

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]

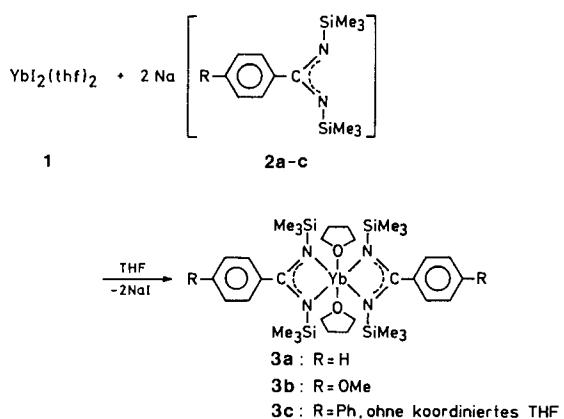
- [1] T. G. Spiro (Hrsg.): *Zinc Enzymes*, Wiley, New York 1983.
- [2] R. H. Prince in G. Wilkinson (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon, Oxford 1987, Bd. 5, S. 926–1045.
- [3] a) R. Yang, L. J. Zompa, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1499; b) A. Sabatini, A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 519; J. Wirbser, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht; c) R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1030; d) S. Trofimenco, *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. Trofimenco, 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 orthorhomisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 1015.9(8)$ ,  $b = 2275.4(5)$ ,  $c = 2544.7(6)$  pm,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.32$  g cm $^{-3}$ , Mo $K\alpha$ -Strahlung,  $\mu = 9.6$  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 Samariumdiiodid 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 ( $C_5Me_5)_2M$  ( $M = Sm, Eu, Yb$ ), die Bis(trimethylsilyl)amide  $M[N(SiMe_3)_2]_2(\text{thf})_2$  ( $M = Sm, Eu, Yb$ ) 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.

Ytterbiumdiiodid **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 schwarzen 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  $[RC_6H_4C(NSiMe_3)_2]_3Yb$  nachweisen<sup>[7]</sup>. Die SiMe<sub>3</sub>-Substituenten bewirken eine hervorragende Löslichkeit in unpolaren



ren Lösungsmitteln wie Toluol, Cyclohexan oder *n*-Hexan; die Lanthanoid(II)-acetate  $Sm(OAc)_2$  und  $Yb(OAc)_2$  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-

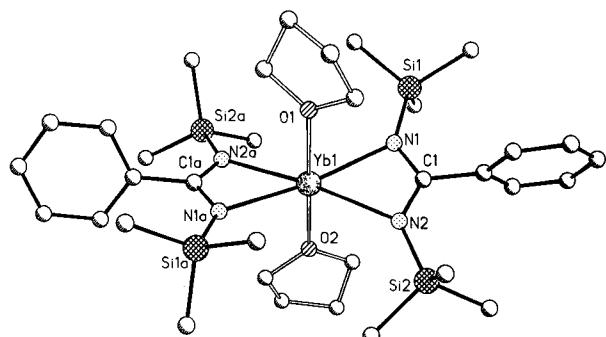


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $Yb1-N1$  246.8(2),  $Yb1-N2$  247.8(2),  $Yb1-O1$  242.4(3),  $Yb1-O2$  240.6(3);  $N1-C1-N2$  120.4(2),  $N1-Yb1-N2$  55.6(1),  $N1-Yb1-N1a$  169.0(1),  $N2-Yb1-N2a$  170.1(1).

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 Benzamidinoliganden sind planar, aufgrund der sterisch anspruchsvollen SiMe<sub>3</sub>-Substituenten jedoch um 26.3° gegeneinander verdreht. Die Yb-N-Bindungslängen (Mittelwert 248 pm) sind vergleichbar mit denen in  $Na[Yb^{II}(N(SiMe_3)_2)_3]$  ( $Yb2N$ : 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°) ausgeschlossen werden.

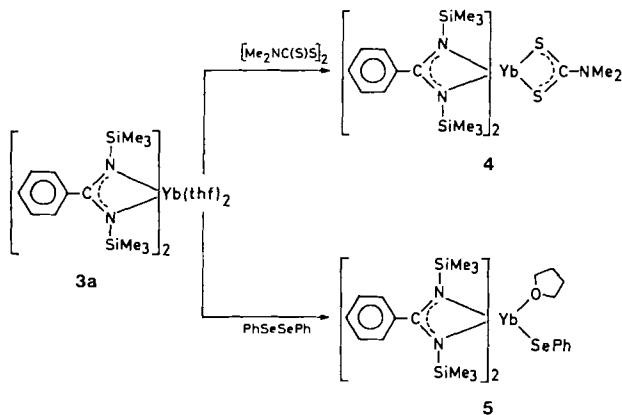
Ytterbium(II)-Verbindungen sind starke Reduktionsmittel ( $E^0 Yb^{3+}/Yb^{2+} = -1.15$  V)<sup>[4]</sup>. Die hohe Reaktivität der Benzamidinate **3** lässt sich zur Synthese neuartiger Ytterbium(III)-Komplexe ausnutzen. S-S- und Se-Se-Bindungen werden von **3a** leicht und quantitativ gespalten. So erhält man durch Umsetzung mit Tetramethylthiuramdisulfid farbloses **4**. Mit 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 chelatisierende Dithiocarbamatoligand beide THF-Moleküle des Edukts. Abstände und Winkel im  $\text{YbS}_2\text{CNMe}_2$ -Teil des

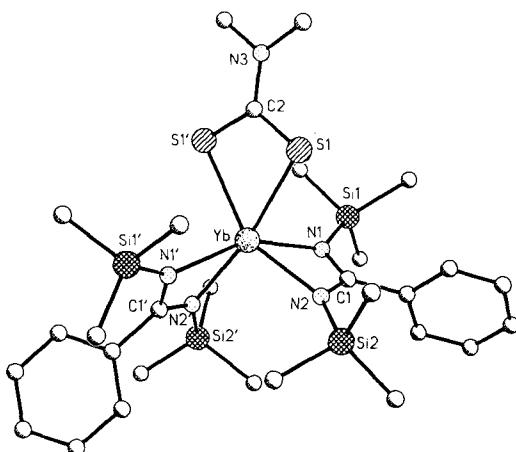


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Yb-N1}$  231.9(8),  $\text{Yb-N2}$  229.8(6),  $\text{Yb-N1'}$  230.5(8),  $\text{Yb-N2'}$  232.3(7),  $\text{Yb-S1}$  274.5(3),  $\text{Yb-S1'}$  273.0(3);  $\text{N1-C1-N2}$  119.0(8),  $\text{N1-Yb-N2}$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

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

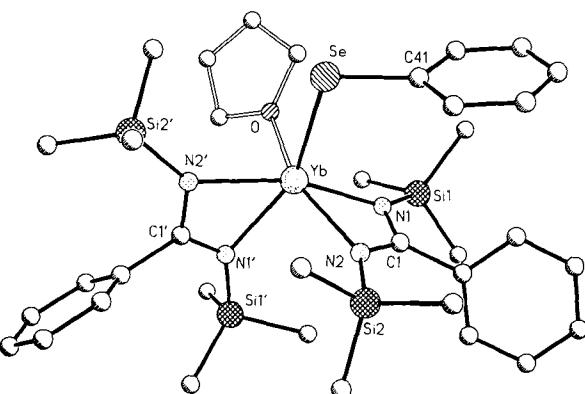


Abb. 3. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Yb-Se}$  280.5(1),  $\text{Yb-N1}$  230.5(8),  $\text{Yb-N2}$  226.5(7),  $\text{Yb-N1'}$  236.6(7),  $\text{Yb-N2'}$  233.4(8),  $\text{Yb-O}$  233.6(6);  $\text{Yb-Se-C(41)}$  105.3(3),  $\text{N1-C1-N2}$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

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

### Experimentelles

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

**1:** Zu 1.08 g (6.25 mmol)  $\text{Yb}$ -Pulver tropft man eine Lösung von 1.41 g (5.00 mmol) 1,2-Diodethan in 150 mL THF und lässt 24 h bei Raumtemperatur röhren: 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 Röhren 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%);  $\text{Fp} = 150 - 155^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.03 - 7.32$  (m, 10 H, Ph), 4.43 (m, 8 H, THF), 2.00 (m, 8 H, THF), 0.14 (s, 36 H,  $\text{SiMe}_3$ ); EI-MS (70 eV):  $m/z$ : 844 ( $M^{+}$ , 1%), 700 ( $M^{+} - 2\text{THF}$ , 15), 263 ( $\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2$ , 37), 146 ( $\text{SiMe}_3$ , 100), 73 ( $\text{SiMe}_3$ , 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,  $\text{SiMe}_3$ ); 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,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.63 - 7.88$  (m, 18 H,  $\text{PhC}_6\text{H}_4$ ), 0.22 (s, 36 H,  $\text{SiMe}_3$ ); 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 röhren. Nach Filtration über Celite wird das Filtrat auf 30 mL eingeeignet 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°C):  $\delta = 7.00$  ( $v_{1/2} = 19$  Hz, 36 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.42 (s, 6 H, OMe),  $-1.94$  (t, 2 H, *p*-Ph),  $-3.80$  ( $v_{1/2} = 16$  Hz, 4 H, *m*-Ph),  $-21.48$  ( $v_{1/2} = 16$  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)  $\text{PhSeSePh}$  in 30 mL *n*-Hexan und lässt 12 h bei Raumtemperatur röhren. 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°C):  $\delta = 50.5$  (m, 4 H, THF), 18.3 (m, 4 H, THF), 13.5 ( $v_{1/2} = 36$  Hz, 4 H, SePh), 7.7 ( $v_{1/2} = 16$  Hz, 1 H, SePh), 3.5 ( $v_{1/2} = 169$  Hz, 36 H,  $\text{SiMe}_3$ ),  $-0.5$  ( $v_{1/2} = 8$  Hz, 2 H, *p*-Ph),  $-1.9$  ( $v_{1/2} = 17$  Hz, 4 H, *m*-Ph),  $-15.6$  ( $v_{1/2} = 46$  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 ( $\text{SiMe}_3$ , 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.

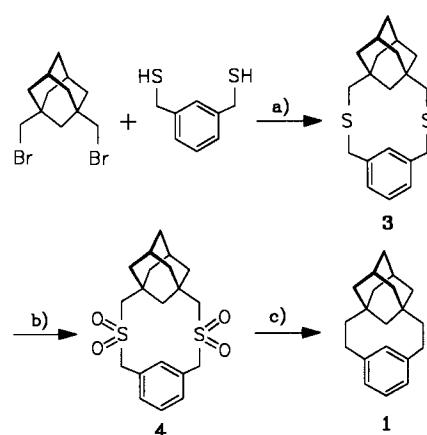
[6] M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 388 (1990) 21.

[7] M. Wedler, *Dissertation*, Universität Göttingen 1990.

[8] Kristallstrukturanalysen von **3a**, **4** und **5**: **3a** ( $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_4\text{Yb}$ ,  $M = 844.4 \text{ g mol}^{-1}$ ) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pbcn$ ,  $a = 1827.5(1)$ ,  $b = 1292.9(1)$ ,  $c = 1789.4(1)$  pm,  $V = 4.228 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.33 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.35 \text{ mm}^{-1}$ . 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:  $\pm 5.2 \times 10^2 \text{ e nm}^{-3}$ . **4** ( $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{S}_2\text{Si}_4\text{Yb}$ ,  $M = 820.3 \text{ g mol}^{-1}$ ) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 1124.8(1)$ ,  $b = 3489.1(2)$ ,  $c = 1166.6(1)$  pm,  $\beta = 117.94(1)^\circ$ ,  $V = 4.045 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.35 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.54 \text{ mm}^{-1}$ . 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:  $\pm 6.1 \times 10^2 \text{ e nm}^{-3}$ . **5** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{OSeSi}_4\text{Yb}$ ,  $M = 928.2 \text{ g mol}^{-1}$ ) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 1144.4(1)$ ,  $b = 1905.6(2)$ ,  $c = 2101.7(4)$  pm,  $\beta = 105.45(4)^\circ$ ,  $V = 4.418 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.40 \text{ Mg m}^{-3}$ .

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.99 \text{ mm}^{-1}$ , 6755 gemessene Intensitäten,  $2\theta_{\max} = 45^\circ$ . 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 Stoer-AED mit Mo $K\alpha$ -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.



Schema 2. a) Verdünnungsprinzip, 2 Äquiv. NaOH, EtOH/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (4:1), 78 h Rückfluß, 12 h Raumtemperatur, 40%; b) HOAc, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), 5 h Rückfluß, 65%; c) 10<sup>-4</sup> Torr, 550 °C, 50%.

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

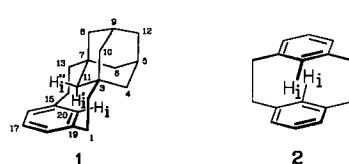
Von Fritz Vöggle\*, Joachim Dohm und Kari Rissanen

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*-Phenylen-Bindungen einen Winkel von ca. 120° 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* intraanulare H<sub>i</sub>-Wasserstoffatome ins Zehnring-Innere ragen.



Die Synthese von **1** (Fp = 78–79.5 °C) gelang über die Dithia[3.3]cyclophan-Route, ausgehend von 1,3-Bis(mercaptopropyl)benzol und 1,3-Bis(brommethyl)adamantan<sup>[11]</sup>

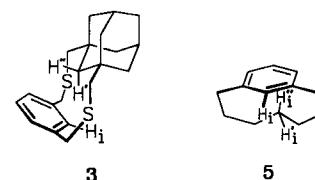
[\*] Prof. Dr. F. Vöggle, Dipl.-Chem. J. Dohm  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Dr. Kari Rissanen  
Department of Chemistry  
University of Jyväskylä  
Kyllikinkatu 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.

zum Dithia[3.3]phan **3** (40% Ausb.)<sup>[2]</sup> mit anschließender Sulfonpyrolyse (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 <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Die Signale von H<sub>i</sub> und H<sub>i'</sub> sind stark hochfeldverschoben ( $\delta = -0.10$  und  $+0.06$ )<sup>[5]</sup>, während H<sub>i</sub> 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** bleibt auch bei 116 °C (90 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol) und bei 126 °C (90 MHz; C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) weitgehend unverändert; lediglich das AB-Muster der Signale von H<sub>i</sub> und H<sub>i'</sub> geht in ein AM-Muster über, wobei das Signal des stärker abgeschirmten H<sub>i</sub> zu noch höherem, das des weniger abgeschirmten H<sub>i'</sub> zu tieferem Feld verschoben wird (vgl. Tabelle 1). Die Erhöhung der Temperatur hat of-

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen intraanulärer Protonen in **1**, **3**, **4** sowie **5** und **2**.

Verb.	$\delta(\text{H}_i)$	$\delta(\text{H}'_i)$	$\delta(\text{H}''_i)$	T[°C]	Solvans
<b>1</b>	7.75	-0.10	0.06	25	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [a]
		-0.18	-0.04	25	C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> [b]
		-0.27	0.29	126	C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> [b]
		-0.07	0.27	25	[D <sub>8</sub> ]Toluol [b]
		-0.12	0.50	116	[D <sub>8</sub> ]Toluol [b]
<b>3</b>	7.63	1.41	-2.18	25	CDCl <sub>3</sub> [a,c]
<b>4</b>	7.67	1.95	-1.72	25	[D <sub>8</sub> ]DMSO [a,c]
<b>5</b>	7.43 [d]	-0.18	-0.18	25	CDCl <sub>3</sub> [e]
		>0.50	-1.33	-73.5	CDCl <sub>3</sub> [e]
<b>2</b>	4.25			25	CDCl <sub>3</sub>

[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 H<sub>i</sub>- und H<sub>i'</sub>-Signale verursacht. Aus diesen Beobachtungen schließen wir, daß **1** konformativ starr ist und in der *anti*-Konformation vorliegt.