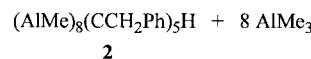
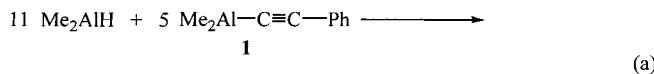


- [20] Isolierbare 1,2-Oxaphosphetane wurden synthetisiert, und ihre Strukturen wurden röntgenkristallographisch aufgeklärt. a) T. Kawashima, K. Kato, R. Okazaki, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 869; b) T. Kawashima, K. Kato, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4008.
- [21] E. Vedejs, T. J. Fleck, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5861.
- [22] Bezüglich der Pseudorotation von Oxaphosphetanen siehe E. Vedejs, C. F. Marth, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1519.
- [23] R. R. Holmes, *Pentacoordinated Phosphorus*, Vol. 2, ACS Monograph 176, American Chemical Society, Washington, DC, **1980**.
- [24] S. Mc Dowell, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5849.
- [25] S. J. Tripett, *Pure Appl. Chem.* **1974**, *40*, 585.
- [26] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933. In jedem Fall muß eine Turnstile-Rotation als mechanistische Alternative bedacht werden: a) P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquading, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 687; b) F. Ramirez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, *3491*.
- [27] AM1-Rechnungen (AMPAC Version 2.20) sprechen ebenfalls eindeutig für eine bevorzugte Bildung der Zwischenstufe TS2 (Bildungswärme 18.46 kcal) gegenüber der von TS1 (Bildungswärme 140.22 kcal).
- [28] Es wurden schon früher Untersuchungen zum stereochemischen Verhalten viergliedriger Oxyphosphorane (1,2-Oxaphosphetane) mit drei P-C-Bindungen durchgeführt: a) F. Ramirez, J. F. Pilot, O. P. Madan, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1275; b) F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6726; c) D. B. Denney, D. Z. Denney, C. D. Hall, K. L. Marsi, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 245.

Anionenerkennung zunehmendes Interesse finden.<sup>[4]</sup> Die Hydroaluminierung von Aluminiumalkiniden wurde zwar bereits einmal beschrieben, die erhaltenen Produkte oder Gemische wurden aber nie charakterisiert, sondern unmittelbar hydrolytisch aufgearbeitet.<sup>[5]</sup> Ähnlich wurde mit Produkten aus der Hydroaluminierung organischer Alkine verfahren.<sup>[6]</sup> Die intermedial auftretenden aluminiumorganischen Verbindungen sind aber für unsere Untersuchungen von großem Interesse, und wir bemühen uns, sie in reiner Form zu isolieren und vollständig zu charakterisieren. Über die bemerkenswerte Reaktion von Dimethylaluminiumhydrid mit Dimethylaluminiumphenylethinid **1** wird im folgenden berichtet.

Setzt man Dimethylaluminiumhydrid mit **1** in *n*-Pantan in stöchiometrischen Verhältnissen um, tritt zwar eine Farbänderung nach Rot ein, man gewinnt jedoch das Alkinid nahezu quantitativ zurück. **1** wird erst dann vollständig verbraucht, wenn es ohne Lösungsmittel in Dimethylaluminiumhydrid im Überschuss gelöst und zwei Tage auf 80 °C erwärmt wird. Der NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle zufolge entstehen große Mengen Trimethylaluminium, die sich im Vakuum abdestillieren lassen. Der rötliche, feste Rückstand ergibt nach dem Umkristallisieren aus Cyclopentan das Produkt **2** in Form farbloser Kristalle in 60% Ausbeute [Gl. (a)].



Die Verbindung **2** verfügt über eine einzigartige Struktur (Abbildung 1)<sup>[7]</sup> mit einem Gerüst aus acht Aluminium- und

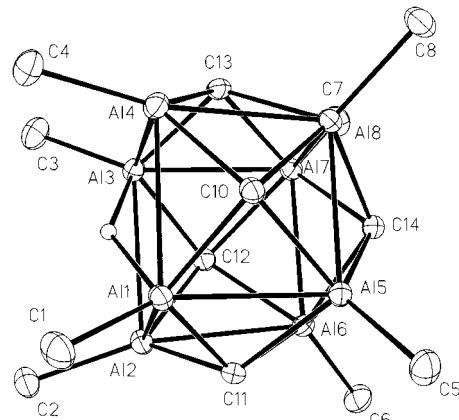


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2**; die Benzylreste an C10 bis C14 wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet; verbrückendes H-Atom H1 mit künstlichem Radius. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Al1-Al2 279.61(9), Al1-Al4 279.19(9), Al1-Al5 259.76(9), Al2-Al3 279.66(9), Al2-Al6 259.95(9), Al3-Al4 280.22(9), Al3-Al7 259.00(9), Al4-Al8 260.98(9), Al5-Al6 262.20(8), Al5-Al8 261.55(8), Al6-Al7 259.96(8), Al7-Al8 260.56(8), Al1-H1 190(3), Al3-H1 191(3), Al1-C10 202.9(2), Al1-C11 202.6(2), Al2-C11 202.2(2), Al2-C12 201.8(2), Al3-C12 203.1(2), Al3-C13 204.0(2), Al4-C10 201.8(2), Al4-C13 202.0(2), Al5-C10 212.5(2), Al5-C11 214.1(2), Al5-C14 203.7(2), Al6-C11 209.3(2), Al6-C12 211.4(2), Al6-C14 208.1(2), Al7-C12 211.5(2), Al7-C13 212.1(2), Al7-C14 205.5(2), Al8-C10 209.4(2), Al8-C13 212.0(2), Al8-C14 208.1(2).

## Pentacarba-arachno-tridecaalan (AlMe)<sub>8</sub>(CCH<sub>2</sub>Ph)<sub>5</sub>H mit Al<sub>8</sub>C<sub>5</sub>-Gerüst – das erste polyedrische Carbaalan\*\*

Werner Uhl\* und Frank Breher

Carbaborane enthalten Cluster aus Bor- und Kohlenstoffatomen. Sie wurden aufgrund ihrer einzigartigen Strukturen und Bindungsverhältnisse in der Vergangenheit intensiv untersucht und haben wegen ihrer großen Bedeutung längst Eingang in die Lehrbücher der Anorganischen Chemie gefunden.<sup>[1]</sup> Entsprechende, nur aus Aluminium- und Kohlenstoffatomen aufgebaute Carbaalane waren dagegen bisher unbekannt. Es sind lediglich einige Verbindungen beschrieben, in denen einzelne Aluminiumatome in Boran- oder Carbaborangerüste eingebaut sind.<sup>[2]</sup> Eine Methode zur Herstellung von Carbaboranen beruht auf der Hydroborierung von Alkyndialkylboranen mit Dialkylborhydriden im Überschuss, wobei die Ausbeuten häufig niedrig ausfallen.<sup>[3]</sup> Wir beschäftigen uns seit einiger Zeit mit Untersuchungen zur Hydroaluminierung, insbesondere im Hinblick auf die Synthese von Polyaluminiumverbindungen, die als chelatisierende Lewis-Säuren in Phasentransferprozessen oder zur

[\*] Prof. Dr. W. Uhl, Dipl.-Chem. F. Breher  
Fachbereich Chemie der Universität  
Postfach 2503, D-26111 Oldenburg  
Fax: (+49) 441-798-3329

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

fünf Kohlenstoffatomen. Die acht Aluminiumatome bilden einen leicht verzerrten Würfel, von dem fünf Flächen durch Kohlenstoffatome besetzt sind. Die verbleibende Fläche wird durch das Wasserstoffatom H1 überbrückt. Jedes Al-Atom bindet an eine terminale Methylgruppe und jedes C-Atom des Clusters an einen Benzylrest. Während an der durch H1 verbrückten Fläche des  $\text{Al}_8$ -Würfels große Al-Al-Abstände von im Mittel 279.67 pm auftreten, sind die verbleibenden acht Kanten verkürzt (260.50 pm). Sie gleichen den Al-Al-Abständen in  $(\text{AlMe}_3)_2$ <sup>[8]</sup> (261 pm) sowie in elementorganischen Verbindungen mit Al-Al-Einfachbindungen ( $\text{R}_2\text{Al}-\text{AlR}_2$ : 265–266 pm).<sup>[9]</sup> Die Al-C-Bindungslängen zu den Methylgruppen liegen mit 195.0 pm im erwarteten Bereich; demgegenüber sind die sich untereinander stark unterscheidenden Al-C-Abstände im Cluster deutlich länger. Zwischen den Atomen C10 bis C13 und den Aluminiumatomen Al1 bis Al4 der H-verbrückten Fläche, die nur an drei Kohlenstoffatome binden, werden mit 202.6 pm deutlich kleinere Werte als zu den Atomen Al5 bis Al8 (211.5 pm) mit jeweils vier Kohlenstoffnachbarn beobachtet. Die Abstände zu C14 liegen dagegen in einem engen Bereich von 204 bis 208 pm. Die durch das Wasserstoffatom H1 verbrückte Fläche ist zu einer Raute mit transanularen Al-Al-Abständen von 363.7 (Al1-Al3) und 424.9 pm (Al2-Al4) verzerrt. Dadurch weist H1 unterschiedliche Abstände zu den Aluminiumatomen von 191 (Al1, Al3) und 221 pm (Al2, Al4) auf; die Al-H-Al-Brücke ist damit länger als üblicherweise in Alkylaluminiumhydriden beobachtet.

Der Cluster **2** fügt sich in das zur Beschreibung der Boran- oder Carbaborancluster entwickelte elektronische Konzept ein (Wade-Regeln).<sup>[10]</sup> Jedes Aluminiumatom stellt zwei Elektronen und jedes Kohlenstoffatom drei Elektronen für den Cluster zur Verfügung, unter Einbeziehung des verbrückenden H-Atoms erhält man 16 Elektronenpaare. Mit 13 Ecken resultiert eine *arachno*-Struktur. Für den zugehörige  $\text{B}_{15}$ -*closو*-Cluster ergibt sich aus Ab-initio-Rechnungen<sup>[11]</sup> ein hexagonales Antiprisma, von dem eine Sechseckfläche durch ein Boratom und die zweite durch zwei Boratome besetzt ist. Dieses Motiv lässt sich in **2** wiederfinden. Dazu muß man den Cluster beispielsweise auf die Spitze an Al8 stellen. Dieses Atom hat sechs nächste Nachbarn im Cluster und verbrückt einen sesselförmigen Sechsring (Al4, Al5, Al7, C10, C13 und C14). Die nächste Ebene besteht nur aus fünf Atomen (Al1, Al3, Al6, C11 und C12). Eine Ecke des Primas bleibt unbesetzt, sie wird näherungsweise von H1 eingenommen. Über dieser Fläche befindet sich das Atom Al2. Gegenüber dem geschlossenen  $\text{B}_{15}$ -Cluster bleiben somit, wie für die *arachno*-Struktur erwartet, zwei Positionen offen. **2** weist jedoch keine antiprismatische Struktur auf, vielmehr stehen wegen der im Vergleich zu den Al-Al- kleineren Al-C-Abstände die Atome annähernd auf Deckung. Ein zu **2** isoelektronisches Polyboran ( $\text{B}_{13}\text{H}_{19}$ ) ist zwar bekannt,<sup>[12]</sup> entsprechend der bisher beobachteten Zahl von maximal zwölf Boratomen je Cluster liegt hier aber ein *conjuncto*-Boran vor.

In Übereinstimmung mit der Kristallstruktur beobachtet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Signale gleicher Intensität für die Methylgruppen im erwarteten Bereich ( $\delta = -0.68$  und  $-0.30$ ). Die beiden Signale für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der

Benzylreste im Verhältnis 1:4 bei  $\delta = 3.52$  bzw. 3.07 und insbesondere das des Al-H-Protons ( $\delta = 5.23$ ) sind dagegen ungewöhnlich weit tieffeldverschoben. Abgesehen von geringfügigen Änderungen der chemischen Verschiebungen und einer Verbreiterung der Signale bleibt das Spektrum bis  $-90^\circ\text{C}$  unverändert, so daß erwartungsgemäß die Wechselwirkung zwischen den vier Aluminiumatomen Al1 bis Al4 und dem hydridischen Wasserstoffatom H1 dynamisch ist. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum treten die Signale der Methylgruppen im erwarteten Bereich bei  $\delta = -11.7$  und  $-12.7$  auf. Die Kohlenstoffatome des Clusters geben Signale mit einer ungewöhnlichen chemischen Verschiebung von  $\delta = 30.0$  und 24.1. Bemerkenswerterweise stimmen sie mit den experimentell und quantenchemisch ermittelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen des *arachno*-Carbaborans  $\text{C}_6\text{B}_6\text{H}_6\text{Et}_6$  überein, in dem wie in **2** die Clusterbausteine alternierend angeordnet sind.<sup>[3]</sup>

Die Bildung von **2** läßt sich über eine Hydroaluminierung<sup>[13]</sup> von Dimethylaluminiumphenylethinid erklären, wobei das Al-Atom der eintretenden Gruppe erwartungsgemäß am negativ geladenen  $\alpha$ -C-Atom des Alkinids angreift<sup>[5, 6, 13]</sup> und die zweifache Addition von  $\text{R}_2\text{AlH}$  schließlich eine Benzylgruppe gibt. Aus dem hypothetischen Intermediat  $(\text{R}_2\text{Al})_3\text{CCH}_2\text{Ph}$  bildet sich beispielsweise unter Eliminierung von Trimethylaluminium ein reaktives, ungesättigtes Teilchen als erster Baustein des Clusters. Das Wasserstoffatom H1 läßt sich durch Hydroaluminierung mit  $\text{MeAlH}_2$  einführen, das sich leicht im Dismutationsgleichgewicht aus  $\text{Me}_2\text{AlH}$  bildet.

Mit der Synthese des ersten Carbaalans **2** nach einer einfachen und ergiebigen Methode wurde der Weg zu einem neuen Typ von Aluminiumverbindungen eröffnet, der in Analogie zu den Carbaboranen ein reiches Betätigungsfeld für die präparative und theoretische Chemie bieten wird.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt. *n*-Pentan und Cyclopentan wurden über  $\text{LiAlH}_4$  getrocknet.

**1:** Zu einer Lösung von 2 mL (1.86 g, 18.2 mmol) Phenylethin in 15 mL *n*-Pentan werden bei  $0^\circ\text{C}$  11.4 mL einer 1.6M Lösung von  $n\text{BuLi}$  in *n*-Hexan getropft. Die Suspension wird 2 h bei RT gerührt, auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 1.7 mL (1.68 g, 18.2 mmol)  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  in 15 mL *n*-Pentan versetzt. Die Mischung wird 16 h bei RT gerührt, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird aus *n*-Pentan umkristallisiert ( $20^\circ$ – $30^\circ\text{C}$ ). Ausbeute: 1.64 g (57%); farblose, äußerst luf temppfindliche Kristalle. Schmp. (abgeschmolzene Kapillare):  $76$ – $80^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.32$  (2H, pseudo-d, Ph), 6.89 (1H, pseudo-t, Ph), 6.78 (2H, pseudo-t, Ph), 0.03 (6H, Me);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 135.5$ , 133.8, 131.5 und 128.8 (Ph), 119.9 und 96.8 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $-6.8$  (AlC); IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2089 ( $\text{v}_{\text{C}=\text{C}}$ ).

**2:** 628 mg (3.97 mmol) **1** und 1.214 g (20.9 mmol)  $\text{Me}_2\text{AlH}$ <sup>[14]</sup> werden ohne Lösungsmittel 48 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach etwa 2 h beginnt aus der roten Lösung ein Feststoff auszufallen. Nach dem Abkühlen auf RT werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit Cyclopentan behandelt, filtriert und bei  $-30^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Die Kristalle von **2** schließen nach dem Evakuieren 0.9 Moleküle Cyclopentan je Formeleinheit ein. Ausbeute: 445 mg (0.486 mmol, 61%), farblose, wenig luf temppfindliche Kristalle. Schmp. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare):  $175^\circ\text{C}$  (Zersetzung).  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.5$ – $7.0$  (m, Ph), 5.23 (1H, s, AlHAl), 3.52 (2H, s,  $\text{CH}_2$  an C14), 3.07 (8H, s,  $\text{CH}_2$ ),  $-0.30$  und  $-0.68$  (je 12H, s, AlMe);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 147.9$  (*ipso*-C an C14), 147.5 (*ipso*-C der übrigen Phenylgruppen), 129.6, 129.0, 128.7, 126.1 und 125.7 (Ph), 35.5 ( $\text{CH}_2$  an C14), 34.2 ( $\text{CH}_2$  an C10 bis C13), 30.0 (C10 bis C13), 24.1 (C14),  $-11.7$  und  $-12.7$  (AlMe); Zuordnung aufgrund von *j*-modulierten und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -korrelierten NMR-Spektren; IR

(Nujol, CsBr-Platten):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1599 m (Ph), 1462 vs und 1377 vs (Nujol), 1300 m (v<sub>Al-H</sub>), 1186 s, 1154 m, 1072 w und 1030 w (v<sub>C-C</sub>), 959 s, 930 m, 907 m und 824 m (Ph), 750 vs, 710 vs, 691 vs, 673 vs und 665 vs ( $\delta_{\text{Ph}}$ , v<sub>Al-C</sub>), 581 m, 550 m, 525 m, 505 w und 428 m (v<sub>Al-C</sub>); UV/Vis (Cyclopantan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg ε) = 250 (4.1).

Eingegangen am 12. Januar 1999 [Z12896]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1477–1479

**Stichwörter:** Aluminium • Cluster • Elektronenmangel

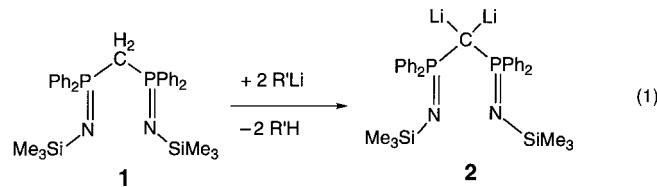
- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1990**; A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [2] D. M. Schubert, M. A. Bandman, W. S. Rees, Jr., C. B. Knobler, P. Lu, W. Nam, M. F. Hawthorne, *Organometallics* **1990**, *9*, 2046; C. A. Morrison, B. A. Smart, P. T. Brain, D. W. H. Rankin, A. J. Downs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2155.
- [3] B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1425; B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 633; R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2294.
- [4] W. Uhl, F. Hannemann, W. Saak, R. Wartchow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 921.
- [5] A. V. Kuchin, S. A. Markova, S. I. Lomakina, G. A. Tolstikov, *J. Gen. Chem. USSR* **1988**, *58*, 1395; *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 1567.
- [6] E. Winterfeldt, *Synthesis* **1975**, 617; I. Marek, J.-F. Normant, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3241.
- [7] Einkristalle aus Cyclopantan bei 0°C; C<sub>48</sub>H<sub>60</sub>Al<sub>8</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>; Stoe-IPDS-Diffraktometer; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung; 193 K; Programme SHELLXTL-PLUS Rel. 4.1 und SHELLXL-93; triklin; Raumgruppe P1;  $a = 1189.67(8)$ ,  $b = 1416.02(9)$ ,  $c = 1674.5(1)$  pm,  $\alpha = 113.943(7)$ ,  $\beta = 91.812(8)$ ,  $\gamma = 94.609(8)$ °;  $V = 2563.4(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.196$  g cm<sup>-3</sup>; Kristallabmessungen  $0.75 \times 0.66 \times 0.34$  mm; Meßbereich  $4.2 < 2\Theta < 51.9$ °; 238 Belichtungen,  $\Delta\varphi = 1.3$ °; 9361 unabhängige Reflexe; 7194 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ ;  $\mu = 0.194$  mm<sup>-1</sup>, 541 Parameter;  $R1 = 0.044$  und  $wR2$  (alle Meßwerte) = 0.139; max./min. Restelektrodenichte 0.96 (im Bereich des fehlgeordneten Cyclopantanmoleküls) /  $-0.53 \times 10^{30}$  e m<sup>-3</sup>. Die Position des Wasserstoffatoms H1 wurde einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen, es wurde isotrop frei verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-113238“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] R. G. Vranka, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3121; J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 911.
- [9] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113; R. J. Wehmischulte, K. Ruhland-Senge, M. M. Olmstead, H. Hope, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2983.
- [10] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [11] J. Bicerano, D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3443; M. Gielen, *Polyhedron* **1988**, *7*, 363; P. von R. Schleyer, K. Najafian, A. M. Mebel, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6765.
- [12] J. C. Huffman, D. C. Moody, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 227.
- [13] J. J. Eisch, S. G. Rhee, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 565, zit. Lit.
- [14] H. Lehmkuhl, K. Ziegler in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* 4th ed., 1952–, Vol. XIII/4, **1970**, S. 58.

## [Ph<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClLi<sub>2</sub>: ein dianionisches Dilithiummethanidsalz mit einer ungewöhnlichen Li<sub>4</sub>C<sub>2</sub>-Clusterstruktur\*\*

Aparna Kasani, Ruppa P. Kamlesh Babu,  
Robert McDonald und Ronald G. Cavell\*

Bis(phosphan)-Liganden und ihre oxidierten Derivate der Form CH<sub>2</sub>(R<sub>2</sub>P=E)<sub>2</sub> (E = O, S, NR') wurden verbreitet für die Bildung von stabilen Mono- und Polymetallkomplexen sowohl mit frühen als auch späten Übergangsmetallen eingesetzt.<sup>[1, 2]</sup> Im allgemeinen bewahrt der Ligand dabei seinen neutralen Charakter, und die Methylenbrücke zwischen den beiden Phosphoratomen bleibt erhalten. Diese Rückgratprotonen sind allerdings mäßig sauer, so daß der Ligand durch starke Basen wie LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaH und Alkyllithiumreaktanten zu monoanionischen Spezies deprotoniert werden kann. Von diesen monoanionischen Ligandenvorstufen wurden zahlreiche Metallderivate hergestellt; typischerweise werden dabei M-C-Bindungen gebildet, die durch zusätzliche Koordination des Liganden stabilisiert werden.<sup>[3–9]</sup> Einige wenige unerwartete Komplexe wurden beschrieben, deren Strukturbestimmungen auf eine zweifache Deprotonierung des P-CH<sub>2</sub>-P-Rückgrats hindeuten; hierbei handelt es sich um [[Pd( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Pt[C(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]]]<sub>n</sub>,<sup>[10]</sup> [Pt<sub>2</sub>{C(Ph<sub>2</sub>P=S)<sub>2</sub>}(MeOcod)<sub>2</sub>]<sup>[11]</sup> (MeOcod = 8-Methoxycyclooct-4-en-1-yl), [(AlR){C(Ph<sub>2</sub>P=O)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>](AlR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (R = Me,<sup>[12]</sup> Et<sup>[13]</sup>) und [{Al(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>}(Ph<sub>2</sub>P=(S)CP(Ph)<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub>)[Al(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>].<sup>[14]</sup> Bis heute gibt es jedoch keine rationale Synthese für Spezies mit der zweifach deprotonierten P-C-P-Methanid-Einheit. Wir beschreiben hier die erstmalige Synthese und die Kristallstruktur eines Komplexes mit einem solchen Liganden, der durch doppelte Deprotonierung von CH<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>P=NR)<sub>2</sub> gebildet wurde. Er ist der erste strukturell charakterisierte Komplex eines Metalls aus der 1. Gruppe mit dem CH<sub>2</sub>(R<sub>2</sub>P=E)<sub>2</sub>-Ligandsystem (E = O, S, NR'). Zudem liegt in der Struktur ein ungewöhnlicher, hochsymmetrischer dimerer Cluster aus Lithium und Kohlenstoff vor.

Die Reaktion von CH<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>P=NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **1** mit zwei Mol PhLi oder MeLi in Toluol führt glatt zum Dilithiumkomplex **2** in Form farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle [Gl. (1)].<sup>[15]</sup> Das vom Ende der Reaktion vorliegenden Gemisch aufgenommene <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigte die



[\*] Prof. Dr. R. G. Cavell, Dr. A. Kasani, Dr. R. P. Kamlesh Babu, Dr. R. McDonald  
Department of Chemistry  
University of Alberta  
Edmonton, AB, T6G 2G2 (Canada)  
Fax: (+1) 780-492-8231  
E-mail: ron.cavell@ualberta.ca

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, von NOVA Chemicals Ltd., Calgary (Kanada), und von der University of Alberta gefördert.