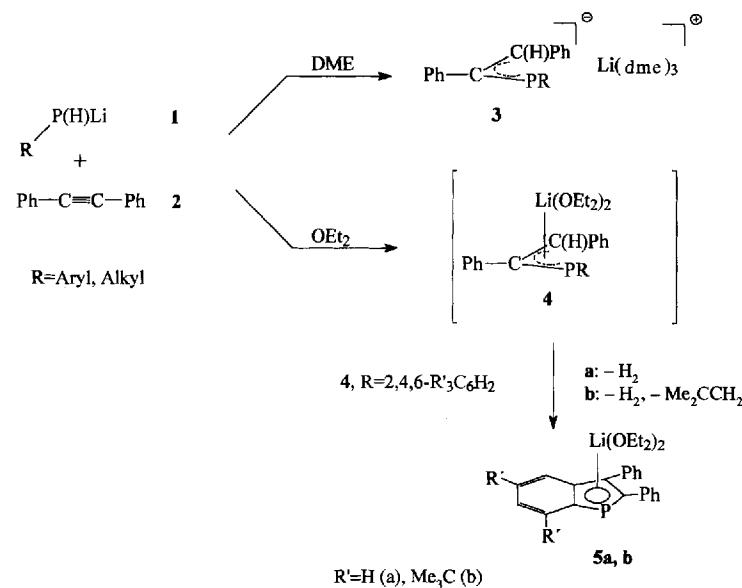


- [1] a) F. P. Schmidtchen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1988**, *36*, 8–17; b) B. Dietrich, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1457–1464.
- [2] a) B. Dietrich, M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1282–1283; b) *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1262–1278; c) E. Kimura, Y. Kuramoto, T. Koike, H. Fujioka, M. Kodama, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 42–46.
- [3] a) M. Newcomb, J. H. Horner, M. T. Blanda, P. J. Squattrito, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6294–6301; b) Z. Zheng, X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1993**, *115*, 5320–5321; c) M. T. Reetz, C. M. Niemeyer, K. Harms, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1515–1517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1472–1474.
- [4] a) J. Aqvist, H. Luecke, F. A. Quirolo, A. Warshel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 2026–2030; b) P. J. Lodi, J. R. Knowles, *Biochemistry* **1993**, *32*, 4338–4343.
- [5] a) F. P. Schmidtchen, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 864–874; b) *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 751–752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 720–721.
- [6] a) F. P. Schmidtchen, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1115–1116; b) F. P. Schmidtchen, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1535–1546.
- [7] Berechnung mit dem CVFF-Kraftfeld des Insight/Discover-molecular-modelling-Pakets im Vakuum. Die Partialladungen von **2** wurden aus einer semiempirischen MOPAC-Rechnung vom Tripropylamin-BH₃-Addukt übernommen. Zur Überwindung kinetischer Barrieren beim Gasteinschluß wurden Molecular-dynamics-Rechnungen bei 500 K durchgeführt, wobei die Gesamtenergie der Konfiguration nach jeweils 1 ps minimiert wurde. Cyanid wurde schon nach einer ps in der Molekülhöhle von **2** gefunden, während Bromid erst nach 16 ps dorthin gelangte. Tetrafluoroborat blieb selbst nach 100 ps bei 1000 K nur von außen an **2** assoziiert.
- [8] Kristallstruktur von **2**: C₃₆H₈₄B₄N₄, *M* = 616.706; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71069 Å); Graphit-Monochromator; die Gitterkonstanten wurden mit 25 Reflexen ermittelt; orthorhombische Zelle, *a* = 12.368(1), *b* = 14.003(1), *c* = 24.294(2) Å, *V* = 4208.1 Å³, Raumgruppe P2₁2₁2₁ [Nr. 19], *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 0.974 g cm⁻³, *F*(000) = 1392 e, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$ = 5.08 cm⁻¹ ω -Scanmodus, gemessener Bereich des reziproken Raums: $-14 < h < +14$, $0 < k < 16$, $0 < l < 27$; von 3674 unabhängigen Reflexen wurden 2608 als beobachtet eingestuft [$F_o > 4\sigma(F_o)$]; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86). Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen und Differenz-Fourier-Synthesen (SHELX-76); alle Nichtwasserstoffatome außer den (fehlgeordneten) Atomen C-33 und C-34 wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert; die Positionen aller H-Atome wurden für eine ideale Geometrie berechnet; $R(R_s)$ = 0.0778 (0.0512, mit $w = 1/\sigma^2(F_o) + 3.8103 F_o^2$; 411 Parameter; maximale Restelektrodenrichtungen: +0.45/–0.46 e Å⁻³). Die Verfeinerung des inversen Koordinatensatzes ergab keine Veränderungen der *R*-Werte und Geometrien. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktursuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57735 angefordert werden.
- [9] C. Wilcox, J. C. Adrian, Jr., T. H. Webb, F. J. Zawacki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10189–10197.
- [10] a) B. Ganem, J. D. Henion, *Chemtracts Org. Chem.* **1993**, *6*, 1–22; b) G. Hopfgartner, C. Piguet, J. D. Henion, A. F. Williams, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1759–1766.
- [11] In Abb. 4a und 4b sind *m/z* 651 mit ³⁵Cl bzw. *m/z* 696 mit dem Mittelwert aus ⁷⁹Br und ⁸¹Br abgebildet. Die berechneten und gemessenen Intensitäten der Signale (aus gespreizten und besser aufgelösten Spektren) der drei Halogenid-Komplexe von **2** stimmen weitgehend überein.

dungssysteme zunehmendes Interesse erlangt. Das gilt speziell für das Phospholylsystem, von dem zahlreiche Derivate in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen synthetisiert werden konnten^[2]. Die Kenntnis der entsprechenden Anionen beschränkt sich aber bisher auf NMR-Studien^[3] sowie die Kristallstruktur des Phospholyl-derivats [Li(tmeda)PC₄Me₄]^[4] (Typ I). Wir berichten hier über einen einfachen Weg zu Phosphindolyl-lithium-Komplexen^[5] (Typ II) und deren Struktur im Festkörper.

Wie wir kürzlich zeigen konnten, reagieren Lithium-alkyl- und -arylphosphide **1** mit Tolan **2** in Gegenwart des starken Donors DME unter Bildung isolierter 1-Phosphaallyl-Anionen **3**^[6, 7]. Der Versuch, in Gegenwart eines schwächeren Donors (Ether) eine π -Koordination zwischen Lithium und dem Phosphaallylsystem wie in **4** zu realisieren, führte im Fall der Lithiumarylphosphide **1a** und **1b** (*R* = C₆H₅ bzw. 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) unter Eliminierung von Wasserstoff (**a**) bzw. Wasserstoff und 2-Methylpropen (**b**)^[8] überraschend zur Bildung der Phosphindolyl-lithium-Komplexe **5a** bzw. **5b**^[10].



Von **5b** (*R'* = CMe₃) konnten geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse^[11] erhalten werden. Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle (**A** und **B**), die sich im wesentlichen in der Koordination des Lithiumatoms unterscheiden (Abb. 1). So ist Lithium bezüglich des planaren PC₄-Fragments im Molekül **A** η^5 -koordiniert, wie das auch für den Phospholyl-lithium-Komplex [Li(tmeda)P(CMe₄)] (Typ I) beobachtet wird^[4]. Mit der Benzoannellierung verbunden sind jedoch größere Li-C-Abstände (Li1'-C1'[C15',C2',C20'] 260–277 pm) als im Monocyclus (ca. 240 pm). Im Molekül **B** sind zwei Li-C-Abstände (Li1-C1[C15] 262, 271 pm) mit denen in **A** vergleichbar, während zwei (Li1-C2[C20] 292, 298 pm) signifikant länger sind. Dies entspricht eher einer η^3 -Koordination des Metalls an das Ringfragment C1-P1-C15. Obwohl die P-C[C']- (177–179 pm) und C-C[C']-Abstände im Fünfring (139–144 pm) in beiden Molekülen als ein Indiz für ein delokalisiertes π -System wie in **III** zu werten sind, wird eine bevorzugte Lokalisierung der negativen Ladung am Heteroatom wie in **IV** durch die beobach-

Phosphindolyl-Anionen durch Eliminierung aus 1-Phosphaallyl-lithium-Komplexen – η^5 - und η^3 -Koordination eines Phospholylfragments **

Edgar Niecke*, Martin Nieger und Peter Wenderoth

Lithiumkomplexe von Kohlenwasserstoffen mit delokalisiertem π -Bindungssystem sind aufgrund ihres Synthesepotentials und ihrer besonderen Bindungssituation seit vielen Jahren ein Forschungsschwerpunkt der elementorganischen Chemie^[1]. In jüngster Zeit haben auch entsprechende anionische P/C- π -Bin-

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. M. Nieger, P. Wenderoth
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. +228/73-5660

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

III

IV

teten Strukturveränderungen beim Übergang von **A** nach **B** bereits angedeutet. So ist das PC_4 -Fragment in **B** signifikant in Richtung einer Envelope-Konformation verzerrt (Abweichung des P1-Atoms von der Ringebene $\text{C15-C20-C2-C1} = 5 \text{ pm}$) und der Li-P1-Abstand auf 252 pm verkürzt (258 pm in **A**). Die ebenfalls zu beobachtende leichte Verkürzung der C1-C2 Bindung auf 139.4 pm (140.4 pm in **A**) ist in Einklang mit diesen Befunden. Die O1-P1-O2-Ebene in **5** ist orthogonal zur PC_4 -Ringebene angeordnet; die Li \cdots O-Abstände (190 – 199 pm) entsprechen typischen Werten für Ether-koordinierte Lithiumsalze.

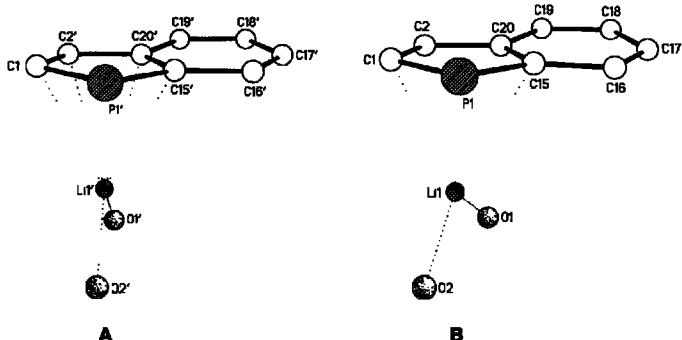


Abb. 1. Reduzierte Darstellung der beiden unabhängigen Moleküle von **5b**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] (Molekül **A** und **B**): P1-C1 177.4(2) [177.0(2)], P1-C15 178.5(3) [178.9(3)], C1-C2 140.4(4) [139.4(4)], C2-C20 143.5(4) [144.3(4)], C15-C20 143.5(3) [143.1(3)], C15-C16 144.0(4) [143.4(4)], C16-C17 136.1(4) [137.1(4)], C17-C18 141.6(3) [142.2(3)], C18-C19 137.3(4) [137.9(4)], P1-Li1 258.4(5) [252.1(5)], Li1-C1 262.9(6) [261.9(6)], Li1-C15 260.1(6) [270.8(6)], Li1-C2 276.6(5) [291.9(6)], Li1-C20 276.2(6) [298.2(6)], Li1-O1 197.0(6) [189.6(7)], Li1-O2 199.2(6) [195.4(7)], C1-P1-C15 90.6(1) [90.4(1)], O1-Li1-O2 100.8(2) [110.1(3)].

Im ^7Li -NMR-Spektrum von **5b** (-75°C , Et_2O ; $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ ext.) beobachtet man ein Signal bei $\delta = -4.6$ ($W = 40 \text{ Hz}$), dessen Hochfeldlage zumindest die Beteiligung eines π -Komplexes in Lösung nahelegt. Die Ermittlung der Konstitution von **5a** gelang auf der Basis der NMR-Spektren. Das Li-NMR-Spektrum von **5a** ähnelt dem von **5b**; im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt ein gegenüber dem von **5b** ($\delta = 30.0(\text{s})$) hochfeldverschobenes Resonanzsignal ($\delta = 19.7(\text{d})$, $^3J_{\text{HP}} = 6.0 \text{ Hz}$) auf. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **5a** zeigt die für ein 2,3-Diphenylphosphindolylsystem zu erwartende Anzahl an Resonanzen^[13].

Eingegangen am 28. August 1993 [Z 6322]

- [1] Allyl- und Cyclopentadienlidolithium-Komplexe: P. von R. Schleyer, T. Clark, E. D. Jammie, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, 1–6; S. Alexandratos, A. Streitwieser, Jr., H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7959–7962; P. Jutzi, E. Schlüter, C. Krüger, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1015–1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 994; M. F. Lappert, A. Singh, L. M. Engelhardt, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 271–278; L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Bühl, M. Feigel, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8776–8789.
- [2] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1962; B. Deschamps, F. Mathey, *Organometallics* **1992**, *11*, 1411–1413, zit. Lit.
- [3] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 429–453, zit. Lit.
- [4] T. Douglas, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1394–1395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1367–1368.
- [5] Durch Reaktion von Phosphindol mit Lithium konnte ein Phosphindolyl-Anion erhalten und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden: F. Nief,

C. Charrier, F. Mathey, M. Simalty, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1982**, *13*, 259–267.

- [6] E. Niecke, M. Nieger, P. Wenderoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6989–6990; E. Niecke, M. Nieger, P. Wenderoth, unveröffentlicht; vgl. auch [7].
- [7] Durch Metallierung sekundärer Vinylphosphane konnten erstmals 1-Phosphphaallyl-Anionen erzeugt und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden: A. C. Gaumont, X. Morise, J. M. Denis, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4292–4295.
- [8] Die Bildung von 2-Methylpropen wurde durch eine GC-MS-Messung nachgewiesen. Inwieweit die Reaktion durch die Bildung eines Lithiumhydrid-Intermediats [9] eingeleitet wird, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.
- [9] Vergleiche T. Kaufmann, A. Busch, K. Habersaat, E. Köppelmann, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 584–585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 569–570.
- [10] Experimentelles zu **5a** (**5b**): 1.6 mmol Phenylphosphan (2,4,6-Tri-*tert*-Butylphenylphosphan), gelöst in 7 mL Ether, werden bei 25°C mit 1 mL einer 1.6 M Lösung von Butyllithium versetzt. Nach 30 min Rühren wird die äquimolare Menge an Tolan 2 in 3 mL Ether zugegeben. Die Reaktionslösung wird bis zur vollständigen Umsetzung (^{31}P -NMR-Kontrolle) ca. 2 d bei 30°C gerührt, wobei sie sich von orange nach tiefrot verfärbt. Durch Kristallisation aus wenig Ether erhält man kristallines **5a** (75%) [**5b** (82%)].

- [11] Röntgenstrukturanalyse von **5b** ($[\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{P}][\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_2]$): orangefarbene Kristalle, Kristalldimensionen $0.35 \times 0.40 \times 0.50 \text{ mm}^3$; $M_r = 552.7$; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 20.966(5)$, $b = 15.888(5)$, $c = 21.845(3) \text{ \AA}$, $\beta = 109.44(2)^\circ$, $V = 6.862 \text{ nm}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{obs.}} = 1.07 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_\text{K}) = 0.91 \text{ mm}^{-1}$; 10176 symmetriunechte Reflexe ($2\theta_{\text{max.}} = 120^\circ$, $T = 193 \text{ K}$), davon 8472 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (741 Parameter) verwendet, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop; H-Atome mit einem „riding“-Modell verfeinert; $R = 0.061$ ($R_w = 0.070$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003 F^2$). Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS [12] durchgeführt. Zwei Methylgruppen im Ether sind fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57728 angefordert werden.
- [12] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
- [13] ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta[\text{C}_\text{P}] = 140.86(\text{d})$ [5.4 Hz], 140.84(4) [46.6 Hz], 139.34(d) [15.2 Hz (CH)], 137.68(5) [20.6 Hz (CH)], 135.11(d) [15.6 Hz], 129.95(d) [3.1 Hz (CH)], 129.92(d) [5.0 Hz (CH)], 129.08(d), [7.3 Hz (CH)], 128.70(s) [CH], 128.89(s) [CH], 128.58(s) [CH], 127.87(s) [CH], 127.61(d) [1.5 Hz (CH)], 124.12(s), 90.45(s). Die C(H)-Resonanzen wurden durch Vergleich mit einem dept-90-Experiment ermittelt.

- [14] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
- [15] ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta[\text{C}_\text{P}] = 140.86(\text{d})$ [5.4 Hz], 140.84(4) [46.6 Hz], 139.34(d) [15.2 Hz (CH)], 137.68(5) [20.6 Hz (CH)], 135.11(d) [15.6 Hz], 129.95(d) [3.1 Hz (CH)], 129.92(d) [5.0 Hz (CH)], 129.08(d), [7.3 Hz (CH)], 128.70(s) [CH], 128.89(s) [CH], 128.58(s) [CH], 127.87(s) [CH], 127.61(d) [1.5 Hz (CH)], 124.12(s), 90.45(s). Die C(H)-Resonanzen wurden durch Vergleich mit einem dept-90-Experiment ermittelt.

18-, 20- und 22gliedrige Dimetallaortho-, -meta- und -para[7.7]cyclophane – die ersten typischen Metallaphane **

Ekkehard Lindner*, Walter Wassing, Riad Fawzi und Manfred Steimann

Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die in rascher Entwicklung befindliche Cyclophan-Chemie^[1] hat Verbindungen mit speziellen Käfig- oder Nischenstrukturen hervorgebracht, die zur Einlagerung von Fremdmolekülen befähigt sind (Wirt-Gast-Verbindungen)^[2, 3]. Cyclophan-Gerüste mit Heteroatomen (z.B. N, O, S) haben Komplexierungseigenschaften, die im Zusammenspiel mit spezifischen Strukturparametern molekulare Erkennung ermöglichen^[3, 4]. Im Gegensatz zu Metallocenophanen (z.B. Ferrocenophanen)^[5] sind Metalla-

[*] Prof. Dr. E. Lindner, Dipl.-Chem. W. Wassing, Dr. R. Fawzi, M. Steimann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen
Telefax: Int. + 7071/29-5246

[**] Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, 87. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der BASF AG und der Degussa AG danken wir für Chemikalienspenden. – 86. Mitteilung: E. Lindner, T. Schlenker, C. Haase, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.