

steht. Die relative Konfiguration des Hauptdiastereomers **18** von **10a** wurde durch Nuclear-Overhauser-Enhancement (NOE)-NMR-Differenzspektroskopie bestimmt^[13]. Man kann sich den Ablauf der Cyclisierung von **9a** zu **10a** anhand der Konformationen **15** und **16** verdeutlichen, von denen **15** gegenüber **16** durch die transannuläre H-Methyl-Abstoßung benachteiligt erscheint, so daß das Cyclisierungsprodukt **17** nur im geringen Umfang gebildet wird. Tabelle 2 enthält

Tabelle 2. Analytische Daten der Verbindungen **4**, **12b** (Hauptdiastereomer) und **18**. ¹H-NMR: 270 MHz, CDCl₃, TMS als interner Standard; ¹³C-NMR: 67.5 MHz, CDCl₃, TMS.

4: [α]_D²⁰ = + 32.5 (c = 2, CHCl₃); ¹H-NMR: δ = 0.90 (d, J = 7 Hz, 3H; CH₃), 1.29 (t, J = 7 Hz, 3H; CH₃), 1.48 (d, J = 7 Hz, 3H; CH₃), 2.68 (m, 3H), 3.35 (ddd, J = 2.5, 4.5, 8 Hz, 1H), 4.19 (q, J = 7 Hz, 1H), 4.21 (q, J = 7 Hz, 1H), 4.34 (dq, J = 1, 7 Hz, 1H), 5.84 (dd, J = 4.5, 10 Hz, 1H), 5.97 (ddd, J = 2.5, 6, 10 Hz, 1H); ¹³C-NMR: δ = 14.03, 15.436, 20.38, 30.248, 36.797, 38.417, 44.860, 60.612, 79.917, 119.503, 133.691, 172.877, 175.630; IR (Film): ν̄ = 2980, 1800–1700, 1380, 1280, 1250, 1230, 1175, 1110, 1035, 1020, 970 cm⁻¹; C,H-Elementaranalyse

12b: ¹H-NMR: δ = 0.86, 1.01 (2 x s, je CH₃), 1.19 (t, J = 6 Hz, CH₃), 1.63–1.77 (m, 2H), 1.92–2.11 (m, 2H), 2.13–2.29 (m, 4H), 2.31–2.42 (m, 1H), 2.49 (dd, J = 5, 15 Hz, 1H), 3.60 (s, OCH₃), 4.07 (q, J = 6 Hz, 2H), 5.58–5.75 (m, 2H); IR (Film): ν̄ = 2950, 1735, 1160, 1030 cm⁻¹; MS (EI, 80 eV, 100 °C): m/z 294 (M⁺), 279, 262, 249, 234, 219, 206, 191, 147, 131, 119, 105, 91, 79; HRMS: 279.1594 (ber. für M⁺ – CH₃; 279.1596)

18: ¹H-NMR: (Zuordnungen durch ¹H-¹H-COSY): δ = 0.77–0.97 (m, 1H), 0.86–1.06 (m, 1H), 1.23 (t, J = 7 Hz, CH₃), 1.22–1.38 (m, 1H), 1.26–1.43 (m, 1H), 1.44–1.61 (m, 1H; 6-H), 1.50–1.79 (m, 2H), 1.56–1.74 (m, 1H; 1-H), 1.62 (s, 3H; 2-CH₃), 1.69–1.80 (m, 1H), 1.76–1.88 (m, 1H), 1.89–2.00 (br. d, 1H), 1.99–2.11 (br. d, 1H), 2.18–2.50 (m, 2H), 2.28–2.45 (m, 1H; 4-H), 2.54 (dd, J = 5.5, 10.5 Hz, 1H; 5-H), 3.65 (s, OCH₃), 5.10 (q, J = 7 Hz, 2H), 5.36 (dq, J = 1.5, 3 Hz, 1H; 3-H); ¹³C-NMR: δ = 14.08, 20.73, 26.24, 26.87, 27.80, 29.64, 30.49, 32.01, 35.78, 37.39, 45.45, 49.56, 50.86, 60.01, 123.05, 136.95, 173.37, 174.03; MS (EI, 80 eV, 40 °C): m/e = 308 (M⁺), 276, 263, 248, 220, 202, 174, 161, 147, 119, 105, 91, 79; IR (Film): ν̄ = 2930, 1735, 1160 cm⁻¹; HRMS: 308.1987 (ber. für M⁺ 308.1987), 276.1726 (ber. für M⁺ – CH₃OH: 276.1725.)

einige analytische Daten der Schlüsselverbindungen **4**, **12b** (Hauptdiastereomer) und **18**.

Eingegangen am 22. November 1990 [Z 4289]

CAS-Registry-Nummern:

1, 132341-85-6; **2**, 132298-17-0; **3**, 132298-18-1; **4**, 132298-19-2; **5**, 132298-20-5; **8a**, 132298-22-1; **8b**, 132298-21-6; **9b**, 132298-23-8; **10a**, 132298-24-9; **11a**, 132298-25-0; **12b**, 132298-26-1; **13**, 93545-84-7; **14**, 79898-62-7; **16**, 132298-27-2; **18**, 132298-29-4; (E)-HO(CH₂)₂CH=CHCO₂Me, 68750-31-2; (E)-HO(CH₂)₂CH=CHCO₂Me, 132298-28-3; OHCCCH=CH(Me)(CH₂)₄CH=CHCO₂Me, 132298-30-7; (MeO)₂CHCH₂C(Me)₂CH=CHCO₂Me, 132298-31-8; (E)-OHCCCH₂C(Me)₂CH=CHCO₂Me, 132298-32-9; OHCCCH=CHCH₂C(Me)₂CH=CHCO₂Me, 132298-33-0.

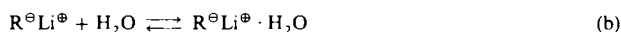
- [1] Übersichten: G. Brieger, J. N. Bennett, *Chem. Rev.* **80** (1980) 63; E. Ciganek, *Org. React.* **32** (1984) 1; A. G. Fallis, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 183; Einzelbeispiele: R. K. Boekman, Jr., D. M. Demko, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1789; G. Stork, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5510; H. Dyke, P. G. Steel, E. J. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, 525; J. W. Coe, W. R. Roush, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 915; K. Takeda, Y. Igarishi, K. Okazai, E. Yoshii, K. Yamaguchi, *ibid.* **55** (1990) 3431, zit. Lit.
- [2] A. F. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3281; F. E. Ziegler, J. J. Piwinski, *ibid.* **101** (1979) 1611.
- [3] T. Mandai, S. Matsumoto, M. Kohama, M. Kawada, J. Tsuji, S. Saito, T. Moriwake, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 5671, zit. Lit.
- [4] Übersicht: R. K. Hill in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3, Academic Press, Orlando, FL, USA 1984, S. 503ff.
- [5] S. Hanessian, R. DiFabio, J.-F. Marcoux, M. Prud'homme, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 3436; G. Stork, M. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 500.
- [6] Die Kristallstrukturanalyse wurde an racemischem **4** vorgenommen (Fp < 20 °C). Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55094, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden. Die Synthese von optisch aktivem **4** wurde mit (S)-**1** durchgeführt (Daten siehe Tabelle 2).

- [7] P. Caramella, N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2438; K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, N. G. Rondan, Y. D. Wu, K. F. Brown, D. C. Spellmeyer, J. T. Metz, Y. Li, R. J. Loncharich, *Science* **231** (1986) 1108.
- [8] Darin liegt der Unterschied zu Reaktionsfolgen, bei denen man die Schritte getrennt voneinander durchführen kann. Vgl. auch F. E. Ziegler, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1423; T. Nakai, K. Mikami, *ibid.* **86** (1986) 885.
- [9] Aromatische Reihe: G. A. Kraus, B. S. Fulton, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 1782; G. A. Kraus, S. H. Woo, *ibid.* **52** (1987) 4841.
- [10] J. F. Carvalho, G. D. Prestwich, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 1251.
- [11] R. K. Boekman, Jr., S. S. Ko, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1033.
- [12] K. A. Parker, J. G. Farmer, *Tetrahedron Lett.* **25** (1985) 3655; S. Bancel, P. Cresson, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **268** (1989) 1535, zit. Lit.
- [13] Zwischen H-1 und H-5 sowie zwischen H-4 und H-5 werden starke Wechselwirkungen beobachtet, während H-1 und H-6 sich nicht beeinflussen.

Erdalkalimetallkomplexe mit deprotonierten organischen Säuren und Wasser als Liganden: Herstellung, Strukturen und eine neue Synthesestrategie**

Von Patrizia Mikulcik, Paul R. Raithby, Ronald Snaith und Dominic S. Wright*

Vor kurzem berichteten wir über die erste lithiierte organische Verbindung, die Wasser als Ligand enthält: das monomere OxLi · TMEDA · H₂O (OxH = $\overline{C}_6H_4O(C=S)NH$, TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)^[1]. Diese Verbindung ist leicht durch Zugabe von H₂O zu einer Lösung von (OxLi · TMEDA)_n zu synthetisieren, welches man durch Lithiierung von OxH in Toluol unter Zusatz von TMEDA erhält. H₂O als Ligand in einer lithiierten organischen Verbindung R[⊖]Li[⊕] (wobei R[⊖] einem organischen Anion entspricht, das sich aus einem Alkan oder Aren, einem Amin, einem Alkohol etc. ableitet) war äußerst verblüffend. Normalerweise dominieren die Produkte entsprechend Gleichung (a), d. h. solche Spezies sind außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich. In diesem Fall muß die Reaktion jedoch durch Gleichung (b) beschrieben werden.

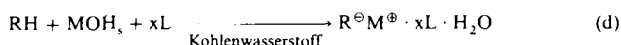


Die Ursachen dafür, daß H₂O als Ligand eingebaut wird, sind: 1) der pK_a-Wert von OxH ist geringfügig kleiner als der von H₂O; 2) H₂O verdrängt in (OxLi · TMEDA)_n das S-Atom des NCS-Li-Chelats und wird dann durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (–S···H₂O) stabilisiert. In der Zwischenzeit wurden verwandte Komplexe, die Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) enthalten, dargestellt: (OxLi · HMPA · H₂O)₂ wurde durch Zugabe von H₂O zu (OxLi · HMPA)_n erhalten und (OxLi · HMPA)₂ · H₂O durch Mischen von (OxLi · HMPA · H₂O)₂ mit der wasserfreien Spezies^[2]. Hier berichten wir über entsprechende Ergebnisse von Erdalkalimetallverbindungen,

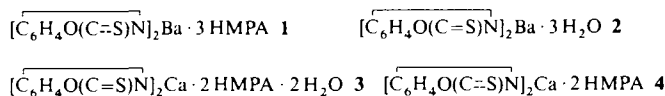
[*] Dr. D. S. Wright, Dr. P. R. Raithby, Dr. R. Snaith
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
P. Mikulcik
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von dem Gonville-und-Caius-College, Cambridge (Stipendium für D. S. W.), der Associated Ocel Co. Ltd. (R. S.) und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (Stipendium für P. M.) gefördert. Die hier beschriebenen Reaktionen und Produkte werden derzeit von der Associated Ocel Co. Ltd. patentiert.

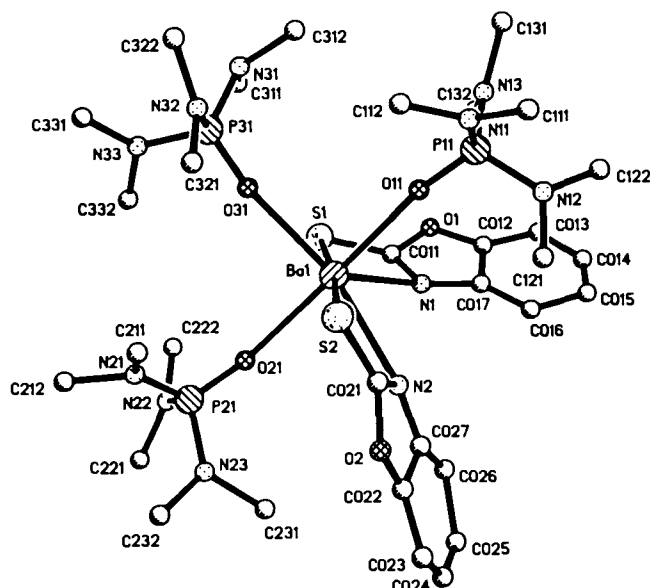
und wir stellen eine neue Synthesestrategie vor, die auf erproben, aber im Kern modifizierten Vorschriften beruht. Die Standardmethode, eine organische Säure zu lösen, ist die Behandlung mit einer wäßrigen alkalischen Lösung [Gl. (c); M = Alkalimetall], woraus eine ionenseparierte Spezies (kein Komplex) resultiert. Warum sollte man diese Reaktion aber nicht mit festem MOH (oder $M(OH)_2$ etc.) in rein *organischer Lösung* unter Zusatz einer Lewis-Base L durchführen [Gl. (d)]? Dabei würde H_2O genau in der stöchiometrischen



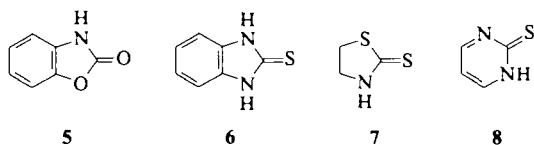
Menge gebildet werden, die für die einfache Koordination am Metall erforderlich ist, und es sollte eine Kontaktionen-Spezies entstehen. Der Wasserkomplex könnte dann dehydratisiert werden, um den wasserfreien Komplex zu erhalten. Wir beschreiben hier Synthese (mit metallischem Ba) und Kristallstruktur von $Ox_2Ba \cdot 3 HMPA$ **1** sowie die Bildung von $Ox_2Ba \cdot 3 H_2O$ **2** durch Zugabe von H_2O zu **1**, ferner die *direkte* Synthese von $Ox_2Ca \cdot 2 HMPA \cdot 2 H_2O$ **3** [nach Gl. (d)] durch Reaktion von OxH mit festem $Ca(OH)_2$ in Toluol unter Zusatz von HMPA sowie die Kristallstruktur von **3** und dessen Dehydratisierung zu $Ox_2Ca \cdot 2 HMPA$ **4**.



1 wurde in mäßiger Ausbeute durch die Reaktion von Ba-Metall mit OxH (im Molverhältnis 1:1) in Toluol unter Zusatz von HMPA (2 Äquiv.) erhalten. Behandelt man die Lösung von **1** mit H_2O , so bildet sich ein weißer Niederschlag, der durch weitere Zugabe von heißem Toluol in Lösung geht. Durch Abkühlen der Lösung erhält man **2** in mikrokristalliner Form. Auf diese Weise kann man einen Wasserkomplex von Ox_2Ba darstellen, wobei die HMPA-Liganden von **1** allerdings verdrängt werden (TMEDA und HMPA bleiben in den $OxLi$ -Komplexen koordiniert). Die Ausbeute von **2** ist



Kette) mit einem pK_s -Wert, der ungefähr dem von H_2O entspricht, und zwei elektronegativen Zentren (N,O oder S) können an einem Zentrum (X) metalliert werden, und das andere (Y) bildet eine Wasserstoffbrücke zu den H_2O -Liganden. Beispielsweise werden die lithiierten Derivate^[7] von 5–



8 alle Wasser komplexieren. Zweitens ermöglicht die direkte Synthese von Wasserkomplexen, bei der man H_2O durch Reaktion mit einem festen Metallhydroxid einführt, eine hohe Flexibilität: in dem System nRH (organische Säure) + xL (zusätzlicher Ligand) + $M(OH)_{n(s)}$ können R, L und/oder x sowie M (und damit n) variiert werden. Wie erwähnt, reagiert LiOH mit OxH und HMPA zu $(OxLi \cdot HMPA \cdot H_2O)_2$, während sich aus $Ba(OH)_2$ mit OxH (2 Äquiv.) und HMPA $Ox_2Ba \cdot 2HMPA \cdot 2H_2O$ (vgl. 1 und 2) bildet^[8]. Die Verwendung von Metalloxiden anstelle von Hydroxiden verspricht eine noch größere Variationsbreite; beispielsweise erhält man aus der Reaktion von CaO mit OxH (2 Äquiv.) und HMPA den Komplex $Ox_2Ca \cdot 2HMPA \cdot H_2O$ (vgl. 3)^[8]. Drittens können durch direkte Synthese auch andere kleine Liganden in Komplexe eingebaut werden; z. B. führt die Reaktion von Li_2S mit OxH (2 Äquiv.) und HMPA zu $(OxLi \cdot 2HMPA)_2 \cdot H_2S$ ^[8]. Abschließend bleibt zu bemerken, daß alle koordinierten Liganden (H_2O , H_2S und auch NH_3) sowohl durch die Komplexbildung als auch durch die Wasserstoffbrückenbindungen zu den $Y^{\delta-}$ -Zentren der Anionen „aktiviert“ werden (wie auch anhand von ab-initio-MO-Rechnungen gezeigt wurde)^[12]. Dies bedeutet, daß ihre Metallierung (durch M oder M') erleichtert wird, und auf diese Weise homo- und heteronucleare mehrkernige Hydroxo-, Oxo- und Sulfidokomplexe zugänglich sind. Beispielsweise reagiert $OxLi \cdot TMEDA \cdot H_2O$ ^[11] mit $nBuLi$ zu $OxLi \cdot TMEDA \cdot LiOH$.

Experimentelles

1: 1.16 g (7.7 mmol) 2-Mercaptobenzoxazol und 1.06 g (7.7 mmol) Barium werden in 10 mL vorgekühltem Toluol unter Zugabe von HMPA (2.76 g, 15.4 mmol) suspendiert. Eine Reaktion setzt bei Raumtemperatur ein und hält unter Gasentwicklung zwei Tage an. Dabei bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der sich unter Erhitzen löst. Man filtriert die Lösung, um überschüssiges Metall zu entfernen, und kühlt auf 0 °C ab, wobei 1 in hellgelben Kuben kristallisiert. Rohausbeute 1.64 g (44%); Fp = 142–145 °C; korrekte C,H,N,P-Analyse; 1H -NMR (C_6D_6 , 250 MHz, 25 °C): δ = 7.68 (m, 1H), 7.24 (m, 1H), 7.10 (m, 1H), 6.88 (m, 1H), 2.32 (d, J = 9.5 Hz, 2H von HMPA).

2: Zu einer Lösung von 4.87 g (5.0 mmol) 1 in 10 mL Toluol werden ca. 0.18 mL (10 mmol) destilliertes Wasser gegeben. Hierbei fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der durch Zugabe von 30 mL Toluol und Erhitzen wieder in Lösung geht. Durch Abkühlen der Lösung erhält man 2 in mikrokristalliner Form. Ausbeute 0.30 g (18%); Fp = 200 °C (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse; IR (Nujolverreibung): $\nu(O-H)$ von H_2O 3315 (ss) cm^{-1} ; 1H -NMR (C_6D_6SO , 250 MHz, 25 °C): δ = 7.08 (m, 2H), 6.94 (m, 1H), 6.83 (m, 1H), 3.37 (s, 3H von H_2O).

3: Zu einer Lösung von 1.51 g (10 mmol) 2-Mercaptobenzoxazol und 3.58 g (20 mmol) HMPA in 20 mL Toluol werden 0.37 g (5 mmol) festes Calciumhydroxid (99% wasserfrei) gegeben. Nach 5 min Rühren geht der größte Teil in Lösung. Nach weiterem Rühren (15 min) bildet sich ein weißlicher Niederschlag. Dieser löst sich unter Erhitzen wieder auf; durch Kühlen der Lösung erhält man farblose Kristalle von 3. Ausbeute 3.31 g (90%); Fp = 104–106 °C; korrekte C,H,N,P-Analyse; IR (Nujolverreibung): $\nu(O-H)$ von H_2O 3388(s), 3260(w), 3150(s) cm^{-1} ; 1H -NMR (C_6D_6 , 250 MHz, 25 °C): δ = 7.51 (m, 1H), 7.13 (m, 1H), 6.96 (m, 1H), 6.84 (m, 1H), 4.68 (s, 2H von H_2O), 2.21 (d, J = 9.6 Hz, 18H von HMPA).

4: 1.13 g (1.54 mmol) 3 werden 3 h unter vermindertem Druck (4 mbar) auf 130 °C erhitzt. Die anfänglich breiige Masse verwandelt sich dabei in ein weißes Pulver, das dann in 10 mL heißem Toluol gelöst wird. Nach Abkühlen der Lösung erhält man 4 in Form farbloser Kristalle. Ausbeute 0.83 g (77%);

Fp = 158–161 °C; korrekte C,H,N,P-Analyse; IR (Nujolverreibung): keine $\nu(O-H)$ -Bande von H_2O ; nach kurzem Kontakt mit Luft erhält man allerdings ein Spektrum, das mit dem von 3 identisch ist; 1H -NMR (C_6D_6 , 250 MHz, 25 °C): δ = 7.40 (m, 1H), 7.11 (m, 1H), 6.91 (m, 1H), 6.76 (m, 1H), 2.23 (d, J = 9.4 Hz, 18H von HMPA).

Eingegangen am 27. November 1990 [Z 4297]

CAS-Registry-Nummern:

1, 132438-87-0; 2, 132438-88-1; 3, 132438-89-2; 4, 132461-58-6; Ba, 7440-39-3.

- [1] D. Barr, P. R. Raithby, P. von R. Schleyer, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 643.
- [2] D. R. Armstrong, D. Barr, P. R. Raithby, P. von R. Schleyer, R. Snaith, D. S. Wright, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [3] 1: $C_{32}H_{42}BaN_{11}O_8P_2S_2$, M_r = 975.3, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, a = 10.554(3), b = 43.948(10), c = 11.022(4) Å, β = 107.71(3)°, V = 4870(3) Å³; Z = 4, ρ_{ber} = 1.330 g cm⁻³, $F(000)$ = 2016, MoK_α -Strahlung, λ = 0.71069 Å, μ = 1.04 mm⁻¹. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Zur Verfeinerung wurden 2643 unabhängige beobachtete Reflexe verwendet, die bei Raumtemperatur mit einem Nicolet-R3mV-Diffraktometer ($2\theta_{\text{max}}$ = 45.0°) gemessen wurden; anisotrope Auslenkungsparameter für Ba, S, P, O und einige N-Atome; die HMPA-Liganden sind stark fehlgeordnet. Wasserstoffatome wurden in die Verfeinerung nicht mit einbezogen; R = 0.122, R_w = 0.128 für 320 Parameter [9].
- [4] N. S. Poonia, A. V. Bajaj, *Chem. Rev.* 87 (1988) 55. Dieser Übersichtsartikel befaßt sich mit den Strukturen von Komplexen der 2. Hauptgruppe (besonders der schwereren Metalle Ca, Sr, Ba) mit macrocyclischen und auch kleinen Donorliganden.
- [5] 3: $C_{36}H_{48}CaN_8O_8P_2S_2$, M_r = 734.86, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, a = 11.412(1), b = 22.423(2), c = 15.537(2) Å, β = 104.28(1)°, V = 3852.9 Å³, Z = 4, ρ_{ber} = 1.266 g cm⁻³, $F(000)$ = 1560, MoK_α -Strahlung, λ = 0.71069 Å, μ = 0.34 mm⁻¹. Die Struktur wurde durch direkte Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst, und mit 3701 unabhängigen beobachteten Reflexen verfeinert. Die Daten wurden bei Raumtemperatur mit einem Stoe-Siemens-Diffraktometer ($2\theta_{\text{max}}$ = 45°) gesammelt; anisotrope Auslenkungsparameter für Ca, S, P, N, O und die C-Atome des Ox-Liganden; H-Atome isotrop in berechneten Lagen; R = 0.073, R_w = 0.079 für 382 Parameter [9].
- [6] W. C. Hamilton, J. A. Ibers: *Hydrogen Bonding in Solids*, Benjamin, New York 1968, S. 14–16.
- [7] D. R. Armstrong, R. E. Mulvey, D. Barr, R. W. Porter, P. R. Raithby, T. R. E. Simpson, R. Snaith, D. S. Wright, K. Gregory, P. Mikulcik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [8] M. G. Davidson, R. Snaith, D. S. Wright, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Tercalinen und Quatercalinen

Von Toyonari Sugimoto*, Mitsuhiro Shibata, Akihiko Sakai, Hiroshi Ando, Yoshihisa Arai, Masashi Sakaguchi, Zen-ichi Yoshida*, Yasushi Kai*, Nobuko Kanehisa und Nobutami Kasai*

Im Gegensatz zu Calicen^[1], das noch immer nicht synthetisiert werden konnte, wurde Bicalicen **1a**, das aus zwei Caliceneinheiten in einer Kopf-Schwanz-Orientierung zusammengesetzt ist, schon vor einigen Jahren von uns hergestellt^[2]. Eine Röntgenstrukturanalyse, 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie Rechnungen ergaben, daß 2 π - (dreigliedriger Ring) und 6 π -Elektronenkonjugationen (fünfgliedriger Ring) aufgrund der Polarisierung einer jeden Caliceneinheit erheblich zur Elektronenstruktur im Grundzustand beitragen^[3]. Diese Polarisierung dürfte auch durch die Vermeidung einer

[*] Prof. Dr. T. Sugimoto, Prof. Dr. Z. Yoshida, Dr. M. Shibata, A. Sakai, H. Ando, Y. Arai, M. Sakaguchi
Department of Synthetic Chemistry
Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)
Prof. Dr. Y. Kai, Prof. Dr. N. Kasai, N. Kanehisa
Department of Applied Chemistry
Osaka University
Yamadaoka, Osaka 565 (Japan)