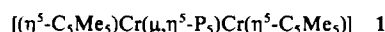


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

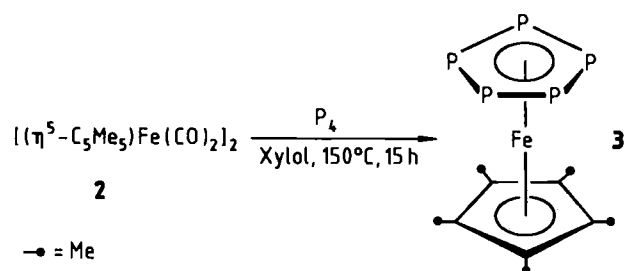
$[(\eta^5\text{-P}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$, ein Pentaphosphaferrocen-Derivat**

Von Otto J. Scherer* und Thomas Brück

Nachdem *cyclo*-P₅ als Brückenligand im gemischtwertigen Tripeldecker-Komplex **1** stabilisiert werden konnte^[1], versuchten wir, mit diesem Liganden (*cyclo*-P₅³ als 6π-Elektronendonator) auch die klassische Sandwich-Koordination zu realisieren. Zum Erfolg führte die Cothermolyse von **2** mit weißem Phosphor.



Pentamethyl-pentaphosphaferrocen **3** bildet sublimierbare, grüne Kristalle, die an der Luft gehandhabt werden können und im abgeschmolzenen Röhrchen ab ca. 270°C zu schmelzen beginnen (unter teilweiser Sublimation sowie geringfügiger Zersetzung). **3** ist in Dichlormethan sehr gut, in Benzol sowie Toluol gut und in Pentan mäßig löslich.



Im ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, 293 K, C₆D₆, TMS intern) findet man für **3** bei $\delta = 1.08$ ein scharfes Singulett, das gegenüber dem von Decamethylferrocen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}]$ **4**^[3] um 0.6 ppm hochfeldverschoben ist. Im Vergleich zu den ¹³C{¹H}-NMR-Signalen von **4**^[2,3] sind die von **3**^[2] geringfügig tieffeldverschoben. Das ³¹P{¹H}-NMR-Signal wird in der Reihe Tripeldecker **1** ($\delta = -290.5$ ^[1]), Monophosphaferrocen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-PC}_4\text{H}_4)]$ **5** ($\delta = -67.5$ ^[4]), **3** (81.01 MHz, C₆D₆, 85proz. H₃PO₄ extern; $\delta = 153.0$ (s)) und Li(P₅) ($\delta = 470$ ^[5]) kontinuierlich zu tieferem Feld verschoben. Im Massenspektrum^[2] ist der Molekülpeak von **3** der intensivste Peak, gefolgt vom Peak für M⁺ - P₂.

Weder durch Sublimation noch durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln konnte bislang ein für

die Röntgen-Strukturanalyse geeigneter Kristall erhalten werden. *cyclo*-P₅³ wird möglicherweise aus P₅³ und P₂ gebildet^[6].

Arbeitsvorschrift

980 mg (2.3 mmol) **2** [7] und 1500 mg (12.1 mmol) P₄ werden in 80 mL Xylol 15 h unter Rückfluß gerührt, der unlösliche Anteil wird abfiltriert (D3-Fritte) und dreimal mit je 80 mL CH₂Cl₂ extrahiert (393 mg Rückstand nach dem Trocknen im Hochvakuum). Aus den vereinigten Extrakten wird im Ölpumpenvakuum das Lösungsmittel entfernt. Nach dreimaligem Extrahieren mit je 50 mL Pentan verbleiben 726 mg eines braunen Feststoffs, dessen Zusammensetzung noch nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte. Nach Entfernen des Lösungsmittels aus den grünen Pentan-Extrakten im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand sublimiert. Bei 60°C/0.01 Torr wird überschüssiger Phosphor entfernt, zwischen 90–110°C sublimieren grüne Nadeln an die Glaswand. Nach Umkristallisation aus Pentan erhält man 175 mg **3** (Ausbeute 11%). Korrekte Elementaranalyse.

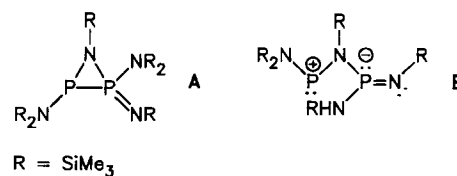
Eingegangen am 20. Oktober, ergänzte Fassung am 7. November 1986 [Z 1957]

- [1] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem.* **98** (1986) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 363.
- [2] ¹³C{¹H}-NMR (50.28 MHz, C₆D₆, TMS intern) **3**: $\delta = 90.6$ (s; C₅Me₅), 10.6 (s; CH₃); **4**: $\delta = 78.5$ (s; C₅Me₅), 9.8 (s; CH₃). EI-MS (70 eV) von **3**: m/z 346 (M⁺, I_{rel} = 100%), 284 (M⁺ - P₂, 91%), P₄ (19.8%), P₃ (7.9%), P₂ (53%), P (7.8%) sowie weitere, intensitätsschwächere Linien.
- [3] Vgl. dazu: J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1882.
- [4] F. Mathey, *Struct. Bonding (Berlin)* **55** (1983) 153.
- [5] M. Baudler, *Phosphorus Sulfur*, im Druck; M. Baudler, D. Döster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] Vgl. dazu die theoretischen Untersuchungen über N₅³ und dessen Komplexstabilisierung: M. T. Nguyen, M. Sana, G. Leroy, J. Elguéro, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 1435; M. T. Nguyen, M. A. McGinn, A. F. Hegarty, J. Elguéro, *Polyhedron* **4** (1985) 1721.
- [7] D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* **3** (1984) 1094, zit. Lit.

(Me₃Si)₂N-P=NSiMe₃ als Edukt für elektronenreiche Phosphor-Stickstoff-Liganden**

Von Otto J. Scherer*, Karin Göbel und Jürgen Kaub

Unter den Verbindungen des Phosphors der Koordinationszahl 2 weisen die Amino(imino)phosphane R₂N-P=NR eine besonders große Koordinationsvielfalt auf^[1]. Wir fanden nun, daß bei der Umsetzung von [Fe₃(CO)₁₂] **1** mit (Me₃Si)₂N-P=NSiMe₃ **2** die beiden Cluster **3** und **4** erhalten werden. **3** enthält den ungewöhnlichen, dreizähligen 6e-Donorliganden **B**; ein denkbarer Weg von **2** zu **B** ist die heterolytische Öffnung der PP-Bindung von **A**, das seinerseits durch eine dimerisierende [2 + 1]-Cycloaddition von 2^[2a,b] entstehen kann. Im Fe₃-Cluster **4** sind das Phosphandiyl (Phosphiniden)



[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. T. Brück
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

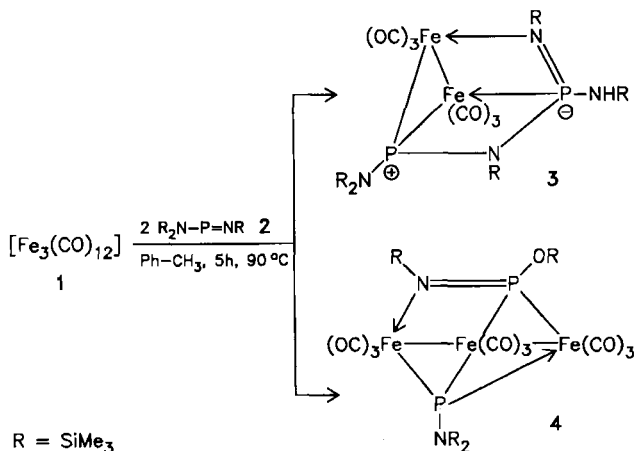
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. K. Göbel, Dr. J. Kaub [*]
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[*] Röntgen-Strukturanalyse.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

(Me₃Si)₂NP und das erste Hydroxy(imino)phosphan-Derivat Me₃SiO–P=NSiMe₃ als Liganden enthalten. Wahrscheinlich wird Me₃SiO–P=NSiMe₃ aus (Me₃Si)₂N–P=O durch Me₃Si-Wanderung gebildet (vgl. dazu die Umwandlung von komplexiertem *i*Pr₂N–P=N*t*Bu in komplexstabilisiertes *i*Pr₂N–P=O^[2c] sowie die Umsetzung von Ph₃P=NR' mit Fe(CO)₅ und R'NCO, die unter anderem Ph₃PO ergibt^[3]; in der Reaktionslösung konnte Me₃SiNCO IR-spektroskopisch nachgewiesen werden). Über den Mechanismus der (Me₃Si)₂NP-Bildung ist noch nichts bekannt.



Aus dem laut ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum komplexen Reaktionsgemisch der Umsetzung von **1** und **2** konnten bislang außer **3** und **4** noch schwarzes **5a** und **5b** als Derivate der intensiv erforschten Phosphandiyl-Fe₃-Cluster^[4] isoliert werden.

[Fe₃(CO)₉(μ-CO){μ₃-PNR'(SiMe₃)}] **5a**, R' = H; **5b**, R' = SiMe₃

3 bildet orange, **4** dunkelrote Kristalle, die in Ether, Pentan, Benzol und Toluol gut löslich sind. Die NMR- und IR-Daten von **3–5** (Tabelle 1) weisen keine Besonder-

Tabelle 1. NMR- und IR-Daten von **3–5** (δ, J [Hz], ν̄ [cm⁻¹]).

	¹ H [a]	³¹ P{ ¹ H} [b]	ν̄(CO) [c]
3	Diastereomer I [d] 0.56 (s, 9 H), 0.37 (s, 9 H), 0.28 (s, 9 H), 0.21 (s, 9 H), 0.20 (s, 9 H), 2.16 (d, 1 H, ² J(PH) = 16.6)	74.0 (d; P1), 201.5 (d; P2), ² J(PP) = 153	2045 (s), 2010 (vs), 1985 (s), 1970 (m), 1940 (w, br)
	Diastereomer II [e] 67.0 (d), 197.9 (d), ² J(PP) = 147		
4	Diastereomer I [d] 0.50 (s, 9 H), 0.37 (s, 9 H), 0.31 (s, 9 H), 0.25 (s, 9 H)	188.2 (d), 518.6 (d), ² J(PP) = 12.2	2048 (w), 2024 (vs), 1994 (vs), 1982 (s), 1963 (s)
	Diastereomer II 0.52 (s, 9 H), 0.40 (s, 9 H), 0.29 (s, 9 H), 0.19 (s, 9 H)	187.5 (d), 531.1 (d), ² J(PP) = 24.4	
5a	[f] 0.06 (s, 9 H), 3.54 (d, 1 H, ² J(PH) = 11.6)	488.3 (s)	2079 (m), 2042 (vs), 2032 (vs), 2000 (s), 1993 (sh), 1964 (w, br), 1838 (m, br)
5b	[f] 0.29 (s, 18 H)	493.7 (s)	

[a] 200 MHz, 293 K, C₆D₆, TMS intern. [b] 81.01 MHz, 293 K, C₆D₆, 85proz. H₃PO₄ extern. [c] Toluol. [d] Röntgen-Strukturanalyse. [e] Wegen zu geringem Anteil nur ³¹P-NMR-Spektrum gemessen. [f] Gemisch von **5a** und **5b** etwa im Verhältnis 3 : 1.

heiten auf (vgl.^[11,4,7]). Bei **3** (Abb. 1) überspannt der tripodartige Ligand **B** als 6e-Donor das Fe₂(CO)₆-Fragment derart, daß ein Polycyclus entsteht, dessen Grundgerüst ein stark verzerrtes trigonales Prisma mit geöffneter Kante

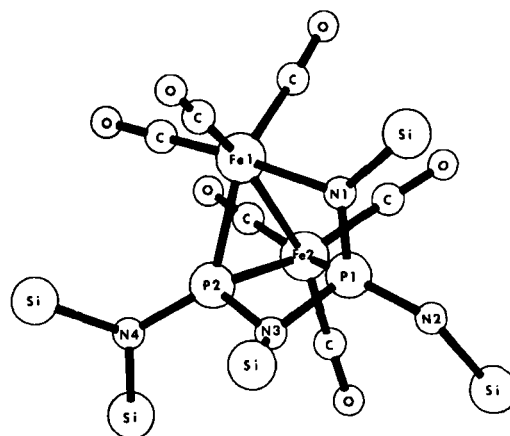


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (Methylgruppen der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (siehe auch Text): Fe1–Fe2 2.616(1), Fe1–P2 2.250(2), Fe2–P1 2.227(2), Fe2–P2 2.210(2), Fe1–N1 2.123(5), P1–N1 1.605(5), P1–N3 1.742(5), P2–N3 1.730(5), P1–N2 1.659(5), P2–N4 1.692(6); Fe2–Fe1–P2 53.37(5), Fe2–Fe1–N1 80.4(1), Fe1–Fe2–P1 68.78(6), Fe1–Fe2–P2 54.81(6), P1–Fe2–P2 66.41(7), Fe2–P1–N1 106.0(2), Fe2–P1–N3 96.2(2), N1–P1–N3 105.8(3), Fe1–P2–Fe2 71.82(6), Fe1–P2–N3 104.8(2), Fe2–P2–N3 97.1(2), Fe1–N1–P1 94.2(3), P1–N3–P2 88.8(2); N1...N3 2.671(7) Å.

(N1N3) ist. Aus der Kristallstrukturanalyse^[5] folgt P1–N1 mit 1.605(5) Å als die kürzeste endocyclische P–N-Bindung dieses Moleküls. Im Gegensatz zum trigonal-planar koordinierten N4 (Winkelsumme 359.3°) sind N1 (353.3°) und N3 (346.1°) schwach pyramidal umgeben. Die Gerüstgeometrie bedingt einen sehr kurzen P1...P2-Abstand von 2.430(3) Å (vgl. dazu^[6]).

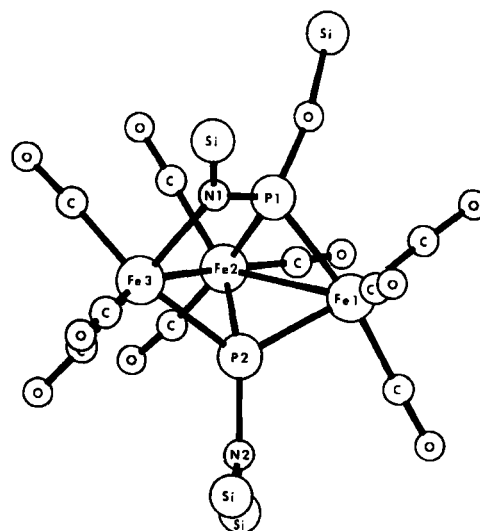


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall (Methylgruppen der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (siehe auch Text): Fe1–Fe2 2.736(2), Fe2–Fe3 2.672(2), Fe1–P2 2.183(3), Fe2–P2 2.278(3), Fe3–P2 2.250(3), Fe1–P1 2.198(3), Fe2–P1 2.233(3), Fe3–N1 2.072(9), P1–N1 1.597(8), P1–O 1.553(7), O–Si 1.684(7), P2–N2 1.710(6); N1–P1–Fe1 117.7(3), N1–Fe3–P2 90.1(2), P1–Fe1–P2 79.3(1), P1–Fe2–P2 76.6(1), Fe1–Fe2–Fe3 88.05(7), Fe1–P2–Fe3 116.0(1), P1–O–Si 157.8(6); P1...P2 2.800(9), Fe1...Fe3 3.775(2) Å. Die Winkel der Fe₂P-Dreiecke und des Fe₂PN-Vierecks unterscheiden sich nur geringfügig von denen in **3**.

Das Gerüst von **4** (Abb. 2)^[5] kann man sich aufgebaut denken aus einem Fe₃P-, „Butterfly“ (Winkel zwischen den Ebenen Fe1Fe2P2 und Fe3Fe2P2 = 123.9°), der von Me₃SiO–P=NSiMe₃ in der *cis*-Form als μ₃-PN-Ligand überbrückt wird (Diederwinkel OP1N1Si = 32.1°). Beide Stickstoffatome (N1 359.9°, N2 359.8°) sind trigonal-planar koordiniert, die Länge der P1–N1-Bindung liegt mit 1.597(8) Å im erwarteten Bereich (vgl. dazu^[1]). Die P2–N2-Bindungslänge (1.710(6) Å) ist mit der P–N-Bindungslänge im Phosphandiylkomplex [μ-(Me₃Si)₂NP[Cr(CO)₅]₂] (1.697(3) Å)^[7] vergleichbar.

Arbeitsvorschriften

3 und **4**: 755.5 mg (1.5 mmol) **1** werden in 7 mL Toluol suspendiert und 835.7 mg (3 mmol) **2** [8] zugegeben. Das Gemisch wird 5 h bei 90°C gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels (Ölpumpenvakuum) wird der dunkelrote, ölige Rückstand in 3 mL Acetonitril aufgenommen und 2 d im Eisschrank stehen gelassen. Der Niederschlag wird von der Mutterlauge getrennt und diese erneut gekühlt (2 d, Eisschrank). Insgesamt werden drei Fraktionen eines roten Niederschlags erhalten, die gemeinsam in 20 mL Pentan gelöst werden. Nach Filtration über Filterflocken und Einengen auf 1 mL kristallisieren bei –30°C 100 mg (8.2% bezogen auf **1**) dunkelrotes **4** als Diastereomergemisch (I:II ≈ 2:1). Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ether bei –30°C erhält man reines **4** (Röntgen-Strukturanalyse). Läßt man die vereinigten Acetonitril-Filtrate drei Wochen im Eisschrank stehen, scheidet sich ein oranger Niederschlag ab, der – aus wenig Pentan bei –30°C umkristallisiert – 5 mg (0.3%) orange Kristalle **3** (ausschließlich Diastereomer I, Röntgen-Strukturanalyse) ergibt.

5: Nimmt man nach dem Abziehen von Toluol den öligen Rückstand der Reaktion von **1** und **2** in 6 mL Ether auf und kühlt ca. 12 h auf –75°C, fällt **5** als schwarzer Niederschlag aus. Dieser wird in 30 mL Ether gelöst. Nach Filtration über Filterflocken und Einengen auf 3 mL kristallisieren bei –75°C 193 mg (22%) **5** als 3:1-Gemisch von **5a** und **5b**. Die Ausbeute läßt sich auf 290 mg (33%) steigern, wenn man **1** und **2** im Molverhältnis 1:1 einsetzt und in Benzol 1 h auf 75°C erwärmt.

Eingegangen am 19. August,
ergänzte Fassung am 11. September 1986 [Z 1907]

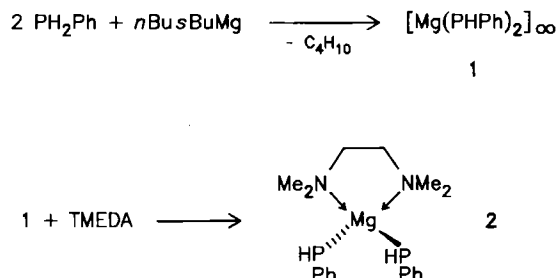
- [1] Übersicht: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 924.
- [2] a) E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1034; b) E. Niecke, D. Gudat, W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1050; c) E. Niecke, M. Engelmann, H. Zorn, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 92 (1980) 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 710.
- [3] E. W. Abel, S. A. Mucklejohn, *Phosphorus Sulfur* 9 (1981) 235, zit. Lit.
- [4] Siehe z. B. M. O. Albers, D. J. Robinson, N. J. Coville, *Coord. Chem. Rev.* 69 (1986) 127; K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril, M. Wasiucionek, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 91; D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, G. Müller, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 288 (1985) 35; R. Lal De, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 273.
- [5] **3**: monoklin, $P2_1/n$, $a = 12.585(2)$, $b = 18.331(5)$, $c = 17.111(6)$ Å, $\beta = 108.66(3)^\circ$, $Z = 4$, $V = 3740.0$ Å³, $\rho_{\text{calc.}} = 1.36$ g·cm⁻³. 3163 von 5564 gemessenen Reflexen beobachtet ($M_{\text{O}_{\text{K}\alpha}}$, $F_0^2 \geq 2.0 \sigma(F_0^2)$, $2\theta \leq 47^\circ$), $R = 0.059$, $R_w = 0.050$. **4**: triklin, $P\bar{1}$, $a = 12.649(3)$, $b = 13.120(2)$, $c = 12.187(4)$ Å, $\alpha = 108.55(2)$, $\beta = 107.65(2)$, $\gamma = 83.55(2)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1826.8$ Å³, $\rho_{\text{calc.}} = 1.49$ g·cm⁻³. 2655 von 4599 gemessenen Reflexen beobachtet ($M_{\text{O}_{\text{K}\alpha}}$, $F_0^2 \geq 2.0 \sigma(F_0^2)$, $2\theta \leq 45^\circ$), $R = 0.091$, $R_w = 0.080$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52124, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 309 (1986) 77; Diazadiphosphetidine: R. Keat, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 82, sowie O. J. Scherer, R. Anselmann, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) C26.
- [7] K. M. Flynn, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7460; vgl. dazu [(Pr₂NP)₂Fe₃(CO)₉]: R. B. King, F.-J. Wu, E. M. Holt, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1733.
- [8] O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123.

Magnesiumphosphide – Synthese und Struktur von [Mg(PHPh)₂(tmeda)]**

Von Evamarie Hey, Lutz M. Engelhardt, Colin L. Raston* und Allan H. White

Organomagnesium-Reagentien haben in der Organischen Chemie und in der Organometallchemie große Bedeutung^[1]. Anorganische Magnesium-Reagentien blieben dagegen noch weitgehend unerforscht. So weiß man wenig über Magnesiumphosphide^[2,3], und ihre Anwendung als PR₂^o-Überträger ist noch nicht untersucht worden. Wir berichten nun über Synthese und spektroskopische Eigenschaften der Magnesiumphosphide **1**^[3,4] und **2**^[5] sowie über die Kristallstrukturbestimmung von **2**; unseres Wissens ist dies die erste kristallographische Untersuchung eines Magnesiumphosphidkomplexes.

Mit dem relativ neuen Reagens *n*BusBuMg, dessen Möglichkeiten erst nach und nach genutzt werden^[6], ließ sich PH₂Ph unter milden Bedingungen selektiv monometallisieren. Das Produkt **1** dürfte polymer sein und PHPh^o-Brücken haben; durch Tetramethylethyldiamin (TMEDA) wird **1** in einen monomeren, in Kohlenwasserstoffen löslichen Bis(phosphido)-Komplex **2** umgewandelt.



Die Verbindungen **1** und **2** zeigen charakteristische ν(PH)-Absorptionen bei 2280 bzw. 2262/2250 cm⁻¹. Im ³¹P-NMR-Spektrum von **2** treten zwei virtuelle Triplets mit Zentren bei δ = –123.65 und –123.70 im Verhältnis ≈ 2:1 auf ((¹J + ³J)/2 = 198.5 Hz, beide Triplets). Sie entsprechen wahrscheinlich der Kopplung zweier Protonen im *meso*- und im *rac*-Diastereomer; diese Formen sind möglich, weil die beiden P-Atome am Mg-Atom Chiralitätszentren sind. Eine ²⁵Mg-³¹P-Kopplung war nicht nachweisbar. Ein ²⁵Mg-NMR-Spektrum^[7] konnte ebenfalls nicht erhalten werden, vermutlich wegen der unsymmetrischen Umgebung des ²⁵Mg-Quadrupolkerns.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **2** (Abb. 1)^[8] wurde an einem Kristall durchgeführt, der aus der Mischung der nicht trennbaren Isomere ausgelesen worden war; es handelte sich um einen Kristall des *rac*-Isomers. Die Magnesiumzentren haben verzerrt-tetraedrische Umgebung; P1–Mg–P2 (122.5(1)°) ist viel größer als N1–Mg–N2 (79.9(3)°). Die Mg–P-Abstände sind nahezu gleich (2.592(5) und 2.587(5) Å) und ähneln denen in MgP₄ (2.608–2.862 Å)^[9]; dies gilt auch für die P–C-Abstände. Die Mg–P–C-Winkel (122.6(4) und 98.4(5)°) unterscheiden sich allerdings erheb-

*] Dr. C. L. Raston, Dr. E. Hey, Dr. L. M. Engelhardt, Dr. A. H. White
Department of Physical and Inorganic Chemistry
University of Western Australia
Nedlands, AUS-6009 (Australien)

**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Australian Research Grants Scheme gefördert. Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für ein Habilitationsstipendium für E. H.