

($\delta = 141.6$), und eine Hochfeldverschiebung beim Übergang vom *E*- zum *Z*-Isomer wurde z. B. auch bei Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphen gefunden (*E*-Isomer: $\delta = 492$; *Z*-Isomer: $\delta = 368$)^[14].

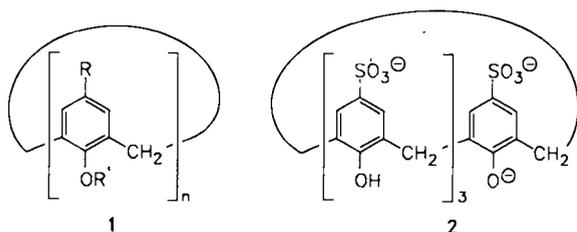
Eingegangen am 29. Februar,
veränderte Fassung am 3. Juni 1988 [Z 2638]

- [1] Siehe z. B. *Methoden Org. Chem. Houben-Weyl 5th Ed. 2a*.
 [2] F. Kutzer, K. Douraghi-Zadeh, *Chem. Rev.* 67 (1967) 107.
 [3] M. S. Gordon, H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 2471.
 [4] a) M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1809; b) R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 619.
 [5] G. Märkl, S. Reithinger, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 463.
 [6] G. Märkl, H. Sejpka, S. Dietl, B. Nuber, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1003.
 [7] H. H. Karsch, F. H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3687; H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* 96 (1984) 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 618.
 [8] M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 689.
 [9] M. Yoshifuji, K. Toyota, T. Niitsu, N. Inamoto, Y. Okamoto, R. Aburatani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1550.
 [10] K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 488 (1982) 75.
 [11] J. Escudie, persönliche Mitteilung.
 [12] S. Reithinger, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg 1987.
 [13] M. Yoshifuji, J. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587.
 [14] A.-M. Caminade, M. Verrier, C. Ades, N. Paillous, M. Hoenig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 875.

Natrium-calix[4]arensulfonate, Komplexe mit neuartiger Schichtstruktur – ein organischer Ton?*

Von Anthony W. Coleman, Simon G. Bott,
S. David Morley, C. Mitchell Means, Kerry D. Robinson,
Hongming Zhang und Jerry L. Atwood*

Calixarene vom Typ 1^[1] sind in erster Linie auf ihre Anwendung als Enzym-Modelle untersucht worden, da sie organische und anorganische Substrate binden können^[2,3].



Vor kurzem wurden wasserlösliche Calixarene **1**, R = CO₂H, NO₂, SO₃H, synthetisiert und erfolgreich für Transportstudien und selektive Komplezierungen angewendet, obwohl wenig über ihre Struktur bekannt ist^[4]. Um die Eigenschaften dieser Verbindungen besser verstehen zu können, stellten wir das Natriumsalz des Calix[4]arensulfonats **2** her und züchteten Einkristalle aus wässriger Lösung^[5]. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß das Calixarensulfonat-Ion sich im Kristall mit Natrium-Ionen und Wassermolekülen im Verhältnis 1:5:12 zu der in Abbildung 1a

* Prof. Dr. J. L. Atwood, Dr. A. W. Coleman, Dr. S. G. Bott,
S. D. Morley, Dr. C. M. Means, K. D. Robinson, Dr. H. Zhang
Department of Chemistry, University of Alabama
Tuscaloosa, AL 35487 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der U. S. National Science Foundation gefördert.

dargestellten hochgeordneten Struktur 2 · 5 Na⁺ · 12 H₂O vereinigt. Während sie auf den ersten Blick stark an eine bioorganische Doppelschichtmembran erinnert^[6], liegt in der Tat eine weit größere Ähnlichkeit mit Ton vor.

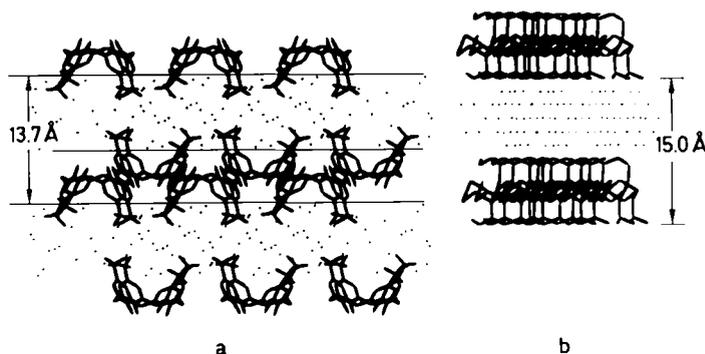


Abb. 1. a) Doppelschichtstruktur von 2 · 5 Na⁺ · 12 H₂O im Kristall; b) Schichtstruktur von hydratisiertem Natriumvermiculit.

Die Struktur kann in organische und anorganische Schichten unterteilt werden. Die organische (Doppel-)Schicht besteht aus Anionen, die so ineinandergreifen, daß die größere Öffnung des Calixarengerüsts jeweils nach außen weist. Ein Natrium-Ion und ein Wassermolekül wechselwirken gleichzeitig mit den phenolischen Sauerstoffatomen eines Calixarens und den Sulfonatsauerstoffatomen anderer Calixarene. Um dieses Kation unterzubringen, wurde aus jedem Calixaren das super-acide Proton^[7] entfernt; das resultierende negativ geladene Sauerstoffatom geht eine starke elektrostatische Bindung mit dem Natrium-Ion ein. Die anorganische Schicht besteht aus den übrigen vier Natrium-Ionen und elf Wassermolekülen. Diese Spezies befinden sich in einem ausgedehnten, durch Wasserstoffbindungen zusammengehaltenen Bereich, der auch die Sulfonatgruppen der Calixarene einschließt.

Beim Umkristallisieren des Natrium-calix[4]arensulfonats 2 · 5 Na⁺ · 12 H₂O aus Aceton/Wasser erhält man dünne Plättchen. Diese neigen zur Bildung von Schichtpaketen, die aber ähnlich wie Glimmer leicht aufgespalten werden können. Die Röntgenstrukturanalyse^[8] zeigt, daß das Calix[4]arensulfonat-Ion mit fünf Natrium-Ionen, acht Wassermolekülen und einem Acetonmolekül assoziiert ist. Wie bei der Stammverbindung liegen bei 2 · 5 Na⁺ · 8 H₂O · Me₂CO Doppelschichten aus Calixarensulfonat-Ionen mit eingelagerten Schichten aus Wassermolekülen und Natrium-Ionen vor. Das Acetonmolekül, das mit seiner polaren Carbonylgruppe in die anorganische Schicht ragt, ist jedoch ein Gast innerhalb des Hohlraums^[9] (Abb. 2).

Um die Gesamtschichtstruktur mit der eines Tons vom 2:1-Typ zu vergleichen, zeigt Abbildung 1a das wasserhaltige Stammsystem und Abbildung 1b die Struktur

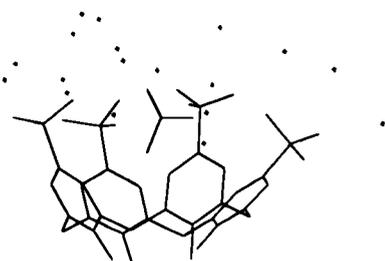


Abb. 2. Struktur von 2 · 5 Na⁺ · 8 H₂O · Me₂CO im Kristall. Das Acetonmolekül ist ein Gast im Hohlraum von **2**. Das Carbonylsauerstoffatom ist so angeordnet, daß es in die polare Schicht ragt. Die schwarzen Punkte repräsentieren Na⁺-Ionen und Wassermoleküle.

von hydratisiertem Natriumvermiculit^[10]. Die Ähnlichkeit ist bemerkenswert. Beide Strukturen bestehen aus Schichten kovalenten Materials, zwischen denen sich hydratisierte Kationen befinden. Wenn man die Sulfonatgruppen als Teil der hydratisierten Schicht betrachtet, kommt man zu ähnlichen Schichtabständen: Die hydratisierte Schicht ist im Calixaren/Wasser-Stammsystem ($2 \cdot 5 \text{Na}^{\oplus} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) 8.3, im Calixaren/Wasser/Aceton-System ($2 \cdot 5 \text{Na}^{\oplus} \cdot 8 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Me}_2\text{CO}$) 8.4 und im Tonmineral Natriumvermiculit 9.4 Å stark^[10]. Die Summe der Abstände zwischen den beiden Schichten in den hier beschriebenen Calixarenen liegt bei 13.7 Å. Dies ist vergleichbar mit den Abständen von 15.0 Å in Natriumvermiculit und 14.4–15.6 Å im Smectit^[11].

Wie bei den Tonmineralien sind auch bei $2 \cdot 5 \text{Na}^{\oplus}$ die Natrium-Ionen austauschbar. Die Strukturen der K^{\oplus} -, Rb^{\oplus} -, Cs^{\oplus} -^[12] und NH_4^{\oplus} -Analoge konnten ebenfalls gesichert werden^[13]. Beim NH_4^{\oplus} -Derivat wird Wasser gegen Ammonium-Ionen ausgetauscht, eine Eigenschaft, die auch bei Tonmineralien beobachtet wurde^[14].

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Natrium-calix[4]arensulfonat-Komplexe mit Wasser oder Wasser/Aceton das strukturelle Verhalten von Tonmineralien gut nachahmen. Jedoch haben die Calixarene den Vorteil eines großen- und polaritätsselektiven Hohlraums, der durch

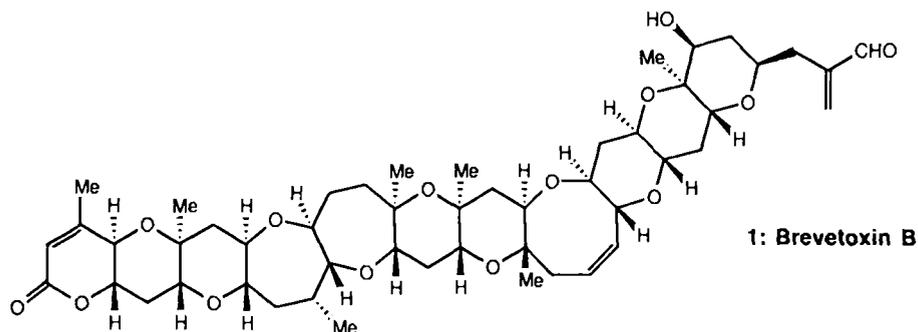
thylgruppen in der Nähe der aromatischen Ringe gut abgeschirmt werden. Beim Verhältnis 1 : 1 tritt das Signal bei $\delta = 1.0$ und beim Verhältnis 1 : 4 bei $\delta = 2.05$ auf; das ist der Wert für unkomplexiertes 2. Die NMR-Experimente wurden bei 19°C in D_2O mit einem Nicolet NT 200 durchgeführt.

- [10] P. G. Slade, R. A. Stone, E. W. Radoslovich, *Clays Clay Miner.* 33 (1985) 51.
 [11] S. W. Bailey in G. W. Brindley, G. Brown (Hrsg.): *Crystal Structures of Clay Minerals and their Identification*. Monographie 6 der Mineralogical Society, London 1980, S. 1–123.
 [12] J. L. Atwood, A. W. Coleman, S. G. Bott, *J. Inclusion Phenom.*, im Druck.
 [13] S. G. Bott, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 610.
 [14] B. Mason, L. G. Berry: *Elements of Mineralogy*. Freeman, San Francisco 1968.
 [15] Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ein photolytischer Zugang zu Oxepansystemen**

Von K. C. Nicolaou*, C.-K. Hwang und D. A. Nugiel

Das Oxepan-Ringgerüst erweist sich zunehmend als weitverbreitetes Strukturelement von Naturstoffen, insbesondere jener marinen Ursprungs^[1]. Als Teil unseres Programms zur Totalsynthese von Brevetoxin B 1^[2] und im

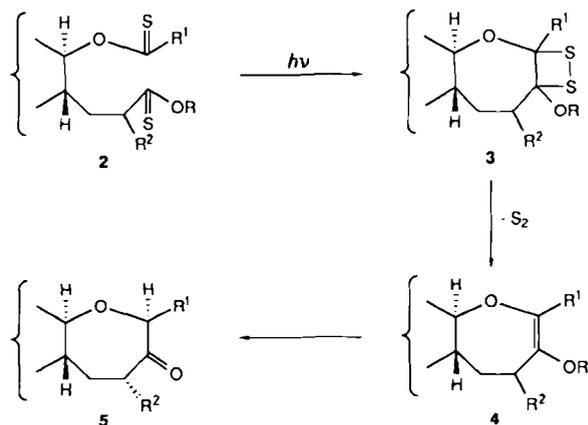


die korbartige Anordnung der vier Arengruppen zustandekommt. Vorteilhaft ist auch die Leichtigkeit chemischer Modifizierungen des Calixarenfragments.

Eingegangen am 12. April,
 veränderte Fassung am 7. Juli 1988 [Z 2700]

- [1] C. D. Gutsche, *Top. Curr. Chem.* 123 (1985) 1.
 [2] S. G. Bott, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1709.
 [3] S. G. Bott, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 610.
 [4] S. Shinkai, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 1523.
 [5] $2 \cdot 5 \text{Na}^{\oplus} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$: Das Calix[4]aren 1, $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, wurde 3 h bei 60°C mit H_2SO_4 umgesetzt. Anschließend wurde mit BaCO_3 neutralisiert und durch Zugabe von Na_2CO_3 auf pH 9 gebracht. Große, farblose Kristalle von $2 \cdot 5 \text{Na}^{\oplus} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ wurden durch langsames Abdampfen der Lösung erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1 mit $a = 10.998(6)$, $b = 13.582(5)$, $c = 14.472(5)$ Å, $\alpha = 74.01(3)$, $\beta = 89.09(4)$, $\gamma = 86.50(4)^\circ$, $Z = 2$. Die Verfeinerung, basierend auf 4727 beobachteten Reflexen, führte zu einem konventionellen R -Wert von 0.050 [15].
 [6] S. J. Singer, G. L. Nichelsen, *Science (Washington)* 175 (1972) 720.
 [7] S. Shinkai, T. Mori, T. Tsubaki, T. Sone, O. Manobe, *Chem. Lett.* 1986, 1351.
 [8] $2 \cdot 5 \text{Na}^{\oplus} \cdot 8 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Me}_2\text{CO}$: Farblose Kristalle wurden durch Umkristallisation von $2 \cdot 5 \text{Na}^{\oplus} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ aus Aceton/Wasser erzeugt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 11.051(4)$, $b = 14.157(4)$, $c = 27.162(7)$ Å, $\beta = 97.47(3)^\circ$, $Z = 4$. Die Verfeinerung, basierend auf 4724 beobachteten Reflexen, führte zu $R = 0.054$ [15].
 [9] Die Acetonmoleküle sind, wie ¹H-NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte, in der Tat in wäßriger Lösung durch die Calixarene 2 komplexiert. Beim Verhältnis 2 : Aceton = 2 : 1 findet man die Aceton-Methylresonanz als breites Singulett bei $\delta = 0.7\text{--}0.8$. Dies beweist, daß die Me-

Bestreben, allgemeine und milde Methoden für den Aufbau von Oxepanen^[3] zu entwickeln, entwarfen wir die in Schema 1 gezeigte Strategie als möglichen Weg zu diesen



Schema 1. Allgemeine Strategie zur Synthese von Oxepanen durch photolytische Cyclisierung von Dithionestern.

[*] Prof. Dr. K. C. Nicolaou, C.-K. Hwang, D. A. Nugiel
 Department of Chemistry, University of Pennsylvania
 Philadelphia, PA 19104 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health, der National Science Foundation und von Merck-Sharp-Dohme (USA) gefördert.