

Wechselwirkungen in Molekülkristallen, 156 [1, 2].

Kristallzüchtung und Strukturbestimmung von (Imidodiphosphat)-Alkalisalzen mit Kationen niedriger und hoher Koordinationszahlen

Interaction in Molecular Crystals, 156 [1, 2]. Crystal Growth and Structure Determination of Alkali(imidodiphosphate) Salts with Cations of Low and High Coordination Numbers

Hans Bock, Erik Heigel, and Norbert Nagel

Institut der Anorganischen Chemie der Universität Frankfurt,
Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt am Main

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Bock. Fax: +49 (0)69 798-29188.

Herrn Professor Bernd Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **55 b**, 773–784 (2000); eingegangen am 15. Mai 2000

Lipophilically Wrapped Polyolithium- and Polyrubidium-Ionclusters,
Imidodiphosphate Ligands

Imidodiphosphates $\text{N}[\text{PO}(\text{OR})_2]_2$ and Imidodiphosphonates $\text{N}[\text{POR}_2]_2$ are effective chelating ligands for a variety of metal cations including even Na^+ , for which a lipophilically wrapped hexameric polyion cluster has been structurally characterized. The corresponding hexameric lithium and polyrubidium ion complexes reported here exhibit considerable structural differences: The rather small Li^+ cations of coordination number five and tetraphenylimidodiphosphate form an isolated hexameric aggregate analogous to the Na^+ one, whereas the larger Rb^+ with coordination number seven and (3,4-dimethylphenyl)substituents crystallizes as a chain polymer. Based on the crystal structures, the dominant Coulomb attractions between cations and anions, the spatial requirement of the ligands and the essential phenyl/phenyl interactions in their lipophilic skin are discussed.

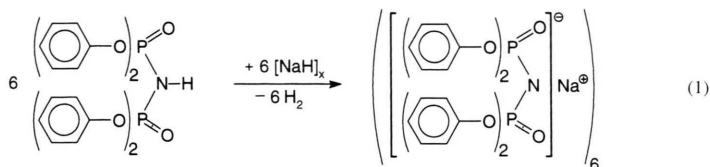
Ausgangspunkt: Das lipophil umhüllte Polyionen-Aggregat $\{\text{H}_{120}\text{C}_{144}\text{O}_{24}[(\text{OP})_2\text{N}^+\text{Na}^+]_6\}$ – ein Hexameres mit einem Na_6O_{12} -Kern in einem Kohlenwasserstoff-Ellipsoid [3]

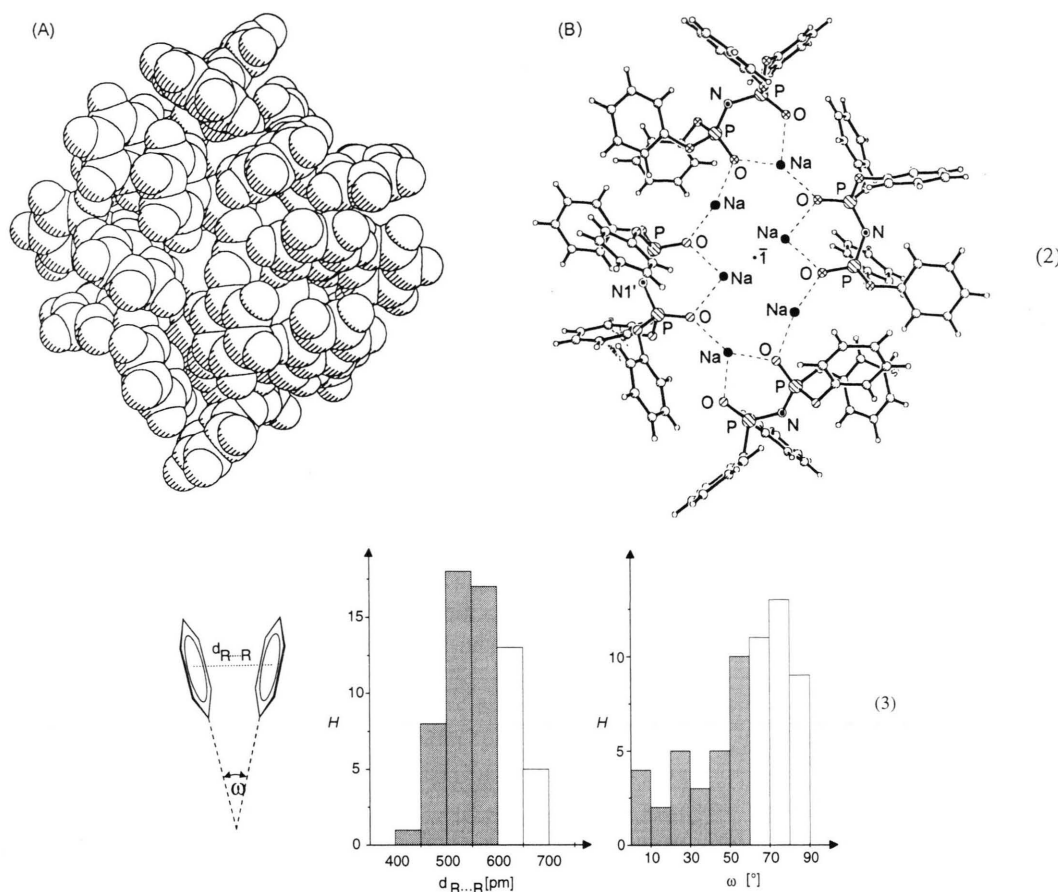
Ein Kristallstruktur-Befund [3] ließ uns erstmals das allgemeine und bislang nicht systematisch genutzte Prinzip lipophil umhüllter Polyionen-Aggregate erkennen: Imidodiphosphorsuretetraphenylester $[(\text{H}_5\text{C}_6\text{O})_2\text{PO}]_2\text{NH}$ [4], welcher als Brnsted-Säure mit Chelatzange $[\text{OPNPO}]^-$ zur Extraktion von Schwermetall-Ionen dient [5–8], kristallisiert nach der Umsetzung mit NaH in wasserfreiem Benzol als hexameres Natrium-tetraphenylimidodiphosphat · 2/3 Benzol (1).

Der $[\text{Na}_6\text{O}_{12}]^{+6}$ -Kern des Hexamers wird durch die 24 Phenylringe der Kohlenwasserstoffhaut lipophil umhüllt (2).

Der Cluster-Kern ist in seiner Hauptebene von einem Kranz aus vier Imidodiphosphat-Anionen umhüllt, zwei weitere überdachen ihn oberhalb und unterhalb. Ein Schnitt durch diese Tetrameren-Schicht (2: B) verdeutlicht die Ligandenkomplexierung der Metallzentren, welche um ein Inversionszentrum $\bar{1}$ angeordnet sind.

Die Na^+ -Kationen sind jeweils an vier Sauerstoff-Zentren mit Abständen $(\text{P}=\text{O}^\delta\cdots\text{Na}^+)$ zwischen 223 und 249 pm koordiniert. Die „innere“ Na^+ -Koordinationsphäre wird durch einen weiteren Kontakt $(\text{O}^\delta\cdots\text{Na}^+)$ mit 265 bis 305 pm





Abstand ergänzt [3]. Die Wechselwirkungen $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}^{\delta\ominus}$ sind nach ab initio-Berechnungen weitgehend ionisch [3] und rechtfertigen die Bezeichnung des Hexameren als Polyionen-Aggregat. MNDO-Berechnungen ausgehend von den Strukturdaten ergeben für die $(\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O})$ -Wechselwirkungen im Natriumoxid-Kern eine Gesamtenergie von über 5000 kJ mol^{-1} [3] und belegen, daß die thermodynamische Stabilität des Komplexes auf den Coulomb-Wechselwirkungen $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}^{\delta\ominus}$ beruht.

Die Phenyl/Phenyl-Wechselwirkungen in der lipophilen Hülle [3] lassen sich nach einem Literatur-bekannten [9] Modell aus den Zentroid/Zentroid-Abständen $d_{R...R}$ und den zugehörigen Diederwinkeln ω (3) abschätzen. Es resultiert eine Enthalpiedifferenz $\Delta\Delta H_f^{\circ} \sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}$, welche auf schwachen van der Waals-Anziehungen vom π/π - und σ_{CH}/π -Typ [10] beruht.

Die lipophile Umhüllung liefert somit nur einen geringen Beitrag zur beträchtlichen thermodynami-

schen Stabilität von Polyionen-Aggregaten, sichert jedoch ihre kinetische Stabilität und erhöht ihre Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen [11].

Zur Klärung des Multiparameter-Netzwerks der Selbstorganisation lipophil umhüllter Polyionen-Aggregate [2] bedarf es umfangreicher weiterer Untersuchungen. Der wichtige Teilaspekt des Einflusses der Kationen-Größe wird hier an den verschiedenartigen Strukturen der Tetraphenyl- und Tetra(3,4-dimethylphenyl)-imidodiphosphat-Salze mit $\text{Li}^{\oplus}$ ($V_{\text{Li}^{\oplus}} = 1.32 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) sowie $\text{Rb}^{\oplus}$ ($V_{\text{Rb}^{\oplus}} = 13.31 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) eingegrenzt.

Hexameres Lithium-tetraphenylimidodiphosphat

Eine Recherche in der Cambridge Structural Database liefert über 100 bekannte Kristallstrukturen von Imidodiphosphinsäure- $\text{HN}[\text{P}(\text{OR})_2]_2$ sowie Imidodiphosphorsäure-Derivaten $\text{HN}[\text{PO}(\text{OR})_2]_2$

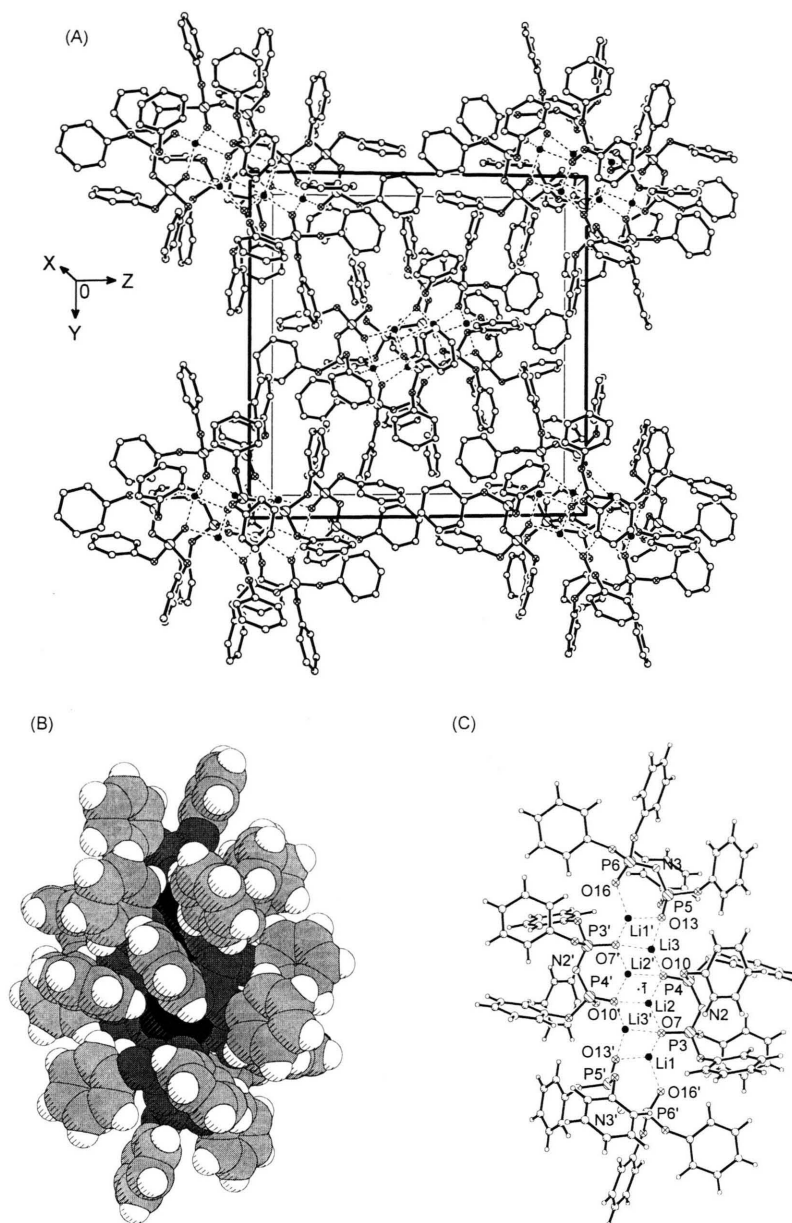
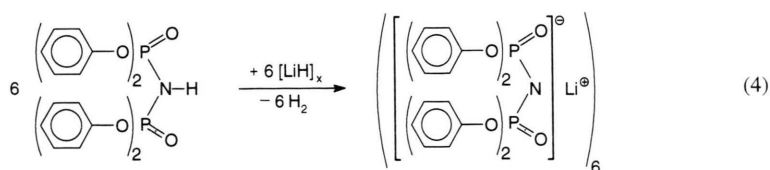


Abb. 1. Kristallstruktur des hexameren Lithium-tetraphenylimido-diphosphat bei 150 K: (A) Elementarzelle (monoklin, $P2_1/n$, $Z = 2$) in X-Richtung, (B) raumfüllende Darstellung (Li: schwarz, H: weiß, C: hellgrau, restliche: dunkelgrau) und (C) Aufsicht auf den zentralen Schnitt durch das lipophil umhüllte Polyionen-Aggregat (●: Li, ⊙: P, ⊗: O, ⊕: N, ○: C, ○: H).



und deren Salzen [2]. Von der Tetraphenylimido-diphosphinsäure $(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{NH}$ [12] sind auch die Strukturen ihrer Salze mit Sn(II) - [13] sowie Bi(III) -

Kationen [14] und die folgender Einschlußverbindungen bekannt: Ein Ethanol-haltiges Ag(I) -Salz [15], je ein Fe(III) -Salz mit Tetrahydrofuran

säuretetraphenylester-Lösung in wasserfreiem Toluol mit Lithiumhydrid darstellen (4).

Es kristallisiert aus der Reaktionslösung in farblosen Einkristallen mit geeigneten Reflexen zur Strukturbestimmung, welche die monokline Raumgruppe $P2_1/n$ (IT-Nr. 14) und $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle ergibt (Abb. 1).

Das lipophil umhüllte Lithium-Polyionenaggregat liegt wie das des Natrium-Salzes (1) hexamer vor. Die aggregierten Einheiten füllen die Elementarzelle vollständig aus (Abb. 1: A) und Lösungsmittelmoleküle lagern sich im Gegensatz zum Benzol enthaltenden Natrium-Salz [3] wegen fehlender Hohlräume nicht ein. Die kristallographische asymmetrische Einheit besteht aus drei Liganden mit drei zugehörigen Li^+ -Kationen und wird wie im Natrium-Salz durch ein kristallographisches Inversionszentrum $\bar{1}$ zu Hexameren ergänzt (Abb. 1: C), welche sich im Lithium-Salz über kristallographische 2_1 -Schraubenachsen ineinander überführen lassen.

Das hexamere Lithium-Polyionenaggregat wird wie das des Natriums (2) von einer Kohlenwasserstoff-Haut aus 24 Phenylringen lipophil umhüllt (Abb. 1: B). Vier Imidodiphosphat-Anionen umschließen den $[\text{Li}_6\text{O}_{12}]^{\oplus 6}$ -Kern (Abb. 1: C) und zwei weitere sind oberhalb und unterhalb der zentralen Tetrameren-Schicht angeordnet. Die deprotonierten Stickstoff-Zentren der Imidodiphosphat-Liganden weisen wie beim Natrium-Hexameren vom langgestreckten, flachen $[\text{Li}_6\text{O}_{12}]^{\oplus 6}$ -Kern nach außen (Abb. 1: C). In diesem koordinieren die Li^+ -Kationen jeweils an vier Sauerstoff-Zentren mit Abständen $\text{P}=\text{O}^{\delta-}\cdots\text{Li}^+$ zwischen 191 und 215 pm. Diese „inneren“ Li^+ -Koordinationsphären ergänzen weitere Kontakte $(\text{H}_5\text{C}_6)\text{O}^{\delta-}\cdots\text{Li}^+$ mit Abständen zwischen 240 und 295 pm (Tab. 1).

Die Koordinationsphären der drei nicht-symmetrieäquivalenten Lithium-Zentren $\text{Li}1$, $\text{Li}2$ und $\text{Li}3$ (Abb. 2) zeigen folgende Unterschiede: Das Zentrum $\text{Li}^{\oplus}1$ wird von drei Imidodiphosphat-Liganden umgeben; von denen einer (Abb. 2: A) mit Abständen $\text{P}=\text{O}^{\delta-}\cdots\text{Li}^{\oplus}$ von 191 pm zu $\text{O}16'$ und von 201 pm zu $\text{O}13'$ chelatartig koordiniert (Abb. 2: A). Die beiden anderen Liganden koordinieren jeweils einfach mit Kontakten $\text{Li}^{\oplus}\cdots\text{O}1$ von 193 oder $\text{Li}^{\oplus}\cdots\text{O}7$ von 203 pm und zusätzlicher Wechselwirkung zum 295 pm entfernten Zentrum $\text{O}8$ einer benachbarten Phenoxy-Gruppe

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel $[\circ]$ im Imidodiphosphat.

P(1)-O(1)	148.2(2)	P(2)-O(4)	148.4(2)
P(1)-O(2)	159.0(2)	P(1)-O(3)	159.1(2)
P(2)-O(5)	159.5(2)	P(2)-O(6)	157.9(2)
P(1)-N(1)	156.2(2)	P(2)-N(1)	156.5(2)
O(2)-C(1)	139.5(3)	O(3)-C(11)	140.8(3)
O(5)-C(21)	139.7(3)	O(6)-C(31)	140.0(3)
P(3)-O(7)	148.8(2)	P(4)-O(10)	148.4(2)
P(3)-O(8)	158.6(2)	P(3)-O(9)	157.6(2)
P(4)-O(11)	158.9(2)	P(4)-O(12)	158.4(2)
P(3)-N(2)	156.5(2)	P(4)-N(2)	156.9(2)
O(8)-C(41)	139.5(3)	O(9)-C(51)	140.5(3)
O(11)-C(61)	139.7(3)	O(12)-C(71)	140.4(3)
P(5)-O(13)	148.3(2)	P(6)-O(16)	147.5(2)
P(5)-O(14)	158.6(2)	P(5)-O(15)	159.1(2)
P(6)-O(17)	160.1(2)	P(6)-O(18)	159.3(2)
P(5)-N(3)	156.0(2)	P(6)-N(3)	157.2(2)
O(14)-C(81)	140.4(3)	O(15)-C(91)	139.6(3)
O(17)-C(101)	140.1(3)	O(18)-C(111)	138.8(3)
O(1)-P(1)-N(1)	119.1(1)	O(4)-P(2)-N(1)	118.7(1)
O(1)-P(1)-O(2)	105.3(1)	O(4)-P(2)-O(5)	110.1(1)
O(1)-P(1)-O(3)	112.8(1)	O(4)-P(2)-O(6)	106.0(1)
O(2)-P(1)-O(3)	103.7(1)	O(6)-P(2)-O(5)	100.4(1)
N(1)-P(1)-O(2)	111.4(1)	N(1)-P(1)-O(3)	103.6(1)
N(1)-P(2)-O(5)	109.2(1)	N(1)-P(2)-O(6)	110.8(1)
C(1)-O(2)-P(1)	127.1(2)	C(21)-O(5)-P(2)	124.0(2)
C(11)-O(3)-P(1)	121.5(1)	C(31)-O(6)-P(2)	126.4(2)
P(1)-N(1)-P(2)	131.6(1)		
O(7)-P(3)-N(2)	118.0(1)	O(10)-P(4)-N(2)	118.6(1)
O(7)-P(3)-O(9)	110.9(1)	O(10)-P(4)-O(11)	110.1(1)
O(7)-P(3)-O(8)	102.3(1)	O(10)-P(4)-O(12)	105.6(1)
O(9)-P(3)-O(8)	102.8(1)	O(12)-P(4)-O(11)	101.8(1)
N(2)-P(3)-O(8)	112.6(1)	N(2)-P(4)-O(11)	107.9(1)
N(2)-P(3)-O(9)	109.2(1)	N(2)-P(4)-O(12)	111.6(1)
C(41)-O(8)-P(3)	127.5(2)	C(61)-O(11)-P(4)	125.3(1)
C(51)-O(9)-P(3)	126.5(2)	C(71)-O(12)-P(4)	122.1(1)
P(3)-N(2)-P(4)	126.3(1)		
O(13)-P(5)-N(3)	119.1(1)	O(16)-P(6)-N(3)	120.3(1)
O(13)-P(5)-O(14)	104.9(1)	O(16)-P(6)-O(17)	112.6(1)
O(13)-P(5)-O(15)	111.9(1)	O(16)-P(6)-O(18)	106.4(1)
O(14)-P(5)-O(15)	99.9(1)	O(18)-P(6)-O(17)	103.5(1)
N(3)-P(5)-O(14)	112.2(1)	N(3)-P(6)-O(17)	104.2(1)
N(3)-P(5)-O(15)	107.1(1)	N(3)-P(6)-O(18)	108.8(1)
C(81)-O(14)-P(5)	120.3(2)	C(101)-O(17)-P(6)	121.8(1)
C(91)-O(15)-P(5)	119.1(1)	C(111)-O(18)-P(6)	128.1(2)
P(5)-N(3)-P(6)	127.2(1)		

(Tab. 1). Der mittlere Kontaktabstand $\text{Li}^{\oplus}1\cdots\text{O}$ beträgt 217 pm. Das Kation-Zentrum $\text{Li}^{\oplus}2$ (Abb. 2: B) wird von zwei Chelatungen mit Abständen $\text{Li}^{\oplus}\cdots\text{O}$ von 195 ($\text{O}4$), 201 ($\text{O}1$), 215 ($\text{O}7$) sowie 240 pm ($\text{O}10$) koordiniert und das Sauerstoff-Zentrum $\text{O}10'$ des dritten Imidodiphosphat-Liganden ist ebenfalls nur 195 pm entfernt (Tab. 1). Der geringe middle-

re Kontaktabstand $\text{Li}^{\oplus}2 \cdots \text{O}$ von nur 209 pm zeigt eine energetisch günstige Komplexierung an. Das Zentrum $\text{Li}^{\oplus}3$ (Abb. 2: C) wird von vier Imidodiphosphat-Liganden jeweils einfach koordiniert, deren Sauerstoff-Zentren folgende Kation-Abstände $\text{Li}^{\oplus}3 \cdots \text{O}$ aufweisen: 193 pm zu (O4), 198 zu (O13) sowie 199 zu (O10) und (O7') (Tab. 1). Die Koordinationssphäre wird durch das Sauerstoff-Zentrum O14 einer benachbarten Phenoxy-Gruppe ergänzt, welches einen schwachen Kontakt ($\text{Li}^{\oplus} \cdots \text{O}$) von 276 pm ausbildet. Der mittlere Kontaktabstand $\text{Li}^{\oplus}3 \cdots \text{O}$ von 213 pm liegt zwischen denen der Zentren $\text{Li}^{\oplus}1$ und $\text{Li}^{\oplus}2$. Insgesamt unterscheiden sich die mittleren Kontaktabstände ($\text{Li}^{\oplus} \cdots \text{O}$) und ($\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}$) in den beiden isovalenzelektronischen hexameren Aggregaten (Abb. 1 und (2)) um 27 pm bis 33 pm und es resultiert eine um durchschnittlich 29 pm verkleinerte Koordinationssphäre für $\text{Li}^{\oplus}$, welche der Ionenradien-Differenz von $r_{\text{Na}^{\oplus}} = 97$ [31] und $r_{\text{Li}^{\oplus}} = 68$ pm [31] entspricht.

Ein Vergleich von Strukturdetails der Tetraphenylimidodiphosphat-Liganden in den $\text{Li}^{\oplus}$ - und $\text{Na}^{\oplus}$ -Salzen [3, 30] ergibt folgende Unterschiede: Die Bindungslängen P-O und $\text{P}=\text{O}^{\delta-}$ weiten sich gegenüber denen in der Neutralverbindung [4, 25] um 3 pm auf, dagegen verkürzen sich die P-N-Bindungslängen im Imidodiphosphat um 7 pm (!) auf 156 pm.

Im Imidodiphosphat-Liganden mit dem Stickstoff-Zentrum N1 bleibt der Bindungswinkel $\angle(\text{P-N-P}) = 132^\circ$ gegenüber der Neutralverbindung [4, 25] unverändert und in zweien der drei nicht-symmetrieäquivalenten Liganden verkleinern sie sich bei $\text{Li}^{\oplus}$ -Komplexierung um 6° (Tab. 2). Für das Strukturfragment P-N-P wird bei einem Bindungswinkel $\angle(\text{P-N-P}) = 180^\circ$ und Bindungslängen P-N von jeweils 156 pm eine angenäherte Elektronenverteilung ($\text{P}=\text{N}^{\oplus}=\text{P}$) angenommen [32].

Der Winkel $\angle(\text{N-P}=\text{O}^{\delta-})$ im Ester von 111 bis 112° [4, 25] weitet sich in den Anionen auf 118 bis 121° [2, 3]. Der Winkel $\angle(\text{N-P-O})$ vergrößert sich bei Komplexierung Kationen-unabhängig von 105 bis 107° auf 104 bis 113° . Die zahlreichen verschiedenartigen Bindungswinkel $\angle(\text{O-P}=\text{O}^{\delta-})$ von 102 bis 113° im $\text{Li}^{\oplus}$ -Salz [2] sowie 104 bis 112° im $\text{Na}^{\oplus}$ -Salz [3] und $\angle(\text{O-P-O})$ von 100 bis 104° $\text{Li}^{\oplus}$ -Salz, sowie von 99 bis 105° im $\text{Na}^{\oplus}$ -Salz illustrieren die beträchtliche Anpassungsfähigkeit des Liganden, welcher als Neutralverbindung [4, 25] Winkel $\angle(\text{O-P=O})$ von 117 bis 118° und $\angle(\text{O-P-O})$

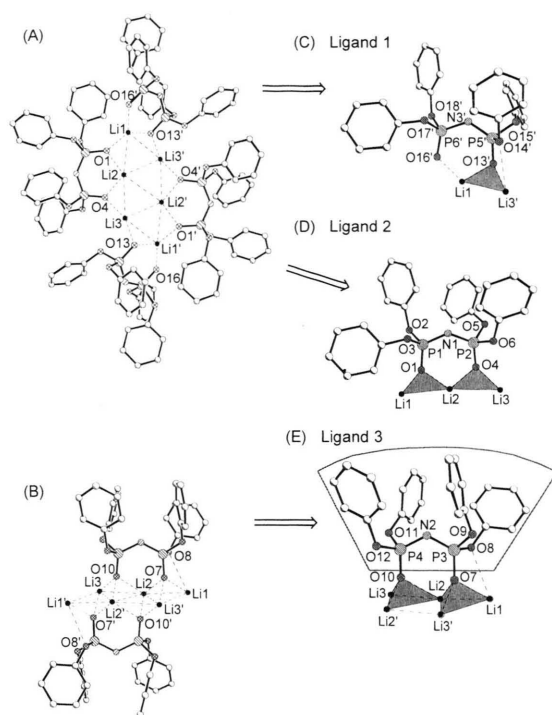
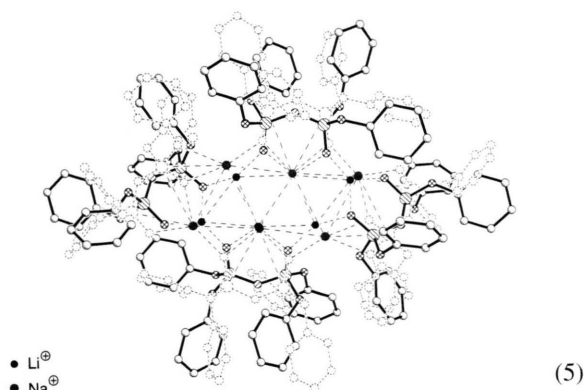


Abb. 3. Unterschiedliche Liganden-Anordnungen im hexameren Komplex Lithium-tetraphenylimidodiphosphat bei 150 K [30]: (A) Aufsicht auf zentrale Querschnittsfläche, sowie (B) Seitenansicht und (C) bis (E) Li-Koordinationspolyeder (grau) in den Liganden 1-3; (●: Li, ⊙: P, ⊗: O, ⊕: N, ○: C) und konischer Wölbung des Liganden 3 (E) (vgl. Text).

von 95° aufweist. Die Bindungslängen O-C zu den Phenylgruppen von jeweils 141 pm bleiben dagegen trotz aller Störungen konstant [2].

Im hexameren Lithium-Ionenaggregat (Abb. 1) komplexieren in der Kationenebene vier Imidodiphosphat-Liganden (Abb. 3: A): $\text{Li}^{\oplus}1$ wird von einer Chelatzange mit den Zentren O16' sowie O13' umfaßt. Das Zentrum O13' dient gleichzeitig als koordinative Brücke zu $\text{Li}^{\oplus}3$, welches zusätzlich an das Zentrum O14' einer Phenoxy-Gruppe gebunden ist (Abb. 3: C). Insgesamt bewirkt der Ligand 1 eine Vierfach-Koordination. Der Ligand 2 (Abb. 3: D) verbrückt mit seinen Zentren O1 und O4 die Kationen $\text{Li}^{\oplus}1$, $\text{Li}^{\oplus}2$ sowie $\text{Li}^{\oplus}3$ und trägt im Lithium-Polyionen-Aggregat (Abb. 3: A) daher ebenfalls vier Wechselwirkungen $\text{O} \cdots \text{Li}^{\oplus}$ bei.

Eine Schlüsselstellung nimmt der Ligand 3 ein, welcher die Ober- und Unterseite des Lithiumionen-Aggregates (Abb. 3: B) durch zwei jeweils dreifache Verbrückungen des Zentrums O10 zu $\text{Li}^{\oplus}3$, $\text{Li}^{\oplus}2'$

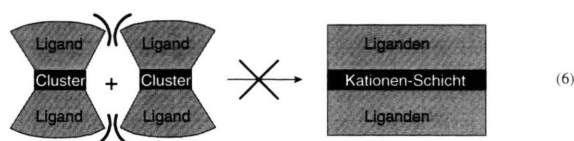


sowie Li⁺2 und von O7 zu Li⁺2, Li⁺3' sowie Li⁺1 koordinativ absättigt (Abb. 3: E). Insgesamt resultiert für den Liganden 3 mit der weiteren Wechselwirkung O8...Li1 eine siebenfache Kation-Koordination und damit die nahezu doppelte Anzahl wie für die beiden anderen Liganden (Abb. 3: C und D). Im Ionenaggregat (Abb. 3: A und B) wird mit 4 + 4 + 7 = 15 Wechselwirkungen O...Li zu drei Li⁺-Zentren insgesamt für alle Li⁺-Kationen jeweils die Koordinationszahl fünf erreicht.

Der Struktur-Vergleich der hexameren Natrium- und Lithium-tetraphenylimidodiphosphate belegt ihre enge „chemische Verwandtschaft“ und eine Übereinander-Projektion beider Strukturen (5) verdeutlicht, wie sich das Polyionen-Aggregat der jeweiligen Kationgröße „dynamisch“ anpaßt. Die Abstände zwischen benachbarten Metallkation-Zentren sind mit 312 pm für Li⁺2...Li⁺2' und 322 pm für Na⁺1...Na⁺1' vergleichbar lang (5); die weiteste Intercluster-Entfernung beträgt für Li⁺...Li⁺ 769 pm und für Na⁺...Na⁺ 859 pm.

Das von 24 lipophil umhüllenden Phenylringen kinetisch stabilisierte hexamere Polyionen-Aggregat bleibt beim Austausch von Na⁺ gegen Li⁺ trotz der Radienverkleinerung um 30% strukturell und koordinativ weitgehend unverändert: Die Kationengröße beeinflusst die Strukturen der hexameren Na⁺- und Li⁺-Polyionen-Aggregate daher nur geringfügig. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Kristallstrukturen besteht in der Einlagerung zusätzlicher Benzolmoleküle in Hohlräume zwischen den Natrium-imidodiphosphat-Aggregaten, wobei sich gegenüber dem Lithium-Salz (Abb. 1) sowohl die Raumgruppe (P2₁/n → P $\bar{1}$) als auch die Kristallklasse (monoklin → triklin) ändern.

Die vier sperrigen Phenyl-Gruppen der Liganden sind in beiden Salzen konisch gewölbt angeordnet



(Abb. 3: E) und verhindern so die Ausbildung einer gemeinsamen Kationenschicht (6).

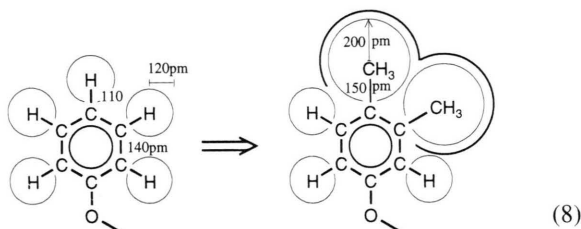
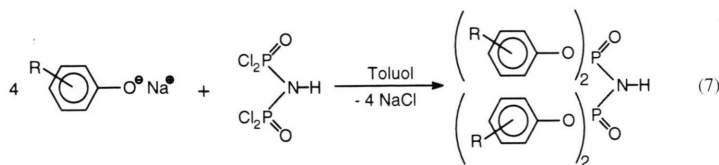
Stattdessen resultieren die ellipsoidalen, lipophil umhüllten Polyionen-Aggregate, bei denen umfassende strukturelle Änderungen nur mit räumlich anspruchsvolleren Alkali-Kationen höherer Koordinationszahl zu erwarten sind.

Aus den Strukturdaten der hexameren Li⁺- und Na⁺-Imidodiphosphat-Salze ergeben sich Konsequenzen für die Kristallzüchtungen analoger Tetraphenylimidodiphosphat-Komplexe mit größeren Alkali-Kationen: So sind im Lithium-Salz die Sauerstoff-Zentren der Chelatzange (P)-O^{δ-}...^{δ-}O(P) etwa 300 pm voneinander entfernt. Für Cs⁺ mit einem gegenüber Li⁺ um 100 pm vergrößerten Kationenradius sollte der ideale Zangenabstand des Imidodiphosphates (unabhängig von der erforderlichen Zangentiefe) 2·100 + 300 = 500 pm(!) betragen, der jedoch selbst durch eine extreme Konformations-Verzerrung nicht zu erreichen ist. Eine dreifach verbrückende Koordination wie durch den Liganden 3 (Abb. 3: E) läßt sich ausschließen. Die verfügbare Anzahl an Sauerstoffkontakten sinkt somit bei Kationen mit größerem Radius. Zusätzlich wird eine höhere Koordinationszahl angestrebt, für welche eine andersartige Struktur zwingend erforderlich ist.

In den durchgeführten Versuchen reagiert Imidodiphosphorsäuretetraphenylester unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen auch mit Kaliumhydrid, jedoch wachsen aus der klaren Lösung keine Kristalle. Weitere Versuche mit Rubidium- sowie Cäsium-Carbonaten Rb₂CO₃ sowie Cs₂CO₃ oder mit dem Hydroxid CsOH·H₂O wahlweise in wasserfreiem Benzol oder Toluol zeigen an, daß der Imidodiphosphorsäuretetraphenylester ebenfalls reagiert, jedoch entstehen bei zahlreichen Kristallisationsversuchen unter Variation der Bedingungen nur amorphe oder oftmals ölige weiße Niederschläge.

Polymeres Rubidium-tetrakis(3,4-dimethylphenyl)-imidodiphosphat

In der dritten Synthesestufe von Imidodiphosphorsäure-tetraarylestern lassen sich zahlreiche



handelsübliche Phenol-Derivate als Natriumphenolate einsetzen und ermöglichen so Untersuchungen isomerer Liganden mit gezielt veränderter lipophiler Hülle (7).

Nach Abschätzungen anhand von Kalottenmodellen sollte insbesondere eine 3,4-Dimethyl-Substitution der Phenylringe günstig sein (8).

Zur Kristallisation eines Rubidium-Salzes wird Imidodiphosphorsäuretetraakis(3,4-dimethylphenyl)-ester (vgl. Exp. Teil) in wasserfreiem Toluol gelöst und unter Argon ein Äquivalent feingepulvertes Rb_2CO_3 zugefügt; die Reaktion des Bodensatzes ist an der Kohlenstoffdioxid-Entwicklung erkennbar (9).

Innerhalb weniger Tage wachsen einkristalline Nadeln des lipophil umhüllten Polyrubidiumionen-Aggregates an den Rändern des Bodensatzes sowie an den Gefäßwänden. Das *polymere* Rubidium-Salz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (IT-Nr.2) mit $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 4). Zwischen den Rubidium-Kationen ist als einziges kristallographisches Symmetrieelement ein Inversionszentrum zu erkennen.

Die Struktur (Abb. 4) ist der von Kalium-tetra-phenyldithioimidodiphosphinat [29] ähnlich. Der $([\text{Rb}^\oplus\text{O}_2])_\infty$ -Strang wird seitlich durch zwei „lipophile Wülste“ begrenzt (Abb. 4: B). Weitere 3,4-

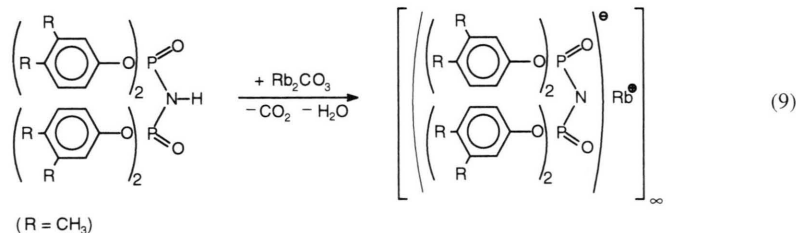
Tab. 3. Ausgewählte Bindungs- sowie $\text{Rb}^\oplus$ -Kontakt-abstände [pm] und Winkel $[\circ]$ im polymeren Rubidium-tetrakis(3,4-dimethylphenyl)-imidodiphosphat bei 200 K [30].

P(1)-O(1)	147.1(2)	P(1)-N(1)	157.8(2)
P(1)-O(4)	160.1(2)	P(1)-O(3)	161.1(2)
P(2)-O(2)	147.6(2)	P(2)-N(1)	158.6(2)
P(2)-O(5)	159.4(2)	P(2)-O(6)	160.7(2)
O(3)-C(1)	140.3(3)	O(4)-C(11)	140.5(3)
O(5)-C(21)	139.6(3)	O(6)-C(31)	140.3(3)
O(1)-P(1)-N(1)	120.42(11)	O(1)-P(1)-O(4)	105.15(10)
N(1)-P(1)-O(4)	106.89(10)	P(1)-N(1)-P(2)	124.29(13)
O(1)-P(1)-O(3)	111.45(10)	N(1)-P(1)-O(3)	105.81(10)
O(4)-P(1)-O(3)	106.26(10)	O(2)-P(2)-N(1)	118.81(11)
O(2)-P(2)-O(5)	114.00(11)	N(1)-P(2)-O(5)	106.79(10)
O(2)-P(2)-O(6)	105.49(10)	N(1)-P(2)-O(6)	111.75(11)
O(5)-P(2)-O(6)	98.11(10)	C(1)-O(3)-P(1)	123.3(2)
C(11)-O(4)-P(1)	125.5(2)	C(21)-O(5)-P(2)	124.8(2)
C(31)-O(6)-P(2)	124.9(2)		
Rb(1)-O(2) ^{#1}	284.2(2)	Rb(1)-O(1)	285.2(2)
Rb(1)-O(2)	287.5(2)	Rb(1)-O(1) ^{#2}	300.9(2)
Rb(1)-O(6) ^{#1}	326.2(2)	Rb(1)-O(4) ^{#2}	358.5(2)
Rb(1)-C(25) ^{#1}	346.7(3)	Rb(1)-C(26) ^{#1}	337.1(3)
Rb(1)-Rb(1) ^{#1}	443.3(1)	Rb(1)-Rb(1) ^{#2}	429.2(1)

Symmetrietransformationen äquivalenter Atome:

^{#1} $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ und ^{#2} $-x, -y + 1, -z + 1$.

Dimethylphenyl-Gruppen schirmen die $\text{Rb}^\oplus$ -Kette nach oben und unten hin ab und sind mit kürzesten intermolekularen Abständen $\text{C}\cdots\text{C}$ von 340 pm ($\text{C}32\cdots\text{C}16'$) und 341 pm ($\text{C}32\cdots\text{C}15'$) dicht gepackt. Im Polymer-Strang der lipophil umhüllten „Rubidiumkation-Ketten“ (Abb. 4: A und (10): A) beträgt die Translationsperiode identischer Untereinheiten 741 pm (10: B) und die $\text{Rb}^\oplus$ -Kationen sind 429 und 443 pm voneinander entfernt (Tab. 3).



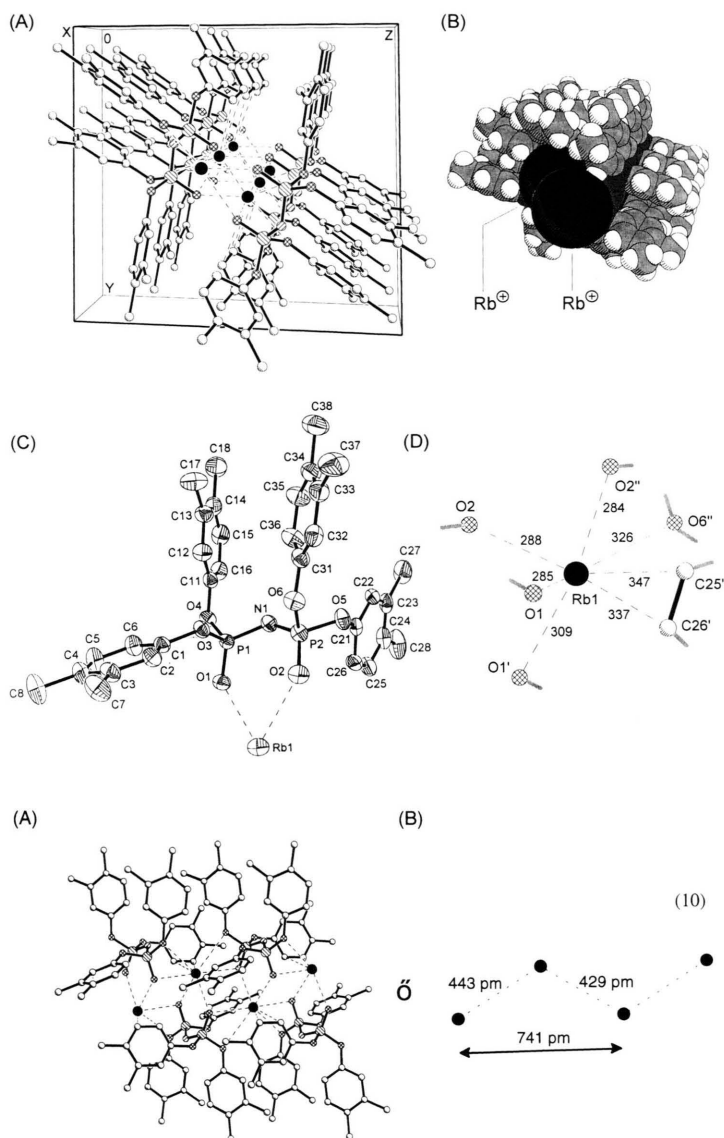
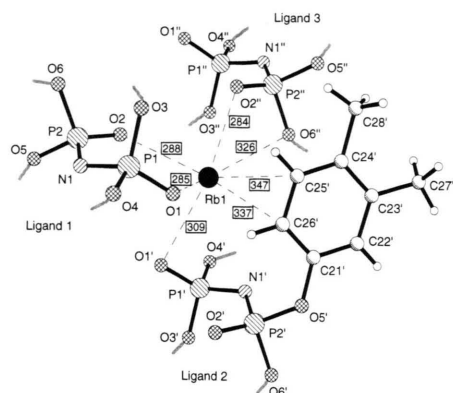


Abb. 4. Kristallstruktur des polymeren Rubidium-tetrakis(3,4-dimethylphenyl)-imidodiphosphates bei 200 K: (A) Elementarzelle (triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$) in X-Richtung (●: Rb, ⊙: P, ⊗: O, ⊘: N, ○: C), (B) raumfüllende Darstellung (Rb: schwarz, H: weiß, C: hellgrau, restliche: dunkelgrau), (C) asymmetrische Einheit (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Numerierung und (D) Koordinationssphäre des siebenfach koordinierten $\text{Rb}^{\oplus}$ -Kations.

Jedes Rubidium-Kation ist von fünf Sauerstoff-Zentren umgeben (11); zusätzliche Wechselwirkungen mit Kohlenstoff-Zentren der Phenylringe (11: C25' und C26') erhöhen die $\text{Rb}^{\oplus}$ -Gesamtkoordinationszahl auf sieben (11). Zur „inneren“ Koordinationssphäre des Rubidium-Kations gehören vier Sauerstoff-Zentren mit Kontaktabständen $\text{Rb}^{\oplus} \cdots \text{O}$ von 284 ($\text{O2}''$), 285 (O1) sowie 288 (O2) und 309 pm ($\text{O1}'$) (Tab. 3), von denen die Sauerstoff-Zentren O1 und O2 Chelat-artig angeordnet sind. Das dem Sauerstoff-Zentrum $\text{O2}''$ benachbarte Zentrum $\text{O6}''$ einer 3,4-Dimethylphenoxy-Gruppe liefert die fünf-

te Koordination im Abstand von 326 pm, ein Strukturbefund, der sich mit den Kontakten $\text{Li(1)}^{\oplus} \cdots \text{O8}$ sowie $\text{Li(3)}^{\oplus} \cdots \text{O14}$ im Lithium-tetraphenyl-imidodiphosphat (Abb. 2: A und C) vergleichen läßt. Der durchschnittliche Kontaktabstand $\text{Rb}^{\oplus} \cdots \text{O}$ beträgt 298 pm. Die $\text{Rb}^{\oplus}$ -Koordinationssphäre wird durch zwei Kohlenstoff-Zentren mit Abständen $\text{Rb}^{\oplus} \cdots \text{C}$ von 337 ($\text{C26}'$) und 347 pm ($\text{C25}'$) ergänzt (Tab. 3).

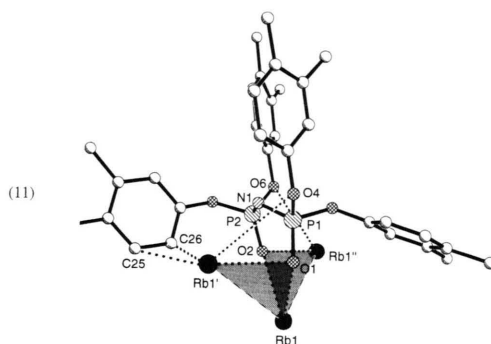
An der Komplexierung des $\text{Rb}^{\oplus}$ -Kations sind drei Imidodiphosphat-Liganden beteiligt (11): Der Imidodiphosphat-Ligand 1 komplexiert mit seinen Sauerstoff-Zentren O1 und O2 Chelat-artig, der Li-



gand 2 koordiniert über das Sauerstoff-Zentrum O1' und der Ligand 3 bildet über die Sauerstoff-Zentren O2'' und O6'' zwei weitere Kontakte aus.

Die Bindungsabstände der Komplex-Liganden (Tab. 3) belegen bei Vergleich mit denen des neutralen Imidodiphosphorsäure-tetrakis(3,4-dimethylphenyl)-esters, daß die Stickstoff-Deprotonierung eine Ladungsverschiebung auf die Sauerstoff-Zentren bewirkt (Tab. 3 sowie [2]): Die Abstände P-N schrumpfen um 6 pm auf 158 pm und die Abstände $\text{P}=\text{O}^{\delta-}$ und P-O werden gegenüber denen im Ester um 3 bis 4 pm auf bis zu 148 pm bzw. 161 pm gedehnt. Die Abstände O-C von 140 bis 141 pm bleiben nahezu konstant. Bei der Komplexbildung ändern sich folgende Bindungswinkel um bis zu 10° auf Werte $\angle(\text{N}-\text{P}=\text{O}^{\delta-})$ 119 bis 120° , $\angle(\text{O}-\text{P}=\text{O}^{\delta-})$ 105 bis 114° und $\angle(\text{P}-\text{N}-\text{P})$ 124° ; die restlichen bleiben innerhalb der Bereiche $\angle(\text{N}-\text{P}-\text{O})$ 106 bis 112° und $\angle(\text{O}-\text{P}-\text{O})$ 98 bis 106° nahezu konstant (Tab. 3 sowie [2]).

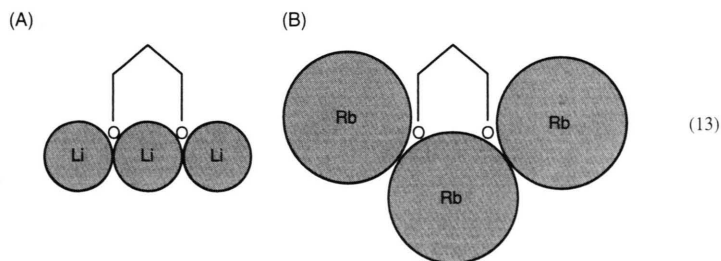
Ein Vergleich der Liganden-Koordinationsverhältnisse (12) mit denen im hexameren Lithium-tetraphenylimidodiphosphat ergibt, daß die Sauerstoff-Zentren der Chelatange ebenfalls zwei verbrückende Koordinationen ausbilden (Abb. 3: C bis E).



Die Rubidium-Kette ($\text{Rb1}' \cdots \text{Rb1} \cdots \text{Rb1}''$) und die Ebene ($\text{O2}-\text{P2}-\text{N1}-\text{P1}-\text{O1}$) der Chelatange sind zueinander mit einem Interplanarwinkel von 50° angeordnet, welcher die weitere Koordination an das Sauerstoff-Zentrum O6 einer 3,4-Dimethylphenoxy-Gruppe erleichtert (12). Weiterhin läßt sich wie im hexameren Lithium-(imidodiphosphat)-Aggregat (Abb. 3: B) eine langreichweitige Koordination des Phenoxy-Sauerstoff-Zentrums O4 an das Kation $\text{Rb1}'$ mit 359 pm Abstand formulieren. Die Kohlenstoff-Zentren C25 und C26 einer 3,4-Dimethylphenyl-Gruppe bilden zusätzlich eine π -Koordination aus (12), so daß die Rubidium-Kationen Koordinationszahlen von sieben oder acht erreichen.

Vergleich der Hexamer- und Polymer-Strukturen

Das *polymere* Rubidium-tetrakis(3,4-dimethylphenyl)-imidodiphosphat (Abb. 4) unterscheidet sich von den *hexameren* Lithium- und Natrium-tetraphenylimidodiphosphaten (Abb. 1 und (2)) grundlegend: Der Motiv-Wechsel hexamer $\rightarrow$ polymer bei der Selbstorganisation wird durch die unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten der verschiedenartigen Kationen bedingt (Abb. 3 und (12)): Im Lithium-Salz sind die Li^+ angenähert linear in der Ebene der Chelatange angeordnet (Abb. 3: D und (13): A) und die hierdurch möglichen verschiedenartigen Koordinationen weiterer Chelatangen (Abb. 3) führen zu einem lipophil umhüllten Hexa-



mer-Aggregat. Die Rubidium-Kationen mit mehr als doppelt so großem Radius ($r_{\text{Rb}}^{\oplus} = 147$ pm) gegenüber $\text{Li}^{\oplus}$ ($r_{\text{Li}}^{\oplus} = 67$ pm) [31] müssen dagegen eine „Zick-zack“-Anordnung einnehmen, um von den Sauerstoff-Zentren der Chelatzege vorteilhaft koordiniert zu werden (13: B).

Die gewinkelte Koordination dreier $\text{Rb}^{\oplus}$ -Kationen um eine Chelatzege (13: B) verursacht das „Zick-zack“-Kettenmotiv und bedingt so die Anordnung weiterer Chelatzege.

Die Kationenselektivität der Alkali-imidodiphosphate und die bei verschiedenartiger lipophiler Umhüllung resultierenden Strukturen sind detailliert untersucht worden [2].

Experimenteller Teil

Imidodiphosphorsäuretetraphenylester wird in drei Stufen über Trichlorphosphazenenphosphoryldichlorid $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NPCl}_2$ [33] und Imidodiphosphoryltetrachlorid $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ [34] mit Natrium-Phenolat durch folgende Vorschrift erhalten: In einer ausgeheizten Apparatur mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Quecksilber-Überdruck-Ventil werden 14.7 g (0.64 mol) Natriumspäne in 750 ml Toluol portionsweise mit insgesamt 60.23 g (0.64 mol) Phenol unter kräftigem Rühren zur Reaktion gebracht. Unter Wärmetönung und Wasserstoff-Entwicklung entsteht hochviskoses weißes Natriumphenolat, zu welchem 31.9 g (127.3 mmol) Imidodiphosphoryltetrachlorid in 50 ml Toluol langsam unter Rühren zugetropft werden. Es entsteht eine hellgelbe, trübe Reaktionslösung, welche 2 h gerührt wird. Nach Entfernen der Natriumreste und Abzug des Lösungsmittels wird 3 N Salzsäure bis zur sauren Reaktion zugegeben. Zentrifugieren und Dekantieren liefert ein beiges Öl, welches zehnmal mit je 50 ml Methanol/ H_2O 1:1 gewaschen wird. Schlechte Phasentrennung läßt sich durch nochmaliges Ansäuern beheben. Restliche Lösungsmittel werden bei 10^{-3} mbar entfernt und das Rohprodukt wird aus Toluol/Petrolether (40/80) 1:1 umkristallisiert. Ausbeute: 30.84 g (50.3% d. Th.). Erneute Umkristallisation mit n-Hexan/Benzol 1:1 liefert klare farblose Kristalle. Schmp. 113 - 114 °C. – $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_6\text{P}_2$ (481.38): ber. C 59.88, H 4.40, N 2.91; gef. C 59.91, H 4.34, N 2.84.

Einkristall-Züchtung von Lithium-tetraphenylimidodiphosphat erfolgt direkt aus der Reaktionslösung: 0.3 g (0.62 mmol) des Esters werden in eine ausgeheizte Schlenkfalle eingewogen und unter Argon-Strom 9 ml wasserfreies Toluol zugegeben. Die farblose klare Lösung entwickelt nach Zugabe von 5 mg (1 eq) LiH Wasserstoff, welcher über ein Quecksilber-Überdruck-Ventil entweicht. Über Nacht bilden sich farblose kleine Einkristallblöcke, welche in den folgenden Tagen in Größe und

Menge wachsen. Schmp. 177 - 178 °C. – $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NO}_6\text{P}_2\text{Li}$ (487.31): ber. C 59.15, H 4.14, N 2.87; gef. C 58.44, H 4.08, N 2.79.

Kristallstrukturbestimmung: $\text{C}_{144}\text{H}_{120}\text{Li}_6\text{N}_6\text{O}_{36}\text{P}_{12}$, MG = 2923.74, $0.70 \times 0.65 \times 0.55$ mm, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2(1)/n$, $a = 1755.6(1)$, $b = 2002.2(2)$, $c = 1991.0(1)$ pm, $\beta = 98.48(1)$, $V = 6922(1) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $T = 150$ K, $\rho_{\text{ber}} = 1.403$ g cm⁻³, $F(000) = 3024$, $\lambda = 71.073$ pm, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.23$ mm⁻¹, Vierkreisdiffraktometer Siemens P4, 12775 gemessene Reflexe, davon 11968 unabhängig, Strukturlösung mit Direkten Methoden (XS94) [35], Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93) [36], 919 Parameter, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0379 \cdot P)^2 + 4.3231 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 F_c^2)/3$, $R1$ ($9056 F_o > 4\sigma(F_o)$) = 0.0388, $wR2$ (11968 F_o) = 0.1030, $\text{GOF}(11968 F_o) = 1.021$, Restelektronendichte 0.25/–0.36 e Å⁻³. Alle C-, N-, O-, P- und Li-Positionen wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffgeometrie ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern $U_{\text{iso}}(\text{H}_{\text{Phenyl}}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{Phenyl}})$ nach dem Reitermodell verfeinert.

Imidodiphosphorsäuretetraakis(3,4-dimethylphenyl)-ester wird in drei Stufen über Trichlorphosphazenenphosphoryldichlorid $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NPCl}_2$ [33] und Imidodiphosphoryltetrachlorid $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ [34] mit Natrium-3,4-dimethylphenolat nachfolgender Vorschrift erhalten: In einen ausgeheizten 2l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Quecksilber-Überdruck-Ventil werden 17.8 g (0.77 mol) Natriumspäne in 750 ml Toluol portionsweise mit insgesamt 94.44 g (0.77 mol) 3,4-Dimethylphenol unter kräftigem Rühren umgesetzt. Unter Wärmetönung und Wasserstoff-Entwicklung entsteht viskoses hellgelbes Natrium-3,4-dimethylphenolat, zu welchem 38.77 g (0.16 mol) Imidodiphosphoryltetrachlorid in 50 ml Toluol langsam unter Rühren zugetropft werden. Hierbei verringert sich die Viskosität unter erneuter Wärmetönung zu einer orangefarbenen klaren Lösung, welche von den Natriumresten abgetrennt wird. Das Lösungsmittel wird abgezogen und 0.5 N Salzsäure bis zur sauren Reaktion zugegeben. Das viskose braune Öl läßt sich von der oberen wäßrigen Phase mit einem Scheidetrichter abtrennen und durch intensives Waschen mit insgesamt 1200 ml Methanol/ H_2O 1:1 auf 25 g Öl von überschüssigem 3,4-Dimethylphenol befreien. Schlechte Phasentrennung kann durch nochmaliges Ansäuern behoben werden. Das rotbraune viskose Öl wird 2 d bei 10^{-2} mbar bis zu einem rotbraunen plastischen Feststoff getrocknet, dessen Reinheit für Umsetzungen ausreicht. Ausbeute: 33.17 g (56 mmol), (41.6% d. Th.). Schmp. 45 - 62 °C. – $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{NO}_6\text{P}_2$ (593.59): ber. C 64.75, H 6.28, N 2.36; gef. C 65.14, H 6.55, N 2.19.

Einkristall-Züchtung von Rubidium-tetraakis(3,4-dimethylphenyl)-imidodiphosphat erfolgt direkt aus der

Reaktionslösung: 0.3 g (0.51 mmol) des Esters werden in eine ausgeheizte Schlenkfalle eingewogen und unter Argon-Strom 4 ml wasserfreies Toluol eingefüllt. Nach Zugabe von 58 mg Rb_2CO_3 (1 eq) zu der orangefarbenen klaren Lösung entsteht ein weißer Bodensatz; der nach 2 d entstandene Überdruck und die Verfärbung der Lösung nach dunkelgelb zeigen die stattgefunden Reaktion an. Nach 7 d beginnt an den Rändern des Bodensatzes und an den Gefäßwänden die Kristallisation dünner Nadeln, welche nach weiteren 7 d ausreichende Größe besitzen; sie werden abgesaugt und mit n-Hexan gewaschen. Schmp. $176 - 178^\circ\text{C}$. – $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{NO}_6\text{P}_2\text{Rb}$ (678.05): ber. C 56.68, H 5.35, N 2.08; gef. C 56.85, H 5.41, N 2.07.

Kristallstrukturbestimmung: $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{NO}_6\text{P}_2\text{Rb}$, MG = 678.03, $0.60 \times 0.20 \times 0.20$ mm, triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a = 741.25(10)$, $b = 1401.89(19)$, $c = 1552.25(22)$ pm, $\alpha = 88.13(1)$, $\beta = 81.43(1)$, $\gamma = 83.32(1)$, $V = 1584.0(4) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $T = 200$ K, $\rho_{\text{ber}} = 1.422$ g cm⁻³, $F(000) = 700$, $\lambda = 71.073$ pm, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.71$ mm⁻¹,

Vierkreisdiffraktometer Siemens AED-2, 6024 gemessene Reflexe, davon 5436 unabhängig, Strukturlösung mit Direkten Methoden (XS94) [35], Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93) [36], 387 Parameter, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0433 \cdot P)^2 + 0.9783 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 F_c^2)/3$, $R1(4563 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0.0318$, $wR2(5436 F_o) = 0.0895$, $\text{GOF}(5436 F_o) = 1.061$, Restelektronendichte $0.38/-0.38$ e Å⁻³. Alle C-, N-, O-, P- und Rb-Positionen wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern $U_{\text{iso}}(\text{H}_{\text{Phenyl}}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{Phenyl}})$ sowie $U_{\text{iso}}(\text{H}_{\text{Methyl}}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{Methyl}})$ nach dem Reitermodell verfeinert.

Dank

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] 155. Mitteilung: H. Bock, A. Seibel, M. Sievert, Z. Naturforsch. **55b**, 597 (2000).
- [2] Teil der Dissertation E. Heigel, Universität Frankfurt (2000).
- [3] H. Bock, H. Schödel, Z. Havlas, E. Herrmann, Angew. Chem. **107**, 1441 (1995); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **34**, 1355 (1995). Vgl. H. Bock, R. Beck, Z. Havlas, H. Schödel, Eur. J. Inorg. Chem. 2075 (1988).
- [4] S. Kulpe, I. Seidel, E. Herrmann, Cryst. Res. Technol. **19**, 661 (1984).
- [5] M. L. Nielsen, Inorg. Chem. **3**, 1760 (1964).
- [6] H. Richter, E. Fluck, H. Riffel, H. Hess, Z. anorg. allg. Chem. **496**, 109 (1983).
- [7] E. Herrmann, H. Nang, R. Dreyer, Z. Chem. **19**, 187 (1979).
- [8] O. Navratil, E. Herrmann, Collect. Czech. Chem. Commun. **57**, 1655 (1992).
- [9] S. K. Burley, G. A. Petsko, Science **229**, 23 (1985).
- [10] P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, J. Am. Chem. Soc. **116**, 3500 (1994).
- [11] Überblick: H. Bock, R. Beck, Z. Havlas, H. Schödel, Eur. J. Inorg. Chem. 2075 (1988).
- [12] H. Nöth, Z. Naturforsch. **37b**, 1491 (1982).
- [13] R. O. Day, R. R. Holmes, A. Schmidpeter, K. Stoll, L. Howe, Chem. Ber. **124**, 2443 (1991).
- [14] V. Garcia-Montalvo, R. Cea-Olivares, D. J. Williams, G. Espinosa-Perez, Inorg. Chem. **35**, 3948 (1996).
- [15] H. Rudler, B. Denise, J. R. Gregorio, J. Vaissermann, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1997**, 2299.
- [16] C. S. Browning, D. H. Farrar, D. C. Frankel, Inorg. Chim. Acta **241**, 111 (1996).
- [17] J. Ellermann, P. Gabold, F. A. Knoch, M. Moll, A. Schmidt, M. Schutz, Z. Naturforsch. **51b**, 201 (1996).
- [18] N. Platzer, H. Rudler, C. Alvarez, L. Barkaoui, B. Denise, N. Goasdoue, M.-N. Rager, J. Vaissermann, J.-C. Daran, Bull. Soc. Chim. Fr. **132**, 95 (1995).
- [19] C. Alvarez, L. Barkaoui, N. Goasdoue, J. C. Daran, N. Platzer, H. Rudler, J. Vaissermann, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1507 (1989).
- [20] B. Jirjahn, H. Hildebrandt, G. Heller, Z. Naturforsch. **52b**, 95 (1997).
- [21] C. Silvestru, I. Haiduc, R. Cea-Olivares, A. Zimbron, Polyhedron **13**, 3159 (1994).
- [22] I. Rodriguez, C. Alvarez, J. Gomez-Lara, R. A. Toscano, N. Platzer, C. Mulheim, H. Rudler, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1502 (1987).
- [23] R. Rossi, A. Marchi, L. Magon, U. Casellato, S. Tamburini, R. Graziani, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 262 (1991).
- [24] C. Silvestru, R. Rosler, I. Haiduc, R. A. Toscano, D. B. Sowerby, J. Organomet. Chem. **515**, 131 (1996).
- [25] H. Nöth, E. Fluck, Z. Naturforsch. **39b**, 744 (1984).
- [26] S. Kulpe, I. Seidel, E. Herrmann, Z. Chem. **21**, 333 (1981).
- [27] H. Richter, E. Fluck, H. Riffel, H. Hess, Z. Anorg. Allg. Chem. **496**, 109 (1983).
- [28] H. Richter, E. Fluck, W. Schwarz, Z. Naturforsch. **35b**, 578 (1980).
- [29] A. M. Z. Slawin, J. Ward, D. J. Williams, J. D. Woollins, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 421 (1994).
- [30] E. Heigel, Diplomarbeit, Universität Frankfurt/Main (1996).
- [31] A. F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York (1995).
- [32] H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, Structure Correlation, Vol. 2, VCH, Weinheim (1994).
- [33] J. Emsley, J. Moore, P. B. Udy, J. Chem. Soc. (A) 2863 (1971).
- [34] L. Riesel, H. H. Pätzmann, H.-P. Bartich, Z. Anorg. Allg. Chem. **404**, 219 (1974).
- [35] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PC, Revision 4.1, Siemens Analytical X-Ray.
- [36] G. M. Sheldrick, Göttingen (1993).