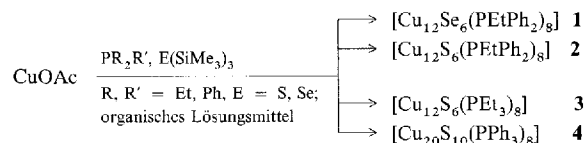


[Cu₄₄Se₂₂(PEt₂Ph)₁₈] und [Cu₄₄Se₂₂(PnBuBu₂)₁₂]: Synthese und Struktur zweier Clusterverbindungen mit isomeren Cu-Se-Gerüsten**

Stefanie Dehnen und Dieter Fenske*

Professor Larry Dahl zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei der Umsetzung von Kupfer(I)-acetat mit tertiären Phosphanen und E(SiMe₃)₂ (E = S, Se) erhielten wir kürzlich die neuen Schwefel- und Selen-verbrückten Kupfercluster **1–3** und **4** mit 12 bzw. 20 Kupferatomen (Schema 1). Die Strukturen all dieser Clusterverbindungen konnten durch Röntgenstrukturanalysen ermittelt werden^[1].

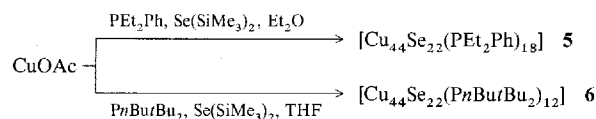


Schema 1.

Bei analogen Reaktionen von E(SiMe₃)₂ mit CuCl anstelle von CuOAc als Edukt konnten bislang ausschließlich Selen-verbrückte Kupfercluster synthetisiert werden^[2], die jedoch deutlich größere [Cu₂Se]_n-Clustergerüste aufweisen. Als Beispiele wären [Cu₃₀Se₁₅(PPr₃)₁₂], [Cu₇₀Se₃₅(PEt₃)₂₂] und [Cu₁₄₆Se₇₃(PPh₃)₃₀]^[2] zu nennen.

Offensichtlich beeinflusst das Anion der eingesetzten Kupfer(I)-Verbindung die Clusterbildung, womit es möglich wurde, bislang nicht beobachtete, kleinere Clusterkomplexe sowie Schwefel-verbrückte Kupfercluster in kristalliner Form zu isolieren. Möglicherweise kann man **1–4** als Zwischenstufen bei der Entstehung größerer Clusterverbindungen ansehen^[1, 2].

Bei einem weiteren Versuch, entsprechende Intermediate auf dem Weg zu großen Kupferclustern darzustellen, setzten wir CuOAc mit Se(SiMe₃)₂ in Gegenwart der Phosphane PEt₂Ph oder PnBuBu₂ in Diethylether bzw. THF um (Schema 2). Da-



Schema 2.

bei konnten die Verbindungen **5** bzw. **6** in hohen Ausbeuten (80–85%) isoliert und mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden^[3]. Es gibt keine Hinweise dafür, daß andere Cluster bei den Reaktionen gebildet werden.

Die Struktur von **5** im Kristall ist in Abbildung 1 oben gezeigt. Im Vergleich zu anderen bekannten Selen-verbrückten Kupferclustern mit 36 und mehr Kupferatomen lassen sich deutliche Unterschiede im Aufbau erkennen. Anders als bei [Cu₇₀Se₃₅(PEt₂Ph)₂₃] oder [Cu₁₄₆Se₇₃(PPh₃)₃₀]^[2], deren Struk-

* Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. S. Dehnen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76131 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/661921

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) und dem Land Baden-Württemberg gefördert.

- Chem.* **1988**, *100*, 1765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *12*, 1699; H. V. R. Dias, P. P. Power, *ibid.* **1987**, *99*, 1320 bzw. **1987**, *26*, 1270; J. C. van de Grampe, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *112*, 247; N. Burford, T. Chivers, M. Hojo, W. G. Laidlaw, J. F. Richardson, M. Trisc, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 709; T. Chivers, K. S. Dhathathreyan, S. W. Liblong, T. Parks, *ibid.* **1988**, *27*, 1305; N. Burford, T. M. Parks, B. W. Royan, B. Borecka, T. S. Cameron, J. F. Richardson, E. J. Gabe, R. Hynes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8147; P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1069.
- [2] Beispielsweise H. R. Allcock, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 106; I. Manners, H. R. Allcock, G. Renner, O. Nuyken, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5478; J. A. Dodge, I. Manners, H. R. Allcock, G. Renner, O. Nuyken, *ibid.* **1990**, *112*, 1268; H. W. Roesky, M. Lücke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 493; F. Sauls, L. V. Interrante, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 193; W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806; A. H. Cowley, R. A. Jones, *ibid.* **1989**, *28*, 1208. bzw. **1989**, *101*, 1235.
- [3] I. Manners, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 68; M. Liang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4044; D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3034.
- [4] W. Maringgele in *The Chemistry of Inorganic Homo and Heterocycles*, Vol. 1 (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, London, **1987**, Kap. 2.
- [5] H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, **1972**; C. W. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 137.
- [6] H. Binder, *Z. Naturforsch. B* **1971**, *26*, 616; H. Binder, J. Palmtag, *ibid.* **1979**, *34*, 179; F. G. Schrif, C. D. Schmulbach, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 322.
- [7] P. Paetzold, C. von Plotho, E. Niecke, R. Rüger, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1678.
- [8] H. Becke-Goehring, H. J. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *362*, 51.
- [9] Kristallstrukturdaten von C₂H₆BCl₂N₃P₂ **1**: *P*₂₁/c, *a* = 9.119(2), *b* = 7.765(2), *c* = 18.862(4) Å, β = 103.50(3)°, *V* = 1298.7(5) Å³, *Z* = 4, μ = 15.34 cm⁻¹, MoKα (λ = 0.71073 Å), δ_{ber.} = 1.834 g cm⁻³, 298 K, Siemens-P4-Diffraktometer mit Graphitmonochromator, farblos Kristall (0.38 × 0.40 × 0.46 mm) in Kapillare. Von 3246 gesammelten Reflexen (4 ≤ 2θ ≤ 55°) waren 2946 unabhängig (*R*_{merge} = 0.0252) 2242 Reflexe mit *F*₀ ≥ 4σ(*F*₀) wurden beobachtet. Strukturlösung mit direkten Methoden, damit wurden die Cl-Atome lokalisiert. Die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert, H-Atome auf fixierten und idealisierten Positionen (*d*_{CH} = 0.960 Å, *U* auf 0.0800 Å²), festgelegt *R* = 0.0482, *wR* = 0.0509%, *GOF* = 1.50, *N*_o/*N*_e = 17.2, und Δρ_{max} = 0.43 e Å⁻³ [18].
- [10] R. Faggiani, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, J. D. Tyrer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 1014.
- [11] G. J. Bullen, *J. Chem. Soc.* **1971**, 1450.
- [12] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- [13] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1987**, *31*, 123 (S. 137).
- [14] H. Hess, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, A 74.
- [15] B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3480.
- [16] Kristallstrukturdaten von C₂H₆BCl₂GaN₃P₂ **2**: *P*₂₁, *a* = 8.613(2), *b* = 9.259(3), *c* = 12.712(3) Å, α = 93.34(2), β = 100.96(2), γ = 112.71(2)°, *V* = 908.3(4) Å³, *Z* = 2, μ = 29.98 cm⁻¹, MoKα (λ = 0.71073 Å), δ_{ber.} = 1.951 g cm⁻³, 297 K, Siemens-P4-Diffraktometer mit Graphitmonochromator farblos Kristall (0.10 × 0.36 × 0.41 mm) in einer Kapillare. Von 5504 gesammelten Reflexen (4 ≤ 2θ ≤ 60°) waren 5285 unabhängig *R*_{int} = 0.0165, 2419 Reflexe mit *F*₀ ≥ 5σ(*F*₀) wurden beobachtet. Strukturlösung mit Direkten Methoden; damit wurden die Ga- und Cl-Atome lokalisiert. Die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert, H-Atome auf fixierten und idealisierten Positionen (*d*_{CH} = 0.960 Å, *U* auf 0.0800 Å² festgelegt), *R* = 0.0479, *wR* = 0.0597%, *GOF* = 1.23, *N*_o/*N*_e = 14.8, und Δρ_{max} = 0.69 e Å⁻³ [18].
- [17] Das verwendete Reaktionsgefäß war eine Modifikation des in N. Burford, T. M. Parks, J. Müller, *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 807, beschrieben.
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58352 angefordert werden.

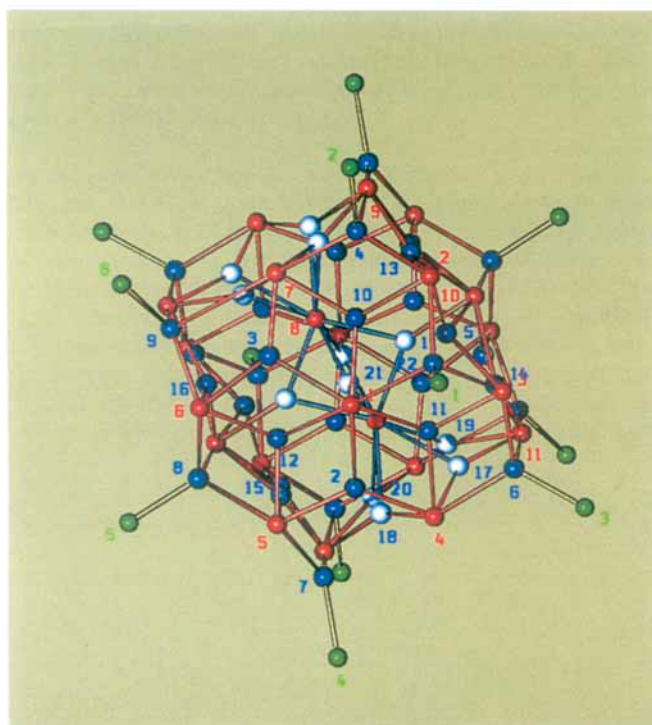
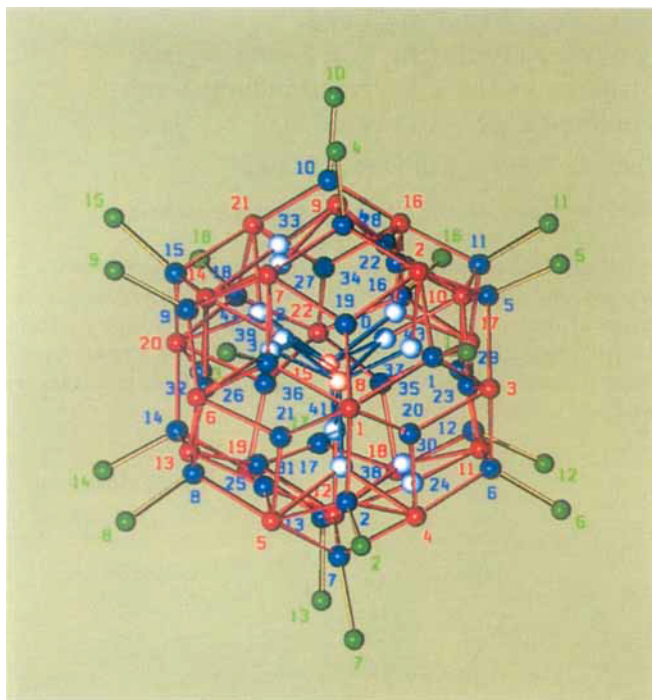


Abb. 1. Strukturen von **5** (oben) und **6** (unten) im Kristall (ohne organische Reste): Cu: blau, Se: rot, P: grün; aus Gründen der Übersichtlichkeit werden Kupferatome mit blauen, Selenatome mit roten und Phosphoratome mit grünen Zahlen gekennzeichnet. Bindungslängen und Cu-Cu-Abstände [pm] (Ungenauigkeit ± 0.8 pm): **5**: Cu-Se (tetraedrische Umgebung) 244.3–293.7, Cu-Se (trigonal-planare Umgebung) 235.1–273.8, Cu-P 220.3–223.9, Cu-Cu 251.1–293.9. **6**: Cu-Se (tetraedrische Umgebung) 240.9–278.5, Cu-Se (trigonal-planare Umgebung) 231.7–289.9, Cu-P 224–227.6, Cu-Cu 250.7–299.8.

tur von einer hexagonal dichtesten Packung der Selenatome abgeleitet werden kann, in deren Lücken die Kupferatome angeordnet sind, findet man bei **5** ein eher schalenförmig ausgebildetes Clustergerüst, wie es auch bei kleineren ligandengeschützten $[\text{Cu}_2\text{Se}]_n$ -Clustern gefunden wurde^[2].

Der Clusterkern hat selbst unter Vernachlässigung der Kohlenstoffatome und geringfügiger Verzerrungen maximal C_s -Symmetrie. Die Spiegelebene verläuft durch die Atome Se9, Cu7 und Cu13. Einer möglichen Dreizähligkeit (D_{3h} -Symmetrie) mit einer Drehachse durch Se1 und Se22 steht eine „Fehlstelle“ im Kupfergerüst entgegen, welche zwischen den Atomen Cu17, Cu30, Cu31 und Cu41 anstelle eines weiteren Kupferatoms auftritt. Hierdurch wird allerdings die Zusammensetzung $\text{Cu}_{44}\text{Se}_{22}$ entsprechend $(\text{Cu}_2\text{E})_n$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) gewährleistet, welche für nahezu alle bekannten Schwefel- oder Selen-verbrückten Kupfercluster zutrifft.

Das Selen-Teilgerüst in **5**, welches in Abbildung 2 (oben) wiedergegeben ist, läßt sich als Deltaeder aus 20 Selenatomen (Se1-Se7, Se9-Se14 und Se16-Se22) beschreiben, welches zwei weitere Selenatome im Zentrum (Se8 und Se15) enthält. Zwischen den Selenatomen (Se-Se-Abstände 381.8–450.8 pm) bestehen keine bindenden Wechselwirkungen.

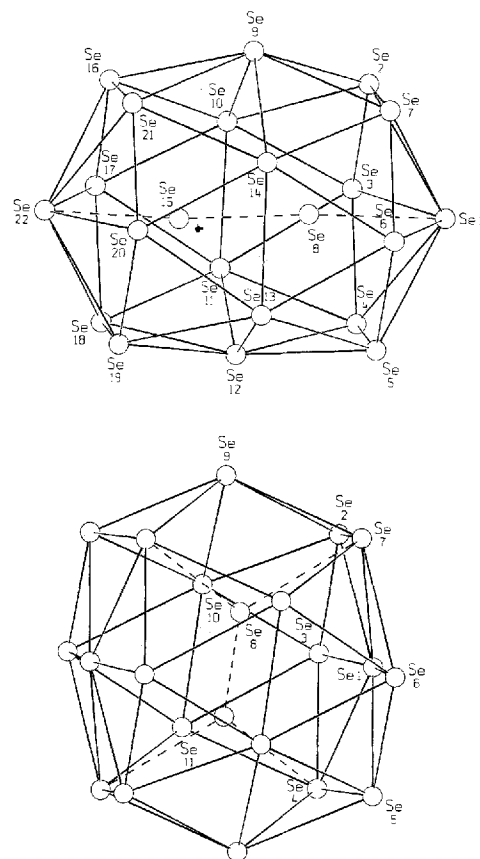


Abb. 2. Die Se_{22} -Teilstrukturen in **5** (oben) und **6** (unten); die eingezeichneten Verbindungslinien zwischen den Se-Atomen stellen keine Bindungen dar. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden zwischen Selenatomen im Clusterinnern und Selenatomen der Polyederoberfläche nur ausgewählte Verbindungslinien angedeutet. Se-Se-Abstände [pm] (Ungenauigkeit ± 0.9 pm): **5**: 381.8–450.8. **6**: 341.2–462.4.

Das Polyeder wird durch zwei über eine Sechseckfläche verknüpfte, hexagonale Antiprismen (Se2-Se14 und Se9-Se21) gebildet, deren freie Sechseckflächen jeweils durch ein weiteres Selenatom (Se1 und Se22) überkappt werden. Verbindet man nun die Ecken des Polyeders, so erhält man 36 nahezu gleichseitige Dreiecke an der Polyederoberfläche.

Von den 44 Kupferatomen befinden sich nun jeweils 18 an der Peripherie dicht ober- und unterhalb der Dreiecke des Selen-Deltaeders. Die 18 Kupferatome, welche über der Oberfläche

des Chalkogen-Polyeders angeordnet sind (Cu1-Cu18), tragen die 18 PET_2Ph -Gruppen, die den Cu-Se-Clusterkern von **5** in Form einer nahezu geschlossenen Ligandenhülle abschirmen. Diese Kupferatome werden – mit Ausnahme von Cu6, Cu10 und Cu17, bei denen je ein Nachbar-Selenatom deutlich weiter von dem Metallatom entfernt ist als die beiden anderen – von drei Selen- und einem Phosphoratom nahezu tetraedrisch koordiniert. Im Unterschied hierzu bilden die 18 Kupferatome, die sich dicht unterhalb der Se-Dreiecke befinden, keine Cu-P-Bindungen aus und sind – ebenso wie Cu6, Cu10 und Cu17 – annähernd trigonal-planar koordiniert. Die übrigen acht Cu-Atome (Cu37-Cu44) liegen innerhalb des Clusters und bilden zwei über eine eingeschnürte Dreiecksfläche (Cu40, Cu41, Cu42) verknüpfte, trigonale Prismen, bei denen eine Ecke – die zuvor erwähnte „Fehlstelle“ im Clustergerüst – unbesetzt bleibt. Im Zentrum beider Prismen befinden sich die Selenatome Se8 und Se15. Durch die Bindung zu diesen Selenatomen und zu je zwei weiteren des Selen-Polyeders erlangen die zuletzt genannten Kupferatome ebenfalls eine fast trigonal-planare Umgebung. Das innere Cu_8Se_2 -Strukturfragment ist in Abbildung 1 oben durch hellere Färbung der Kugeln hervorgehoben, zusammen mit vier weiteren Kupferatomen der Clusterperipherie, die zu der $\text{Cu}_{12}\text{Se}_2$ -Einheit gehören, welche sich von einer entsprechenden in **6** unterscheidet.

Trotz gleicher Zusammensetzung des Clusterkerns mit 44 Kupfer- und 22 Selenatomen unterscheiden sich die Strukturen von **6** im Kristall (Abb. 1 unten) und von **5** deutlich voneinander, so daß man die Cu-Se-Gerüste beider Verbindungen als isomer betrachten darf. Anders als **5** weist **6** ein Inversionszentrum auf. Unter Vernachlässigung der Kohlenstoffatome und geringfügiger Verzerrungen des Cu-Se-P-Gerüsts findet man bei **6** annähernd C_{4h} -Symmetrie, wobei die vierzählige Achse durch die Atome Se8 und Se8' verläuft.

Besonders auffällig bei diesem Vergleich ist die unterschiedliche Zahl und Anordnung der Phosphanliganden an der Clusterperipherie, was letztendlich auf den unterschiedlichen Raumbedarf der verschiedenen organischen Reste an den Phosphoratomen in **5** (PET_2Ph) und **6** (PnBu/Bu_2) zurückzuführen ist; die Tolman-Winkel der Liganden betragen 136.3° (PET_2Ph) und 165.3° (PnBu/Bu)^[4]. Als Folge davon können in **6** nur 12 Phosphanliganden zur Abschirmung des Cu-Se-Kerns an der Clusteroberfläche Platz finden.

Dieser Unterschied in der Ligandenhülle und damit in der Zahl der Kupferatome, die oberhalb der Deltaederfläche an Selenatome koordinieren, scheint ausschlaggebend für eine strukturelle Veränderung im Clusterkern zu sein: Die sechs zusätzlichen Kupferatome ohne Cu-P-Bindung in **6** (Cu2, Cu3, Cu5 und invertierte Lagen) rücken unter die Clusteroberfläche in den Cu-Se-Kern hinein. Weiterhin werden vier der acht Kupferatome, welche in **5** eine innere Cu_8Se_2 -Einheit bilden (vgl. Abb. 1 oben), nach außen bis kurz unter die Peripherie gedrängt, so daß sich letztendlich 12 Cu-P-Einheiten dicht oberhalb und 28 Kupferatome dicht unterhalb der Oberfläche des Se-Deltaeders befinden.

Die gegenüber **5** zu beobachtende Umorganisation der Kupferteilstruktur in **6** geht mit einer starken Verzerrung des in Abbildung 2 unten dargestellten Selen-Polyeders einher. Die nichtbindenden Se-Se-Abstände betragen 341.2–462.4 pm.

Wie in **5** erhält man das Polyeder, indem man zwei hexagonale Antiprismen über eine Sechsecksfläche miteinander verknüpft und die zwei freien Sechsecksflächen mit je einem weiteren Selenatom (Se1 und Se1') überkappt. Allerdings sind die Sechsecke derart verzerrt, daß sie nicht mehr planar sind. Das Polyeder läßt sich nun doch nicht mehr als Deltaeder aus 36 gleichseitigen Dreiecken beschreiben, was schon dadurch vorge-

geben ist, daß in **6** 40 Kupferatome (anstelle von 36 in **5**) an der Se_{20} -Oberfläche angeordnet werden. Von diesen 40 Metallatomen koordinieren 32 μ_3 -artig an 32 Se_3 -Dreiecke. Die Kupferatome, die an Phosphor binden, sind – mit Ausnahme von Cu4 und Cu7 – wie in **5** nahezu tetraedrisch koordiniert, während diejenigen ohne Cu-P-Bindung etwa trigonal-planar von drei Selenatomen umgeben werden. Cu4 und Cu7 werden ebenfalls nahezu trigonal-planar von zwei Selenatomen und einem Phosphoratom koordiniert. Die übrigen acht Kupferatome (Cu17, Cu18, Cu19, Cu20 und invertierte Lagen) müssen sich jeweils zu zweit eine Se_3 -Fläche als Koordinationsstelle teilen, so daß sich diese vier Dreiecke stark aufweiten und sich besser als zwei Se_4 -Vierecksflächen (Se4, Se7, Se9, Se11 und invertierte Lagen) beschreiben lassen. Die zuletzt genannten Metallatome wirken μ_2 -verbrückend entlang der Seiten der nahezu quadratischen Se_4 -Vierecke. Durch die Bindung zu Se8 oder Se8' gelangen auch sie zu der annähernd trigonal-planaren Koordination.

Die Struktur der zentralen $\text{Cu}_{12}\text{Se}_2$ -Einheit, deren Atome in Abbildung 1 unten durch hellere Färbung der Kugeln hervorgehoben wird, ist als Folge der Veränderung vollkommen anders als die des entsprechenden Cu-Se-Fragments in **5**. Man könnte diese $\text{Cu}_{12}\text{Se}_2$ -Einheit in **6**, die entlang der vierzähligen Achse des Moleküls – senkrecht zur Ausrichtung des analogen Strukturfragments in **5** – verläuft, als Ausschnitt aus einer Kette von *trans*-eckenverknüpften Oktaedern deuten.

Der strukturbestimmende Einfluß von tertiären Phosphanen auf $[\text{Cu}_2\text{Se}]_n$ -Cluster wurde bereits durch ab-initio-Berechnungen mit PH_3 als Modellligand nachgewiesen^[1]. Dieses Ergebnis wird durch die vorliegenden experimentellen Befunde unterstrichen. Die trotz deutlicher Unterschiede erkennbaren Gemeinsamkeiten in den Molekülstrukturen von **5** und **6** legen die Vermutung nahe, daß tatsächlich die Zahl und der sterische Anspruch der Phosphanliganden letztendlich zu einer Umorganisation des Clustergerüsts führen kann, nachdem die energetisch günstigste Grundstruktur des Kupfer-Selen-Clusters einer bestimmten, bei den Reaktionsbedingungen bevorzugten Zusammensetzung ausgebildet worden ist. In welcher Weise der Einfluß der Phosphanhülle nun bis ins Clusterinnere wirksam werden kann, ob etwa elektronische Effekte durch veränderte Gesamtvalenzelektronenzahlen (872 VE in **5** und 860 VE in **6**) oder das Bestreben der Kupfer- und Selenatome, bestimmte Koordinationszahlen zu erreichen, ausschlaggebend sind, ist noch nicht sicher. Es läßt sich auch nicht ausschließen, daß die Phosphanliganden schon von Beginn des Clusterwachstums an die Anordnung der Kupfer- und Selenatome steuern, bis ihr Einfluß dann bei zunehmender Clustergröße anderen strukturbestimmenden Einflüssen weichen muß.

Die Zusammensetzungen von **5** und **6** sprechen in beiden Fällen für das Vorliegen eines Cu_{44}^{4+} -Gerüsts und jeweils 22 Se^{2-} -Liganden. Demnach kann allen Kupferatomen die Oxidationsstufe I zugeordnet werden (d^{10} -Konfiguration), wodurch sich diese Verbindungen auch bindungstheoretisch in die Reihe der meisten bekannten Schwefel- und Selen-verbrückten Kupfercluster einordnen lassen^[1,2]. Bindende Wechselwirkungen zwischen den Kupferatomen können demzufolge vernachlässigt werden. Auch die Abstände zwischen den Kupferatomen (Cu4-Cu37 251.1 pm bis Cu5-Cu23 293.9 pm in **5**, Cu3-Cu12 250.7 pm bis Cu2-Cu15 299.8 pm in **6**) bestärken diese Annahme; höchstens Dispersionswechselwirkungen lassen sich diskutieren^[1]. Der Zusammenhalt des Clustergerüsts basiert daher im Wesentlichen auf der Verbrückung der Metallatome durch die Selenidoliganden.

Untersucht man die Struktur von **5** im Hinblick auf die Frage, ob diese Clusterverbindung möglicherweise ein Zwischenprodukt bei der Entstehung größerer Cluster wie

[Cu₇₀Se₃₅(PEt₂Ph)₂₃]^[2] sein könnte, so stellt man fest, daß die beiden Molekülstrukturen topologisch nicht miteinander verwandt sind. Anstelle der Anordnung von Selenatomen in hexagonalen A-B-A-Schichten zwischen Schichten aus Kupferatomen wird in **5** ein Ellipsoid-förmiges Deltaeder aus Selenatomen gebildet. Auch die Tatsache, daß bei der Reaktion, die zur Synthese von **5** durchgeführt wurde, in keinem Fall Kristalle des Clusters [Cu₇₀Se₃₅(PEt₂Ph)₂₃] auftreten, deutet darauf hin, daß beide Verbindungen unabhängig voneinander entstehen. Hier kommt deutlich zum Tragen, daß der Einfluß des Anions des Kupfersalzes nicht nur auf die Geschwindigkeit der Clusterbildung, sondern auch auf den eigentlichen Bildungsmechanismus Auswirkungen zeigt.

Es wäre denkbar, daß die bisher isolierten Kupfer-Selen-Cluster^[1,2] PR₃-stabilisierte (R = organischer Rest) Ausschnitte aus Strukturen bei der Bildung von Kupfer(II)-selenid darstellen; im Falle der größten charakterisierten Cluster [Cu₇₀Se₃₅(PEt₂Ph)₂₃] und [Cu₁₄₆Se₇₃(PPh₃)₃₀] findet man schließlich eine Verwandtschaft zu der bekannten Struktur von β-Cu₂Se^[2].

Experimentelles

Vorschrift zur Darstellung von **5** und **6** (alle Schritte werden unter Stickstoff und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt):

5: 0.37 g (3 mmol) CuOAc werden in 25 mL Diethylether suspendiert. Nach Zugabe von 1.61 mL (6 mmol) PEPH₂ geht CuOAc in Lösung. Das Reaktionsgemisch wird auf -78 °C gekühlt und mit 0.37 mL (1.5 mmol) Se(SiMe₃)₂ versetzt. Innerhalb von 8 d erwärmt man die Lösung auf -20 °C, wobei sie sich rötlich färbt und dunkelrote Rauten von **5** auskristallisieren (Ausbeute 85%).

6: 0.37 g (3 mmol) CuOAc werden in 25 mL THF suspendiert. Nach Zugabe von 0.75 mL (3 mmol) PnBu₂ geht CuOAc in Lösung. Das Reaktionsgemisch wird auf -78 °C gekühlt und mit 0.37 mL (1.5 mmol) Se(SiMe₃)₂ versetzt. Innerhalb von 20 d erwärmt man die Lösung auf 20 °C, wobei sie sich rotbraun färbt und schwarze Rauten von **6** auskristallisieren (Ausbeute 80%).

Eingegangen am 17. Juni 1994 [Z 7043]

[1] S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 786–790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 746–749.

[2] D. Fenske, H. Krautscheid, S. Balter, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 799–801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 796–799; D. Fenske, H. Krautscheid, *ibid.* **1990**, *102*, 1513–1515 bzw. **1990**, *29*, 1452–1454; H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *ibid.* **1993**, *105*, 1364–1367 bzw. **1993**, *32*, 1303–1305.

[3] Röntgenstrukturanalysen: STOE-IPDS-Diffraktometer; MoK_α, 213 K, Datensammlung und Verfeinerung von **5** und **6**: **5**: Gitterkonstanten: *a* = 1946.5(6), *b* = 1937.5(6), *c* = 3613.6(6) pm, *α* = 86.07(2), *β* = 87.73(2), *γ* = 60.63(2)°, *V* = 12078(6) × 10⁶ pm³; Raumgruppe *P*1 (Nr. 2), *Z* = 2, *μ*(MoK_α) = 7.09 mm⁻¹, 2*θ*_{max} = 51°; 80138 Reflexe, davon 35842 unabhängige Reflexe, 14 582 mit *I* > 4σ(*I*), 1322 Parameter (Se, Cu, P anisotrop verfeinert; die Kohlenstoffatome der Ethylgruppen sind zum Teil zweifach fehlgeordnet, ihre Atomlagen wurden isotrop verfeinert; ein Kohlenstoffatom ließ sich aus dem Datensatz nicht ermitteln; die Phenylringe wurden als starre Gruppen verfeinert); *R* = 0.067. Es konnte ein halbes Lösungsmittelmolekül pro Formeleinheit identifiziert werden. **6**: Gitterkonstanten: *a* = 1995.7(12), *b* = 2069(2), *c* = 2129(2) pm, *α* = 108.30(6), *β* = 117.43(6), *γ* = 97.47(6)°, *V* = 7003(12) × 10⁶ pm³; Raumgruppe *P*1 (Nr. 2), *Z* = 1, *μ*(MoK_α) = 6.07 mm⁻¹, 2*θ*_{max} = 52°; 46 692 Reflexe, davon 25142 unabhängige Reflexe, 9315 mit *I* > 4σ(*I*), 734 Parameter (Se, Cu, P anisotrop, C isotrop verfeinert; die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet), *R* = 0.081. Drei Lösungsmittelmoleküle pro asymmetrischer Einheit ließen sich identifizieren. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58381 angefordert werden.

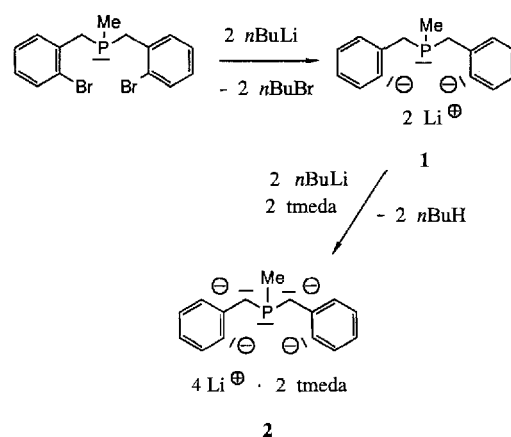
[4] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.

Tetralithiiertes Dibenzyl(methyl)phosphan**

Martin Winkler, Martin Lutz und Gerhard Müller*

Polare di- und polymetallierte organische Verbindungen (Poly-carbanionen^[1]) haben wegen ihres Synthesepotentials und der vielfältigen Probleme beim Verständnis ihrer Strukturen und Bindungsverhältnisse großes Interesse hervorgerufen^[2]. Besonders über dimetallierte organische Verbindungen existiert bereits eine Fülle präparativer, struktureller, spektroskopischer und theoretischer Arbeiten. Weit weniger ist über polare metallorganische Verbindungen bekannt, die dreifach^[3] oder höher geladene Carbanionen enthalten. Bekannte vierfach metallierte Kohlenstoffverbindungen sind Tetralithiomethan^[4] und andere Polyolithiumverbindungen, die durch Perlithiierung oder Lithiierung von Alkinen erhalten werden können, z.B. C₃Li₄, C₅Li₄^[5] sowie tetrametalliertes 2,4-Hexadiin und 1,8-Cyclotetradecadiin^[6]. Andere hochmetallierte metallorganische Verbindungen sind tetralithiiertes 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-butadien^[7] und 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien^[8], 3,3',5,5'-Tetrakis(kaliomethyl)biphenyl^[9], 2,3-Bis(α-kaliobenzyl)-1,4-dikalio-1,4-diphenylbutan^[10], polyolithierte aromatische Ringe^[11] einschließlich Ferrocen^[12] und mehrfach geladene Anionen auf der Basis von Molekülen mit ausgedehnten π-Elektronensystemen^[13], einschließlich der Fullerene^[14]. Ihre genauen Strukturen sind in den wenigsten Fällen bekannt, da polymetallierte organische Verbindungen in der Regel hochassoziert im festen Zustand vorliegen, was die Strukturermittlung in Lösung und auch das Züchten von Einkristallen erschwert oder gar unmöglich macht.

Bei Arbeiten über die Ligandeneigenschaften *ortho*-metallierter Benzylphosphane gegenüber Hauptgruppenmetallen^[15] beschäftigten wir uns mit dem *o,o'*-dilithiierten Dibenzyl(methyl)phosphan **1**, einer wertvollen Ausgangsverbindung für die Herstellung von Metallkomplexen dieses dianionischen Phosphanliganden^[16]. Die Dilithiumverbindung **1** läßt sich einfach in 79% Ausbeute aus Bis(2-brombenzyl)methylphosphan^[17] und *n*BuLi in Pentan bei -20 °C synthetisieren^[18]. Die fast ausschließliche *ortho*-Dilithiierung folgt aus den Reaktionen von **1** mit D₂O und Dimethyldisulfid, die die entsprechenden *ortho*-Derivate ergeben. Monolithiierung wird unter diesen Be-



* Prof. Dr. G. Müller, Dipl.-Chem. M. Winkler, Dipl.-Chem. M. Lutz
Fakultät für Chemie der Universität
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“) gefördert.