

ren von **5** wurden biologische Auswahltests durchgeführt, bei denen den Ameisen Spuren der beiden Enantiomere angeboten wurden. Hierbei bevorzugten die Tiere stets das (*R*)-Enantiomer, so daß wir dem Naturstoff die (*R*)-Konfiguration zuordnen. Weitere Isocumarine fanden wir in den Rektalampullen einiger Formica-Arten. Bei der roten Waldameise *Formica rufa* wurde die Monomethylverbindung **8** (Mellein)^[9] identifiziert, die im Biotest Spurfolgeverhalten auslöste.

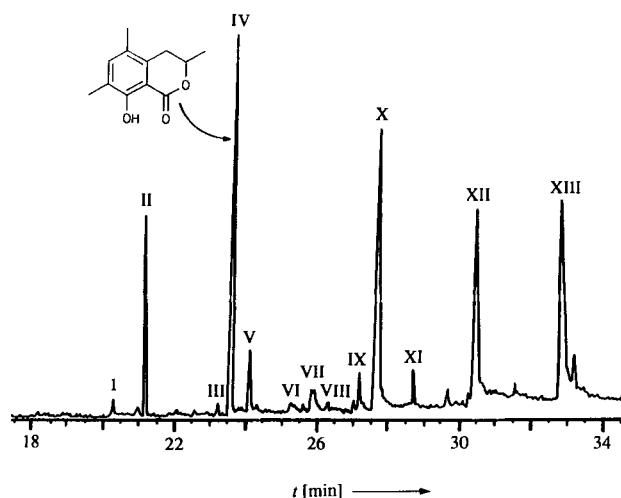


Abb. 1. Rekonstruiertes Totalionenstromchromatogramm von 40 Rektalampullen der Ameise *L. niger*. GC-MS-Kombination: Finnigan MAT 90 mit Varian GC 3400, Trägergas He 1 mL min⁻¹, EI-Quelle 70 eV. Feststoffprobenabgabe splitlos, Fused-Silica-Kapillarsäule (25 m × 0.22 mm) mit SE-52-Beschichtung, Temperaturprogramm: 4 min 60 °C, 6 °C min⁻¹ bis 260 °C. I Dodecansäure, II Dodecylacetat, III Heptadecan, IV 3,4-Dihydro-8-hydroxy-3,5,7-trimethylisocumarin, V Tetradecansäure, VI Tetradecansäureisopropylester, VII Octadecan, VIII Hexadecanol, IX Hexadecensäure, X Hexadecansäure, XI Hexadecansäureisopropylester, XII Octadecensäure, XIII Tricosan.

Mellein **8** und Verbindung **5** fanden wir außerdem bei *Formica fusca*. Allerdings konnte bei dieser Art weder mit Drüsentrakten, noch mit synthetisierten Verbindungen Spurfolge ausgelöst werden. Bei *Formica sanguinea* kommt das Dimethylderivat **9** sowie die 3-Ethyl-7-methyldihydro-isocumarin-Verbindung **10** vor. Auch hier stimulieren diese Verbindungen, genau wie die Drüsentrakte, kein spezifisches Verhalten. Die Synthese von **9** und **10** wurde analog der von **5**, **6**, und **7** durchgeführt.

Über Elektroantennogramme (EAGs) von Ameisen wurde bisher nur vereinzelt berichtet^[10, 11], dabei nie in Verbindung mit chemisch-analytischen Arbeiten. Es gelang uns, an den beschriebenen Spezies elektrophysiologische Ableitun-

Tabelle 2. Inhaltsstoffe der Rektalampullen verschiedener Formicinen und ihre biologische Aktivität im EAG und Spurtest (+ bedeutet biologisch aktiv, - biologisch inaktiv).

Art	biologisch aktive Inhaltsstoffe der Rektalampulle	EAG	Spurtest
<i>Lasius niger</i>	3,4-Dihydro-8-hydroxy-3,5,7-trimethylisocumarin 5	+	+
<i>Formica rufa</i>	3,4-Dihydro-8-hydroxy-3-methylisocumarin (Mellein) 8	+	+
<i>Formica fusca</i>	3,4-Dihydro-8-hydroxy-3,5,7-trimethylisocumarin 5 3,4-Dihydro-8-hydroxy-3-methylisocumarin (Mellein) 8	+	-
<i>Formica sanguinea</i>	3,4-Dihydro-8-hydroxy-3,7-dimethylisocumarin 9 3,4-Dihydro-8-hydroxy-3-ethyl-7-methylisocumarin 10	+	-

gen durchzuführen und sie mit den Ergebnissen der Verhaltentests zu vergleichen (Tabelle 2).

Man sieht, daß im EAG alle in den Rektalampullen gefundenen Isocumarine bei den entsprechenden Tieren wirksam sind, auch bei *Formica fusca* und *Formica sanguinea*, bei denen die chemischen Signale allein kein Spurfolgeverhalten auslösten. Die in den verschiedenen Spezies gefundenen 8-Hydroxy-dihydroisocumarine sind im EAG interspezifisch aktiv, wobei die arteigenen Verbindungen die höchste biologische Aktivität haben. Im Biotest sind die artfremden Dihydroisocumarine dagegen nicht in der Lage, Spurfolgeverhalten auszulösen.

Bei *Lasius niger* zeigen sowohl (*R*)-**5** als auch (*S*)-**5** elektrophysiologische Aktivität, wobei diejenige des (*R*)-Enantiomers in Übereinstimmung mit dem Biotest größer ist als die des (*S*)-Enantiomers.

Der Vergleich zwischen EAG-Antworten und Verhaltentest zeigt, daß im Bereich der biologisch relevanten Konzentration die auf der Antenne befindlichen Rezeptoren für die chemischen Signale in der Lage sind, selbst stereospezifische Differenzierungen zu treffen. Diese Stereospezifität im Primärprozeß der Signalaufnahme wird dadurch verstärkt, daß bei der Signalverarbeitung im zentralen Nervensystem nur die vom arteigenen Pheromon stammenden Signalmuster (Information) ein bestimmtes Verhalten auslösen. Wir nehmen an, daß das Ausbleiben von Verhaltensantworten auf die im EAG aktiven Verbindungen **9** und **10** bei *Formica fusca* und *Formica sanguinea* auf zusätzlich erforderliche Verhaltensriten^[11], oder fehlende chemische Komponenten aus anderen Drüsen zurückzuführen ist.

Eingegangen am 15. Januar 1992 [Z 5121]

CAS-Registry-Nummern:

- 5, 141249-37-8; (*R*)-**5**, 141249-38-9; (*S*)-**5**, 141249-39-0; 6, 141249-40-3; 7, 141249-41-4; 8, 480-33-1; 9, 139958-92-2; 10, 141249-42-5.

- [1] B. Hölldobler, E. O. Wilson, *The Ants*, Springer, Berlin, 1990, S. 266–276.
- [2] W. Hangartner, *Z. Vgl. Physiol.* **1967**, 57, 103–136.
- [3] S. Huwyler, K. Grob, M. Visconti, *J. Insect Physiol.* **1975**, 21, 299–304.
- [4] E. D. Morgan, L. J. Wadhams, *J. Chromatogr. Sci.* **1972**, 10, 528–529.
- [5] N. S. Narasimhan, B. H. Bhide, *Tetrahedron* 1971, 27, 6171–6176.
- [6] E. J. Corey, J. Kang, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 1647–1650.
- [7] J. F. W. McOnie, M. L. Watts, D. E. West, *Tetrahedron* **1968**, 24, 2289–2292.
- [8] H. Schwarz, *Top. Curr. Chem.* **1978**, 73, 231–265.
- [9] Wir danken Prof. K. Mori (Univ. of Tokyo) für Substanzproben von Mellein.
- [10] T. L. Payne, M. S. Blum, R. M. Duffield, *Ann. Entomol. Soc. Am.* **1975**, 68 (2), 385–386.
- [11] N. A. Andrysak, T. L. Payne, J. C. Dickens, J. C. Moser, R. W. Fischer, *J. Entomol. Sci.* **1990**, 25 (4), 593–600.

Synthese eines lipophilen Cyclodextrin-[2]-Rotaxans**

Von Gerhard Wenz*, Eva von der Bey und Lothar Schmidt

Die Cyclodextreine **1** sind seit langem dafür bekannt, kleinere Gastmoleküle in wässriger Lösung einzuschließen^[1]. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, ihre wohldefinierte Topolo-

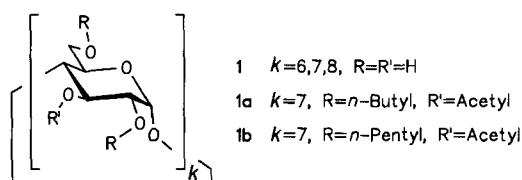
[*] Dr. G. Wenz, Dr. E. von der Bey
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz 1

Dr. L. Schmidt [*]
Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg

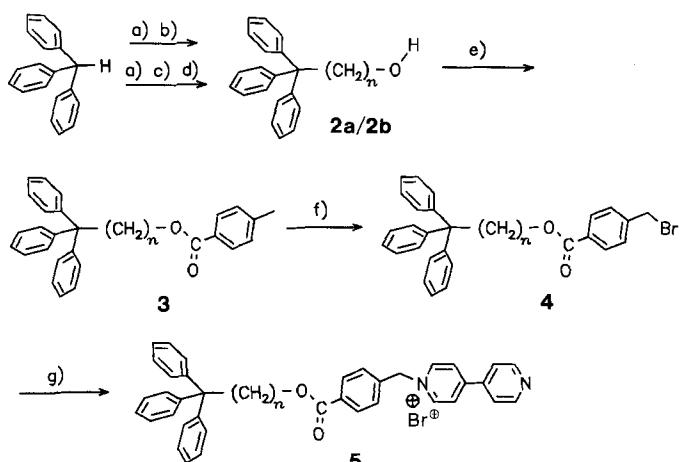
[+] ²⁵²Cf-PD-Massenspektren.

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BEO/22/0319055A), von der Henkel KGaA und der Wacker-Chemie GmbH gefördert. Wir danken den Herren C. Lepileur und J. Thiel für Syntheseoptimierungen und den Herren Prof. Dr. H. Jungclas und Prof. Dr. G. Wegner für Diskussionen.

gie zum Aufbau von „ineinanderhängenden“ Molekülen wie Catenanen^[12], Rotaxanen^[13] und Polyrotaxanen^[14] zu nutzen. In wässriger Lösung sind die präparativer Möglichkeiten jedoch aufgrund von Nebenreaktionen beschränkt. Um Cyclodextrine auch in inertnen organischen Lösungsmittel als Wirtmoleküle verfügbar zu machen, synthetisierten wir eine Reihe lipophiler Cyclodextrinderivate^[15]. Dabei fanden wir, daß Per(3-O-acyl-2,6-di-O-alkyl)cyclodextrine sowohl neutrale als auch kationische Gastmoleküle komplexieren^[16]. Im folgenden wird beschrieben, wie die Einlagerung eines Gastmoleküls zum Aufbau eines [2]-Rotaxans genutzt werden kann.



Wir wählten Heptakis(3-O-acetyl-2,6-di-O-butyl)- β -cyclodextrin **1a** als Wirt und ein substituiertes Pyridinium-Ion als Gast. Zum Aufbau des Rotaxans wurden die einseitig blockierten Derivate von 4,4'-Bipyridyl, **5a** und **5b**, nach Schema 1 synthetisiert.



Schema 1. Synthese der Rotaxanbausteine **5** aus Triphenylmethan. a, $n=1$; b, $n=6$. Reagenzien; a) nBuLi, b) Paraformaldehyd, c) 6-(tert-Butyldimethylsilyloxy)hexylbromid, d) Bu₄NF, e) nBuLi, p-Toluylsäurechlorid, f) NBS, AIBN, g) 4,4'-Bipyridyl.

Ausgehend von Triphenylmethan wurden die Alkohole **2a** und **2b** hergestellt und jeweils mit *p*-Toluylsäurechlorid verestert. Die Methylgruppen der Ester wurden bromiert und die Brommethylverbindungen **4** mit 4,4'-Bipyridyl im Überschuß zu den Pyridiniumbromiden **5** umgesetzt.

¹H-NMR-Untersuchungen zeigen, daß der Bereich um die Pyridiniumgruppen von **5** tatsächlich von **1a** komplexiert wird. Zum Beispiel verschieben sich die Signale der benzylischen Protonen von **5a** und **5b** bei der Zugabe von **1a** deutlich zu tieferem Feld während die Signale der Tritylgruppe unverändert bleiben. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung (Abb.1) wird für den Komplex **1a · 5a** eine Stabilitätskonstante K_s von 150 M^{-1} , für den Komplex von **1a · 5b** 450 M^{-1} erhalten^[5a].

Beim Versuch, durch Quaternisierung der Pyridineinheit in **1a · 5a** mit dem Bromid **4a** ein Rotaxen herzustellen, wird nur die Hantel **6a** erhalten (Schema 2). Folglich findet die

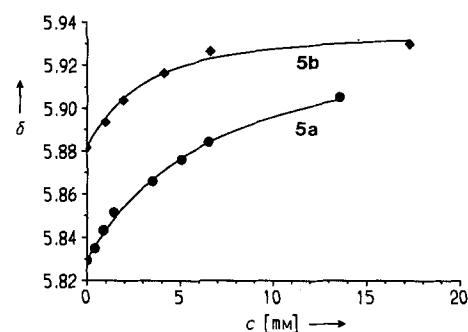
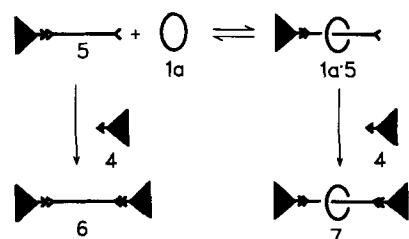


Abb. 1. Chemische Verschiebung δ der benzylischen Protonen von 0.58 mM **5a** bzw. 1.25 mM **5b** in CD_3CN bei 20°C als Funktion der Konzentration c des Wirtes **1a**.

Alkylierung nur außerhalb des Komplexes statt. Dagegen wird bei der Umsetzung von **1a · 5b** mit **4b** das Rotaxan **7** nachgewiesen. Das ²⁵²Cf-PD-Massenspektrum^[7] der Reaktionsmischung (Abb. 2a) zeigt ein deutliches Signal bei m/z 3293, der Molmasse von **7**.



Schema 2. Aufbau des Rotaxans **7** aus dem Komplex **1a · 5b**.

Da die ²⁵²Cf-PD-Massenspektrometrie sehr schonend ist, erscheinen auch Signale von Wirt-Gast-Komplexen im Mas-

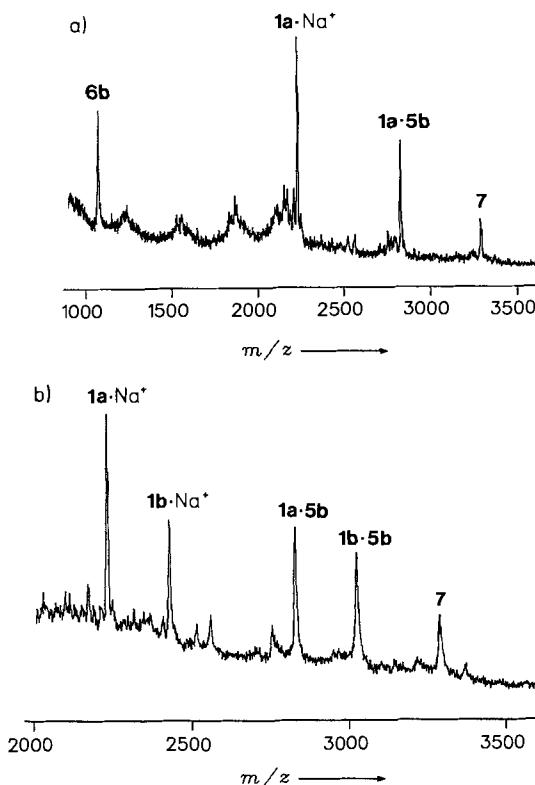


Abb. 2. Massenspektren [7] a) von der Reaktionsmischung des Rotaxans **7**, b) dito nach Äquilibrieren mit dem Wirt **1b**.

senspektrum. Zum Beispiel stammt das Signal m/z 2833 von **1a · 5b**, das Signal m/z 2236 von **1a · Na⁺**. Folglich könnte das Signal m/z 3293 auch von einem losen Assoziat aus **1a** und **6b** herrühren. Zur Kontrolle wurde daher das Reaktionsgemisch aus **1a**, **5b** und **4b** mit einem zweiten Wirt, Heptakis(3-O-acetyl-2,6-di-O-pentyl)- β -cyclodextrin **1b**, welcher ein um m/z 196 höheres Molekulargewicht als **1a** hat, äquilibriert. Alle Assoziate von **1a** sollten sich daraufhin im Massenspektrum durch den Austausch des Wirtes zu erkennen geben. Das Signal des Rotaxans dagegen sollte unbbeeinflußt bleiben. Dies ist der Fall (Abb. 2b): Im Massenspektrum treten nach der Äquilibrierung mit **1b** zwei neue Signale m/z 2432 und m/z 3028 auf, welche **1b · Na⁺** bzw. **1b · 5b** zuzuordnen sind. Dagegen wird kein Signal m/z 3489 beobachtet. Folglich ist die Anwesenheit des Rotaxans **7** bewiesen.

7 wurde in 20 % Ausbeute^[8] aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Das ¹H-NMR-Spektrum belegt, daß die C_7 -Symmetrie des Wirtes erhalten ist und daß die Spiegelsymmetrie der Hantel durch den permanenten Einschluß in der asymmetrischen Wirtverbindung gebrochen ist (Abb. 3). Insbesondere

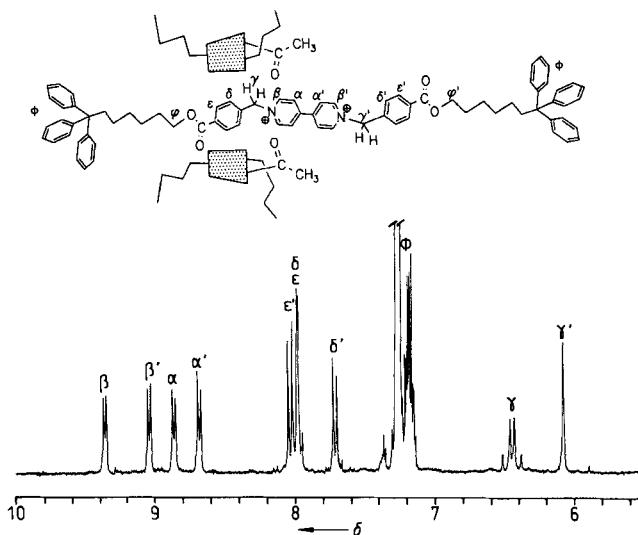


Abb. 3. Strukturformel und Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **7**. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch homonukleare Entkopplung; die tieffeldverschobenen Signale wurden der komplexierten Seite zugeordnet.

fällt auf, daß die Signale der Benzylprotonen in ein AB-System γ und ein Singulett γ' aufgespalten sind. Diese starke Aufspaltung ist möglicherweise auf die bevorzugte Komplexbildung einer Hälfte der Hantel zurückzuführen. Das AB-System ist die Folge einer diastereotopen Wechselwirkung der Benzylprotonen mit dem Wirt.

Diese ersten Ergebnisse zeigen, daß der Erfolg einer Rotaxansynthese sehr kritisch von der Spacerlänge n abhängt. Dies ist wahrscheinlich auf eine sterische Hinderung zwischen Wirt und Sperrgruppe zurückzuführen. Welche der beiden Triphenylmethyl-Sperrgruppen im Übergangszustand die größere sterische Hinderung hervorruft, ist noch offen und wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Experimentelles

Für die Chromatographie wurde Kieselgel Si-60 (40–65 μm) verwendet. Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. Die IR-Spektren sind in Einklang mit den Strukturen. ¹H-NMR: 300 MHz, 20 °C, TMS; ¹³C-NMR: 75.46 MHz, 20 °C, TMS. **1a**: 1.92 g (1 mmol) Heptakis(2,6-di-O-butyl)- β -cyclodextrin [5d] werden mit 0.61 g (6 mmol) Acetanhydrid und 0.043 g (0.35 mmol) 4-Dimethylaminopyridin in 10 mL CH₂Cl₂ 3 d bei 40 °C umgesetzt. Die Reagenszugabe wird jeden Tag wiederholt. Nach Aufarbeiten und Chromatographie mit CH₂Cl₂/tert-Butyl-methylether 3/7 werden 1.5 g **1a** (68 %) als farbloses Öl erhalten. ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.89 (t, J = 7.3 Hz, 3H), 0.92 (t,

J = 7.3 Hz, 3H) 1.26–1.43 (m, 4H), 1.43–1.62 (m, 40H), 2.05 (s, 3H), 3.29 (dd, J = 3.2, 10.1 Hz, 1H), 3.35–3.58 (m, 5H), 3.81 (t, J = 9.1 Hz, 1H), 3.94 (m, 2H), 5.03 (d, J = 3.3 Hz, 1H), 5.18 (t, J = 9.3 Hz, 1H); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 13.9, 13.95, 19.0, 19.4, 21.0, 31.8, 69.3, 70.8, 71.2, 73.0, 77.2, 78.4, 98.6, 169.5.

1b: Synthese (aus Heptakis(2,6-di-O-pentyl)- β -cyclodextrin [5d], Ausbeute 76%) und Charakterisierung entsprechend **1a**.

2a: Ausgehend von Triphenylmethyllithium wird **2a** erhalten[9].

2b: Zu 8.3 g (34 mmol) Triphenylmethan, gelöst in 100 mL THF, werden unter Ar 32 mL (51 mmol) 1.6 M nBuLi bei –78 °C getropft. Nach 24 h Röhren bei 20 °C werden 10 g (36 mmol) 6-(tert-Butyldimethylsilyloxy)hexylbromid [10] zugegeben und weitere 22 h bei 20 °C gerührt. Dann wird mit 50 mL (55 mmol) 1.1 M Bu₄NF in THF 2 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung mit Wasser/CH₂Cl₂, Chromatographie mit CH₂Cl₂ und Kristallisation aus Petrolether/Cyclohexan 3/1 werden 6.08 g **2b** (53 %) erhalten. Fp = 74.5 °C; ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.08 (m, 2H), 1.32 (m, 5H), 1.47 (J = 7.0 Hz, 2H), 2.56 (m, 2H), 3.56 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 7.16 (m, 3H), 7.26 (m, 12H); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 25.6, 25.7, 30.1, 32.7, 40.5, 56.6, 62.9, 125.7, 127.7, 129.2, 147.6.

3a: Zu einer Lösung von 1 g (3.6 mmol) **2a** in THF werden unter Ar bei –78 °C 2.25 mL (3.6 mmol) 1.6 M nBuLi getropft. Nach 15 min werden 0.5 mL (3.8 mmol) *p*-Tolylsäurechlorid zugegeben und 1 d bei 20 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Cyclohexan/CH₂Cl₂ 9/1 werden 0.97 g **3a** (65 %) erhalten. Fp = 154 °C; ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.35 (s, 3H), 5.31 (s, 2H), 7.12 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.20–7.32 (m, 15H), 7.58 (d, J = 8.1 Hz, 2H); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 21.5, 56.8, 70.9, 126.5, 127.3, 128.0, 129.0, 129.2, 129.5, 143.5, 145.0 166.3.

3b: Analog zu **3a** werden aus 1.5 g (4 mmol) **2a** und 0.68 g (4.4 mmol) *p*-Tolylsäurechlorid nach chromatographischer Reinigung (Laufmittel CH₂Cl₂/Petrolether 3/2) 1.25 g (62 %) **3b** als gelbes Öl erhalten. ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.15 (m, 2H), 1.41 (m, 4H), 1.71 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.61 (m, 2H), 4.28 (t, J = 8.6 Hz, 2H), 7.17–7.31 (m, 17H), 7.95 (d, J = 8.0 Hz, 2H); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 21.6, 25.6, 25.9, 28.7, 30.0, 40.4, 56.4, 64.7, 125.7, 125.6, 127.7, 129.0, 129.2, 129.5, 142.6, 147.4, 166.3.

4a: 1.04 g (2.65 mmol) **3a** werden mit 0.52 g (2.9 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) und 20 mg 2,2'-Azodiisobutyronitril (AIBN) in 5 mL CCl₄ und 10 mL CHCl₃ gelöst und 3 d unter Rückfluß erhitzt. Nach jeweils 1 d werden nochmals die gleichen Mengen an NBS und AIBN zugegeben. Anschließend wird bei 20 °C filtriert. Nach dem Einengen des Filtrats und Umfällen aus CHCl₃/Petrolether werden 0.75 g **4a** (60 %) erhalten. ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 4.42 (s, 2H), 5.31 (s, 2H), 7.17–7.29 (m, 15H), 7.33 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 8.5 Hz, 2H); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 32.1, 56.9, 71.2, 126.6, 126.5, 127.3, 128.0, 129.0, 129.3, 129.5, 143.5, 145.0, 166.3.

4b: Analog zu **4a** wurde durch Bromierung von **3b** Verbindung **4b** als gelbes Öl erhalten. Ausbeute 80 %. ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.15 (m, 2H), 1.45 (m, 4H), 1.65 (m, 2H), 2.55 (m, 2H), 4.25 (t, J = 8.6 Hz, 2H), 4.50 (s, 2H), 7.08–7.28 (m, 15H), 7.62 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.03 (d, J = 8.0 Hz, 2H); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 25.6, 25.8, 28.7, 30.0, 40.4, 32.1, 56.6, 65.1, 125.7, 126.6, 127.7, 128.9, 129.2, 130.0, 142.5, 147.5, 166.0.

5a: Lösungen von 235 mg (0.5 mmol) **4a** in 3 mL CH₃CN und 78 mg (0.5 mmol) 4,4'-Bipyridyl in 1 mL CHCl₃ werden vereinigt und 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wird mit *tert*-Butylmethylether **5a** gefällt und abfiltriert. Ausbeute 98 mg (31 %). ¹H-NMR(CD₃CN): δ = 5.34 (s, 2H), 5.86 (s, 2H), 7.20–7.33 (m, 15H), 7.46 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.72 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.35 (m, 4H), 8.98 (m, 4H); ¹³C-NMR([D₆]JDSO): δ = 56.4, 62.5, 70.2, 121.9, 125.9, 126.5, 128.0, 128.8, 129.4, 130.0, 139.2, 140.7, 144.6, 145.5, 150.9, 152.9, 164.6.

5b: Synthese analog zu **5a**, ausgehend von 220 mg (0.41 mmol) **4b** und 130 mg (0.82 mmol) 4,4'-Bipyridyl. Ausbeute 140 mg (49 %). ¹H-NMR(CD₃CN): δ = 1.05 (m, 2H), 1.40 (m, 4H), 1.63 (m, 2H), 2.56 (m, 2H), 4.23 (t, J = 8.5 Hz, 2H), 5.91 (s, 2H), 7.15–7.25 (m, 15H), 7.59 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.92 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.05 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.32 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 8.86 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.99 (d, J = 7.0 Hz, 2H); ¹³C-NMR([D₆]JDSO): δ = 30.3, 30.4, 33.2, 34.3, 44.6, 61.4, 67.5, 70.0, 127.3, 130.9, 131.2, 133.0, 134.0, 134.3, 135.0, 135.8, 144.3, 146.3, 150.8, 152.4, 155.8, 158.0, 170.4.

6a: 64 mg (0.4 mmol) 4,4'-Bipyridyl in 4 mL CH₃CN und 571 mg (1 mmol) (**4a**) in 2 mL CHCl₃ werden zusammengegeben und bei 20 °C 24 h gerührt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit CHCl₃ gewaschen und wieder in CH₃CN/CHCl₃ (3/1) in der Hitze gelöst. Durch Zutropfen von Petrolether werden 168 mg (38 %) **6a** gefällt. Gelber Feststoff, Fp = 171 °C ¹H-NMR(CD₃CN): δ = 5.35 (s, 4H), 5.86 (s, 4H), 7.21–7.31 (m, 30H), 7.45 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 7.72 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 8.39 (d, J = 7.1 Hz, 4H), 8.99 (d, J = 7.1 Hz, 4H); ¹³C-NMR([D₆]JDSO): δ = 56.4, 62.7, 70.3, 126.5, 127.2, 128.0, 128.8, 12.0, 129.4, 130.2, 139.0, 144.4, 145.9, 149.3, 164.5.

7: 100 mg (0.14 mmol) **5b** und 620 mg **1a** (0.28 mmol) werden in 3 mL CH₃CN gelöst und 152 mg (0.28 mmol) **4b**, gelöst in 0.5 mL CHCl₃, zugegeben. Nach 3 d Röhren bei 20 °C wird die Reaktionslösung in vier Portionen durch Mitteldruckchromatographie (Säulengröße 30 × 1.5 cm, bepackt mit Si-60 (18–32 μm) von ICN Biomedical, passiviert mit CH₂Cl₂(CH₃OH (7/1)) fraktioniert. Als Laufmittel dient zunächst *tert*-Butylmethylether zur Abtrennung von **1a** und **4b**, dann CH₂Cl₂/CH₃OH (7/1) zur Abtrennung von **7**. Ausbeute 92 mg (20 %) gelbes Öl. ¹H-NMR(CD₃CN): δ = 0.81 (t, J = 7.3 Hz, 21H), 0.88 (t, J = 7.3 Hz, 21H), 1.03 (m, 4H), 1.21 (J = 7.6 Hz, 14H), 1.28–1.42 (m, 32H), 1.43–1.54 (m, 14H), 1.61 (m, 4H), 1.88 (s, 21H), 2.57 (m, 4H), 3.12 (dd, J = 3.2, 10.3 Hz, 7H), 3.26–3.56 (m, 42H), 3.69 (t, J = 9.5 Hz, 14H), 4.21 (t,

J = 6.4 Hz, 2H), 4.28 (t, *J* = 10.3 Hz, 7H), 4.93 (d, *J* = 2.6 Hz, 7H), 4.96 (t, *J* = 10.1 Hz, 7H), 6.09 (s, 2H), 6.42 (d, *J* = 14.6 Hz, 1H), 6.46 (d, *J* = 14.6 Hz, 1H), 7.13–7.30 (m, 30H), 7.72 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.98 (m, 4H), 8.03 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.68 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 8.85 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 9.03 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 9.38 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H).

Eingegangen am 27. Dezember 1991 [Z 5094]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 138451-90-8; 1a · 5b, 141172-86-3; 1b, 120614-93-9; 1b · 5b, 141197-79-7; 2a, 896-32-2; 2b, 141172-76-1; 3a, 141172-77-2; 3b, 141172-78-3; 4a, 141172-79-4; 4b, 141172-80-7; 5a, 141172-81-8; 5b, 141172-82-9; 6a, 141172-83-0; 6b, 141172-84-1; 7, 141172-85-2; 6-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)hexylbromid, 129368-70-3; Triphenylmethan, 519-73-3; *p*-Tolylsäurechlorid, 874-60-2; 4,4'-Bipyridyl, 553-26-4; Heptakis(2,6-di-*O*-pentyl)- β -cyclodextrin, 121801-65-8; Heptakis(2,6-di-*O*-butyl)- β -cyclodextrin, 136781-90-3.

- [1] Überblick: J. Szejtli, *Cyclodextrin Technology in Topics in Inclusion Science* (Hrsg.: J. E. D. Davies), Kluwer, Dordrecht, 1988.
- [2] Erste Versuche: A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach, F. M. Henglein, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1958, 613, 185, allgemeines über Catenane: E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 4433; G. Schill, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* 1964, 76, 567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1964, 3, 546; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* 1987, 87, 795; P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1396.
- [3] H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 1303; allgemeines über Rotaxane: I. T. Harrison, S. Harrison, *ibid.* 1967, 89, 5723; D. Phip, J. F. Stoddart, *Synlett* 1991, 445.
- [4] Hauptkettenpolyrotaxane: N. Ogata, K. Sanui, J. Wada, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* 1976, 14, 459; G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* 1992, 104, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 197; Seitenkettenpolyrotaxane; M. Born, H. Ritter, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1991, 12, 471.
- [5] a) G. Wenz, E. von der Bey in *Proc. 4th Int. Cyclodextrins* (Hrsg.: O. Huber, J. Szejtli), Kluwer, Dordrecht, 1988, S. 133; b) E. von der Bey, M. Gottlieb, G. Wenz in *Min. 5th Int. Symp. Cyclodextrins* (Hrsg.: D. Duchene), Editions de Santé, Paris, 1990, S. 82; c) G. Wenz, P. Mischnick, R. Krebber, M. Richters, W. A. König, *J. High Resolut. Chromatogr.* 1990, 13, 724; d) G. Wenz, *Carbohydr. Res.* 1991, 214, 257.
- [6] A. Hochgesand, G. Wenz in *Min. 5th Int. Symp. Cyclodextrins* (Hrsg.: D. Duchene), Editions de Santé, Paris, 1990, S. 322.
- [7] Es wurden die ^{252}Cf -Plasmaspektren (^{252}Cf -PDMS) von Filmen aus CH_3CN gemessen; siehe H. Jungclas, L. Schmidt, H.-W. Fritsch, P. Köhl, *Biotec.* 1990, 2(2), 30.
- [8] Als weiteres Produkt wurde die Hantel **6b** durch ^{252}Cf -PDMS bei m/z 1079 nachgewiesen.
- [9] L. W. Jones, M. W. Seymour, *J. Am. Chem. Soc.* 1928, 50, 1150.
- [10] Synthese analog zu E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 6190.

Eine neue, ergiebige Synthese von Tetraphosphacubanen **

Von Thomas Wetting, Bernhard Geissler, Ronald Schneider, Stefan Barth, Paul Binger und Manfred Regitz*

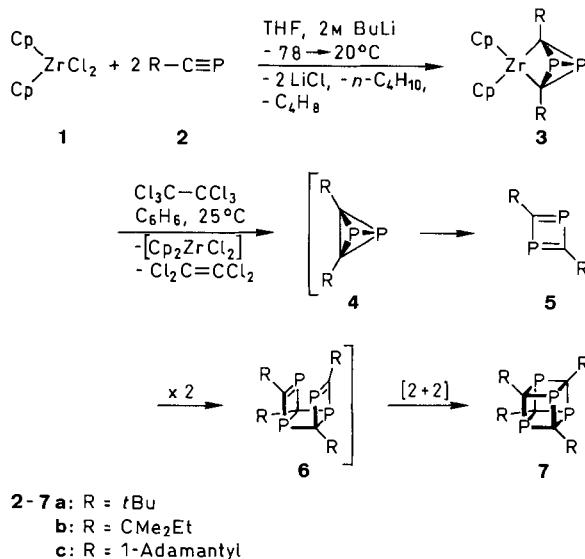
Professor Hans-Georg Kuball zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich haben wir beschrieben, daß sich *tert*-Butylphosphaacetylen **2a**^[1] beim Erhitzen ohne Solvens auf 130 °C – wenn auch nur in einer Ausbeute von 8% – zum Tetraphosphacuban **7a** cyclooligomerisieren läßt^[2]. Unter den bisher bekannten Cyclooligomeren von **2a**^[3, 4] sowie Cubanen mit P/Si^[5] und P/Al-Atomkombination^[6] nimmt **7a** eine Sonderstellung ein: Eine starke Beteiligung des freien Elektronenpaares am Phosphor an der σ -Bindung zwischen den

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dr. T. Wetting, Dipl.-Chem. B. Geissler, Dr. R. Schneider, Dipl.-Chem. S. Barth
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern
Prof. Dr. P. Binger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr

[**] Phosphorverbindungen, 55. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
– 54. Mitteilung: U. Bergsträßer, J. Hoffmann, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 1049–1052.

Phosphor- und den Gerüstkohlenstoffatomen^[7] führt zu Extremlagen der NMR-Resonanzsignale für beide Kerne (^{31}P -NMR: δ = +257.4, ^{13}C -NMR: δ = -29.1)^[2]. Um nun der Frage nachgehen zu können, ob sich dieser Effekt auch auf die Reaktivität am Phosphor auswirkt und ob sich die Phosphoratome noch funktionalisieren lassen, war ein selektiver, ergiebiger Zugang zum Pentacyclus **7a** erforderlich. Er beruht letztlich auf zwei getrennten Cyclodimerisierungsschritten, wobei der erste grundsätzlich bekannt ist^[8] und der zweite im Mittelpunkt dieser Mitteilung steht.



Ausgangspunkt ist der aus Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid **1** und 2 Mol Phosphaalkin **2a** in Gegenwart von Magnesium zugängliche Dimerenkomplex **3a** (53 %)^[8]. Er wird reproduzierbar in 70 % Ausbeute erhalten, wenn man Magnesium durch 2 Äquivalente *n*-Butyllithium ersetzt und die Reaktion bei -78 °C startet^[9].

Aus vorhergehenden Untersuchungen ist bekannt, daß es bei Umsetzungen von **3a** mit Halogenen und Metall- oder Nichtmetallhalogeniden zum Austausch oder zur Eliminierung des [Cp₂Zr]-Fragmentes sowie zum Einbau von Halogenen in die Reaktionsprodukte kommt^[10]. Wir berichten hier über das Entfernen des Metallrestes mit einem milden Halogenierungsreagens, dem der zweite Dimerisierungsschritt folgt.

Reagens der Wahl ist Hexachlorethan^[11], dessen Umsetzung mit **3a** in Benzol bei Raumtemperatur glatt zum Pentacyclus **7a** (70 %) führt; vergleichbare Reaktionen gibt es unseres Wissens nicht. Die Cyclotetramerisierung **2a** → **7a** kann somit in einer Gesamtausbeute von 50 % realisiert werden. Überträgt man die Reaktionsfolge auf das *tert*-Pentylphosphaacetylen **2b**, so sind **3b** [rote Kristalle, 70 %, Fp ≥ 300 °C (Zers.), ^{31}P -NMR: δ = -247.3, ^{13}C -NMR: δ = 133.1 (t, $^1J_{\text{P},\text{C}}$ = 70.5 Hz, Gerüst-C)] und **7b** [blaßgelbe Kristalle, 75 %, Fp = 264 °C, ^{31}P -NMR: δ = +248.3, ^{13}C -NMR: δ = -25.8 (Gerüst-C)]^[12] auf analogem Weg zugänglich. 1-Adamantylphosphaacetylen **2c** kann zwar noch glatt zum Zirconiumkomplex **3c** [orangerote Kristalle, 65 %, Fp ≥ 300 °C (Zers.), ^{31}P -NMR: δ = -257.4, ^{13}C -NMR: δ = 131.0 (t, $^1J_{\text{P},\text{C}}$ = 62.6 Hz, Gerüst-C)] umgesetzt werden, doch sinkt anschließend die Ausbeute an **7c** [30 %, ^{31}P -NMR: δ = +245.3, ^{13}C -NMR: δ = -21.6 (Gerüst-C)] durch die Bildung eines Isomers bisher noch nicht endgültig abgesicherter Struktur^[13].

Eine vernünftige Erklärung für die Reaktion **3** → **7** sieht die Zwischenstufen **4**–**6** vor, die nicht unmittelbar nachgewiesen werden konnten; **5** und **6** werden vermutlich auch bei