

(sowohl Translation als auch Rotation) her (**5** in Schema 2), während der größere  $T_1$ -Wert in DMSO eine relativ freie Beweglichkeit des Makrocyclen nahelegt, z. B. für Translation und Rotation (**6** in Schema 2). Allerdings ist die Bewegungsfreiheit des Makrocyclen in **4d** auch in DMSO eingeschränkt, da dessen  $T_1$ -Wert gegenüber dem des freien 30C10 (1.78 s) niedrig ist. Der große Unterschied der  $T_1$ -Werte von freien und aufgefädelten Makrocyclen liefert eine neue, einfache und zuverlässige Methode zur Charakterisierung der Bildung von Polyrotaxanen, zusätzlich zu den Änderungen in den chemischen Verschiebungen und dem Nachweis von Wechselwirkungen mit NOESY.<sup>[6]</sup>

Polymere Shuttles mit Polyurethanen als Polymerrückgrat und Kronenethern als Makrocyclen wurden hergestellt und eine neue Methode entwickelt, mit der Mikrostrukturen von polymeren Materialien in Lösung gesteuert werden können; die Kronenether in **4a–4d** sind in Chloroform an den NH-Gruppen über Wasserstoffbrückenbindungen lokalisiert, wobei Rotation und Translation eingeschränkt sind. In DMSO sind die 30C10-Einheiten dagegen delokalisiert und damit mobil, aber entfernt von den NH-Gruppen angeordnet. Prinzipiell läßt sich dieses Konzept auf andere Polymere übertragen, z. B. auf Polyamide, die ähnliche funktionelle Gruppen enthalten.

### Experimentelles

Die Dirole (1 Äquiv. **1** und **2**) werden in 30C10 (3 Äquiv.) bei 95 °C gelöst und die Lösung 0.5 h gerührt. Nach Zugabe von **3** zur Lösung wurde 7 h unter Schutzgas (Stickstoff) polymerisiert. Das Produkt wurde dreimal aus DMF-Lösung in Methanol umgefällt, um freies 30C10 zu entfernen. Die spezifische Zusammensetzung der Zugabemischungen für **4a–4d** sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Bindungseigenschaften und die Molekulargewichte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Bindungseigenschaften und der Gelpermeationschromatographie (GPC) für **4a–4d**.

Produkte	$x$	$m/n$ [a]	$M_n$ [b] [kg/mol]	$M_w$ [b] [kg/mol]
<b>4a</b>	0.10	0.036	22.6	39.4
<b>4b</b>	0.40	0.040	12.4	18.0
<b>4c</b>	0.70	0.045	18.7	52.9
<b>4d</b>	1.00	0.049	23.5	37.8

[a] Bindungsstärken ( $m/n$ , Durchschnittszahl der cyclischen Einheiten pro Repetiereinheit) wurden durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt.<sup>[6]</sup> [b] Gemessen durch GPC mit universeller Kalibrierung in *N*-Methylpyrrolidon (NMP) bei 60 °C.

Eingegangen am 7. April,  
veränderte Fassung am 12. Juni 1997 [Z 10320]

**Stichwörter:** Kronenether • Molekulare Maschinen • Rotaxane • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken

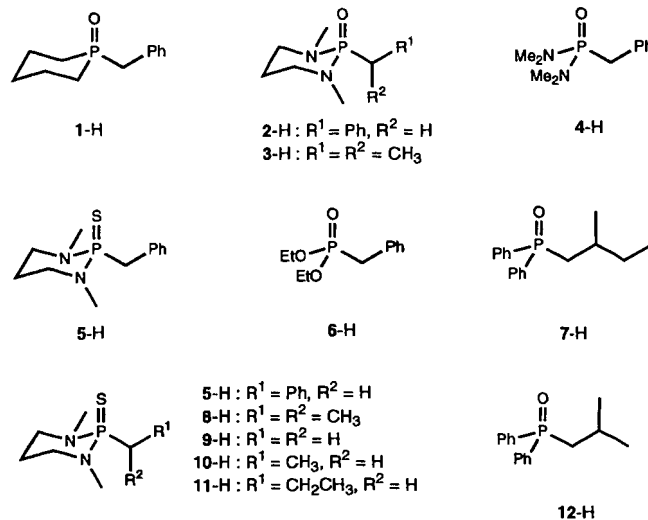
- [1] a) H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 843–945; b) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725–2828; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196; d) H. W. Gibson in *Large Ring Molecules* (Hrsg.: J. A. Semlyen), Wiley, New York, **1996**, S. 191–262.
- [2] a) G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 201–204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 197–199; b) G. Wenz, F. Wolf, M. Wagner, S. Kubik, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 729–738; c) G. Wenz, *Macromol. Symp.* **1994**, *87*, 11–16; d) M. Weickenmeier, G. Wenz, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 731–736; e) M. B. Steinbrunn, G. Wenz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2274–2277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2139–2142.
- [3] a) M. Born, H. Ritter, *Acta Polym.* **1994**, *45*, 68–72; b) M. Born, H. Ritter, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 342–345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 309–311; c) M. Born, H. Ritter, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 149–151; d) M. Born, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 197–202.
- [4] a) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1993**, *364*, 516–518; *ibid.* **1994**, *370*, 126–129; b) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5698–5703; *ibid.* **1994**, *27*, 4538–4543; A. Harada, M. Okada, J. Li, M. Kamachi, *ibid.* **1995**, *28*, 8406–8411.

- [5] a) H. W. Gibson, H. Marand, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 11–21; b) Y. X. Shen, D. Xie, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 537–548; c) H. W. Gibson, S. Liu, P. Lecavalier, C. Wu, Y. X. Shen, *ibid.* **1995**, *117*, 852–874; d) H. W. Gibson, S. Liu, C. Gong, Q. Ji, E. Joseph, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3711–3727.
- [6] a) C. Gong, H. W. Gibson, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7029–7033; b) C. Gong, H. W. Gibson, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 2331–2342; c) C. Gong, Q. Ji, T. E. Glass, H. W. Gibson, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4807–4813.
- [7] P. E. Mason, I. W. Parsons, M. S. Tolley, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2405–2408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2238–2241.
- [8] H. W. Gibson, S. Liu, Y. X. Shen, M. C. Bheda, S. H. Lee, F. Wang *NATO ASI Ser. Ser. C* **1995**, *456*, 41–58.
- [9] G. J. Owen, P. Hodge *Chem. Commun.* **1997**, 11–12.
- [10] E. Marand, Q. Hu, H. W. Gibson, B. Veytsman, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2555–2562.
- [11]  $T_1$ -Werte wurden durch Standard  $180^\circ$ – $\tau$ - $90^\circ$ -Pulsfolgen bestimmt.

## Das erste lithiierte Phosphanoxid mit Li-C-Bindungen: Synthese und Struktur von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CHLi}(\text{H})\text{MeEt}\}_4]^{**}$

John E. Davies, Robert P. Davies, Lorraine Dunbar, Paul R. Raithby, Matthew G. Russell, Ronald Snaith,\* Stuart Warren und Andrew E. A. Wheatley

Lithiierte Phosphanoxide, Horner-Wittig-Reagentien,<sup>[1]</sup> sind für organische Synthesen besonders wichtig, z. B. bei stereoselektiven Synthesen von Alkenen<sup>[2]</sup> und bei asymmetrischen Synthesen chiraler Verbindungen.<sup>[2, 3]</sup> Trotz dieser Bedeutung ist wenig über die genauen Strukturen dieser Reagentien bekannt. Die Festkörperstrukturen von sechs mit THF komplexierten Verbindungen sind bestimmt worden, von denen fünf Dimere sind, die durch Lithiierung des *P*-Benzylphosphorinan-1-oxids 1-H,<sup>[4]</sup> der Phosphonamide 2-H, 3-H und 4-H,<sup>[5a–c]</sup> und des



[\*] Dr. R. Snaith, Dr. J. E. Davies, R. P. Davies, L. Dunbar, Dr. P. R. Raithby, M. G. Russell, Dr. S. Warren, A. E. H. Wheatley  
Department of Chemistry  
University of Cambridge  
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 1223/336632  
E-mail: cmc1006@cam.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom UK Engineering and Physical Sciences Research Council (R. P. D., L. D., M. G. R., A. E. H. W.) und der Royal Society (Niedertemperatur-Röntgendiffraktometereinrichtung; J. E. D., P. R. R.) unterstützt.

Thiophosphonamids **5-H**<sup>[5d]</sup> erhalten wurden. Alle fünf Dimere weisen ähnliche Merkmale auf: Sie enthalten planare  $(\text{LiX})_2$ -Ringe ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) mit zwei THF-Liganden, die jedes  $\text{Li}^+$ -Zentrum koordinieren. Es gibt keine Li-C-Kontakte, und die carbanionischen Kohlenstoffzentren sind nahezu planar umgeben sowie formal  $\text{sp}^2$ -hybridisiert, was deren koordinationschemische Inaktivität widerspiegelt. Ähnliche Merkmale weist der DABCO-Komplex ( $\text{DABCO} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ) des lithiierten Phosphonats **6-H** auf, sieht man davon ab, daß in dieser Verbindung  $(\text{LiO})_2$ -Ringe über DABCO-Liganden zu einem unendlichen schichtartigen Netzwerk verbunden sind.<sup>[6]</sup> Wir beschreiben hier die deutlich andere Struktur des tetrameren lithiierten Phosphanoxids  $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CHLi}(\text{H})\text{MeEt}\}_4]$  **7-Li**. Es ist sowohl das erste unkomplexierte lithiierte Phosphanoxid als auch das erste, das weder ein Monomer noch ein Dimer ist. Jede Einheit des Tetramers enthält zwei stereogene Zentren, was unseres Wissens von lithiierten organischen Molekülen bisher nicht bekannt ist. Am wichtigsten ist, daß jede Einheit eine Li-C-Bindung und dementsprechend ein  $\text{sp}^3$ -hybridisiertes, pyramidalisiertes carbanionisches Zentrum aufweist.

Ausgelöst wurden unsere Untersuchungen durch Veröffentlichungen über Untersuchungen der in Lösung vorliegenden Strukturen der aus **5-H** und **8-H** bis **11-H** erhaltenen Thiophosphonamide. In THF-Lösungen sind **5-Li**, das im Feststoff wie bereits erwähnt als Dimer vorliegt, und **8-Li** – dieses ist im Feststoff ein von drei THF-Molekülen komplexiertes Monomer – monomere, durch Solvensmoleküle getrennte Ionenpaare mit nahezu planar koordinierten,  $\text{sp}^2$ -hybridisierten carbanionischen Zentren.<sup>[5d]</sup> In starkem Gegensatz dazu weisen die Verbindungen **9-Li** bis **11-Li**  $^1\text{H}$ -,  $^6,^7\text{Li}$ -,  $^{13}\text{C}$ - sowie  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge in Lösung bei niedrigen Temperaturen  $\text{sp}^3$ -hybridisierte carbanionische Zentren und Li-C-Kontakte auf; insbesondere konnten  $^6\text{Li}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungen beobachtet werden.<sup>[7]</sup> Diese drastischen Strukturveränderungen wurden zwei Haupteinflüssen zugeschrieben: a) der Zugänglichkeit lokalisierter Ladung für Wechselwirkungen mit Metallionen und b) dem Solvatisierungsgrad des vorhandenen Kations. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren folgerten wir, daß ein C-Li-Kontakt – und daher ein  $\text{sp}^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffzentrum – am besten durch Lithieren eines Phosphanoxids mit kleinen und/oder flachen Substituenten und vor allem in Lösungsmitteln, die keine Lewis-Basen sind, erhalten werden könnte. Bei Ausschluß solcher Solventien sollte das P-gebundene carbanionische Zentrum als Donor für das Lithiumion fungieren können. Zunächst konzentrierten wir uns auf die Lithiierung von  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$ <sup>[2b]</sup> in Toluol, erhielten aber nur mikrokristallines Material.<sup>[8]</sup> Daher verlegten wir uns auf **7-H**. Eine Suspension dieser Verbindung in Toluol reagierte bei  $-78^\circ\text{C}$  in Gegenwart eines Äquivalents von in Hexan gelöstem  $n\text{BuLi}$  zu einer gelben Lösung. Bei Raumtemperatur fiel ein gelber Feststoff aus, der sich zur Kristallisation am besten durch Erwärmen auflösen ließ, nachdem ein Drittel eines Äquivalents HMPA ( $\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ) zugegeben worden war. Beim anschließenden Abkühlen wuchsen Kristalle, bei denen es sich Elementaranalysen sowie  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen in THF zufolge (siehe Experimentelles) um **7-Li** handelte. Schnell wurde deutlich, daß HMPA nicht eingebaut worden war: Wahrscheinlich hilft es lediglich das Produkt zu lösen, da die Anwesenheit von HMPA die Polarität des Lösungsmittelgemisches erhöht. Weiterhin war die Lage des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals der  $\text{P}-\text{CH}_2$ -Gruppe von **7-H** ( $\delta = 36.92$ ) nach der Lithiierung in **7-Li** kaum verändert ( $\delta_{\text{P}-\text{CH}_2} = 36.78$ ). Dies deutet stark darauf hin, daß dieses Kohlenstoffzentrum nach wie vor  $\text{sp}^3$ -hybridisiert ist.

Die Kristallstruktur von **7-Li** konnte bestimmt werden;<sup>[9]</sup> es liegt ein Tetramer vor (Abb. 1). Kristallographisch gesehen ist

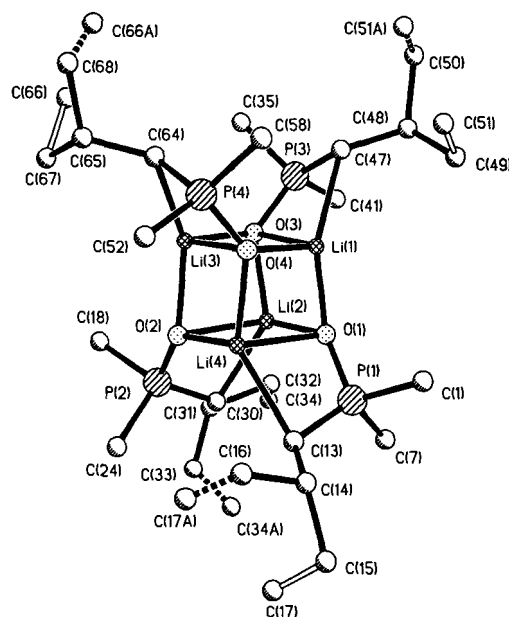


Abb. 1. Struktur von **7-Li** im Kristall. Die Toluolmoleküle des Solvens, die H-Atome sowie die Kohlenstoffatome der Phenylgruppen sind außer den  $\alpha$ -C-Atomen der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Methyl- und Ethylgruppen sind fehlgeordnet, und zwei Positionen der  $\beta$ -C-Atome der Ethylgruppen sind gezeigt.

die Strukturverfeinerung nicht gut. Der  $R$ -Wert ( $R1 = 0.1316$ ) ist wegen der schlechten Qualität der Kristalle sehr hoch. Dies resultiert aus der Anwesenheit stark fehlgeordneter Toluolmoleküle des Solvens (eins pro Tetramer) im Kristallgitter. Beim genauen Betrachten erkennt man, daß zwei der neuen stereogenen Kohlenstoffzentren der  $\text{PCH(R)Li}$ -Gruppen die  $R$ - ( $\text{C13}$  und  $\text{C31}$ ) und zwei die  $S$ -Konfiguration ( $\text{C47}$  und  $\text{C64}$ ) einnehmen. Wegen der Unsicherheit bezüglich der Lage der  $\text{PCHLi-CHMe-CH}_2\text{Me}$ -Methylgruppen ( $\text{C17}$ ,  $\text{C51}$ ,  $\text{C66}$  und  $\text{C34}$ ) ist es allerdings unmöglich zu entscheiden, welche Diastereomere vorliegen. Dennoch sind die Hauptmerkmale der Struktur von **7-Li** im Festkörper klar. Der Kern besteht aus einem  $(\text{LiO})_4$ -Pseudocuban, das durch Stapeln der zwei Dimerringe ( $\text{Li3-O3-Li1-O4}$ ) und ( $\text{Li2-O2-Li4-O1}$ ) entsteht. Solche  $(\text{LiX})_4$ -Einheiten liegen häufig in Komplexen des Typs  $(\text{RLi} \cdot \text{L})_n$  vor, in denen das  $\text{R}^-$ -Ion ein Alkoxid, Enolat ( $\text{X} = \text{O}$ ), Alkyl, Aryl ( $\text{X} = \text{C}$ ) oder Imid ( $\text{X} = \text{N}$ ) und  $\text{L}$  eine zugesetzte einzähnige Lewis-Base wie THF, HMPA oder ein einzelnes basisches Zentrum (z. B.  $\text{MeO}$ ,  $\text{Me}_2\text{N}$ ) innerhalb des Anions ist.<sup>[10]</sup> Bei **7-Li** ist die interne Lewis-Base des carbanionischen Zentrums der  $^-\text{CHC(H)MeEt}$ -Einheit. Innerhalb jeder monomeren Einheit hat dieses Zentrum einen Kontakt zu einem  $\text{Li}^+$ -Zentrum, so daß ein  $\text{OPCLi}$ -Ring entsteht. Die Li-C-Abstände haben einen Durchschnittswert von  $2.23 \text{ \AA}$  und variieren zwischen  $2.21(3)$  und  $2.26(3) \text{ \AA}$ . Vergleicht man diese Werte mit den  $\text{Li} \cdots \text{C}$ -Abständen in den lithiierten Phosphonamiden **2-Li**, **3-Li** und **4-Li** ( $3.83(1)$ ,  $3.778(10)$  bzw.  $3.678(6) \text{ \AA}$ ), so kann festgestellt werden, daß sie die Summe der van-der-Waals-Radien überschreiten. Die Li-C-Abstände typischer Alkyl-Lithiumverbindungen wie  $(\text{EtLi})_4$  ( $\bar{d}_{\text{Li}-\text{C}} = 2.25 \text{ \AA}$ <sup>[11]</sup>) und  $(t\text{BuLi})_4$  ( $\bar{d}_{\text{Li}-\text{C}} = 2.246 \text{ \AA}$ <sup>[12]</sup>) hingen ähneln denen von **7-Li** viel stärker. Die Li-O-Abstände innerhalb jeder chelatisierten monomeren Einheit ähneln den Li-C-Abständen und sind mit einem Durchschnittswert von  $2.27 \text{ \AA}$  ( $2.25(2)$ – $2.28(2) \text{ \AA}$ ) deutlich länger als die Li-O-Kontakte, über die diese Einheiten im Würfel verbunden sind – diese liegen zwischen  $1.85(3)$  und  $1.95(3) \text{ \AA}$  mit einem Durchschnittswert von  $1.91 \text{ \AA}$ . Die zuletzt genannten Li-O(P)-Abstände ähneln

denen der THF-Komplexe von 1-Li bis 4-Li, und dies gilt auch für die P-O- und die P-C(H)-Abstände in 7-Li ( $d_{P-O}$  1.541 Å, Bereich 1.525(10)–1.555(9) Å bzw.  $d_{P-C}$  1.682 Å, Bereich 1.669(14)–1.702(13) Å).

Zweifelsohne belgen die Strukturmerkmale von tetramerem 7-Li, daß die Verbindung  $sp^3$ -hybridisierte carbanionische Zentren enthält, die mit Lithiumzentren wechselwirken. Wir haben auch das ähnliche, aber achirale Phosphanoxid 12-H in Toluol lithiiert. Die Röntgenstrukturanalyse von 12-Li wurde auch von fehlgeordneten Toluolmolekülen erschwert, die wesentlichen Strukturmerkmale stimmen aber mit denen von 7-Li überein, d.h. es liegt ein Tetramer mit cubanartigem Gerüst vor, das sowohl Li-O- als auch Li-C-Bindungen enthält. Wegen der Fehlordnung werden 7-Li und ähnliche Verbindungen derzeit in Benzollösungen und mit enantiomerenreinen Ausgangsstoffen synthetisiert, was hoffentlich zu genaueren Strukturen führt. Diese sollten hilfreiche stereochemische Informationen über die Art und das Ausmaß des Einflusses liefern, den ein benachbartes stereogenes Zentrum auf das bei der Lithiierung entstehende stereogene Zentrum ausübt. Schließlich kann festgestellt werden, daß a) die Lithiierung von 7-H in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Lösung führt, die sich bis nahe der Raumtemperatur nicht verändert und daß b) das dann ausgefallene 7-Li aus Toluol/HMPA-Lösung umkristallisiert werden kann, ohne daß HMPA, das ein außergewöhnlich gutes Komplexierungsmittel für Lithiumzentren ist, eingebaut wird. Ähnlich folgt aus  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten, daß festes 7-Li, das in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  aufgelöst wurde, seine Li-C-Bindungen auch in Lösung beibehält. Diesen Ergebnissen zufolge sollten Untersuchungen der Reaktivität und Selektivität von Lösungen von Reagentien wie 7-Li in Lösungsmitteln wie Toluol, HMPA und THF hilfreich sein.

### Experimentelles

7-Li: 5 mmol in Hexan gelöstes  $n\text{BuLi}$  wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Suspension aus 1.36 g (5 mmol) 7-H und 6 mL Toluol gegeben, wobei eine gelbe Lösung entstand. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur fiel ein gelbes Pulver aus, das nach Zugabe von 0.29 mL (1.67 mmol) HMPA unter Erwärmen gelöst wurde. Beim Abkühlen der so erhaltenen roten Lösung wuchsen kubische, gelbe Kristalle von 7-Li,  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{Li})\text{C}(\text{H})\text{MeEt}]_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \cdot \text{C}_{75}\text{H}_{88}\text{Li}_4\text{O}_4\text{P}_4$ . Die Ausbeute der ersten Fraktion betrug 18%; Schmp. (Zersetzung unter Toluolverlust) ab  $98^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse gef. C 74.0, H 7.4, Li 2.1, P 10.3%; ber. C 74.7, H 7.4, Li 2.3, P 10.3%.  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 400.136 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 7.91 (m, 4H, Ph), 7.15 (m, 6H, Ph), 1.93 (m, 1H, CH), 1.76 (m, 1H, P-CH), 1.41 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{H}_\text{B}$ ), 1.25 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{H}_\text{A}$ ), 0.98 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.86 (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); Toluolsignale sind nicht angegeben.  $^{13}\text{C}$ /APT-NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 100.614 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 143.77 (d,  $ipso\text{-C}$ , Ph), 133.35 (d,  $meta\text{-C}$ , Ph), 128.77 (s,  $para\text{-C}$ , Ph), 127.58 (d,  $ortho\text{-C}$ , Ph), 37.24 (d,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J(\text{C},\text{P})$  11.1 Hz), 36.78 (d, P-CH,  $J(\text{C},\text{P})$  138.4 Hz), 34.50 (d,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(\text{C},\text{P})$  6.5 Hz), 27.62 (d,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J(\text{C},\text{P})$  9.3 Hz), 12.68 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); Toluolsignale sind nicht angegeben.

Eingegangen am 24. April 1997 [Z 10381]

**Stichworte:** Wittig-Reaktion · Lithium · Phosphor · Strukturaufklärung

- [1] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2499–2505.
- [2] a) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863–927; b) J. Clayden, S. Warren, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 261–291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 241–270.
- [3] a) S. E. Denmark, N. Chatani, S. V. Pansare, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2191–2208; b) S. E. Denmark, C.-T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10674–10676.
- [4] S. E. Denmark, K. A. Swiss, S. R. Wilson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2686–2688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2515–2517.
- [5] a) S. E. Denmark, R. L. Dorow, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 864–866; b) S. E. Denmark, P. C. Miller, S. R. Wilson, *ibid.* **1991**, *113*, 1468–1470; c) C. J. Cramer, S. E. Denmark, P. C. Miller, R. L. Dorow, K. A. Swiss, S. R. Wilson, *ibid.* **1994**, *116*, 2437–2447; d) S. E. Denmark, K. A. Swiss, S. R. Wilson, *ibid.* **1993**, *115*, 3826–3827; e) M. Kranz, S. E. Denmark, K. A. Swiss, S. R. Wilson, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8551–8563.

- [6] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, G. Franking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 861–866.
- [7] S. E. Denmark, K. A. Swiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12195–12196.
- [8] D. R. Armstrong, D. Barr, M. G. Davidson, G. Hutton, P. O'Brien, R. Snaith, S. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 29–33.
- [9] Kristallstrukturanalyse von 7-Li:  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CHLiC}(\text{H})\text{MeEt}]_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ :  $\text{C}_{75}\text{H}_{88}\text{Li}_4\text{O}_4\text{P}_4$ , triklin,  $P1$  (Nr. 2),  $a = 16.851(9)$ ,  $b = 16.921(13)$ ,  $c = 15.516(12)$  Å,  $\alpha = 116.26(5)^\circ$ ,  $\beta = 109.49(5)^\circ$ ,  $\gamma = 90.25(6)^\circ$ ,  $V = 3679(4)$  Å<sup>3</sup>,  $T = 153(2)$  K,  $F(000) = 1284$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.088$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.47$  cm<sup>-1</sup> (keine Korrektur),  $0.20 \times 0.20 \times 0.40$  mm<sup>3</sup>, Rigaku-AFC7R-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Es wurden 7358 Reflexe bis  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$  gemessen. Davon waren 6856 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.214$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXL-PLUS, Version 4.21, Siemens Analytical Instruments Inc., Madison, WI, 1990) und mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993). Die Verfeinerung von 679 Parametern mit 3516 Reflexen mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$  führte zu  $R_1 = 0.132$  und  $wR_2 = 0.431$  für alle Daten. Die Methyl- und Ethylgruppen waren fehlgeordnet und wurden mit teilweisen Besetzungen auf zwei Lagen verfeinert. Das Toluolmolekül des Solvens war ebenso fehlgeordnet, und die beiden Lagen der Methylgruppe wurden ebenfalls mit teilweisen Besetzungen verfeinert. Die H-Atome von Phenylgruppen wurden auf idealisierten Lagen platziert und nach dem Riding-Modell behandelt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100549“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [10] Übersichten über Strukturen mit O-Li-, C-Li- und N-Li-Bindungen siehe: a) W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451; b) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624–1654; c) G. Boche, *ibid.* **1989**, *101*, 286–306 bzw. **1989**, *28*, 277–297; d) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167–209; e) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47–142; E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1567–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501–1523; f) *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview* (Hrsg.: A. M. Sapse, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**.
- [11] H. Dietrich, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 681–689.
- [12] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580–582.

## Die Struktur von $[\text{Zn}(\text{bix})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (bix = 1,4-Bis(imidazol-1-ylmethyl)benzol): ein zweidimensionales Polyrotaxan\*\*

Bernard F. Hoskins, Richard Robson\* und Damian A. Slizys

Rotaxane und Polyrotaxane sind gegenwärtig von beträchtlichem Interesse.<sup>[1]</sup> Es ist über Polyrotaxane mit Perlenketten-artiger Struktur berichtet worden, in denen Cyclodextrine und cyclische Polyether die Perlen und die unterschiedlichsten Polymere die Ketten bilden. Im allgemeinen wiesen derartige Verbindungen aber irreguläre Strukturen auf. Über die ersten drei strukturell geordneten Polyrotaxane, die für Röntgenstrukturanalysen geeignet waren, wurde kurz aufeinanderfolgend 1996 von Kim et al.<sup>[2]</sup> sowie 1997 von uns<sup>[3]</sup> berichtet. Die von Kim et al. beschriebenen Verbindungen bestehen aus einem eindimensionalen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Koordinationspolymer und einem analog aufgebauten zweidimensionalen  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Derivat, das mit demselben Liganden erhalten wurde und in dem die makrocyclische

[\*] Dr. R. Robson, Dr. B. F. Hoskins, D. A. Slizys  
School of Chemistry  
University of Melbourne,  
Parkville, Victoria 3052 (Australien)  
Telefax: Int + 39/347-5180  
E-mail: R.Robson@chemistry.unimelb.edu.au

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council und vom American Chemical Society Petroleum Research Fund unterstützt.