

Methylenbis(dimethylphosphans) (1)<sup>[4]</sup> und anschließende Umsetzung mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCl erstmals erhalten werden.

(3) kristallisiert aus Pentan in farblosen Nadeln (Fp = 45–47 °C)<sup>[5]</sup>. Durch Umsublimation im Vakuum erhält man große, stark lichtbrechende Kristalle.

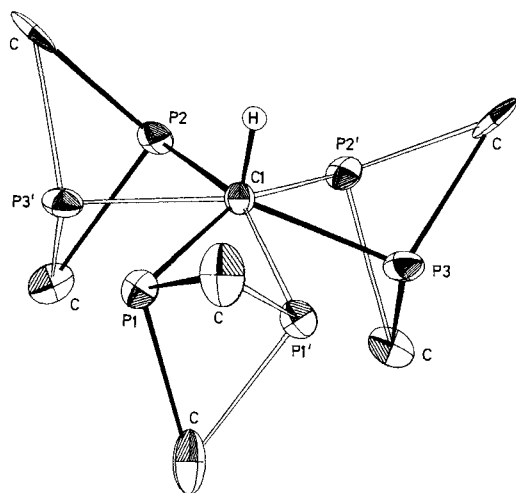


Abb. 1. Struktur von (3) im Kristall. Die Zuordnung zu je einer der beiden Lagen (siehe Text) ergibt sich aus der unterschiedlichen Auszeichnung der Bindungslinien. Die C1-H-Gruppierung ist beiden Lagen gemeinsam.

Im Kristall<sup>[6]</sup> 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)° und H–C1–P von 102.6(4)° 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 / (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>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<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Standard TMS ext. bzw. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δPCH<sub>3</sub> = +1.14 „t“ (X<sub>A</sub>A)<sub>3</sub>, N = 4.5 Hz (Abstand der äußeren Linien), δCH = +0.58 q, <sup>2</sup>J(PCH) = 1.6 Hz; {<sup>1</sup>H}–<sup>31</sup>P: δ = –48.1 s; {<sup>1</sup>H}–<sup>13</sup>C: δPCH<sub>3</sub> = +13.2 „sept“ (AA<sub>2</sub>X), N = 45.9 Hz (Abstand der äußeren Linien), δCH = +33.3 q, <sup>1</sup>J(PC) = 39.0 Hz.

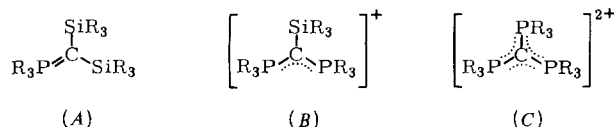
[6] Orthorhombisch, a = 1310(2), b = 1099(2), c = 838(2) pm; Raumgruppe Cmc2<sub>1</sub>; Z = 4. 537 Strukturparameter (F<sub>0</sub> ≧ 3.92 σ(F<sub>0</sub>)); R<sub>1</sub> = 0.052. Syntax P2/XTL, MoK<sub>α</sub>-Strahlung.

## Ein Phosphorylid mit symmetrisch mesomeriestabilisiertem sp<sup>2</sup>-Carbanion<sup>[1]</sup>

Von Hans Heinz Karsch, Beate Zimmer-Gasser, Dietmar Neugebauer und Ulrich Schubert<sup>[\*]</sup>

Trialkylmethylenphosphorane werden durch Silylsubstituenten (A) beträchtlich stabilisiert<sup>[3a]</sup>. Entsprechendes gilt für

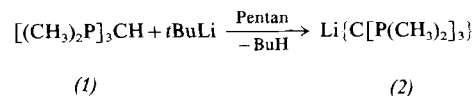
die isoelektronische Phosphoniumgruppierung (B), die eine weitere Stabilisierung durch bessere Ladungsdelokalisation



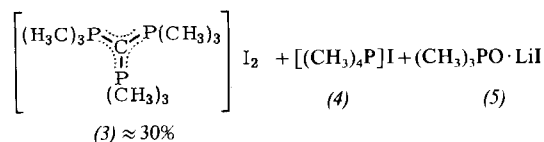
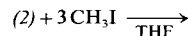
und Mesomerie ermöglicht<sup>[3b]</sup>. Dieser Effekt sollte nach Einführung einer zusätzlichen Phosphoniumgruppe (C) durch die symmetrische Anordnung entscheidend erhöht sein.

Die Isolierung des Methyldintris(dimethylphosphans) (1)<sup>[2]</sup> ließ einen Zugang zu (3), dem ersten symmetrisch mesomeriestabilisierten Phosphorylid-Derivat<sup>[4]</sup>, durch Reaktion mit CH<sub>3</sub>I 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<sub>3</sub>I dessen positive Ladung vermindert und die Tendenz zur P–C-Spaltung herabgesetzt, so daß (3) isolierbar



wird<sup>[5]</sup>. (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), R = CH<sub>3</sub><sup>[3b]</sup>, und (3) zeigt den erheblichen Gewinn an Stabilität: Der Zersetzungspunkt steigt von ≈ 240 auf ≈ 330 °C; während (B), R = CH<sub>3</sub>, 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<sub>2</sub>O). Das <sup>1</sup>H-NMR- [δPCH<sub>3</sub>: +2.85 „filled-in-dublet“, N = 13.1 (Abstand der äußeren Linien)] und das {<sup>1</sup>H}–<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum [δPCH<sub>3</sub>: +18.2, symmetrisches 6-Linien-Multiplett, N = 73.2 Hz (Abstand der äußeren Linien)] weisen zwar auf eine symmetrische Anordnung mit mindestens zwei P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppen hin, doch wird für das zentrale C-Atom keine Resonanz gefunden. Die zwischen den Werten für [P(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> liegende chemische Verschiebung der {<sup>1</sup>H}–<sup>31</sup>P-Resonanz (δP = +19.6 s) reicht ebensowenig zum Strukturbeweis aus.

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

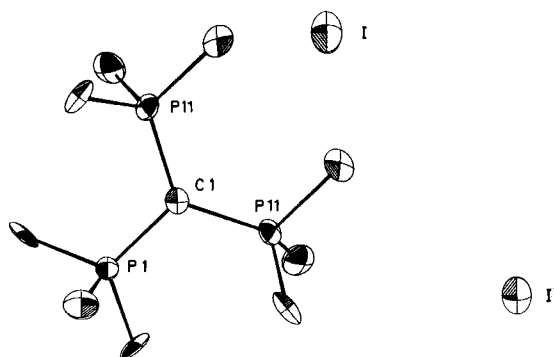


Abb. 1. Struktur von (6) im Kristall. Das Molekül besitzt Spiegelsymmetrie. Die Wasserstoffatome wurden nicht gezeichnet. Bindungslängen: P1-C1=175, P11-C1=175, P1-C=180, P11-C=178 pm; Bindungswinkel P1-C1-P11=116,7, P11-C1-P11=126,5, C1-P1-C=112,6, 112,6, 112,9, C1-P11-C=115,9, 113,3, 112,5°.

Eingegangen am 22. Februar 1979 [Z 233 b]

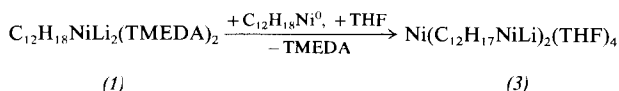
- [1] 10. Mitteilung der Reihe „Funktionelle Trimethylphosphinderivate“. – 9. Mitteilung: [2].
- [2] H. H. Karsch, U. Schubert, D. Neugebauer, Angew. Chem. 91, 518 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 6 (1979).
- [3] a) H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975); b) H. Schmidbaur, W. Tro-nich, Chem. Ber. 101, 3545 (1968).
- [4] Vergleichbare, aber nicht völlig symmetrische Struktureinheit mit Phenyl-substituenten siehe G. H. Birum, C. N. Matthews, J. Am. Chem. Soc. 88, 4198 (1966).
- [5] Eine C-Methylierung wird wie beim System  $\text{Li}[\text{H}_2\text{CP}(\text{CH}_3)_2]/\text{CH}_3\text{I}$  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  $\text{Cmc}2_1$ ;  $Z=4$ . 792 Strukturfaktoren ( $F_0 \geq 3.92 \sigma(F_0)$ );  $R_1=0.051$ . Syntax P2<sub>1</sub>/XTL, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung.
- [7] R. Hoffmann, D. B. Boyd, S. Z. Goldberg, J. Am. Chem. Soc. 92, 3929 (1970).

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

Von Klaus Jonas, Carl Krüger und Janine C. Sekutowski<sup>[1]</sup>

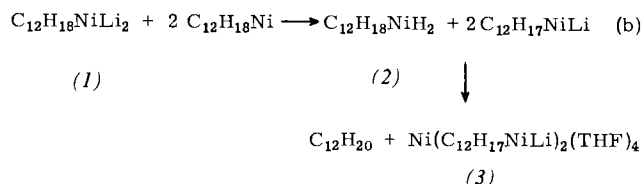
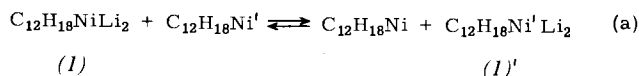
Die Umwandlung<sup>[1]</sup> der binären Nickel(0)-Olefin-Komplexe  $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{Ni}^0$  ( $\text{C}_8\text{H}_{12}=1,5\text{-Cyclooctadien}$ ) und  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}^0$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}=\text{all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien}$ ) mit Lithium in die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

Wie wir jetzt gefunden haben, wird bei der Lithiierung von  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}^0$  u. a. ein neuartiger Lithium-Nickel-Mehr kernkomplex 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 Um-metallierungsreaktion beruht, bei der das als Metallierungsre-agens fungierende (1) nicht am Nickel gemäß Gl. (a), son-der 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 Umset-zung von  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}^0$  mit  $\text{H}_2$ <sup>[2]</sup> 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 Reaktionsbe-dingungen 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.

