

Phosphan-Koordination an Magnesium: Synthese und Struktur von Bis[*ortho,ortho'*-bis- {(dimethylphosphano)methyl}phenyl]magnesium**

Andreas Pape, Martin Lutz und Gerhard Müller*

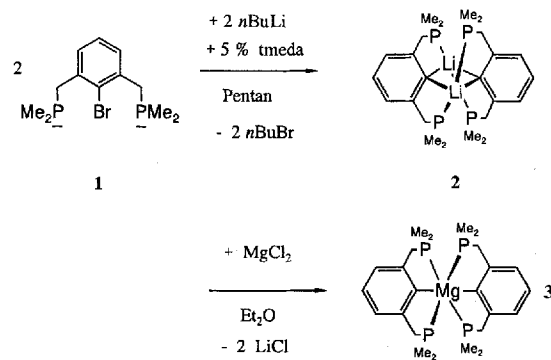
Die Koordination von Phosphanen an Organomagnesiumverbindungen konnte bisher nur in Lösung nachgewiesen werden. Durch ^{25}Mg -NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, daß $[\text{Cp}_2\text{Mg}]$ in Lösung durch PMe_3 und $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ komplexiert wird. Die Isolierung definierter Addukte scheiterte aber an der ausgeprägten Dissoziationstendenz der Komplexe^[1]. Im Gegensatz zu Phosphanen koordinieren Phosphide wie PPh^- wesentlich besser an Magnesium: so gelang die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von $\{(\text{tmeda})\text{Mg}(\text{PPh})_2\}$ ($\text{tmeda} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin), einem molekularen Komplex mit Magnesium-Phosphor-Bindungen^[2].

In vorangegangenen Arbeiten konnten wir zeigen, daß *ortho*-metallierte Benzylphosphane des Typs A ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$)^[3] wertvolle zweizählige (C, P)-Chelatliganden sind, die eine intramolekulare Phosphankomplexierung durch enge Nachbarschaft von Phosphanogruppe und carbanionoider Funktion begünstigen^[4]. Das Komplexbildungspotential dieser Liganden wird besonders durch stabile Komplexe mit Hauptgruppenmetallen belegt, die als schlechte Phosphanacceptoren bekannt sind^[5]. Um diese Arbeiten auch auf den potentiell dreizähligen (P, C, P)-Li-Liganden **B** auszudehnen, waren wir zunächst an seinem Lithium-



komplex interessiert, der als Ausgangsverbindung zur Herstellung anderer Hauptgruppenelementkomplexe besonders gut geeignet sein sollte^[6]. Wir berichten hier über seine Synthese und Struktur sowie über seine Verwendung zur Synthese eines stabilen Diarylmagnesiumkomplexes mit Magnesium-koordinierten Phosphanogruppen, der sowohl in Lösung als auch im festen Zustand strukturell charakterisiert werden konnte.

Die Organolithiumverbindung $\{[\text{Li}[o,o'-(\text{Me}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]]_2\}$ **2** wurde aus dem entsprechenden Bromid **1**^[7] durch Halogen-Metall-Austausch mit $n\text{BuLi}$ in Pentan bei 223 K in Gegenwart von 5% tmeda in 77% Ausbeute erhalten. Nach einer Röntgenstrukturanalyse^[8] liegt **2** im festen Zustand als zwei kristallographisch unabhängige Dimere mit angenäherter $222(D_2)$ -Symmetrie vor (Abb. 1). In beiden Dimeren verbrücken die Lithiumatome die metallierten Kohlenstoffatome der beiden annähernd senkrecht zum zentralen planaren Li-C-Li-C-Vierring stehenden Phenylringe^[9]. Zusätzlich zu den beiden carbanionoiden Kohlenstoffatomen wird die stark verzerrt-tetraedrische Koordinationssphäre jedes Lithiumatoms durch zwei Phosphoratome der $o\text{-CH}_2\text{PMe}_2$ -Substituenten der Phenylringe ergänzt. Je-



des Li-Atom ist an jeweils einen Phosphanorest der beiden Lithiumen koordiniert, so daß ein Ligand **B** in **2** dreizählig (P,C,P) an zwei verschiedene Li-Atome gebunden ist. Die Organolithiumverbindung **2** ähnelt damit stark der Struktur, die auch für den Li-Komplex des entsprechenden Stickstoffliganden vorgeschlagen^[4b] und für dimeres 2,3,5,6-Tetrakis[(dimethylamino)methyl]phenyllithium nachgewiesen wurde^[10]. Allerdings sind dort die Li-N-Bindungen (2.109(3) Å) deutlich kürzer als die Li-P-Bindungen in **2**^[11]. Laut NMR-Spektroskopie liegt **2** auch größtenteils in Toluol bis mindestens Raumtemperatur als Dimer vor^[12]. Bei 193 K ist die Struktur statisch, und die ^7Li -Triplet ($^1J(^7\text{Li}, ^{31}\text{P}) = 44 \text{ Hz}$) und ^{31}P -NMR-Spektren (Quartett) belegen eindeutig die Koordination der Lithiumzentren durch je zwei Phosphoratome. Bei Raumtemperatur fluktuiert die Struktur, wie durch die Kopplung der ^7Li -Kerne mit allen vier ^{31}P -Kernen (Quintett, $^1J(^7\text{Li}, ^{31}\text{P}) = 21 \text{ Hz}$) gezeigt wird, während jeder ^{31}P -Kern nun mit beiden ^7Li -Kernen koppelt (Septett). Aus den Koaleszenztemperaturen läßt sich ΔG^\ddagger zu etwa 50 kJ mol^{-1} abschätzen.

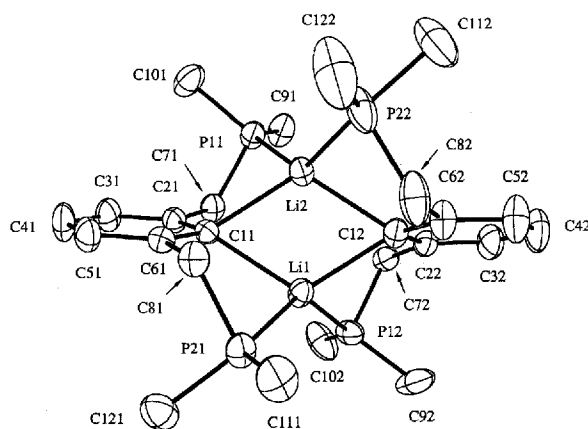


Abb. 1. Molekülstruktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Dimere im Kristall von **2** und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Darstellung, die Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für beide Dimere: Li1-C11 2.252(4)/2.229(4), Li1-C12 2.257(4)/2.225(4), Li2-C11 2.249(4)/2.290(4), Li2-C12 2.258(4)/2.262(4), Li1-P21 2.668(3)/2.544(4), Li1-P12 2.667(3)/2.513(4), Li2-P11 2.668(4)/2.550(4), Li2-P22 2.627(4)/2.586(4); C11-Li1-C12 115.5(2)/117.4(2), C11-Li2-C12 115.6(2)/113.4(2), Li1-C11-Li2 64.6(1)/64.3(1), Li1-C12-Li2 64.3(1)/64.8(1). Ebenenwinkel [°]: C11, C21, C31, C41, C51, C61/Li1, C11, Li2, C12 79.9/69.3; C12, C22, C32, C42, C52, C62/Li1, C11, Li2, C12 79.6/71.5; C11, C21, C31, C41, C51, C61/C12, C22, C32, C42, C52, C62 21.2/39.3.

Die Reaktion von **2** mit wasserfreiem MgCl_2 in $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ bei 203 K ergibt die Arylmagnesiumverbindung **3** in 90% Ausbeute. Die außergewöhnliche thermische Stabilität von **3** wird dadurch belegt, daß die Zersetzung erst bei Temperaturen ober-

[*] Prof. Dr. G. Müller, Dipl.-Chem. A. Pape, Dipl.-Chem. M. Lutz
Fakultät für Chemie der Universität Konstanz
Universitätsstraße 10, D-78464 Konstanz
Telefax: Int. + 7531/88-3140

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Land Baden-Württemberg (Forschungsschwerpunkt „Metallzentrierte Substrattransformationen“; Stipendium für A. P.) gefördert. Wir danken Prof. Dr. L. M. Venanzi, ETH Zürich, für wertvolle Hinweise zur Synthese von **1**.

halb 473 K beginnt. Im festen Zustand^[13] ist das zentrale Magnesiumatom in **3** sechsfach koordiniert mit einem annähernd oktaedrischen Koordinationspolyeder, bestehend aus zwei *trans*-ständigen Kohlenstoffatomen (C1-Mg-C1' 178.10(8)°) und den vier Phosphoratomen der beiden Liganden an den restlichen Koordinationsstellen (Abb. 2)^[14]. Damit tre-

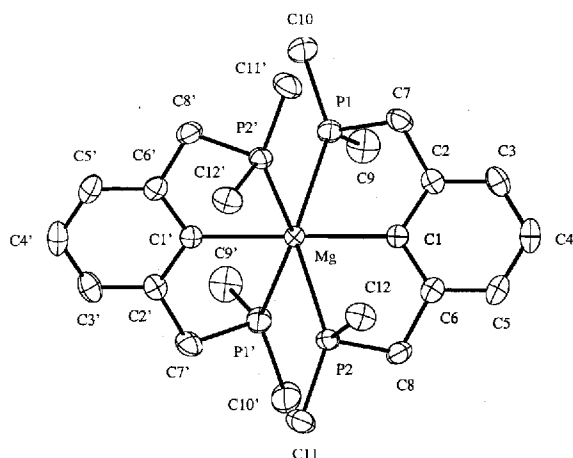


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall. Mit einem Apostroph bezeichnete Atome werden aus denen ohne Apostroph durch eine kristallographische zweizählige Drehachse erzeugt, die in etwa senkrecht auf der Papierebene steht und das Mg-Atom enthält. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mg-C1 2.216(1), Mg-P1 2.770(1), Mg-P2 2.761(1), C1-C2 1.413(2), C1-C6 1.410(2), C2-C7 1.516(2), C6-C8 1.517(2), P1-C7 1.831(2), P2-C8 1.835(2); C1-Mg-C1' 178.10(8), P1-Mg-P2 148.98(1) P1-Mg-P2' 86.96(2), P1-Mg-P1' 103.84(3), C1-Mg-P1 74.75(4), C1-Mg-P2 74.30(4), C1-Mg-P1' 106.47(4), C1-Mg-P2' 104.42(4), Mg-P1-C7 92.36(6), Mg-P2-C8 92.80(6), P1-C7-C2 111.5(1), P2-C8-C6 110.3(1), C7-C2-C1 119.2(1), C8-C6-C1 119.3(1), C2-C1-Mg 122.4(1), C6-C1-Mg 122.5(1), C2-C1-C6 115.1(1). Ebenenwinkel [°]: C1, C2, C3, C4, C5, C6/C1', C2', C4', C5', C6' 38.6, Mg, C1, C2, C7/Mg, P1, C7 137.1, Mg, C1, C6, C8/Mg, P2, C8 135.8.

ten beide Liganden dreizählig (P,C,P) gegenüber dem Zentralmetall Magnesium auf. Das ganze Molekül hat kristallographische $2(C_2)$ -Symmetrie. Durch die Ligandenform erzwungen sind die beiden Phosphoratome jedes Liganden annähernd *trans* zueinander angeordnet. Abweichungen von den idealen Oktaederwinkeln resultieren allerdings aus der Bildung von vier fünfgliedrigen Chelatringen am Magnesiumzentrum bei der Komplexbildung. So betragen insbesondere die *trans*-Winkel P1-Mg-P2 nur 148.98(1)°. Die Mg-P-Bindungen, für die keine Literaturwerte bekannt sind, sind 2.761(1) und 2.770(1) Å lang. Sie liegen damit am oberen Ende des Bindungslängenbereichs, der bei Phosphor-Donorbindungen zu dem mit Magnesium in Schrägbeziehung stehenden Lithium gefunden wird^[15]. Es sollte allerdings erwähnt werden, daß die Koordinationszahlen des Lithiumatoms in Lithium-Phosphan-Komplexen allgemein kleiner als in **3** sind, wodurch kürzere Bindungen resultieren. Die einzigen bekannten molekularen Mg-P-Bindungslängen sind die in [(tmeda)Mg(PHPh)₂] (2.587(5), 2.592(5) Å)^[2, 16]. Die beobachtete Bindungsverlängerung beim Übergang vom Phosphid zu **3** hat seine Parallelen beim Übergang von Lithiumphosphiden^[17] zu Lithium-Phosphan-Komplexen^[15]. Die Bildung derart langer Mg-P-Bindungen in den fünfgliedrigen Chelatringen wird erst durch deren ausgeprägte Briefumschlag-Konformation (siehe Abb. 2) ermöglicht, die wiederum zu einem bemerkenswert kleinen Diederwinkel von nur 38.6° zwischen den Phenylringen führt. Der beste Vergleichswert ist wahrscheinlich der Diederwinkel im analogen Mg-Komplex des Bismethoxymethyl-Liganden [o,o'-(MeOCH₂)₂C₆H₃]⁻, der mit 75.3° deutlich näher an einer senkrechten Anordnung ist^[14e]. Die Mg-C-Bin-

dungen in **3** sind mit 2.216(1) Å im oberen Bereich der Mg-C(Phenyl)-Bindungslängen in oktaedrischen Magnesiumkomplexen^[4d, 18]. Im Komplex des Bis(methoxymethyl)-Liganden betragen die entsprechenden Werte 2.093(4) und 2.105(4) Å^[4e].

In Toluol behält **3** anscheinend seine Molekülstruktur bei. Abgesehen von Linienverbreiterungen wird in den ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren keine wesentliche Veränderung beim Kühlen auf 183 K beobachtet. Besonders aussagekräftig ist das ¹³C-NMR-Signal des *ipso*-C-Atoms C1 bei Raumtemperatur ($\delta = 174.5$; Abb. 3). Die Analyse des komplizierten Multipletts (AX₂X'₂-Spinsystem) ermöglicht die Bestimmung der Kopplungskonstanten (mit relativem Vorzeichen) mit den ³¹P-Kernen beider Liganden (²J(C, P) = +50, ²J(C, P') = +19 Hz) und darüber hinaus auch noch die zwischen den ³¹P-Kernen der verschiedenen Liganden (²J(P, P') = ± 38 Hz)^[19], wodurch eine Mg-Koordination alle vier Phosphanogruppen auch in Lösung unmittelbar plausibel ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich trotz der ausgeprägten Schwäche der P-Mg-Donorbindungen eine Phosphan-Koordination an Magnesium erreichen läßt, wenn strukturell günstige anionische Phosphane eingesetzt werden. Die Tatsache, daß in **3** das Magnesiumatom durch alle vier Phosphanofunktionen der zwei Liganden komplexiert ist, ist eine direkte Folge der Bildung strukturell günstiger Chelat-Fünfringe durch das Ligandensystem **B**. Für die Synthese weiterer Hauptgruppen-elementkomplexe von **B** sollten die neuen metallorganischen Verbindungen **2** und **3** ideale Ausgangsverbindungen sein. Mit entsprechenden Arbeiten sind wir beschäftigt.

Experimentelles

Alle Experimente wurden unter striktem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt und wurden jeweils frisch destilliert. NMR: Jeol JNM GX-400 (¹³C: 100.53 MHz; ³¹P: 161.83 MHz; ⁷Li: 155.57 MHz), Bruker AC-250 (¹H).

2: 8.9 g (29 mmol) **1** werden in 50 mL *n*-Pentan suspendiert und 1.4 mmol tmeda zugegeben. Bei 223 K werden 14.5 mL (29 mmol) einer 2 M Lösung von *n*BuLi in Pentan unter Rühren zugegossen. Das Phosphan löst sich dabei und **2** beginnt auszufallen. Das Reaktionsgemisch wird 1 h weitergerührt, wobei man es auf 258 K aufwärmen läßt. Der Niederschlag wird bei Raumtemperatur abfiltriert, zweimal mit 25 mL Pentan gewaschen und bei reduziertem Druck getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Toluol/Pentan erhalten; Ausbeute: 5.2 g (11 mmol; 77%) **2**. Gelbliche, an Luft pyrophore Kristalle, Schmp.: 403 K (Zers.). Analyse für C₂₄H₃₈Li₂P₄ (464.344): ber.: C 62.08, H 8.25; gef.: C 60.64, H 8.26. ³¹P{¹H}-NMR ([D₈]Toluol, 298 K, 85% H₃PO₄ ext.): $\delta = -41.8$ (sept., ¹J(P, Li) = 21 Hz), δ (193 K) = -40.5 (quart., ¹J(P, Li) = 44 Hz), $T_{\text{koal.}} = 253 \pm 5$ K, $\Delta G^{\ddagger} = 52$ kJmol⁻¹; ⁷Li-NMR ([D₈]Toluol, 293 K, 1 M LiBr/THF ext.): $\delta = 3.1$ (quint., ¹J(P, Li) = 21 Hz), $\delta = (193 \text{ K}) = 3.2$ (t, ¹J(P, Li) = 44 Hz), $T_{\text{koal.}} = 233 \pm 5$ K, $\Delta G^{\ddagger} = 48$ kJmol⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆, 293 K, TMS int.): $\delta = 0.81$ (br. s, 12 H; CH₃), 3.02 (br. s, 4 H; CH₂), 6.99 (d, ³J(H, H) = 7.3 Hz, 2 H; H-3,5), 7.26 (t, ³J(H, H) = 7.3 Hz, 1 H; H-4), ([D₈]Toluol, 213 K) $\delta = 0.73$ (br. d, ²J(P, H) = 3.8 Hz, 12 H; CH₃), 2.34 (dd, ²J(H_A, H_B) = 11.8; ²J(P, H) = 9.6 Hz, 2 H; CH₂), 3.39 (d, ²J(H_A, H_B) = 11.8 Hz, 2 H; CH₂), 7.01–7.35 (m, 3 H; Ph), $T_{\text{koal.}} = 268 \pm 5$ K, $\Delta G^{\ddagger} = 51$ kJmol⁻¹; ¹³C{¹H}-NMR ([D₈]Toluol, 293 K, TMS int.): $\delta = 12.1$ (m, CH₃), 46.8 (m, CH₂), 123.9, m, 125.9 s, (C-3,4,5), 151.8 (C-2,6), 183.0 (m, C-1), δ (223 K) = 11.1 (s, C₄H₃), 12.8 (s, C₆H₃), 46.1 (s, CH₂).

3: Zu einer Lösung von 5.2 g (11 mmol) **2** in 50 mL Et₂O wird bei 203 K unter Rühren eine Lösung von 10 mmol wasserfreiem MgCl₂ in 50 mL THF tropfenweise gegeben. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur aufwärmen und entfernt die Lösungsmittel bei vermindertem Druck. Der Rückstand wird bei 313 K in Toluol aufgenommen, das gebildete LiCl abfiltriert, und die Lösung auf 277 K

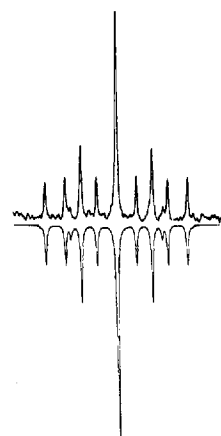


Abb. 3. ¹³C-NMR-Signal des *ipso*-C-Atoms C1 in **3** bei Raumtemperatur. Obere Kurve: experimentelles Spektrum; untere Kurve: simuliertes Spektrum (LAOCN-5)^[19].

geköhlt, wobei sich große farblose Kristalle von $3 \cdot$ Toluol bilden; Ausbeute: 5.8 g (20 mmol; 90%) 3 . Farblose, stark luftempfindliche Kristalle, Schmp.: > 473 K (Zers.). Analyse für $C_{24}H_{38}Mg_2P_4 \cdot C_7H_8$ (566.92): ber.: C 65.68, H 8.18; gef.: C 63.91, H 8.22. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden auf dieselbe Weise aus Benzol erhalten und erwiesen sich als $3 \cdot$ Benzol. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($C_6D_6/[D_8]Toluol$, 293/223 K, 85% H_3PO_4 ext.): $\delta = -51.3$, s; 1H -NMR ($C_6D_6/[D_8]Toluol$, 293/183 K, TMS int.): $\delta = 0.81$ (s, 12 H; CH_3), 2.94 (br. s, 4 H; CH_2), 7.00–7.27 (m, 3 H; H-3,4); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($[D_8]Toluol$, 293 K, TMS int.): $\delta = 11.4$ (s, CH_3), 43.4 (7 Signale 2:2:3:5:3:2:2, 1–3 Hz; CH_2), 125.1 (5 Signale, 4:5:15:5:4, ca. 2 Hz; C-3,5), 125.4 (s, C-4), 146.6 (5 Signale, 2:3:9:3:2, ca. 2 Hz; C-2,6), 174.5 (9 Signale, 4:5:8:4:22:4:8:5:4, ca. 20 Hz; C-1, siehe Text).

Eingegangen am 23. Juni 1994 [Z 7070]

- [1] R. Benn, H. Lehmkuhl, K. Mehler, A. Rufinska, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 534; H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, A. Rufinska, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1054; Übersichtsartikel: R. Benn, A. Rufinska, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 861.
- [2] E. Hey, L. M. Engelhardt, C. L. Raston, A. H. White, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 81.
- [3] H.-P. Abicht, K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 422, 237; *ibid.* **1978**, 447, 53.
- [4] Die intramolekulare Komplexierung unterschiedlicher, in anionischen Liganden enthaltener Donorgruppen, besonders -NMe₂ und -OMe, ist seit langem bekannt. Einige wichtige Zitate für entsprechende Lithium- und Magnesiumkomplexe: a) H. Dietrich, D. Rewicki, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 205, 281; b) J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, M. Konijn, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5490; c) G. W. Klumpp, P. J. A. Geurink, A. J. Spek, A. J. M. Duisenberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 814; d) P. R. Markies, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, P. van der Sluis, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 393, 315; e) P. R. Markies, R. M. Altink, A. Villena, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *ibid.* **1991**, 402, 289; f) S. Harder, P. F. Ekhardt, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. J. M. Duisenberg, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1992**, 11, 2623; g) F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 1.
- [5] G. Reber, J. Riede, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 915; G. Müller, J. Lachmann, J. Riede, *ibid.* **1992**, 47, 823; G. Müller, J. Lachmann, *ibid.* **1993**, 48, 1248; G. Müller, J. Lachmann, A. Rufinska, *Organometallics* **1992**, 11, 2970; G. Müller, J. Lachmann, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 1544.
- [6] Unseres Wissens wurden Liganden des Typs **B** bisher ausschließlich in Übergangsmetallkomplexen verwendet, die größtenteils durch Cyclometallierung der entsprechenden Wasserstoff- oder Bromderivate erhalten wurden: C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1020; C. S. Creaser, W. C. Kaska, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 30, L325; S. Nemeš, C. Jensen, E. Binamira-Soriage, W. C. Kaska, *Organometallics* **1983**, 2, 1442; H. Rimml, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 259, C6; *ibid.* **1984**, 260, C52; *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.* **1987**, 30, 297; H. Rimml, Dissertation, Nr. 7562, ETH Zürich, **1984**; L. M. Venanzi, ETH Zürich, persönliche Mitteilung.
- [7] A. Pape, Diplomarbeit, Universität Konstanz, **1992**, und unveröffentlichte Arbeiten.
- [8] Kristallstrukturdaten von **2**: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, $T = 183(2)$ K, $C_{24}H_{38}Li_2P_4$, $M_r = 464.344$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 9.648(2)$, $b = 15.316(4)$, $c = 20.081(6)$ Å, $\alpha = 103.22(2)^\circ$, $\beta = 99.19(2)^\circ$, $\gamma = 91.04(2)^\circ$, $V = 2847(1)$ Å³, $Z = 4$ Dimere, $\rho_{\text{ber.}} = 1.083$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.7$ cm⁻¹, $F(000) = 992$. Von 13677 Reflexen wurden die integrierten Intensitäten vermessen und zu 12908 unabhängigen Daten gemittelt ($R_{\text{int}} = 0.023$, $((\sin \theta)/\lambda)_{\text{max}} = 0.647$ Å⁻¹, hkl -Bereich: $+12, \pm 19, \pm 25$, $9/29$ -Scan, $\Delta\omega = 0.9 + 0.35 \tan \theta$). Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisationsseffekte korrigiert; Korrekturen für Intensitätsverlust (-1.6%) und für Absorption wurden nicht durchgeführt. Die Struktur wurde mit automatisierten Patterson-Methoden gelöst (SHELXS-86). Mit Ausnahme von einem H-Atom, das nach idealer Geometrie berechnet wurde, konnten alle H-Atome in Differenzsynthesen lokalisiert werden. In den abschließenden Verfeinerungszyklen wurden sie konstant in die Strukturfaktorenberechnung miteinbezogen ($U_{\text{iso}} = 0.05$ Å²). Alle anderen Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Verfeinerung von 541 Parametern erfolgte an allen unabhängigen F_o^2 mit Ausnahme von zweien, die einen zu großen negativen Wert aufwiesen. $R(F)/wR(F^2) = 0.082/0.118$, $GOF = 1.012$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0563 \cdot P)^2 + 1.19 \cdot P]$ mit $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_o^2]/3$ (SHELXL-93). Die abschließende Differenzsynthese zeigte keine Besonderheiten. $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = +0.31/-0.35$ e Å⁻³. Siehe [13b].
- [9] Abweichungen von einer exakt senkrechten Anordnung der verbrückenden Phenylringe bezüglich des zentralen M-C-M-C-Rings wurden in unterschiedlichem Maße auch in den klassischen Dimerstrukturen von Al_2Ph_6 und $[(\text{tmeda})LiPh]_2$ beobachtet: J. F. Malone, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 444; D. Thoenes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3157.
- [10] A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, 107, 431; W. J. J. Smeets, A. L. Spek, A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, 43, 1429.
- [11] Die Li-P-Bindungslängen in **2** unterscheiden sich deutlich in den beiden kristallographisch unabhängigen Dimeren (siehe Legende zu Abb. 1). Dies ist eine Folge unterschiedlicher Ebenenwinkel zwischen den Phenylringen in den Dimeren (Dimer 1: 21.2° ; Dimer 2: 39.3°). Wegen der bekannten Schwäche der P-Li-Donorbindungen sollten derartige konformative Unterschiede selbst in **2** energetisch leicht möglich sein, obwohl sie mit unterschiedlichen Li-P-Bindungslängen einhergehen. Sie sind mit großer Wahrscheinlichkeit durch die Kristallpackung verursacht. Durch Packungseffekte bedingte, drastische Längenunterschiede bei chemisch äquivalenten Bindungen sind selten, und wir kennen kein weiteres Beispiel mit derart großen Unterschieden wie in **2**.
- [12] Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen von **2** in Benzol bei 278 K (mehrere Konzentrationen) ergaben durchweg ein Molekulargewicht von 1.6 Monomeren. Abgesehen von systematischen Fehlern, bedingt durch die extreme Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit von **2**, könnte dies auf eine zunehmende Dissoziation der Dimere bei höheren Temperaturen deuten.
- [13] a) Kristallstrukturdaten von **3**: $T = 183(2)$ K, $C_{24}H_{38}MgP_4 \cdot C_6H_6$, $M_r = 552.885$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 13.320(2)$, $b = 12.661(2)$, $c = 19.764(6)$ Å, $\beta = 106.86(1)^\circ$, $V = 3190(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.151$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.7$ cm⁻¹, $F(000) = 1184$. 7553 gemessene Reflexe, von denen 3617 unabhängig waren ($R_{\text{int}} = 0.028$, $((\sin \theta)/\lambda)_{\text{max}} = 0.647$ Å⁻¹, hkl -Bereich: $\pm 17, \pm 16, \pm 25$, $9/29$ -Scan, $\Delta\omega = 0.9 + 0.35 \tan \theta$). Korrekturen für Lorentz- und Polarisationsseffekte, aber nicht für Absorption. Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS-86). Alle H-Atome lokalisiert. Die Verfeinerung von 247 Parametern an allen unabhängigen F_o^2 konvergierte bei $R(F)/wR(F^2) = 0.056/0.081$, $GOF = 0.993$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0432 \cdot P)^2 + 1.16 \cdot P]$ mit $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_o^2]/3$ (SHELXL-93). $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = +0.25/-0.22$ e Å⁻³. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58455 angefordert werden.
- [14] Eine ähnliche Struktur wurde für den Mg-Komplex des analogen Stickstoffliganden vorgeschlagen [4e].
- [15] Li-P-Bindungslängen liegen allgemein zwischen 2.5 und 2.65 Å, aber längere Bindungen wurden ebenfalls schon beobachtet: H. H. Karsch, G. Grauvogl, P. Mikulicik, P. Bissinger, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 465, 65; H. H. Karsch, G. Baumgartner, S. Gamber, J. Lachmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1333; H. H. Karsch, K. Zellner, S. Gamber, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, C39; H. H. Karsch, K. Zellner, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 466; S. Harder, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. Duisenberg, J. H. von Lenthe, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 420, 143; H. H. Karsch, K. Zellner, P. Mikulicik, J. Lachmann, G. Müller, *Organometallics* **1990**, 9, 190, zit. Lit.; L. T. Byrne, L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, W.-P. Leung, R. I. Papa-sergio, C. L. Raston, B. W. Skelton, P. Twiss, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 105; L. M. Engelhardt, J. MacB. Harrowfield, M. F. Lappert, I. A. MacKinnon, B. H. Newton, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 846; A. M. Arif, A. H. Cowley, R. A. Jones, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1446.
- [16] Im Magnesium-Polyphosphid MgP_4 wurden Mg-P-Abstände von 2.608(3), 2.635(3) und 2.862(3) Å beobachtet: H. G. von Schnering, G. Menge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 422, 219.
- [17] Wichtige Zitate für Lithium-Phosphid-Strukturen: G. Becker, B. Eschbach, D. Käshammer, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 29; E. Hey-Hawkins, E. Sattler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 775; D. M. Anderson, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, J. A. Zora, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 333, C13; P. Brooks, D. C. Craig, M. J. Gallagher, A. D. Rae, A. Sarroff, *ibid.* **1987**, 323, C1; R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1243; P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. P. Power, S. J. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1669; R. A. Jones, A. L. Stuart, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7459.
- [18] Übersichtsartikel über Strukturen von Organomagnesiumverbindungen: P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 147.
- [19] LAOCN-5: Analysis of Isotropic NMR Spectra of Spin-1/2-Systems, L. Cassidei, O. Sciacovelli, Universität Bari, Italien (QCPE-Programm Nr. 458).