

Abb. 2. Struktur von **8** im Kristall [19]. Wichtige Bindungsängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Fe-As1 2.370(1), Fe-C14 1.772(9), Fe-C15 1.802(6), Fe-C16 1.778(9), As1-C1 2.011(6), As1-C2 2.039(7), As2-C1 2.025(6), As2-C3 2.029(8), As3-C1 2.038(5), As3-C2 2.023(5), As3-C3 2.018(6); Fe-As1-C1 128.3(1), Fe-As1-C2 127.0(2), C1-As1-C2 86.3(2), C1-As2-C3 84.7(2), C1-As3-C2 86.0(3), C1-As3-C3 84.6(3), C2-As3-C3 84.3(2), C1-As1-C1' 86.0(2), C1-As2-C1' 85.3(2), As1-As2 94.2(2), As1-C1-As3 93.8(2), As2-C1-As3 94.9(2), As1-C2-As3 93.5(3), As2-C3-As3 95.4(2), As3-C2-As3' 95.3(3), As3-C3-As3' 95.7(3), As1-C1-C4 128.4(3), As1-C2-C8128.6(5), As2-C1-C4 117.8(4), As3-C1-C4 120.0(4), As3-C2-C8119.1(3), As2-C3-C11 121.7(6), As3-C3-C11 121.1(3).

ge beträgt 2.370(3)  $\text{\AA}$ . Diese Bindung ist somit etwas länger als in  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{AsMe}_3]$  mit 2.30(3)  $\text{\AA}$ <sup>[20]</sup>. Die innercyclischen Bindungswinkel C-As-C und As-C-As des koordinierten Käfigs in **8**, die im Durchschnitt 85.3 bzw. 94.7° betragen, ähneln denen im freien Liganden; die exocyclischen Bindungswinkel As1-C-C sind jedoch aufgeweitet, möglicherweise, um dem  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Metallkomplexfragment den Zugang zu As1 zu erleichtern. Eine ähnliche Verzerrung tritt auch bei Koordination des Tetraphosphacubans **5** an  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  auf<sup>[21]</sup>. Momentan untersuchen wir die Koordination von **4** an weitere Metallkomplexfragmente, wobei wir den beträchtlichen Raumbedarf von **4** in Betracht ziehen müssen.

### Experimentelles

**4:** Bei  $-40^\circ\text{C}$  gab man zu einer Lösung von  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  (0.5 cm<sup>3</sup>, 1.75 mmol) in 10 cm<sup>3</sup> Dimethoxyethan (DME) 2.0 cm<sup>3</sup> einer 1.6 M Hexan-Lösung von  $n\text{BuLi}$  (3.2 mmol). Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h gerührt. Das Arsalaiken **6** (2.0 g, 6.5 mmol) in DME (5 cm<sup>3</sup>) wurde zugegeben, und die resultierende rote Lösung 72 h gerührt. Nach Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> einer Aufschämmung von  $\text{CoCl}_2$  (0.35 g, 2.7 mmol) in DME bildete sich eine dunkelgelbe Reaktionsmischung, die weitere 48 h gerührt wurde. Alle flüchtigen Bestandteile wurden anschließend bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Petrolether (PE) extrahiert. Säulenchromatographie der Extrakte (Kieselgel/PE) ergab eine gelbe Lösung, aus der **4** bei  $-20^\circ\text{C}$  kristallisierte. Ausbeute: 300 mg (35%), gelber kristalliner Feststoff,  $\text{Fp} = 237^\circ\text{C}$ , befriedigende Elementaranalyse.

**8:** **4** (0.15 g, 0.26 mmol) und  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$  (0.20 g, 0.55 mol) in 10 cm<sup>3</sup> THF wurden 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Solvens verblieb ein brauner Rückstand, der mit PE gewaschen wurde. Der Rückstand wurde erneut in THF gelöst (ca. 3 cm<sup>3</sup>) und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt, dabei fielen gelbe Kristalle von **8** aus. Ausbeute: 300 mg (46%),  $\text{Fp} = 196-198^\circ\text{C}$  (Zers.), befriedigende Elementaranalyse.

Eingegangen am 1. September 1992 [Z 5548]

- [1] *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990.
- [2] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1485.
- [3] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327; M. Regitz, *ibid.* **1990**, *90*, 191; J. F. Nixon, *Endeavour*, **1992**, *15*, 49.
- [4] D. Hu, H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 900.

- [5] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, C31.
- [6] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1046.
- [7] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1307.
- [8] T. Wetting, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1013; T. Wetting, B. Geissler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *ibid.* **1992**, *104*, 761 bzw. **1992**, *31*, 758.
- [9] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1146; *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, C1; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 819; *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, C17.
- [10] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. A. Johnson, R. M. Matos, J. F. Nixon, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, im Druck.
- [11] G. Becker, G. Gutekunst, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *470*, 144.
- [12] Unseres Wissens ist bisher nur ein freies Arsalaikan bekannt,  $(2,4,6-t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{C}\equiv\text{As}$ : G. Märkl, H. Sejpka, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 264.
- [13] **4:** MS (70 eV):  $m/z$  576 [ $M^+$ , 60%], 438 [ $M^+ - (t\text{BuC})_2$ , 20], 369 [ $M^+ - (t\text{BuC})_3$ , 100], 300 [ $M^+ - (t\text{BuC})_4$ , 30], 225 [ $M^+ - (t\text{BuC})_4\text{As}$ , 35], 144 [ $M^+ - (t\text{BuCAs})_3$ , 15], 69 [ $M^+ - (t\text{BuC})_3\text{As}_4\text{C}$ , 75]. Wir danken A. Greenway für die Aufnahme des Spektrums.
- [14] Kristalldaten von **4**:  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{As}_4$ ,  $M_r = 576$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 9.959(7)$ ,  $b = 14.345(6)$ ,  $c = 17.188(10)$   $\text{\AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 92.57(5)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2453.1$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung bis  $R = 0.055$  ( $R' = 0.061$ ); 1431 Reflexe mit  $|F^2| > \sigma(F^2)$ , Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer [19].
- [15] **8:**  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.83$  (s, 1 H), 1.09 (s, 3 H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 213.3$  (CO), 33.2, 31.6 ( $\text{CH}_3\text{C}$ ), 23.9, 22.0 ( $\text{CH}_3\text{C}$ ), – 3.08 (CAS $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ), – 45.7 (CAS).
- [16] M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 211.
- [17] H. L. Conder, M. York Darenbourg, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, 93.
- [18] J. B. P. Tripathi, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 307.
- [19] Kristalldaten von **8**:  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{As}_4\text{FeO}_4$ ,  $M_r = 744$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/m$ ,  $a = 10.281(4)$ ,  $b = 13.572(1)$ ,  $c = 10.783(1)$   $\text{\AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 104.59(2)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1456$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.70 \text{ g cm}^{-3}$ . Strukturlösung mit Schweratommethoden, Verfeinerung bis  $R = 0.035$  ( $R' = 0.041$ ), 1799 Reflexe mit  $|F^2| > \sigma(F^2)$ , Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer. 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.
- [20] J.-J. Legendre, C. Girard, M. Huber, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1971**, 1998.
- [21] M. Birkel, J. Schulz, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 879.

### Hohlräume zur Aufnahme von zwei Metall-Ionen: ein neuartiger fünfkerniger Kupfer(I)-Komplex mit einem anionischen fünfzähligen Arylliganden mit zwei ortho-chelatisierenden Diaminsubstituenten\*\*

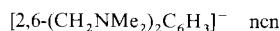
Von G. Marc Kapteijn, Ingrid C. M. Wehman-Ooyevaar, David M. Grove, Wilberth J. J. Smeets, Anthony L. Spek und Gerard van Koten\*

Entwurf und Einsatz mehrzähliger Liganden spielen in der Metallorganischen Chemie eine große Rolle<sup>[1]</sup>. Unser Interesse gilt dem Aufbau von Hohlräumen, die von organischen Liganden aufgespannt werden und in denen ein Me-

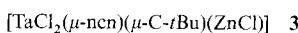
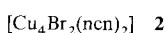
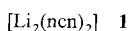
\* Prof. Dr. G. van Koten, G. M. Kapteijn, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, Dr. D. M. Grove  
Debye Research Institute  
Department of Metal-Mediated Synthesis  
University of Utrecht  
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)  
W. J. J. Smeets, Dr. A. L. Spek  
Bijvoet Centre for Biomolecular Research  
Laboratory for Crystal- and Structural Chemistry, University of Utrecht

\*\* Diese Arbeit wurde von der Shell Research B. V. (G. M. K., I. C. M. W.-O.) und teilweise (W. J. J. S., A. L. S.) von der Netherlands Foundation for Chemical Research (S. O. N.) mit finanziellen Mitteln der Netherlands Organization for Scientific Research (N. W. O.) gefördert.

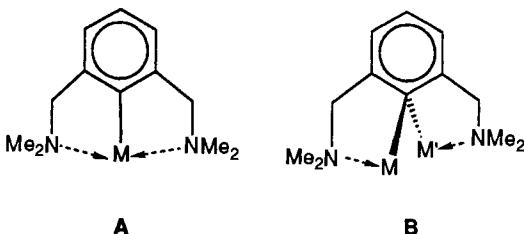
tall-Ion über eine Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung gebunden werden kann und durch zusätzliche intramolekulare Koordination an Heteroatome, die sich in der Wand des Hohlraumes befinden, koordinativ abgesättigt wird. Ein einfaches Beispiel für einen derartigen Liganden ist das anionische, über zwei N- und ein C-Atom koordinierende Aryldiamin



ncn, dessen Bindungsmöglichkeiten von einzähnig ( $\sigma$ -C) über zweizähnig (C,N) bis zu dreizähnig (*mer*- oder *fac*-Koordination, N,C,N) reichen<sup>[12]</sup>, je nach Metall (Strukturtyp A in Schema 1). Es sind jedoch auch Beispiele bekannt, in denen ncn formal zwei Metallatome bindet; entweder über eine Zwei-Elektronen-Drei-Zentren(2e-3c)-Bindung, wobei C<sub>*ipso*</sub> des Arylrings zwei Metallatome überbrückt wie in **1**<sup>[3]</sup> oder **2**<sup>[4]</sup>, oder über eine (2e+2e)-3c-Bindung, wobei C<sub>*ipso*</sub>

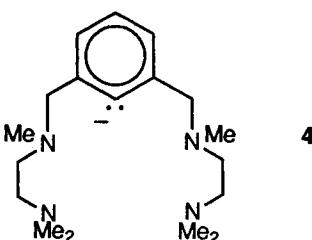


zwei verschiedene Metallatome überbrückt wie in **3**<sup>[5]</sup> (Strukturtyp B in Schema 1).



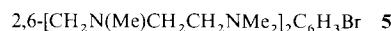
Schema 1. Koordinationsarten von ncn. Bei Strukturtyp A kann ncn als Zwei-, Vier- oder Sechs-Elektronen-Donorligand wirken.

Die Strukturen von **1** und **2** im Kristall und in Lösung zeigen deutlich, daß die Vervollständigung der Li- und Cu-Koordinationssphären die Bildung größerer Aggregate erfordert. Im Falle von **1** geschieht dies durch Dimerisierung, im Falle von **2** durch Verknüpfung von zwei Cu(ncn)- mit zwei CuBr-Einheiten. Wir erweiterten nun den einfachen Hohlraum von ncn, indem wir jeweils eine Methylgruppe jeder NMe<sub>2</sub>-Einheit durch CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> ersetzen, was den potentiell fünfzähnigen, anionischen N,N,C,N,N-Liganden **4** ergab. Wir untersuchten die Ligandeneigenschaften von **4** gegenüber Kupfer(I)-Zentren. Dabei erhielten wir eine präzedenzlose Arylkupfer-Verbindung, bei der Aryl-



kupfer-Kationen durch intramolekulare Koordination und ein CuBr<sub>3</sub>-Dianion stabilisiert werden.

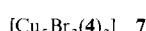
**5**, das Eddukt für **4**, wurde durch Umsetzung von 2,6-(CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br mit HN(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> im Molverhältnis 1:2 in Gegenwart von NEt<sub>3</sub> als Base dargestellt<sup>[6]</sup>.



Die Umsetzung von **5** mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium ergab das Lithiumsalz von **4**, das als Aryllithium-Lithiumbromid-Addukt **6** isoliert wurde<sup>[6]</sup>. Bei der Umsetzung von



**6** mit zwei Äquivalenten CuBr in Benzol wurde **7**, ein neuer Typ von fünfkernigen Cu<sup>I</sup>-Komplexen, in 73 % Ausbeute



isoliert<sup>[7]</sup>. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **7** ergab zwei Moleküle **7** und zwei Moleküle Diethylether in der monoklinen Elementarzelle. **7** ist ein fünfkerniger Cu<sup>I</sup>-Komplex, der am besten als zwei mit einem Dianion CuBr<sub>3</sub><sup>2-</sup> verknüpfte kationische Organokupfer-Einheiten [Cu<sub>2</sub>(**4**)]<sup>+</sup> beschrieben werden kann (Abb. 1)<sup>[8]</sup>. Die zwei Arylliganden **4** verbrücken jeweils ein Cu-Atopaar (Cu2, Cu3 oder Cu4,

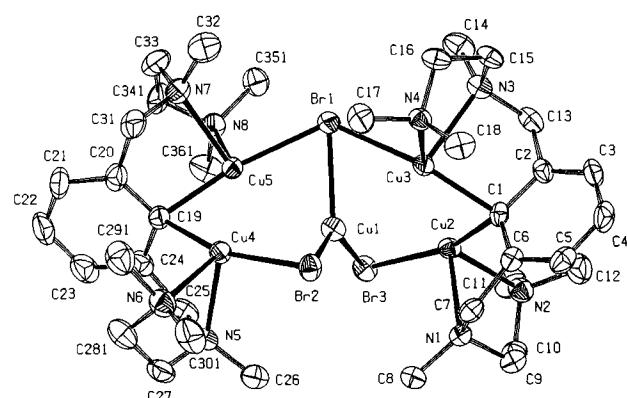


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit). Nur eine der aufgrund der Fehlordnung möglichen Konfigurationen ist abgebildet. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Cu1-Br1 2.459(1), Cu1-Br2 2.389(2), Cu1-Br3 2.398(2), Cu2-C1 2.020(6), Cu3-C1 2.076(6), Cu4-C19 2.038(7), Cu5-C19 2.062(6), Cu2-Br3 2.448(1), Cu2-N1 2.288(6), Cu2-N2 2.316(6), Cu2...Cu3 2.458(1), Cu4...Cu5 2.454(1), Cu1...Cu (Durchschnitt) 2.77(8); Br1-Cu1-Br2 114.97(6), Br1-Cu1-Br3 109.48(5), Br2-Cu1-Br3 135.47(5), Cu2-C1-Cu3 73.8(2), Cu4-C19-Cu5 73.6(2), Cu3-Br1-Cu5 130.35(4).

Cu5) über das anionische C<sub>*ipso*</sub>-Zentrum, wobei die Cu-C<sub>*ipso*</sub>-Cu-Winkel (Cu2-Cu1-Cu2 73.8(2); Cu4-Cu19-Cu5 73.6(2)) sehr spitz sind. In Verbindung mit den kurzen Cu...Cu-Abständen (Cu...Cu 2.456(1)  $\text{\AA}$ ) und den vier ähnlichen Cu-C-Abständen (Cu-C 2.049(6)  $\text{\AA}$ ) weisen diese geometrischen Parameter auf eine 2e-3c-Cu<sub>2</sub>C<sub>*ipso*</sub>-Bindung hin (Diskussion dieser Bindung siehe Lit.<sup>[9]</sup>). In jeder [Cu<sub>2</sub>(**4**)]<sup>+</sup>-Einheit befinden sich die zwei Kupferatome in einem Polyaminohohlraum; die C<sub>*ipso*</sub>-verbrückten Cu-Atome sind durch eine Cu-N<sub>2</sub>-Chelatkoordination der N(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>-Sub-

stituenten sowie eine zusätzliche Wechselwirkung mit einem Br-Atom der zentralen  $\text{CuBr}_3^{2-}$ -Einheit vierfach koordiniert. Die Cu-N-Abstände (2.203(6)–2.334(6) Å) liegen im Bereich der bei *ortho*-chelatisierten Organokupfer-Verbindungen beobachteten Cu-N( $\text{sp}^3$ )-Bindungslängen<sup>[10]</sup>. Das zentrale Cu-Atom (Cu1) ist an alle drei Br-Atome gebunden und verzerrt trigonal umgeben, wobei die Cu-Br-Bindungslängen 2.389(2)–2.459(1) Å und die Br-Cu-Br-Winkel 114.97(6) ( $\text{Br1-Cu1-Br2}$ ), 109.48(5) ( $\text{Br1-Cu1-Br3}$ ) und 135.47(5) $^\circ$  ( $\text{Br2-Cu1-Br3}$ ) betragen.

Nur drei andere Komplexe mit einem  $\text{CuBr}_3^{2-}$ -Ion wurden durch Röntgenbeugung charakterisiert; in all diesen Verbindungen liegen freie Dianionen mit beträchtlich kürzeren Cu-Br-Bindungslängen als in **7** vor (typischerweise 2.37 bis 2.39 Å)<sup>[11]</sup>. Die Br-Atome in **7** haben zusätzliche Wechselwirkungen mit den  $[\text{Cu}_2(4)]^{+}$ -Ionen; Br1 mit beiden Kationen (Bindungen zu Cu3 und Cu5) und Br2 und Br3 zu je einem Kation (Bindungen zu Cu4 bzw. Cu2). Wir glauben, daß man den Komplex **7** als fünfkerniges  $\text{Cu}^1$ -Aggregat  $[\{\text{Cu}_2(4)\}_2(\text{CuBr}_3^{2-})]$  betrachten muß, bei dem die zentrale dianionische Einheit zwei kationische Einheiten verbrückt. Die Bildung von Aggregaten ist bei Organokupfer-Verbindungen üblich, und dies wurde als eine vom Löslichkeitsgleichgewicht abhängige Zusammenlagerung von neutralen  $\text{RCu}^-$ ,  $\text{CuX}^-$ ,  $\text{CuSR}^-$ ,  $\text{CuH}^-$  und  $\text{RLi}^-$ -Einheiten oder anionischen  $\text{R}_2\text{Cu}^-$ - und  $\text{R}_2\text{Li}^-$ -Einheiten diskutiert. Die Kombination von  $\text{Cu}_2\text{R}^+$ - und  $\text{CuBr}_3^{2-}$ -Einheiten in **7** ist jedoch in der Kupferchemie ohne Beispiel.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Studien zeigten, daß die Struktur von **7** in Lösung der im Feststoff ähnelt, wobei aber Austauschprozesse stattfinden, die noch untersucht werden.

Diese Resultate aus der  $\text{Cu}^1$ -Chemie zeigen die einzigartige Fähigkeit des monoanionischen fünfzähligen Liganden **4** zur Bindung von zwei Metallatomen; in **7** kann man sich die  $\text{Cu}_2\text{C}_{ipso}$ -Bindung als Kombination aus einer neutralen Einheit mit einer 2e-2c-Cu-C<sub>ipso</sub>-Bindung, an deren C<sub>ipso</sub> ein Cu<sup>+</sup>-Ion angreift, vorstellen, wobei die gesamte Anordnung durch Chelatkoordination stabilisiert wird. Diese Vorstellung liegt unseren Versuchen zur Synthese von zweikernigen Organometall-Komplexen zugrunde, bei denen eine C<sub>ipso</sub>-(M<sub>n+1</sub>)<sup>n+</sup>-Einheit mit relativ starken Metall-Kohlenstoff-Bindungen durch zusätzliche inter- und intramolekulare Koordination stabilisiert wird. Der Hohlraum der von Polyaminen aufgespannt wird, schließt dabei die Metalle so ein, daß ihr Abstand voneinander nur gering ist, wobei eine Seite noch frei zur Bindung von Anionen oder kleinen Neutralmolekülen bleibt.

### Experimentelles

**7:** Zu einer Suspension von CuBr (0.55 g, 3.83 mmol) in Benzol (15 mL) wird eine Lösung von **6** (0.77 g, 1.92 mmol) in Benzol (15 mL) gegeben. Nach 1 h Rühren wird die gelbe Lösung zur Trockene eingeengt, und der Rückstand in Ether aufgenommen. Nach 2 d bei –20 °C werden gelbe Kristalle isoliert; 0.82 g, Ausbeute 73%.

Eingegangen am 3. September 1992 [Z 5553]

- [1] a) G. R. Newkome, F. R. Fronczek, W. A. Deutsch, T. Kawato, D. K. Kohli, W. E. Puckett, B. D. Olivier, G. Chiari, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3423; b) J. R. Briggs, A. G. Constable, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1225; c) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, *Organometallics* **1983**, *2*, 682; d) H. Rimml, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, C 52.
- [2] D. M. Grove, G. van Koten, H. J. C. Ubbels, *Organometallics* **1982**, *1*, 1366; H. C. L. Abbenhuis, D. M. Grove, P. van der Sluis, A. L. Spek, G. van Koten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1990**, *109*, 446; P. L. Alsters, H. J. Teunissen, J. Boersma, G. van Koten, *ibid.* **1990**, *109*, 487; P. L. Alsters, J. Boersma, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 675; G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681.

- [3] E. Wehman, C. J. M. Erkamp, D. M. Knotter, J. T. B. H. Jastrzebski, C. H. Stam, G. van Koten, *Organometallics* **1989**, *8*, 94.
- [4] W. J. J. Smeets, A. L. Spek, A. H. H. van der Zeijden, G. van Koten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 431.
- [5] H. C. L. Abbenhuis, N. Feiken, H. F. Haarman, D. M. Grove, E. Horn, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 996.
- [6] I. C. M. Wehman-Ooyevaar, G. M. Kapteijn, D. M. Grove, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht. Die Publikation beschreibt die Synthese, Eigenschaften und Röntgenstrukturanalyse von **6**. Verbindung **6** ist das erste Beispiel einer monomeren Organolithiumverbindung, die ein zusätzliches Äquivalent Lithiumbromid enthält.
- [7] **7:**  $^1\text{H}$ -NMR (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24 °C):  $\delta$  = 6.9–6.8 (m, 3, Ar-H), 2.75 (brs, NCH<sub>3</sub>), 2.2 (br.m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.9 (brs, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), Ar-CH<sub>2</sub>-N-Protonen nicht beobachtet;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24 °C):  $\delta$  = 151.7 (Ar-C2 und 6), 128.4 (Ar-C4), 127.1 (Ar-C3 und 5), 69.4 (Ar-CH<sub>2</sub>-N), 59.2 (-CH<sub>2</sub>), 52.4 (br, -CH<sub>2</sub>-), 47.6 (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 46.4 (NCH<sub>3</sub>), C<sub>ipso</sub> nicht beobachtet.
- [8] Kristalldaten für **7**:  $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{Br}_3\text{Cu}_2\text{N}_8 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $M_r$  = 1242.54, braune, plättchenförmige Kristalle ( $0.86 \times 0.43 \times 0.08$  mm<sup>3</sup>), monoklin, Raumgruppe  $P2_1$  mit  $a$  = 11.132(1),  $b$  = 14.969(1),  $c$  = 15.232(2) Å,  $\beta$  = 90.33(1) $^\circ$ ,  $V$  = 2537.9(4) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 2,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.626 g cm<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 1260,  $\mu(\text{Mo}_\text{K})$  = 44.5 cm<sup>-1</sup>, 6055 unabhängige Reflexe ( $1.34 < \theta < 27.5^\circ$ ;  $\omega$ /2-Scan;  $T$  = 295 K) wurden mit einem Enraf-Nonius CAD-4T-Diffraktometer mit rotierender Anode unter Verwendung monochromatischer Mo<sub>K</sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å) gemessen. Lorentz-, Polarisations- und Intensitätskorrektur entsprechend dem linearen Abklingen (19.5%) der Kontrollreflexe sowie Absorptionskorrektur (DIFABS; Korrekturbereich 0.759–1.237). Die Struktur wurde mit Patterson- (SHELXS-86) und Fourier-Methoden gelöst. Sechs Kohlenstoffatome (C28, C29, C30, C34, C35 und C36) sind um zwei Positionen fehlgeordnet (Verhältnis 52:48). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und mit einem „Riding“-Modell verfeinert. Alle Nicht-H-Atompositionen wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert, Konvergenz bei  $R$  = 0.0312,  $wR$  = 0.0326,  $w$  =  $1/\sigma^2(F) + 0.000343/F^2$  für 4322 Reflexe mit  $I > 2.5\sigma(I)$  und 577 Parameter. Die absolute Struktur wurde durch Verfeinerung mit entgegengesetzten anomalen Dispersionsfaktoren ( $-\mu'$ ) überprüft,  $R$  = 0.0362,  $wR$  = 0.0408. Eine Differenz-Fourier-Karte zeigte außerhalb –0.36 und 0.43 e Å<sup>-3</sup> keine Restelektronendichte. 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.
- [9] G. van Koten, J. G. Noltes, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, 1982, Kap. 14.
- [10] G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 283.
- [11] S. Jagner, G. Helgesson, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 10, zit. Lit.

### Darstellung und Struktur von zwei hochreaktiven Intermediaten: $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Cu}_5\text{Cl}_4\text{R}_2]$ und $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{AlCl}_3\text{R}]$ , $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ \*\*

Von Andreas Heine und Dietmar Stalke\*

Der hohe sterische Anspruch und die gute Löslichkeit der entstehenden Produkte in organischen Solventien machen den Tris(trimethylsilyl)silyl-Liganden von Gilman und Smith<sup>[11]</sup> zum vielseitigen Liganden sowohl in der Übergangsmetall-<sup>[2–4]</sup> als auch in der Hauptgruppenchemie<sup>[5–8]</sup>. Aufgrund dieser Tatsachen sowie der stark elektronenschiebenden Eigenschaften der Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Einheit schien uns diese auch zur Stabilisierung von Intermediaten geeignet.

Die Bedeutung von Silylgruppen in der organischen Synthese ist zwar unbestritten, man weiß jedoch sehr wenig über die Strukturen von Intermediaten bei der Lithiumcuprat-Reaktion<sup>[9, 10]</sup>. Dies und eine Arbeit von Eaborn et al. aus dem Jahre 1983 über die Darstellung und Struktur des Li-

[\*] Dr. D. Stalke, Dipl.-Chem. A. Heine  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

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