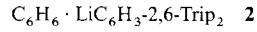
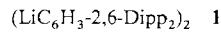


- [1] R. P. Wayne, G. Poulet, P. Biggs, J. P. Burrows, R. A. Cox, P. J. Crutzen, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. Le Bras, G. K. Moortgat, U. Platt, R. N. Schindler, *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 2677–2881.
- [2] E. A. Cohen, H. M. Pickett, M. Geller, *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, *87*, 459, zit. Lit.
- [3] a) O. V. Rattigan, R. L. Jones, R. A. Cox, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *230*, 121; b) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 4189.
- [4] D. M. Rowley, M. H. Harwood, R. A. Freshwater, R. L. Jones, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3020.
- [5] a) E. Zintl, G. Rienäcker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1930**, *63*, 1098; W. Benschöde, H. J. Schumacher, b) *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1935**, *29*, 356; c) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, *226*, 370.
- [6] R. Schwarz, M. Schmeißer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1937**, *70*, 1163.
- [7] a) R. Schwarz, H. Wiele, *Naturwissenschaften* **1938**, *26*, 742; b) *J. Prakt. Chem.* **1939**, *152*, 157.
- [8] M. Schmeißer, K. Jörger, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 523.
- [9] R. Kuschel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1734; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1632.
- [10] D. Leopold, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1043; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 975.
- [11] N. I. Butkovskaya, I. I. Morozov, V. L. Tal'rose, E. S. Vasiliev, *Chem. Phys.* **1983**, *79*, 21.
- [12] J. R. Byberg, *J. Chem. Phys.* a) **1971**, *55*, 4867; b) *ibid.* **1986**, *85*, 4790; c) J. R. Byberg, J. Linderberg, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *33*, 612.
- [13] G. Maier, A. Bothur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 743.
- [14] D. E. Tevault, N. Walker, R. R. Smardzewski, W. B. Fox, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 2733.
- [15] J. J. Orlando, J. B. Burkholder, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1143.
- [16] C. Campbell, J. P. M. Jones, J. J. Turner, *Chem. Commun.* **1968**, 888.
- [17] W. Levason, J. S. Ogden, M. D. Spicer, N. A. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1019.
- [18] S. D. Allen, M. Poliakoff, J. J. Tuner, *J. Mol. Struct.* **1987**, *157*, 1.
- [19] M. Birk, R. R. Friedl, E. A. Cohen, H. M. Pickett, S. P. Sander, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 6588.
- [20] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, 3rd Ed., Wiley, New York, **1984**.
- [21] M. Sugie, M. Ayabe, H. Takeo, C. Matsumura, *J. Mol. Struct.* **1995**, *352/353*, 259.
- [22] K. Miyazaki, M. Tanoura, K. Tanaka, T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, *116*, 435.
- [23] H. S. P. Müller, H. Willner, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10589, zit. Lit.
- [24] N. Bettin, H. Knöckel, T. Tiemann, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *80*, 386.
- [25] A. C. Legon, J. C. Thorne, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *215*, 554.
- [26] Y. Koga, H. Takeo, S. Kondo, M. Sugie, C. Matsumura, G. A. McRae, E. A. Cohen, *J. Mol. Spectrosc.* **1989**, *138*, 467.
- [27] H. S. P. Müller, M. C. L. Gerry, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 577.

Li-C- $\sigma$ -Bindungen enthalten, ist inzwischen recht groß<sup>[21]</sup>; von unkomplexierten Organolithiumverbindungen sind dagegen nur etwa ein Dutzend<sup>[3, 4]</sup>, meistens Alkylolithiumverbindungen<sup>[3]</sup>, bekannt. Über viele dieser Strukturen, z.B.  $(\text{LiPr})_6$ <sup>[3c]</sup>,  $(\text{LinBu})_6$ <sup>[3d]</sup>,  $(\text{LitBu})_4$ <sup>[3d]</sup> und  $[\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ <sup>[3i]</sup> wurde erst in jüngster Zeit berichtet.

Im Gegensatz dazu wurden Strukturen von unkomplexierten, homoleptischen Organolithiumverbindungen mit Lithium-Aryl- $\sigma$ -Bindungen kaum untersucht<sup>[4]</sup>. Die beiden einzigen Aryllithiumverbindungen mit bekannter Struktur sind  $(\text{LiTrip})_2$  und  $(\text{LiC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes})_2$  ( $\text{Trip} = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ )<sup>[5a]</sup>. Zwei weitere verwandte, gemischte Aryllithium/lithiumphosphid- und Aryl/Alkylolithium-Komplexe,  $[\text{LiP}(\text{H})\text{Mes}^*\text{LiMes}^*]_2$ <sup>[5b]</sup> bzw.  $(\text{LiMes}^*\text{LinBu})_2$ <sup>[5a]</sup> ( $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) konnten ebenfalls strukturell charakterisiert werden. Die Strukturen dieser Verbindungen unterscheiden sich deutlich von denen der Alkylolithiumverbindungen. Von zusätzlichem Interesse ist, daß noch keine monomeren, Aryl- oder Alkylolithiumverbindungen mit Li-C- $\sigma$ -Bindung ohne zusätzliche Koordination von Lewis-Basen an das  $\text{Li}^+$ -Ion im festen Zustand strukturell charakterisiert worden sind. Aus diesen Gründen setzten wir nun sterisch anspruchsvolle, *ortho*-substituierte Terphenylliganden<sup>[4]</sup> ein, um die ersten Lewis-Base-freien, monomeren Organolithiumverbindungen herzustellen. Wir beschreiben hier zwei neue Aryllithiumverbindungen, das Dimer **1** ( $\text{Dipp} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) und die mit Benzol komplexierte Verbindung **2**, welche eine präzedenzlose monomere



Struktur mit Li-C(Aryl)- $\sigma$ -Bindung hat, die nur durch sterische Effekte und den schwach koordinierten Benzolliganden stabilisiert wird.

Die Verbindungen **1** und **2** wurden in guten Ausbeuten durch Umsetzung des entsprechenden Aryliodids mit einem Äquivalent  $n\text{BuLi}$  in Hexan dargestellt (siehe Experimentelles). Sie wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{7}\text{Li}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Kristalle für die Röntgenstrukturanalysen wurden aus Toluol- (**1**) oder Benzollösungen (**2**) erhalten. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Strukturen<sup>[6]</sup> von **1** bzw. **2** im Kristall. Jedes  $\text{Li}^+$ -Ion in **1** ist  $\eta^1$  an den zentralen Phenylring eines 2,6-

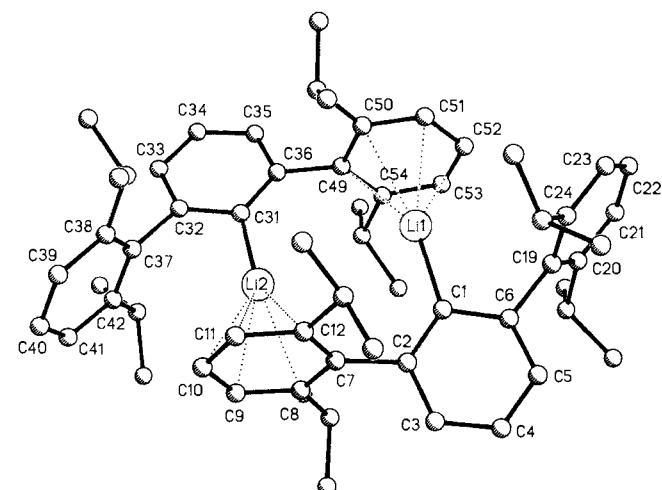


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (H-Atome nicht gezeigt). Wichtige Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Li1-C1}$  2.067(6),  $\text{Li2-C31}$  2.069(6),  $\text{Li1} \cdots \text{C49}$  54.2534(6), 5.258(6), 2.426(6), 2.372(7), 2.366(7), 2.435(6),  $\text{Li2} \cdots \text{C7-C12}$  2.526(6), 2.464(6), 2.390(7), 2.385(7), 2.418(6), 2.504(6);  $\text{C2-C1-C6}$  113.6(3),  $\text{C32-C31-C36}$  113.7(3).

## Stabilisierung einer ungewöhnlichen monomeren Aryllithiumverbindung mit Li-C- $\sigma$ -Bindung durch eine schwache Lithium-Benzol-Wechselwirkung\*\*

Berthold Schiemenz und Philip P. Power\*

Alkyl- und Aryllithiumverbindungen mit Li-C- $\sigma$ -Bindungen sind von großer Bedeutung in der Anorganischen und Organischen Chemie<sup>[1]</sup>. Ihre Strukturen<sup>[2]</sup> können in zwei Klassen unterteilt werden: a) unkomplexierte Verbindungen mit normalerweise elektronenarmen, aggregierten Gerüsten und b) Verbindungen mit koordinierten Lewis-Basen (fast ausschließlich Ether und tertiäre Amine), die sowohl aggregiert als auch frei vorliegen können. Die Zahl der Strukturen von Organolithiumverbindungen, die durch Lewis-Basen komplexiert sind und die

[\*] Prof. P. P. Power, Dr. B. Schiemenz  
Department of Chemistry  
University of California  
Davis, CA 95616 (USA)  
Telefax: Int. + 916/752-8995

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert. Wir bedanken uns außerdem für ein DAAD/NATO-Postdoktorandenstipendium (B.S.).

Dipp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Liganden und  $\eta^6$  an den *ortho*-Dipp-Substituenten des zweiten 2,6-Dipp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Liganden gebunden. Damit unterscheidet sich **1** strukturell von (LiC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Mes<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>[5a]</sup> oder [LiC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[3b]</sup>, die symmetrische C-( $\mu$ -Li)<sub>2</sub>-C-Brücken aufweisen. Der durchschnittliche Li-C( $\eta^1$ )-Abstand beträgt 2.068(6) Å, und die Li $\cdots$ C( $\eta^6$ )-Abstände liegen zwischen 2.366(7) und 2.544(6) Å. Eine Wechselwirkung zwischen dem Lithiumion und den cokristallisierten Toluolmolekülen wird nicht beobachtet. Die Koordinationssphäre der Lithiumionen ist leicht verzerrt: Die Winkel zwischen den Li-C(*ipso*)-Bindungen und dem C(*ipso*) $\cdots$ C(*para*)-Vektor beispielsweise betragen 16.7° für Li1 und 21.0° für Li2. Dagegen betragen die Winkel zwischen den Li-C(*ipso*)-Bindungen und den Normalen der aromatischen Ringe, die C7 und C49 enthalten, 5.0 bzw. 4.1°. Diese Verzerrungen lassen sich auf sterische Spannungen im Dimer zurückführen.

Eine genaue Untersuchung der Struktur von **1** legt nahe, daß zusätzliche *para*-iPr-Gruppen an den *ortho*-Ringsubstituenten (z.B. an C10 oder an C52) zu sterischen Wechselwirkungen mit den aromatischen Ringen, die C37 oder C19 enthalten, führen würden. Dieser Befund und die Schwäche (siehe unten) der Li-C( $\eta^6$ )-Bindungen (ca. 2.46 Å) führt zu der Schlußfolgerung, daß der Einsatz von Trip- an Stelle von Dipp-Substituenten in *ortho*-Position zu einem Monomer führen könnte. Die Struktur von **2** (Abb. 2) beweist die Richtigkeit dieser Annahme. Das

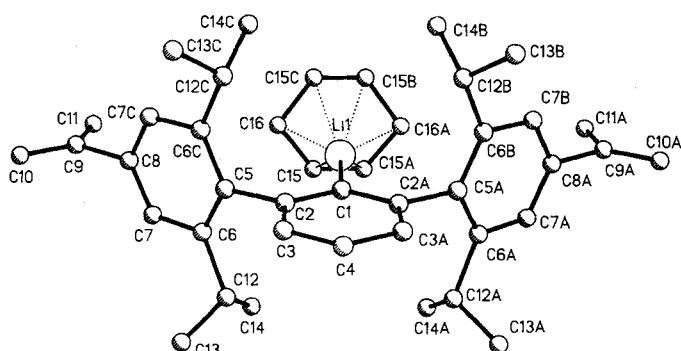


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (H-Atome nicht gezeigt). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1-C1 2.03(2), Li1 $\cdots$ C15 2.36(2), Li1 $\cdots$ C16 2.33(2), C15-C16 1.42(2); C2-C1-C2a 115.0(9).

Lithiumion ist an das *ipso*-Kohlenstoffatom der 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Gruppe  $\eta^1$  gebunden mit einem Li-C1-Abstand von 2.03(2) Å, der mit dem entsprechenden Abstand von monomerem LiCH<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[3b]</sup> in der Gasphase identisch ist. Das Lithiumion ist zusätzlich an ein Benzolmolekül des Lösungsmittels mit einem durchschnittlichem Li $\cdots$ C-Abstand von 2.35(2) Å  $\eta^6$  gebunden. Die C-C-Bindungen im Benzolring sind 1.42(2) Å lang.

Verbindung **2** ist das erste Beispiel für eine Organometallverbindung, in der ein Li<sup>+</sup>-Ion  $\eta^6$  an ein freies Benzolmolekül gebunden ist<sup>[7]</sup>. Während es zahlreiche Beispiele für  $\eta^6$ -Koordination zwischen Benzol oder neutralen, benzolartigen, ringförmigen Liganden und einer Reihe von Hauptgruppenelementen<sup>[8]</sup> oder höheren Alkalimetallen<sup>[9, 10]</sup> gibt, sind entsprechende Beispiele im Fall von Lithium selten und treten nur auf, wenn die aromatischen Ringe chelatförmig angeordnet sind wie in Li-MesBCB(Mes)[CH(2,3,5,6-Me<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub>]<sup>[11]</sup> oder [{LiN(Mes)}<sub>2</sub>-SiMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[11b]</sup> mit Li $\cdots$ C-Abständen zwischen 2.32 und 2.39 Å (vgl. 2.46 Å in **1**). Das wichtigste Merkmal der Struktur von **2** ist jedoch nicht die  $\eta^6$ -Koordination des Li<sup>+</sup>-Ions an Benzol. Die Struktur ist präzedenzlos dadurch, daß erstmals im Festkörper eine monomere Organolithiumverbindung mit  $\delta$ -gebunde-

nem Lithiumion vorliegt, die nur durch sterische Effekte und eine schwache Solvatisierung durch Benzol stabilisiert wird. Bislang war es nicht möglich, die Li- $\eta^6$ (Aryl)-Wechselwirkung in **1** oder **2** <sup>1</sup>H- oder <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Durch Zugabe von Et<sub>2</sub>O zu **1** oder **2** wird die Li-C( $\eta^6$ )-Wechselwirkung aufgehoben, und es bilden sich 1:1-Komplexe. Die Verbindung Et<sub>2</sub>OLiC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Trip<sub>2</sub> ist monomer und wurde strukturell charakterisiert<sup>[12]</sup>.

Die neuartige Struktur von **2** belegt, daß im festen Zustand monomere Organolithiumverbindungen durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller und schwach solvatisierender Liganden (oder Lösungsmittel) erhalten werden können. Der Li-C-Abstand in **2** ist darüber hinaus identisch mit dem Li-C-Abstand in LiCH<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> das ein einfaches koordiniertes Lithiumion enthält und dessen Struktur in der Gasphase bestimmt wurde [3 h]. Dieser Befund paßt zum Bild einer relativ schwachen Solvatisierung durch Benzol.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. 2,6-Dipp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>I und 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>I wurden analog zu 2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>I [12, 13] dargestellt.

1: 3.13 mL (5 mmol) einer 1.6 M *n*BuLi Lösung in Hexan wurden zu einer Lösung von 2.70 g (5 mmol) 2,6-Dipp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>I unter Kühlung ( $-15^{\circ}\text{C}$ ) gegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur (6 h) erwärmt und weitere 8 h gerührt. Das ausgefallene farblose **1** wurde abgetrennt, mit Hexan (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.90 g, 94%, Schmp. 182–185°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.125 (d, 12 H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 3.21 (sept, 2 H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 6.95–7.3 (mult, H aromatisches); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 24.17 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.02 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.02 (m-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 122.41 (m-Dipp), 122.70 (m-Ph), 123.25 (*p*-Ph), 125.84 (*p*-Dipp), 146.33 (*i*-Dipp), 147.11 (*o*-Dipp), 150.26 (*o*-Ph). <sup>7</sup>Li-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -4.08. Farblose, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Toluol (ca. 1.90 g in 10 mL) nach 3 d bei  $-20^{\circ}\text{C}$  erhalten (1.53 g, 68%).

2: 2.5 mL (4 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*BuLi in Hexan wurden unter kräftigem Rühren und Kühlung ( $-15^{\circ}\text{C}$ ) zu einer Suspension von 2.43 g (4 mmol) fein gepulvertem 2,4,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>I in einer Mischung aus Benzol (5 mL) und Hexan (50 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam (6 h) auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 4 h gerührt. Nach Absetzen und Abdekantieren des Lösungsmittels wurde das feine, pulverige Rohprodukt in Benzol (50 mL) aufgenommen. Die gelbe Lösung wurde filtriert und konzentriert. Erwärmen auf  $50^{\circ}\text{C}$  und langsames Abkühlen auf  $10^{\circ}\text{C}$  gibt 1.4 g (62%) **2** als große, farblose Plättchen. Schmp. 174–176°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.14 (d, 12 H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 1.22 (d, 12 H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 1.37 (d, 12 H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 2.95 (sept, 2 H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 3.24 (sept, 4 H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 7.15 (s, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 7.16 (s, 4 H, *m*-Trip), 7.19 (d, 2 H, *m*-Ph), <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 7.29 (t, 1 H, *p*-Ph), <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz. <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 24.30 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.80 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.07 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.10 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.95 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 119.96 (*m*-Trip), 122.49 (*m*-Ph), 123.16 (*p*-Ph), 128.53 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 145.76 (*i*-Trip), 146.67 (*o*-Trip), 147.96 (*p*-Trip), 150.40 (*m*-Ph), 177.89 (*i*-Ph); <sup>7</sup>Li-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -3.97.

Eingegangen am 9. Februar,  
veränderte Fassung am 16. April 1996 [Z 8805]

### Stichworte:

Lithiumverbindungen • Festkörperstrukturen

- [1] G. E. Coates, K. Wade, *Organometallic Compounds*, Methuen, London, 1967; J. L. Wardell in *Comprehensive Organometallic Chemistry* Vol. 1 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York, 1982, Kap. 2.
- [2] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353; M. A. Beswick, D. S. Wright in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 1 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York, 1995, Kap. 1.
- [3] Bislang bekannte Strukturen von nicht komplexierten Alkylolithiumverbindungen: a) (LiMe)<sub>4</sub>: E. Weiss, E. C. A. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 197; b) (LiEt)<sub>4</sub>: H. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 205, 291; c) (LiPr)<sub>6</sub>: U. Siemeling, T. Redecker, B. Neumann, H.-G. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5507; d) (LiBu)<sub>6</sub> und (LiBu)<sub>4</sub>: T. Kotke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 580; e) [LiCH<sub>2</sub>(c-CHCMe<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>: A. Maercker, M. Bsata, W. Buchmeier, B. Engelen, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2547; f) [Li(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, R. Zerger, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6048; g) (LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, B. Teele, A. F. Maqsdur Rahman, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 317, 267; h) [LiCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>: J. L. Atwood, T. Fjelberg, M. F. Lappert, N. T. Luong

- Thi, R. Shakir, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1163; i)  $[\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ ; W. Hiller, M. Layh, W. Uhl, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 339, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 324.
- [4] Die Strukturen einer großen Zahl von nicht komplexierten Aryllithiumsalzen von cyclischen Verbindungen mit anionischem, delokalisiertem  $\pi$ -Elektronensystem und Li-C- $\pi$ -Wechselwirkungen sind veröffentlicht worden. Keine dieser Strukturen enthält jedoch Li-C- $\sigma$ -Bindungen. Siehe Lit. [2] für eine umfassende Diskussion.
- [5] Die Strukturen von  $(\text{LiTrip})_4$ ,  $(\text{LiC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)_2$  und den gemischten Alkyl/Aryllithiumverbindungen sind beschrieben in: a) K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11353. Die Verbindungen zeigen eine Vielzahl von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Wechselwirkungen mit den Arylgruppen. Charakteristisch für die Strukturen von  $(\text{LiTrip})_4$  und  $(\text{LiMes}^*\text{LinBu})_2$  sind planare Li-Anordnungen; vgl. die tetraedrischen  $\text{Li}_4$ -Anordnungen in  $(\text{LiMe})_4$ ,  $(\text{LiEt})_4$  und  $(\text{LiBu})_4$ . Im Gegensatz dazu steht die dimere Struktur von  $(\text{LiC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)_2$ , in der die Li-C-Wechselwirkungen nur die *ipso*-Kohlenstoffatome des zentralen Benzol- und der Mesitylringe betreffen. Die Struktur der gemischten Lithiumphosphid/Aryllithiumverbindung  $[\text{LiP}(\text{H})\text{Mes}^*\text{LiMes}^*]_2$  zeigt eine ähnliche  $\eta^1\text{-P}/\eta^6\text{-C}$ - und  $\eta^1\text{-C}/\eta^6\text{-C}$ -Koordination; b) S. Kurz, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **1992**, *11*, 2729.
- [6] Kristallstrukturen von **1**  $\cdot$   $\text{C}_7\text{H}_8$  und **2** ( $T = 130$  K,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 1.54178$  Å): **1**:  $\text{C}_7\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}_2$ ,  $M = 901.2$ ,  $a = 19.906(6)$ ,  $b = 18.120(6)$ ,  $c = 17.251(4)$  Å,  $\beta = 114.49(2)^\circ$ , monoklin,  $Z = 4$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $R = 0.074$  für 5768 ( $I > 2\sigma(I)$ ) Reflexe; **2**,  $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{Li}$ ,  $M = 561.76$ ,  $a = 10.929(2)$ ,  $b = 14.097(3)$ ,  $c = 24.581(5)$  Å, orthorhombisch,  $Z = 4$ , Raumgruppe  $Cmcm$ ,  $R = 0.102$  für 1379 ( $I > 2\sigma(I)$ ) Reflexe. **1** hat keine kristallographisch erzwungene Symmetrie und kristallisiert mit einem fehlgeordneten Toluolmolekül (Besetzungszahl 0.5:0.5 in zwei Orientierungen) in der asymmetrischen Einheit. Die Daten für **2** erfordern zwei senkrecht aufeinanderstehende Spiegelebenen durch die  $\text{C}(1) \cdots \text{C}(4)$  Achse, von denen eine die Ebene des C1-Ringes beinhaltet. Die Kristalle von **2** zeigen Phasenübergänge und/oder brechen, wenn sie unter ca.  $-20$  °C gekühlt werden. Außerdem verlieren sie Lösungsmittel. Diese Tatsache und die Fehlordnung in den *para*-*iPr*-Gruppen führt zu einem Datensatz von niedriger Qualität (sehr hohe Temperaturfaktoren für einige Atome und  $R = 0.102$ ). Die Qualität der Strukturanalyse reicht trotzdem für die Diskussion im Text aus. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-80“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [7] Einige Li-C- $\sigma$ -gebundene Organoalkalimetallsalze, die aus Benzollösungen erhalten werden, können cokristallisiertes Benzol oder Benzol mit einer schwachen  $\eta^1\text{-}\eta^2$  (aber nicht  $\eta^6$ )-Wechselwirkung mit dem Metall enthalten. Ein frühes Beispiel dafür ist die klassische Struktur von Cyclohexyllithium, das als Hexamer  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_6 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  kristallisiert und zwei cokristallisierte Benzolmoleküle enthält.
- [8] a) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 893; b) P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217.
- [9] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169.
- [10] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 687.
- [11] a) M. Pilz, J. Allwohn, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1030; b) H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2487.
- [12] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics*, **1996**, *15*, 958.
- [13] C. F. Du, H. Hart, K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162.

## VERANSTALTUNGEN

# Nanotechnology Forum

9. - 11. October 1996 in Munich

### Topics:

Nanomechanics / Nanofabrication

Nanoelectronics / Nano optics

Supramolecular Chemistry / Nanomaterials

Nanotechnology and the Economy

The conference is organized by: ETH Zurich · World Technology Forum  
Gabler Management Institut

### For further information please contact:

Gabler Management Institut · Anette Reichel · Abraham-Lincoln-Straße 46  
D-65189 Wiesbaden · TEL: +49 611 / 78 78 -292 · FAX: +49 611 / 78 78 -401

Speakers: Dr. Hans-Heinrich Grünhagen, Dr. Hariolf Grupp, Prof. Dr. Erich Häusser, Dr. Isemi Igarashi, Dr. Tetsuhiko Ikegami, Prof. Dr. Jean-Marie Lehn, Prof. Lu Yongxiang, Prof. Calvin Quate, Prof. Dr. Heinrich Rohrer, Prof. Dr. Peter Schuster, Dr. Lothar Späth, Dr. Yasutugu Tekeda, Prof. Dr. Hugo Tschirky, Prof. Dr. Klaus von Klitzing, Prof. Dr. Claus Weyrich, Hans Zehetmeier, Prof. Dr. Bai Chung Li, Prof. Dr. Christoph Bräuchle, Prof. Dr. H. Fujita, Prof. Dr. Hermann Gaub, Dr. James Gimzewski, Prof. Dr. Dietrich Haarer, Prof. Dr. Wolfgang Heckl, Prof. Dr. Wolfgang Knoll, Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky, Dr. Hiroyuki Sasabe, Dr. Hajime Toguchi, Dr. Hans Widmer, Prof. H. Fuchs