

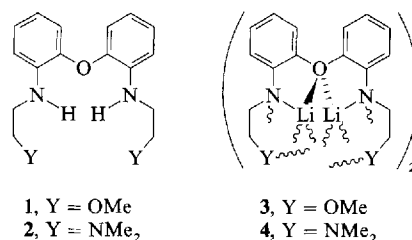
- [1] J. Simon, J.-J. André, A. Skoulios, *New J. Chem.* **1984**, 10, 295.
- [2] M. Hanack, G. Pawlowski, *Naturwissenschaften* **1982**, 69, 266.
- [3] M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Mezger, O. Schneider, H.-J. Schulze in *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim), Dekker, New York, **1986**, S. 133.
- [4] T. Shimidzu, T. Iyoda, *Chem. Lett.* **1981**, 853.
- [5] J. F. van der Pol, M. P. de Haas, J. M. Warman, W. Drenth, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, 183, 411.
- [6] C. W. Dirk, E. A. Mintz, A. F. Schoch, Jr., T. J. Marks, *J. Macromol. Sci. Chem. A* **1981**, 16, 275.
- [7] D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, K. Siemensmeyer, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 457.
- [8] E. Orthmann, G. Wegner, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1105.
- [9] G. Wegner, *Thin Solid Films* **1990**, 216, 105, zit. Lit.
- [10] G. Wegner, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1326, zit. Lit.
- [11] J. A. Elvidge, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1952**, 5008.
- [12] J. N. Eposito, L. E. Sutton, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1116.
- [13] G. Meyer, D. Wöhrle, *Makromol. Chem.* **1974**, 175, 714.
- [14] C. W. Dirk, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4325.
- [15] T. Sauer, T. Arndt, D. N. Batchelder, A. A. Kalachev, G. Wegner, *Thin Solid Films* **1990**, 187, 357.
- [16] D. L. Allara, J. D. Swalen, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 2700.
- [17] W. Caseri, T. Sauer, G. Wegner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, 9, 651.
- [18] T. Sauer, G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 162, 97.
- [19] M. Schaub, K. Mathauer, S. Schwegel, P.-A. Albouy, G. Wenz, G. Wegner, *Thin Solid Films* **1992**, 210/211, 397.

## Dilithiierung zweier Diphenylether mit zwei $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ -Seitenarmen in *ortho*-Position ( $\text{Y} = \text{OCH}_3, \text{NMe}_2$ ); „adamantanartige“ $\text{Li}_4\text{O}_2\text{N}_4$ -Gerüste\*\*

Von Ian Cragg-Hine, Matthew G. Davidson\*, Oldrich Kocian, Francis S. Mair, Ehmke Pohl, Paul R. Raithby, Ronald Snaith, Neil Spencer und J. Fraser Stoddart\*

Lithiumamide sind wichtige Reagentien in der Organischen Chemie, weshalb der Aufklärung ihrer Struktur in Lösung und im Festkörper große Aufmerksamkeit gewidmet wurde<sup>[1, 2]</sup>. Bis vor kurzem kannte man fast nur Strukturen einfacher, monolithierter sekundärer Amine. Unseres Wissens sind nur zwei dilithiierte Amid-Komplexe bekannt. Wir berichteten kürzlich über dilithiiertes Naphthylamin – das erste dilithiierte primäre Amin –, dessen Struktur aus einer  $\text{Li}_{20}$ -Einheit besteht, die durch  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N})^{2-}$ -Ionen und Ether-Liganden zusammengehalten wird<sup>[3]</sup>, sowie über das dilithiierte Diamin  $(\text{PhLiNCH}_2\text{CH}_2\text{NLiPh}) \cdot 3\text{HMPT}$ <sup>[4]</sup> (HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid), das die häufig beobachtete  $\text{Li}_2\text{N}_2$ -Einheit<sup>[2]</sup> enthält. Auch die erste lithiierte Diazakronen-Verbindung enthält dieses Strukturelement<sup>[5]</sup>. Wir berichten hier über die Dilithiierung der beiden Diamine 2,2'-Bis(2-methoxyethylamino)diphenylether **1** und

2,2'-Bis(*N,N*-Dimethylaminoethylenamino)diphenylether **2**, die zu den Lithiumamiden **3** bzw. **4** führt.



Die Möglichkeit der intramolekulären Koordination sowie die im Vergleich zu Kronenethern höhere Flexibilität von **1** und **2** legten nahe, daß ein zusätzlicher Lewis-Basen-Donorligand wie  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  oder HMPT überflüssig sein würde. Die Dilithiierung der Diamine **1** und **2** und die Kristallisation der Produkte **3** und **4** aus Toluol gelang tatsächlich in Abwesenheit einer zusätzlichen Lewis-Base.

Die Röntgenstrukturanalysen<sup>[6]</sup> von **3** und **4** ergaben ein adamantanartiges Gerüst, das für Alkalimetallkomplexe beispieles ist<sup>[7, 8]</sup> (Abb. 1 und 2).

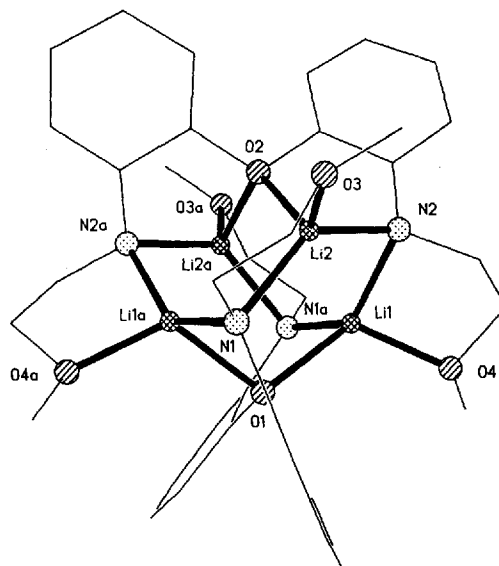


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall (zur besseren Übersicht wurde das organische Gerüst nicht im Detail abgebildet, und Wasserstoffatome wurden weggelassen).

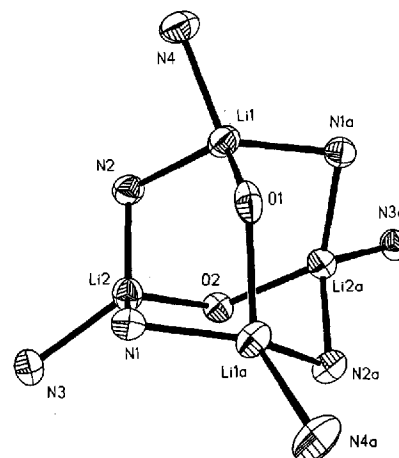


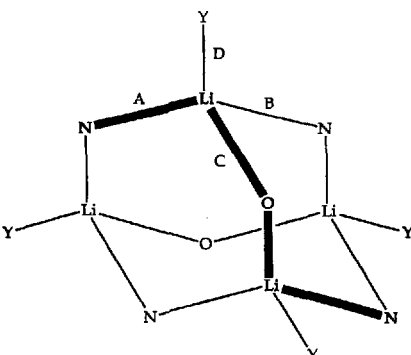
Abb. 2. Zentrale adamantanartige  $\text{Li}_4\text{O}_2\text{N}_4$ -Einheit von **4** im Kristall (Auslenkungsellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit).

[\*] M. G. Davidson, I. Cragg-Hine, Dr. F. S. Mair, Dr. P. R. Raithby, Dr. R. Snaith  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW  
Telefax: Int. + 223/336362  
Prof. J. F. Stoddart, Dr. O. Kocian, Dr. N. Spencer  
School of Chemistry, University of Birmingham  
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT  
E. Pohl  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom U. K. Science and Engineering Research Council (O. K., R. S., J. F. S.) und der Associated Ocel Company (CASE-Stipendien für M. G. D. und I. C.-H.) gefördert. F. S. M. dankt dem Queens' College sowie der Associated Ocel Company, M. G. D. dem St. John's College für ein Forschungsstipendium. Wir danken Prof. Dr. G. M. Sheldrick und Dr. D. Stalke (Universität Göttingen) für die Unterstützung bei der Kristallstrukturanalyse von Verbindung **3**.

Es wird kein  $\text{Li}_2\text{N}_2$ -Ring innerhalb einer monomeren Einheit (eventuell mit zusätzlicher Koordination der Lithium-Ionen an die O- und Y-Zentren) gebildet. Nach Molekülmodellen würde eine derartige Anordnung eine sehr hohe Spannung aufweisen. Bei näherer Betrachtung einer monomeren Einheit von **3** (Abb. 1) erkennt man, daß das Proton an N1a durch Li1 und das an N1 durch Li1a ersetzt wurde. Diese beiden Lithium-Ionen koordinieren außerdem an das Sauerstoffatom der Diarylether-Gruppierung (Li1-O1 und Li1a-O1). Diese Art der Koordination von Lithium mit Ar-O-Ar (Ar = Aryl) war bisher nicht bekannt<sup>[2,9]</sup>. Da die MeO-Gruppen der Seitenketten in **3** als Lewis-Basen zur Koordination der Li-Ionen nicht ausreichen, findet eine Dimerisierung der monomeren Einheiten statt. Die monomeren Einheiten enthalten zwei zweifach koordinierte Lithium-Ionen sowie zwei Seitenketten, die intramolekular nicht an der Koordination dieser Lithium-Ionen beteiligt sind. Das adamantanartige Gerüst entsteht dadurch, daß zwei derartige Einheiten nahezu senkrecht zueinander verknüpft werden, wobei die deprotonierten N-Atome intermolekulare  $\mu_2$ -Brücken bilden (Li1-N2, Li1a-N2a, Li2-N1 und Li2a-N1a). Durch diese Anordnung können die Seitenketten mit den MeO-Substituenten nun ebenfalls an die Lithium-Ionen koordinieren, so daß deren Koordinationssphäre vervollständigt wird. In **4** findet man genau die gleichen intra- und intermolekularen Wechselwirkungen, nur daß es sich in diesem Fall um Seitenketten mit  $\text{NMe}_2$ -Substituenten handelt (Abb. 2). Obgleich unerwartet, erscheint eine derartige Struktur sowohl für **3** als auch für **4** im nachhinein (Kalottenmodelle bestätigen dies) als ideal. Das Streben von Lithium-Ionen nach Vierfachkoordination führt dazu, daß zwei monomere Einheiten aggregieren, ohne daß eine Spannung im organischen Gerüst erzeugt wird.

Die Dimerisierung als „Selbstorganisation“ zweier monomere Einheiten aufzufassen wird auch durch die Bindungslängen in den adamantanartigen Gerüsten gestützt (Abb. 3). Die Bindungen innerhalb einer monomeren Einheit sind hervorgehoben. In **3** sind die gemittelten<sup>[10]</sup> Amid-N-Li-Bindungen innerhalb eines Monomers kurz (196 pm), diejenigen zwischen den Monomeren sind länger (203 pm). Die Bindungen zwischen Lithium-Ionen und den MeO-Gruppen sind beträchtlich kürzer (192 pm) als die zwischen Lithium-Ionen und den Sauerstoffatomen der Ar-O-Ar-Gruppe (207 pm). Dies ist signifikant, denn es sind gerade die intermolekularen Li-OMe-Wechselwirkungen, welche die orthogonale zueinander stehenden Monomere „zusammenklammern“. Von allen Wechselwirkungen des Lithiums mit elektronegativen Zentren



	A	B	C	D
<b>3</b> [Y=OMe]	196	203	207	192
<b>4</b> [Y=NMe <sub>2</sub> ]	199	206	212	211

Abb. 3. Die zentrale Einheit der Komplexe **3** und **4** und gemittelte Längen intra- (A und C) und intermolekularer (B und D) Bindungen in pm [10]. Bindungen und Atome einer monomeren Einheit sind fett gedruckt.

ist allerdings auch nur diese Li-Y-Koordination „terminal“, alle anderen sind verbrückend zwischen zwei Lithium-Ionen. Die entsprechenden Li-Y-Bindungen in **4** (Y =  $\text{NMe}_2$ ) sind allerdings nicht die kürzesten (Abb. 3).

Dieser subtile Unterschied in der Bindung zwischen den monomeren Einheiten in **3** und **4** wird auch in Lösung deutlich. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  weist selbst bei Raumtemperatur das Kopplungsmuster eines ABCD-Spin-systems für die beiden Methylengruppen der Seitenkette auf. Dies steht in Einklang damit, daß die Festkörperstruktur auch in Lösung erhalten bleibt. Ebenso zeigen kryoskopische Messungen in Benzol, daß das Dimer in Lösung intakt bleibt ( $n = 1.97 \pm 0.06$  für eine 0.025 M Lösung; die Konzentrationsangabe bezieht sich auf das Monomer). Dagegen läßt das Verhalten von **4** in Lösung bei Raumtemperatur auf eine weniger starre Struktur schließen, was in Übereinstimmung mit den schwächeren Bindungen zwischen den monomeren Einheiten im Festkörper ist.

### Experimentelles

**1:** Bis(2-aminophenyl)ether, der leicht durch Reduktion von Bis(2-nitrophenyl)ether [11] mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von 10% Pd auf Aktivkohle zugänglich ist, wurde durch Reaktion mit Methoxyacetylchlorid in das entsprechende Bis(methoxyacetamid) überführt. Das Amid wurde in siedendem THF mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Diamin **1** reduziert (gelbes Öl, das nach einiger Zeit kristallisiert); Ausbeute 90%, Schmp. 42–43 °C. Korrekte  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$ -Analyse.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K, TMS):  $\delta = 3.34$  (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.34 (t, 4H,  $J = 5.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.59 (t, 4H,  $J = 5.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 4.58 (bs, 2H, NH), 6.56–6.64 (m, 2H, ArH), 6.71–6.78 (m, 4H, ArH), 6.96–7.07 (m, 2H, ArH);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 144.06, 139.90, 124.21, 117.68, 116.92, 111.38, 71.11, 58.79, 43.38$ ; MS (CI):  $m/z$  317 ( $M + \text{H}^+$ , 100%), 259(43), 201(14), 186(12), 166(13), 152(32), 132(18), 120(26), 110(35), 94(50), 76(47), 59(18), 44(28).

**2:** Bis(2-aminophenyl)ether wurde durch Reaktion Chloracetylchlorid in das entsprechende Bis(chloracetamid) überführt, welches mit einer 40proz. wäßrigen Lösung von  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  zum entsprechenden Bis( $N,N$ -dimethylacetamid) umgesetzt wurde. Die Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  lieferte das Diamin **2** (gelbes Öl); Ausbeute 89%. Korrekte  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$ -Analyse.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K, TMS):  $\delta = 2.20$  (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.53 (t, 4H,  $J = 6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.21 (q, 4H,  $J = 5.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 4.70 (t, 2H,  $J = 5$  Hz, NH), 6.59 (dt, 2H,  $J = 8$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, ArH), 6.73 (dt, 4H,  $J = 8$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, ArH), 6.99 (dt, 2H,  $J = 8$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, ArH);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 143.94, 140.12, 124.14, 117.53, 116.52, 111.28, 58.18, 45.31, 41.37$ . MS (CI):  $m/z$  343 ( $M + \text{H}^+$ , 100%), 298(5), 272(20), 181(10), 165(10), 110(16), 94(18), 72(50), 58(84), 46(25).

**3:**  $n$ -Butyllithium (4.0 mmol, 2.5 mL einer 1.6 M Lösung in Hexan) wurde unter Stickstoff zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von **1** (0.632 g, 2.0 mmol) in 8 mL Toluol gegeben. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag, der durch Erwärmen auf 60 °C gelöst wurde. Aus dieser Lösung bildeten sich bei Raumtemperatur innerhalb ca. 15 h farblose Kristalle (0.322 g, 49%); Schmp. > 300 °C; korrekte  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$ -Analyse.  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 K, TMS):  $\delta = 2.77$  (s, 3H, OMe) 2.80, 2.92, 3.28, 3.45 (D,C,B bzw. A für ein ABCD-Spinsystem; Numerierung s.o.,  $4 \times 1\text{H}$ ,  $^2J_{AB} = 7$  Hz,  $^3J_{AC} = 17$  Hz,  $^3J_{AD} = 16$  Hz,  $^3J_{BC} = 28$  Hz,  $^3J_{BD} = 7$  Hz,  $^2J_{CD} = 7$  Hz), 6.45 (td, 1H, Aryl-H *meta* zum Amid), 6.67 (dd, 1H, Aryl-H *ortho* zum Amid), 7.10–7.2 (m, 2H andere Aren-H). Die Zuordnungen wurden durch eine Kombination aus selektiven Entkopplungs- und COSY-Experimenten sowie durch Bestimmung der Koaleszenztemperatur getroffen und durch NMR-Spektren-Simulation bestätigt.

**4:** **2** (0.684 g, 2.0 mmol) wurde wie für **3** beschrieben lithiiert. Man erhielt kristallines **4** (0.361 g, 51%); Schmp. 230–233 °C; korrekte  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$ -Analyse.  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 K, TMS):  $\delta = 1.70$  (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{N}$ ), 2.24, 2.89 (br s,  $2 \times 2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 6.23 (td, 1H, Aryl-H *meta* zum Amid), 6.48 (dd, 1H, Aryl-H *ortho* zum Amid), 6.95 (td, 1H, Aryl-H *meta* zu -OAr), 7.14 (dd, 1H, Aryl-H *ortho* zu -OAr).

Eingegangen am 13. März 1993 [Z 5923]

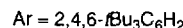
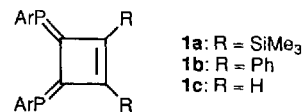
- [1] K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, 37, 47–142.
- [2] R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 167–209.
- [3] D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S. R. Drake, R. J. Singer, R. Snaith, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1702–1704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1707–1709.
- [4] D. R. Armstrong, D. Barr, A. T. Brooker, W. Clegg, K. Gregory, S. M. Hodgson, R. Snaith, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 443–445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 410–411.
- [5] D. Barr, D. J. Berisford, L. Méndez, A. M. Z. Slawin, R. Snaith, J. F. Stoddart, D. J. Williams, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 97–100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 82–84.

- [6] Kristallstrukturanalyse von **3**:  $C_{36}H_{44}N_4O_6Li_4$ ,  $M_r = 656.51$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 18.899(5)$ ,  $b = 10.386(5)$ ,  $c = 18.995(5)$  Å,  $\beta = 107.06(2)^\circ$ ,  $V = 3564(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.223$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1392$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.081$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 153.0(20)$  K. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer im Bereich  $8^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  gesammelt (6793 Reflexe, davon 4926 unabhängig). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden [12] gelöst und nach  $F^2$  mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate [13] verfeinert (sämtliche Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome auf berechneten Lagen isotrop verfeinert);  $R1 = 0.0428$ ,  $wR2 = 0.1022$  für 4040 unabhängige Reflexe [ $F > 4\sigma(F)$ ]. Kristallstrukturanalyse von **4**:  $C_{20}H_{28}N_4OLi_2$ ,  $M_r = 354.34$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 20.289(4)$ ,  $b = 10.790(2)$ ,  $c = 19.426(4)$  Å,  $\beta = 108.51(3)^\circ$ ,  $V = 4032.7(14)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.167$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1520$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.072$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 153.0(20)$  K. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer im Bereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$  gesammelt (5276 Reflexe, davon 2638 unabhängig). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden [12] gelöst und nach  $F^2$  mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate [13] verfeinert (sämtliche Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome auf berechneten Lagen isotrop verfeinert);  $R1 = 0.0413$ ,  $wR2 = 0.1207$  für 2139 unabhängige Reflexe [ $F > 4\sigma(F)$ ]. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.
- [7] Ein „adamantanoides“ anionisches Gerüst wird in einem strukturell ganz anderem Mg-Chelatkomplex aus vier Metall-Ionen und sechs dianionischen Liganden gebildet: R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 878–880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 851–853. Es gibt auch strukturell ähnliche anionische Übergangsmetallkomplexe: R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H.-U. Hummel, *ibid.* **1990**, *102*, 292–295 bzw. **1990**, *29*, 311–313. Kürzlich wurde die Kristallstruktur eines neutralen Fe(III)-Komplexes mit Adamantanstruktur bestimmt: R. W. Saalfrank, persönliche Mitteilung.
- [8] In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung über ein trillithiertes Triamin wird eine „adamantanoid“ Struktur beschrieben, in die jedoch das organische Grundgerüst einbezogen ist und die keinen zentralen „Metallkern“ enthält: L. H. Gade, N. Mahr, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 489–494.
- [9] W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451.
- [10] In **3** bildet das Dimer die kristallographisch asymmetrische Einheit; alle Bindungslängen innerhalb des Dimers sind daher unabhängig voneinander, und die angegebenen Bindungslängen sind ein Mittelwert von vier Werten. In **4** enthält die asymmetrische Einheit die Hälfte eines Dimers; die angegebenen Bindungslängen wurden daher nur aus zwei Werten gemittelt.
- [11] J. F. K. Wilshire, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 995–1001.
- [12] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL-92, Programm für die Kristallstruktur-Verfeinerung, Universität Göttingen, **1992**.

## Synthese und Struktur eines Diphospha[4]radialens\*\*

Von Kozo Toyota, Katsuya Tashiro und Masaaki Yoshifuji\*

Mehrfachbindungen, an denen sterisch abgeschirmter Phosphor beteiligt ist, sind derzeit von großem Interesse. Wir beschäftigen uns mit Verbindungen, die cumulierte Doppelbindungen oder konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme mit niedrig koordiniertem Phosphor enthalten<sup>[1,2]</sup>, sowie mit Diphosphenen<sup>[3]</sup> und Phosphaalkenen<sup>[4]</sup>. Kürzlich beschrieben Appel et al.<sup>[5]</sup>, Märkl et al.<sup>[6]</sup> und wir<sup>[7–9]</sup> die Darstellung und Isolierung der Diphosphinidencyclobutene **1a–c**, deren P-Atome durch den 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl(Ar)-Substituenten geschützt sind. Wir berichten nun über die Synthese und Struktur eines Diphosphinidencyclobutens mit



erweitertem  $\pi$ -Elektronensystem, dem Diphospha[4]radialen (1,2-Dimethylen-3,4-diphosphinidencyclobuten) **5**.

Das Alkynyl-substituierte Phosphan **2** wurde durch Reaktion von 3-Phenylpropynylmagnesiumbromid mit ArPHCl dargestellt (spektroskopische Daten dieser und der weiteren neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst) und

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **2**, **3** und **5** [a].

<p><b>2</b>: Blaßgelbe Nadeln (Acetonitril), Schmp. 64–65 °C. <sup>31</sup>P-NMR (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): <math>\delta = -100.9</math> (d, <sup>1</sup>J(P,H) = 246.9 Hz); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): <math>\delta = 1.41</math> (s, 9H; <i>p</i>-tBu), 1.72 (s, 18H; <i>o</i>-tBu), 3.67 (d, <sup>4</sup>J(P,H) = 4.6 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 5.88 (d, <sup>1</sup>J(P,H) = 247.0 Hz, 1H; PH), 7.28 (bs, 5H; Ph), 7.55 (d, <sup>4</sup>J(P,H) = 2.0 Hz, 2H; <i>m</i>-Ar); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): <math>\delta = 26.6</math> (d, <sup>3</sup>J(P,C) = 1.4 Hz, CH<sub>2</sub>), 31.4 (s, <i>p</i>-CMe<sub>3</sub>), 33.8 (d, <sup>4</sup>J(P,C) = 6.8 Hz, <i>o</i>-CMe<sub>3</sub>), 35.2 (s, <i>p</i>-CMe<sub>3</sub>), 38.6 (d, <sup>3</sup>J(P,C) = 0.7 Hz, <i>o</i>-CMe<sub>3</sub>), 80.0 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 19.4 Hz, PC≡C), 101.7 (s, PC≡C), 127.4 (d, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.4 Hz, <i>m</i>-Ar), 126.4 (s, Ph), 126.5 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 25.7 Hz, <i>ipso</i>-Ar), 127.9 (s, Ph), 128.4 (s, Ph), 136.5 (d, <sup>4</sup>J(P,C) = 1.5 Hz, <i>ipso</i>-Ph), 150.6 (s, <i>p</i>-Ar), 155.5 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 10.0 Hz, <i>o</i>-Ar). IR (KBr): <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2403</math>, 2183, 1595, 1495, 1454, 1363, 729, 696. UV/VIS (Hexan): <math>\lambda_{\text{max}}</math> (lg <math>\epsilon</math>) = 235 (sh 4.11), 284 nm (3.25). MS (EI, 70 eV): <math>m/z</math> (%): 392 (19) [<math>M^+</math>], 391 (34) [<math>M^+ - 1</math>], 277 (18) [ArP<sup>+</sup> + 1], 57 (100) [tBu<sup>+</sup>]; HRMS (EI, 70 eV): gefunden: <math>m/z</math> 392.2633; berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>P<sub>2</sub>: <math>M = 392.2631</math>.</p> <p><b>3</b>: Blaßgelbes Pulver, Schmp. 190.5–191.5 °C. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): <math>\delta = 154.0</math>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): <math>\delta = 1.23</math> (s, 18H; <i>p</i>-tBu), 1.53 (s, 36H; <i>o</i>-tBu), 2.00 (s, 4H; CH<sub>2</sub>), 6.31 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 4H; <i>o</i>-Ph), 6.92 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 4H; <i>m</i>-Ph), 6.95 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 2H; <i>p</i>-Ph), 7.30 (s, 4H; Ar); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): <math>\delta = 31.3</math> (s, <i>p</i>-CMe<sub>3</sub>), 32.2 (s, CH<sub>2</sub>), 33.1 (s, <i>o</i>-CMe<sub>3</sub>), 34.9 (s, <i>p</i>-CMe<sub>3</sub>), 38.1 (s, <i>o</i>-CMe<sub>3</sub>), 121.1 (s, <i>m</i>-Ar), 125.4 (s, <i>p</i>-Ph), 127.6 (s, <i>m</i>-Ph), 128.2 (s, <i>o</i>-Ph), 134.9 (ABX, <i>ipso</i>-Ar), 137.4 (s, <i>ipso</i>-Ph), 149.9 (s, <i>p</i>-Ar), 155.4 (s, <i>o</i>-Ar), 160.7 (ABX, P = C-C), 180.6 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 25.1 Hz, P = C-C). IR (KBr): <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1589</math>, 1477, 1392, 1362, 1240, 876, 756, 729, 696. UV/VIS (Hexan): <math>\lambda_{\text{max}}</math> (lg <math>\epsilon</math>) = 244 (4.50), 298 (4.58), 340 nm (4.03). MS (70 eV): <math>m/z</math> (%): 782 (27) [<math>M^+</math>], 537 (26) [<math>M^+ - \text{Ar}</math>], 275 (26) [ArP<sup>+</sup> - 1], 57 (100) [tBu<sup>+</sup>]; HRMS (70 eV): gefunden: <math>m/z</math> 782.5109; berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>47</sub>P<sub>2</sub>: <math>M = 782.5106</math>.</p> <p><b>5</b>: Orangefarbene Prismen (Toluol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), Schmp. 223–224.5 °C. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): <math>\delta = 190.7</math>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): <math>\delta = 1.41</math> (s, 18H; <i>p</i>-tBu), 1.59 (s, 36H; <i>o</i>-tBu), 4.50 (s, 2H; CHPh), 6.17 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 4H; <i>o</i>-Ph), 6.52 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 4H; <i>m</i>-Ph), 6.70 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 2H; <i>p</i>-Ph), 7.51 (s, 4H; Ar); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): <math>\delta = 31.6</math> (s, <i>p</i>-CMe<sub>3</sub>), 32.5 (s, <i>o</i>-CMe<sub>3</sub>), 35.1 (s, <i>p</i>-CMe<sub>3</sub>), 38.2 (s, <i>o</i>-CMe<sub>3</sub>), 122.2 (s, <i>m</i>-Ar), 123.7 (dd, <sup>3</sup>J(P,C) = 5.4 Hz, <sup>4</sup>J(P,C) = 5.4 Hz, CHPh), 126.3 (s, <i>m</i>-Ph), 126.6 (s, <i>p</i>-Ph), 128.2 (s, <i>o</i>-Ph), 135.0 (ABX, <i>ipso</i>-Ar), 136.8 (s, <i>ipso</i>-Ph), 143.0 (s, P = C-C), 150.5 (s, <i>p</i>-Ar), 154.5 (s, <i>o</i>-Ar), 182.5 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 15.0 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 10.5 Hz, P = C-C). IR (KBr): <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1591</math>, 1477, 1394, 1363, 877, 758, 742, 696. UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): <math>\lambda_{\text{max}}</math> (lg <math>\epsilon</math>) = 243 (4.52), 327 (4.67), 425 (3.87), 502 nm (sh, 3.72). MS (70 eV): <math>m/z</math> (%): 780 (50) [<math>M^+</math>], 535 (18) [<math>M^+ - \text{Ar}</math>], 390 (8) [<math>M^+ / 2</math>], 57 (100) [tBu<sup>+</sup>]; HRMS (70 eV): gefunden: <math>m/z</math> 780.4952; berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>47</sub>P<sub>2</sub>: <math>M = 780.4949</math>.</p>	
---	--

[a] NMR-Spektren: Bruker AC200P oder Bruker AM600.

nach der für die Synthese von **1a**<sup>[7]</sup> angewendeten Methode zum Cyclobuten **3** umgesetzt (Schema 1). Bromierung von **3** mit zwei Äquivalenten *N*-Bromsuccinimid (NBS) ergab **4** als Zwischenstufe, die bei –78 °C mit Butyllithium zum ersten Diphospha[4]radialen **5**, einem orangen Feststoff, reagierte.

Die Struktur von (*E,E,E,E*)-1,2-Dibenzyliden-3,4-bis-[(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphiniden]cyclobutan **5** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt (Abb. 1)<sup>[10]</sup>. Die Anordnung der beiden Phenylgruppen in den Benzylideneinheiten ist gedrängter als die der beiden raumerfüllenden Ar-Gruppen, die voneinander wegweisen.

Die Atome C1, C2, C3 und C4 sind innerhalb 0.03 Å coplanar, und die Atome P1 und P2 weichen von deren bester Ebene nur um 0.15 bzw. –0.01 Å ab. Die Atome C5 und C6

[\*] Prof. Dr. M. Yoshifuji, Dr. K. Toyota, K. Tashiro  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Tohoku University, Aoba, Sendai 980 (Japan)  
Telefax: Int. + 22/224-2029

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research) sowie von der Asahi Glass Foundation gefördert. Wir danken den Firmen Tosoh Akzo und Shin-Etsu Chemical für Chemikalien.