

Abb. 1. Struktur des Komplexes 5 im Kristall. Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), $Z=2$, $a=8.128(3)$, $b=9.075(3)$, $c=16.659(4)$ Å, $\beta=93.18(3)$ °, $\rho_{\text{ber}}=1.62$, $\rho_{\text{exp}}=1.615$ mg/mm³, $R_1=0.028$ (0.034), $R_2=0.036$ (0.037) für 1772 (2167) Reflexe ($I_{\text{ob}} \geq 3\sigma(I)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51005, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die SO-Gruppe [Abstand S-O 132(2) pm, Winkel Ir-S-O 130(1)°] ist um ca. 20° aus der Koordinationsebene herausgedreht. Damit sind 4 und 5 mit den entsprechenden SO₂-Komplexen^[12] strukturell eng verwandt.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der SO-Komplexe 4 und 5.

Komplex	IR (Nujol) [cm ⁻¹]	³¹ P-NMR [D ₈]Toluol δ	¹ J(Rh-P) [Hz]	MS $m/z (M^+)$
4	1075 s $\nu(\text{SO})$, 455 m $\delta(\text{RhSO})$, 341 m $\nu(\text{RhCl})$, 271 m $\nu(\text{RhS})$	42.4	153	506
5	1071 s $\nu(\text{SO})$, 475 m $\delta(\text{IrSO})$, 337 m $\nu(\text{IrCl})$, 279 m $\nu(\text{IrS})$	28.1		596

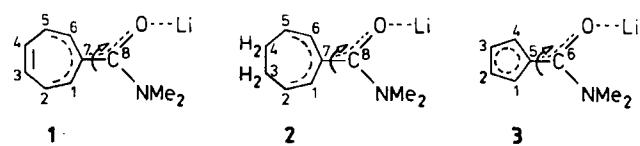
Eingegangen am 24. Mai,
ergänzt am 31. Juli 1984 [Z 849]

- [1] P. W. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 211 (1933) 150; P. W. Schenk, R. Steudel, *Angew. Chem.* 77 (1965) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 402.
- [2] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Schwefel, Ergänzungsband 3 (Schwefeloxide), Springer, Berlin 1980, S. 40ff.
- [3] M. Höfler, A. Baitz, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3147.
- [4] L. Markó, B. Markó-Monostory, T. Madach, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 92 (1980) 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 226; A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 234 (1982) 337; I. P. Lorenz, J. Messelhäuser, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 403.
- [5] Agarwala et al. erzeugten SO aus Epithiostilben-S-oxid bei 30°C in Gegenwart von [Rh(PPh₃)₂]X (X = Cl, Br) und isolierten Komplexe, die sie nach Elementaranalyse und IR-Spektrum als [Rh(PPh₃)₂(SO)(μ-X)]₂ beschrieben: K. S. Arulamay, K. K. Pandey, U. C. Agarwala, *Inorg. Chim. Acta* 54 (1981) L51.
- [6] G. Schmid, G. Ritter, T. Debaerdemaeker, *Chem. Ber.* 108 (1975) 3008.
- [7] G. Schmid, G. Ritter, *Angew. Chem.* 87 (1975) 673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 645.
- [8] G. E. Hartzell, J. N. Paige, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2616.
- [9] R. M. Dodson, R. F. Sowers, *Chem. Commun.* 1967, 1189.
- [10] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1828; H. L. M. van Gaal, J. P. J. Verlaan, *J. Organomet. Chem.* 133 (1977) 93; H. L. M. van Gaal, F. L. A. van den Berkem, *ibid.* 134 (1977) 237; R. Meij, D. J. Stukens, K. Vrieze, W. van Gerresheim, C. H. Stam, *ibid.* 164 (1979) 353.
- [11] 250 mg (0.5 mmol) [(C₈H₁₄)₂RhCl]₂ werden in 15 mL Toluol mit 0.4 mL (2.0 mmol) PPh₃, nach [10] zu 2 umgesetzt. Man kühlt auf -70°C, setzt 0.06 mL (1.0 mmol) 1 zu und lässt bei dieser Temperatur stehen. Nach drei Tagen scheidet sich 4 in Form tiefgrüner Kristalle ab, die mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 300 mg (59%), Fp = 110°C (Zers.). Analog erhält man den Ir-Komplex 5 bei 0°C in 68% Ausbeute als grünschwarze Kristalle, Fp = 155°C (Zers.).
- [12] G. J. Kubas, R. R. Ryan, *Inorg. Chim. Acta* 47 (1981) 131.

Leichte Rotation um die exocyclische Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung in Lithium- α -aminoenolaten: ein Vergleich**

Von Gernot Boche*, Ferdinand Bosold und Robert Eiben

In den α -Aminoenolaten („Amidenolaten“) 1, 2 und 3 fanden wir erstmals eine leichte Rotation um die exocyclische CC-„Doppelbindung“^[1] dieser Verbindungsklasse.



Die 100 MHz-¹H-NMR-Spektren von Lithium-dimethylamino(cycloheptatrienylidene)methanolat 1 sind temperaturabhängig (Abb. 1)^[2]. Bei 39°C sind die Signale von H¹ und H⁶ ($\delta=5.17$ und 4.93; eine Zuordnung wurde nicht vorgenommen) getrennt, während sie aufgrund der schnellen Rotation um die C⁷C⁸-Bindung bei 70°C koaleszieren und bei 83°C zu einem Dublett aufspalten. Für die Rotationsbarriere in 1 errechnet sich daraus die freie Aktivierungsenthalpie zu $\Delta G^+(70^\circ\text{C})=17.5\pm0.5$ kcal/mol. Ähnlich wurde die Barriere für die Rotation um C⁷C⁸ im dihydroanalogen 2 ermittelt ($\Delta G^+(25^\circ\text{C})=14.0\pm0.5$ kcal/mol). Die Rotation um C⁵C⁶ in 3 konnte dagegen selbst bei -106°C nicht eingefroren werden, d. h. $\Delta G^+(-106^\circ\text{C})<8$ kcal/mol^[3,4].

In 2 ist die negative Ladung im gekreuzt konjugierten Pentadienid-Teil stabilisiert, in 3 im Cyclopentadienid-

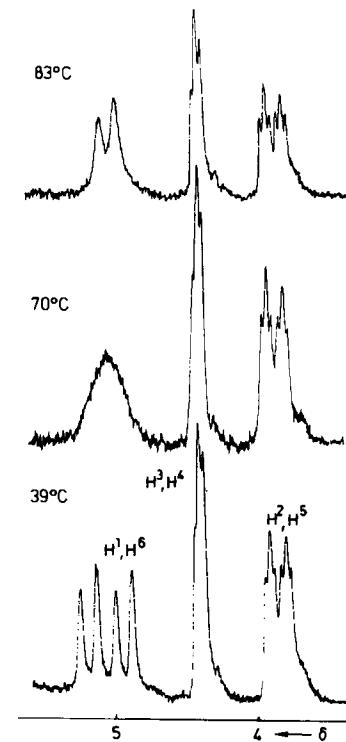


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren (100 MHz) von 1 in [D₈]Tetrahydrofuran (THF) bei 83, 70 und 39°C.

[*] Prof. Dr. G. Boche, F. Bosold, Dipl.-Chem. R. Eiben
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

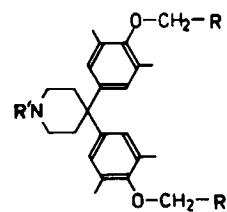
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Teil. Der energetische Vorteil der cyclischen 6π -Delokalisierung („Aromatizität“) in **3** erklärt die niedrigere Rotationsbarriere in **3** ($\Delta G^+ > 6$ kcal/mol). 8π -„Antiaromatizität“ im Cycloheptatrienid-Ion kann dagegen *energetisch* nicht von wesentlicher Bedeutung sein, da der Unterschied der Barrieren von **1** und **2** lediglich 3.5 kcal/mol beträgt. Nach der Röntgen-Strukturanalyse hat **1**·2THF eine „Pentadienid-Ion“-Struktur (lange C^2C^3 - und C^4C^5 -Bindungen sowie eine kurze C^3C^4 -Bindung)^[4], und auch MO-Rechnungen an diversen Cycloheptatrienid-Ionen führen zu solchen Strukturen^[5], was mit der geringen Differenz der ΔG^+ -Werte in Einklang steht. Zugleich zeigen Cycloheptatrienid-Ion-Derivate paratropische Verschiebungen der Signale im 1H -NMR-Spektrum^[2b,6].

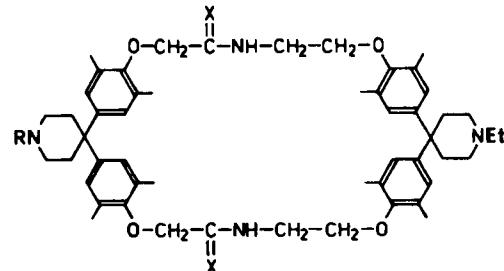
Eingegangen am 8. Juni,
in veränderter Fassung am 3. August 1984 [Z 875]

- [1] Lithium-1-(dimethylamino)-vinylat (Lithiumenolat von *N,N*-Dimethylacetamid) z. B. ist konformationsstabil: R. P. Woodbury, M. W. Rathke, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 1688.
- [2] a) K. M. Rapp, T. Burgemeister, J. Daub, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2685; W. Bauer, J. Daub, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1777, spektroskopierten **1** in THF bei -10°C ; b) A. W. Zwaard, H. Kloosterziel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **100** (1981) 126, zit. Lit., studierten das K-Analogon von **1** in NH_3 bei -40°C .
- [3] Lithium-(cyclopentadienyliden)ethanolat (Li-Enolat des Methylketons) ist bei 55°C konformationsstabil ($\Delta G^+(55^\circ\text{C}) > 18$ kcal/mol), während die Rotation um C5C6 in Lithium-cyclopentadienyliden(methoxy)-methanolat (Li-Enolat des Methylesters) bei -14°C einfriert ($\Delta G^+(-14^\circ\text{C}) = 13.0 \pm 0.2$ kcal/mol); G. Boche, R. Eiben, W. Thiel, *Angew. Chem.* **94** (1982) 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 688; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1535; somit hängt diese Barriere erheblich von der Stärke des Acceptor-substituenten ab.
- [4] 3: Auch die Rotation um die C6N-Bindung ist von Interesse: Erst bei -100°C ist eine Verbreiterung und bei -106°C eine Aufspaltung des *N*-Methylsignals zu beobachten ($\Delta G^+(-106^\circ\text{C}) \approx 8$ kcal/mol). Die C6N-Bindung sollte damit deutlich weniger Doppelbindungscharakter als eine normale „Amid-Bindung“ haben. Dies ist in Einklang mit Bindungslängen: ≈ 1.34 Å für CN in Amiden: W. E. Stewart, T. H. Siddall, III, *Chem. Rev.* **70** (1970) 517; C8N in **1**·2THF: 1.435 Å. Röntgen-Strukturanalyse von **1**·2THF, W. Bauer, T. Laube, D. Seebach, *Chem. Ber.*, im Druck. Wir danken Professor Seebach für das Manuskript.
- [5] a) M. J. S. Dewar, N. Trinajstic, *Tetrahedron* **26** (1970) 4269; b) A. W. Zwaard, A. M. Brouwer, J. J. C. Mulder, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **101** (1982) 137; c) A. W. Zwaard, Ph. D. Thesis, Universität Leiden 1983; d) W. Thiel, G. Boche, unveröffentlicht; siehe auch R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **6** (1973) 393.
- [6] Zum Beispiel S. W. Staley, A. W. Orvedal, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 3382.

Bromessigsäureethylester lieferte den Diester **1** (KOH, Tetrahydrofuran (THF); 67%; $\text{Fp} = 108-109^\circ\text{C}$)^[3], der zur Dicarbonsäure **2** verseift wurde (K_2CO_3 , EtOH/H₂O; 98%; $\text{Fp} = 236^\circ\text{C}$)^[3]. Zur Herstellung des Bis(*N*-hydroxysuccinimidesters) **3** als aktivierte Carbonsäurekomponente für die Amid-Cyclisierung zu **8** wurde **2** mit *N*-Hydroxysuccinimid umgesetzt (Dicyclohexylcarbodiimid, Dioxan; 84%; $\text{Fp} = 156^\circ\text{C}$)^[3,4]. Einleiten von Ammoniak in die Reaktionslösung von **3** führte zum Triamid **4** (84%; $\text{Fp} = 240-241^\circ\text{C}$)^[3], welches zur Cyclisierungskomponente **5** reduziert wurde (B_2H_6 , THF; farbloses Glas; 96%)^[3]. **3** reagierte mit **5** zum Makrocyclus **8** (CH_2Cl_2 , 0°C , Verdünnungsprinzip; 41%; $\text{Fp} > 335^\circ\text{C}$, Zers.)^[3], dessen Reduktion die cyclische Vorstufe **9** für die Cyclisierung zum Makrobicyclus ergab (B_2H_6 , THF; 96%; $\text{Fp} = 240-241^\circ\text{C}$)^[3].



	R	R'
1	EtO-CO	Ac
2	HO-CO	Ac
3	Succinimido-O-CO	Ac
4	H ₂ N-CO	Ac
5	H ₂ N-CH ₂	Et
6	HO-CO	PhCH ₂ O-CO
7	Cl-CO	PhCH ₂ O-CO



8, R = Ac, X = O
9, R = Et, X = 2H

Sphärische Wirtmoleküle zur Komplexierung aromatischer Kohlenwasserstoffe in wässriger Lösung

Von *François Diederich** und *Klaus Dick*

Kürzlich haben wir über 1:1-Einschlußkomplexe eines flachen, cyclophanartigen Wirtmoleküls mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in wässriger Lösung berichtet^[1]. Die Eigenschaften der Komplexe von sphärischen Wirtmolekülen mit anionischen oder kationischen Gästen^[2] veranlaßten uns, sphärische, wasserlösliche Makrocyclen mit einem unpolaren Hohlraum definierter Größe herzustellen, die neutrale Arene in wässriger Lösung komplexieren.

Die Synthese der für die Cyclisierungsschritte benötigten Vorstufen **3**, **5** und **7** geht von *N*-Acetyl-4,4-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)piperidin^[1a,b] aus. Umsetzung mit

Zur Herstellung der für die Cyclisierung benötigten zweiten Komponente **7** wurde **1** verseift (2 N NaOH, 6 h, 100°C); das Rohprodukt wurde mit Chlorameisensäurebenzylester zur Dicarbonsäure **6** umgesetzt (92%; $\text{Fp} = 95^\circ\text{C}$, Zers.)^[3]. Das aus **6** mit Sulfinylchlorid in Benzol erhaltene Dichlorid **7** ergab ohne weitere Reinigung mit **9** den Makrobicyclus **10** [Toluol, 0°C , Verdünnungsprinzip; 38%; $\text{Fp} = 189^\circ\text{C}$, Zers.; FAB-MS^[5]: m/z 1385 [100%, ($M^+ + \text{H}$)], 929 (37), 693 (30), 553 (24), 465 (55)]. Katalytische Abspaltung der Amin-Schutzgruppe lieferte **11** [H_2/Pd (10%), EtOH; 98%; $\text{Fp} = 185^\circ\text{C}$]^[3]; reduktive Alkylierung von **11**^[6] ergab das Wirtmolekül **12** (CH_3COOH , NaBH_4 , 55°C , 12 h; 55%; $\text{Fp} = 180^\circ\text{C}$)^[3]. **11** wurde zu **13** acetyliert (Ac_2O ; 85%; $\text{Fp} = 200^\circ\text{C}$)^[3], das sich zum Wirtmolekül **14** reduzieren ließ (B_2H_6 , THF; 79%;

* Dr. F. Diederich, K. Dick
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg