c] recht gut übereinstimmen.

4. Röntgenstrukturanalysen

Die Strukturen von **(1)**, **(2)** und **(3)** wurden an Solvaten bestimmt. Ausgesuchte Kristalle wurden in Nujol, das mit dem entsprechenden Solvens angereichert war, sortiert und in einer mit Argon gespülten Glaskapillare mit Siliconfett befestigt. Die Intensitäten wurden mit einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer gemessen. In Tab. III sind die Zellparameter und

die wichtigsten kristallographischen Daten zusammengefaßt. Die Strukturanalyse von **(1)** und **(2)** beruht auf einem reduzierten Datensatz. In beiden Fällen reichten aber die vorhandenen Daten aus, um die wesentlichen Strukturelemente mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Alle numerischen Rechnungen wurden mit dem System SHELXTL [9] am Rechner Eclipse 250 des MPI-FKF Stuttgart durchgeführt. Mit Hilfe direkter Methoden konnten die Phasen bestimmt werden. Aus der Fouriersynthese ließen sich die Positionen der Metall- und P-Atome entnehmen. Die Lage der C- und O-Atome war dann über die Differenz-Fouriersynthese zugänglich. Die Positionen der H-Atome wurden berechnet, wobei als Temperaturfaktor $U(H) = 1,2 U(C)$ angesetzt wurde. Schwierigkeiten bereitete bei $P_7(GePh_3)_3 \cdot \text{solv}$ **(2)** die Zuordnung der Elektronendichte zu Atomen der Lösungsmittelmoleküle. Es wurden aus der Differenz-Fouriersynthese acht C-Atome und zwei O-Atome entnommen. Neben einem vollständigen THF-Molekül bleiben aber zwei nicht zusammenhängende Bruchstücke von drei bzw. zwei Atomen übrig. Die exakte Zahl der Lösungsmittelmoleküle pro Formeleinheit ist also auf diesem Wege nicht zu ermitteln.

Bei $P_7(SnPh_3)_3 \cdot (C_6H_6)_3$ **(3)** tritt in der Differenz-Fouriersynthese neben den drei Sn-Atomen und sieben P-Atomen eine singuläre Elektronendichte auf.

Diese besitzt zu benachbarten Atomen Abstände, die keinerlei direkte chemische Bindung zulassen. Die Elektronendichte liegt zwischen jener von P und C, wenn von einer vollständigen Besetzung der Position ausgegangen wird. Möglicherweise handelt es sich hierbei um eingelagertes Argon, das eine statische Fehlbesetzung im Kristall aufweist. Ein weiteres Modell zur Beschreibung dieser Elektronendichte geht von der Annahme eines H_2O -Moleküls aus. Dem widerspricht jedoch das empfindliche Verhalten der Verbindung gegenüber H_2O in Lösung.

5. Ergebnisse

Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren der P- und M-Atome sind in Tab. IV angegeben.

Wesentliche Bindungslängen und -winkel sind in Tab. V enthalten. Abb. 2 zeigt stellvertretend für die Strukturen **(1)** bis **(3)** ein Stereobild der Elementarzelle von **(2)**. Zur besseren Übersicht sind hierbei die THF-Moleküle sowie die H-Atome nicht berücksichtigt. In der Molekülstruktur von $P_7(MPh_3)_3$ (Abb. 3) sind die Bindungslängen und -winkel gekennzeichnet. Weitere Angaben zu den Strukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52006, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. III. Kristallographische Daten von **1**, **2** und **3**.

Verbindung	$P_7(SiPh_3)_3 \cdot (C_6H_6)_2$ (1)	$P_7(GePh_3)_3 \cdot (THF)_2$ (2)	$P_7(SnPh_3)_3 \cdot (C_6H_6)_3$ (3)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Gitterkonstanten			
<i>a</i> (pm)	2211,7(6)	1521,8(8)	2284,0(2)
<i>b</i>	2052,9(6)	1751,7(10)	
<i>c</i>	1393,5(4)	1494,1(9)	
α (°)		110,15(4)	104,28(8)
β	98,84(2)	108,68(4)	
γ		110,04(5)	
Raumgruppe; <i>Z</i>	$P2_1/n$ (14); 4	$P\bar{1}$ (2); 2	$R\bar{3}$ (148); 6
Dichte d_x (g · cm ⁻³)	1,149	1,388	1,464
Meßgerät	Syntex-Vierkreisdiffraktometer; Graphitmonochromator; Scintillationszähler		
Strahlung	CuK α	MoK α	MoK α
Meßbereich; Scan	$\lambda = 154,056$ pm	$\lambda = 71,069$ pm	
Absorptionskorrektur	$6^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$
(empirisch)	11 <i>hkl</i> ; ψ -Scan	10 <i>hkl</i> ; ψ -Scan	10 <i>hkl</i> ; ψ -Scan
$N(hkl)$; $N'(hkl)$ mit $I \geq 3\sigma(I)$	3202; 2991	9395; 9130	12038; 8635
Strukturverfeinerung	Programmsystem SHELXTL [9]; Direkte Methoden		
<i>R</i> (aniso)	0,092	0,045	0,042

Tab. IV. Ortsparameter und U_{ij} [pm^2] der Temperaturfaktoren für P und M-Atome der Verbindungen **1**, **2** und **3**. U_{ij} ist definiert für $\exp[-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + \dots + 2U_{12} h k a^* b^*)]$ (Standardabweichung in Klammern).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	$U_{\text{equiv.}}$
P₇(SiPh₃)₃ · (C₆H₆)₂ (1)										
P21	0,9456(2)	0,2037(2)	0,7727(3)	777(29)	691(30)	776(30)	39(25)	75(23)	– 43(24)	752(18)
P22	0,8579(2)	0,2676(2)	0,5818(3)	814(32)	701(31)	808(32)	102(25)	73(26)	– 8(25)	779(19)
P23	0,8673(2)	0,1079(2)	0,6129(3)	773(29)	665(29)	733(29)	47(24)	60(23)	– 20(24)	729(17)
P30	0,8527(2)	0,1962(2)	0,6947(3)	742(28)	739(29)	773(30)	51(26)	135(23)	– 52(26)	749(17)
P31	0,0006(2)	0,1926(2)	0,6557(3)	753(29)	785(31)	926(34)	43(27)	150(25)	66(28)	819(18)
P32	0,9445(2)	0,2431(2)	0,5330(3)	896(34)	921(35)	833(34)	52(28)	230(27)	126(28)	873(20)
P33	0,9443(2)	0,1354(2)	0,5403(3)	877(32)	865(33)	742(31)	148(27)	144(25)	– 96(26)	826(19)
Si1	0,9693(2)	0,1111(2)	0,8626(3)	794(31)	741(30)	735(31)	38(27)	135(25)	19(26)	754(18)
Si2	0,8815(2)	0,3660(2)	0,6537(4)	927(37)	683(34)	1387(48)	75(29)	– 119(34)	– 87(32)	1028(24)
Si3	0,7909(2)	0,0966(2)	0,4849(3)	723(30)	708(31)	714(31)	13(25)	56(25)	17(26)	720(18)
P₇(GePh₃)₃ · (THF)₂ (2)										
P21	0,0430(1)	0,27180(9)	0,0738(1)	437(6)	470(7)	423(6)	218(6)	181(5)	247(5)	452(6)
P22	0,8428(1)	0,15082(9)	0,1009(1)	430(6)	511(7)	466(7)	223(6)	211(5)	250(6)	478(7)
P23	0,0935(1)	0,24843(9)	0,2911(1)	430(6)	467(7)	402(6)	190(6)	171(5)	219(5)	459(6)
P30	0,9928(1)	0,28719(8)	0,1973(1)	476(7)	441(6)	433(6)	240(5)	207(5)	202(5)	461(6)
P31	0,0331(1)	0,13437(9)	0,0221(1)	503(7)	474(7)	436(6)	241(6)	239(6)	204(6)	482(7)
P32	0,8918(1)	0,05129(8)	0,0305(1)	463(7)	414(6)	484(7)	183(6)	180(6)	193(5)	498(7)
P33	0,0571(1)	0,11368(9)	0,1643(1)	497(7)	492(7)	485(7)	279(6)	214(6)	267(6)	485(7)
Ge1	0,23144(4)	0,36583(3)	0,16144(4)	436(3)	431(3)	433(3)	207(2)	194(2)	224(2)	444(3)
Ge2	0,73095(4)	0,13094(4)	0,93402(4)	438(3)	497(3)	468(3)	236(2)	184(2)	217(2)	492(3)
Ge3	0,01521(4)	0,18700(4)	0,38083(4)	502(3)	528(3)	435(3)	247(2)	228(2)	261(2)	489(3)
P₇(SnPh₃)₃ · (C₆H₆)₃ (3)										
P21	0,1195(1)	0,3995(1)	0,5630(1)	496(12)	543(12)	513(12)	180(10)	191(10)	205(10)	504(9)
P22	0,9663(1)	0,3136(1)	0,5272(1)	488(12)	566(13)	535(12)	159(10)	194(10)	234(10)	517(9)
P23	0,0286(1)	0,3205(1)	0,4133(1)	516(12)	534(12)	534(12)	196(10)	226(10)	177(10)	513(9)
P30	0,0525(1)	0,30373(9)	0,5049(1)	526(12)	481(11)	574(12)	210(9)	205(10)	216(10)	505(9)
P31	0,0667(1)	0,4618(1)	0,5346(1)	606(13)	473(12)	633(14)	207(10)	257(11)	192(10)	552(10)
P32	0,9658(1)	0,4065(1)	0,5180(1)	571(13)	613(13)	593(13)	296(11)	277(11)	259(11)	544(10)
P33	0,0014(1)	0,4073(1)	0,4358(1)	622(13)	560(13)	589(13)	273(11)	265(11)	278(11)	544(10)
Sn1	0,19480(2)	0,42730(3)	0,50085(3)	497(3)	513(3)	544(3)	209(2)	213(2)	213(3)	493(2)
Sn2	0,99723(2)	0,33903(2)	0,64675(3)	475(3)	489(3)	515(3)	152(2)	163(2)	187(2)	489(2)
Sn3	0,91421(3)	0,24981(3)	0,34940(3)	531(3)	519(3)	555(3)	211(3)	196(3)	202(3)	519(2)

Tab. V. Wesentliche Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$] von **1**, **2** und **3** (vgl. Abb. 3).

	P₇(SiPh₃)₃ · (C₆H₆)₂ (1)	P₇(GePh₃)₃ · (THF)₂ (2)	P₇(SnPh₃)₃ · (C₆H₆)₃ (3)
Bindungsabstand [pm]			
A	221,7(3)	221,5(3)	222,1(4)
B	218,2(3)	219,5(2)	219,4(6)
C	218,0(6)	218,8(5)	219,1(8)
D	228,6(6)	234,9(1)	253,5(11)
E	190(4)	195(1)	214(1)
Bindungswinkel [$^\circ$]			
β_1	101,9(5)	102,6(1)	102,6(5)
β_2	106,5(2)	105,6(1)	105,8(3)
$\Delta\beta$	4,6	3,0	3,2
γ	102,2(2)	103,0(1)	102,8(2)
δ	98,5(9)	97,9(3)	97,9(9)
ε_1	109,3(6)	110,1(5)	105,8(12)
ε_2	101,6(7)	96,8(5)	95,4(41)

Abb. 2. Stereobild der Elementarzelle von Verbindung (2). Die Atome des Solvens THF sowie alle H-Atome sind weggelassen.

6. Diskussion

Die Bindungsabstände und Bindungswinkel innerhalb des polycyclischen P_7 -Systems werden durch die Substituentenvariation von Ph_3Si- bis Ph_3Sn- nur geringfügig beeinflusst. In der Dreiring-Basis ist wie erwartet der P–P-Abstand ($A = 221,7$ pm (1); 221,5 pm (2) bzw. 222,1 pm (3)) größer als Abstand B von der Basis zur Brücke ($B = 218,2$ pm (1); 219,5 pm (2) bzw. 219,4 pm (3)) und auch Abstand C von der Brücke zur Spitze des Nortricyclenclusters ($C = 218,0$ pm (1); 218,5 pm (2) bzw. 219,1 pm (3)). Die Werte entsprechen im wesentlichen den Abständen in der homologen Reihe $P_7(MMe_3)_3$ ($M = Si, Ge, Sn, Pb$) [4b, c, 5]. Dies gilt auch für die Abstände P–M ($D = 228,6$ pm (1); 234,9 pm (2) bzw. 253,5 pm (3)) und M–C ($E = 190,0$ pm (1); 195,0 pm (2) bzw. 214,0 pm (3)), wobei $\bar{d}_{P-M} = D$ die für diesen Verbindungstyp charakteristische geringfügige Verlängerung gegenüber den aus den Atomradien (P: 111 pm; Si: 117 pm; Ge: 122 pm; Sn: 141 pm) abgeleiteten Werte zeigt. Mit wachsendem Abstand $d(P-M) = D$ wird die Bindung P–M zunehmend in Richtung auf den Polycyclus gedreht. Entsprechend wird der nichtbindende Abstand zwischen M und dem übernächsten Brückenatom zunehmend reduziert: $d'(P-Si) = 391$ pm; $d'(P-Ge) = 386$ pm; $d'(P-Sn) = 378$ pm. In ähnlicher Weise wird auch der ψ -Tetraederwinkel am P-Atom der Brücke kleiner. Sterische Erwägungen lassen sich somit für diese Winkelverkleinerung kaum als Begründung anführen.

Die inneren Winkel α , γ und δ (Abb. 3; Tab. V) ändern sich praktisch nicht. Wie bei den Derivaten $P_7(MMe_3)_3$ liefert aber das Winkelpaar

β_1 und β_2 ein gutes Maß für die Verdrillung des P_7 -Clusters um die dreizählige Achse. Wie aus Tab. V zu entnehmen ist, wird die Differenz $\beta_2 - \beta_1$ in der Reihe $P_7(SiPh_3)_3$, $P_7(GePh_3)_3$ und $P_7(SnPh_3)_3$ stetig kleiner: Die Verdrillung wird also in dieser Reihenfolge kleiner.

Die markanteste Änderung lassen die Winkel ε_1 und ε_2 (Abb. 3; Tab. V) erkennen; sie differieren verglichen mit $P_7(MMe_3)_3$ noch stärker. An den anwachsenden Winkeln ε_1 und den absinkenden Winkeln ε_2 ist abzulesen, daß sich der Ligand $-MPh_3$ mit größer werdendem M-Atom in Richtung auf den dreigliedrigen P_3 -Ring der Basis verschiebt. Dieser Effekt ist stärker ausgeprägt als bei den analogen Derivaten $P_7(MMe_3)_3$. Der ψ -Tetraederwinkel am Brücken-P-Atom wird sowohl bei $P_7(MMe_3)_3$ als auch bei $P_7(MPh_3)_3 \cdot solv$ ($M = Si: 104,4^\circ$; $Ge: 103,3^\circ$; $Sn: 101,3^\circ$) mit zunehmender Größe von M kleiner.

Im Gegensatz zu den enantiomorph kristallisierenden Derivaten $P_7(MMe_3)_3$ [4b, c, 5] bildet $P_7(MPh_3)_3 \cdot solv$ im Kristall ein Racemat der Isomeren A und B (Abb. 4). Die simpelste Erklärung für das Auftauchen des Isomerengemischs A und B liefert die einleuchtende Annahme, daß das enantiomorphe Ausgangsprodukt $P_7(SiMe_3)_3$ zu ungefähr gleichen Anteilen aus Kristallen mit Isomer A und solchen mit Isomer B besteht. Der Ligandenaustausch $-SiMe_3$ gegen $-MPh_3$ würde dann unter Inversion von A nach B bzw. B nach A ablaufen. Eine nahezu gleichmäßige Verteilung der Isomeren A und B ausgehend z.B. von hauptsächlich A wäre nur denkbar, wenn der Ligandenaustausch über praktisch freies P_7^{3-} führen würde, was wir jedoch für wenig wahrscheinlich halten. In diesem Zusammen-

M = Si, Ge, Sn

Abb. 3. Molekülstruktur von $P_7(MPh_3)_3$ am Beispiel (2) mit den Bezeichnungen der wichtigsten Bindungslängen und -winkel (vgl. Tab. V).

Abb. 4. Isomerenpaar A und B des P_7M_3 -Gerüsts.

hang ist erwähnenswert, daß $P_7(SiMe_3)_3$ auch mit dem Ammoniumsalz $NEt_4^+Cl^-$ nach Freisetzung von $ClSiMe_3$ ein rotbraunes, polykristallines Produkt liefert, welches vermutlich $P_7^{3-}(NEt_4^+)_3$ ist.

Die Substitution von $-MMe_3$ durch $-MPh_3$ läßt sich, wie erwähnt, nur dann erfolgreich durchführen, wenn das Reaktionsprodukt $P_7(MPh_3)_3$ im gewählten Lösungsmittel verglichen mit $P_7(MMe_3)_3$ schwerlöslich ist und gleichzeitig das zweite Reaktionsprodukt $ClSiMe_3$ abdestilliert werden kann.

Ein eindrucksvolles Beispiel liefert hierfür die Umsetzung von $P_7(SiMe_3)_3$ mit $ClSiPh_3$ zu $P_7(SiPh_3)_3$. Im Lösungsmittel Toluol, das sowohl Ausgangsprodukt als auch Endprodukt gleichermaßen gut löst, wird keine nennenswerte Bildung von $P_7(SiPh_3)_3$ beobachtet. Dagegen tritt im Lösungsmittel Glyme, in dem $P_7(SiPh_3)_3$ sehr wenig löslich ist, nahezu quantitativer Umsatz im Sinne obiger Gleichung auf.

Nachdem mit $P_7(PbMe_3)_3$ erstmals ein Produkt mit P–Pb-Bindung strukturell charakterisiert werden konnte [5], wollten wir natürlich auch versuchen, das Molekül $P_7(PbPh_3)_3 \cdot solv$ in kristalliner Form zu isolieren. Zwar liegen bei der Umsetzung von $P_7(SiMe_3)_3$ mit $ClPbPh_3$ in 1,4 Dioxan Hinweise für einen partiellen Reaktionsumsatz vor, das Endprodukt scheint sich jedoch selbst bei Lichtabschluß rasch in noch nicht bestimmte Produkte zu zersetzen. Demnach ist das Derivat $P_7(PbPh_3)_3 \cdot solv$ wesentlich empfindlicher gegen Temperatur und vor allem Lichteinfluß als das Produkt mit der $PbMe_3$ -

Einheit, wenngleich sich auch dieses bei 140 °C rasch zersetzt.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon, das von Feuchtigkeit und Sauerstoff gereinigt war, mit Lösungsmitteln durchgeführt, die über Na/K-Legierung und Benzophenon destilliert wurden. Für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren stand ein Bruker-WH-300-Spektrometer mit einer Frequenz von 121,49 MHz am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Karlsruhe zur Verfügung. Bei allen Substanzen wurde Benzol bzw. deuteriertes Benzol als Lösungsmittel verwendet. Für die Ramanmessungen wurde ein modifiziertes Spektrometer Coderg T 800 mit einem Argon-10-m-Laser eingesetzt, während die FTIR-Spektren an einem FTIR-Spektrometer der Firma Bruker, Karlsruhe, durchgeführt wurden.

Darstellung von $P_7(MPh_3)_3$: In einem 250-ml-Rundkolben werden bei einer Temperatur von ~ -50 °C zu einem festen Gemisch von $P_7(SiMe_3)_3$ (9 mmol) und Ph_3MCl (27 mmol) über einen Tropftrichter 100 ml Dimethoxyethan (DME) zugegeben. Bei dieser Temperatur wird das Gemisch 1 h lang gerührt, danach die Kühlung entfernt und dann längere Zeit ((1): 4 d, (2): 5 h, (3): 2 h) bei R.T. die Reaktion sich selbst überlassen. Aus der klaren, blaßgelb gefärbten Lösung scheidet sich dann eine farblose, feinkristalline Masse der Zusammensetzung $P_7(MPh_3)_3$ ab. Me_3SiCl wird sukzessive durch Anlegen von Vakuum aus dem Gemisch abgezogen. Nach beendetem Umsatz wird die Lösung dekantiert und das ausgefallene Produkt in Benzol ((1) und (3)) bzw. THF (2) umkristallisiert. In allen drei Fällen ist die Ausbeute an Rohprodukt nahezu quantitativ.

Herrn Dr. K. Peters danken wir für die Messungen am Vierkreisdiffraktometer. Frau E.-M. Peters gilt unser Dank für die Hilfe bei den numerischen Auswertungen. Ebenso danken wir Herrn Dr. E. J. Zehnder für die Messungen der FTIR- und Raman-spektren. Schließlich möchten wir Prof. Fritz, Karlsruhe, und seinen Mitarbeitern für die Messung der ^{31}P -NMR-Spektren danken.

- [1] Mitt. 40: W. Höhle und H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **98**, 370 (1986).
 [2] H. G. v. Schnering, Catenation of Phosphorus Atoms, Chapt. 24, in Rheingold, A. L. (Ed.): *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1977.

- [3] W. Dahlmann und H. G. v. Schnering, *Naturwissenschaften* **59**, 420 (1972) und **60**, 429 (1973).

- [4] a) G. Fritz und W. Hölderich, *Naturwissenschaften* **62**, 573 (1975);
 b) W. Höhle und H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440**, 171 (1978);
 c) G. Fritz, K. D. Hoppe, W. Höhle, D. Weber,

- C. Mujica, V. Manriquez und H. G. v. Schnering, J. Organomet. Chem. **249**, 63 (1983);
d) M. Baudler, W. Faber und J. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **469**, 15 (1980).
- [5] D. Weber, C. Mujica und H. G. v. Schnering, Angew. Chem. **94**, 869 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1801; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 863 (1982).
- [6] a) M. Baudler, Th. Pontzen, J. Hahn, H. Ternberger und W. Faber, Z. Naturforsch. **35b**, 517 (1980);
b) W. Hönle, H. G. v. Schnering, A. Schmidpeter und G. Burget, Angew. Chem. **96**, 796 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 817 (1984).
- [7] C. Mujica, Dissertation, Universität Stuttgart 1984.
- [8] M. Baudler und Th. Pontzen, Z. Naturforsch. **38b**, 955 (1983).
- [9] SHELXTL, Crystal Structure Determination Program, Nicolet, XRD (1983).
- [10] a) W. Bues, M. Somer, W. Brockner und D. Grünewald, Naturwissenschaften **64**, 583 (1977);
b) W. Bues, M. Somer und W. Brockner, Z. Naturforsch. **35b**, 1063 (1980).