

ordneten Methylgruppen nicht aus oder deuten auf ein flaches Energie-minimum der Si1-Gleichgewichts-Konfiguration.

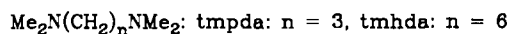
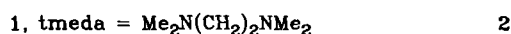
- [5] a) H. F. Schaefer, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 283, zit. Lit.; b) Y. Apeloig, M. Karni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 768.
[6] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5667.

Pentamethyldiethylentriamin(phenyl)lithium, eine monomere Organolithiumverbindung**

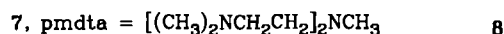
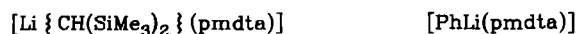
Von Uwe Schumann, Jürgen Kopf und Erwin Weiss*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Organolithiumverbindungen treten normalerweise als Oligomere, bevorzugt mit den Assoziationsgraden 2, 4 und 6, auf^[1]. Sie liegen nur selten monomer vor, z. B. in den Verbindungen 1^[2] oder 2^[3], in denen die Assoziation durch sterisch anspruchsvolle organische Reste verhindert wird. Jedoch können auch Donor-Liganden die Struktur entscheidend beeinflussen, wie das Beispiel von Phenyl-ethyllithium eindrucksvoll zeigt. Hier wurden die Spezies 3^[4] und 4^[5] charakterisiert; die komplexierenden Diamine unterscheiden sich lediglich in ihrer Kettenlänge.



Auch Phenyllithium ist in dieser Hinsicht bemerkenswert. Im Kristall liegt es dimer als 5 vor^[6], in Ether gelöst ist es dimer^[7] oder tetramer^[8] und mit Ether im Kristall als 6 tetramer^[9]. Gemeinsames Merkmal vieler derartiger Strukturen ist die vierfache Koordination von Lithium. Bei Verwendung des dreizähligen Liganden Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) bleibt nur noch eine Koordinationsstelle für die Bindung des organischen Rests frei. Damit wird die Oligomerisation unterdrückt. Hierfür sind bereits einige Beispiele bekannt, z. B. 7^[10].



Unsere Versuche, auf entsprechende Weise zu einem monomeren Phenyllithium zu gelangen, führten zum Erfolg. In Hexan/Pentan-Gemischen suspendiertes Phenyllithium ergibt bei Zugabe von PMDTA $[\text{PhLi}(\text{pmdta})]$ 8 (Abb. 1).

Das Li-Atom liegt nur 2 pm außerhalb der Ebene des Benzolrings mit nahezu identischen Winkeln Li-C1-C2

[*] Prof. Dr. E. Weiss, U. Schumann, J. Kopf
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 33. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 32. Mitteilung: B. Schubert, E. Weiss, *Chem. Ber.* 117 (1984) 366.

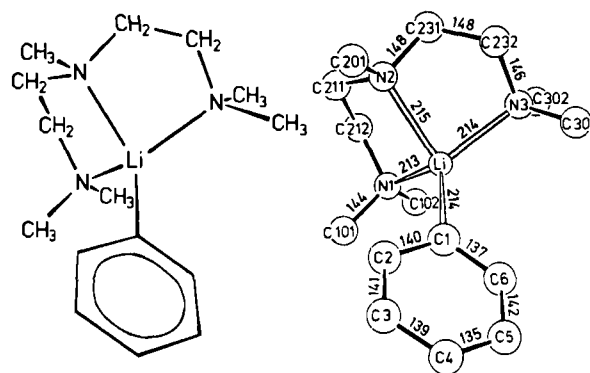


Abb. 1. Struktur von 8 im Kristall. Links: Strichzeichnung; rechts: ORTEP-Zeichnung mit Bindungslängen [pm]. $P2_1/n$, $a = 859.6(4)$, $b = 1583.2(10)$, $c = 1322.4(9)$ pm, $\beta = 92.72(5)^\circ$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.9509$ g cm⁻³, $Z = 4$; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Strukturlösung mit Direktmethoden (SHELX), Verfeinerung bis $R = 0.072$ (ungewichtet) mit 746 Reflexen $|I| > 4\sigma(F)$, gemessen bis $\theta = 20^\circ$, anisotrope Temperaturfaktoren, H nicht bestimmt, mit berechneten H-Lagen isotrop verfeinert. Wichtige Abstände [pm, Mittelwerte]: Li-C 213.5(16), C-C(Phenyl) 138.9, Li-N 214.0(15); Winkel $^\circ$: N1-Li-N2 87.1(6), N2-Li-N3 87.2(6), N1-Li-N3 115.4(7). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51118, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

und Li-C1-C6. Es ist damit streng monohapto an ein sp²-hybridisiertes C-Atom gebunden (Abstand 213.5 pm). Die Li-C-Abstände in 5 und 6 sind mit ca. 221 bzw. 230 pm deutlich länger. Diese Aufweitung ist für brückenständige Liganden charakteristisch.

Der Benzolring ist annähernd planar; das Sechseck ist jedoch deutlich verzerrt (Winkel an C1 113.1 statt 120°, dagegen an C2 und C6 mit 123.9 bzw. 125.1° deutlich aufgeweitert). Diese Deformationen sind gleichfalls charakteristisch für an Metall gebundene Phenylgruppen, z. B. in 5, 6 oder $[\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{tmeda})]$ ^[11].

Phenyllithium ist das bisher einzige Organolithiumsystem, bei dem drei Strukturen in Abhängigkeit von der Natur der Liganden gebildet werden.

Arbeitsvorschrift:

Sämtliche Operationen wurden unter Schutzgas mit trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Zu einer Suspension von 0.5 g (5.95 mmol) PhLi, hergestellt aus *n*BuLi und Iodobenzol, in 25 mL eines Hexan/Pentan-Gemisches (1:1) gibt man tropfenweise unter Rühren 0.83 g (1 mL, 4.79 mmol) über Kalium getrocknetes, frisch destilliertes PMDTA. Dabei klart sich die Suspension zunächst auf, trübt sich dann aber wieder stärker. Nach kurzem Stehen wird abfiltriert. Das Filtrat wird auf -30°C abgekühlt, wobei 0.25 g (20%) 8 ausfallen. Für 8 liegt eine korrekte Elementaranalyse vor. Für die Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch sehr langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung auf 8°C erhalten; die Kristalle wurden im Ar-Strom bei 20°C getrocknet. Sie sind außerordentlich luftempfindlich und neigen nach ihrer Isolierung bei PMDTA-Überschuß zum Zerfließen.

Eingegangen am 30. Oktober,
ergänzt am 7. Dezember 1984 [Z 1056]

- [1] J. L. Wardell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, 1. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1982, S. 64 ff.
[2] J. J. Brooks, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7333.
[3] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7339.
[4] B. Schubert, E. Weiss, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3212.
[5] B. Schubert, E. Weiss, *Angew. Chem.* 95 (1983) 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 496; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 703.
[6] D. Thönnies, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3157.
[7] P. West, R. Waack, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 4395.
[8] L. M. Jackman, L. M. Scarmoutzos, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4627.
[9] H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5320.
[10] M. F. Lappert, L. M. Engelhardt, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1323.
[11] D. Thönnies, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3381.