

spiegeln vollständig die Vorzugskonformation der Ausgangsverbindungen 3–6 wider.

Experimentelles

Repräsentative Vorschrift zur Synthese von (*E*)-Alken-Dipeptidisosteren am Beispiel von 14 (Nr. 8 in Tabelle 1). Zu einer gerührten Lösung von CuCN (358 mg, 4 mmol) und LiCl (339 mg, 8 mmol) in wasserfreiem THF (5 mL) bei -78°C wurden 5.33 mL (4 mmol) einer Lösung von *p*-Fluorbenzylmagnesiumchlorid in THF (0.75 M) gespritzt. Die Mischung ließ man langsam auf 0°C erwärmen und rührte 10 min. Dann wurde eine Lösung von 3 (295 mg, 1 mmol) in wasserfreiem THF (2 mL) tropfenweise bei -78°C hinzugegeben und weitere 30 min gerührt. Danach wurde bei -78°C mit 4 mL einer Mischung von gesättigter NH_4Cl -Lösung und 28 proz. NH_4OH -Lösung (1/1) hydrolysiert. Es wurde mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4/1) ausgeschüttelt, die organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Einengen im Vakuum und flashchromatographische Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/*Et*OAc 3/1) ergaben 397 mg (98%) 14 als farbloses Öl. Diese Verbindung wurde spektroskopisch vollständig charakterisiert (IR (CHCl_3), ^1H - und ^{13}C -NMR (CDCl_3), CD (Isooctan) und MS). Die Diastereomerenreinheit ($> 99\%$) wurde durch HPLC an einer chiralen Säule (Chiralcel OD) bestimmt.

Eingegangen am 25. Oktober,
veränderte Fassung am 13. Dezember 1993 [Z6444]

- [1] Übersicht zur stereoselektiven Synthesen von Dipeptidmimetika: A. Spatola in *Chemistry and Biochemistry of Amino Acids, Peptides and Proteins*, Vol. 7 (Hrsg.: B. Weinstein), Marcel Dekker, New York, 1983, S. 267; siehe auch M. T. Reetz, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1531; zur Nomenklatur siehe IUPAC-IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature, *Eur. J. Biochem.* 1984, 138, 9.
- [2] Übersicht zur Synthese von (*E*)-Alken-Dipeptidisosteren: T. Ibuka, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* 1992, 50, 953; für neuere Berichte siehe R. Beresis, J. S. Panek, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1993, 3, 1609; A. C. Bohnstedt, J. V. N. Vara Prasad, D. H. Rich, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 5217; N. Fujii, K. Nakai, H. Habashita, H. Yoshizawa, T. Ibuka, F. Garrido, A. Mann, Y. Chounan, Y. Yamamoto, *ibid.* 1993, 34, 4227.
- [3] a) Samarium(II): G. A. Molander, B. E. LaBell, G. Hahn, *J. Org. Chem.* 1986, 51, 5259; b) Kupfer(I): T. Ibuka, M. Tanaka, H. Nemoto, Y. Yamamoto, *Tetrahedron* 1989, 45, 435; c) Palladium(0): I. Shimizu, T. Maruyama, T. Makuta, A. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 2135, zit. Lit.; d) $\text{Al}(\text{Me})_3$: M. Miyashita, K. Yoshihara, K. Kawamine, M. Hoshino, H. Irie, *ibid.* 1993, 34, 6285, zit. Lit.
- [4] I. Shimizu, A. Satake, A. Yamamoto, 7th IUPAC Symposium on Organo-metallic Chemistry directed towards Organic Synthesis, 1993, Kobe, Japan, Abstracts S. 349; Berichte zur Ringöffnung von Alkenylaziridinen: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$: R. Aumann, K. Fröhlich, H. Ring, *Angew. Chem.* 1974, 86, 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1974, 13, 275; BH_3 : R. Chaabouni, A. Laurent, B. Marquet, *Tetrahedron Lett.* 1976, 757.
- [5] T. Ibuka, H. Habashita, S. Funakoshi, N. Fujii, Y. Oguchi, T. Ueyehara, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* 1990, 102, 816; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 801; T. Ibuka, H. Habashita, A. Otaka, N. Fujii, Y. Oguchi, T. Ueyehara, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 4370.
- [6] Synthese der erforderlichen Ausgangsverbindungen: 3 und 6: *L*-Threoninmethylester-hydrochlorid (1 Äquiv.), das durch Umsetzung von *L*-Threonin (1 Äquiv.) mit SOCl_2 (2 Äquiv.) in MeOH unter Rückfluß (2.5 h) erhalten wurde, wurde mit *p*-Toluolsulfonylchlorid (1 Äquiv.) und Et_3N (3 Äquiv.) in Dimethylformamid bei 25°C in 18 h zum *N*-*p*-Toluolsulfonyl-*L*-threoninmethylester tosyliert (78% Ausbeute, Schmp. 99°C (*n*-Hexan/*Et*₂O 1/1), $[\alpha]_D^{20} = -3.27$ ($c = 0.917$ in CHCl_3)). Diethylazodicarboxylat (1.5 Äquiv.) wurde tropfenweise zu einer gerührten Mischung des obigen Esters (1 Äquiv.) mit PPh_3 (1.5 Äquiv.) in THF bei 0°C gefügt. Das Gemisch wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen im Vakuum wurde der ölige Rückstand flashchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/*Et*OAc 3/1) gereinigt. Man erhielt (3*S*)-Methyl-*N*-*p*-toluolsulfonylaziridin-(2*S*)-carbonsäuremethylester (92% Ausbeute, Schmp. 61°C (*n*-Hexan/*Et*₂O 1/4), $[\alpha]_D^{20} = -38.9$ ($c = 0.81$ in CHCl_3), $> 99\%$ de (HPLC, Chiralcel OD)). Zu einer gerührten Lösung dieses Aziridins (1 Äquiv.) in CH_2Cl_2 wurde tropfenweise bei -78°C eine Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol (1.1 Äquiv.) gegeben und das Reaktionsgemisch 2 h lang gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter NH_4Cl -Lösung bei -78°C unter kräftigem Rühren abgebrochen. Nach der Zugabe von (Methoxycarbonylmethyl)triphenylphosphoran (1 Äquiv.) bei -78°C ließ man die Mischung unter Rühren innerhalb von 18 h auf Raumtemperatur erwärmen. Die anorganischen Salze wurden durch Celite abfiltriert. Die übliche Aufarbeitung des Filtrats ergab einen gelben, öligen Rückstand, der flashchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/*Et*OAc 3/1) getrennt wurde. Zuerst wurde 6 (6% Ausbeute), dann 3 (91% Ausbeute) eluiert. Das (*E*)-Enoat 6 wird Hauptprodukt (6:3 = 83:17; 92% Gesamtausbeute), wenn anstelle von (Methoxycarbonylmethyl)triphenylphosphoran das Natriumsalz von Trimethylphosphonoacetat eingesetzt wird. Analog wurden die β -Aziridinyl- α,β -enoate 4 und 5 über den *N*-*p*-Toluolsulfo-

- nyl-*D*-allothreoninmethylester (Schmp. 100°C (*n*-Hexan/*Et*₂O 1/10), $[\alpha]_D^{20} = -20.7$ ($c = 0.987$ in CHCl_3)) und (3*S*)-Methyl-*N*-*p*-toluolsulfonylaziridin-(2*R*)-carbonsäuremethylester (farbloses Öl, $[\alpha]_D^{20} = 15.6$ ($c = 1.2$ in CHCl_3), $> 99\%$ de (HPLC, Chiralcel OD)) aus *D*-Allothreonin in ähnlichen Ausbeuten hergestellt. – 3: Schmp. $75-77^{\circ}\text{C}$ (*n*-Hexan/*Et*₂O/ CH_2Cl_2 4/4/1), $[\alpha]_D^{20} = 10.1$ ($c = 0.915$ in CHCl_3), $> 99\%$ de (HPLC, Chiralcel OD); 4: Schmp. 84°C (*Et*₂O), $[\alpha]_D^{20} = 28.4$ ($c = 1.07$ in CHCl_3), $> 99\%$ de (HPLC, Chiralcel OD); 5: Schmp. 51°C (*n*-Hexan/*Et*₂O 1/2), $[\alpha]_D^{20} = -181$ ($c = 1.13$ in CHCl_3), $> 99\%$ de (HPLC, Chiralcel OD); 6: Schmp. $92-93^{\circ}\text{C}$ (*n*-Hexan/*Et*₂O 2/1), $[\alpha]_D^{20} = -89$ ($c = 0.725$ in CHCl_3), $> 99\%$ de (HPLC, Chiralcel OD).
- [7] Übersichten zur Verwendung von Organozink-Reagentien in Gegenwart von CuCN: B. H. Lipshutz, S. Sengupta in *Organic Reactions*, Vol. 41 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, New York, 1992, S. 135; P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* 1993, 93, 2117, zit. Lit.; neuere Veröffentlichungen: E. Nakamura, K. Sekiya, M. Arai, S. Aoki, J. M. Chem. Soc. 1989, 111, 3091; L. Zhu, R. M. Wehmeyer, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 1445; Y. Yamamoto, M. Tanaka, T. Ibuka, *ibid.* 1992, 57, 1024.
- [8] T. Ibuka, H. Habashita, S. Funakoshi, N. Fujii, K. Baba, M. Kozawa, Y. Oguchi, T. Ueyehara, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Asymmetry* 1990, 1, 389; T. Ibuka, T. Taga, H. Habashita, K. Nakai, H. Tamamura, N. Fujii, Y. Chounan, H. Nemoto, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 1207, zit. Lit.
- [9] E. L. Eliel, N. L. Allinger *Top. Stereochem.* 1970, 5, 187; E. Testa in *Principle of Organic Stereochemistry* (Hrsg.: P. G. Gassman), Marcel Dekker, New York, 1979, S. 95.
- [10] N. C. Gonnella, K. Nakanishi, V. S. Martin, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 3775; Z. Smith, N. Carballo, E. B. Wilson, K.-M. Marstokk, H. Möllendal, *ibid.* 1985, 107, 1951.
- [11] R. W. Hoffmann, *Chem. Rev.* 1989, 89, 1841; *Angew. Chem.* 1992, 104, 1147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1124; siehe auch J. L. Broeker, R. W. Hoffmann, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5006.
- [12] B. W. Gung, M. A. Wolf, K. Ohm, A. J. Peat, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 1417; B. W. Gung, M. A. Wolf, Z. Zhu, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 3350.
- [13] Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß 4 im Kristall in Form zweier Konformere vorliegt. Interessanterweise betragen die Diederwinkel ($\text{H}_\beta\text{-C}_\beta\text{-C}_\gamma\text{-H}_\gamma$) bei der Konformere 180° . Die beiden Konformere von 4 im Kristall unterscheiden sich nur geringfügig in der Orientierung der *N*-*p*-Toluolsulfonylgruppe. Daher ist in Abbildung 2 nur ein Konformer gezeigt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [14] Zu Rotationsisomeren bei Vinylcyclopropan siehe G. R. De Mare, J. S. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 5033; A. de Meijere, W. Lüttke, *Tetrahedron* 1969, 25, 2047.
- [15] J. A. Marshall, J. D. Trometer, B. E. Blough, T. D. Crute, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 4274.
- [16] T. Ibuka et al., unveröffentlicht.

Umlagerung und selektive Transmetallierung von Bis(pyridyl)methylithium**

Heinz Gornitzka und Dietmar Stalke*

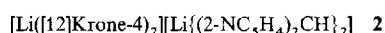
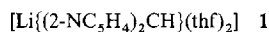
Kürzlich untersuchten wir die Struktur von Bis([12]Krone-4)-lithiumbis[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)phenylsulphinamidinato]-lithat im Kristall^[1]. Für die beiden unterschiedlichen Lithiumatome in $[\text{Li}(\text{[12]Krone-4})_2]^+[\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{SPh})_2]^-$ und das Lithiumatom des Umlagerungsprodukts $[\text{PhS}\{(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}\}_2\text{Li}(\text{[12]Krone-4})]$ konnten erstmals drei aufgelöste Signale mit ^7Li -Quadrupol-Nutation-MAS-NMR-Spektroskopie (MAS = magic angle spinning) erhalten werden.

Um die Art der Umlagerung im Detail aufzuklären, synthetisierten wir Bis(2,2'-pyridyl)methylbis(tetrahydrofuran)lithium 1 und die korrespondierende Lithiumlithat-Verbindung 2. Anders

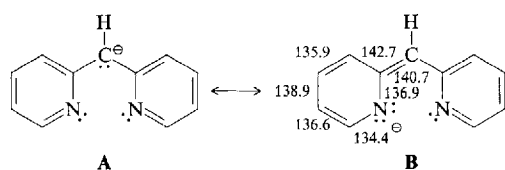
[*] Priv.-Doz. Dr. D. Stalke, Dipl.-Chem. H. Gornitzka
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-2582

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn W. Zolke für das Aufnehmen der ^7Li -CP/MAS-NMR-Spektren.

als beispielsweise in Triphenylmethylalkalimetall-Derivaten^[2], in denen das Lithiumatom an das zentrale Kohlenstoffatom^[3] oder die schweren Alkalimetallatome an einen Phenylring^[4] gebunden sind, stehen im Bis(2,2'-pyridyl)methyl-Substituenten zusätzlich zwei Stickstoffatome der Heteroarene zur Koordination zur Verfügung. Wird Bis(2,2'-pyridyl)methan^[5–7] mit *n*BuLi umgesetzt, so wird das zentrale Kohlenstoffatom der CH₂-Funktion deprotoniert. Wie jedoch die Struktur^[8] von **1** im Kristall zeigt, entsteht im deprotonierten Liganden bestenfalls im formalen Sinn ein carbanionisches nichtkoordinierendes Zentrum^[9].



Die durchschnittlichen Bindungslängen (siehe **B**) in den Bis(pyridyl)methyl-Liganden der Verbindungen **1**, **2** und **4** zeigen, daß die carbanionische mesomere Grenzstruktur **A** mit den Doppelbindungen an den Positionen 2 und 4 im Pyridinring den Liganden nur ungenügend beschreibt; die Grenzstruktur **B** spiegelt die Bindungsverhältnisse besser wider. Wie erwartet, ist das



Lithiumatom ausschließlich an die zwei Stickstoffatome der Pyridinringe und an zwei THF-Moleküle gebunden (Abb. 1a). Das Lithiumatom befindet sich in der Ebene des Chelatliganden, eines der THF-Moleküle liegt oberhalb und eines unterhalb dieser Ebene^[10]. Die Li-N-Bindungen haben mit 196.6 und 197.3 pm normale Längen^[11]. Verbindung **2** liegt im kristallisierten Festkörper als getrenntes Ionenpaar vor (Abb. 1b)^[8]. Nur zwei ähnliche Strukturen von Lithiumlithat-Verbindungen sind bekannt^[11, 12]. Das Li1-Atom ist von zwei HC(2-NC₅H₄)₂-Liganden umgeben, d. h. ein einfach geladenes Anion wird gebildet. Das Li2-Atom ist von zwei Kronenether-Molekülen komplexiert. Die Li-N-Bindungen in **2** sind geringfügig länger als die in **1**, was den höheren sterischen Anspruch von zwei Bis(pyridyl)methyl-Liganden um ein einzelnes Lithiumatom widerspiegelt. Der Li1...C1-Vektor schneidet den Li1...C12-Vektor in einem Winkel von 159.8°, und die Ebenen der Anionen stehen

nicht exakt senkrecht aufeinander (82.3°). Wir synthetisierten mit ⁶Li angereichertes **2**, um das dynamische Verhalten der Verbindung in Lösung und im Festkörper mit ⁶Li-NMR-Experimenten untersuchen zu können.

Bedauerlicherweise ist **2** in Kohlenwasserstoffen nicht ausreichend löslich, um ein ⁶Li-NMR-Spektrum in Lösung bei tiefen Temperaturen aufnehmen zu können. In [D₈]THF kommen die unterschiedlichen Umgebungen der Lithiumatome nicht zum Tragen, und es resultiert nur ein Resonanzsignal bei δ = 3.25. Erwartungsgemäß wird die Festkörperstruktur in Donorlösungsmitteln nicht beibehalten. Im ⁶Li-CP/MAS-NMR-Spektrum (CP = cross polarization) werden zwei Resonanzsignale bei δ = -2.5 und 3.3 beobachtet (Abb. 2a). Spektrum a wurde

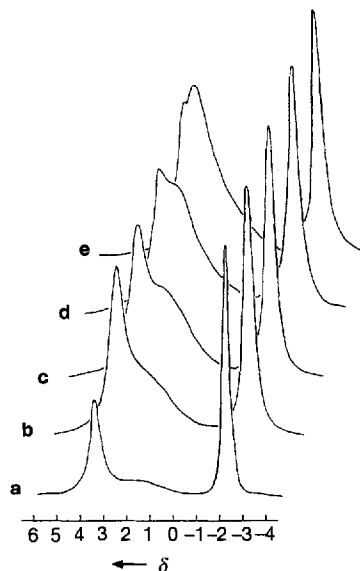


Abb. 2. Die ⁶Li-CP/MAS-NMR-Spektren (⁶LiCO₃ als externer Standard) zeigen die schrittweise Umlagerung von **2** zu **3**. a) Zwei Signale bei *t*₀ = 0 bei δ = -2.5, 3.3; b) *t*₁ = *t*₀ + 3 h; c) *t*₂ = *t*₀ + 16 h; d) *t*₃ = *t*₂ + 2 h bei +50 °C; e) *t*₄ = *t*₃ + 12 h bei +50 °C.

von einer frisch kristallisierten Probe aufgenommen (*t*₀ = 0). Schon in diesem Spektrum deutet ein breites Signal bei δ ≈ 1.4 eine dritte magnetische Umgebung für ⁶Li-Kerne an. Nach der ersten Messung wurde der Rotor mit der Probe drei Stunden bei Raumtemperatur in einer trockenen Argon-Atmosphäre aufbewahrt. Das danach aufgenommene Spektrum (Abb. 2b) zeigt das Wachsen des Signals bei δ ≈ 1.4; nach der Lagerung für weitere zwölf Stunden unter den gleichen Bedingungen nimmt die Intensität dieses Signals nochmals zu (Abb. 2c). Die Spek-

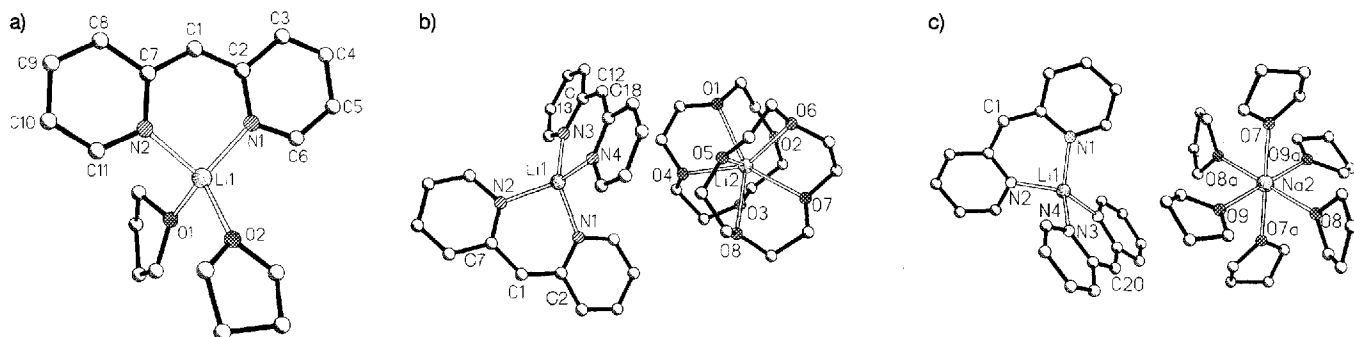
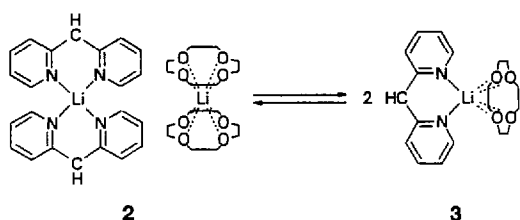


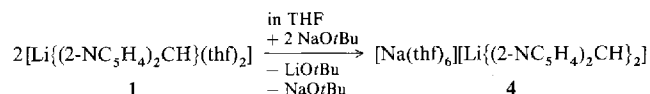
Abb. 1. a) Die Struktur von **1** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Li1-N1 196.6(4), Li1-N2 197.3(4), Li1-O1 199.4(4), Li1-O2 196.5(3); N1-Li1-N2 96.4(2), O1-Li1-O2 98.9(2), C2-C1-C7 130.9(2). b) Die Struktur von **2** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Li1-N1 201.5(5), Li1-N2 202.6(5), Li1-N3 200.1(5), Li1-N4 200.3(5), Li2-O (gemittelt) 236.5(5) (im Bereich von 221.9–252.3); N1-Li1-N2 92.6(2), N3-Li1-N4 93.6(2), C2-C1-C7 130.3(2), C13-C12-C18 130.8(2). c) Die Struktur von **4** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Li1-N1 201.0(5), Li1-N2 200.0(5), Li1-N3 200.4(5), Li1-N4 198.5(5), Na-O (gemittelt) 237.8(2); N1-Li1-N2 93.6(2), N3-Li1-N4 94.0(2).

tren d und e in Abbildung 2 stellen die ^6Li -CP/MAS-NMR-Spektren nach zusätzlichem Erwärmen auf $+50^\circ\text{C}$ für zwei bzw. zwölf Stunden dar. Das Spektrum e entspricht dem Endzustand der Phasenumwandlung bei $+50^\circ\text{C}$. Längeres Erwärmen führt zum gleichen Signalmuster.

Zur Erklärung der Veränderungen in den Spektren schlagen wir ein Umlagerungsgleichgewicht von **2** zu **3** vor, wobei im Produkt **3** ein Bis(pyridyl)methyl-Ligand und ein Kronenether-Molekül an das Lithiumatom koordiniert sind. Während **2** zwei Resonanzsignale ergibt, führt **3** zu einem Signal im ^6Li -CP/MAS-NMR-Spektrum. Das orange Pulver der Verbindung **2** liegt nach der Messung im NMR-Rotor in zwei Phasen vor. **3** bildet eine tiefrote semiplastische Phase auf der Innenwand des Rotors, während sich nichtumgelagertes **2** im Rotorzentrum befindet. Offenbar begünstigt die hohe mechanische Beanspruchung der Probe ($12000\text{ Umdrehungen s}^{-1}$) die Umlagerung von **2** in **3**.



Die Reaktion von **1** mit einem Äquivalent NaOtBu in THF führt überraschenderweise zum ersten Natriumlithat-Komplex **4** und nicht zu einem vollständigen Metallaustausch.



Kristalle von **4** erhält man bei -35°C aus THF. Die niedrig schmelzenden Einkristalle (Schmp. $<-30^\circ\text{C}$) wurden bei -80°C ausgesucht und zum Diffraktometer transportiert^[13]. Unseres Wissens ist **4** das erste Natriumlithat, während einige gemischte Lithium/Natrium-Komplexe schon bekannt sind^[14]. Das Anion in **4** ist dem in **2** sehr ähnlich (Abb. 1c). Formal ist das $\text{Li}[(12)\text{Krone-4}]_2$ -Kation in **2** durch das sehr ungewöhnliche $[\text{Na}(\text{thf})_6]$ -Kation ersetzt worden^[15]. Der $\text{Li1} \cdots \text{C1}$ -Vektor schneidet den $\text{Li1} \cdots \text{C20}$ -Vektor in **4** in einem Winkel von 162.6° und im Unterschied zu **2** stehen die Ebenen der Anionen fast senkrecht aufeinander (91.7°).

Anscheinend umschließen zwei $\text{CH}(\text{2-NC}_5\text{H}_4)_2$ -Anionen ein einzelnes Lithium-Kation so gut, daß dieses Strukturmotiv sowohl in **2** als auch in **4** vorkommt. Dies könnte der Grund dafür sein, daß die Lithium-Ionen in **2** nicht vollständig gegen Natrium-Ionen ausgetauscht werden. Damit gewähren diese Reaktion und die Struktur von **4** Einsicht in die Wirkungsweise von Superbasen^[16]. Bei Gemischen von RLi/NaOtBu ist es nicht zwingend notwendig, daß das R^- -Ion der Organolithium-Komponente ein klassisches Carbanion wie Me^- oder Bu^- sein muß. Die sehr attraktive Li-O-Wechselwirkung wird häufig als die treibende Kraft für diese Art der Reaktionen angeführt. **4** scheint das erste Beispiel zu sein, wo nur eine Li-O-Bindung, jedoch sechs Na-O-Bindungen gebildet werden. Durch die richtige Form und Basizität des Anions können offensichtlich selek-

tive Ummetallierungen erreicht werden. Zur Zeit untersuchen wir weitere sterische und elektronische Bedingungen, die notwendig sind, um das Anion R^- der Organolithium-Komponenten RLi der selektiven Ummetallierung durch KOtBu , RbOtBu und CsOtBu zugänglich zu machen.

Experimentelles

1: 0.68 g (4 mmol) $\text{H}_2\text{C}(\text{2-NC}_5\text{H}_4)_2$ in 25 mL THF wurde bei -80°C mit der äquimolaren Menge $n\text{BuLi}$ (1.74 mL einer 2.3 M Lösung) zur Reaktion gebracht. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergab einen orangen Niederschlag, der zweimal mit je 10 mL Pentan gewaschen wurde. Kristallisation in THF ergab Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Ausbeute 0.47 g, 67%; Schmp. 40°C . Zersetzung bei $T \geq 70^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, Raumtemperatur, TMS (ext.)) $\delta = 1.77, 3.58$ (thf), 4.63 (s, H1), 5.80 (ddd, $^3J_{3,4} = 6.61, ^3J_{5,6} = 5.31, ^4J_{3,5} = 1.11$ Hz; H5), 6.28 (ddd, $^3J_{3,4} = 8.65, ^4J_{3,5} = 1.11, ^4J_{3,1} = 1.11$ Hz; H3), 6.74 (ddd, $^3J_{4,3} = 8.65, ^3J_{4,5} = 6.61, ^4J_{4,6} = 1.91$ Hz; H4), 7.59 (dd, $^3J_{6,5} = 5.31, ^4J_{6,4} = 1.91$ Hz; H6); $^{13}\text{C-NMR}$ (THF/ C_6D_6 , Raumtemperatur, TMS (ext.)) $\delta = 88.4$ (s, C1), 110.7 (s, C5), 122.8 (s, C3), 135.6 (s, C4), 141.2 (s, C6), 155.1 (s, C2); $^7\text{Li-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, Raumtemperatur, LiCl (ext.)) $\delta = 3.25$.

2: 1.7 g (10 mmol) $\text{H}_2\text{C}(\text{2-NC}_5\text{H}_4)_2$ in 30 mL Hexan wurden bei -80°C mit 5.4 mL $n\text{Bu}^6\text{Li}$ (1.85 M Lösung) versetzt. Nach 2 h Rühren wurden 2.0 g (11.3 mmol) $[\text{12}]\text{Krone-4}$ hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und der gebildete Niederschlag mit wenig THF wieder in Lösung gebracht. Lagerung bei -35°C ergab geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse, Ausbeute 3 g; 85%, Schmp. 193°C . Zersetzung bei $T \geq 215^\circ\text{C}$. **2** ist unlöslich in Kohlenwasserstoffen. NMR-Untersuchungen in THF ergaben gleiche chemische Verschiebungen wie **1**.

4: 0.77 g (8 mmol) NaOtBu und 1.40 g (8 mmol) $\text{Li}(\text{2-NC}_5\text{H}_4)_2\text{CH}$ wurden in 30 mL THF bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde direkt in einen Tiefkühlschrank gestellt. Nach drei Tagen bei -35°C erhielt man farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von ca. -30°C ; alle NMR-Daten wurden mit THF-freier Substanz, nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum, gewonnen (Zersetzung $T > 270^\circ\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, Raumtemperatur, TMS (ext.)) $\delta = 4.61$ (s, H1), 5.70 (ddd, $^3J_{5,4} = 6.55, ^3J_{5,6} = 5.30, ^4J_{5,3} = 1.1$ Hz; H5), 6.23 (d, $^3J_{4,4} = 8.60$ Hz; H3), 6.69 (ddd, $^3J_{4,3} = 8.60, ^3J_{4,5} = 6.55, ^4J_{4,6} = 1.99$ Hz; H4), 7.59 (dd, $^3J_{6,5} = 5.30, ^4J_{6,4} = 1.99$ Hz; H6); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, Raumtemperatur, TMS (ext.)) $\delta = 87.8$ (s, C1), 105.9 (s, C5), 120.1 (s, C3), 132.8 (s, C4), 148.1 (s, C6), 160.2 (s, C2); $^7\text{Li-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, Raumtemperatur, LiCl (ext.)) $\delta = 2.34$ (s); $^{23}\text{Na-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, Raumtemperatur, NaCl (ext.)) $\delta = -0.49$ (s, br.).

Eingegangen am 25. Oktober 1993 [Z 6442]

- [1] F. Pauer, J. Rocha, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1477.
- [2] Zur Übersicht: E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501.
- [3] J. J. Brooks, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7333.
- [4] D. Hoffmann, W. Bauer, P. von R. Schleyer, U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, 12, 1193.
- [5] C. Osuch, R. Levine, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 1723.
- [6] A. J. Canty, N. J. Minchin, *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 1063.
- [7] F. R. Keene, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, 46, 1562.
- [8] Kristalldaten für **1** (-120°C): $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{LiN}_2\text{O}_2$, $M = 320.35$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 970.4(1)$, $b = 1305.3(1)$, $c = 1354.3(3)$ pm, $V = 1.716(1)\text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.240\text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.08\text{ mm}^{-1}$, 3712 gemessene, 3264 unabhängige Reflexe, 3260 gingen in die Verfeinerung ein, $2\theta_{\text{max.}} = 55^\circ$, $R1 = \Sigma|F_o| - \Sigma|F_c|/\Sigma|F_o|$, $F_o = 0.040$ ($F > 4\sigma(F)$) und $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)]^{1/2} = 0.152$ (alle Daten) von $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (g1 \cdot P)^2 + g2 \cdot P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ und $g1 = 0.035$, $g2 = 0.380$, max. Restelektronendichte: $1.3 \times 10^{-2}\text{ e nm}^{-3}$; **2** (-120°C): $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{Li}_2\text{N}_4\text{O}_8$, $M = 704.3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1194.1(6)$, $b = 2404.9(12)$, $c = 1320.8(7)$ pm, $\beta = 101.74(3)^\circ$, $V = 3.714(3)\text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.260\text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.09\text{ mm}^{-1}$, 7744 gemessene, 6512 unabhängige Reflexe, 6508 gingen in die Verfeinerung ein, $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$, $R1 = 0.050$ und $wR2 = 0.159$ (alle Daten), $g1 = 0.050$, $g2 = 1.07$; gleiche Definition wie oben), max. Restelektronendichte: $2.0 \times 10^{-2}\text{ e nm}^{-3}$; **4** (-120°C): $\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{LiN}_4\text{O}_7\text{Na}$, $M = 873.06$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1132.4(5)$, $b = 1407.3(7)$, $c = 1788.5(9)$ pm, $\alpha = 93.49(2)^\circ$, $\beta = 106.73(2)^\circ$, $\gamma = 112.76(2)^\circ$, $V = 2.469(3)\text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.175\text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.09\text{ mm}^{-1}$, 8151 gemessene, 6405 unabhängige Reflexe, 6404 gingen in die Verfeinerung ein, $2\theta_{\text{max.}} = 45^\circ$, $R1 = 0.055$ und $wR2 = 0.155$ (alle Daten), $g1 = 0.078$, $g2 = 1.93$; gleiche Definition wie oben), max. Restelektronendichte: $3.7 \times 10^{-2}\text{ e nm}^{-3}$. Die Daten aller oben diskutierten Strukturen wurden auf einem Stoe-Siemens-Diffraktometer gesammelt. Die Intensitäten wurden von schockgeköhlten Kristallen in Öltropfen [13] mit graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung ($\lambda = 71.073\text{ pm}$) gesammelt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-90) [17] gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop gegen (F^2) [18] verfeinert. Die absolute Struktur von **1** konnte durch die Verfeinerung eines Inversions-Zwillings-Parameters [19] [$x = -0.32(13)$, wobei $x = 0$ für die richtige absolute Struktur und -1 für die

- inverse Struktur betragen sollte] nicht erfolgreich bestimmt werden. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, *12*, 1201.
 [10] A. Steiner, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 444.
 [11] K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47.
 [12] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 827.
 [13] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
 [14] a) K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y. H. Tsay, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 74; b) E. Weiss, G. Sauer mann, G. Thirase, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 74; c) W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, G. E. Toogood, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1740; d) N. G. Furmanova, V. I. Andrianov, G. F. Dobrzanski, *Kristallografiya* **1986**, *31*, 175; e) C. L. Raston, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 823; f) U. Schumann, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 584; g) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 57; h) S. Freitag, W. Kolodziej ski, F. Pauer, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3479.
 [15] A. Steiner, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1977.
 [16] S. Harder, A. Streitwieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1066.
 [17] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
 [18] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstruktur-Verfeinerung **1993**, Universität Göttingen.
 [19] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876.

Zickzackförmige Kanäle in der Struktur von Sebacinsäuredinitril/Harnstoff**

Mark D. Hollingsworth*, Bernard D. Santarsiero und Kenneth D. M. Harris

In memoriam Margaret C. Etter

Seit ihrer Entdeckung durch Bengen und Schlenk^[1] wurden Hunderte von Harnstoff-Einschlußverbindungen mit verschiedenen Techniken untersucht. In diesen Kristallen sind langkettige Alkane sowie substituierte Analoga in zusammenhängenden, linearen, hexagonalen Kanälen eingeschlossen, die von Wasserstoffbrücken-verbundenen Harnstoffmolekülen gebildet werden. Da der Innendurchmesser der Kanäle (ca. 5.3–5.7 Å) etwas größer als der Durchmesser der van-der-Waals-Einhüllenden einer Alkylkette ist, sind die Gastmoleküle locker gebunden und zeigen üblicherweise erhebliche Translations- und Reorganisationsbewegungen^[2]. Mit Ausnahme der Harnstoff-Einschlußverbindungen mit Trioxan^[3], 5-Undecanon^[4] und einigen kurzkettigen α,ω -Dihalogenalkanen^[5] ist die „Nichtproportional“-Beziehung^[6] zwischen den Längen der Wiederholungseinheiten von Wirt- und Gastmolekülen entlang des Kanals (Periodenlängen) eine gemeinsame Eigenschaft fast aller Harnstoff-Einschlußverbindungen, und die Gastmoleküle befinden sich jeweils im van-der-Waals-Abstand voneinander.

[*] Prof. M. D. Hollingsworth
 Department of Chemistry
 Indiana University
 Bloomington, IN 47405 (USA) (gegenwärtige Anschrift) und
 Department of Chemistry, University of Alberta (Kanada)
 Dr. B. D. Santarsiero
 Molecular Structure Corporation und
 Department of Chemistry, University of Alberta (Kanada)
 Dr. K. D. M. Harris
 Department of Chemistry, University College London (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society (Nr. 24396-AC4), vom Natural Sciences and Engineering and Research Council of Canada und von der Alfred P. Sloan Foundation gefördert. Dr. John C. Huffman und Dr. Natsuko Cyr danken wir für ihre Hilfe.

In einigen Fällen ist das Wirtmolekül insbesondere bei tiefen Temperaturen etwas verzerrt, die Periodenlänge ist jedoch einheitlich nahe dem Standardwert von 11.0 Å^[7]. Wenn ein Gastmolekül nicht in den herkömmlichen hexagonalen Kanal paßt, wird es gewöhnlich in Harnstoff auch nicht eingeschlossen^[8]. Es bilden sich dann getrennte Phasen oder spezifische Cokristalle^[9].

Unsere Cross-Polarization-Magic-Angle-Spinning (CP-MAS)-NMR-Untersuchungen von Harnstoff-Einschlußverbindungen konzentrierten sich auf Wechselwirkungen zwischen funktionellen Gruppen, die als isolierte Paare in den Harnstoff-Kanälen vorliegen^[10]. Bei Nichtproportional-Einschlußverbindungen zeigen die ¹³C-MAS-NMR-Spektren gewöhnlich extrem schmale Banden, deren chemische Verschiebungen jeweils für bestimmte Paare funktioneller Gruppen charakteristisch sind. Überraschung löste das Verhalten von Sebacinsäuredinitril/Harnstoff-Einschlußverbindungen (1/Harnstoff) aus: Die chemischen Verschiebungen der Nitril- und α -Kohlenstoffatome von **1** in 1/Harnstoff weichen von denen des doppelt homologen 1,10-Dicyandecans in Harnstoff (2/Harnstoff) ab. Die Magnetfeldabhängigkeit (Abb. 1a,b) und ¹⁵N-Markierungsversuche zeigten, daß die ¹³C-¹⁴N-Dipol-Dipol-Aufspaltungen^[11] des Nitrilkohlenstoffatomsignals bei 1/Harnstoff viel größer sind als bei 2/Harnstoff

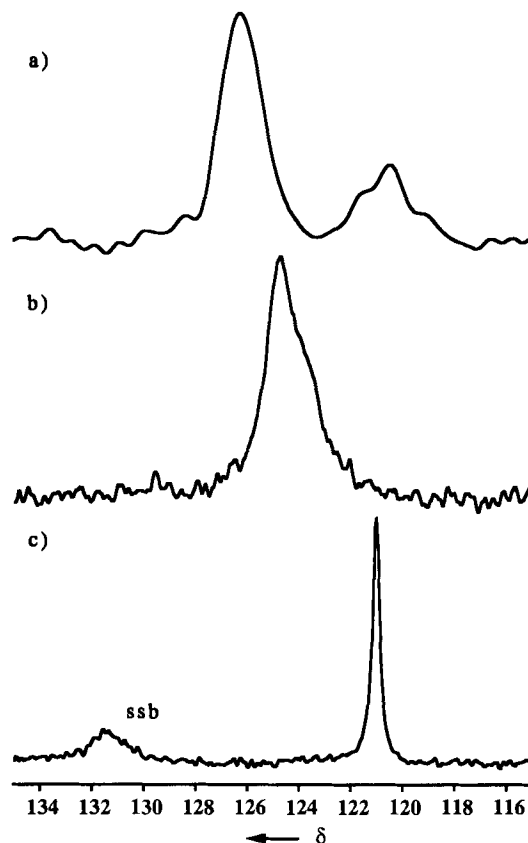
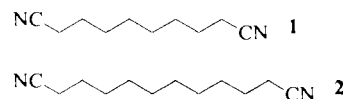


Abb. 1. Nitrilkohlenstoffbereich der ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektren von 1/Harnstoff bei 50.3 MHz (a) und bei 125.7 MHz (b) sowie von 2/Harnstoff bei 125.7 MHz (c). Bei 2/Harnstoff (c), das für Nichtproportional-Einschlußverbindungen von Harnstoff typisch ist, reduzieren die großen Amplituden der Bewegungen der Nitrilgruppe die Aufspaltung durch die Rest-Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen ¹³C und ¹⁴N auf weniger als 30 Hz. Im Gegensatz dazu zeigen die Spektren von 1/Harnstoff erheblich größere Rest-Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. ssb = Spinnerseitenbande.