

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten für die Verbindungen 2–5 [a].

<p>2: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.76 (dq, 1 H, <i>J</i> = 15.7, 6.7 Hz, =CH(CH₃)), 6.51 (dd, 1 H, <i>J</i> = 15.7, 1.4 Hz, =CH), 6.00 (s, 1 H, =CH), 5.00 (dd, 1 H, <i>J</i> = 5.7, 3.1 Hz, CH), 4.18 (dd, 1 H, <i>J</i> = 5.7, 3.2 Hz, CH), 3.09 (d, 1 H, <i>J</i> = 3.2 Hz, OH), 2.97 (d, 1 H, <i>J</i> = 3.1 Hz, OH), 1.99 (dd, 3 H, <i>J</i> = 6.7, 1.4 Hz, CH₃); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 206.1, 170.1, 140.5, 126.3, 126.0, 71.9, 68.2, 19.3</p> <p>3: ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 4.78 (d, 1 H, <i>J</i> = 7.6 Hz, CH), 4.64 (d, 1 H, <i>J</i> = 7.6 Hz, CH), 3.73 (s, 3 H, CH₃O), 3.72 (s, 3 H, CH₃O), 1.9–2.1 (m, 2 H), 1.6–1.8 (m, 2 H), 1.35–1.55 (m, 2 H), 1.1–1.3 (m, 1 H), 0.99 (s, 3 H, CH₃), 0.91 (s, 3 H, CH₃), 0.86 (s, 3 H, CH₃); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 171.3, 168.5, 120.5, 75.8, 74.2, 72.9, 52.1, 51.9, 44.9, 44.0, 43.2, 29.6, 26.7, 20.3, 20.0, 9.3</p> <p>4a: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.02 (d, 1 H, <i>J</i> = 4.3 Hz, =CH), 5.20 (dd, 1 H, <i>J</i> = 5.4, 3.1 Hz, CH), 4.32 (d, 1 H, <i>J</i> = 5.4 Hz, CH), 3.79 (d, 6 H, <i>J</i> = 11.1 Hz, CH₃O), 3.06 (d, 1 H, <i>J</i> = 22.4 Hz, PCH), 3.03 (d, 1 H, <i>J</i> = 23.7 Hz, PCH), 1.1–2.1 (m, 7 H), 0.95 (s, 3 H, CH₃), 0.81 (s, 3 H, CH₃), 0.63 (s, 3 H, CH₃); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 199.7 (d, <i>J</i> = 2.6 Hz), 166.4 (d, <i>J</i> = 9.9 Hz), 131.0 (d, <i>J</i> = 9.1 Hz), 124.1, 79.8 (d, <i>J</i> = 3.4 Hz), 75.5, 52.8 (d, <i>J</i> = 11.7 Hz), 52.7 (d, <i>J</i> = 11.2 Hz), 49.4 (d, <i>J</i> = 181.1 Hz), 44.8, 44.2, 29.1, 28.4, 26.4, 25.6, 20.0, 19.8, 9.1; ³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = 25.5</p> <p>4b: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.04 (d, 1 H, <i>J</i> = 4.3 Hz, =CH), 5.07 (dd, 1 H, <i>J</i> = 5.5, 2.9 Hz, CH), 4.46 (d, 1 H, <i>J</i> = 5.5 Hz, CH), 3.80 (d, 3 H, <i>J</i> = 11.1 Hz, CH₃O), 3.79 (d, 3 H, <i>J</i> = 11.1 Hz, CH₃O), 3.07 (d, 1 H, <i>J</i> = 22.5 Hz, PCH), 3.05 (d, 1 H, <i>J</i> = 23.7 Hz, PCH), 1.10–2.15 (m, 7 H), 0.97 (s, 3 H, CH₃), 0.82 (s, 3 H, CH₃), 0.63 (s, 3 H, CH₃); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 199.9, 165.9 (d, <i>J</i> = 10.2 Hz), 131.1 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 123.9, 77.8 (d, <i>J</i> = 3.7 Hz), 77.1, 52.6 (d, <i>J</i> = 7.4 Hz), 52.5 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz), 49.2 (d, <i>J</i> = 188.4 Hz), 44.7, 44.0, 29.3, 28.3, 26.4, 25.5, 19.9, 19.8, 8.8; ³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = 25.5</p> <p>5a: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.70 (dq, 1 H, <i>J</i> = 15.7, 6.7 Hz, =CH(CH₃)), 6.45 (d, 1 H, <i>J</i> = 15.7 Hz, =CH), 5.79 (s, 1 H, =CH), 5.27 (d, 1 H, <i>J</i> = 5.8 Hz, CH), 4.33 (d, 1 H, <i>J</i> = 5.8 Hz, CH), 1.96 (d, 3 H, <i>J</i> = 6.7 Hz, CH₃), 1.1–2.2 (m, 7 H), 0.97 (s, 3 H, CH₃), 0.82 (s, 3 H, CH₃), 0.62 (s, 3 H, CH₃); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 200.8, 168.2, 140.3, 126.2, 125.8, 123.6, 77.6, 75.9, 53.6, 51.2, 47.5, 44.8, 44.1, 29.0, 26.5, 20.0, 19.1, 9.0</p> <p>5b: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.68 (dq, 1 H, <i>J</i> = 15.7, 6.8 Hz, =CH(CH₃)), 6.47 (dd, 1 H, <i>J</i> = 15.7, 1.3 Hz, =CH), 5.81 (s, 1 H), 5.13 (d, 1 H, <i>J</i> = 5.8 Hz, CH), 4.47 (d, 1 H, <i>J</i> = 5.8 Hz, CH), 1.98 (dd, 3 H, <i>J</i> = 6.8, 1.3 Hz, CH₃), 1.1–2.15 (m, 7 H), 0.99 (s, 3 H, CH₃), 0.82 (s, 3 H, CH₃), 0.64 (s, 3 H, CH₃); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 201.5, 168.1, 140.6, 126.7, 126.1, 124.1, 77.9, 75.9, 51.6, 47.8, 45.2, 44.5, 29.7, 26.9, 20.4, 20.2, 19.3, 9.3</p>

[a] Alle Verbindungen lieferten korrekte C,H,P-Analysenwerte.

blets bei δ = 2.97 bzw. 3.09. Das zeigt an, daß der Protonenaustausch in **2** sehr langsam ist. Die Enantiomerenreinheit von (–)-**2** konnte im ¹H-NMR-Spektrum zusätzlich durch den Einsatz von (*R*)-*tert*-Butyl(phenyl)thiophosphinsäure als chiralem Solvatisierungsmittel bestätigt werden^[14].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wir eine kurze und effektive Synthese beider Enantiomere von Isoterrein **2** aus dem leicht zugänglichen, optisch aktiven Derivat **3** der *meso*-Weinsäure gefunden haben. Die Verbindung **3**, aber auch die diastereomeren 3-Phosphonomethylcyclopentanone **4** können als vielversprechende Vorläufermoleküle anderer biologisch aktiver, chiraler, nichtracemischer Cyclopentanoide betrachtet werden. In dieser Richtung werden wir weiterarbeiten.

Eingegangen am 23. Januar 1996 [Z 8744]

Stichworte: Desymmetrisierung · Isoterrein

- [1] H. Raistrick, G. Smith, *Biochem. J.* **1935**, 29, 606.
- [2] J. G. Grove, *J. Chem. Soc.* **1954**, 4693.
- [3] D. H. R. Barton, E. Miller, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1028.
- [4] J. Auerbach, S. M. Weinreb, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 298.
- [5] D. H. R. Barton, L. A. Hulshof, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1977**, 1103.
- [6] A. J. H. Klunder, W. Bos, B. Zwanenburg, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4557.
- [7] H. C. Kolb, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, 1, 237.
- [8] H.-J. Altenbach, W. Holzapfel, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 67.
- [9] M. Mikołajczyk, M. Mikina, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6760.
- [10] In einer bereits kurz beschriebenen Synthese von (+)-**2** aus (+)-Weinsäure erhielten wir nur ein stark racemisiertes Produkt (*ee* ≈ 10%): M. Mikina, M. Mikołajczyk, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1993**, 75, 39.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **3**: C₁₆H₂₄O₄; monoklin, Raumgruppe *P*₂₁; *a* = 7.1506(14), *b* = 9.2308(6), *c* = 12.4923(7) Å, β = 91.136(9)°, *V* =

824.4(2) Å³, *Z* = 2, ρ_{ber.} = 1.258(2) g cm⁻³, μ(CuKα) = 7.6 cm⁻¹, λ = 1.54184 Å, *F*(000) = 336. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Graphitmonochromator; Kristallgröße: 0.8 × 0.4 × 0.3 mm. Messung der Reflexe bei Raumtemperatur; ω/2θ-Abtastmodus, Abtastweite (0.74 + 0.14 tan θ)°. Verfeinerung der Gitterkonstanten durch Anwendung der Kleinste-Quadrate-Methode auf 25 Reflexe im θ-Bereich 20.0–28.7°; 1804 unabhängige Reflexe im Abtastbereich 1 ≤ θ ≤ 75°; *hkl*-Bereiche: *h*: 0 bis 8, *k*: –11 bis 0, *l*: –15 bis 15; Intensitätsabfall von drei Standardreflexen (2,–3,–4; 2,–1,–6; 2,–1,6): 1.8% nach 15.4 h Bestrahlung; empirische Absorptionskorrektur, Durchlässigkeitsminimum = 93.40%, -maximum = 97.89%, Durchschnitt = 94.96%. 1795 beobachtete Reflexe mit *I* ≥ 3σ(*I*) für die Strukturlösung mit Direkten Methoden und die Verfeinerung (Volle-Matrix-Kleinste-Quadrate-Methode, basierend auf *F* für 200 Parameter) verwendet; *R* = 0.038, *R*_w = 0.046, *w* = 1/σ²(*F*) + 0.00008 *F*², GOF = 1.884. Anisotrope Verfeinerung für alle Nichtwasserstoffatome; die Wasserstoffatome wurden der Differenz-Fourier-Analyse entnommen und nach dem Reitermodell bei festgehaltenen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Restelektronendichte 0.151/–0.183 e Å⁻³. – Kristallstrukturanalyse von **4a**: C₁₆H₂₂O₆P; orthorhombisch, Raumgruppe *P*₂₁2₁2₁; *a* = 7.424(1), *b* = 9.956(2), *c* = 25.310(5) Å, *V* = 1870.7(8) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.315(2) g cm⁻³, μ(CuKα) = 15.5 cm⁻¹, λ = 1.54184 Å, *F*(000) = 792. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Graphitmonochromator; Kristallgröße: 0.6 × 0.6 × 0.2 mm. Messung der Reflexe bei Raumtemperatur; ω/2θ-Abtastmodus, Abtastweite (0.93 + 0.14 tan θ)°. Verfeinerung der Gitterkonstanten durch Anwendung der Kleinste-Quadrate-Methode auf 25 Reflexe im θ-Bereich 21.9–27.7°; 3850 unabhängige Reflexe im Abtastbereich 1 ≤ θ ≤ 75°; *hkl*-Bereiche: *h*: 0 bis 9, *k*: 0 bis 12, *l*: –31 bis 31. Intensitätsabfall von drei Standardreflexen (2,3,–10; 0,3,–11; –1,4,–9): 6.1% nach 43.4 h Bestrahlung. Intensitätsdaten mit Hilfe des DECAY-Programms korrigiert, Korrekturminimum = 1.00003, -maximum = 1.03213, Durchschnitt = 1.01579; empirische Absorptionskorrektur, Durchlässigkeitsminimum = 69.81%, -maximum = 99.98%, Durchschnitt = 91.98%. 3823 beobachtete Reflexe mit *I* ≥ 3σ(*I*) für die Strukturlösung mit Direkten Methoden und die Verfeinerung (Volle-Matrix-Kleinste-Quadrate-Methode, basierend auf *F* für 228 Parameter) verwendet; *R* = 0.061, *R*_w = 0.077, *w* = 1/σ²(*F*) + 0.006 *F*², GOF = 1.346. Anisotrope Verfeinerung für alle Nichtwasserstoffatome; die Wasserstoffatome wurden der Differenz-Fourier-Analyse entnommen und nach dem Reitermodell bei festgehaltenen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Restelektronendichte 1.653/–0.700 e Å⁻³ (größte Dichte nach *P*₁: 0.791). – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-50“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chem-crys.cam.ac.uk).

[12] Ein äquimolares Gemisch aus (–) und (+)-**2** schmilzt bei 87–88 °C in Übereinstimmung mit der Literaturangabe für (±)-**2** [5].[13] Der Wert von ³*J*(H₄,H₅) in Terrein **1** ist 2.5 Hz [5, 6].[14] Die Verwendung von chiraler *tert*-Butylphenylthiophosphinsäure zur *ee*-Bestimmung bei Diolen wurde von Dr. J. Omelańczuk aus unserem Arbeitskreis bei der Internationalen Conference on Phosphorus Chemistry, Jerusalem, 1995, präsentiert (Abstracts-Band S. 122).

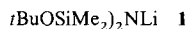
Intramolekulare Lithium-Bewegungen im Kristall

Michael Veith*, Michael Zimmer, Kira Fries,
Jutta Böhnlein-Maus und Volker Huch

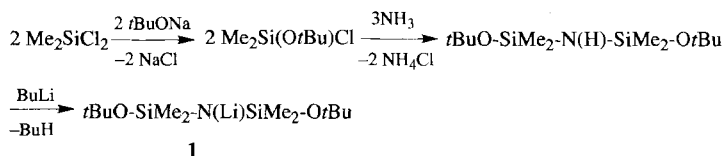
In bestimmten Molekülstrukturen können definierte Bewegungen von Metallatomen auftreten, ohne daß das Atom das Molekül verläßt. So kreist z.B. das Lithiumatom im Silylamid (Me₃Si)₄N₄(SiMe₂)₂Li um das zentrale Indiumatom unter ständigem Wechsel seiner Stickstoffkoordination^[1]. Diese Bewegungen sind jedoch von starken Gerüstschwingungen der Liganden begleitet, so daß dieser Vorgang nur in Lösung beobachtet wird. Modellrechnungen bestätigen die Deutung der experimentellen Befunde^[2].

[*] Prof. Dr. M. Veith, Dr. M. Zimmer, K. Fries, Dr. J. Böhnlein-Maus, Dr. V. Huch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 15 11 50, D-66041 Saarbrücken
Telefax: Int. + 681/302-39 95
E-mail: Veith@sbuol.rz.uni-sb.de

Wir haben nun nach Verbindungen gesucht, bei denen sich intramolekulare Bewegungen von Lithiumatomen im Festkörper nachweisen lassen und sind beim Lithiumsalz **1** fündig ge-



worden, das wir als Edukt für eine Reihe von Metallamiden verwendeten^[3,4]. Verbindung **1** läßt sich gemäß Schema 1 in einer Gesamtausbeute von 81 % herstellen^[5].



Schema 1.

Nach Molmassenbestimmung liegt **1** in Lösung dimer vor. **1** bildet in Abhängigkeit von der Temperatur drei kristalline Phasen, wobei mit zunehmender Temperatur die Symmetrie des Kristallgitters zunimmt. In Abbildung 1 sind die Änderungen des

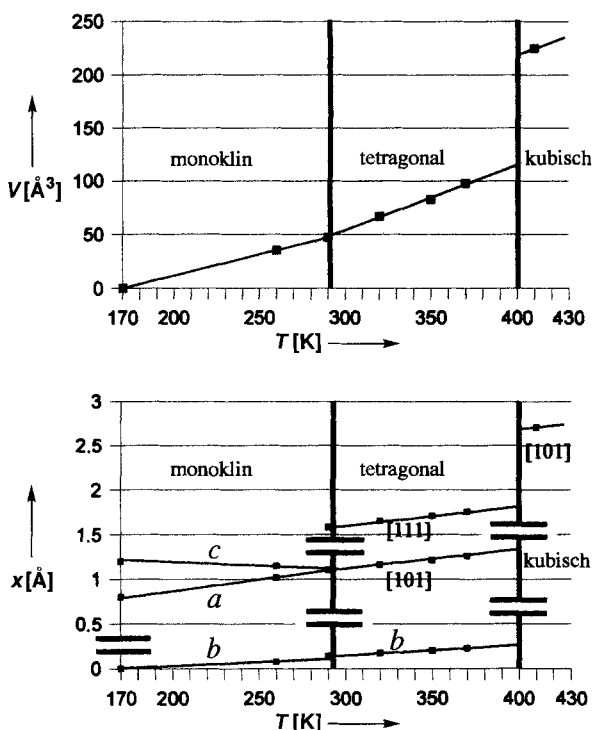


Abb. 1. Änderung des Volumens V (oben) und der Gitterkonstanten x (unten) von kristallinem **1** mit zunehmender Temperatur.

Volumens und der Gitterkonstanten mit zunehmender Temperatur dargestellt, die dazugehörigen Raumgruppen und Kristallabmessungen enthält Tabelle 1. Während beim Übergang von der monoklinen in die tetragonale Phase (für den nach DSC-Messungen (DSC = Differential Scanning Calorimetry) eine geringe Wärmeaufnahme ($\Delta H = +0.45 \text{ kJ mol}^{-1}$) ermittelt wurde) die Änderungen in den Gitterparametern nur geringfügig sind, sind sie beim zweiten Phasenübergang (tetragonal nach kubisch), der von einer wesentlich höheren Wärmeabgabe ($\Delta H = -3.06 \text{ kJ mol}^{-1}$ begleitet wird, sprunghaft und augen-

Tabelle 1. Festkörperphasen von **1**.

< 293 K (20 °C)
monoklines Kristallsystem
Raumgruppe: $P2_1/n$
$a = 16.84(2)$, $b = 13.04(2)$, $c = 17.24(2) \text{ Å}$, $\beta = 101.22(8)^\circ$, $V = 3714 \text{ Å}^3$, $Z = 4$ (183 K)
Punktsymmetrie des Moleküls: $C_1(1)$
> 293 K (20 °C) bis < 405 K (132 °C)
tetragonales Kristallsystem
Raumgruppe: $P4_2/nmc$
$a = b = 13.239(11)$, $c = 11.042(9) \text{ Å}$, $V = 1935 \text{ Å}^3$, $Z = 2$ (318 K)
Punktsymmetrie des Moleküls: $\bar{4}2m (D_{2d})$
$a_t = a_m/2 - c_m/2$; $b_t = b_m$; $c_t = a_m/2 + c_m/2$ [a]
> 405 K (132 °C)
kubisches Kristallsystem
$fcc (F43m \text{ oder } Fm\bar{3}m)$, „plastische Phase“
$a = b = c = 16.087(8) \text{ Å}$, $V = 4163(1) \text{ Å}^3$, $Z = 4$ (415 K)
Punktsymmetrie des Moleküls: $\bar{4}3m (T_d)$ oder $4/m\bar{3}2/m (O_h)$
$[111]_k \approx [110]_t$; Scherung der (110)-Schichten im tetragonalen um etwa $[0.25 \ 0.25 \ 0]$

[a] Tiefgestellte Buchstaben: m = monoklin, t = tetragonal, k = kubisch.

fällig. Sowohl von der monoklinen als auch von der tetragonalen Phase konnten Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen durchgeführt werden; dagegen konnte die kubische Phase nur über Pulvermethoden (Heiz-Guinier-Kamera) bestimmt werden^[6]. Letztere Phase führt nur zu wenigen Beugungslinien, deren Intensitäten mit zunehmendem Beugungswinkel drastisch abnehmen, wie man es von *plastischen Phasen* her kennt^[7,8]. Die Phasenübergänge sind reversibel und zeigen eine geringe Hysterese, wie aus DTA-Untersuchungen (DTA = Differential Thermoanalysis) und Heiz-Guinier-Aufnahmen folgt.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen sind als ORTEP-Diagramme in den Abbildungen 2 und 3 gezeigt. In der monoklinen Phase nehmen alle Atome eine eindeutige Lage ein und man erhält eine typische Molekülstruktur. Die beiden Lithiumatome binden jeweils an beide Alkoxyisilyl-Liganden, wodurch ein zentraler Li_2N_2 -Vierring entsteht. Außer von zwei Stickstoffatomen sind die Lithiumatome jeweils noch von den Sauerstoffatomen der Alkoxygruppen koordiniert, wodurch sie eine Koordinationszahl von vier erreichen. Die beiden Liganden $t\text{BuO-Si}(\text{Me})_2\text{-N-Si}(\text{Me})_2\text{-OtBu}$ sind weitgehend planar und sind so zueinander angeordnet, daß sie nahezu eine $S_4(\bar{4})$ -Symmetrieoperation erfüllen. Dadurch entstehen vier fast gleich

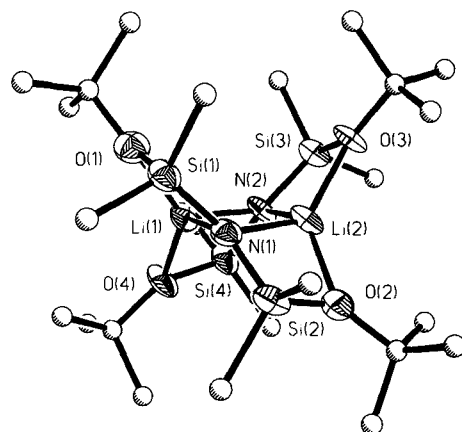


Abb. 2. Struktur von **1** im Kristall; monokline Tieftemperaturphase [6]. Nicht bezeichnete Atome sind Kohlenstoffatome. Einige Bindungslängen [Å]: Si1-N1 1.670(7), Si1-O1 1.676(6), Si2-N1 1.661(7), Si2-O2 1.676(6), Si3-N2 1.679(6), Si3-O3 1.674(5), Si4-N2 1.667(6), Si4-O4 1.673(6), Li1-O1 1.979(12), Li1-N1 2.067(13), Li1-N2 2.079(13), Li1-O4 1.990(11), Li2-N1 2.077(13), Li2-N2 2.090(13), Li2-O2 1.977(13), Li2-O3 2.000(12).

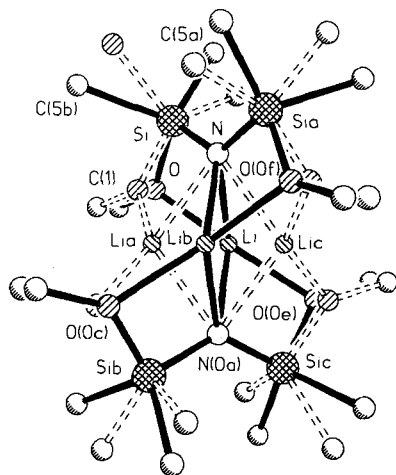


Abb. 3. Splitatomlagen in der tetragonalen Phase von **1**. Die herausgehobene Lage ist nahezu mit der Struktur von Abbildung 2 identisch, die Blickrichtung ist jedoch orthogonal zu der von Abbildung 2.

große N_2O_2 -Koordinationspolyeder (vgl. auch Abbildung 3), von denen zwei mit Lithiumatomen besetzt sind.

Von der tetragonalen Phase wurden Strukturbestimmungen bei drei Temperaturen (22, 45, 80 °C) durchgeführt (Abb. 3 und die Angaben unter Lit. [6] beziehen sich auf 45 °C): Die dabei beobachteten Änderungen der Auslenkungsparameter sowie alternative Modellrechnungen weisen darauf hin, daß die Kristallstruktur als Superposition unterschiedlicher Atomlagen zu deuten und nicht auf Zwillingskristallbildung zurückzuführen ist. Wie aus den parallel aufgenommenen Festkörper-NMR-Spektren folgt (siehe unten), ist die Ursache der Splitatomlagen eine spezielle Dynamik im Molekülkristall, die verstärkt ab dem Phasenübergang monoklin/tetragonal einsetzt. Die größten Extremwerte bei gesplitteten Lagen weisen die Lithiumatome auf, die zu einer Elektronendichte von $\text{Li}/2$ in den Zentren der vier zuvor beschriebenen N_2O_2 -Koordinationspolyeder führen. Die formale Punktsymmetrie des Moleküls erhöht sich beim Phasenübergang monoklin/tetragonal von C_1 (eine der drei Pseudoc $_2$ -Achsen verläuft durch die beiden Stickstoffatome) nach D_{2d} ($42m$). Die tetragonale Raumgruppe von **1**, $P4_2/nmc$, ist entlang des Symmetriestammbaumes eine Obergruppe (jedoch keine maximale^[9]) der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, deren Volumen doppelt so groß ist.

Beim Übergang zur Hochtemperaturphase (also von tetragonal nach kubisch) nimmt die Punktsymmetrie des Moleküls **1** nochmals zu und erreicht, je nach Wahl der Raumgruppe O_h ($m3m$)- oder T_d ($43m$)-Symmetrie. Die im DSC-Experiment gemessene exotherme Wärmemenge ist nach Größe und Vorzeichen mit einem vorweggenommenen Schmelzvorgang, wie es die plastische Phase ist, vereinbar. Die Moleküle **1** führen also in der Hochtemperaturphase Oszillationen um ihre kubisch dichtest gepackten Schwerpunkte aus, was zur Bildung dreizähliger und vierzähliger Kristallachsen führt, die im Molekül nicht vorhanden sind.

Die Ursache der Phasenumwandlung von tetragonal nach kubisch ist also dynamischer Natur. Wir haben daher auch die Lageunordnung in der tetragonalen Phase als direkte Folge von Molekülbewegungen gedeutet. Mit Pulver-Festkörper- ^6Li -, ^7Li -, ^{13}C -, ^{29}Si -MAS- und Breitlinien-NMR-Spektren (MAS = Magic Angle Spinning), die im gleichen Temperaturintervall wie die röntgenographischen Untersuchungen durchgeführt wurden, konnte diese Annahme auch tatsächlich belegt werden^[5, 10]. Alle Spektren sind untereinander konsistent und be-

stätigen die kristallographisch gefundenen Phasenübergänge ebenso wie die Bewegungen. Im folgenden gehen wir exemplarisch auf ausgesuchte Spektren ein.

^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren (CP = Cross Polarization) von **1** wurden über beide Phasenübergänge hinaus aufgenommen (Abb. 4). In der monoklinen Tieftemperaturphase weisen

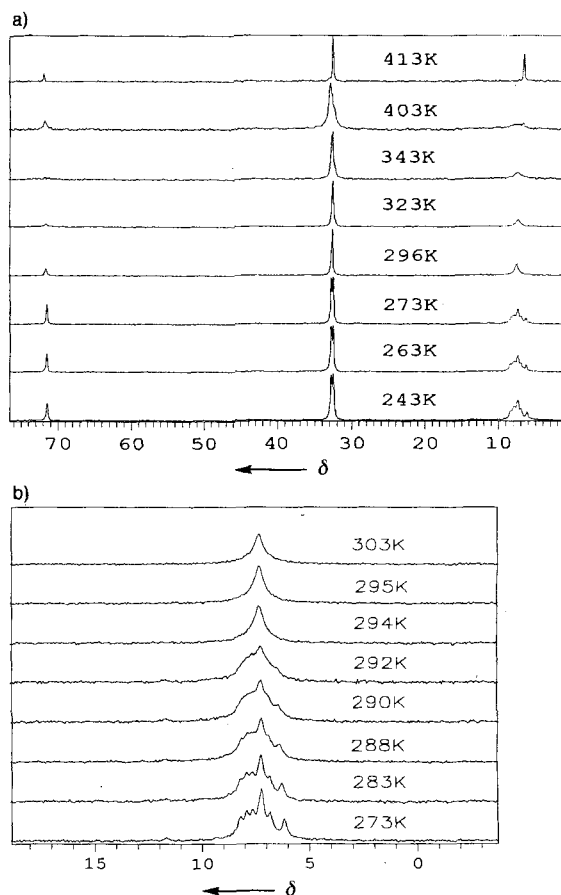


Abb. 4. a) ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren von **1** im Temperaturbereich von 243 K bis 413 K. b) Der Phasenübergang monoklin/tetragonal ist anhand der gespreizten SiMe_2 -Gruppensignale dargestellt. Man beachte die abrupte Änderung zwischen 292 und 294 K!

die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren von **1** die der niederen Molekülsymmetrie (kristallographisch: C_1 , pseudo- D_2) entsprechende Zahl von acht Methylgruppensignalen für die vier SiMe_2 -Gruppen auf, von welchen drei nicht aufgelöst werden können oder sich überlagern. Die Methylgruppen der vier kristallographisch verschiedenen *tert*-Butylgruppen werden in nur zwei Signale aufgespalten, während die quartären Kohlenstoffatome lediglich ein Signal aufweisen, entsprechend der geringen Auflösung der chemischen Verschiebung. Am Phasenübergang monoklin/tetragonal geht die Signalgruppe der acht SiMe_2 -Gruppensignale in ein Singulett über. Auch die beiden Signale der *tert*-Butylgruppen entarten in eine einzige Resonanz. Die Symmetrieerhöhung weist auf verstärkte Ligandendynamik in der tetragonalen Phase hin. Mit steigender Temperatur nehmen die Linienbreiten der *tert*-Butylgruppen und SiMe_2 -Gruppensignale zu, und bei 343 K verschwindet das Signal der quartären Kohlenstoffatome^[10–12]. Das Erreichen der plastischen Phase deutet sich durch ein Herauswachsen von neuen scharfen Signalen im Spektrum bei 403 K an, deren Lagen sich von denen in der tetragonalen Phase unterscheiden. Dies steht in Einklang

mit der kristallographischen Beobachtung, daß ein völlig neuer Gitteraufbau (Umgebung eines Moleküls: tetragonal, KZ = 10, kubisch, KZ = 12) gefunden wird.

Die ^6Li - und ^7Li -Festkörper-NMR-Spektren in Abhängigkeit der Temperatur zeigen parallel zu den ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren von **1** signifikante Änderungen beim Phasenübergang monoklin/tetragonal (Abb. 5a). In der monoklinen Tieftemperaturphase weist das ^7Li -MAS-NMR-Spektrum die typische Linienform auf, die aus dem Quadrupolsplitting erster Ordnung resultiert. Durch Vergleich mit simulierten Spektren lassen sich die Quadrupolkopplungskonstante zu 100 ± 2 KHz und der Asymmetrieparameter η zu 0.4 abschätzen^[13]. Der Übergang in die tetragonale Phase ist mit einem schlagartigen Wegfallen der Rotationsseitenbanden der Satellitenübergänge verbunden; nur die Zentrallinie wird weiterhin beobachtet. Erst ab einer Temperatur von ca. 373 K kann mit dem erneuten Erscheinen der

Rotationsseitenbanden wieder die typische Linienform mit Quadrupolsplitting erster Ordnung registriert werden. Die Seitenbandenverteilung der Satellitenübergänge läßt bei 383 K auf eine Quadrupolkopplungskonstante von 88 ± 2 KHz bei einem Asymmetrieparameter η von 0.1 schließen^[13], also nahe an einer Zylindersymmetrie.

Einen dementsprechend analogen Verlauf zeigen auch die temperaturabhängig aufgenommenen ^6Li -CP/MAS-NMR-Spektren der zu 95% ^6Li -isotopenangereicherten Verbindung **1** (Abb. 5b). Auch im ^6Li -MAS-NMR-Experiment ändert sich die Linienform beträchtlich, wobei (wie im Falle des ^7Li -MAS-NMR-Experimentes) ein Bereich mit homogener Linienverbreiterung bei entsprechender reduzierter Effizienz des MAS-NMR-Experimentes durchlaufen wird^[14], was ein eindeutiger Beleg für dynamischen Austausch ist. Die Simulation der Linienform des statischen ^6Li -Breitlinien-NMR-Spektrums (Abb. 5c) bei 323 K in der tetragonalen Phase legt eine Quadrupolkopplungskonstante von 1.5 KHz sowie einen Asymmetrieparameter η von 0.1 nahe. Aus dem Verhältnis der Quadrupolmomente von ^6Li und ^7Li errechnet sich damit eine effektive Quadrupolkopplungskonstante von 87 KHz für ^7Li bei 323 K^[15, 16]. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem bei 383 K im ^7Li -MAS-NMR-Experiment gefundenen Wert von 88 KHz und belegt damit, daß die Änderung der Quadrupolwechselwirkung in erster Linie in Abhängigkeit vom Phasenübergang erfolgt und nicht von der Temperatur. Der Übergang in die plastische Hochtemperaturphase deutet sich durch einen auf die Zentrallinie des ^7Li -Festkörper-NMR-Signals aufgesetzten scharfen Peak an, welcher mit steigender Temperatur an Intensität gewinnt und schon vor dem eigentlichen Phasenübergang aktiviert ist.

Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse unserer Experimente wie folgt deuten: Mit zunehmender Temperatur wird das Molekülgerüst in **1** zu stärkeren Schwingungen angeregt. Diese höheren Amplituden der Schwingungen der Gerüstatome übertragen sich ab der tetragonalen Phase auf die beiden Lithiumatome, die aus ihren tetraedrisch verzerrten N_2O_2 -Potentialmulden herauschwingen und aus elektrostatischen Gründen kooperativ in die Nachbarpotentialmulden fallen. Eine alternative Bewegung des gesamten Moleküls um eine der C_2 -Achsen kann anhand der Daten aus der Röntgenstrukturanalyse ausgeschlossen werden. Dabei geht das eine Enantiomer in sein spiegelbildliches über (in der monoklinen Tieftemperaturphase liegen beide Enantiomere über Inversionszentren miteinander verknüpft vor). Inwieweit diese Bewegungen der Lithiumatome intermolekular chaotisch erfolgen, wird im Augenblick untersucht. Die intramolekulare, kreisförmige Bewegung der Lithiumatome ist jedoch an einen Phasenübergang geknüpft, wobei die Schwerpunktlagen der Moleküle sich nur unwesentlich ändern (Tabelle 1). Bei sehr hohen Temperaturen sind die Gerüstschwingungen so stark, daß die Moleküle nun gegenseitig verrutschen (es erfolgt eine neue Stapelung der Moleküle, Tabelle 1), bis mehr Platz zu Bewegungen zur Verfügung steht: Die Moleküle beginnen ungeordnet um ihre Schwerpunkte zu taumeln und es bildet sich eine neue, eine plastische Phase.

Eingegangen am 21. Juli 1995,
veränderte Fassung am 1. Februar 1996 [Z 8232]

Stichworte: Amide · Festkörperstrukturen · Lithiumverbindungen · NMR-Spektroskopie

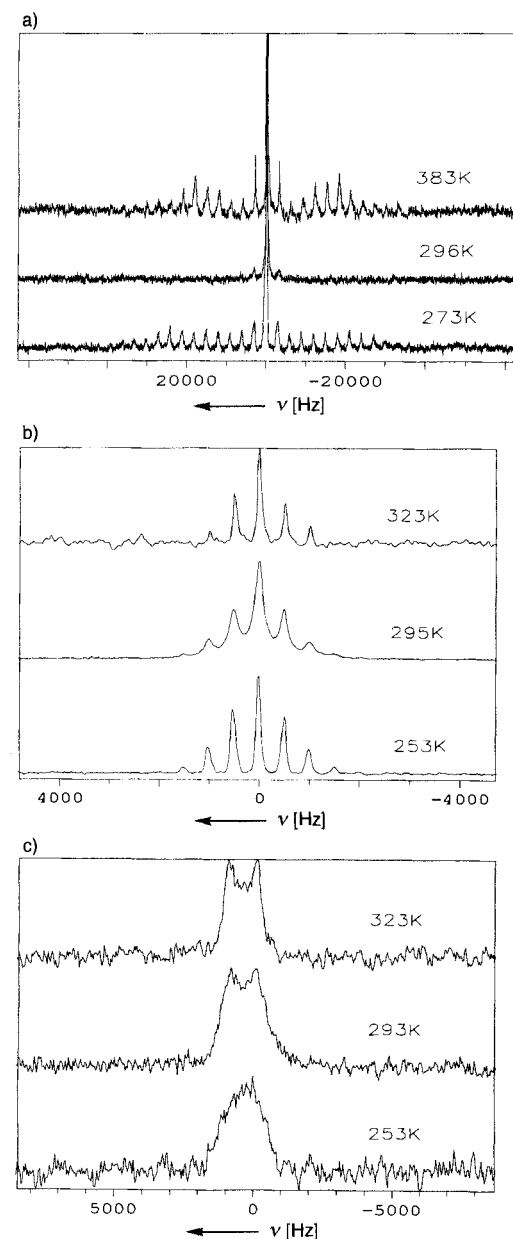


Abb. 5. a) ^7Li -SPE/MAS-NMR-Spektren (3 KHz) der monoklinen (273 K) und tetragonalen (296, 383 K) Phase. b) ^6Li -CP/MAS-NMR-Spektren (500 Hz) von **1** im Bereich des Phasenübergangs monoklin/tetragonal. c) Die entsprechenden ^6Li -Breitensignal-NMR-Spektren im gleichen Temperaturintervall.

[1] M. Veith, M. Zimmer, S. Müller-Becker, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 12, 1731.

[2] F. Maseras, A. Lledos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 443.

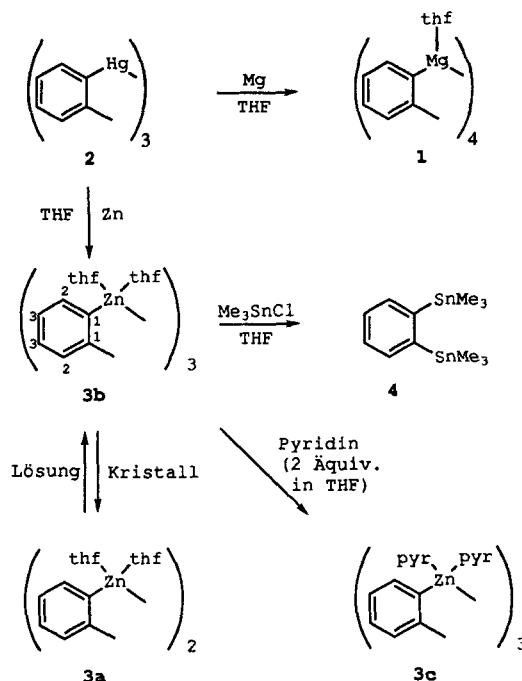
- [3] M. Veith, S. Müller-Becker, A. Lengert, N. Engel in *Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, 1993.
- [4] M. Veith, J. Böhnlein-Maus, A. Lengert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] Synthese von **1**: 0.04 g (1.74 mmol) Lithiumamid werden in 10 mL Toluol vorgelegt. Dazu gibt man 0.4 g (1.44 mmol) $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}i\text{Bu})_2]\text{NH}$. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Lithiumamids wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Toluol. Man erhält 0.33 g (81 %) farbloses **1** (Schmp. 240 °C, Zers.). Chemische Verschiebungen von **1** in Lösung (200 MHz $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 296 K, TMS): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.35$ (s, 24H, SiMe_2), 1.31 (s, 36H, CMe_3). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 6.8$ (s, 8C, SiMe_2), 32.1 (s, 12C, CMe_3), 71.7 (s, 4C, CMe_3); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -11.7$ (s, SiMe_2), chemische Verschiebungen im Festkörper: $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, $\delta(\text{TMS}) = 0$), monokline Phase (273 K): $\delta = 6.2, 6.8, 7.2, 7.6, 7.9, 8.2$ (SiMe_2), 32.4, 32.7 (CMe_3), 71.4 (CMe_3); tetragonale Phase (296 K): $\delta = 7.4$ (s, SiMe_2), 32.6 (s, CMe_3), 71.4 (s, CMe_3); plastische Phase (413 K): $\delta = 6.4$ (s, SiMe_2), 32.5 (s, CMe_3), 71.9 (CMe_3); $^{29}\text{Si-NMR}$ (39.7 MHz, $\delta(\text{TMS}) = 0$); monokline Phase (273 K): $\delta = -11.3, -11.9, -12.5$ (SiMe_2); tetragonale Phase (296 K): $\delta = -11.4, -12.1$ (2:1-Dublett, Quadrupolsplittung = 28 Hz); $^6\text{Li-NMR}$ (29.4 MHz, $\delta(\text{ext. LiCl}) = 0$, 296 K): $\delta = 1.7$ (isotroper Shift aus MAS-(3 KHz)-Experiment); $^7\text{Li-NMR}$ (77.7 MHz, ext. LiCl, 296 K): $\delta = 0.8$ (Zentrallinie).
- [6] Kristalldaten der Phasen von **1** vgl. Tabelle 1. Monokline Phase: Siemens-AED2-Diffraktometer, ω - θ -Scan, 3390 Reflexe, davon 820 mit $I_o < \sigma(I)$; Meßtemperatur 173 K, Strukturlösung mit Direkten Methoden, 325 Parameter (alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren). $R_1 = 0.082$. Maximale und minimale Restelektronendichte: 0.518 bzw. $-0.395 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. – Tetragonale Phase: Meßbedingungen wie oben, Meßtemperatur: 318 K, 810 unabhängige Reflexe, davon 230 mit $I_o < \sigma(I)$, Strukturlösung mit Direkten Methoden; 78 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren). $R_1 = 0.080$. Maximale und minimale Restelektronendichte: 0.157 bzw. $-0.282 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Benutzte Programme: SHELXS-86, SHELXL-93 und SCHAKAL. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405 028 (monoklin) und CSD-405 029 (tetragonal) angefordert werden.
- [7] W. J. Dunning, *J. Phys. Chem. Soc. Solids* **1961**, 18, 21.
- [8] G. W. Gray, P. A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Vol. 1, E. Horwood, Chichester, England, 1974, S. 48.
- [9] Symmetrie-Stammbaum und Gruppe-Untergruppe-Beziehungen: $P4_2/nmc \xrightarrow{12} (Pmmn) \xrightarrow{12} (P2_1/m) \xrightarrow{k2} P2_1/n (a' = a + c; b' = c - a)$.
- [10] Die $^{13}\text{C-CP/MAS-NMR}$ -Spektren wurden bei einer Probenrotationsfrequenz von 3 KHz sowie einer Kontaktzeit von 1 ms aufgenommen. Die Messungen bei höheren Temperaturen (ab 50 °C) erfolgten im Single-Pulse-Excitation (SPE)-Experiment. Zum Nachweis der Linienbreite-Entkopplungsstärke-Beziehung [11, 12] wurde die B_1 -Feldstärke des Protonenkopplers zwischen 41 und 83 KHz variiert. Die beste Auflösung bei den $^{29}\text{Si-CP/MAS-NMR}$ -Spektren wurde an der zu 95 % ^6Li isotonenangereicherten Probe erzielt. Zum Nachweis des Quadrupolsplittings durch ^{14}N [17] wurde das $^{29}\text{Si-CP/MAS-NMR}$ -Spektrum zusätzlich bei einer Feldstärke von 9.45 T (79.4 MHz) aufgezeichnet. Die $^7\text{Li-MAS-NMR}$ -Spektren sind im SPE-Verfahren aufgenommen. Zur Vermeidung von Sättigung wurden Recyledays von 30 s verwendet. Sämtliche $^6\text{Li-NMR}$ -Spektren wurden im Kreuzpolarisationsverfahren bei Kontaktzeiten von 5 bis 10 ms an der zu 95 % isotonenangereicherten Verbindung registriert. Alle Messungen erfolgten unter dipolarer ^1H -Entkopplung und wurden mit einem Spektrometer des Typs MSL 200 S mit B-VT 2000 Temperiereinheit der Firma Bruker durchgeführt. Zur Probenpräparation wurden in 7-mm-MAS-Rotoren passende, luftdichte Kel-F-Inserts verwendet. Zu den NMR-Daten im Festkörper siehe Lit. [5].
- [11] W. P. Rothwell, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 2721.
- [12] J. Kümmerlen, A. Sebald, *Magn. Reson. Chem.* **1994**, 32, 173.
- [13] D. Massiot, H. Thiele, A. Gernanous, NMR-Simulationsprogramm WIN-FIT, Bruker-Franzen Analytik, Bremen, 1995.
- [14] J. H. Kristensen, H. Bildsoe, H. J. Jakobsen, N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **1992**, 100, 437.
- [15] J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, 1987.
- [16] T. Pietrass, P. K. Burkert, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, 31, 709.
- [17] R. K. Harris, A. C. Olivieri, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1992**, 24, 435.

Synthese und Struktur von *ortho*-Phenylzink**

Marcel Schreuder Goedheijt, Tom Nijbacker, Otto S. Akkerman, Friedrich Bickelhaupt*, Nora Veldman und Anthony L. Spek

Professor Erwin Weiß zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei den Synthesen polymetallierter Verbindungen^[1] hatten wir *ortho*-Phenylmagnesium **1**^[2] aus *ortho*-Phenylquecksilber **2**^[3] hergestellt (Schema 1). **1** weist eine ungewöhnliche



Schema 1. Synthese von **1**, **3a-c** und **4** aus **2**.

tetramere Struktur mit einem Kern aus vier Magnesiumatomen auf, die die Ecken eines verzerrten Tetraeders einnehmen, was auch für Diphenylvinylmagnesium und 1,8-Naphthalindiylmagnesium zutrifft^[2]; dies erinnert an tetramere Organolithiumcluster. Da **2** eine trimere Struktur mit linearen C-Hg-C-Bindungen aufweist^[3b] und Zink in gewissem Sinne eine Mittelstellung zwischen Magnesium und Quecksilber einnimmt, war es von Interesse das analoge Zinkderivat *ortho*-Phenylzink **3** zu untersuchen. Kürzlich wurde *ortho*-Phenylzinkdijodid $[\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{ZnI})_2]$ durch Tagaki et al. in guter Ausbeute aus *ortho*-Dijodbenzol und Zinkpulver in Anwesenheit von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-ethandiamin (TMEDA) und

[*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Drs. M. Schreuder Goedheijt, Ing. T. Nijbacker, Dr. O. S. Akkerman
Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)
Telefax: Int. +20/4447488
E-mail: bicklhpt@chem.vu.nl
Drs. N. Veldman, Dr. A. L. Spek
Bijvoet Center for Biomolecular Research
Vakgroep Kristal- en Structuurchemie, Universiteit Utrecht
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)
E-mail: spea@xray.chem.ruu.nl

[**] Diese Arbeit wurde durch Shell Research B.V. (M.S.G.) sowie durch die Niederländische Stiftung für Chemische Forschung (SON) mit finanziellen Mitteln der Niederländischen Organisation für Wissenschaftliche Forschung (NWO) (A.L.S. and N.V.) unterstützt.