

Abb. 1. Struktur des Komplexes 5 im Kristall. Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $Z=2$ ,  $a=8.128(3)$ ,  $b=9.075(3)$ ,  $c=16.659(4)$  Å,  $\beta=93.18(3)^\circ$ ,  $\rho_{\text{ber}}=1.62$ ,  $\rho_{\text{exp}}=1.615$  mg/mm<sup>3</sup>,  $R_1=0.028$  (0.034),  $R_2=0.036$  (0.037) für 1772 (2167) Reflexe ( $I_{\text{obs}} \geq 3\sigma(I)$ ). 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) $^\circ$ ] ist um ca. 20 $^\circ$  aus der Koordinationsebene herausgedreht. Damit sind 4 und 5 mit den entsprechenden SO<sub>2</sub>-Komplexen<sup>[12]</sup> strukturell eng verwandt.

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

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

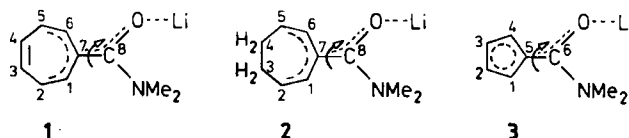
Eingegangen am 24. Mai,  
ergänzt am 31. Juli 1984 [Z 849]

- [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. 40 ff.
- [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 $^\circ$ C in Gegenwart von [Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X] (X = Cl, Br) und isolierten Komplexe, die sie nach Elementaranalyse und IR-Spektrum als [Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(SO)(μ-X)]<sub>2</sub> beschrieben: K. S. Arulsamy, 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. Sauers, *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 Bekerom, *ibid.* 134 (1977) 237; R. Meij, D. J. Stufkens, K. Vrieze, W. van Gerresheim, C. H. Stam, *ibid.* 164 (1979) 353.
- [11] 250 mg (0.5 mmol) [(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> werden in 15 mL Toluol mit 0.4 mL (2.0 mmol) PiPr<sub>3</sub> nach [10] zu 2 umgesetzt. Man kühlt auf -70 $^\circ$ 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 $^\circ$ C (Zers.). Analog erhält man den Ir-Komplex 5 bei 0 $^\circ$ C in 68% Ausbeute als grünschwarze Kristalle, Fp = 155 $^\circ$ 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<sup>\*(1)</sup> dieser Verbindungsklasse.



Die 100 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Lithium-dimethyl-amino(cycloheptatrienyliden)methanolat 1 sind temperaturabhängig (Abb. 1)<sup>[2]</sup>. Bei 39 $^\circ$ C sind die Signale von H<sup>1</sup> und H<sup>6</sup> ( $\delta=5.17$  und 4.93; eine Zuordnung wurde nicht vorgenommen) getrennt, während sie aufgrund der schnellen Rotation um die C<sup>7</sup>C<sup>8</sup>-Bindung bei 70 $^\circ$ C koaleszieren und bei 83 $^\circ$ C zu einem Dublett aufspalten. Für die Rotationsbarriere in 1 errechnet sich daraus die freie Aktivierungsenthalpie zu  $\Delta G^\ddagger(70^\circ\text{C})=17.5\pm 0.5$  kcal/mol. Ähnlich wurde die Barriere für die Rotation um C<sup>7</sup>C<sup>8</sup> im dihydroanalogen 2 ermittelt ( $\Delta G^\ddagger(25^\circ\text{C})=14.0\pm 0.5$  kcal/mol). Die Rotation um C<sup>5</sup>C<sup>6</sup> in 3 konnte dagegen selbst bei -106 $^\circ$ C nicht eingefroren werden, d. h.  $\Delta G^\ddagger(-106^\circ\text{C}) < 8$  kcal/mol<sup>[3,4]</sup>.

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

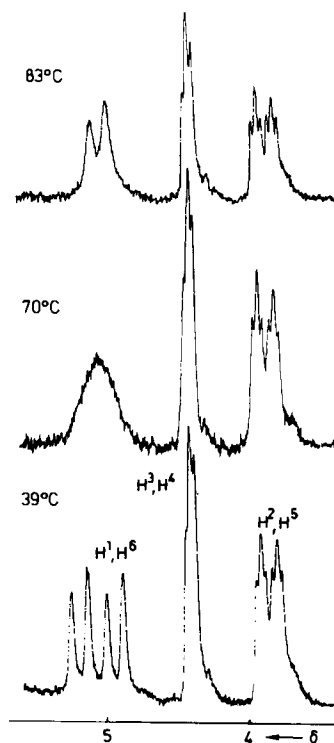


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (100 MHz) von 1 in [D<sub>8</sub>]Tetrahydrofuran (THF) bei 83, 70 und 39 $^\circ$ C.

\* 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  $6\pi$ -Delokalisierung („Aromatizität“) in **3** erklärt die niedrigere Rotationsbarriere in **3** ( $\Delta\Delta G^\ddagger > 6$  kcal/mol):  $8\pi$ -„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)<sup>[4]</sup>, und auch MO-Rechnungen an diversen Cycloheptatrienid-Ionen führen zu solchen Strukturen<sup>[5]</sup>, was mit der geringen Differenz der  $\Delta G^\ddagger$ -Werte in Einklang steht. Zugleich zeigen Cycloheptatrienid-Ion-Derivate paratrophe Verschiebungen der Signale im  $^1H$ -NMR-Spektrum<sup>[2b,6]</sup>.

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  $-10^\circ C$ ; 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  $-40^\circ C$ .
- [3] Lithium-(cyclopentadienyliden)ethanolat (Li-Enolat des Methylketons) ist bei  $55^\circ C$  konformationsstabil ( $\Delta G^\ddagger(55^\circ C) > 18$  kcal/mol), während die Rotation um  $CSC6$  in Lithium-cyclopentadienyliden(methoxy)-methanolat (Li-Enolat des Methylsters) bei  $-14^\circ C$  einfriert ( $\Delta G^\ddagger(-14^\circ C) = 13.0 \pm 0.2$  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 Acceptorsubstituenten ab.
- [4] **3**: Auch die Rotation um die  $C6N$ -Bindung ist von Interesse: Erst bei  $-100^\circ C$  ist eine Verbreiterung und bei  $-106^\circ C$  eine Aufspaltung des *N*-Methylsignals zu beobachten ( $\Delta G^\ddagger(-106^\circ C) \approx 8$  kcal/mol). Die  $C6N$ -Bindung sollte damit deutlich weniger Doppelbindungscharakter als eine normale „Amid-Bindung“ haben. Dies ist in Einklang mit Bindungslängen:  $\approx 1.34$  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. Trinajstić, *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.

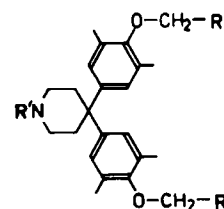
## Sphärische Wirtmoleküle zur Komplexierung aromatischer Kohlenwasserstoffe in wäßriger Lösung

Von François Diederich\* und Klaus Dick

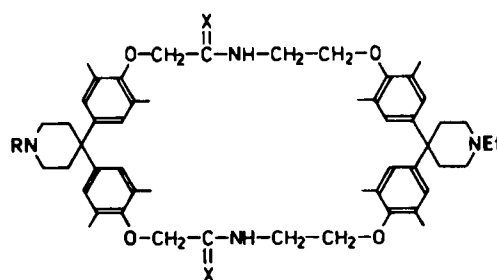
Kürzlich haben wir über 1:1-Einschlußkomplexe eines flachen, cyclophanartigen Wirtmoleküls mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in wäßriger Lösung berichtet<sup>[1]</sup>. Die Eigenschaften der Komplexe von sphärischen Wirtmolekülen mit anionischen oder kationischen Gästen<sup>[2]</sup> veranlaßten uns, 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<sup>[1a,b]</sup> aus. Umsetzung mit

Bromessigsäureethylester lieferte den Diester **1** (KOH, Tetrahydrofuran (THF); 67%; Fp =  $108-109^\circ C$ )<sup>[3]</sup>, der zur Dicarbonsäure **2** verseift wurde ( $K_2CO_3$ , EtOH/ $H_2O$ ; 98%; Fp =  $236^\circ C$ )<sup>[3]</sup>. 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%; Fp =  $156^\circ C$ )<sup>[3,4]</sup>. Einleiten von Ammoniak in die Reaktionslösung von **3** führte zum Triamid **4** (84%; Fp =  $240-241^\circ C$ )<sup>[3]</sup>, welches zur Cyclisierungskomponente **5** reduziert wurde ( $B_2H_6$ , THF; farbloses Glas; 96%)<sup>[3]</sup>. **3** reagierte mit **5** zum Makrocyclus **8** ( $CH_2Cl_2$ ,  $0^\circ C$ , Verdünnungsprinzip; 41%; Fp  $> 335^\circ C$ , Zers.)<sup>[3]</sup>, dessen Reduktion die cyclische Vorstufe **9** für die Cyclisierung zum Makrobicyclus ergab ( $B_2H_6$ , THF; 96%; Fp =  $240-241^\circ C$ )<sup>[3]</sup>.



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



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

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