

Methylenbis(dimethylphosphans) (1)^[4] und anschließende Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ erstmals erhalten werden.

(3) kristallisiert aus Pentan in farblosen Nadeln ($\text{Fp} = 45\text{--}47^\circ\text{C}$)^[5]. Durch Umsublimation im Vakuum erhält man große, stark lichtbrechende Kristalle.

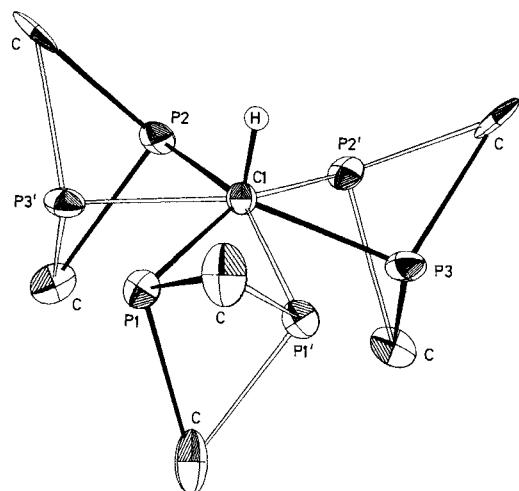


Abb. 1. Struktur von (3) im Kristall. Die Zuordnung zu je einer der beiden Lagen (siehe Text) ergibt sich aus der unterschiedlichen Auszeichnung der Bindungslinien. Die C1-H-Gruppierung ist beiden Lagen gemeinsam.

Im Kristall^[6] liegt (3) fehlgeordnet vor. Bezogen auf die Positionen der beiden Molekülen gemeinsamen zentralen CH-Gruppe und der Kohlenstoffatome der Methylgruppen sind die Phosphoratome im einen Molekül linkshändig, im anderen rechtshändig angeordnet (siehe Abb. 1). C1 ist verzerrt tetraedrisch von je drei Phosphor- und einem Wasserstoffatom umgeben, mit mittleren Winkeln P1-C1-P von $115.4(3)^\circ$ und H-C1-P von $102.6(4)^\circ$ sowie einem mittleren P-C1-Abstand von $185.6(7)$ pm. Der Mittelwert der Winkel C-P-C beträgt 101.3° , die Phosphoratome sind demnach pseudo-tetraedrisch konfiguriert.

Eingegangen am 22. Februar 1979 [Z 233a]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 64065-08-3 / (2): 70355-43-0 / (3): 70355-41-8 / $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$: 811-62-1.

- [1] 9. Mitteilung der Reihe „Funktionelle Trimethylphosphinderivate“. – 8. Mitteilung: H. H. Karsch, Z. Naturforsch. B 34, 31 (1979).
- [2] K. Issleib, H. P. Abicht, J. Prakt. Chem. 312, 456 (1970).
- [3] G. Fritz, G. Becker, D. Kummer, Z. Anorg. Allg. Chem. 372, 171 (1970); J. J. de Boer, J. A. van Doorn, C. Masters, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 1005.
- [4] H. H. Karsch, H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. B 32, 762 (1977).
- [5] NMR (C_6D_6 , Standard TMS ext. bzw. H_3PO_4 ext.): $\delta\text{PCH}_3 = +1.14$ „t“ (X_6A_3), $N=4.5$ Hz (Abstand der äußeren Linien), $\delta\text{CH} = +0.58$ q, $^2J(\text{PC}) = 1.6$ Hz; $^1\text{H}-^{31}\text{P}$: $\delta = -48.1$ s; $^1\text{H}-^{13}\text{C}$: $\delta\text{PCH}_3 = +13.2$ „sept“ (AA_2X), $N=45.9$ Hz (Abstand der äußeren Linien), $\delta\text{CH} = +33.3$ q, $^1J(\text{PC}) = 39.0$ Hz.
- [6] Orthorhombisch, $a=1310(2)$, $b=1099(2)$, $c=838(2)$ pm; Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$; $Z=4$. 537 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 3.92 \sigma(F_0)$); $R_1=0.052$. Syntax P2₁/XTL, MoK_{α} -Strahlung.

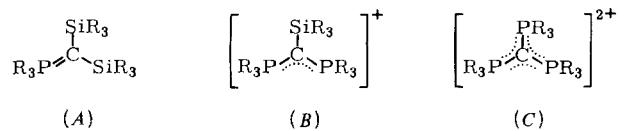
Ein Phosphorylid mit symmetrisch mesomeriestabilisiertem sp^2 -Carbanion^[1]

Von Hans Heinz Karsch, Beate Zimmer-Gasser, Dietmar Neugebauer und Ulrich Schubert^[*]

Trialkylmethylenphosphorane werden durch Silylsubstituenten (A) beträchtlich stabilisiert^[3a]. Entsprechendes gilt für

[*] Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, Dr. U. Schubert
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

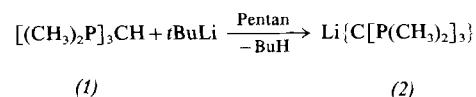
die isoelektronische Phosphoniumgruppierung (B), die eine weitere Stabilisierung durch bessere Ladungsdelokalisation



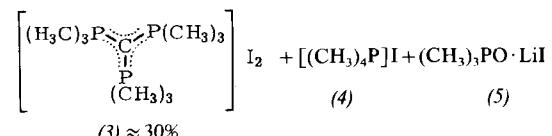
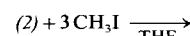
und Mesomerie ermöglicht^[3b]. Dieser Effekt sollte nach Einführung einer zusätzlichen Phosphoniumgruppe (C) durch die symmetrische Anordnung entscheidend erhöht sein.

Die Isolierung des Methyldinoris(dimethylphosphans) (1)^[2] ließ einen Zugang zu (3), dem ersten symmetrisch mesomeriestabilisierten Phosphorylid-Derivat^[4], durch Reaktion mit CH_3I möglich erscheinen. Dabei werden aber nur P-C -Spaltungsprodukte erhalten.

Wandelt man (1) jedoch in sein Lithiumsalz (2) um, so ist bei der anschließenden Quaternisierung des Phosphors



durch CH_3I dessen positive Ladung vermindert und die Tendenz zur P-C -Spaltung herabgesetzt, so daß (3) isolierbar



wird^[5]. (3) kann durch seine geringere Löslichkeit in Methanol von den anderen Produkten abgetrennt werden; es kristallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln. Ein Vergleich von (B), $\text{R}=\text{CH}_3$ ^[3b], und (3) zeigt den erheblichen Gewinn an Stabilität: Der Zersetzungspunkt steigt von ≈ 240 auf $\approx 330^\circ\text{C}$; während (B), $\text{R}=\text{CH}_3$, gegen Luft mäßig beständig ist und sich mit Wasser zersetzt, ist (3) gegen Luft, Wasser und sogar Trifluoressigsäure stabil.

Keine schlüssige Auskunft über die Konfiguration liefern die NMR-Spektren (in D_2O). Das $^1\text{H-NMR}$ - [$\delta\text{PCH}_3 = +2.85$, „filled-in-dublet“, $N=13.1$ (Abstand der äußeren Linien)] und das $^1\text{H}-^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum [$\delta\text{PCH}_3 = +18.2$, symmetrisches 6-Linien-Multiplett, $N=73.2$ Hz (Abstand der äußeren Linien)] weisen zwar auf eine symmetrische Anordnung mit mindestens zwei $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen hin, doch wird für das zentrale C-Atom keine Resonanz gefunden. Die zwischen den Werten für $[\text{P}(\text{CH}_3)_4]^+$ und $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ liegende chemische Verschiebung der $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ -Resonanz ($\delta\text{P} = +19.6$ s) reicht ebenso wenig zum Strukturbeweis aus.

Die trigonal-planare Konfiguration konnte durch Röntgen-Strukturanalyse^[6] bestätigt werden (siehe Abb. 1). Die C1-P-Bindungslängen nähern sich denen in anderen stabilisierten Phosphoryliden^[7]. Zwischen dem Kation und den Iodid-Ionen bestehen im Kristall höchstens schwache Wechselwirkungen (minimaler $\text{I}\cdots\text{H}$ -Abstand 296 pm).

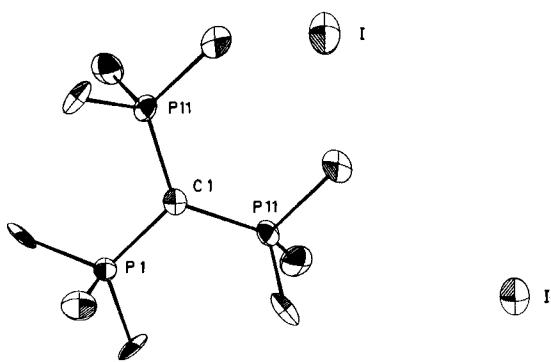


Abb. 1. Struktur von (6) im Kristall. Das Molekül besitzt Spiegelsymmetrie. Die Wasserstoffatome wurden nicht gezeichnet. Bindungsängen: P1-C1=175, P11-C1=175, P1-C=180, P11-C=178 pm; Bindungswinkel P1-C1-P11=116,7, P11-C1-P11=126,5, C1-P1-C=112,6, 112,6, 112,9, C1-P11-C=115,9, 113,3, 112,5°.

Eingegangen am 22. Februar 1979 [Z 233 b]

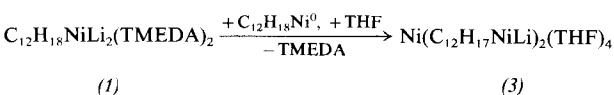
- [1] 10. Mitteilung der Reihe „Funktionelle Trimethylphosphinderivate“. – 9. Mitteilung: [2].
- [2] H. H. Karsch, U. Schubert, D. Neugebauer, Angew. Chem. 91, 518 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 6 (1979).
- [3] a) H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975); b) H. Schmidbaur, W. Trölich, Chem. Ber. 101, 3545 (1968).
- [4] Vergleichbare, aber nicht völlig symmetrische Struktureinheit mit Phenylsubstituenten siehe G. H. Birum, C. N. Matthews, J. Am. Chem. Soc. 88, 4198 (1966).
- [5] Eine C-Methylierung wird wie beim System Li[H₂CP(CH₃)₂]/CH₃I nicht gefunden; vgl. H. H. Karsch, H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. B 32, 762 (1977).
- [6] Orthorhombisch, $a=1086(1)$, $b=1333(2)$, $c=1264(1)$ pm; Raumgruppe Cmc2₁; Z=4. 792 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 3.92\sigma(F_0)$); R₁=0.051. Syntex P2₁/XTL, Mo_{Kα}-Strahlung.
- [7] R. Hoffmann, D. B. Boyd, S. Z. Goldberg, J. Am. Chem. Soc. 92, 3929 (1970).

Ein neuer Lithium-Nickel-Mehrkernkomplex: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NiLi})_2(\text{THF})_4$

Von Klaus Jonas, Carl Krüger und Janine C. Sekutowski^[*]

Die Umwandlung^[1] der binären Nickel(0)-Olefinkomplexe $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{Ni}^0$ (C_8H_{12} =1,5-Cyclooctadien) und $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}^0$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ =all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien) mit Lithium in die Dilithiumnickel-Olefinkomplexe $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{NiLi}_2(\text{THF})_4$ (THF=Tetrahydrofuran) bzw. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NiLi}_2(\text{TMEDA})_2$ (1) (TMEDA=N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin) läuft insbesondere beim Cyclododecatrien-nickel(0) nicht ohne Nebenreaktionen ab (Ausbeute 80–90 bzw. ca. 50%).

Wie wir jetzt gefunden haben, wird bei der Lithierung von $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}^0$ u. a. ein neuartiger Lithium-Nickel-Mehrkernkomplex gebildet, $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NiLi})_2(\text{THF})_4$ (3), der ebenfalls entsteht, wenn man auf (1) – in THF bei 0 °C gelöst – $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}^0$ einwirken lässt. Aus der anfangs klaren Lösung fällt (3) als dunkelrote Kristalle langsam aus (30%).

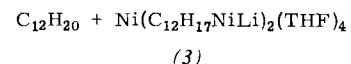
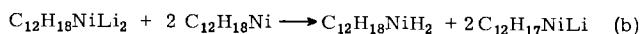
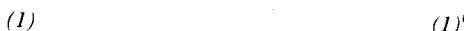


[*] Dr. K. Jonas, Priv.-Doz. Dr. C. Krüger [**], Dr. J. C. Sekutowski [**]

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr

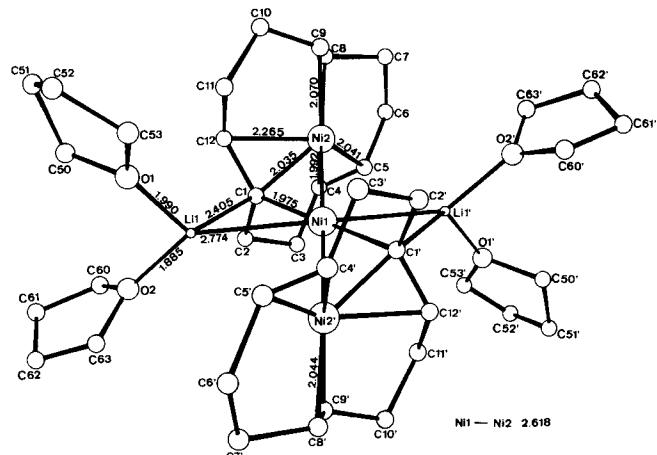
[**] Röntgen-Strukturanalyse.

Wir nehmen an, daß die Bildung von (3) auf einer Ummetallierungsreaktion beruht, bei der das als Metallierungsreagens fungierende (1) nicht am Nickel gemäß Gl. (a), sondern an den C—H-Bindungen komplexgebundener C=C-Doppelbindungen zweier $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}^0$ -Moleküle angreift [Gl. (b)].



$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ =Cyclododecatrien; $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ =Cyclododecadien
Die am Lithium gebundenen n-Donoren sind in Gleichung (a) und (b) nur für isoliertes (3) angegeben.

Aus (1) wird instabiles (2), das normalerweise – wie die Protonolyse von (1) mit Alkohol oder aber auch die Umsetzung von $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}^0$ mit $\text{H}_2^{[2]}$ erkennen lässt – in Nickel und Cyclododecadien ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}$) bzw. in Nickel und Cyclododecan ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}$) zerfällt. Unter den hier vorliegenden Reaktionsbedingungen stabilisiert sich (2) jedoch, indem es mit zwei $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NiLi}$ -Molekülen unter Abspaltung von $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ den Mehrkernkomplex (3) bildet.



Der Komplex (3)^[3] (Abb. 1) zeichnet sich durch eine lineare Ni_3 -Gruppierung mit Metall-Metall-Wechselwirkungen aus. Das in seiner Bindungsgeometrie nahezu planare zentrale Nickelatom Ni1, auf einem kristallographischen Inversionszentrum, besetzt eine vierte Koordinationsstelle an Ni2 und hebt dabei dieses Atom um 0,5 Å aus der trigonalen Ligandenebene des Zwölfrings heraus^[4]. Am fünffach koordinierten Kohlenstoffatom (C1) des so an Ni2 über drei π-Bindungen fixierten Zwölfrings tritt eine Heterometall-Mehrzentrenbindung^[5] auf, wobei sich ein für Elektronenmangelbindungen charakteristischer spitzer Winkel (Ni1—C1—Li: 78°) bildet. Damit verbunden ist eine starke Verzerrung der π-Beziehung Ni2C1C12 (Abb. 2).