

## Li-P-Cluster

Von racemischen primären Aminoalkyl(phosphanyl)ferrocenen zu einem Lithium-Phosphor-*closo*-Cluster\*\*

Steffen Tschirschwitz, Peter Lönnecke,  
Joachim Reinhold und Evamarie Hey-Hawkins\*

Das erste chirale Phosphanylferrocen, (*R*)-*N,N*-Dimethyl-1-[(*S*)-2-(diphenylphosphanyl)ferrocenyl]ethylamin ((*R,S*)-PPFA), wurde 1974 von Hayashi et al.<sup>[1]</sup> beschrieben und zwei Jahre später erfolgreich in der homogenen Katalyse verwendet.<sup>[2]</sup> Seitdem wurden zahlreiche Phosphanylferrocene synthetisiert und in asymmetrischen Reaktionen eingesetzt, u. a. in Hydrierungen, Hydrosilylierungen und Aldol-Reaktionen.<sup>[3]</sup> Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus haben gezeigt, dass die asymmetrische Induktion hauptsächlich durch die planare Chiralität der 1,2-disubstituierten Ferrocene bewirkt wird,<sup>[4]</sup> für die eine Racemisierung kaum möglich ist.

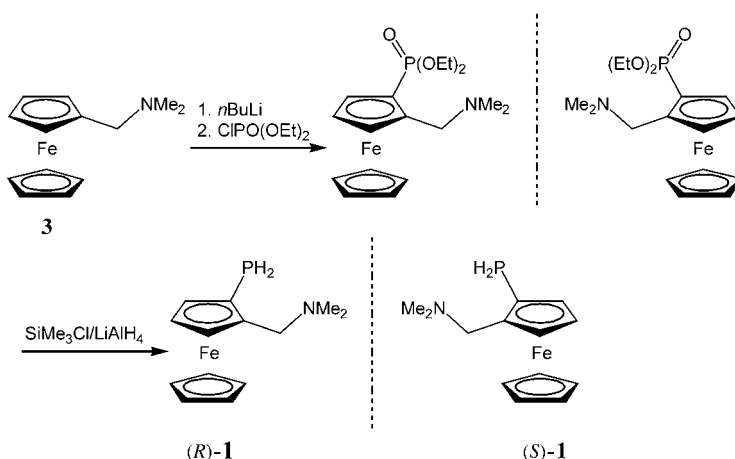
Bisher sind nur wenige primäre Phosphanylferrocene bekannt. Phosphanylferrocen,  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PH}_2)]$ , wurde 1989,<sup>[5]</sup> das 1,1'-Bis(phosphanyl)ferrocen 1994 beschrieben.<sup>[6]</sup> Beide Verbindungen sind luftempfindlich und zersetzen sich in Lösung innerhalb weniger Sekunden, als Festkörper in einigen Tagen. Primäre Phosphanylalkylferrocene, in denen die Ferrocenyl- und die Phosphanylgruppe durch eine Methylen- oder Ethylenbrücke verbunden sind, wie (Phosphanylmethyl)ferrocen,<sup>[7]</sup> 1,1'-Bis(phosphanylmethyl)ferrocen, 1,2-Bis(phosphanylmethyl)ferrocen und 1-Phosphanyl-2-ferrocenylethan,<sup>[8]</sup> sind hingegen erheblich luftstabiler.

Die Reaktivität der P-H-Bindung bietet zahlreiche Perspektiven für die Synthese. So sind Reaktionen mit Carbo-nylverbindungen, Alkyl- und Arylhalogeniden, Halogenen, Alkalimetallen und Lewis-Säuren gut bekannt und ermöglichen die Synthese von funktionalisierten, auch P-chiralen sekundären oder tertiären Phosphanen.<sup>[9]</sup> Zu den gängigen Verfahren zählt die Deprotonierung primärer Phosphate durch stark basische metallorganische Verbindungen der Alkalimetalle, wobei auch zweifache Deprotonierung möglich ist. So bilden insbesondere primäre Silylphosphate mit

sterisch anspruchsvollen Organosilyl-Gruppen bei zweifacher Deprotonierung Phosphandiide, die im Festkörper als Alkalimetall-Phosphor-Cluster mit sphärischen Lithium-Phosphor-Gerüsten vorliegen.<sup>[10]</sup> Hingegen sind in Lithiumphosphaniden im Festkörper M-P-Einheiten zu Dimeren und Oligomeren mit Leiterstruktur,<sup>[11]</sup> aber auch zu polymeren Ketten oder Helices verknüpft;<sup>[12]</sup> vereinzelt liegen auch komplexere Aggregate vor.<sup>[13]</sup>

Wir berichten nun über die Synthese der beiden ersten primären Aminoalkyl(phosphanyl)ferrocene, 2-(*N,N*-Dimethylaminomethyl)phosphanylferrocen (**1**), das als Racemat anfällt, und *N,N*-Dimethyl-1-(2-phosphanylferrocenyl)ethylamin (**2**), das mit einem Diastereomerenüberschuss von 92% *de* erhalten wurde. Komplex **1** wird rasch durch *n*BuLi zweifach deprotoniert, und das resultierende Dilithium-phosphandiid bildet den ersten bekannten Lithium-Phosphor-Cluster ( $\text{Li}_{12}\text{P}_6$ ), dessen Struktur und elektronische Eigenschaften eine Beschreibung als *closo*-Cluster gemäß den Wadeschen Regeln zulassen.<sup>[14]</sup>

Das primäre Phosphan **1** wurde ausgehend von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (**3**) in einer zweistufigen Synthese als Racemat mit einer Gesamtausbeute von 66% erhalten (Schema 1). *ortho*-Lithiierung und nachfolgende



Schema 1.

Umsetzung mit Chlordiethylphosphat ergibt das Phosphonoderivat, das mit einer 1:1-Mischung aus Lithiumaluminiumhydrid und Trimethylchlorosilan racemisches **1** in Form einer rot-braunen hochsiedenden Flüssigkeit mit typischem Phosphangeruch lieferte.

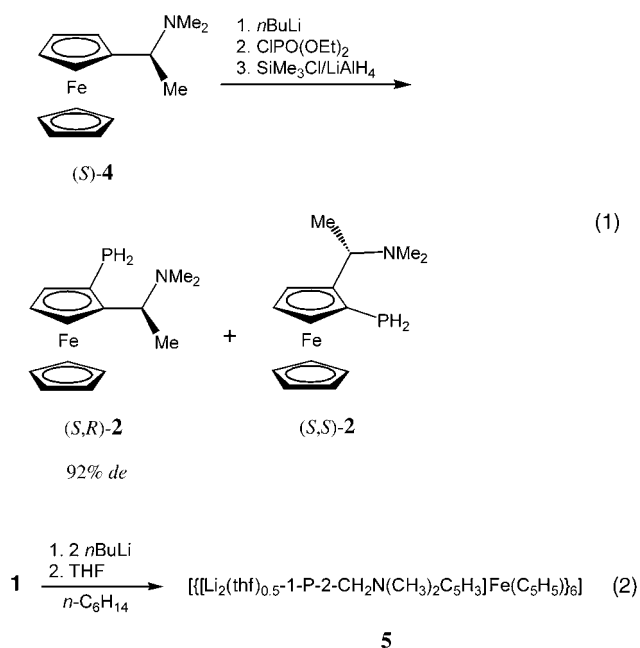
(*S,R*)-**2** wurde analog ausgehend von dem bekannten (*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-ferrocenylethylamin ((*S*)-**4**)<sup>[15]</sup> mit 92% *de* (55% Gesamtausbeute) synthetisiert [Gl. (1)]. Hierbei fiel das *S,S*-Diastereomer als Nebenprodukt an. Analog wurde (*R,S*)-**2** ausgehend von (*R*)-**4** in einer Gesamtausbeute von 56% mit (*R,R*)-**2** als Nebenprodukt erhalten.

Durch den Nachbargruppen-Effekt der Aminogruppe erfolgt die zweifache Deprotonierung von **1** durch zwei Äquivalente Base vergleichsweise leicht [Gl. (2)]. So lief die Reaktion bei Raumtemperatur in wenigen Minuten ab. Bei langsamer Zugabe einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zu einer *n*-Hexan-Lösung von **1** fällt sofort die

[\*] Dipl.-Chem. S. Tschirschwitz, Dr. P. Lönnecke, Prof. Dr. E. Hey-Hawkins  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Leipzig  
Johannisallee 29, 04103 Leipzig (Deutschland)  
Fax: (+49) 341-973-9319  
E-mail: hey@rz.uni-leipzig.de

Prof. Dr. J. Reinhold  
Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische  
und Theoretische Chemie  
Universität Leipzig  
Johannisallee 29, 04103 Leipzig (Deutschland)

[\*\*] Diese Ergebnisse wurden teilweise im Rahmen der 21st International Conference on Organometallic Chemistry in Vancouver, Kanada (25.–30. Juli 2004), präsentiert.



monolithiierte Verbindung als rotes Pulver aus, das jedoch bei Zugabe des zweiten Äquivalents an Base unter Bildung des Dilithiumphosphandiids wieder in Lösung geht. Durch Einengen der Lösung wird ein tieferer extrem pyrophorer Festkörper erhalten (isoliert in 70 % Ausbeute). Überschichten einer THF-Lösung des Dilithiumphosphandiids mit *n*-Hexan lieferte violette hexagonale prismatische Kristalle von **5**, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.<sup>[16]</sup> Verbindung **5** fällt auch durch Zugabe einiger Tropfen THF zu einer Lösung des Dilithiumphosphandiids in *n*-Hexan kristallin aus. Die Molekülstruktur (Abbildung 1) weist einige unerwartete Merkmale auf. Ein Molekül besteht aus sechs

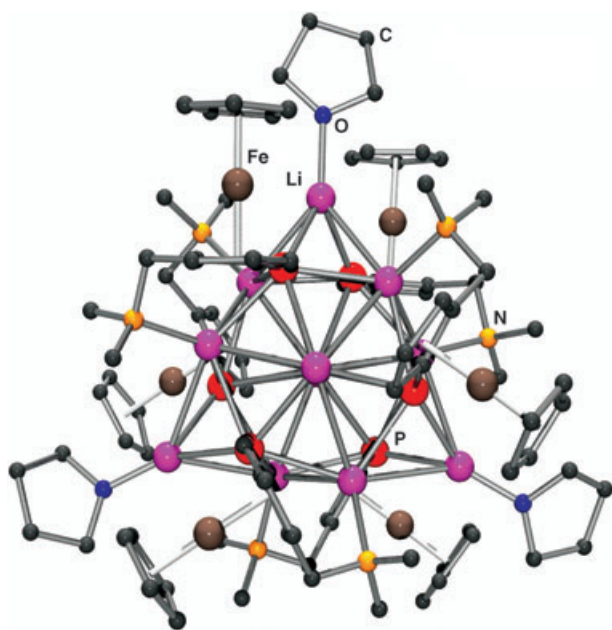


Abbildung 1. Molekülstruktur von **5**.

Dilithiumphosphandiid-Einheiten. Alle Ferrocenyl-Gruppen eines Moleküls sind planar-chiral und weisen die gleiche Konfiguration auf (im Fall des abgebildeten Moleküls ist dies die *R*-Konfiguration, Abbildung 1 und Abbildung 2). Durch

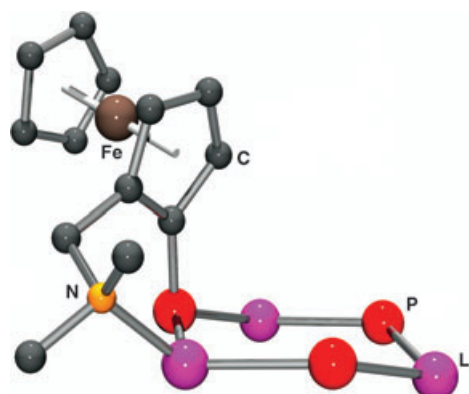


Abbildung 2. Anellierte sechsgliedrige Ringe in **5**.

das Inversionszentrum in der monoklinen Raumgruppe *P2/c* haben alle Ferrocenyl-Gruppen des zweiten Moleküls in der Elementarzelle die *S*-Konfiguration. Die Phosphoratome von drei Ferrocenyl-Gruppen und drei Lithiumionen bilden einen nur wenig gewellten sechsgliedrigen Ring mit Sesselkonformation (Abbildung 2). Jedes Lithiumion ist zusätzlich durch die Dimethylaminogruppe eines Ferrocenyllderivates chelatisiert, wodurch drei weitere sechsgliedrige Ringe (Li-P-C-C-C-N) mit Twist-Konformation gebildet werden, die mit dem  $\text{Li}_3\text{P}_3$ -Ring anelliert sind (Abbildung 2).

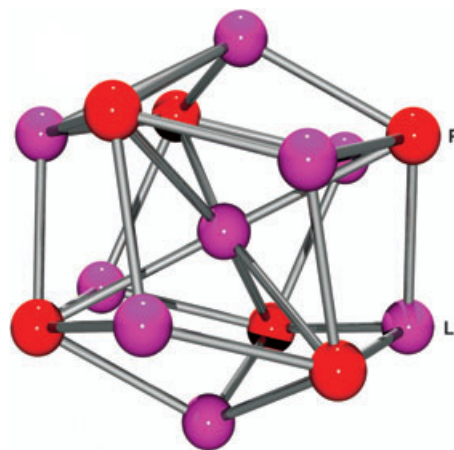
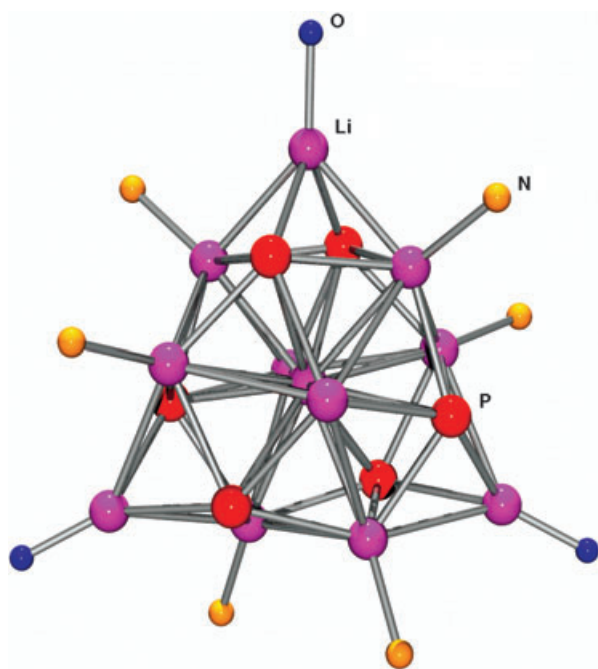


Abbildung 3. Das  $\text{Li}_6\text{P}_6$ -Gerüst als verzerrt hexagonales Antiprisma mit einem weiteren Lithiumion im Zentrum und zwei Lithiumionen, die die hexagonalen Flächen überdachen.

Zwei der  $\text{Li}_3\text{P}_3$ -Ringe dimerisieren zu einer verzerrt hexagonal antiprismatischen  $\text{Li}_6\text{P}_6$ -Einheit, in der die Lithiumionen eine schwach verzerrte tetraedrische Koordinationsgeometrie aufweisen. Ähnliche Struktur motive für Lithiumphosphanide und Lithiumamide sind bekannt,<sup>[17]</sup> jedoch befindet sich in **5** zusätzlich ein Lithiumion im Zentrum des

hexagonalen Antiprismas (Abbildung 3), das wenig verzerrt oktaedrisch von den sechs Phosphoratomen des  $\text{Li}_6\text{P}_6$ -Gerüsts umgeben ist. Das zentrale Lithiumion ist auf einer kristallographischen zweizähligen Drehachse lokalisiert. Unseres Wissens ist **5** der erste strukturanalytisch charakterisierte Lithium-Phosphor-Cluster mit einem Lithiumion im Clusterzentrum; Erdalkalimetall-Phosphor-Cluster mit einem Erdalkalimetallion im Zentrum und Alkalimetall-Phosphor-Cluster mit einer zentralen  $\text{Li}_2\text{O}$ -Gruppe sind hingegen bekannt.<sup>[18]</sup>

Ungewöhnlich in **5** ist auch die Überdachung der hexagonalen Flächen des  $\text{Li}_6\text{P}_6$ -Antiprismas durch zwei weitere Lithiumionen (Abbildung 3). Da diese Lithiumionen durch die benachbarten Ferrocenylgruppen abgeschirmt werden, sind sie nur trigonal-pyramidal durch drei Phosphoratome koordiniert. Drei weitere Lithiumionen befinden sich über drei der sechs viereckigen  $\text{Li}_2\text{P}_2$ -Flächen des verzerrten hexagonalen  $\text{Li}_6\text{P}_6$ -Antiprismas. Jedes dieser Lithiumionen ist trigonal-planar von zwei Phosphoratomen und einem THF-Molekül umgeben. Insgesamt resultiert so ein  $\text{Li}_{12}\text{P}_6$ -Cluster mit zwölf Lithiumionen und sechs Ferrocenylphosphandiid-Gruppen, die ein Eulersches Deltaeder mit 30 Dreiecksflächen bilden (Abbildung 4).

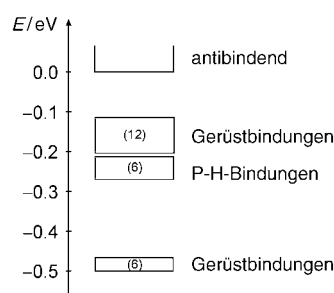


**Abbildung 4.** Der  $\text{Li}_{12}\text{P}_6$ -Cluster mit allen an Lithiumionen gebundenen Donoratomen.

Verbindung **5** hat die Form (30 Dreiecksflächen,  $n = 17$  Ecken) und Gerüstelektronenzahl ( $2n + 2 = 36$ ) eines *closo*-Clusters gemäß den Wadeschen Regeln.<sup>[14]</sup> Deshalb wurden Rechnungen durchgeführt, um zu zeigen, dass die Verbindung auch die elektronischen Eigenschaften eines *closo*-Clusters aufweist. Hierzu wurde der  $\text{Li}_{12}\text{P}_6$ -Cluster als aus 17 Skelettatomen ( $\text{Li}_{11}\text{P}_6$ ) und einem zentralen Lithiumion aufgebaut betrachtet, wobei die 17 Skelettatome die Ecken des

Deltaeders besetzen. Nach den Wadeschen Regeln für aus Hauptgruppenelementen aufgebaute *closo*-Cluster sollten 18 (d.h.  $17 + 1$ ) Gerüstelektronenpaare vorhanden sein. In **5** liefert jedes Phosphoratom vier Valenzelektronen für die Bindungen innerhalb des Gerüsts (das fünfte ist an der terminalen P-Ferrocenyl-Bindung beteiligt), und jedes Lithiumatom trägt ein Valenzelektron bei. Das sind insgesamt 35 Elektronen, d.h., ein Elektron fehlt. Solch ein Elektronendefizit wird im Allgemeinen durch eine negative Gesamtladung des Clusters kompensiert. In **5** liefert jedoch das Lithiumatom im Clusterzentrum das fehlende Elektron und sorgt zudem für weitere Stabilisierung durch elektrostatische Li-P-Wechselwirkung.

Zur Bestätigung dieser Elektronenbilanz wurde eine Molekülorbital(MO)-Rechnung an dem Modellsystem  $\text{Li}_{12}\text{P}_6\text{H}_6$ , in dem die terminalen P-R-Bindungen durch P-H-Bindungen ersetzt wurden, durchgeführt (Abbildung 5). Für



**Abbildung 5.** Zahl und Typ der Molekülorbitale in unterschiedlichen Energiebereichen für die Modellverbindung  $\text{Li}_{12}\text{P}_6\text{H}_6$  gemäß einer DFT-B3LYP<sup>[20]</sup>-Rechnung<sup>[21]</sup> mit einem minimalen STO-3G-Basisatz<sup>[22]</sup> (erweiterte Basisätze führen zu keiner Änderung des qualitativen Ergebnisses).

das Modell wurde  $D_3$ -Symmetrie zugrunde gelegt, die annähernd auch für das (wenn auch geringfügig verzerrte) reale Molekül **5** vorliegt. Als Eingangsstrukturparameter wurden gemittelte Werte aus den Daten der Röntgenstrukturanalyse verwendet. Die resultierenden Orbitalenergien sind in Abbildung 5 dargestellt. Demnach sind (über den Rumpforbitalen der Atome) 24 Molekülorbitale besetzt, von denen sechs den P-H-Bindungen entsprechen. Die restlichen 18 Orbitale entsprechen Orbitalen für die Gerüstbindungen, die energetisch deutlich von den unbesetzten antibindenden Orbitalen abgesetzt sind. Damit ist die *closo*-Struktur des Clusters bestätigt.

$^{31}\text{P}$ - und  $^7\text{Li}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Struktur des  $\text{Li}_{12}\text{P}_6$ -Clusters in Lösung lösungsmittelabhängig ist. Verbindung **5** ist in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan kaum löslich, geht aber bei Zugabe einiger weniger Tropfen THF in Lösung. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigt ein sehr breites Signal bei  $\delta = -219$  ppm, das auf das Vorliegen des  $\text{Li}_{12}\text{P}_6$ -Clusters hinweist. Bei Zugabe einer geringen Menge eines koordinierenden Lösungsmittels wie THF tritt ein zweites scharfes Signal bei  $-177.3$  ppm auf. Wird schließlich das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in THF aufgenommen, wird nur noch das scharfe Signal bei  $-177.3$  ppm, dem wir das solvens-separierte Io-



nenpaar des Dilithiumphosphandiids zuordnen, beobachtet. Ein vergleichbares Phänomen tritt in den  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren auf. Eine Lösung von **5** in *n*-Hexan, der einige Tropfen THF zugesetzt wurden, zeigt ein breites Multiplett für den  $\text{Li}_2\text{P}_6$ -Cluster bei 0.7–5.1 ppm, das aus mehreren sich überlappenden Signalen besteht, und ein kleines Singulett bei 0.5 ppm für das Dilithiumphosphandiid. Auch hier nimmt die Intensität der dem Cluster zugeordneten Signale bei weiterer Zugabe von THF kontinuierlich ab, während die des Signals bei 0.5 ppm entsprechend zunimmt. Diese Ergebnisse bestätigen das Vorliegen des  $\text{Li}_2\text{P}_6$ -Clusters in unpolaren Lösungsmitteln, während in Lewis-basischen Lösungsmitteln der Cluster abgebaut wird.

## Experimentelles

Allgemeines: Alle Experimente wurden unter Schutzgas (Stickstoff) durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit einem AVANCE-DRX-400-Spektrometer (Bruker) aufgenommen:  $^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz): interner Standard Lösungsmittel, externer Standard TMS;  $^{31}\text{P}$ -NMR (161.9 MHz): externer Standard 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.16 MHz): interner Standard Lösungsmittel, externer Standard TMS;  $^7\text{Li}$ -NMR (155.51 MHz): externer Standard LiCl in  $\text{D}_2\text{O}$ . Alle Lösungsmittel wurden gereinigt, getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Die Verbindungen **3**<sup>[19]</sup> und **4**<sup>[15]</sup> wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Chlordiethylphosphat ist kommerziell erhältlich (ACROS Organics) und wurde vor Verwendung frisch destilliert. Elementaranalysen wurden mit dem Gerät VARIO EL (Heraeus) durchgeführt.

**1:** Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von **3** (2.0 g, 8.23 mmol) in Diethylether (20 mL) mit einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (4.8 mL, 2.05 M, 9.84 mmol, 1.2 Äquiv.) versetzt. Nach sechsstündigem Rühren wurde bei 0°C langsam eine Lösung von Chlordiethylphosphat (1.7 g, 9.85 mmol, 1.2 Äquiv.) in Diethylether (10 mL) zugegeben. Bereits nach wenigen Minuten fiel LiCl aus. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, dann wurde filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Der viskose Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Reduktionsmittel wurde durch Zugabe einer Lösung von Trimethylchlorosilan (2.29 g, 21.1 mmol) in THF (30 mL) zu einer Suspension einer äquimolaren Menge an Lithiumaluminiumhydrid (0.8 g, 21.1 mmol) in THF (10 mL) bei 0°C hergestellt. Die resultierende Suspension wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Intermediat wurde in THF gelöst und langsam zu 2.5 Äquivalenten des Reduktionsmittels bei 0°C zugegeben. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, und die resultierende grüne Suspension wurde durch langsame Zugabe eines Überschusses an Methanol (50 mL) bei 0°C protolysiert. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 0°C gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der grün-rote Rückstand 3 h mit *n*-Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das zurückbleibende braun-rote Öl durch fraktionierende Destillation gereinigt (Badtemperatur: 50–60°C,  $10^{-3}$  mbar). Die erste Fraktion enthielt überwiegend die Ausgangsverbindung **3**. Ausbeute: 1.5 g (66%) von **1**.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 2.12 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.04 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 12.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.61 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 12.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.72 (dd,  $^1J_{\text{PH}} = 201$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 12.0$  Hz, 1H,  $\text{PH}_2$ ), 3.86 (dd,  $^1J_{\text{PH}} = 201$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 12.0$  Hz, 1H,  $\text{PH}_2$ ), 3.90 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.97 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.09 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.17 ppm (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 45.0 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 58.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2.9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 66.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 7.6$  Hz, *i*-C1 in  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 69.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3.2$  Hz, *m*-C in  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 69.9 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 72.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz, *m*-C in  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 76.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9.8$  Hz, *o*-C in  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 89.8 ppm (d,  $^2J_{\text{CP}} = 12.6$  Hz, C- $\text{CH}_2$  in  $\text{C}_5\text{H}_5$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = –152.2 ppm (t,  $^1J_{\text{PH}} = 200.6$  Hz); MS (FAB<sup>+</sup>, 3-Nitrobenzylalkohol), *m/z* (%): 275

(17)  $[M]^+$ , 231 (100)  $[M-\text{HNMe}_2]^+$ , 199 (14%)  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)]^+$ , 121 (14%)  $[\text{FeC}_5\text{H}_5]^+$ .

**2:** (*S,R*)-**2** wurde analog zu **1** ausgehend von (*S*)-**4** mit 92% *de* synthetisiert und in einer Gesamtausbeute von 55% erhalten. Entsprechend wurde (*R,S*)-**2** ausgehend von (*R*)-**4** mit 92% *de* und einer Gesamtausbeute von 55.6% erhalten. Die Enantiomere (*S,R*)-**2** und (*R,S*)-**2** haben identische analytische Daten.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.18 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.08 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.74 (dd,  $^1J_{\text{PH}} = 200$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 12.0$  Hz, 1H,  $\text{PH}_2$ ), 3.92 (dd,  $^1J_{\text{PH}} = 200$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 12.0$  Hz, 1H,  $\text{PH}_2$ ), 3.91–4.09 ppm (m, 9H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 11.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 40.0 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 57.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3.5$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ), 66.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 6.5$  Hz, *i*-C in  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 68.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 1.5$  Hz, *m*-C in  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 69.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3.1$  Hz, *m*-C in  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 70.0 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 75.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 3.2$  Hz, *o*-C in  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 95.6 ppm (d,  $^2J_{\text{CP}} = 15.2$  Hz, CCHMe in  $\text{C}_5\text{H}_5$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = –149.3 ppm (t,  $^1J_{\text{PH}} = 200.0$  Hz); MS (FAB<sup>+</sup>, 3-Nitrobenzylalkohol), *m/z* (%): 289 (17)  $[M]^+$ , 244 (100)  $[M-\text{HNMe}_2]^+$ , 186 (6)  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ , 121 (17)  $[\text{FeC}_5\text{H}_5]^+$ .

**5:** Eine Lösung von **1** (1.0 g, 3.64 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) wurde bei 0°C langsam mit einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (3.55 mL, 2.05 M, 7.28 mmol, 2 Äquiv.) versetzt. Bereits nach Zugabe des ersten Tropfens änderte sich die Farbe von Hellbraun nach Tieffrot, und die monolithiierte Verbindung begann auszufallen. Bei Zugabe des zweiten Äquivalents an *n*-Butyllithium löste sich der Festkörper teilweise oder vollständig (je nach Lösungsmittelmenge) wieder auf. Ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Lösung belegte vollständigen Umsatz der Ausgangsverbindung. Die Lösung wurde weitgehend eingeeengt, wobei 0.73 g (70% Ausbeute) der dilithiierten Verbindung in Form eines roten Pulvers erhalten wurden. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in THF zeigt ein scharfes Signal bei  $\delta = -177.3$  ppm. Durch Übersichten einer THF-Lösung mit *n*-Hexan wurden Kristalle von **5** erhalten. Kristalle wurden auch durch Zugabe von THF zu einer *n*-Hexan-Lösung von dilithiiertem **1** erhalten. Nach Zugabe einiger Tropfen fiel **5** langsam in Form eines orange-roten Pulvers aus. Durch weitere Zugabe von THF wurde der Festkörper wieder in Lösung gebracht. Bei Raumtemperatur bildeten sich dann langsam Kristalle von **5**. Anders als das solvatreie Dilithiumphosphandiid ist die Clusterverbindung **5** nahezu unlöslich in *n*-Hexan, aber löslich in einer Mischung aus THF und *n*-Hexan.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (THF):  $\delta = -177.3$  ppm; (*n*-Hexan/THF):  $\delta = -219$  ppm (sbr);  $^7\text{Li}$ -NMR: (THF):  $\delta = 0.5$  ppm (s); (*n*-Hexan/THF):  $\delta = 0.7$ –5.1 ppm (m).

Eingegangen am 8. November 2004

Online veröffentlicht am 8. April 2005

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Dichtefunktionalrechnungen · Lithium · Metallocene · Phosphor

- [1] T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4405.
- [2] T. Hayashi, M. Tajika, K. Tamao, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3718.
- [3] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [4] T. Hayashi, M. Konishi, M. Fukushima, T. Mise, M. Kagotani, M. Tajika, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 180.
- [5] C. Spang, F. T. Edelmann, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1247.
- [6] M. J. Burk, M. F. Gross, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 9363.
- [7] N. J. Goodwin, W. Henderson, B. K. Nicholson, *Chem. Commun.* **1997**, 31.
- [8] W. Henderson, S. R. Alley, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 656, 120.
- [9] H. Gali, K. R. Prabhu, S. R. Karra, K. V. Katti, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 676, zit. Lit.; D. J. Brauer, M. Hingst, K. W. Kottsieper, C. Liek, T. Nickel, M. Tepper, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 645, 14.

- [10] N. Wiberg, A. Wörner, D. Fenske, H. Nöth, J. Knizek, K. Polborn, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1908; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1838, zit. Lit.
- [11] a) E. Hey, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 1; b) E. Hey-Hawkins, E. Sattler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 775.
- [12] a) R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3610; b) E. Hey, F. Weller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 782; c) E. Hey-Hawkins, S. Kurz, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *90*, 281.
- [13] a) S. Kurz, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **1992**, *11*, 2729; b) M. Driess, G. Huttner, N. Knopf, H. Pritzkow, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 316; c) T. Koch, S. Blaurock, F. Somoza, Jr., E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2167; d) N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 217; e) G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3341; f) K. Izod, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *50*, 33.
- [14] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [15] Die racemische Verbindung **4** wurde nach Ugi et al. synthetisiert und in die Enantiomeren getrennt: a) D. Marquading, H. Klusacek, G. W. Gokel, P. Hoffmann, I. K. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389; b) G. W. Gokel, I. Ugi, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 294.
- [16] Strukturdaten für **5**:  $C_{102}H_{144}Fe_6Li_{12}N_6O_6P_6$ ,  $M_r = 2154.43$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1382.34(17)$ ,  $b = 2619.4(3)$ ,  $c = 1585.9(2)$  pm,  $\beta = 107.304(2)^\circ$ ,  $V = 5.4825(12)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.305$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.912$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 46.8^\circ$ ,  $R = 0.0894$ ,  $R_w = 0.1063$ , „Drillingskristall“ (R. Sparks, GEMINI, Programm zur Indizierung verzwillingter Kristalle, Bruker Software Vers. 1.02), Zwillingsgesetz in Reihen: 1 0 0/–0.5 0.5 –0.5/–0.5 –1 –2 und 1 0 0/–0.5 –0.5 –0.5/0.5 1 2, Verhältnis der drei Domänen 0.53:0.27:0.20, 18 534 gemessene Reflexe, benachbarte Reflexe im Abstand von 0.007–0.030 Å wurden als partiell überlappend angesehen und nicht berücksichtigt, 611 verfeinerte Parameter, maximale Restelektronendichte 0.53 e Å<sup>-3</sup>. Die Datensammlung erfolgte mit einem Siemens-CCD-Diffraktometer (SMART) ( $\lambda(\text{Mo}_{K\alpha}) = 71.073$  pm,  $T = 203$  K). 8036 Reflexe der Hauptkomponente wurden für die Verfeinerung (SAINT) der Zellparameter verwendet. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm SADABS (G. M. Sheldrick, SADABS, Program for Scaling and Correction of Area-detector Data) durchgeführt. Strukturlösung mit Direkten Methoden (G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**). Fe-, C-, P-, N- und Li-Atome wurden anisotrop verfeinert, die Positionen aller H-Atome wurden berechnet und isotrop verfeinert. CCDC 255054 (**5**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [17] a) M. A. Beswick, J. M. Goodman, C. N. Harmer, A. D. Hopkins, M. A. Paver, P. R. Raithby, A. E. H. Wheatley, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1997**, 1879; b) A. Bashall, A. D. Bond, A. D. Hopkins, S. J. Kidd, M. McPartlin, A. Steiner, R. Wolf, A. D. Woods, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 343.
- [18] a) M. Westerhausen, S. Weinrich, G. Kramer, H. Piotrowski, *Inorg. Chem.* **2002**, *42*, 7072; b) M. Driess, U. Hoffmanns, S. Martin, K. Merz, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2733.
- [19] J. K. Lindsay, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 355.
- [20] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [21] Gaussian03 (Revision B.03), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [22] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab-initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.