

chend der lokalen Symmetrie C_{3v} , zwei CO-Valenzschwingungen bei 1835 und 1895 cm^{-1} . Diese niedrigen Frequenzen deuten auf ein ausgeprägtes Donorverhalten des $\{(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}\}_7$ -Restes hin.

Goldcluster mit mehr als sieben Au-Atomen weisen ein zentrales Au-Atom auf und lassen sich in der Regel von einem zentrierten Ikosaeder ableiten^[3,6]. Auffällig ist, daß die Bindungen vom Zentralatom zu den peripheren Au-Atomen stets deutlich stärker sind als die Bindungen zwischen den peripheren Au-Atomen. Im kationischen Cluster **1** (Abb. 1) bilden die sieben Au-Atome ein Ikosaederfragment mit Au-Au-Abständen zwischen 283.8 und 303.1 pm, wie sie für Bindungen zwischen peripheren Au-Atomen typisch sind^[6]. Das Mo-Atom ersetzt das zentrale Au-Atom der homonuklearen Au-Cluster und ist von allen sieben Au-Atomen etwa gleich weit entfernt (277.1–286.0 pm). Zur Struktur des Au₇Mo-Gerüsts gibt es bei den homonuklearen Au₈-Clustern bisher keine Analogie.

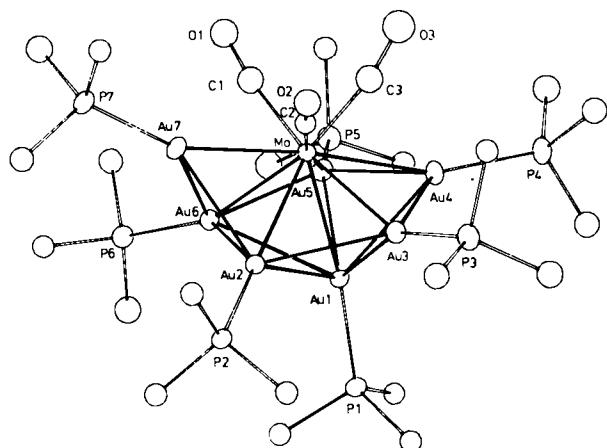


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall von 1-OH^{\oplus} . Von den Phenylgruppen der Phosphanliganden sind nur die Kopfatome gezeichnet. Wichtige Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Au-Au 283.80(9)–303.09(2), Mo-Au 277.11(1)–285.97(2), Au-P 228.65(4)–234.21(4), Mo-C1 197.4(2), Mo-C2 194.6(2), Mo-C3 193.8(2), C1-O1 119.1(2), C2-O2 120.1(2), C3-O3 121.2(2); Mo-C1-O1 171.8(2), Mo-C2-O2 176.3(1), Mo-C3-O3 168.5(2), C1-Mo-C2 96.90(8), C1-Mo-C3 79.49(8), C2-Mo-C3 78.14(8).

Die bisher bekannten Heterometallgoldcluster enthalten meist isolierte $(\text{R}_3\text{P})\text{Au}$ -Fragmente^[6,7]. Zwei der wenigen Beispiele für Cluster mit Au-Au-Bindungen und einem zentralen Heterometallatom sind $[\text{Au}_6\text{Pt}(\text{CC}-t\text{Bu})-(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$ ^[8] und $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}_8\text{Pt}]^{2+}$ ^[9]. In beiden Fällen lässt sich das Au_n -Gerüst jedoch nicht vom Ikosaeder ableiten.

Die Mo-C-O-Gruppen in **1** sind, vermutlich aus sterischen Gründen, leicht gewinkelt; ihre C-Atome nähern sich den Atomen Au4 und Au7 (C1-Au7=265.8(2), C2-Au7=280.5(2), C3-Au4=248.1(2) pm).

Unter der Annahme, daß dem Mo-Atom die Oxidationsstufe 0 zukommt und daß nur die Elektronen der Au-Atome zu den Metall-Metall-Bindungen beitragen, stehen wie auch bei toroidalen Au-Clustern^[3,6] und beim pentagonal bipyramidalen $\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_7^{\oplus}$ -Cluster^[10] sechs Elektronen für die Gerüstbindung zur Verfügung. Mit diesen sechs Elektronen erreicht das Mo-Atom eine stabile 18-Elektronen-Konfiguration.

Die von uns gefundene Clustersynthese durch reduktive Eliminierung von Azidgruppen hat gegenüber den bisher bekannten Reduktionsmethoden den Vorteil, daß als Oxi-

dationsprodukt nur N_2 entsteht. Mit dieser Methode sollte durch Variation der Phosphanliganden und der Carbonylkomponente eine Vielfalt von Clustern zugänglich werden. Sie läßt sich außerdem auf $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuN}_3]_2$ übertragen.

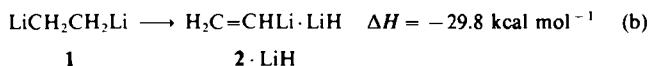
Eingegangen am 20. April 1988 [Z 2713]

- [1] K. Dehncke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **93** (1981) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 413.
- [2] J. Strähle, *Comments Inorg. Chem.* **4** (1985) 295.
- [3] D. M. P. Mingos, *Gold Bull.* **17** (1984) 5.
- [4] *Arbeitsvorschrift*: 750 mg (1.5 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuN}_3]$ und 760 mg (2.5 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ werden in 70 mL frisch destilliertem THF unter einem schwachen Stickstoffstrom 12 h mit UV-Licht bestrahlt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst und über eine Al_2O_3 -Säule chromatographiert. Die abgetrennte rote Lösung von **1** wird eingeeignet. Nach Zugabe von Acetonitril kristallisiert 1-OH^{\oplus} durch Eindunsten an Luft in Form roter, plättchenförmiger Kristalle in etwa 10% Ausbeute. – IR (KBr): $\bar{\nu}_{\text{CO}}=1835$ (s), 1895 cm^{-1} (vs); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): $\delta=6.7$ –7.5; $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2 , 32.4 MHz): $\delta=45.3$ (breit).
- [5] 1-OH^{\oplus} : P_2/n , $a=1446.0(4)$, $b=3016.6(5)$, $c=3007.3(8)$ pm, $\beta=91.63(2)^{\circ}$, $Z=4$, $R=0.047$ für 7772 unabhängige Reflexe mit $I>3\sigma(I)$ und 669 verfeinerte Parameter (Enraf-Nonius CAD4, SDP-PLUS, $\text{CuK}\alpha$, ω/θ -Scan, $5\leq\theta\leq55^{\circ}$). Empirische Absorptionskorrektur, anisotrope Temperaturparameter für die Metall- und die P-Atome; H-Atome nicht berücksichtigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53061, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* **32** (1984) 237.
- [7] P. Braunstein, J. Rose, *Gold Bull.* **18** (1985) 17.
- [8] D. E. Smith, A. J. Welch, I. Treurnicht, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 4616.
- [9] J. J. Bour, R. P. F. Kanters, P. P. J. Schlebos, W. P. Bosman, H. Behm, P. T. Beurskens, J. J. Steggerda, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **106** (1987) 157.
- [10] J. W. A. van der Velden, P. T. Beurskens, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, M. Kolenbrander, J. A. K. M. Buskes, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 146.

1,2-Dilithioethan aus Ethylen und Lithium

Von Nicolaas J. R. van Eikema Hommes,
Friedrich Bickelhaupt und Gerhard W. Klumpp*

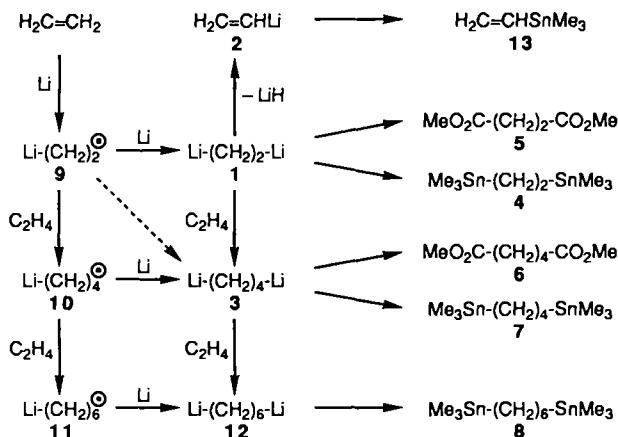
Einfache vicinale Dilithioalkane haben sich bisher der Darstellung entzogen^[1]. Einerseits führen die gangbarsten Wege zu Organolithiumverbindungen, die von den entsprechenden Halogenverbindungen ausgehen, bei vicinalen Dihalogenalkanen zunächst zu β -Halogenlithioalkanen, deren Zerfall unter Abspaltung von Lithiumhalogenid [z. B. Gl. (a)] viel schneller erfolgt als der Austausch ihres Halogensubstituenten gegen Lithium; andererseits soll nach Rechnungen 1,2-Dilithioethan **1** viel instabiler sein als ein isomerer Komplex aus Vinylolithium **2** und Lithiumhydrid [Gl. (b)]^[3].



Letzterem entsprechen Beobachtungen, daß Ethylen in Gegenwart von Katalysatoren mit Lithium hauptsächlich

* Prof. Dr. G. W. Klumpp, Drs. N. J. R. van Eikema Hommes, Prof. Dr. F. Bickelhaupt
Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)

zu 2 und Lithiumhydrid reagiert^[4,5]. Geringe Mengen von ebenfalls gebildetem 1,4-Dilithiobutan 3 könnten der Addition von 1 an Ethylen zugeschrieben werden^[6]. Kürzlich haben wir 1 durch reduktive Kupplung von zwei Molekülen Iodmethylolithium bei -100 bis -80°C erzeugt^[7]. Erwartungsgemäß tritt bei dieser Temperatur die Abspaltung von Lithiumhydrid noch nicht auf, so daß 1 zum ersten Mal durch Stannylierung nachgewiesen werden konnte. Leider wird aber bei dieser Darstellungsweise 1 sehr schnell zerstört (vermutlich unter Bildung von Ethylen [siehe Gl. (a)] nach Austausch eines Lithiumatoms gegen ein Iodatom aus dem zur Erzeugung des Iodmethylolithiums verwendeten Diiodmethan), so daß die Ausbeute an 1,2-Bis(trimethylstannylyl)ethan 4 sehr niedrig (0.5%) ist^[8]. Wir berichten nun über Befunde, die dafür sprechen, daß sich 1 und 3 bilden, wenn man in dem Apparat von Kündig und Perret^[9] Lithiumdampf auf ein auf -196°C gekühltes Glas aus Ethylen und Dimethylether kondensiert, das Glas anschließend zum Schmelzen bringt und danach eine Stunde bei -120°C beläßt.



Einleiten von CO_2 in das aus hellbraunem Überstand und schwarzem Bodensatz bestehende Reaktionsgemisch und, nach üblicher Aufarbeitung, Behandlung mit Diazomethan ergaben Dimethylsuccinat 5 und Dimethyladipat 6 in jeweils ca. 8% Ausbeute bezogen auf Lithium. Behandlung des Reaktionsgemisches mit Chlortrimethylstannan führte zu 4 und 1,4-Bis(trimethylstannylyl)butan 7 in praktisch gleichen Ausbeuten. In einem Experiment konnte 1,6-Bis(trimethylstannylyl)hexan 8 in sehr geringer Menge nachgewiesen werden. Als einziges weiteres Reaktionsprodukt wurde Hexamethyldistannan gefunden.

Vernichten des unumgesetzten Lithiums mit $n\text{BuCl}$ im Überschuß vor der Zugabe von Chlortrimethylstannan hatte keinen Einfluß auf die Ausbeuten an 4 und 7, so daß die Bildung von 4 über die Sequenz Stannylierung des β -Lithioethylradikals 9, Reduktion des dabei gebildeten β -(Trimethylstannylyl)ethylradikals durch Lithium, Zweitstannylierung, ausgeschlossen werden kann. Das Vorliegen von 1 und 3 erklärt die Bildung der Diester 5 und 6 sowie der Dizinnverbindungen 4 und 7. Als Bildungsweisen für 3 kommen in Betracht: Addition von 1 an Ethylen, analog der bekannten Ethylenierung von Alkylolithiumverbindungen^[10], sowie Addition des β -Lithioethylradikals 9 an Ethylen zu 10 und dessen anschließende Reaktion mit Lithium^[11]. Möglicherweise ist (ein Teil von) 3 auch das Resultat der Dimerisierung von 9. Entsprechende Reaktio-

nen von 3 bzw. 10 mit Ethylen ergeben 12 (bei 10 über 11), dessen Vorliegen durch 8 angezeigt wird. In Übereinstimmung mit den bisherigen Resultaten und ihrer Interpretation^[4] war nach halbstündigem Erwärmen des in Pentan überführten Gemisches von 1, 3 und unumgesetztem Lithium auf 0°C und anschließender Stannylierung kein 4 nachweisbar. Neben dem in unveränderter Ausbeute vorhandenen 7 fand man stattdessen eine entsprechende Menge Trimethylvinylstannan 13, das Produkt der Stannylierung des aus 1 entstandenen 2^[12].

Die Bildung von 1 aus Ethylen und Lithium bei einer Temperatur weit unter der bisher erforderlichen, bei der Lithiumhydrid sofort abgespalten wird^[4], ist eine Folge der hohen Aktivität des hier verwendeten Lithiums, d.h. das Reduktionspotential von Lithium kommt in dieser Form kinetisch viel stärker zum Tragen als bei Verwendung von Lithiumschnitzeln^[4a] oder Lithiumsand^[4b].

Experimentelles

In den Verdampfer des Kündig-Perret-Apparates wird ein 15 mmol Lithium enthaltender stählerner Tiegel gebracht. Unter Rotieren wird der auf -196°C gekühlte Spitzkolben (1000 mL) zunächst mit 12 g Dimethylether beschickt, dann werden 140 mmol Ethylen einkondensiert, auf 5×10^{-3} mbar evakuiert und der Tiegel auf 550°C erhitzt.

Nach ca. 30 min ist die Sublimation des Lithiums beendet. Durch Erwärmen auf -120°C bringt man den Inhalt des Kolbens zum Schmelzen. Man läßt ihn eine Stunde bei -120°C , kühlt dann auf -130°C und leitet schnell CO_2 ein. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur fügt man Diethylether zu, schüttelt mit einigen mL 2 N HCl aus, trocknet die organische Phase und konzentriert sie. Das Konzentrat fügt man bei 0°C zu Diazomethan in Ether. Nach Einengen wird gaschromatographisch analysiert und isoliert [13].

Zur Reaktion mit Chlortrimethylstannan fügt man bei -120°C 18 mmol Me_3SnCl gelöst in 50 mL Diethylether/Pentan 1/1 zum Reaktionsgemisch, läßt auf Raumtemperatur kommen, schüttelt mit Wasser aus, trocknet und konzentriert die organische Phase, analysiert und isoliert gaschromatographisch [13].

Eingegangen am 21. März 1988 [Z 2670]

- [1] A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* 138 (1987) 1.
- [2] R. West, E. G. Rochow, *J. Org. Chem.* 18 (1953) 1739.
- [3] P. von Rague Schleyer, A. J. Kos, E. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7617.
- [4] a) V. Rautenstrauch, *Angew. Chem.* 87 (1975) 254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 259; b) B. Bogdanović, B. Wermekes, *Angew. Chem.* 93 (1981) 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 684.
- [5] A. Maercker, B. Grebe, *J. Organomet. Chem.* 334 (1987) C21; H. Kuus, *Uch. Zap. Tartu Gos. Univ.* 193 (1966) 130; *Chem. Abstr.* 69 (1968) 67443q.
- [6] Eine alternative Deutung geht vom β -Lithioethylradikal 9 aus, das einerseits durch Addition an Ethylen [11] oder Dimerisierung zu 3 führen, andererseits unter Bildung von 2 ein Wasserstoffatom an aus den Katalysatoren gebildete Radikalionen abgeben könnte. Die dadurch aus den letzteren entstehenden Lithiumverbindungen müßten schließlich Lithiumhydrid abspalten.
- [7] N. J. R. van Eikema Hommes, F. Bickelhaupt, G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas* 106 (1987) 514.
- [8] Die Ausbeute an 4 erhöht sich auf 10%, wenn man die Reaktion in Gegenwart von MgBr_2 durchführt: N. J. R. van Eikema Hommes, F. Bickelhaupt, G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas* 107 (1988) 393.
- [9] E. P. Kündig, C. Perret, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2606.
- [10] Siehe P. D. Bartlett, C. V. Goebel, W. P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7425.
- [11] Wir danken einem Gutachter für den Hinweis auf diese Möglichkeit.
- [12] Vollständiger Zerfall des zu 1 isomeren 1,1-Dilithioethans in 2 und Lithiumhydrid erfordert achtständiges Belassen bei Raumtemperatur, obwohl sein hypothetisches Gasphasen-Monomer wesentlich instabiler ist als das von 1: A. Maercker, M. Theis, A. J. Kos, P. von Rague Schleyer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 733.
- [13] Die analytischen Daten der isolierten Verbindungen stimmen mit denen authentischer Proben überein.