

Das Gerüst von **4** (Abb. 2)^[5] kann man sich aufgebaut denken aus einem Fe_3P -„Butterfly“ (Winkel zwischen den Ebenen $\text{Fe}_1\text{Fe}_2\text{P}_2$ und $\text{Fe}_3\text{Fe}_2\text{P}_2 = 123.9^\circ$), der von $\text{Me}_3\text{SiO}-\text{P}-\text{NSiMe}_3$ in der *cis*-Form als $\mu_3\text{-PN}$ -Ligand überbrückt wird (Diederwinkel $\text{OP}_1\text{N}_1\text{Si} = 32.1^\circ$). Beide Stickstoffatome ($\text{N}_1 359.9^\circ$, $\text{N}_2 359.8^\circ$) sind trigonal-planar koordiniert, die Länge der $\text{P}_1\text{-N}_1$ -Bindung liegt mit $1.597(8)$ Å im erwarteten Bereich (vgl. dazu^[1]). Die $\text{P}_2\text{-N}_2$ -Bindungslänge ($1.710(6)$ Å) ist mit der P-N -Bindungslänge im Phosphandiylkomplex $[\mu\text{-}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{Cr}(\text{CO}))_2]$ ($1.697(3)$ 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 gerüttelt. 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 Diastereomerengemisch ($1:II \approx 2:1$). Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ether bei -30°C erhält man reines **4** ($\text{Röntgen-Strukturanalyse}$). Läßt man die vereinigten Acetonitril-Filtrate drei Wochen im Eisschrank stehen, scheidet sich ein orangener Niederschlag ab, der – aus wenig Pentan bei -30°C umkristallisiert – 5 mg (0.3%) orangefarbene **3** (ausschließlich Diastereomer **I**, $\text{Röntgen-Strukturanalyse}$) ergibt.

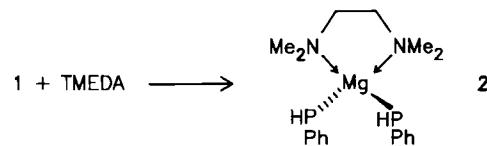
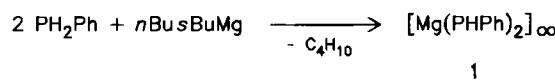
5: Nimmt man nach dem Abziehen von Toluol den ölichen Rückstand der Reaktion von **1** und **2** in 6 mL Ether auf und kühlte ca. 12 h auf -75°C , fällt **5** als schwarzer Niederschlag aus. Dieser wird in 30 mL Ether gelöst. Nach Filtration über Filterflocken und Einengen auf 3 mL kristallisieren bei -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.

Magnesiumphosphide – Synthese und Struktur von $[\text{Mg}(\text{PHPh})_2(\text{tmeda})]^{**}$

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 PR_3 -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 $n\text{Bu}_3\text{BuMg}$, dessen Möglichkeiten erst nach und nach genutzt werden^[6], ließ sich PH_2Ph unter milden Bedingungen selektiv monometallieren. Das Produkt **1** dürfte polymer sein und PHPh^3 -Brücken haben; durch Tetramethylethyldiamin (TMEDA) wird **1** in einen monomeren, in Kohlenwasserstoffen löslichen Bis(phosphido)-Komplex **2** umgewandelt.



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. Wasicuniek, *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. B* 41 (1986) 273.
 [5] 3: monoklin, P_2_1/n , $a = 12.585(2)$, $b = 18.331(5)$, $c = 17.111(6)$ Å, $\beta = 108.66(3)^\circ$, $Z = 4$, $V = 3740(2)$ Å 3 , $\rho_{\text{her.}} = 1.36 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 3163 von 5564 gemessenen Reflexen beobachtet (MoK_α , $F_0^2 \geq 2.0\sigma(F_0)$, $2\theta \leq 47^\circ$), $R = 0.059$, $R_w = 0.050$. 4: triklin, $P\bar{1}$, $a = 12.649(3)$, $b = 13.120(2)$, $c = 12.187(4)$ Å, $\alpha = 108.55(2)^\circ$, $\beta = 107.65(2)^\circ$, $\gamma = 83.55(2)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1826.8$ Å 3 , $\rho_{\text{her.}} = 1.49 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 2655 von 4599 gemessenen Reflexen beobachtet (MoK_α , $F_0^2 \geq 2.0\sigma(F_0)$, $2\theta \leq 45^\circ$), $R = 0.091$, $R_w = 0.080$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 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 $[(\text{Pr}_2\text{NP})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$; 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.

Die Verbindungen **1** und **2** zeigen charakteristische $\nu(\text{PH})$ -Absorptionen bei 2280 bzw. 2262/2250 cm $^{-1}$. Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **2** treten zwei virtuelle Triplets mit Zentren bei $\delta = -123.65$ und -123.70 im Verhältnis $\approx 2:1$ auf ($(^1\text{J} + ^3\text{J})/2 = 198.5$ 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 ^{25}Mg - ^{31}P -Kopplung war nicht nachweisbar. Ein $^{25}\text{Mg-NMR}$ -Spektrum^[7] konnte ebenfalls nicht erhalten werden, vermutlich wegen der unsymmetrischen Umgebung des ^{25}Mg -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; $\text{P}_1\text{-Mg-P}_2$ ($122.5(1)^\circ$) ist viel größer als $\text{N}_1\text{-Mg-N}_2$ ($79.9(3)^\circ$). Die Mg-P-Abstände sind nahezu gleich ($2.592(5)$ und $2.587(5)$ Å) und ähneln denen in MgP_4 (2.608 – 2.862 Å)^[9]; dies gilt auch für die P-C-Abstände. Die Mg-P-C-Winkel ($122.6(4)$ und $98.4(5)^\circ$) unterscheiden sich allerdings erheblich.

[*] 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 (Australia)

[**] 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.

lich. Die Positionen der Wasserstoffatome an den Phosphorzentren legen, wenn auch die Verfeinerung nicht sehr weitgehend ist, pyramidale Anordnungen nahe. Bei einzähnigen Amidoliganden an Magnesium sind die Stickstoffzentren trigonal koordiniert^[6].

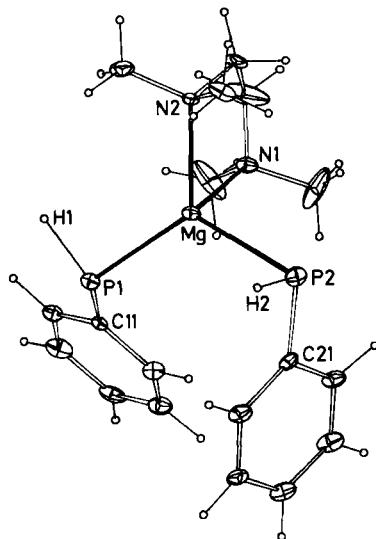


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall; thermische Ellipsoide mit 20% Wahrscheinlichkeit. H-Atome mit willkürlichen Radien von 0.1 Å; H1 und H2 wurden durch Differenz-Fourier-Methoden lokalisiert, aber nicht verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mg-P1, Mg-P2 2.592(5), 2.587(5); Mg-N1, Mg-N2 2.306(8), 2.226(8); P1-C11 1.822(8), P2-C21 1.821(10); P1-Mg-P2 122.5(1), P1-Mg-N1, P1-Mg-N2 100.9(3), 126.0(3), P2-Mg-N1, P2-Mg-N2 100.1(3), 110.1(3), N1-Mg-N2 79.9(3), Mg-P1-C11 122.6(4), Mg-P2-C21 98.4(5).

Röntgen-Strukturanalysen von Phenylphosphidokomplexen liegen außer von **2** nur von **3**^[10] und von **4**^[11] vor. Daraus und aus anderen Untersuchungen^[12] geht hervor, daß Eigenschaften und Reaktivität der PPh_3^{\ominus} -Gruppe weitgehend vom Metall und von den Coliganden abhängen.

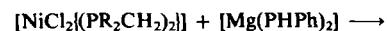


3



4

Wir versuchen derzeit, das Synthesepotential der Magnesiumphosphide auszuloten. Interessanterweise setzt sich der Nickelkomplex **5** mit **1** zum bekannten Diphosphphenkomplex **6**^[13] und nicht zum erwarteten Phosphidokomplex um^[14].



5

1



6

Eingegangen am 28. Juli,
veränderte Fassung am 3. November 1986 [Z 1879]

- [1] W. E. Lindsell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 155; M. S. Vharsch, O. Reinmuth: *Grignard Reactions of Non-metallic Substances*, Constable, London 1954.
 [2] A. Job, G. Dussolier, C. R. *Hebd. Séances Acad. Sci.* 184 (1927) 1454; *Chem. Abstr.* 21 (1927) 3049; F. G. Mann, I. T. Millar, *J. Chem. Soc.*

1952, 3039; K. Issleib, C. Rock Stuoh, I. Duchek, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 360 (1968) 77.

[3] K. Issleib, H. J. Deylig, *Chem. Ber.* 97 (1964) 946.

[4] *Arbeitsvorschrift* für **1** (unter Luft- und Wasserausschluß): Zu 3.03 g (27.5 mmol) Ph_2P in 30 mL Pentan werden 88 mL (61.6 mmol) einer 0.7 M Lösung von $n\text{Bu}_2\text{Mg}$ in Heptan gegeben. In exothermer Reaktion entsteht ein weißer Niederschlag. Nach der Zugabe wird noch 2 h bei 25°C gerührt. Das Produkt (6.34 g, 95% Ausbeute) wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. **1** ist pyrophor, unlöslich in Pentan, Hexan und Toluol, löslich in Donor-Solventien. IR: $\nu(\text{P}-\text{H}) = 2280$ (w), $\nu(\text{Mg}-\text{P}) = 510-300 \text{ cm}^{-1}$ (br., strukturiert).

[5] *Arbeitsvorschrift* für **2**: 2.03 g (8.37 mmol) **1** werden in 4 mL TMEDA gelöst. Die resultierende schwachgelbe Lösung wird 1 h bei 25°C gerührt. Das nach Abziehen des Solvens verbleibende Produkt (2.33 g, 78% Ausbeute) wird aus Toluol/Pentan umkristallisiert; weiße Kristalle, $F_p = 115-120^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C, TMS): $\delta = 7.66-6.97$ (m, Ph), 5.05, 2.57 (d, $J(\text{H}-\text{P}) = 198.6 \text{ Hz}$, P-H), 1.94 (s, CH_3), 1.86 (s, CH_2). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C, 85% H_3PO_4): $\delta(\text{H-entkoppelt}) = -123.64$ (s), $\delta(\text{H-gekoppelt}) = -123.65$ (t), -123.70 (t, $J(\text{H}-\text{P}) = 198.5 \text{ Hz}$). IR: $\nu(\text{P}-\text{H}) = 2262$ (m), 2250 (m) cm^{-1} .

[6] J. J. Eisch, R. Sanchez, *J. Organomet. Chem.* 296 (1985) C 27; A. W. Duff, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Taylor, *ibid.* 293 (1985) 271; M. Henderson, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 672.

[7] R. Benn, H. Lehmkuhl, K. Mehler, A. Rufinska, *Angew. Chem.* 96 (1984) 521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 534.

[8] **2** ist triklin, $P\bar{1}$ (C_2 , Nr. 2), $a = 11.916(6)$, $b = 11.612(7)$, $c = 9.080(6)$ Å, $\alpha = 68.42(4)$, $\beta = 85.11(5)$, $\gamma = 62.39(4)^\circ$, $V = 1030(1)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{net}} = 1.16$ g·cm $^{-3}$, $F(000) = 384$, monochromatische MoK_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu_{\text{Mo}} = 2.5 \text{ cm}^{-1}$, Probengröße $\approx 0.2 \text{ mm}$ (Kapillare); Syntex- $P\bar{1}$ -Diffraktometer, $\approx 20^\circ\text{C}$, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, 2024 Reflexe, davon 1276 mit $I > 2\sigma(I)$, direkte Methoden, Vollmatrix-Verfeinerung, $R, R' = 0.076, 0.057$ (statistisch gewichtet). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturermittlung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52260, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

[9] H. G. von Schnering, G. Menge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 422 (1976) 219.

[10] D. S. Bohle, T. C. Jones, C. E. T. Richard, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 865.

[11] S. M. Rocklage, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Organometallics* 1 (1982) 1332.

[12] D. S. Bohle, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) C 7.

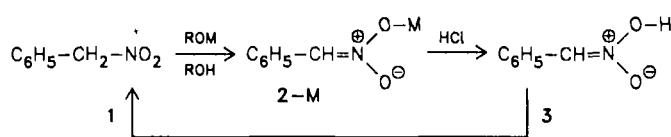
[13] H. Schäfer, D. Binder, D. Fenske, *Angew. Chem.* 97 (1985) 523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 522.

[14] *Arbeitsvorschrift* für **6**: 0.23 g (0.42 mmol) **5** werden mit 0.10 g (0.41 mmol) **1** in 20 mL Tetrahydrofuran bei ca. 20°C umgesetzt. Abkühlen der Mischung auf ca. -30°C ergibt grüne Kristalle von **6** [13] (0.15 g, Ausbeute 53%), die mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Kristallstruktur von $[\alpha\text{-Nitrobenzylolithium}\cdot\text{Ethanol}]_n$; eine Lithiumnitronat-Ethanol-Wechselwirkung**

Von Gerhard Klebe, Karl Heinz Böhn, Michael Marsch und Gernot Boche*

Vor zweiundneunzig Jahren beschrieb *Holleman*^[1a] die Umwandlung von Phenylnitromethan **1** in das Natriumsalz („Nitronat“) **2**-Na. Wenig später fanden *Hantzsch* et al.^[1b], daß die Protonierung von **2**-Na zu einem Isomer von **1**, der Phenylmethannitronsäure **3**, führt, die in Lösung langsam in **1** übergeht (siehe auch^[1c]).



[*] Prof. Dr. G. Boche, M. Marsch
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Dr. G. Klebe, K. H. Böhn
BASF AG, D-6700 Ludwigshafen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.