

[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(I)-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) PEtPh₂ 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.

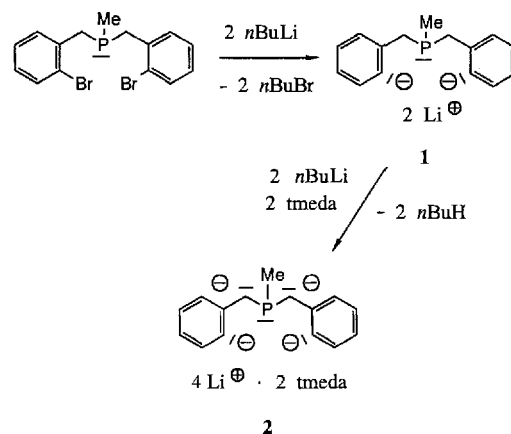
[4] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.

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.

dingungen nur zu etwa 10 % beobachtet. Verbindung **1** ist nur wenig in Pentan und aromatischen Lösungsmitteln löslich, was bisher eine genauere Charakterisierung in Lösung – insbesondere durch NMR-Spektroskopie – verhinderte^[19].

Wir fanden nun, daß sich **1** als Suspension in Pentan bei Raumtemperatur mit überschüssigem *n*BuLi in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (tmeda) weiter lithieren läßt, wobei sich die pentanlösliche rote Tetralithiumverbindung **2** in 50 % Ausbeute bildet. Zusätzlich zu den *ortho*-Kohlenstoffatomen sind in **2** auch die α -C-Atome von Dibenzyl(methyl)phosphan deprotoniert. Damit enthält der Organolithiumkomplex **2** ein erstaunlich kleines, vierfach geladenes Carbanion mit formal fünf freien Elektronenpaaren. Die Vierfachlithiierung läßt sich wieder durch Hydrolyse von **2** mit D₂O belegen. Zusätzlich konnte **2** auch durch eine Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei charakterisiert werden^[20], die darüber hinaus wertvolle Hinweise in bezug auf die Stabilität dieses hochgeladenen Carbanions ermöglicht.

Im festen Zustand liegt **2** als Dimer mit kristallographisch bedingter Zentrosymmetrie vor (Abb. 1). Die Deprotonierung der *ortho*-Kohlenstoffatome der Phenylringe (C2, C9) folgt ein-

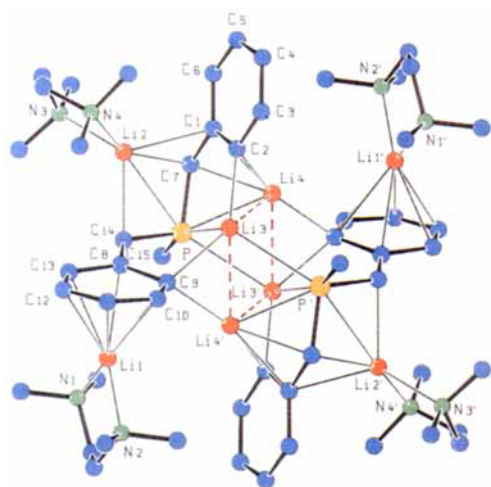


Abb. 1. Struktur des Dimers von **2** im Kristall (SCHAKAL-Darstellung); Atome mit willkürlichen Radien; ohne H-Atome; mit einem Apostroph bezeichnete Atome werden durch ein kristallographisches Inversionszentrum erzeugt; das zentrale Rechteck aus Lithiumatomen ist durch gestrichelte rote Linien verdeutlicht. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Li2-P 2.79(1), Li2-C1, 2.42(2), Li2-C7 2.35(1), Li2-C14 2.25(1), Li3-P 2.70(1), Li3-P' 2.73(1), Li3-C2 2.12(1), Li3-C9 2.19(2), Li4-P 2.50(2), Li4-C2 2.15(2), Li4-C1 2.26(2), Li4-C7 2.27(2), Li4-C9' 2.14(2), P-C7 1.796(7), P-C14 1.775(7), P-C15 1.821(8), C1-C7 1.45(1), C8-C14 1.42(1), Li3...Li4 2.62(2), Li3...Li4' 2.51(2); C7-P-C14 109.1(3), C7-P-C15 99.0(4), C14-P-C15 103.8(4), C1-C2-C3 115.1(6), C8-C9-C10 115.6(7), C2-C1-C7 120.1(6), C9-C8-C14 123.3(7), P-C7-C1 121.0(5), P-C14-C8 126.4(5), Li4-Li3-Li4' 102.7(5), Li3-Li4-Li3' 77.3(5). Torsionswinkel [°]: C2-C1-C7-P 9.9(9), C9-C8-C14-P 8(1).

deutig aus ihrer Koordination an Lithiumatome, diejenige der α -C-Atome C7 und C14 aus ihrer planaren Umgebung, wobei die verbleibenden H-Atome lokalisiert werden konnten. Die Dimerbildung erfolgt über vier verbrückende Lithiumatome (Li3, Li4, Li3', Li4'), die ein planares nahezu gleichseitiges Rechteck bilden (Abb. 1). Wegen der Brückenfunktion dieser vier Lithiumatome bildet jedes der beiden Carbanionen enge Kontakte mit sechs Lithium-Kationen aus. Fünf von ihnen (Li2, Li3, Li4, Li3', Li4') sind dabei in enger räumlicher Nachbarschaft zu den carbanionoiden Zentren (α - und *ortho*-C-Atome), den *ipso*-Phenylatomen und dem Phosphoratom. Dabei ist Li2 η^4 -artig an die nichtplanare Einheit aus C1, C7, P und C14 gebunden, Li3

verbrückt beide *ortho*-Kohlenstoffatome und das Phosphoratom eines der Liganden mit dem Phosphoratom des zweiten, während Li4 schließlich η^4 - π -gebunden an das Fragment aus C2, C1, C7 und P vorliegt und zusätzlich noch eine Bindung zum *ortho*-C-Atom C9' bildet. Wegen der guten sterischen Abschirmung fast des ganzen Anions durch diese fünf Lithiumatome ist das Li1-Atom η^6 - π -gebunden an den am wenigsten abgeschirmten Phenylring C8–C13 (Li-C 2.32(1)–2.54(1) Å)^[21]. Da nur die Zentren Li1 und Li2 nicht durch Carbanionkontakte koordinativ abgesättigt sind, werden auch nur sie durch tmeda-Moleküle zusätzlich komplexiert. Die Bindungssituation von Li2 und besonders die von Li3 und Li4 wurde bisher noch nicht beobachtet. Ihre Li-C- und Li-P-Abstände (2.12(1)–2.42(2) Å bzw. 2.50(2)–2.79(1) Å) liegen allerdings in einem Bereich, der dem von vielen Lithiumkomplexen anionischer Phosphate entspricht^[22]. Dies verdient besondere Erwähnung, da das (Phosphan-)P-Atom zusätzlich zu den drei kovalent gebundenen C-Atomen an vier Li-Atome koordiniert ist, was bisher ebenfalls noch nicht beobachtet wurde.

Außer durch die elektrostatische Stabilisierung des Tetracarbanions in **2** durch die Bildung enger Kontaktionenpaare mit sechs Li⁺-Gegenionen, wird es auch durch die weitgehende Delokalisierung der negativen Ladungen sowie durch den zumindest partiellen Onium-Charakter des Phosphorzentrums, der diesem durch die große Zahl an Li⁺-Kontakten zukommt, zusätzlich stabilisiert. Die Delokalisierung der negativen Ladungen folgt insbesondere aus der nahezu vollständigen Planarität der Benzyleinheiten P–CH–C₆H₄ und den kurzen Bindungen C1–C7 (1.45(1) Å) und C8–C14 (1.42(1) Å). Der Onium-Charakter des Phosphoratoms, der seit langem als wichtiger Stabilisierungsfaktor des carbanionoiden Zentrums in Phosphor-Yliden bekannt ist^[23], läßt sich in **2** auch aus den leicht verkürzten Bindungen zwischen dem Phosphor- und den benzyllischen C-Atomen ablesen (P–C7 1.796(7), P–C14 1.755(7) Å). Schließlich sollen noch die Ringinnenwinkel an den metallierten C-Atomen C2 und C9 erwähnt werden. Aus der Vielzahl von Metall-Aryl-Strukturen weiß man, daß diese Winkel signifikant kleiner als der sp²-Winkel sind^[24]. Als Grund wird angenommen, daß die negative Ladung an diesen C-Atomen in Orbitalen mit hauptsächlich s-Charakter konzentriert ist, wodurch den Bindungen zu den benachbarten C-Atomen mehr p-Charakter zukommt mit entsprechender Verkleinerung der Bindungswinkel. Verglichen mit den Winkeln, die in Lithium-Phenyl-Strukturen auftreten (111.2–114.6°)^[24, 25], ist mit 115.1(6) und 115.6(7)° an C2 bzw. C9 der Effekt in **2** deutlich weniger ausgeprägt. Wir werten dies als ein zusätzliches Indiz für die ausgeprägte Ladungsdelokalisierung im Tetracarbanion in **2**.

Synthese und Struktur von **2** legen nahe, daß Benzylphosphane und Benzylphosphonium-Ionen in besonderem Maße als Ausgangsverbindungen für die Synthese von hochgeladenen Carbanionen durch Mehrfachlithiierung geeignet sein sollten.

Experimentelles

Alle Experimente wurden unter striktem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt und wurden jeweils frisch destilliert. NMR: Jeol JNM GX 400 (¹³C, ³¹P, ⁷Li), Bruker WM 250 (¹H).

1: 2.33 g (6.0 mmol) Bis(2-brombenzyl)methylphosphan werden in 50 mL Pentan suspendiert, zu denen 0.3 mL Diethylether gegeben worden waren. Bei –40 °C werden 9 mL (18 mmol) einer 2M Lösung von *n*BuLi in Pentan zugegeben. Die Reaktionslösung wird bei –20 °C 4 h weitergerührt. Es bildet sich ein leicht gelblicher Niederschlag, der abfiltriert, mit 50 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 1.15 g (4.8 mmol, 79 %) **1**.

Umsetzung von **1** mit D₂O: 0.55 g (2.4 mmol) **1** wird in 25 mL Pentan suspendiert und 1.5 mL D₂O zugegeben. Nach kurzem Rühren werden beide Phasen farblos und klar. Die Phasen werden getrennt und die Pentanphase zweimal mit H₂O gewaschen. Das Pentan wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand in CDCl₃

für die NMR-Messungen aufgenommen. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren unterscheiden sich nahezu nicht von denen von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{PCH}_3$ [17 b]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (105.3 MHz, 25°C , TMS ext.) von $(o\text{-D-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{PCH}_3$: $\delta = 10.56$ (d, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 18.5$ Hz, CH_3), 36.47 (d, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 16$ Hz, CH_2), 125.69 (s, C-4), 128.20/128.32 (s, C-3/5), 128.73 (dt, $^1J(\text{D}, \text{C}) = 24$, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 5.6$ Hz, C-2), 129.05 (d, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 4.9$ Hz, C-6), 137.60 (d, $^2J(\text{P}, \text{C}) = 4.9$ Hz, C-1).

Umsetzung von **1** mit MeSSMe: 0.55 g (2.4 mmol) **1** werden in 25 mL Pentan suspendiert und 1 mL (1.1 g, 11 mmol) MeSSMe tropfenweise zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung leicht erwärmt. Die Pentanphase wird dreimal mit je 1.5 mL H_2O gewaschen, das Pentan im Vakuum entfernt und der Rückstand in CDCl_3 NMR-spektroskopisch untersucht. Nach dem Intensitätsverhältnis der PCH_3 - zu SCH_3 -Signale im ^1H -NMR-Spektrum besteht das Reaktionsprodukt aus einer 9:1-Mischung von Di- und Monosubstitutionsprodukt. NMR-Daten von $(o\text{-MeS-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{PCH}_3$: ^{31}P -NMR (161.83 MHz, 25°C , 85% H_3PO_4 ext.): $\delta = -28.6$ s; ^1H -NMR (250 MHz, 25°C , TMS ext.): $\delta = 1.03$ (d, $^2J(\text{P}, \text{H}) = 3.6$ Hz, PCH_3), 2.44 (s, SCH_3), 2.91 (d, $^2J(\text{H}_A, \text{H}_B) = 13.4$ Hz, CH_2), 3.11 (d, CH_2), 7.05–7.26 (m, Ph); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (105.3 MHz, 25°C , TMS ext.): $\delta = 11.33$ (d, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 18.5$ Hz, PCH_3), 16.28 (s, SCH_3), 34.75 (d, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 17.2$ Hz, CH_2), 124.80 (s, C-4), 126.10 (s, C-3), 126.50 (s, C-5), 129.65 (d, $^2J(\text{P}, \text{C}) = 7.4$ Hz, C-1), 136.46 (d, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 6.1$ Hz, C-6), 137.36 (d, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 2.5$ Hz, C-2).

2 durch Dilitiierung von **1**: Wie oben beschrieben werden 2.1 g (5.4 mmol) Bis(2-brombenzyl)methylphosphan bei -10°C in 50 mL Pentan, zu denen 0.3 mL Diethylether gegeben worden waren, mit 6 mL (15 mmol) einer 2.5 M Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan umgesetzt. Der gelbe Niederschlag, der sich nach 2.5 h gebildet hat, wird abfiltriert, mit 15 mL Pentan gewaschen und wieder in 40 mL Pentan suspendiert. Bei Raumtemperatur werden 6 mL (15 mmol) einer 2.5 M Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan tropfenweise zugegeben, gefolgt von 1 mL (0.77 g, 6.6 mmol) tmeda. Es bildet sich eine klare rote Lösung, die weitere 1.5 h gerührt wird, wobei sich langsam ein roter Niederschlag bildet. 1 mL (0.77 g, 6.6 mmol) tmeda wird noch zugegeben und die Reaktionsmischung ca. 15 h bei -25°C aufbewahrt und anschließend der Niederschlag abfiltriert. Ausbeute: 1.3 g (2.7 mmol, 49.7%) **2**. ^{31}P -NMR (161.83 MHz, 25°C , 85% H_3PO_4 ext.): $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = -49.5$, br. s; ^7Li -NMR (155.37 MHz, 1 M $\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$ ext.): $\delta(52^\circ\text{C}, \text{C}_6\text{D}_6) = -0.30$, s; $\delta(0^\circ\text{C}, [\text{D}_8]\text{Toluol}) = -1.37$, br.s; -0.66 , br.s; 1.43, 1.99, br.s.

Umsetzung von **2** mit D_2O : 1.3 g (2.7 mmol) **2** werden in 25 mL Pentan gelöst und 2.0 mL D_2O zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die Pentanphase zweimal mit je 5 mL H_2O gewaschen. Das Pentan wird im Vakuum entfernt und das zurückbleibende Öl in CDCl_3 für die NMR-Messungen gelöst. Das ^{31}P -NMR-Spektrum ist nahezu identisch mit dem von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{PCH}_3$ [17 b]. ^1H -NMR (250 MHz, 25°C , TMS ext.) von $(o\text{-D-C}_6\text{H}_4\text{CHD})_2\text{PCH}_3$: $\delta = 0.87$ (d, $^2J(\text{P}, \text{H}) = 3.4$ Hz), 2.6 (br.s, CHD), 2.8 (br.s, CHD), 7.10–7.16 (m, Ph), 7.20–7.27 (m, Ph); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (105.3 MHz, 25°C , TMS ext.): $\delta = 10.4$ (d, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 18.3$ Hz, CH_3), 36.0 („q“ = dt, $^1J(\text{P}, \text{C}) \approx ^1J(\text{C}, \text{D}) = 19$ Hz, CHD), 125.7 (s, C-4), 128.2/128.3 (s, C-3/5), 128.73 (dt, $^1J(\text{D}, \text{C}) = 27.0$, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 6.0$ Hz, C-2), 129.0 (d, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 5.5$ Hz, C-6), 137.6 (d, $^2J(\text{P}, \text{C}) = 4.9$ Hz, C-1).

Eingegangen am 9. Juni 1994 [Z 7021]

- [1] Hochpolare metallorganische Verbindungen, besonders die der Alkalimetalle, werden häufig als „Carbanionen“ bezeichnet, obwohl schon seit geraumer Zeit bekannt ist, daß metallorganische Verbindungen weder im festen Zustand noch in Lösung isolierte Carbanionen enthalten. Für eine ausführliche Diskussion des Sachverhalts siehe: C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1129.
- [2] R. B. Bates in *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Bd. A (Hrsg.: E. Bunzel, T. Durst), Elsevier, Amsterdam, **1980**, S. 1; R. B. Bates, C. A. Ogle, *Carbanion Chemistry*, Springer, Berlin, **1983**; P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 355; *ibid.* **1984**, *56*, 151; W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353; C. Schade, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1987**, *27*, 169; E. Grovenstein, Jr. in *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Bd. C (Hrsg.: E. Bunzel, T. Durst), Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 175; A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *138*, 1; A. Maercker, *Methoden Org. Chem. Houben-Weyl* 4th ed. 1952–, Bd. E 19 d, **1993**, S. 448.
- [3] D. Hellwinkel, W. Schenk, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 1049; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 987; J. I. Bahl, R. B. Bates, W. A. Beavers, C. R. Launer, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6126; R. D. Howells, H. Gilman, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1319; V. S. Bleshinskii, S. V. Bleshinskii, *Izv. Akad. Nauk Kirg. SSR* **1982**, 47; J. Klein, A. Medlik, A. Y. Meyer, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 51; J. Klein, *ibid.* **1983**, *39*, 2733; *ibid.* **1988**, *44*, 503; C. Rücker, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 135; A. Rajca, L. M. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1782; J. Klein, L. Weiler, *Isr. J. Chem.* **1984**, *24*, 69.
- [4] A. Maercker, M. Theis, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 995; *Organomet. Synth.* **1986**, *3*, 398; A. Maercker, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 598; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 584.
- [5] R. West, *Adv. Chem. Ser.* **1974**, *179*, 563.
- [6] J. Klein, J. Y. Becker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1973**, 599; J. Y. Becker, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2159; J. Klein in *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1978**, S. 343.
- [7] V. R. Sandel, B. Belinky, T. Stefaniak, D. Kreil, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2116.
- [8] D. H. O'Brien, D. L. Breeden, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3237.

- [9] D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4077.
- [10] G. Boche, K. Buckl, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 284.
- [11] E. Aharon-Shalom, J. Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, S. Shaik, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2783; J. R. Baran, Jr., C. Hendrickson, D. A. Laude, Jr., R. J. Lagow, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3759.
- [12] A. F. Halasa, D. P. Tate, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 769.
- [13] R. Schenk, K. Müllen, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7367; A. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5889, 5890; *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2557; A. Rajca, S. Utamapanya, J. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9235; S. Utamapanya, A. Rajca, *ibid.* **1991**, *113*, 9242; A. Rajca, S. Utamapanya, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1760.
- [14] J. W. Bausch, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, D. S. Tse, D. C. Lorents, Y. K. Bae, R. Malhotra, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3205; D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, L. J. Wilson, *ibid.* **1991**, *113*, 4364; D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, L. J. Wilson, *ibid.* **1991**, *113*, 7773.
- [15] 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.
- [16] M. Winkler, Diplomarbeit, Universität Konstanz, **1994**. Siehe Lit. [17 a] für das entsprechende Di-Grignard-Reagens und einen Mg-Komplex.
- [17] a) K. Jurkschat, H.-P. Abicht, *Z. Chem.* **1985**, *25*, 338; b) H.-P. Abicht, K. Jurkschat, *ibid.* **1988**, *28*, 371; c) G. Müller, M. Waldkircher, M. Winkler, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [18] Die kinetisch kontrollierte, ausschließliche *ortho*-Lithiierung von Benzylphosphanen durch Halogen-Lithium-Austausch wurde erstmalig von Abicht und Issleib beschrieben: H.-P. Abicht, K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 237; *ibid.* **1978**, *447*, 53.
- [19] Verbindung **1** ist wesentlich besser in Ethern löslich. Es kann allerdings noch nicht ausgeschlossen werden, daß dabei gleichzeitig die langsame Umlagerung zur thermodynamisch stabileren α -lithiierten Verbindung stattfindet. Eine entsprechende Umlagerung wurde von uns kürzlich an *o*-Lithiobenzyl(dimethyl)phosphan in Diethylether erstmals beobachtet: M. Waldkircher, G. Müller, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] Kristallstrukturdaten: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphitmonochromator, $T = -75^\circ\text{C}$, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Li}_2\text{N}_4\text{P}$, $M_r = 484.416$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 14.227(4)$, $b = 14.927(9)$, $c = 14.570(4)$ Å, $\beta = 99.98(1)^\circ$, $V = 3047(2)$ Å³, $Z = 2$ Dimere, $\rho_{\text{calc}} = 1.056$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.1$ cm⁻¹, $F(000) = 1048$. 5938 gemessene Reflexe, von denen 2825 unabhängig waren ($R_{\text{int}} = 0.153$, hkl -Bereich: ± 13 , ± 14 , ± 14 , $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.481$ Å⁻¹, $\theta/2\theta$ Scan, $\Delta\omega = 0.75 + 0.35 \tan \theta$). Lp- aber keine Absorptionskorrektur; Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS-86); H-Atome an C7, C14 und C15 gefunden. Anisotrope Verfeinerung der Nicht-H-Atome (H-Atome konstant) an allen unabhängigen F^2 : $R(F) = 0.188$, $wR(F^2) = 0.197$, $\text{GOF} = 1.024$, $w = 1/[\sigma^2(F^2) + (0.0733 \cdot P)^2 + 3.18 \cdot P]$, $P = [max(F^2, 0) + 2F^2]/3$ ($R(F) = 0.062$, $wR(F^2) = 0.137$ für Reflexe mit $I \geq 2.0\sigma(I)$). $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = 0.35/-0.37$ e Å⁻³ (SHELXL-93). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58425 angefordert werden.
- [21] Halbsandwich-artige η^6 - π -Bindungen von Li-Ionen an Phenylringe mit ähnlichen Li-C-Abständen wie in **2** sind seit langem bekannt: siehe Lit. [2].
- [22] H. H. Karsch, G. Grauvogl, P. Mikulcik, P. Bissinger, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 65; H. H. Karsch, G. Baumgartner, S. Gamper, J. Lachmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1333; H. H. Karsch, K. Zellner, S. Gamper, 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. van Lenthe, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 143; H. H. Karsch, K. Zellner, P. Mikulcik, J. Lachmann, G. Müller, *Organometallics* **1990**, *9*, 190, zit. Lit.; L. T. Byrne, L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, W.-P. Leung, R. I. Papasergio, 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, *ibid.* **1986**, 1446.
- [23] H. Schmidhaur, J. Jeong, A. Schier, W. Graf, D. L. Wilkinson, G. Müller, C. Krüger, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 341.
- [24] S. Harder, P. F. Ekhardt, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. J. M. Duisenberg, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1992**, *11*, 2623.
- [25] D. Thoenes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3157; H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5320; U. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 215; T. Maetzke, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 624; G. Girolami, M. E. Riehl, K. S. Suslick, S. R. Wilson, *Organometallics* **1992**, *11*, 3907.