

steht. Die relative Konfiguration des Hauptdiastereomers **18** von **10a** wurde durch Nuclear-Overhauser-Enhancement (NOE)-NMR-Differenzspektroskopie bestimmt<sup>[13]</sup>. 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 transanulare 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**. <sup>1</sup>H-NMR: 270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS als interner Standard; <sup>13</sup>C-NMR: 67.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS.

<b>4</b> : $[\alpha]_D^{20} = +32.5$ ( $c = 2$ , CHCl <sub>3</sub> ); <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 0.90$ (d, $J = 7$ Hz, 3H; CH <sub>3</sub> ), 1.29 (t, $J = 7$ Hz, 3H; CH <sub>3</sub> ), 1.48 (d, $J = 7$ Hz, 3H; CH <sub>3</sub> ), 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); <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 14.03, 15.436, 20.38, 30.248, 36.797, 38.417, 44.860, 60.612, 79.917, 119.503, 133.691, 172.877, 175.630$ ; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2980, 1800-1700, 1380, 1280, 1250, 1230, 1175, 1110, 1035, 1020, 970$ cm <sup>-1</sup> ; C,H-Elementaranalyse
<b>12b</b> : <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 0.86, 1.01$ (2s, je CH <sub>3</sub> ), 1.19 (t, $J = 6$ Hz, CH <sub>3</sub> ), 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, OCH <sub>3</sub> ), 4.07 (q, $J = 6$ Hz, 2H), 5.58-5.75 (m, 2H); IR (Film): $\tilde{\nu} = 2950, 1735, 1160, 1030$ cm <sup>-1</sup> ; 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 $M^+ - CH_3$ : 279.1596)
<b>18</b> : <sup>1</sup> H-NMR: (Zuordnungen durch <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H-COSY): $\delta = 0.77-0.97$ (m, 1H), 0.86-1.06 (m, 1H), 1.23 (t, $J = 7$ Hz, CH <sub>3</sub> ), 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-CH <sub>3</sub> ), 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, OCH <sub>3</sub> ), 5.10 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 5.36 (dq, $J = 1.5, 3$ Hz, 1H, 3-H); <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 14.08, 20.73, 26.24, 26.87, 27.80, 29.64, 30.49, 32.01, 35.78, 37.39, 45.45, 49.56, 50.86, 60.01, 123.05, 136.95, 173.37, 174.03$ ; MS (EI, 80 eV, 40°C): $m/e = 308$ ( $M^+$ ), 276, 263, 248, 220, 202, 174, 161, 147, 119, 105, 91, 79; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2930, 1735, 1160$ cm <sup>-1</sup> ; HRMS: 308.1987 (ber. für $M^+ - CH_3OH$ : 308.1987), 276.1726 (ber. für $M^+ - CH_3OH$ : 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**, 7989-62-7; **16**, 132298-27-2; **18**, 132298-29-4; (*E*)-HO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH=CHCO<sub>2</sub>Me, 132298-28-3; OHCC=CH(Me)(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH=CHCO<sub>2</sub>Me, 132298-30-7; (MeO)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>C(Me)<sub>2</sub>CH=CHCO<sub>2</sub>Me, 132298-31-8; (*E*)-OHCCCH<sub>2</sub>C(Me)<sub>2</sub>CH=CHCO<sub>2</sub>Me, 132298-32-9; OHCC=CHCH<sub>2</sub>C(Me)<sub>2</sub>CH=CHCO<sub>2</sub>Me, 132298-33-0.

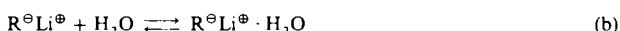
- [1] Übersichten: G. Brieger, J. N. Bennett, *Chem. Rev.* 80 (1980) 63; E. Ciganek, *Org. React.* 32 (1984) 1; A. G. Fallis, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 183; Einzelbeispiele: R. K. Boekman, Jr., D. M. Demko, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1789; G. Stork, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5510; H. Dyke, P. G. Steel, E. J. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 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. Piwninski, *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 ( $F_p < 20$  °C). Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse 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 Zeitschriftenzitats 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 trennen 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, G. J. 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  $OxLi \cdot TMEDA \cdot H_2O$  ( $OxH = C_6H_4O(C=S)-NH$ ,  $TMEDA = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin)<sup>[1]</sup>. Diese Verbindung ist leicht durch Zugabe von  $H_2O$  zu einer Lösung von  $(OxLi \cdot TMEDA)_n$  zu synthetisieren, welches man durch Lithiierung von  $OxH$  in Toluol unter Zusatz von TMEDA erhält.  $H_2O$  als Ligand in einer lithiierten organischen Verbindung  $R^{\oplus}Li^{\oplus}$  (wobei  $R^{\oplus}$  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.

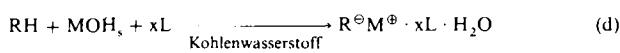


Die Ursachen dafür, daß  $H_2O$  als Ligand eingebaut wird, sind: 1) der  $pK_a$ -Wert von  $OxH$  ist geringfügig kleiner als der von  $H_2O$ ; 2)  $H_2O$  verdrängt in  $(OxLi \cdot TMEDA)_n$  das S-Atom des  $NCS$ -Li-Chelats und wird dann durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ( $-S \cdots H_2O$ ) stabilisiert. In der Zwischenzeit wurden verwandte Komplexe, die Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) enthalten, dargestellt:  $(OxLi \cdot HMPA \cdot H_2O)_2$  wurde durch Zugabe von  $H_2O$  zu  $(OxLi \cdot HMPA)_n$  erhalten und  $(OxLi \cdot HMPA)_2 \cdot H_2O$  durch Mischen von  $(OxLi \cdot HMPA \cdot H_2O)_2$  mit der wasserfreien Spezies<sup>[2]</sup>. Hier berichten wir über entsprechende Ergebnisse von Erdalkalimetallverbindungen,

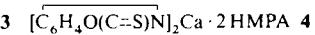
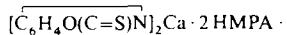
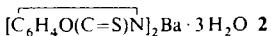
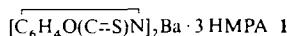
[\*] Dr. D. S. Wright, Dr. P. R. Raithby, Dr. R. Snaith  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)  
P. Mikulcik  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von dem Gonville-und-Caius-College, Cambridge (Stipendium für D. S. W.), der Associated Octel 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 Octel Co. Ltd. patentiert.

und wir stellen eine neue Synthesestrategie vor, die auf erprobten, 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 Kontaktions-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

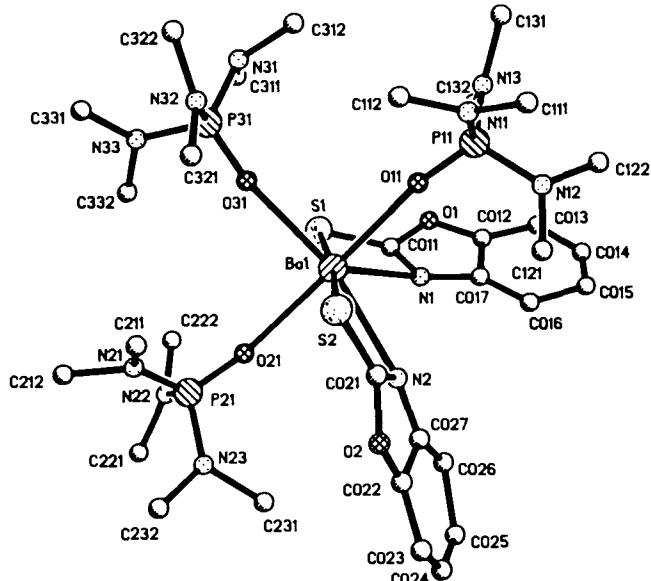


Abb. 1. Molekülstruktur von 1 im Kristall [3].

sehr gering; Abkühlung der Mutterlauge liefert lediglich das Edukt 1. Die Verbindungen 1 und 2 wurden durch Elementaranalyse, IR-Spektroskopie – die  $\nu(N-H)$ -Schwingung fehlt, die  $\nu(O-H)$ -Schwingung von  $H_2O$  ist bei 2, nicht aber bei 1 vorhanden – und  $^1H$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Eine Röntgenstrukturanalyse von 1 (Abb. 1)<sup>[3]</sup> ergab, daß die Verbindung als Monomer kristallisiert, wobei beide  $Ox^\ominus$ -Liganden das  $Ba^{2+}$ -Zentrum chelatisieren, was aufgrund der Struktur der analogen Lithiumverbindung erwartet wurde (gemittelte Ba-N- und Ba-S-Abstände 2.91(2) bzw. 3.31(1) Å). Die Koordination des  $Ba^{2+}$ -Ions wird von drei HMPA-Molekülen (gemittelter Ba-O-Abstand 2.60(3) Å) komplettiert (7 ist eine vergleichsweise niedrige Koordinationszahl für ein Kation wie  $Ba^{2+}$ <sup>[4]</sup>).

Zur Synthese von 3 wird festes  $Ca(OH)_2$  (1 Äquiv.) unter Röhren in eine Lösung von OxH und HMPA (2 bzw. 4 Äquiv.) in Toluol gegeben; es geht schnell in Lösung, doch fällt nach kurzer Zeit ein Feststoff aus, der sich unter Erhitzen wieder löst. Kristalle von 3 erhält man durch Abkühlen der Lösung. Dieser Wasserkomplex kann durch Erhitzen auf 130 °C unter verminderter Druck leicht dehydratisiert werden. Die Kristallisation des auf diese Weise erhaltenen weißen Pulvers aus Toluol ergibt den wasserfreien Komplex 4. Die Verbindungen 3 und 4 wurden wie 1 und 2 charakterisiert. 3 liegt im Festkörper monomer vor (Abb. 2)<sup>[5]</sup>. Das

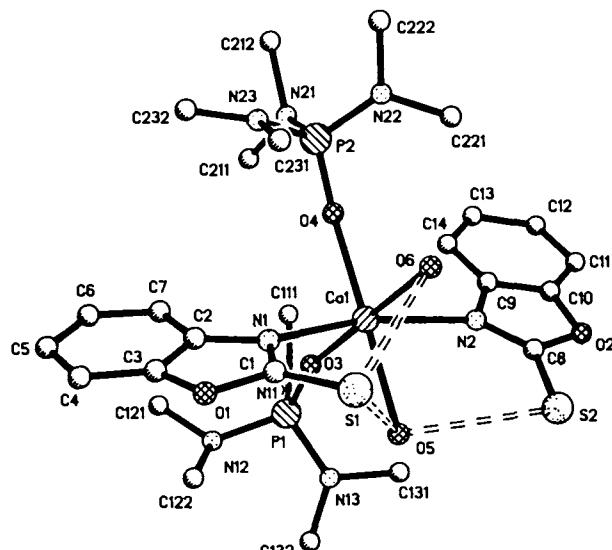
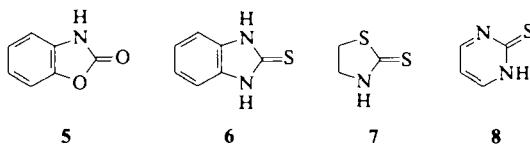


Abb. 2. Molekülstruktur von 3 im Kristall [5].

$Ca^{2+}$ -Ion ist oktaedrisch umgeben: von zwei *cis*-ständigen  $H_2O$ -Molekülen (gemittelter Ca-O-Abstand 2.390(5) Å), von zwei *cis*-ständigen HMPA-Liganden (gemittelter Ca-O-Abstand 2.267(4) Å) und von zwei *trans*-ständigen, *N*-koordinierten  $Ox^\ominus$ -Ionen (gemittelter Ca-N-Abstand 2.545(6) Å). Die S-Atome dieser Anionen weisen keine Bindung zum  $Ca^{2+}$  auf, sind jedoch an intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen mit den  $H_2O$ -Liganden beteiligt (intramolekular: S(1) ··· O(5) 3.20, S(2) ··· O(5) 3.14, S(1) ··· O(6) 3.25 Å; intermolekular: S(2) ··· O(6') 3.30 Å)<sup>[6]</sup>. In 4 sollte das  $Ca^{2+}$ -Ion sechsfach koordiniert bleiben, da die  $S^\delta$ -Atome, die in 3 durch  $H_2O$  verdrängt wurden, an einer Bindung zum Metall beteiligt sein dürften (vgl. Struktur von 1, Abb. 1).

Diese Ergebnisse haben eine Reihe von Implikationen: Erstens, acide organische Verbindungen vom Typ Y-R'-XH (mit R' beispielsweise CH in einem Ring oder  $(CH_2)_n$  in einer

Kette) mit einem  $pK_a$ -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<sup>[7]</sup> 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<sup>[8]</sup>. 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**)<sup>[8]</sup>. 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  $(OxLi \cdot 2HMPA)_2 \cdot H_2S$ <sup>[8]</sup>. Abschließend bleibt zu bemerken, daß alle koordinierten Liganden ( $H_2O$ ,  $H_2S$  und auch  $NH_3$ ) sowohl durch die Komplexierung als auch durch die Wasserstoffbrückenbindungen zu den  $Y^{\delta-}$ -Zentren der Anionen „aktiviert“ werden (wie auch anhand von ab-initio-MO-Rechnungen gezeigt wurde)<sup>[21]</sup>. 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  $OxLi \cdot TMEDA \cdot H_2O$ <sup>[1]</sup> 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 kühl auf 0 °C ab, wobei **1** in hellgelben Kuben kristallisiert. Rohausbeute: 1.64 g (44%);  $F_p = 142-145^{\circ}C$ ; korrekte C,H,N,P-Analyse;  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 250 MHz, 25 °C):  $\delta = 7.68$  (m, 1 H), 7.24 (m, 1 H), 7.10 (m, 1 H), 6.88 (m, 1 H), 2.32 (d,  $J = 9.5$  Hz, 27 H 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%);  $F_p = 200^{\circ}C$  (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse; IR (Nujolverreibung):  $\nu(O-H)$  von  $H_2O$  3315 (ss)  $cm^{-1}$ ;  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 250 MHz, 25 °C):  $\delta = 7.08$  (m, 2 H), 6.94 (m, 1 H), 6.83 (m, 1 H), 3.37 (s, 3 H 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%);  $F_p = 104-106^{\circ}C$ ; 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):  $\delta = 7.51$  (m, 1 H), 7.13 (m, 1 H), 6.96 (m, 1 H), 6.84 (m, 1 H), 4.68 (s, 2 H von  $H_2O$ ), 2.21 (d,  $J = 9.6$  Hz, 18 H von HMPA).

**4:** 1.13 g (1.54 mmol) **3** werden 3 h unter verminderter 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%).

$F_p = 158-161^{\circ}C$ ; 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):  $\delta = 7.40$  (m, 1 H), 7.11 (m, 1 H), 6.91 (m, 1 H), 6.76 (m, 1 H), 2.23 (d,  $J = 9.4$  Hz, 18 H 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:**  $C_{32}H_{62}BaN_1O_3P_2S_2$ ,  $M_r = 975.3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 10.554(3)$ ,  $b = 43.948(10)$ ,  $c = 11.022(4)$  Å,  $\beta = 107.71(3)$ °,  $V = 4870(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.330$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 2016$ , Mo $K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 1.04$  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 ( $2\theta_{max} = 45$ °) 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:**  $C_{26}H_{48}CaN_8O_8P_2S_2$ ,  $M_r = 734.86$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.412(1)$ ,  $b = 22.423(2)$ ,  $c = 15.537(2)$  Å,  $\beta = 104.28(1)$ °,  $V = 3852.9$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.266$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 1560$ , Mo $K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 0.34$  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 ( $2\theta_{max} = 45$ °) 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.

### Tercalicen und Quatercalicen

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

Im Gegensatz zu Calicen<sup>[1]</sup>, 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<sup>[21]</sup>. Eine Röntgenstrukturanalyse,  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren sowie Rechnungen ergaben, daß  $2\pi$ - (dreigliedriger Ring) und  $6\pi$ -Elektronenkonjugationen (fünfgliedriger Ring) aufgrund der Polarisation einer jeden Caliceneinheit erheblich zur Elektronenstruktur im Grundzustand beitragen<sup>[31]</sup>. Diese Polarisation 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)