

men hin. Interne Coulomb-Anziehung wurde schon von *Klein*<sup>[4]</sup> als Grund für die höhere Stabilität von **1** vorgeschlagen, obwohl er sich nur auf die  $D_{3h}$ -Form **1a** bezog. *Wiberg*<sup>[5]</sup> verwarf diese Idee wegen der nur geringen positiven Ladung an C1. Wichtig ist jedoch nicht die *absolute* Größe der positiven Ladung, sondern sind die Unterschiede in den Ladungswechselwirkungen zwischen **1b** und den Isomeren **2a**–**3b**. In **1b** gibt es schwache, aber *anziehende* Wechselwirkungen zwischen allen verbundenen Kohlenstoffatomen. In **2a**, **2b**, **3a** und **3b** sind alle Kohlenstoffatome negativ geladen (Tabelle 2), so daß die Coulomb-Wechselwirkungen *abstoßend* sind. Obwohl **2** und **3** eine  $\pi$ -Bindung aufweisen, die in **1** fehlt, ist die Stabilisierung durch die zusätzliche  $\pi$ -Bindungsenergie geringer als die Summe der Stabilisierungen durch die Ladungswechselwirkung in **1**. In diesem Zusammenhang sei auch auf kürzlich veröffentlichte Studien verwiesen, die zeigen, daß die  $\pi$ -Delokalisierung in Benzol und anderen Ringverbindungen destabilisierend ist, während die Energie der  $\sigma$ -Bindungen für den Ausgleich der Bindungslängen ursächlich ist<sup>[16]</sup>.

Die Analyse der Geometrien und elektronischen Strukturen der Energieminima **1b**–**3b** zeigt eindeutig, daß die *höhere Stabilität der Y-förmigen Dianionen **1b** und **1c** relativ zu den cis- und trans-Isomeren **2a**–**3b** auf den maximalen Abstand der  $\pi$ -Elektronen und nicht auf Delokalisierung oder gar Aromatizität zurückzuführen ist*. Alle Isomere sind nichtplanar mit stark pyramidalisierten Methylengruppen, um die freien Elektronenpaare zu separieren, was am besten in **1b** erreicht wird. Es gibt keine Y-Aromatizität im Trimethylenmethan-Dianion!

Eingegangen am 4. Februar 1991 [Z 4423]

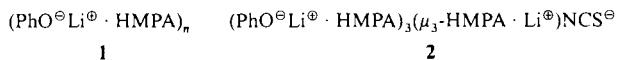
CAS-Registry-Nummer:  
1, 41792-83-0.

- [1] J. Klein, A. Medlik-Balan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 275.
- [2] P. Gund, *J. Chem. Educ.* 49 (1972) 100.
- [3] a) I. Agranat, A. Skancke, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 867; b) S. Inagaki, Y. Hirabayashi, *Chem. Lett.* 1982, 709; c) S. Inagaki, H. Kawata, Y. Hirabayashi, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2928.
- [4] J. Klein, *Tetrahedron* 39 (1983) 2733; *ibid.* 44 (1988) 503.
- [5] K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4177.
- [6] Die Convex-Version der Programme CADPAC 4.0 (1987) und GAUSSIAN 90 (1990) wurden verwendet.
- [7] Die Strukturen und die Kraftkonstantenmatrizen von **1a**, **1b** und **1c** wurden auf folgenden Niveaus berechnet (die Zahl der imaginären Frequenzen von **1a** ist jeweils in Klammern angegeben): HF/3-21G (3), HF/6-31G(d) (3), HF/6-31 + G(d) (4), MP2/6-31G(d) (4). Da sich die optimierten Strukturen nur wesentlich unterschieden, wurden **2a**, **2b**, **3a** und **3b** nur auf dem HF/6-31G(d)-Niveau optimiert.
- [8] Für eine Beschreibung des NBO-3.0-Verfahrens siehe A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.
- [9] a) N. D. Epictotis, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3087; b) G. Frenking, W. Koch, M. Schaale, *J. Comput. Chem.* 6 (1985) 189.
- [10] Eine kleine positive Ladung am zentralen Kohlenstoffatom wurde für **1b** und **1c** auf allen Rechnenniveaus gefunden und resultierte auch für **1a** mit einem anderen Verfahren zur Untersuchung der Gesamtelektronenwellenfunktion [5].
- [11] In [5] wurde eine ebenfalls nichtplanare Struktur für das Dilithio-Derivat des Isobutens veröffentlicht. Diese zu **1b** sehr ähnliche Struktur weist leicht pyramidalisierte  $\text{CH}_2$ -Gruppen auf. In [5] wurde dies auf die Coulomb-Anziehung zwischen dem Anion und dem Lithium-Kation zurückgeführt. Unsere Ergebnisse zeigen, daß **1** eine noch stärkere Pyramidalisierung bevorzugt.
- [12] R. F. W. Bader: *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford 1990.
- [13] Das  $\nabla^2\varrho(r)$ -Diagramm in Abbildung 2 stellt die C1-C2-Bindung dar. Für die C1-C3-Bindung ergibt sich ein fast identisches Diagramm.
- [14]  $r_b$  bezeichnet einen Punkt mit minimaler Elektronendichte  $\varrho(r)$  in Bindungsrichtung und maximaler Elektronendichte  $\varrho(r)$  in allen dazu senkrechten Richtungen [12].
- [15] T. S. Slee, P. J. MacDougall, *Can. J. Chem.* 66 (1988) 2961.
- [16] a) S. S. Shaik, P. C. Hiberty, J.-M. Lefour, G. Ohanessian, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 363; b) K. Jug, A. M. Köster, *ibid.* 112 (1990) 6772.
- [17] Eine nichtplanare Struktur ergab sich für **1** bei semiempirischen Rechnungen: M. N. Glukhotsev, B. Ya. Simkin, *Izv. Sev. Kavk. Nauchn. Tsentr. Vyssh. Shk. Estestv. Nauki* 1989, 115; *Chem. Abstr.* 113 (1990) 5348f.

## Gemischte Anionenaggregate in metallierten organischen Verbindungen: das gemischt-anionische Tetramer ( $\text{PhO}^\ominus\text{Li}^\oplus \cdot \text{HMPA}$ )<sub>3</sub>( $\mu_3$ -HMPA · $\text{Li}^\oplus$ ) $\text{NCS}^\ominus$ \*\*

Von Paul R. Raithby, David Reed, Ronald Snaith\*  
und Dominic S. Wright

Wir berichten hier über die gezielten Synthesen und die Strukturen zweier ungewöhnlicher Lithiumverbindungen. Der Lithiumphenoxid-Komplex **1** [ $\text{HMPA} = \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ ] ist *feuchtigkeitstabil* und in aromatischen Kohlenwasserstoffen ein Tetramer ( $n = 4$ ), wie durch Molmassenbestimmung sowie  $^7\text{Li}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte. **1** diente des weiteren als Templat um einen Weg zu metallierten, *gemischt-anionischen* Verbindungen auszuarbeiten. Durch Reaktion von Phenol und einer anorganischen Anionen-Quelle, Ammoniumthiocyanat  $\text{NH}_4\text{NCS}$ , mit Butyllithium (Molverhältnis 3:1:4) in Toluol unter Zusatz von HMPA erhält man **2**, das im Kristall ebenfalls ein (Cuban-ähnliches) würfelförmiges Tetramer ist. Das  $\text{NCS}^\ominus$ -Ion verbrückt allerdings die  $\text{Li}^\oplus$ -Ionen nicht  $\mu_3$ -artig (wie das die  $\text{PhO}^\ominus$ -Ionen tun). Statt dessen wirkt ein HMPA-Ligand  $\mu_3$ -verbrückend, und das  $\text{NCS}^\ominus$ -Ion ist terminal an  $\text{Li}^\oplus$  gebunden.



Unser Interesse an Komplex **1** beruhte auf der Erkenntnis, daß Wasser ein Ligand in lithiierten organischen Verbindungen  $\text{R}^\ominus\text{Li}^\oplus$  sein kann ( $\text{R}^\ominus = \text{Alkyl, Aryl, Alkinyl, Amido, Enolato, Alkoxy etc.}$ ). Solche Verbindungen sind bekanntlich feuchtigkeitsempfindlich, d.h. das Gleichgewicht der Reaktion (a) liegt auf der rechten Seite.

Für Komplexe wie  $\text{OxLi} \cdot \text{TMEDA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [ $\text{OxH} = 2\text{-Mercaptobenzoxazol}$ ; TMEDA =  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ ]<sup>[1a]</sup>,  $(\text{OxLi} \cdot \text{HMPA} \cdot \text{H}_2\text{O})_2$  und  $(\text{OxLi} \cdot \text{HMPA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[1b]</sup> gilt dagegen Gleichung (b). Diese Aquakomplexe sind stabil,



weil der  $\text{pK}_a$ -Wert von  $\text{OxH}$  geringfügig kleiner ist als der von  $\text{H}_2\text{O}$  und durch die Insertion von  $\text{H}_2\text{O}$  das S-Atom des  $\text{NCS}^\ominus$ -Li-Chelatrings im wasserfreien Komplex verdrängt wird, was zu stabilisierenden  $\text{S}^\delta\ominus \cdots \text{H}_2\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen führt.

Daraus folgerten wir, daß ein  $\text{R}^\ominus\text{Li}^\oplus$ , dessen Vorläufer RH beträchtlich acider ist als  $\text{H}_2\text{O}$  und welches keine funktionellen Gruppen enthält, die aus dem Komplex verdrängt und an intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zum inserierten  $\text{H}_2\text{O}$  beteiligt werden, feuchtigkeitstabil sein sollte. Für solche Verbindungen liegt das Gleichgewicht von Reaktion (a) auf der linken Seite. Phenol ist ein naheliegender Kandidat für ein derartiges RH. Durch Reaktion von

[\*] Dr. R. Snaith, Dr. P. R. Raithby, Dr. D. S. Wright  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

Dr. D. Reed  
Department of Chemistry  
West Mains Road, GB-Edinburgh EH9 3JJ (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von dem Gonville- und Caius-College, Cambridge, (Stipendium für D. S. W.), der Associated Octel Co. Ltd. (R. S.) und dem Science and Engineering Research Council gefördert.

PhOH mit  $n$ BuLi (1:1) in Toluol erhält man einen amorphen weißen Niederschlag,  $(\text{PhO}^\ominus \text{Li}^\oplus)_n$ . Führt man die Reaktion jedoch in Gegenwart von HMPA durch (1 Äquiv.), so erhält man eine Lösung, aus der beim Abkühlen **1** kristallisiert. Wie erwartet sind diese Kristalle an Luft stabil. Die IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Proben, welche der Luft ausgesetzt wurden, gleichen daher denen von Verreibungen bzw. Lösungen, welche in Stickstoffatmosphäre hergestellt wurden. Tatsächlich kann **1** aus einer wässrigen Toluol-Lösung ohne Zersetzung umkristallisiert werden.

Die Kristallstruktur von **1** konnte bisher wegen der Fehlordnung der HMPA-Liganden noch nicht gelöst werden. Wahrscheinlich liegt im Kristall ein Cuban-ähnliches Tetramer vor (vgl. Abb. 1), wie es bei den meisten 1:1-Komplexen von Organolithium-Verbindungen mit einzähnigen Lewis-Basen der Fall ist. Beispielsweise findet man sie in Lithiumalkyl- ( $\text{R}_3\text{CLI}$ ), -aryl- (ArylLi), -alkinylkomplexen ( $\text{RC}\equiv\text{CLI}$ ), in Lithiumimiden ( $\text{R}_2\text{C}=\text{NLi}$ ) und -enolaten ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CROLi}$ )<sup>[2]</sup>. Daß dieser Aggregattyp so häufig vorkommt, wurde anhand des Ringstapelung-Prinzips erklärt<sup>[2d, 31]</sup>. In Lösung liegt **1** eindeutig als Tetramer vor. Kryoskopische Molmassenbestimmungen ergeben einen Assoziationsgrad  $n$  zwischen  $3.7 \pm 0.2$  (0.05 M Lösung in Benzol bezogen auf  $n = 1$ ) und  $4.0 \pm 0.1$  (0.20 M). Das  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von **1** (139.96 MHz) in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  (0.40 M) bei  $-90^\circ\text{C}$  enthält ein Dublett (Abb. 1a), welches auf die Kopplung der  $^7\text{Li}$ -Kerne mit den  $^{31}\text{P}$ -Kernen der terminal gebundenen HMPA-Liganden zurückzuführen ist ( $^2J_{\text{Li},^{31}\text{P}} = 9.5$  Hz). Eine derartige skalare Kopplung über ( $\text{O}=\text{P}$ )-Bin-

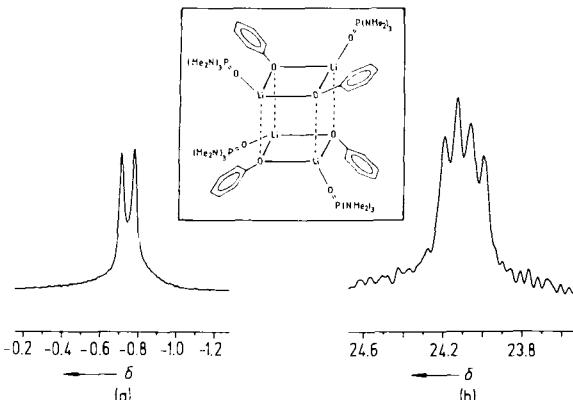


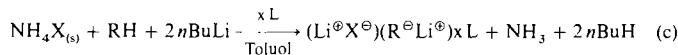
Abb. 1. NMR-Spektren von **1** in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  bei  $-90^\circ\text{C}$ . a)  $^7\text{Li}$ -NMR; b)  $^{31}\text{P}$ -NMR. Eingefügtes Bild: für **1** vorgeschlagene tetramere Struktur.

dungen wurde bereits  $^7\text{Li}$ -NMR-spektroskopisch in einer Lösung von  $(\text{LiBr})_2 \cdot 3$  HMPA nachgewiesen<sup>[4]</sup>. Dort verbrücken drei  $\mu_2$ -HMPA-Liganden die LiBr-Einheiten, so daß ein 1:3:3:1-Quartett resultiert ( $^2J = 3.8$  Hz; man beachte die stärkere Kopplung zu den terminalen HMPA-Liganden in **1**). Zum ersten Mal konnte eine derartige Kopplung auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (145.79 MHz) nachgewiesen werden (Abb. 1b): Das Spektrum von **1** in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  bei  $-90^\circ\text{C}$  zeigt das erwartete 1:1:1:1-Quartett ( $I$  von  $^7\text{Li} = 3/2$ ) mit  $^2J = 9.5$  Hz.

Seine Stabilität und Struktur machen **1** zu einem idealen Templat, um eine Strategie zur Synthese gemischt-anionischer metallierter Verbindungen zu testen. Besonders durch die kürzlich beschriebene „Ammoniumsalz-Methode“, bei der man festes  $\text{NH}_4\text{X}$  mit einer Metallquelle (Metall, Metallhydrid oder Organometallverbindung) und einer Lewis-Base  $\text{L}$  zur Reaktion bringt, lassen sich viele Komplexe ( $\text{M}_a\text{X}_b \cdot x\text{L}$ ) herstellen, z. B. mit  $\text{M} = \text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}^{[5a-f]}$ ,  $\text{Sr}$ ,

$\text{Ba}^{[5g]}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Mn}^{[5h]}$  sowie  $\text{X} = \text{anorganische Anionen wie Hal, NCS, BF}_4$  und  $\text{L} = \text{HMPA, TMEDA etc.}$

Durch Kombination der Ammoniumsalz-Methode mit einer normalen Metallierungsreaktion ( $\text{RH} + \text{Metallquelle}$ ) sollten sich entsprechend Gleichung (c) *gemischt-anionische* Komplexe herstellen lassen (mit  $\text{X}^\ominus$  aus  $\text{NH}_4\text{X}$  und  $\text{R}^\oplus$  aus  $\text{RH}$ ).



Dies funktioniert in der Tat: In **1**,  $n = 4$ , ist ein  $\text{PhO}^\ominus \text{Li}^\oplus$  problemlos durch ein  $\text{Li}^\oplus \text{NCS}^\ominus$  ersetzbar. Bei der Zugabe von  $n$ BuLi (4 Äquiv.) zu  $\text{NH}_4\text{NCS}$  (1 Äquiv.), suspendiert in einer Lösung von PhOH und HMPA (3 bzw. 4 Äquiv.) in Toluol, setzt eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung ein. Durch Abkühlen der entstandenen Lösung erhält man Kristalle von **2** in guter Ausbeute. **2** ist im Gegensatz zu **1** luftempfindlich. Im Kristall ist **2** tetramer<sup>[6]</sup>, wobei drei der vier  $\text{Li}^\oplus$ -Ionen terminale HMPA-Liganden aufweisen [mittlerer  $\text{Li-O}$ -Abstand 1.88(2) Å] (Abb. 2). Die drei  $\text{PhO}^\ominus$ -Io-

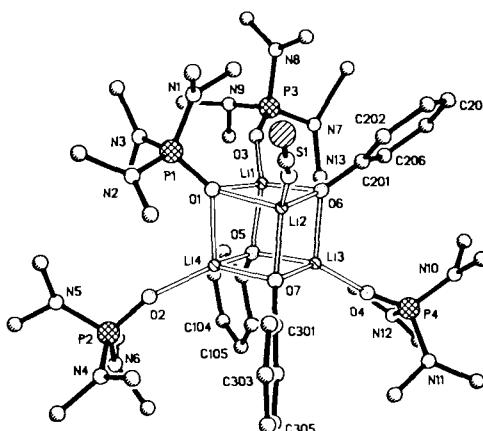


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall.

nen sind bezüglich der Metall-Ionen  $\mu_3$ -verbrückend [mittlerer  $\text{Li-O}$ -Abstand 1.98(2) Å]. Die vierte Brückenposition wird jedoch nicht von  $\text{NCS}^\ominus$  eingenommen, sondern vom vierten HMPA-Molekül [mittlerer  $\text{Li-O}$ -Abstand 2.11(2) Å].  $\text{NCS}^\ominus$  wiederum ist terminal gebunden [mittlerer  $\text{Li-N}$ -Abstand 2.04(2) Å]. Eine derartige  $\mu_3$ -Verbrückung durch HMPA wurde bereits einmal beobachtet, und zwar bei  $(\text{KNCS})_3 \cdot 5$  HMPA, in dem zwei der HMPA-Liganden ein Dreieck aus  $\text{K}^\oplus$ -Ionen überdachen<sup>[5e]</sup>.

Im Hinblick auf die Untersuchungen an **2** sind auch zwei früher erhaltene Ergebnisse relevant. Zum ersten haben IR-spektroskopische Untersuchungen über den Aggregationsgrad von  $\text{LiNCS}$  in Ether-Solventien gezeigt, daß die Frequenz der CN-Streckschwingung auf strukturelle Änderungen empfindlich reagiert: monomeres  $\text{Li}^\oplus \text{NCS}^\ominus$  (terminal gebundenes Anion) weist eine Bande bei ca. 2060–2070  $\text{cm}^{-1}$  auf<sup>[7a]</sup>, dimeres  $(\text{Li}^\oplus \text{NCS}^\ominus)_2$  ( $\mu_2$ - $\text{NCS}^\ominus$ ) eine bei ca. 2030–2040  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[7b]</sup> und der tetramere  $(\text{Li}^\oplus \text{NCS}^\ominus)_4$ -Kubus ( $\mu_3$ - $\text{NCS}^\ominus$ ) eine bei ca. 1990–2000  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[7c]</sup>. Für das gemischte kubische Aggregat mit Halogenid- und Thiocyanat-Ionen  $(\text{LiBr})_3 \cdot \text{LiNCS}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  ist  $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2003 \text{ cm}^{-1}$ . Im IR-Spektrum einer Nujol-Verreibung von **2** tritt die Hauptbande bei 2072  $\text{cm}^{-1}$  auf, was mit einem terminal (statt  $\mu_3$ ) gebundenen  $\text{NCS}^\ominus$  im Einklang ist. Zum zweiten wurden zwei gemischte Organolithium-Lithiumbromid-Tetramere isoliert:  $(\text{PhLi} \cdot \text{OEt}_2)_3 \cdot \text{LiBr}$ <sup>[8a]</sup> und  $[(\text{cyclo-})$

$C_3H_5Li_2 \cdot (LiBr)_2 \cdot 4Et_2O^{[8b]}$ . In beiden Komplexen besetzen die Anionen die Ecken des Kubus, und alle  $Et_2O$ -Liganden sind terminal gebunden (vgl. dagegen das Verhalten von HMPA in **2**). Diese Komplexe entstanden, als man Li-Metall im Überschuß mit Phenyl- bzw. Cyclopropylbromid umsetzte (Ausbeute nicht angegeben bzw. ca. 30%). Vermutlich ist das Hauptprodukt in beiden Fällen die komplexierte „reine“ Organolithiumverbindung  $(PhLi \cdot OEt_2)_4^{[8a]}$  bzw.  $(cyclo-C_3H_5Li \cdot OEt_2)_4$ . Tatsächlich kam der Hauptanstoß zu diesen Arbeiten daher, daß kommerzielle Organolithiumlösungen (z. B. MeLi, PhLi), die aus  $Li + RHal$  (2:1) synthetisiert wurden, in den Chemikalienkatalogen oft als lithiumhalogenidhaltig geführt werden. Die Ergebnisse implizieren, daß in solchen Lösungen definierte gemischtnanionische Aggregate vorhanden sind, die eine andere (häufig eine höhere) Reaktivität als das „reine“ Reagens aufweisen. Die Synthese dieser  $RLi \cdot LiBr$ -Spezies hebt sich von der hier beschriebenen gezielten Synthese deutlich ab, bei der das gemischtnanionische Aggregat das einzige Produkt ist, wie durch die Synthese von **2** gezeigt werden konnte.

Gegenwärtig untersuchen wir die Tragweite dieser Synthesemethode und die Eigenschaften von **1** und **2**. Anhand von Komplex **1** können wahrscheinliche thermodynamische Regeln für die Synthese feuchtigkeitsstabiler metallierter organischer Verbindungen aufgestellt werden. Die Synthesestrategie, die zu **2** führte, verspricht einen besonders großen Anwendungsbereich, da in Gleichung (c) R in RH, X in  $NH_4X$ , das Metall M und der Donor L sowie das Verhältnis von  $R^\ominus$  zu  $X^\ominus$  (3:1  $PhO^\ominus$ :NCS $^\ominus$  in **2**) variiert werden können. Von größter Bedeutung ist hierbei, daß das Metall-Aggregat kein Tetramer sein muß. Auch wenn man sich auf Lithium als Metall beschränkt, kennt man  $(RLi)_n$ -Aggregate<sup>[2]</sup> mit  $n = 2$  und 3 (Ringe), 4 (Ringe und Kuben), 5 (trigonale Bipyramiden), 6 (Pseudo-Oktaeder), 8 (gestapelte Dimerenringe) und höher.

### Experimentelles

**1:** 6.3 mL *n*-Butyllithium (10 mmol, 1.6 M Lösung in Hexan) wurden bei 20°C zu einer Lösung von 0.94 g (10 mmol) Phenol und 1.79 g (10 mmol) HMPA in 10 mL Toluol gegeben. Dabei setzte eine heftige exotherme Reaktion ein, und man erhielt eine farblose Lösung. Bei zweitägigem Kühlen der Lösung auf 0°C kristallisierte **1** in Form farbloser kubischer Kristalle [Ausbeute 0.91 g (33%); durch weiteres Kühlen erhält man eine zweite Kristallfraktion von **1**; keine weiteren Produkte];  $Fp > 260^\circ C$  (Zers.); korrekte C,H,Li,N,P-Analyse;  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 250 MHz, 25°C):  $\delta = 7.33$  (m, 4 H, *o*- und *m*-H von  $PhO^\ominus$ ), 6.79 (tt, 1 H, *p*-H von  $PhO^\ominus$ ), 2.35 (d,  $J = 9.3$  Hz, 18 H, HMPA)]. Die kryoskopischen Molmassenbestimmungen an **1** wurden wie früher beschrieben [9] durchgeführt.

**2:** 6.3 mL *n*-Butyllithium (10 mmol, 1.6 M Lösung in Hexan) wurden bei 20°C unter Röhren zu 0.19 g (2.5 mmol)  $NH_4NCS$ , suspendiert in einer Lösung von 0.71 g (7.5 mmol) Phenol und 1.79 g (10 mmol) HMPA in 10 mL Toluol, gegeben. Dabei setzte eine heftige exotherme Reaktion unter Gasentwicklung ein, bei der das feste  $NH_4NCS$  vollständig in Lösung ging. Durch Abkühlen der resultierenden Lösung auf Raumtemperatur erhielt man **2** in Form farbloser, kubischer Kristalle [Ausbeute 1.51 g (60%); durch weiteres Kühlen erhält man eine zweite Kristallfraktion von **2**; keine weiteren Produkte];  $Fp = 240^\circ C$  (Zers.); korrekte C,H,N,P-Analyse; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}(CN)$  von  $NCS^\ominus = 2072$  (vs), 2031 (m)  $cm^{-1}$ ;  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 250 MHz, 20°C)  $\delta = 7.29$  (m, 15 H, 3  $PhO^\ominus$ ), 2.38 (d,  $J = 9.1$  Hz, 72 H, 4 HMPA)].

Eingegangen am 28. Februar 1991 [Z 4462/4463]

CAS-Registry-Nummern:  
1, 134940-44-6; 2, 134940-45-7.

[1] a) D. Barr, P. R. Raithby, P. von R. Schleyer, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 643; b) D. R. Armstrong, D. Barr, P. R. Raithby, P. von R. Schleyer, R. Snaith, D. S. Wright, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.

[2] Übersichten zur Struktur lithierter organischer Verbindungen a) W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353; b) D. Seebach, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1624; c) G. Boche, *ibid.* 101 (1989) 286 bzw. 28 (1989) 277; d) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.*, im Druck.

[3] a) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 295; b) D. R. Armstrong, D. Barr, R. Snaith, W.

Clegg, R. E. Mulvey, K. Wade, D. Reed, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1071; c) D. Barr, R. Snaith, W. Clegg, R. E. Mulvey, K. Wade, *ibid.* 1987, 2141.

[4] D. Barr, M. J. Doyle, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, R. E. Mulvey, D. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 318.

[5] a) D. Barr, R. Snaith, D. S. Wright, R. E. Mulvey, K. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7891; b) D. Barr, M. J. Doyle, R. E. Mulvey, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 145; c) D. Barr, M. J. Doyle, S. R. Drake, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *ibid.* 1988, 1415; d) *Polyhedron* 8 (1989) 215; e) *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1767; f) D. Barr, M. J. Doyle, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, R. E. Mulvey, D. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 318; g) D. Barr, A. T. Brooker, M. J. Doyle, S. R. Drake, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *ibid.* 1989, 893; h) D. Barr, A. T. Brooker, M. J. Doyle, S. R. Drake, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *Angew. Chem.* 102 (1990) 300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 285.

[6] Kristallographische Daten von **2**:  $C_{43}H_{87}N_{13}O_4P_4SLi_4$ , monoklin,  $P2_1/a$  (alternative Aufstellung  $P2_1/c$ , Nr. 14),  $a = 15.165(2)$ ,  $b = 18.189(2)$ ,  $c = 23.314(4)$  Å,  $\beta = 108.27(1)^\circ$ ,  $M = 1322.16$ ,  $V = 6106(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber} = 1.438$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 2320$ ,  $Mo_K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu(Mo_K) = 1.71$  cm $^{-1}$ . Die Struktur wurde durch eine Kombination aus Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und nach der Methode der kleinen Fehlerquadrate mit geblockter Matrix verfeinert. Einige der HMPA-Liganden sind stark fehlgeordnet. P,O,Li, der NCS-Ligand und die nicht fehlgeordneten N-Atome der HMPA-Liganden wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome der Phenyl- und der Methylgruppen der nicht fehlgeordneten HMPA-Liganden wurden isotrop nach einem Reitermodell verfeinert. Beim stark fehlgeordneten HMPA-Liganden wurden jeweils zwei Positionen für die N- und C-Atome mit partieller Besetzung verfeinert. 8663 gemessene Reflexe ( $5 < 2\theta < 45^\circ$ ), Absorptionskorrektur und Berücksichtigung der Kristallzerersetzung; 4453 unabhängige beobachtete Reflexe mit  $F > 5\sigma(F)$ ;  $R = 0.100$ ,  $R_w = 0.109$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[7] a) D. Paoli, M. Luçon, M. Chabanel, *Spectrochim. Acta Part A* 34 (1978) 1087; b) *ibid.* 35 (1979) 593; c) M. Chabanel, M. Luçon, D. Paoli, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 1058; d) P. Goralski, M. Chabanel, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2169.

[8] a) H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5320; b) H. Schmidbaur, A. Schier, U. Schubert, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1938, zit. Lit.

[9] D. Reed, D. Barr, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 557.

### Ein homogener Platinkatalysator in stationärer $BF_3 \cdot H_2O$ -Phase zur Hydrierung von Arenen\*\*

Von Istvan T. Horváth\*

Obwohl Katalysatoren in homogener flüssiger Phase im allgemeinen höhere Aktivität und Selektivität aufweisen als heterogene Systeme, kann die oftmals schwierige Trennung von den Produkten ein größeres Hindernis für ihre industrielle Anwendung sein<sup>[1]</sup>. Eine reizvolle Lösung des Trennproblems besteht in der Immobilisierung der flüssigen Phase auf festen Trägern (Abb. 1)<sup>[2]</sup>. Die flüssige Phase kann dabei selbst der Katalysator sein oder einen gelösten Katalysator enthalten. Um die Leistungsfähigkeit eines Katalysators in trägergestützter flüssiger Phase (SLP-Katalysator; SLP = Supported Liquid Phase) zu sichern, muß die flüssige Phase während der Reaktion auf dem Trägermaterial fixiert bleiben. Bei einem idealen SLP-Katalysator bleibt die flüssige Phase also erhalten, d. h. sie ist wirklich stationär, und man kann den Katalysator dann als stationären Flüssigphasen-

[\*] Dr. I. T. Horváth  
Corporate Research Laboratories  
Exxon Research and Engineering Company  
Annandale, NJ 08801 (USA)

[\*\*] Der Autor dankt Raymond A. Cook für die Ausführung der technischen Arbeiten und Dr. Michel Daage, Dr. John Robbins (Exxon Research and Engineering Company) sowie Prof. John W. Larsen (Lehigh University) für die hilfreichen Diskussionen.