

# $[(C_2H_5O)_2P(O)CHPhLi \cdot N(CH_2CH_2)_3N]_\infty$ : Festkörperstruktur, Aggregation in THF-Lösung und Modellrechnungen zur Struktur eines Wadsworth-Horner-Emmons-Reagenzes

Wolfgang Zarges, Michael Marsch, Klaus Harms, Friederike Haller, Gernot Frenking und Gernot Boche\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 6. September 1990

**Key Words:** ( $\alpha$ -Lithiobenzyl)phosphonate, diethyl / Aggregation in THF solution / Calculations, ab initio

## $[(C_2H_5O)_2P(O)CHPhLi \cdot N(CH_2CH_2)_3N]_\infty$ : Solid-State Structure, Aggregation in THF Solution, and Model Calculations on the Structure of a Wadsworth-Horner-Emmons Reagent

The X-ray structure determination of the lithiated Wadsworth-Horner-Emmons reagent  $(C_2H_5O)_2P(O)CHPhLi$  (**2**) reveals a crystal structure with  $[(C_2H_5O)_2P(O)CHPhLi \cdot N(CH_2CH_2)_3N]_\infty$  layers in which the anionic  $(C_2H_5O)_2P(O)CHPh$  units are connected to "dimers" by Li–O–Li–O rings. Further aggregation results from the two  $N(CH_2CH_2)_3N$  ( $\equiv$  DABCO) molecules

at each Li. The configuration at the slightly pyramidalized benzylic anionic carbon and the conformation around the C–P bond are reproduced by ab initio calculations. Cryoscopic determinations of the aggregation in THF at  $-108^\circ C$  reveal a dimeric  $(C_2H_5O)_2P(O)CHPhLi$  unit.

Obwohl Lithiumverbindungen der verschiedensten Phosphonate – z. B.  $Li(EtO)_2P(O)CHR$ ;  $R = CO_2Et$ ,  $C(O)Me$ ,  $CN$ ,  $SO_2Ph$  – als Reagenzien bei der Wadsworth-Horner-Emmons-Variante der Wittig-Reaktion seit langem zum Handwerkszeug der synthetischen Chemiker gehören<sup>1)</sup>, ist die Festkörperstruktur eines Lithiumphosphonats bislang nicht ermittelt worden<sup>2)</sup>. Am nächsten kommt ihr die kürzlich von Denmark und Dorow publizierte Struktur der Lithiumverbindung **1** des 2-Benzyl-2-oxo-1,3,2-diazaphosphorins, die als THF-solvatisiertes, über einen Li–O–

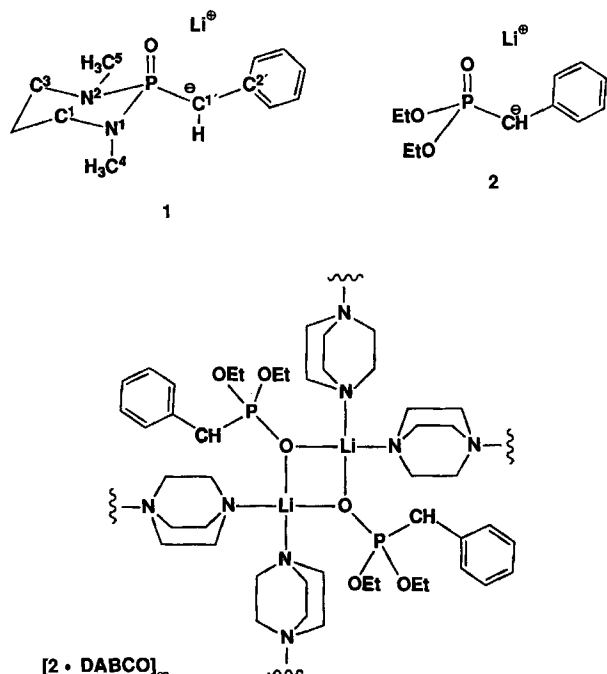
Li–O-Vierring verknüpft Dimer  $[1 \cdot 2THF]_2$  kristallisiert<sup>3)</sup>. Im folgenden berichten wir über die Röntgenstrukturanalyse von Diethyl-( $\alpha$ -lithiobenzyl)phosphonat (**2**) bzw. seines Diazabicyclooctan- $[N(CH_2CH_2)_3N]$ -„DABCO“-Adduktes  $[2 \cdot DABCO]_\infty$  sowie über kryoskopische Untersuchungen zur Aggregation von  $(C_2H_5O)_2P(O)CHPhLi$  (**2**) in Tetrahydrofuran bei  $-108^\circ C$  und Modellberechnungen zur Struktur der „Anionen“ von **1** und **2**<sup>4,5)</sup>.

### Festkörperstruktur von $[2 \cdot DABCO]_\infty$

Das Formelbild  $[2 \cdot DABCO]_\infty$  zeigt die Vernetzung des Li–O–Li–O-verknüpften Dimers  $[(EtO)_2P(O)CHPhLi]_2$  über die Li-koordinierten DABCO-Moleküle an. In Abb. 1 ist ein Ausschnitt aus der Struktur mit dem Phosphonat-Anion-Teil und dem nahezu äquilateralen Li–O–Li–O-Vierring  $[Li1–O1\ 202(2)\text{ pm}, Li1B–O1\ 196(2)\text{ pm}; Li1–O1–Li1B\ 90.6(8)^\circ, O1–Li1–O1B\ 89.4(9)^\circ]$  zu sehen; auf die Wiedergabe der DABCO-Moleküle wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Tab. 1 enthält ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel.

Die ausschließliche Bindung des Li-Ions an O1 – der Abstand  $Li1B–C1\ 389(2)\text{ pm}$  ist weit außerhalb des Li–C-Bindungsabstandes von  $<250\text{ pm}^{6)}$  – entspricht den Befunden bei  $[1 \cdot 2THF]_2$ <sup>3)</sup> und erinnert an die Situation bei  $[CH(CN)_2Li \cdot HMPT]_\infty$ <sup>7)</sup> und dem Li-Sulfoxid  $[PhS(O)C(Me)PhLi \cdot TMEDA]_2$ <sup>6,8)</sup>. Aus den umfangreichen NMR-Untersuchungen an lithiierten Phosphonaten, insbesondere von Bottin-Strzalko, Seyden-Penne et al., schloß man ebenfalls auf einen Li–O-Kontakt<sup>9)</sup>, doch sollte, z. B. in THF, auch eine Li–C-Wechselwirkung bestehen<sup>9a)</sup> (wie bei dem Lithiosulfoxid  $[PhS(O)C(Me)PhLi \cdot TMEDA]_2$ <sup>10)</sup>).

Die Bindung des benzyllischen Kohlenstoffes C1 zum tetraedrisch konfigurierten Phosphor ist mit  $164(1)\text{ pm}$  im



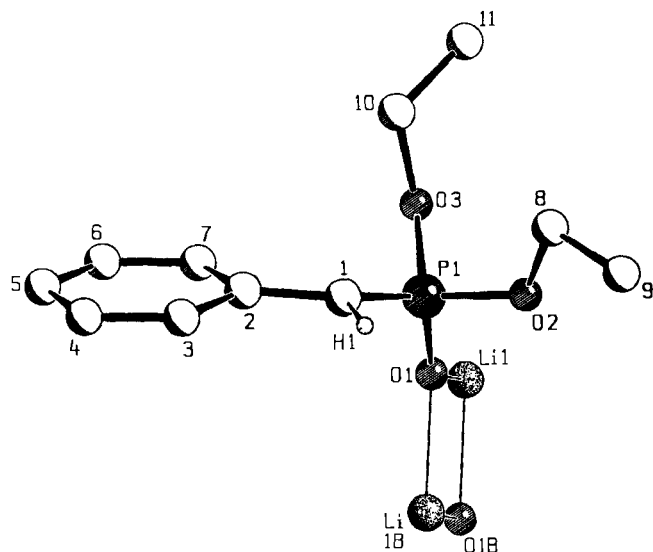


Abb. 1. Phosphonat-Anion-Teil und Li–O–Li–O-Vierring ohne DABCO-Moleküle aus der Festkörperstruktur von  $[2 \cdot \text{DABCO}]_\infty$ .

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] aus der Festkörperstruktur von  $[2 \cdot \text{DABCO}]_\infty$ .

Li1–N1	212 (2)	O1–P1–O2	105.4 (4)
Li1B–C1	389 (2)	O1–P1–C1	122.7 (5)
Li1–O1	202 (2)	Li1–O1–Li1B	90.6 (8)
C2–C1	144 (2)	O1–Li1–O1B	89.4 (9)
P1–C1	164 (1)	P1–C1–C2	127.8 (9)
O1–P1	151.1 (6)	H1–C1–C2	113 (5)
O2–P1	161.0 (7)	H1–C1–P1	117 (5)
O3–P1	160.9 (8)		
C7–C2–C1–P1	13 (2)		
C7–C2–C1–H1	176 (5)		
O1–P1–C1–C2	64 (1)		
Li1–O1–Li1B–O1B	0 (8)		

Vergleich zu der entsprechenden Bindungslänge in Phosphonaten (Mittelwert aus 48 Strukturen in der Cambridge Structural Database 181.1 pm) deutlich verkürzt, während P1–O1 mit 151.1(6) im (Mittelwert 145.9 pm) und P1–O2(O3) mit 161.0(7) bzw. 160.9(8) pm (Mittelwert 157.5 pm) etwas verlängert sind. Eine den Enolaten<sup>11)</sup> entsprechende konjugative Stabilisierung der negativen Ladung an C1 ist aus diesen Bindungslängen, besonders der wenig verlängerten P1–O1-Bindung, nicht abzuleiten. Gegen eine solche Stabilisierung der negativen Ladung an C1 spricht auch die Torsion um die C1–P1-Bindung (C2–C1–P1–O1 =  $-64^\circ$ ). Sie bedeutet, daß das freie Elektronenpaar an C1 (wenn es senkrecht auf der Ebene H1–C1–C2 steht) lediglich  $17^\circ$  aus der Ebene C1–P1–O1 herausgedreht und somit  $73^\circ$  von einer orthogonalen Anordnung zu dieser Ebene entfernt ist, s. Abb. 2. Interessanterweise besitzt das benzyliche C-Atom keine völlig planare Konfiguration, wie die Torsionswinkel C7–C2–C1–P1 =  $-13(2)^\circ$  und C7–C2–C1–H1 =  $176(5)^\circ$  zeigen, s. Abb. 1 und 2. Die in THF gemessene Kopplungskonstante  $^1J_{\text{C}_1\text{H}_1}$  = 149.6 Hz ist mit diesem Ergebnis in Einklang<sup>12)</sup>, während die C–P-Kopplungskonstante  $^1J_{\text{C}_1\text{P}_1}$  = 225.2 Hz eher auf ein planares Carbanion-Zentrum hinweist<sup>13)</sup>. Auch bei dem oben

erwähnten Lithiosulfoxid ist das benzyliche C-Atom nicht planar<sup>6,8)</sup>.

### Modell-ab-initio-Rechnungen

Obwohl es viele theoretische Arbeiten über die Struktur von Phosphor-Yliden gibt<sup>14)</sup>, die alle eine verkürzte C–P-Bindung aufzeigen, liegt eine Berechnung eines Phosphonat-Anions unseres Wissens nicht vor<sup>15)</sup>. Wir ermittelten deshalb die Struktur von  $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2^-$  als Modell für diejenige von **2**, s. Abb. 2. Einige Strukturparameter (3-21G\*) sind in Tab. 2 denen der Festkörperstruktur von  $[2 \cdot \text{DABCO}]_\infty$  gegenübergestellt.

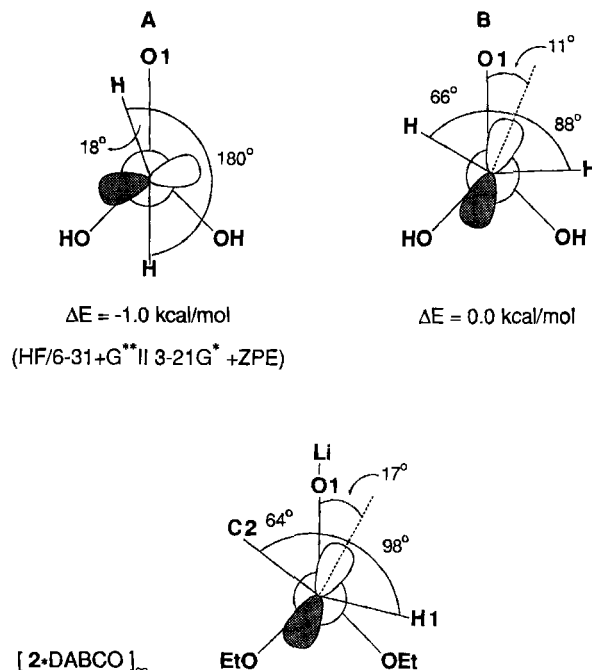


Abb. 2. (HF/6-31 + G\*\*//3-21G\* + ZPE)-Energiefminima A und B von  $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2^-$  im Vergleich mit der Festkörperstruktur von  $[2 \cdot \text{DABCO}]_\infty$ .

Tab. 2. Vergleich einiger Bindungslängen [pm] und eines Bindungswinkels [°] in  $(\text{OH})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$ , A, B (3-21-G\*) und  $[2 \cdot \text{DABCO}]_\infty$ .

	$(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$	A	$\overline{\text{ÜZ}}(\text{A} \rightleftharpoons \text{B})$	B	$[2 \cdot \text{DABCO}]_\infty$
P–O1	146.1	148.2	148.3	148.6	151.1
P–O2	158.7	164.7	164.5	163.3	161.0
P–O3	158.7	163.7	163.3	163.3	160.9
P–C	177.1	165.6	166.5	166.9	164
O1–P–C	119.6	120.2	125.6	129.0	122.7
O1–P–O2–H2 (C8)	+20.2	–93.7	–149.3	–164.1	(175.1)
O1–P–O3–H3 (C10)	–20.2	–63.8	–23.1	–11.6	(172.5)
O1–P–C–HA (C2)	–60.0	–17.7	37.4	65.6	(–64)
O1–P–C–HB	+60.0	–179.8	–126.4	–88.0	98

Bei der Rotation um die C–P-Achse findet man die beiden nahezu energiegleichen Minima A und B. Wie bei der Röntgenstrukturanalyse von  $[2 \cdot \text{DABCO}]_\infty$  stellt man auch in den ab-initio-Rechnungen bei der Entfernung eines

Protons aus Methylphosphonsäure (HO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>3</sub> unter Bildung des Anions (HO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub><sup>−</sup> eine deutliche Verkürzung der C—P-Bindung [177.1 vs. 165.6 (A) bzw. 166.9 pm (B)] und eine geringe Verlängerung der P—O1-Bindung fest [146.1 vs. 148.2 (A) bzw. 148.6 pm (B)]. Für die P—OH-Bindungen errechnet man eine etwas größere Veränderung beim Übergang zum Anion als man sie in der Struktur von [2 · DABCO]<sub>∞</sub> findet, s. Tab. 2. Die Konfiguration am anionischen C-Atom und die Konformation um die C—P-Achse in der Festkörperstruktur von [2 · DABCO]<sub>∞</sub> entsprechen einem der beiden berechneten Minima, nämlich B, s. Abb. 2.

Dies ist aus zwei Gründen bemerkenswert:

1. In den Rechnungen wurde Lithium nicht berücksichtigt. Da Lithium ausschließlich an O und nicht an das anionische C-Atom gebunden ist — siehe Abb. 1 — scheint dieses Vorgehen gerechtfertigt. Bei dem Sulfoxid [PhS(O)C(Me)PhLi · TMEDA]<sub>2</sub> findet man unter ähnlichen Voraussetzungen ebenfalls eine Übereinstimmung zwischen Rechnung und Festkörperstruktur<sup>6,8)</sup>.

2. Gravierender ist dagegen, daß die nahezu energiegleichen Energieminima A und B (s. Abb. 2) nur durch eine minimale Energiebarriere voneinander getrennt sind: der Übergangszustand ÜZ (A ⇌ B), der eine imaginäre Frequenz aufweist, liegt lediglich 0.4 kcal/mol (HF/6-31 + G\*\*/3-21G\* + ZPE) über dem Minimum B. In Abb. 3 sind Methylphosphonsäure (HO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>3</sub>, der Übergangszustand ÜZ (A ⇌ B) und die beiden Energieminima A und B von

(HO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub><sup>−</sup> so dargestellt, daß auch die Positionen der H-Atome an den HO-Gruppen sichtbar werden. Wie man sieht, liegen diese H-Atome (H2 und H3) im ÜZ (A ⇌ B) nahe bei den Positionen von denen in B.

Fazit der Modellrechnungen: Die Bevorzugung der B entsprechenden Festkörperstruktur bei [2 · DABCO]<sub>∞</sub> ist wohl auf die Eigenschaften des Gitters zurückzuführen. Ob dies auch für die Konfiguration des anionischen C-Atoms in [2 · DABCO]<sub>∞</sub> zutrifft, ist weniger eindeutig. Ursache für die praktisch energiegleichen Konformationen A und B sowie den minimalen Energieaufwand für ihre gegenseitige Umwandlung sollte die annähernd gleichartige Stabilisierung der negativen Ladung am anionischen C-Atom durch die σ\*<sub>P—O</sub>-Orbitale der P—O1-Bindung sowie der P—O—(Et;H)-Bindungen sein<sup>15b)</sup>.

Die Übereinstimmung zwischen Festkörperstruktur und berechneter Struktur bei [2 · DABCO]<sub>∞</sub> regte dazu an, (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub><sup>−</sup> als Modell für die Struktur des Lithiophosphonamids [1 · 2THF]<sub>2</sub><sup>3)</sup> heranzuziehen. Dabei erhält man die Konformeren A' und B' als Minima, s. Abb. 4. In Tab. 3 sind Strukturdaten von (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>3</sub>, A', B' (3-21G\*) und [1 · 2THF]<sub>2</sub> einander gegenüberstellt.

Wie man erkennen kann, entsprechen auch hier die in der Festkörperstruktur von [1 · 2THF]<sub>2</sub><sup>3)</sup> gefundenen Daten einem der beiden berechneten Minima (A') recht gut. Wiederum sind die Energieminima A' und B' praktisch energiegleich. Ferner fällt auf, daß in der Festkörperstruktur des Li-Phosphonamids [1 · 2THF]<sub>2</sub> dem „anderen“ Minimum

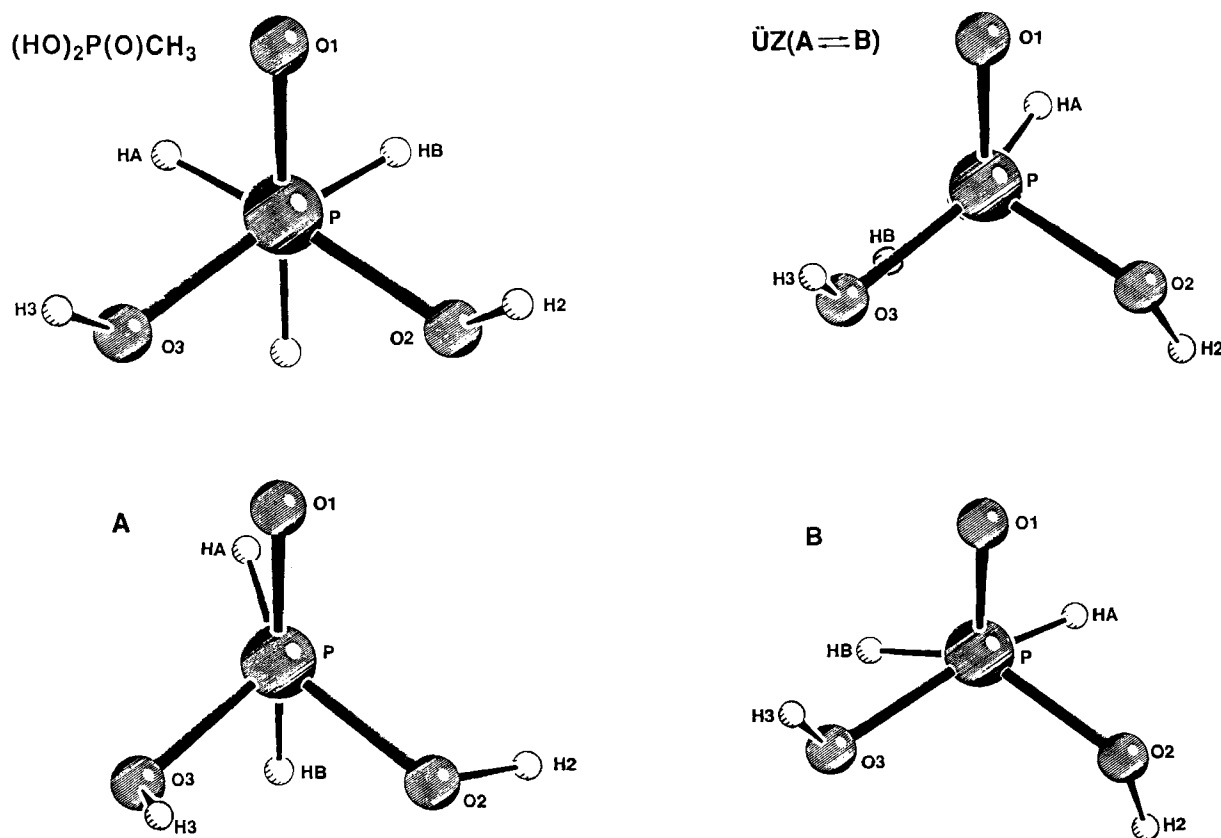


Abb. 3. 3-21G\*-Geometrien von (HO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>3</sub>, den Konformationen A und B von (OH)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub><sup>−</sup> und dem ÜZ (A ⇌ B)

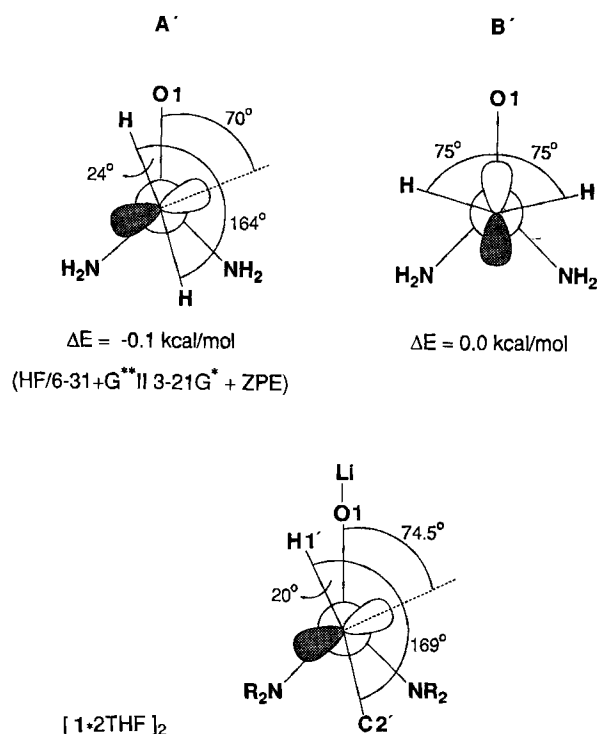


Abb. 4. (HF/6-31 + G\*\*//3-21G\* + ZPE)-Energieminima A' und B' von  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2^-$  im Vergleich mit der Festkörperstruktur von  $[\text{1} \cdot 2\text{THF}]_2$ <sup>3)</sup>

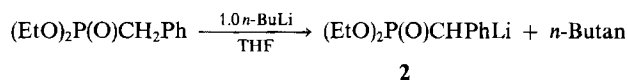
Tab. 3. Vergleich einiger Bindungslängen [pm], eines Bindungswinkels [°] und einiger Torsionswinkel [°] in  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$ , A', B' (3-21G\*) und  $[\text{1} \cdot 2\text{THF}]_2$ <sup>3)</sup>

	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$	A'	B'	$[\text{1} \cdot 2\text{THF}]_2$
P-O	146.9	149.4	149.8	151.6
P-N1	165.4	168.8	168.8	167.5
P-N2	164.5	172.6	168.6	168.1
P-C	179.8	166.9	168.0	168.9
O-P-C	113.5	119.0	129.7	112.8
O-P-N1-HA1 (C1)	-85.1	-81.0	-162.5	(67.1)
O-P-N1-HB2 (C4)	68.2	67.6	8.0	(-154.8)
O-P-N2-HA3 (C3)	15.1	22.1	-8.7	(-68.2)
O-P-N2-HA4 (C5)	165.3	163.6	163.2	(68.3)
O-P-C-HA	62.4	-23.7	75.5	20
O-P-C-HB (C2')	-55.9	163.6	-75.6	(-168.9)

(A') der Vorzug gegeben wird als in der Festkörperstruktur des Ester-„Anions“  $[\text{2} \cdot \text{DABCO}]_\infty$ , wo es B war, s. Abb. 2. Dies bestärkt die oben getroffene Aussage, wonach Packungseffekte an den Strukturen der  $\text{X}_2\text{P}(\text{O})$ -stabilisierten „Anionen“  $[\text{1} \cdot 2\text{THF}]_2$  und  $[\text{2} \cdot \text{DABCO}]_\infty$  maßgeblich beteiligt sein sollten. Die Bindungslängen-Veränderung beim Übergang vom Methylphosphonsäureamid  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$  zu den Anionen A' und B' bzw. zu  $[\text{1} \cdot 2\text{THF}]_2$ <sup>3)</sup> entspricht in etwa der bei den Phosphonaten ausführlich diskutierten Situation (s. Abb. 2; Tab. 2), so daß hier der Hinweis auf Abb. 4 und Tab. 3 genügen mag. Den ÜZ (A'  $\rightleftharpoons$  B') konnten wir nicht lokalisieren. Man kann jedoch davon ausgehen, daß die Barriere zwischen A' und B' wie diejenige zwischen A und B sehr niedrig ist.

### Aggregationsgrad-Bestimmungen von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CHPhLi}$ in THF

Für das Studium der Struktur lithiumorganischer Verbindungen ist der Vergleich zwischen Festkörper- und Lösungsstruktur wichtig. Wir ermittelten deshalb den Aggregationsgrad  $n$  von Diethyl-( $\alpha$ -lithiobenzyl)phosphonat (**2**) in Tetrahydrofuran mit Hilfe der Kryoskopie nach der von Bauer und Seebach ausgearbeiteten Methode<sup>16,17)</sup>. Da **2** im festen Zustand ohne Lösungsmittelmoleküle nicht stabil ist – beim Trocknen im Vakuum tritt Zersetzung ein – wurde es in Tetrahydrofuran durch Umsetzung des entsprechenden Diethyl-benzylphosphonats mit einem Moläquivalent  $n$ -Butyllithium hergestellt und die erhaltene Lösung der kryoskopischen Messung unterzogen. Bei der Auswertung wurde das Vorliegen eines Moläquivalentes  $n$ -Butan berücksichtigt<sup>18)</sup>.



Bei vier verschiedenen Konzentrationen von **2** wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Aggregationsgrad $n$	Konzentration [mmol/kg]
$2.10 \pm 0.62$	109.8
$1.84 \pm 0.37$	147.6
$2.11 \pm 0.67$	154.0
$1.89 \pm 0.26$	197.5

$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CHPhLi}$  (**2**) liegt damit in Tetrahydrofuran bei  $-108^\circ\text{C}$  in Gegenwart eines Moläquivalents  $n$ -Butan als Dimer vor. Auch für das in Lit.<sup>5a)</sup> erwähnte, im Festkörper mit Tetrahydrofuran komplexierte und über einen Li–O–Li–O-Vierling zum Dimer verknüpfte Lithiophosphonamid wurde in THF-Lösung in Gegenwart von einem Moläquivalent  $n$ -Butan bei  $-108^\circ\text{C}$  ein Dimer ermittelt<sup>19)</sup>. Für dasselbe Lithiophosphonamid ergaben Kernresonanzuntersuchungen von Denmark und Miller Young in THF bei  $-100^\circ\text{C}$  ebenfalls ein Dimer<sup>5)</sup>. Selbst ein großer Überschuß an Tetrahydrofuran bei tiefer Temperatur ist somit nicht in der Lage, die unter diesen Bedingungen häufig beobachtete Desaggregation des Dimers zum Monomer zu erzielen<sup>16,20)</sup>. Dafür sollten die hervorragenden Donoreigenschaften des O-Atoms in diesen Verbindungen verantwortlich sein (s. HMPT!). Die gute Übereinstimmung zwischen den quantenmechanischen Rechnungen an den Modell-Monomeren einerseits und den Festkörperstrukturen der aggregierten  $[\text{2} \cdot \text{DABCO}]_\infty$  und  $[\text{1} \cdot 2\text{THF}]_2$  andererseits weisen darauf hin, daß die wesentlichen Aspekte der Strukturen der in THF bei tiefen Temperaturen gelöst vorliegenden Dimeren aus den in dieser Arbeit besprochenen Rechnungen und Festkörperstrukturen abgeleitet werden können.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. W. Z. dankt für ein Graduiertenstipendium.

### Experimenteller Teil

Einkristalle von  $[\text{2} \cdot \text{DABCO}]_\infty$ : 100 mg (0.44 mmol) Diethylbenzylphosphonat wurden bei  $20^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von Lithium-

diethylamid [0.13 ml HNEt<sub>2</sub> und 0.60 ml *n*-Butyllithium (1.6 M) in 2 ml Toluol/1.9 ml Et<sub>2</sub>O gegeben. Nach 60 min tropfte man 0.50 ml einer Lösung von 1.21 g (10.0 mmol) DABCO in 6 ml Toluol hinzu. Kristalle bildeten sich nach mehreren h bei 18°C. — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 263 K): δ = 149.8 (C2), 128.9 (C4), 119.4 (C3), 111.9 (C5), 60.1 (C8), 35.1 (C1, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 225.2, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 149.6 Hz), 17.2 (C9). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 263 K): δ = 6.66 (2H, H4), 6.53 (2H, H3), 6.04 (1H, H5), 3.85 (m, 4H, H8), 2.25 (d, 1H, H1, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 17.8 Hz), 1.19 (t, 6H, J = 7.1 Hz, H9).

**Kristallstrukturanalyse von [2 · DABCO]<sub>∞</sub>:** Ein Kristall der Größe 0.5 × 0.3 × 0.25 mm wurde für die Aufnahme der Reflexintensitäten benutzt. Summenformel C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>LiO<sub>3</sub>P · C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, Molmasse 346.33; F(000) = 744; monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n, Int. Tab. Nr. 14. Gitterkonstante a = 1234.1(3), b = 1300.3(2), c = 1173.3(3) pm, β = 92.40(1)°, V = 1880.7(7) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, ermittelt nach Zentrierung von 25 Reflexen im Bereich 2Θ = 27–60°, Z = 4, D<sub>ber.</sub> = 1.223 g cm<sup>-3</sup>, μ(Cu-Kα) = 14.1 cm<sup>-1</sup>, Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, (Cu-Kα-Strahlung, λ = 154.184 pm, Graphitmonochromator), Meßtemperatur = 200 ± 5 K, Meßbereich 2.0° ≤ Θ ≤ 55°, h (–12/12), k (0/13), l (–13/13), ω-Scan, Scanbreite (0.8 + 0.14 tg Θ) ± 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe: alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 250 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach Lp-Korrektur und Mittelung verblieben von 3687 gemessenen Reflexen 2055 (R<sub>int</sub> = 0.054), von denen 1428 mit F<sub>o</sub> > 4σ(F<sub>o</sub>) als beobachtet angesehen wurden. Lösung mit Direkten Methoden<sup>21</sup>, Verfeinerung mit der „full matrix least squares“-Methode<sup>22</sup>, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit festen isotropen Temperaturfaktoren [U<sub>(H)</sub> = 1.2 U<sub>eq(C)</sub>], mit Ausnahme von H1 auf berechneten Lagen, R = 0.112, wR = 0.064, 220 Parameter. Minimiert wurde der Ausdruck Σw(|F<sub>o</sub>| – |F<sub>c</sub>|)<sup>2</sup>, Gewichtung: w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>). Mittlerer „shift/error“ 0.0000 im letzten Verfeinerungszyklus, maximale Restelektronendichte 0.53 e/Å<sup>3</sup>. Empirische Korrektur der Meßdaten mit dem Programm DIFABS<sup>23</sup>. Alle Berechnungen wurden auf einem Rechner Micro-Vax II durchgeführt<sup>24–26</sup>. Atomkoordinaten und U<sub>eq</sub>-Werte finden sich in Tab. 4.

**Quantenmechanische Rechnungen:** Die Ab-initio-Berechnungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 88<sup>27</sup> durchgeführt.

Tab. 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U<sub>eq</sub> [Å<sup>2</sup>] für [2 · DABCO]<sub>∞</sub>, U<sub>eq</sub> = 1/3 Σ<sub>i,j</sub> (U<sub>ij</sub> · a<sup>\*</sup><sub>i</sub> · a<sup>\*</sup><sub>j</sub> · a<sub>i</sub> · a<sub>j</sub>)

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
P1	0.2350(2)	0.4820(3)	0.0191(3)	0.031(1)
O1	0.1132(4)	0.4912(5)	0.0040(5)	0.034(3)
O2	0.2600(5)	0.4819(6)	0.1550(6)	0.040(3)
O3	0.2529(5)	0.3671(5)	–0.0273(6)	0.038(3)
N1	–0.0155(7)	0.2953(7)	0.1286(8)	0.027(4)
N2	–0.0189(6)	0.1998(7)	0.3282(8)	0.028(4)
C1	0.3187(8)	0.5646(9)	–0.036(1)	0.036(5)
C2	0.3334(9)	0.585(1)	–0.155(1)	0.044(5)
C3	0.3847(8)	0.675(1)	–0.192(1)	0.043(5)
C4	0.3952(9)	0.699(1)	–0.307(1)	0.065(7)
C5	0.354(1)	0.632(1)	–0.393(1)	0.063(7)
C6	0.303(1)	0.544(1)	–0.358(1)	0.069(7)
C7	0.292(1)	0.520(1)	–0.245(1)	0.060(6)
C8	0.3654(8)	0.467(1)	0.205(1)	0.060(6)
C9	0.368(1)	0.522(1)	0.317(1)	0.100(8)
C10	0.3584(7)	0.3255(9)	–0.043(1)	0.050(5)
C11	0.3648(8)	0.220(1)	0.009(1)	0.093(8)
C12	–0.0147(9)	0.366(1)	0.225(1)	0.050(6)
C13	–0.011(1)	0.3107(9)	0.343(1)	0.056(6)
C14	0.0818(8)	0.2308(9)	0.1490(9)	0.046(5)
C15	0.0732(8)	0.1702(9)	0.2600(9)	0.049(5)
C16	–0.1112(7)	0.233(1)	0.1363(8)	0.048(5)
C17	–0.1175(8)	0.184(1)	0.257(1)	0.060(6)

Die Geometrieoptimierungen erfolgten ohne Symmetrieeinschränkung (C1-Symmetrie) mit dem 3-21G\*-Basissatz, der d-Orbitale am Phosphor umfaßt. Für diese Geometrien wurden Energieberechnungen mit dem HF/6-31 + G\*-Basissatz durchgeführt.

#### CAS-Registry-Nummern

2 · DABCO: 131078-96-1 / DABCO: 280-57-9 / (EtO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>Ph: 1080-32-6 / (HO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>: 993-13-5 / (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>: 4759-30-2 / (HO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub><sup>–</sup>: 131068-90-1 / (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub><sup>–</sup>: 131068-91-2 / Lithiumdiethylamid: 816-43-3

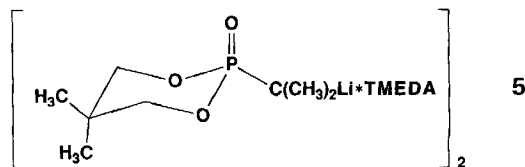
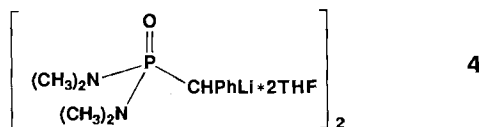
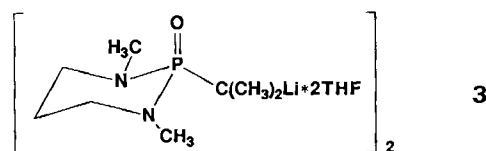
<sup>1)</sup> Zusammenfassungen: <sup>1a)</sup> W. S. Wadsworth, *Org. React.* **25** (1978) 73. — <sup>1b)</sup> B. J. Walker in *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis* (Hrsg. J. I. G. Cadogan), S. 155–205, Academic Press, New York 1979. — <sup>1c)</sup> B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **89** (1989) 863.

<sup>2)</sup> E. Weiß, J. Kopf, Th. Gardein, S. Coberlin, U. Schumann, M. Kirilov, G. Petrov, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3529, beschrieben den Chelatkomplex Magnesium-(diethoxyphosphinyl)acetonat Mg<sub>3</sub>[(EtO)<sub>2</sub>P(O)CHC(O)Me]<sub>6</sub>, und von J. Macicek, O. Angelova, G. Petrov, M. Kirilov, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **44** (1988) 24, liegt die Struktur des Chelatkomplexes Kupfer-(dipropoxyphosphinyl)-1-cyanacetonat Cu[(*n*-PrO)<sub>2</sub>P(O)C(CN)C(O)Me]<sub>2</sub> vor.

<sup>3)</sup> S. E. Denmark, R. L. Dorow, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 864.

<sup>4)</sup> Über diese Arbeiten wurde in Vorträgen berichtet: 19. Juli 1989: Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg; 22. Febr. 1990: Department of Chemistry, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pa./USA; 26. Febr. 1990: Central Research and Development, E. I. Du Pont De Nemours, Wilmington, Delaware/USA; 15. März 1990: Department of Chemistry, Florida State University, Tallahassee, Fl./USA; 23. März 1990: Department of Chemistry, Emory University, Atlanta, Ga./USA; 17. April 1990: School of Chemical Sciences, University of Illinois, Urbana-Champaign, Il./USA; 19. April 1990: Department of Chemistry, Ohio State University, Columbus, Oh./USA; 21. Mai 1990: Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin; 22. Mai 1990: Firma Schering, Berlin.

<sup>5)</sup> Nach Abschluß unserer Arbeiten erfuhren wir von Professor S. Denmark und Dr. P. Miller Young über Röntgenstruktur- und NMR-Untersuchungen an den lithiierten Phosphorverbindungen 3–5.



Wir bedanken uns vielmals für die Überlassung der unveröffentlichten Daten, die wir in Urbana-Champaign (17. April 1990)<sup>4)</sup> und in Marburg (Vortrag S. Denmark, 7. Juni 1990) erhalten haben, insbesondere für die Information, wonach das in Lit.<sup>5a)</sup> erwähnte Lithiophosphonamid auch Kernresonanzuntersuchungen zufolge in THF bei –100°C als Dimer vorliegt.

- <sup>6)</sup> G. Boche, *Angew. Chem.* **101** (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 277, und dort zitierte Literatur.
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> K. Jens, J. Kopf, N. P. Lorenzen, E. Weiß, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1201. — <sup>7b)</sup> Es sei auch auf die Struktur von  $[\text{LiCl} \cdot \text{HMPT}]_4$  hingewiesen, in der jedes Li des  $\text{LiCl}$ -Würfels mit einem HMPT-Molekül O-verknüpft ist, D. Baar, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 79.
- <sup>8)</sup> M. Marsch, W. Massa, K. Harms, G. Baum, G. Boche, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1011.
- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> T. Bottin-Strzalko, J. Seyden-Penne, M.-J. Pouet, M.-P. Simonnin, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 4346. — <sup>9b)</sup> T. Bottin-Strzalko, J. Corset, F. Froment, M.-J. Pouet, J. Seyden-Penne, M.-P. Simonnin, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 1270. — <sup>9c)</sup> T. Bottin-Strzalko, J. Seyden-Penne, M.-J. Pouet, M.-P. Simonnin, *Org. Magn. Reson.* **19** (1982) 69. — <sup>9d)</sup> T. Bottin-Strzalko, G. Etemad-Moghadam, J. Seyden-Penne, M.-J. Pouet, M.-P. Simonnin, *Nouv. J. Chim.* **7** (1983) 155. — <sup>9e)</sup> T. Bottin-Strzalko, J. Seyden-Penne, E. Breuer, M.-J. Pouet, M.-P. Simonnin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1985**, 1801. — <sup>9f)</sup> T. Bottin-Strzalko, J. Corset, F. Froment, M.-J. Pouet, J. Seyden-Penne, M.-P. Simonnin, *Phosphorus Sulfur* **22** (1985) 217. — Siehe auch <sup>9g)</sup> M.-P. Teulade, P. Savignac, E. About-Jaudet, N. Collignon, *Phosphorus Sulfur* **40** (1988) 105, sowie Lit.<sup>3)</sup>. — <sup>9h)</sup> T. Strzalko, J. Seyden-Penne, F. Froment, J. Corset, M.-P. Simonnin, *Can. J. Chem.* **66** (1988) 391. — <sup>9i)</sup> J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1988**, 238.
- <sup>10)</sup> G. Chassaing, A. Marquet, *Tetrahedron* **34** (1978) 1389.
- <sup>11)</sup> D. Seebach, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1624.
- <sup>12)</sup> W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2311.
- <sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> T. A. Albright, *Org. Magn. Reson.* **8** (1976) 589. — <sup>13b)</sup> S. Duganthai, G. A. Webb, *Org. Magn. Reson.* **21** (1983) 125. — <sup>13c)</sup> G. A. Webb, M. P. Simonnin, J. Seyden-Penne, T. Bottin-Strzalko, *Org. Magn. Reson.* **23** (1985) 48.
- <sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 353. — <sup>14b)</sup> F. Bernardi, H. B. Schlegel, M.-H. Whangbo, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5633. — <sup>14c)</sup> D. J. Mitchell, S. Wolfe, H. B. Schlegel, *Can. J. Chem.* **59** (1981) 3280. — <sup>14d)</sup> R. A. Eades, P. G. Gassman, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1066. — <sup>14e)</sup> A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7362.
- <sup>15)</sup> <sup>15a)</sup>  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$  und  $\text{HP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$  wurden mit STO-3G\* berechnet: D. Pasto, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 1014; J. R. Van Wazer, C. S. Ewig, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1989) 4354. — <sup>15b)</sup> Nach Abschluß unserer Arbeiten wurde uns eine Arbeit über „The Theoretical Structures of Neutral, Anionic, and Lithiated P-Allylphosphoric Diamide“ von S. E. Denmark und C. Cramer, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 1806, bekannt.
- <sup>16)</sup> W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1972.
- <sup>17)</sup> Wir bedanken uns bei Professor H. Ahlbrecht und Dipl.-Chem. J. Harbach aufrichtig für die Möglichkeit der Durchführung der Messungen in Gießen und für die Unterstützung dabei.
- <sup>18)</sup> Wir haben dieses Verfahren mit Lithium-diisopropylamid getestet:  $n = 1.57 \pm 0.10$  ( $c = 104.4 \text{ mmol/kg}$ ) in Gegenwart von *n*-Butan; Lit.<sup>16)</sup> (ohne *n*-Butan)  $1.63 \pm 0.07$  ( $c = 103.5 \text{ mmol/kg}$ ) bzw.  $1.51 \pm 0.11$  ( $c = 53.8 \text{ mmol/kg}$ ).
- <sup>19)</sup> Wir haben die kryoskopischen Messungen für Professor S. Denmark und Dr. P. Miller Young durchgeführt, die uns die Substanz überlassen haben<sup>3)</sup>.
- <sup>20)</sup> Für die im Festkörper generell zu Dimeren verknüpften Lithio-sulfonen<sup>6)</sup> wurden in THF-Lösung bei  $-108^\circ\text{C}$  ausschließlich Monomere gefunden, F. Haller, *Diplomarbeit*, Universität Marburg, 1990.
- <sup>21)</sup> G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1986.
- <sup>22)</sup> G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, 1976.
- <sup>23)</sup> N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **39** (1983) 158.
- <sup>24)</sup> A. L. Spek, PLATON 89, *Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures*, Universität Utrecht, 1988.
- <sup>25)</sup> E. Keller, SCHAKAL-88B, *A Fortran Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg, 1988.
- <sup>26)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320097, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>27)</sup> M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1988.

[297/90]