

wie Toluol löslich sind, unterstützt die Feststellung, daß auch in **1a** und **2** die sehr polaren Zn-X-Einheiten in einer hydrophoben Ligandenumgebung verborgen sind. Hieraus sollte auch eine ungewöhnliche Reaktivität dieser Zn-X-Einheiten resultieren.

Eingegangen am 17. April 1990 [Z 3916]

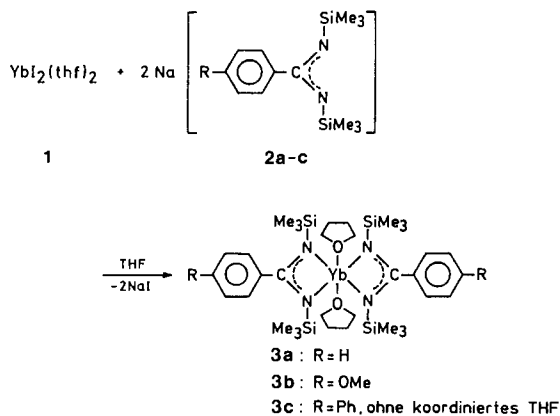
- [1] T. G. Spiro (Hrsg.): *Zinc Enzymes*, Wiley, New York 1983.  
 [2] R. H. Prince in G. Wilkinson (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon, Oxford 1987, Bd. 5, S. 926–1045.  
 [3] a) R. Yang, L. J. Zompa, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1499; b) A. Sabatini, A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 519; J. Wirbser, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht; c) R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1030; d) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3170.  
 [4] R. S. Brown, N. J. Curtis, J. Huguet, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6953.  
 [5] S. Trofimenko, J. Calabrese, J. S. Thompson, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1507.  
 [6] Alle kristallographischen Details werden in einer ausführlichen Publikation gegeben. Die wichtigste der hier beschriebenen Verbindungen, **2**, kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 1015.9(8)$ ,  $b = 2275.4(5)$ ,  $c = 2544.7(6)$  pm,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.32 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $M_{\text{Ox}}\text{-Strahlung}$ ,  $\mu = 9.6 \text{ cm}^{-1}$ , 3652 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ ,  $R = 0.074$ .  
 [7] I. B. Gorrell, A. Looney, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 220.  
 [8] Vgl. J. Boersma in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1982, Bd. 2, S. 823–851.  
 [9] a) P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 121; b) D. T. Corwin, S. A. Koch, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 493, zit. Lit.  
 [10] Vgl. P. Woolley, *Nature (London)* 258 (1975) 677; E. Kimura, T. Koike, K. Toriumi, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3687.

## Ytterbium(II)-benzamidinate, eine neue Klasse hochreaktiver Lanthanoid(II)-Komplexe\*\*

Von Michael Wedler, Mathias Noltemeyer, Ursula Pieper, Hans-Georg Schmidt, Dietmar Stalke und Frank T. Edelmann\*

Die Entdeckung einer einfachen Synthese für Samariumdiodid durch Kagan et al. steht am Beginn einer eindrucksvollen Entwicklung der Organolanthanoid(II)-Chemie<sup>[1]</sup>. Angesichts der enorm gestiegenen Bedeutung zweiwertiger Lanthanoide in der präparativen Organischen Chemie<sup>[2]</sup> ist jedoch die Anzahl löslicher, vollständig charakterisierter Derivate noch erstaunlich klein<sup>[3, 4]</sup>. Zu den gut untersuchten Verbindungen gehören hauptsächlich die Decamethylmetallocene  $(C_5Me_5)_2M$  ( $M = \text{Sm, Eu, Yb}$ ), die Bis(trimethylsilyl)amide  $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2$  ( $M = \text{Sm, Eu, Yb}$ ) und  $(C_6F_5)_2Yb(\text{thf})_4$ <sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über Synthese, Struktur und Reaktivität von silylierten Ytterbium(II)-benzamidinaten. Diese Verbindungen repräsentieren eine neue Klasse löslicher, hochreaktiver Lanthanoid(II)-Komplexe.

Ytterbiumdiodid **1**<sup>[1]</sup> reagiert mit Natrium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinaten **2**<sup>[5, 6]</sup> in THF zu tiefroten Lösungen, aus denen die schwarzroten Ytterbium(II)-benzamidinate **3** in guter Ausbeute isoliert werden können. Erwartungsgemäß sind die Ytterbium(II)-benzamidinate **3a–c** sehr oxidationsempfindlich. Als Oxidationsprodukte lassen sich die homoleptischen Ytterbium(III)-benzamidinate  $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{Yb}$  nachweisen<sup>[7]</sup>. Die  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten bewirken eine hervorragende Löslichkeit in unpolaren



ren Lösungsmitteln wie Toluol, Cyclohexan oder *n*-Hexan; die Lanthanoid(II)-acetate  $\text{Sm}(\text{OAc})_2$  und  $\text{Yb}(\text{OAc})_2$  wurden dagegen als unlöslich beschrieben<sup>[1b]</sup>.

Während **3c** THF-frei kristallisiert, läßt sich für **3a** und **3b** das Vorliegen von Bis-THF-Addukten <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch eindeutig belegen. Für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)<sup>[8]</sup> geeignete Ein-

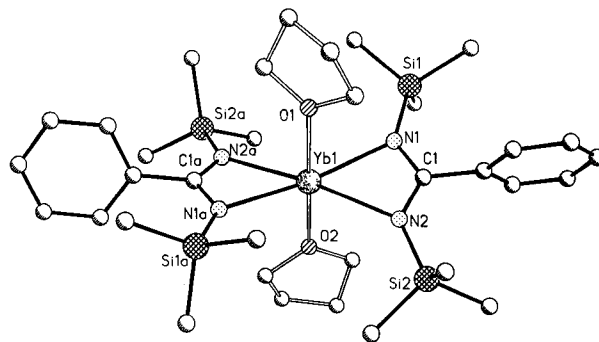


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Yb1-N1 246.8(2), Yb1-N2 247.8(2), Yb1-O1 242.4(3), Yb1-O2 240.6(3); N1-C1-N2 120.4(2), N1-Yb1-N2 55.6(1), N1-Yb1-N1a 169.0(1), N2-Yb1-N2a 170.1(1).

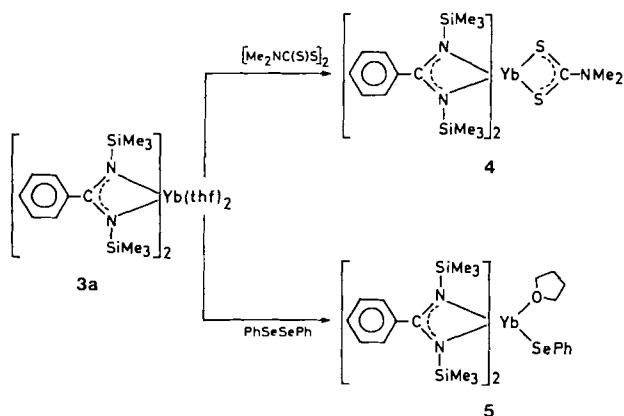
kristalle von **3a** erhielten wir durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan. Das Ytterbiumatom ist stark verzerrt oktaedrisch koordiniert und liegt mit den Sauerstoffatomen der *trans*-ständigen THF-Moleküle auf einer zweizähligen Drehachse. Die Si-N-C-N-Si-Einheiten der Benzamidinatoliganden sind planar, aufgrund der sterisch anspruchsvollen  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten jedoch um  $26.3^\circ$  gegeneinander verdreht. Die Yb-N-Bindungslängen (Mittelwert 248 pm) sind vergleichbar mit denen in  $\text{Na}[\text{Yb}^{\text{II}}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  (Yb-N: 238, 244, 247 pm)<sup>[9]</sup>. Eine Konjugation der  $\pi$ -Systeme der Phenylringe und der Amidinato-Einheiten der Chelatliganden kann aufgrund des großen Diederwinkels ( $77.3^\circ$ ) ausgeschlossen werden.

Ytterbium(II)-Verbindungen sind starke Reduktionsmittel ( $E^\circ \text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+} = -1.15 \text{ V}$ )<sup>[4]</sup>. Die hohe Reaktivität der Benzamidinate **3** läßt sich zur Synthese neuartiger Ytterbium(III)-Komplexe ausnutzen. S-S- und Se-Se-Bindungen werden von **3a** leicht und quantitativ gespalten. So erhält man durch Umsetzung mit Tetramethylthiuramdisulfid farbloses **4**. Mit  $\text{PhSeSePh}$  entsteht in guter Ausbeute gelbes, kristallines **5**.

Der Übergang von diamagnetischen Ytterbium(II)- zu paramagnetischen Ytterbium(III)-Komplexen zeigt sich eindrucksvoll in den stark temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **4** und **5**. Laut Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup>

[\*] Dr. F. T. Edelmann, M. Wedler, Dr. M. Noltemeyer, U. Pieper, H.-G. Schmidt, Dr. D. Stalke  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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



handelt es sich bei beiden Folgeprodukten um sechsfach koordinierte Komplexe. In **4** (Abb. 2) verdrängt der chelatierende Dithiocarbamatoligand beide THF-Moleküle des Edukts. Abstände und Winkel im  $\text{YbS}_2\text{CNEt}_2$ -Teil des

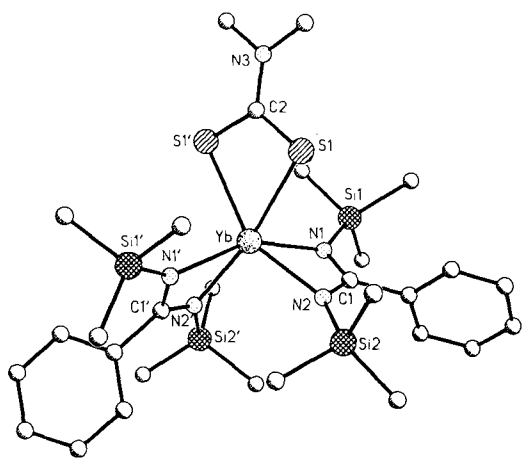


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Yb-N1 231.9(8), Yb-N2 229.8(6), Yb-N1' 230.5(8), Yb-N2' 232.3(7), Yb-S1 274.5(3), Yb-S1' 273.0(3); N1-C1-N2 119.0(8), N1-Yb-N2 59.6(2), N1'-C1'-N2' 118.2(7), N1'-Yb-N2' 59.3(3), S1-C2-S1' 120.1(5), S1-Yb-S1' 65.6(1).

Moleküls gleichen weitgehend denen im  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)^{[10]}$ . In **5** (Abb. 3) liegt ein monomeres Ytterbium(III)-selenolat mit endständigem PhSe-Liganden vor. Die ursprünglich *trans*-ständigen Chelatliganden sind in **4**

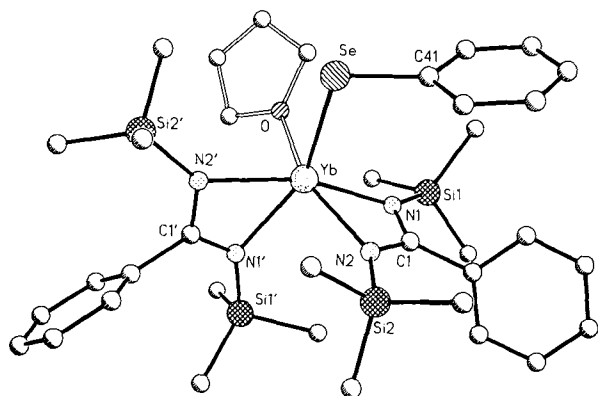


Abb. 3. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Yb-Se 280.5(1), Yb-N1 230.5(8), Yb-N2 226.5(7), Yb-N1' 236.6(7), Yb-N2' 233.4(8), Yb-O 233.6(6); Yb-Se-C(41) 105.3(3), N1-C1-N2 117.8(8), N1'-C1'-N2' 118.7(8), N1-Yb-N2 59.8(3), N1'-Yb-N2' 58.5(3).

und **5** abgewinkelt. Hier zeigt sich besonders augenfällig die strukturelle Analogie zwischen den  $\text{Cp}^*$ -Komplexen  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)^{[10]}$  und  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb}(\text{NH}_3)\text{TePh}^{[11]}$  einerseits und den Benzamidinaten **4** und **5** andererseits.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in entgastem Lösungsmitteln unter  $\text{N}_2$  durchgeführt. Es wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

**1:** Zu 1.08 g (6.25 mmol) Yb-Pulver tropft man eine Lösung von 1.41 g (5.00 mmol) 1,2-Diiodethan in 150 mL THF und läßt 24 h bei Raumtemperatur rühren. Die blaßgelbe Lösung von  $\text{YbI}_2$  kann direkt für die nachfolgenden Umsetzungen verwendet werden.

**3a-c:** Zu 5 mmol **1** in 150 mL THF tropft man 10 mmol **2**, gelöst in 30 mL THF. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das THF im Vakuum vollständig abgezogen. Man extrahiert den Rückstand mit 150 mL *n*-Hexan (**3c**: Toluol), filtriert über Celite und engt das Filtrat auf ca. 30 mL ein. Abkühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  liefert schwarzrote Kristalle. **3a:** Ausbeute 2.30 g (55%);  $\text{Fp} = 150\text{--}155^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.03\text{--}7.32$  (m, 10 H, Ph), 4.43 (m, 8 H, THF), 2.00 (m, 8 H, THF), 0.14 (s, 36 H, SiMe<sub>3</sub>); EI-MS (70 eV):  $m/z$ : 844 ( $M^+$ , 1%), 700 ( $M^+ - 2\text{THF}$ , 15), 263 ( $\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2$ , 37), 146 (SiMe<sub>3</sub>, 100), 73 (SiMe<sub>3</sub>, 56). **3b:** Ausbeute 1.65 g (37%);  $\text{Fp} = 117^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.16$  (m, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.70 (m, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3.84 (m, 8 H, THF), 3.26 (s, 6 H, OMe), 1.57 (m, 8 H, THF), 0.12 (s, 36 H, SiMe<sub>3</sub>); EI-MS (70 eV):  $m/z$ : 760 ( $M^+ - 2\text{THF}$ , 5%), 133 ( $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CN}$ , 100).

**3c:** Ausbeute 4.15 g (97%), Zers. ab ca.  $200^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.63\text{--}7.88$  (m, 18 H,  $\text{PhC}_6\text{H}_4$ ), 0.22 (s, 36 H, SiMe<sub>3</sub>); EI-MS:  $m/z$ : 853 ( $M^+$ , 100%), 513 ( $\text{PhC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Yb}$ , 16).

**4:** Zu 2.03 g (2.4 mmol) **3a** in 60 mL *n*-Hexan gibt man 0.29 g (1.2 mmol)  $[\text{Me}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}]_2$  und läßt 12 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Filtration über Celite wird das Filtrat auf 30 mL eingeeengt und auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt. Im Verlauf von 2–3 d erhält man farblose Kristalle. Ausbeute 0.64 g (33%);  $\text{Fp} = 147^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $32^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.00$  ( $\nu_{1/2} = 19$  Hz, 36 H, SiMe<sub>3</sub>), 2.42 (s, 6 H, NMe<sub>2</sub>),  $-1.94$  (t, 2 H, *p*-Ph),  $-3.80$  ( $\nu_{1/2} = 16$  Hz, 4 H, *m*-Ph),  $-21.48$  ( $\nu_{1/2} = 16$  Hz, 4 H, *o*-Ph); EI-MS:  $m/z$ : 820 ( $M^+$ , 24%), 700 ( $M^+ - \text{Me}_2\text{NCS}_2$ , 100).

**5:** Zu 1.40 g (1.66 mmol) **3a** in 70 mL *n*-Hexan tropft man eine Lösung von 0.26 g (0.83 mmol) PhSeSePh in 30 mL *n*-Hexan und läßt 12 h bei Raumtemperatur rühren. Dabei erfolgt ein Farbumschlag von tiefrot nach gelb. Man filtriert über Celite und engt das Filtrat auf 20 mL ein. Abkühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  liefert 1.02 g (66%) leuchtend gelbe Kristalle.  $\text{Fp} = 205^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $32^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 50.5$  (m, 4 H, THF), 18.3 (m, 4 H, THF), 13.5 ( $\nu_{1/2} = 36$  Hz, 4 H, SePh), 7.7 ( $\nu_{1/2} = 16$  Hz, 1 H, SePh), 3.5 ( $\nu_{1/2} = 169$  Hz, 36 H, SiMe<sub>3</sub>),  $-0.5$  ( $\nu_{1/2} = 8$  Hz, 2 H, *p*-Ph),  $-1.9$  ( $\nu_{1/2} = 17$  Hz, 4 H, *m*-Ph),  $-15.6$  ( $\nu_{1/2} = 46$  Hz, 4 H, *o*-Ph); EI-MS:  $m/z$ : 700 ( $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]\text{Yb}$ , 26%), 437 ( $\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Yb}$ , 9), 73 (SiMe<sub>3</sub>, 100).

Eingegangen am 5. März 1990 [Z 3832]

- [1] a) J. L. Namy, P. Girard, H. B. Kagan, *Nouv. J. Chim.* 1 (1977) 5; b) J. L. Namy, P. Girard, H. B. Kagan, P. E. Caro, *ibid.* 5 (1981) 479.
- [2] H. B. Kagan, J. L. Namy, *Tetrahedron* 42 (1986) 6573.
- [3] H. Schumann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 474.
- [4] W. J. Evans, *Polyhedron* 6 (1987) 803.
- [5] R. T. Boeré, R. T. Oakley, R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* 331 (1987) 161.
- [6] M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F. T. Edelman, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 388 (1990) 21.
- [7] M. Wedler, *Dissertation*, Universität Göttingen 1990.
- [8] Kristallstrukturanalysen von **3a**, **4** und **5**: **3a** ( $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_4\text{Yb}$ ,  $M = 844.4$  g mol<sup>-1</sup>) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbcn*,  $a = 1827.5(1)$ ,  $b = 1292.9(1)$ ,  $c = 1789.4(1)$  pm,  $V = 4.228$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.33$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.35$  mm<sup>-1</sup>, 7025 gemessene Intensitäten,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ . Von den 3707 unabhängigen Reflexen waren 3027 mit  $F > 3\sigma(F)$  beobachtet. Strukturlösung: Patterson-Methode (SHELX-86[12]); 206 Parameter wurden verfeinert; Extinktionskorrektur, Verfeinerung des Extinktionskoeffizienten auf 0.00025.  $R = 0.023$ ,  $R_w = 0.024$ ; GOF = 1.31, Restelektronendichte:  $\pm 5.2 \times 10^{-2}$  e nm<sup>-3</sup>. **4** ( $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{S}_2\text{Si}_4\text{Yb}$ ,  $M = 820.3$  g mol<sup>-1</sup>) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n*,  $a = 1124.8(1)$ ,  $b = 3489.1(2)$ ,  $c = 1166.6(1)$  pm,  $\beta = 117.94(1)^\circ$ ,  $V = 4.045$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.35$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.54$  mm<sup>-1</sup>, 6615 gemessene Intensitäten,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ . Von den 5207 unabhängigen Reflexen waren 4657 mit  $F > 3\sigma(F)$  beobachtet. Strukturlösung: Patterson-Methode (SHELX-86[12]). Es wurden 370 Parameter verfeinert.  $R = 0.038$ ,  $R_w = 0.070$ ; GOF = 2.27, Restelektronendichte:  $\pm 6.1 \times 10^{-2}$  e nm<sup>-3</sup>. **5** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{59}\text{N}_4\text{OSi}_4\text{Yb}$ ,  $M = 928.2$  g mol<sup>-1</sup>) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n*,  $a = 1144.4(1)$ ,  $b = 1905.6(2)$ ,  $c = 2101.7(4)$  pm,  $\beta = 105.45(4)^\circ$ ,  $V = 4.418$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.40$  Mg m<sup>-3</sup>,

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.99 \text{ mm}^{-1}$ , 6755 gemessene Intensitäten,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ . Von den 5728 unabhängigen Reflexen waren 4281 mit  $F > 3\sigma(F)$  beobachtet. Strukturlösung: Patterson-Methode (SHELX-86[12]). Es wurden 424 Parameter verfeinert.  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.051$ . GOF = 1.40. Restelektronendichte:  $\pm 1.2 \times 10^{-3} \text{ e nm}^{-3}$ . Die Datensätze wurden auf einem Stoe-AED mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ nm}$ ) bei  $T = -85^\circ\text{C}$  (3a) und  $T = 25^\circ\text{C}$  (4 und 5) gesammelt. Semiempirische Absorptionskorrektur (XEMP[12]) (3a: 216 Daten, 4: 168 Daten, 5: 210 Daten). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen[11]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54571, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] T. Don Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2271.

[10] T. Don Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2644.

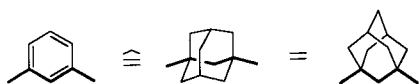
[11] D. J. Berg, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* 7 (1988) 1858.

[12] G. M. Sheldrick, *SHELX-86*, Programm zur Strukturlösung und Verfeinerung, Göttingen 1986.

## Das erste verklammerte und stark deformierte Adamantan\*\*

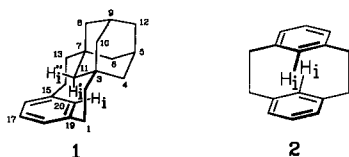
Von Fritz Vögtle\*, Joachim Dohm und Kari Rissanen

Können Benzolringe in gespannten Makrocyclen durch Adamantan-Bausteine ersetzt werden? Wenn ja, stünde ein allgemeines Konzept zur Verfügung, die Lipophilie, Ringspannung, Hohlraumgröße und -gestalt von Cyclophanen und Wirtverbindungen zu variieren. Winkelvergleiche zwischen Adamantan und Benzol (Schema 1) zeigen, daß die Brückenkopf-Bindungen in 1,3-Stellung wie die *m*-Phenyl-Bindungen einen Winkel von ca.  $120^\circ$  bilden.



Schema 1.

Für das in diesem Sinne von uns konzipierte neue Kohlenwasserstoff-Phan 1 war eine grundsätzlich andere Stereochemie als für das bekannte [2.2]Metacyclophan 2 zu erwarten, da drei intraannulare  $\text{H}_i$ -Wasserstoffatome ins Zehnring-Innere ragen.

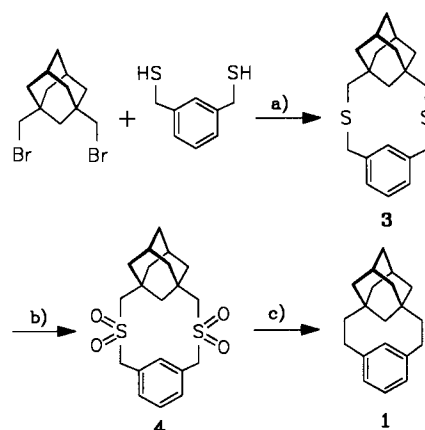


Die Synthese von 1 ( $\text{Fp} = 78\text{--}79.5^\circ\text{C}$ ) gelang über die Dithia[3.3]cyclophan-Route, ausgehend von 1,3-Bis(mercaptomethyl)benzol und 1,3-Bis(brommethyl)adamantan<sup>[1]</sup>

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. J. Dohm  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Dr. Kari Rissanen  
Department of Chemistry  
University of Jyväskylä  
Kyläkinkatu 1–3, SF-40100 Jyväskylä (Finnland)

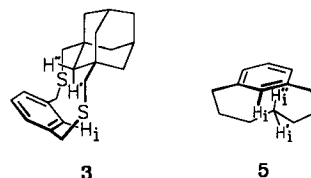
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 334: Wechselwirkungen in Molekülen), dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für J. D.) und der Bayer AG, Leverkusen, gefördert (Adamantan-Spende). Dr. G. Eckhardt und C. Schmidt danken wir für EI-Massenspektren bzw. NMR-Spektren.



Schema 2. a) Verdünnungsprinzip, 2 Äquiv. NaOH, EtOH/ $\text{C}_6\text{H}_6$  (4:1), 78 h Rückfluß, 12 h Raumtemperatur, 40%; b) HOAc,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), 5 h Rückfluß, 65%; c)  $10^{-4}$  Torr,  $550^\circ\text{C}$ , 50%.

zum Dithia[3.3]phan 3 (40% Ausb.)<sup>[2]</sup> mit anschließender Sulfonypyrolyse (50% Ausb.)<sup>[3]</sup> (Schema 2).

Das „[2.2](1,3)Adamantanometacyclophan“ 1<sup>[4]</sup> ergibt einen intensiven Molekülpeak im Massenspektrum ( $m/z$  266) und charakteristische  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Die Signale von  $\text{H}_i'$  und  $\text{H}_i''$  sind stark hochfeldverschoben ( $\delta = -0.10$  und  $+0.06$ )<sup>[5]</sup>, während  $\text{H}_i$  am Benzolring bei  $\delta = 7.75$  absorbiert. Noch stärker hochfeldverschobene Signale (bis zu  $\delta = -2.18$ ) bieten das Dithiaphan 3 und das Disulfon 4 (vgl. Tabelle 1).



Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1 bleibt auch bei  $116^\circ\text{C}$  (90 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ) und bei  $126^\circ\text{C}$  (90 MHz;  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) weitgehend unverändert; lediglich das AB-Muster der Signale von  $\text{H}_i'$  und  $\text{H}_i''$  geht in ein AM-Muster über, wobei das Signal des stärker abgeschirmten  $\text{H}_i'$  zu noch höherem, das des weniger abgeschirmten  $\text{H}_i''$  zu tieferem Feld verschoben wird (vgl. Tabelle 1). Die Erhöhung der Temperatur hat of-

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen intraannularer Protonen in 1, 3, 4 sowie 5 und 2.

Verb.	$\delta(\text{H}_i)$	$\delta(\text{H}_i')$	$\delta(\text{H}_i'')$	$T/^\circ\text{C}$	Solvens
1	7.75	-0.10	0.06	25	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$ [a]
		-0.18	-0.04	25	$\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ [b]
		-0.27	0.29	126	$\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ [b]
		-0.07	0.27	25	$[\text{D}_8]\text{Toluol}$ [b]
		-0.12	0.50	116	$[\text{D}_8]\text{Toluol}$ [b]
3	7.63	1.41	-2.18	25	$\text{CDCl}_3$ [a,c]
4	7.67	1.95	-1.72	25	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$ [a,c]
5	7.43 [d]	-0.18	-0.18	25	$\text{CDCl}_3$ [e]
		>0.50	-1.33	-73.5	$\text{CDCl}_3$ [e]
2	4.25			25	$\text{CDCl}_3$

[a] 200 MHz. [b] 90 MHz. [c] Vgl. [2]. [d] 100 MHz, vgl. [6]. [e] 60 MHz, vgl. [6].

fenbar einen Einfluß auf die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem aromatischen System und damit auf den Ringstromeffekt, der die gegenläufige Verschiebung der  $\text{H}_i'$ - und  $\text{H}_i''$ -Signale verursacht. Aus diesen Beobachtungen schließen wir, daß 1 konformativ starr ist und in der *anti*-Konformation vorliegt.