

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)<sup>[9]</sup> identifiziert, die im Biotest Spurfolgeverhalten auslöste.

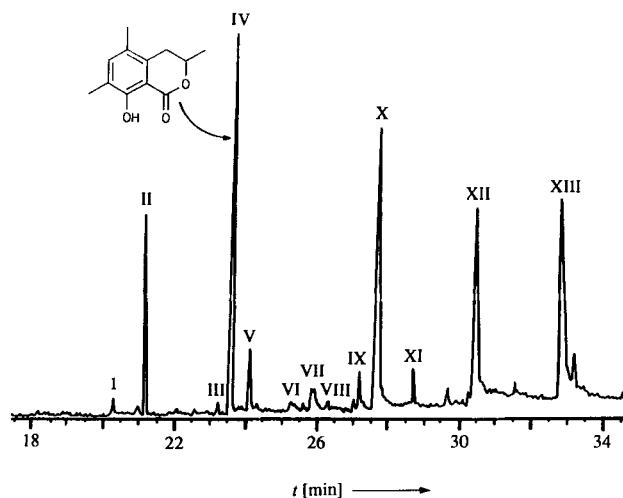


Abb. 1. Rekonstruiertes Totalionenstromchromatogramm von 40 Rektalampullen der Ameise *L. niger*. GC-MS-Kombination: Finnigan MAT 90 mit Varian GC 3400, Trägergas He 1 mL min<sup>-1</sup>, EI-Quelle 70 eV. Feststoffprobenaufgaben splitlos, Fused-Silica-Kapillarsäule (25 m × 0,22 mm) mit SE-52-Beschichtung, Temperaturprogramm: 4 min 60 °C, 6 °C min<sup>-1</sup> 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 Hexadecansäure, X Hexadecansäure, XI Hexadecansäureisopropylester, XII Octadecansäure, XIII Tricosan.

Mellein **8** und Verbindung **5** fanden wir außerdem bei *Formica fusca*. Allerdings konnte bei dieser Art weder mit Drüsenextrakten, noch mit synthetisierten Verbindungen Spurfolge ausgelöst werden. Bei *Formica sanguinea* kommt das Dimethylderivat **9** sowie die 3-Ethyl-7-methyldihydroisocumarin-Verbindung **10** vor. Auch hier stimulieren diese Verbindungen, genau wie die Drüsenextrakte, 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<sup>[10, 11]</sup>, dabei nie in Verbindung mit chemisch-analytischen Arbeiten. Es gelang uns, an den beschriebenen Spezies elektrophysiologische Ableitun-

gen durchzuführen und sie mit den Ergebnissen der Verhaltenstests 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 Verhaltensstest 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<sup>[1]</sup>, 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. Andryszak, 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 Cyclodextrine **1** sind seit langem dafür bekannt, kleinere Gastmoleküle in wäßriger Lösung einzuschließen<sup>[1]</sup>. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, ihre wohldefinierte Topolo-

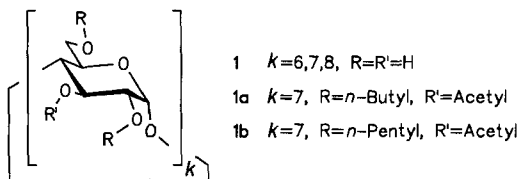
Tabelle 2. Inhaltsstoffe der Rektalampullen verschiedener Formicinen und ihre biologische Aktivität im EAG und Spurstest (+ bedeutet biologisch aktiv, – biologisch inaktiv).

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

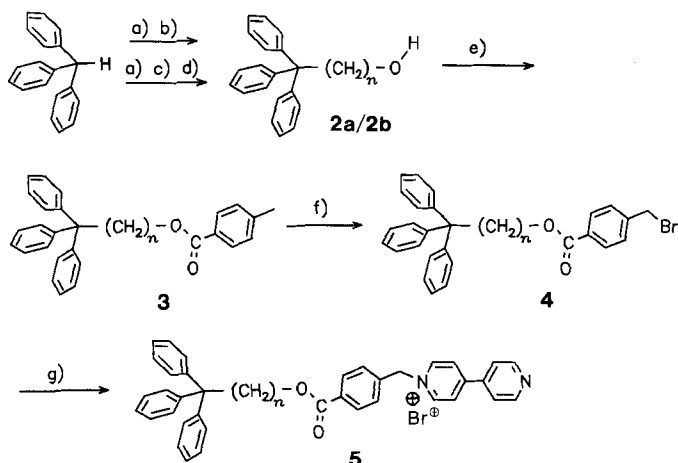
[\*] Dr. G. Wenz, Dr. E. von der Bey  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz 1  
Dr. L. Schmidt [\*]  
Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg  
[\*\*] <sup>252</sup>Cf-PD-Massenspektren.

[\*\*] 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. Lepilleur 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<sup>[2]</sup>, Rotaxanen<sup>[3]</sup> und Polyrotaxanen<sup>[4]</sup> zu nutzen. In wäßriger Lösung sind die präparativen Möglichkeiten jedoch aufgrund von Nebenreaktionen beschränkt. Um Cyclodextrine auch in inerten organischen Lösungsmitteln als Wirtmoleküle verfügbar zu machen, synthetisierten wir eine Reihe lipophiler Cyclodextrinderivate<sup>[5]</sup>. Dabei fanden wir, daß Per(3-*O*-acyl-2,6-di-*O*-alkyl)cyclodextrine sowohl neutrale als auch kationische Gastmoleküle komplexieren<sup>[6]</sup>. 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)- $\beta$ -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,  $n=6$ . Reagentien; a)  $n$ BuLi, b) Paraformaldehyd, c) 6-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)hexylbromid, d)  $\text{Bu}_4\text{NF}$ , e)  $n$ BuLi, *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.

<sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen zeigen, daß der Bereich um die Pyridiniumgruppen von **5** tatsächlich von **1a** komplexiert wird. Zum Beispiel verschieben sich die Signale der benzyli-schen 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  $K_a$  von  $150 \text{ M}^{-1}$ , für den Komplex von **1a** · **5b**  $450 \text{ M}^{-1}$  erhalten<sup>[5a]</sup>.

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

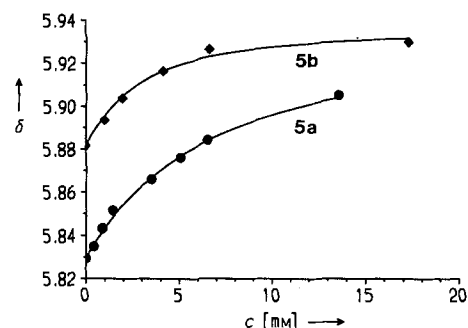
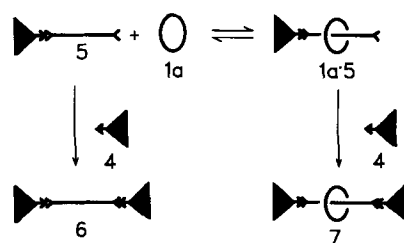


Abb. 1. Chemische Verschiebung  $\delta$  der benzyli-schen Protonen von 0.58 mM **5a** bzw. 1.25 mM **5b** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei  $20^\circ\text{C}$  als Funktion der Konzentration  $c$  des Wirtes **1a**.

Alkylierung nur außerhalb des Komplexes statt. Dagegen wird bei der Umsetzung von **1a** · **5b** mit **4b** das Rotaxan **7** nachgewiesen. Das <sup>252</sup>Cf-PD-Massenspektrum<sup>[7]</sup> 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 <sup>252</sup>Cf-PD-Massenspektrometrie sehr schonend ist, erscheinen auch Signale von Wirt-Gast-Komplexen im Mas-

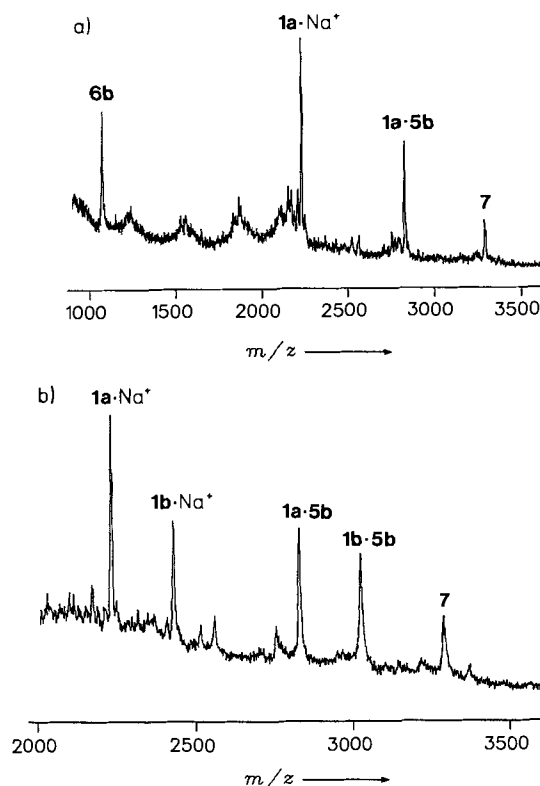


Abb. 2. Massenspektren [7] a) der Reaktionsmischung des Rotaxans **7**, b) dito nach Äquilibrieren mit dem Wirt **1b**.

senspektrum. Zum Beispiel stammt das Signal  $m/z$  2833 von  $1a \cdot 5b$ , das Signal  $m/z$  2236 von  $1a \cdot Na^+$ . 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)- $\beta$ -cyclodextrin  $1b$ , welcher ein um  $m/z$  196 höheres Molekulargewicht als  $1a$  hat, äquilibriert. Alle Assoziat von  $1a$  sollten sich daraufhin im Massenspektrum durch den Austausch des Wirtes zu erkennen geben. Das Signal des Rotaxans dagegen sollte unbeeinflusst 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  $1b \cdot Na^+$  bzw.  $1b \cdot 5b$  zuzuordnen sind. Dagegen wird kein Signal  $m/z$  3489 beobachtet. Folglich ist die Anwesenheit des Rotaxans 7 bewiesen.

7 wurde in 20% Ausbeute<sup>[8]</sup> 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

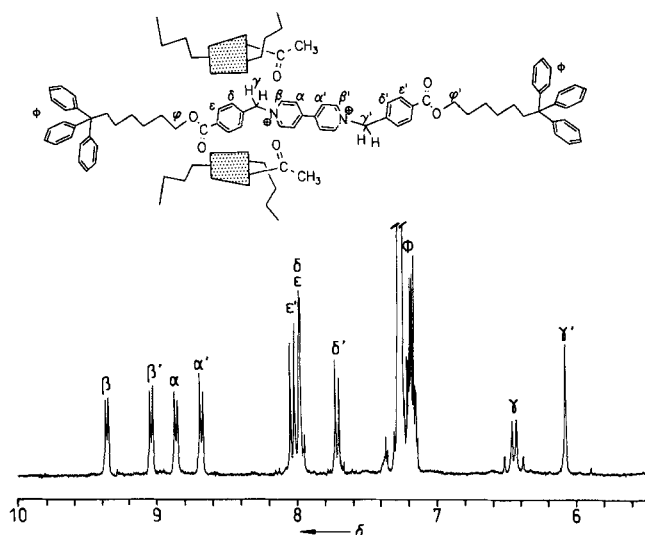


Abb. 3. Strukturformel und Ausschnitt aus dem  $^1H$ -NMR-Spektrum von 7. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch homonucleare Entkopplung; die tieffeldverschobenen Signale wurden der komplexierten Seite zugeordnet.

fällt auf, daß die Signale der Benzylprotonen in ein AB-System  $\gamma$  und ein Singulett  $\gamma'$  aufgespalten sind. Diese starke Aufspaltung ist möglicherweise auf die bevorzugte Komplexierung 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  $\mu m$ ) verwendet. Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. Die IR-Spektren sind in Einklang mit den Strukturen.  $^1H$ -NMR: 300 MHz, 20 °C, TMS;  $^{13}C$ -NMR: 75.46 MHz, 20 °C, TMS. **1a**: 1.92 g (1 mmol) Heptakis(2,6-di-*O*-butyl)- $\beta$ -cyclodextrin [5d] werden mit 0.61 g (6 mmol) Acetanhydrid und 0.043 g (0.35 mmol) 4-Dimethylaminopyridin in 10 mL  $CH_2Cl_2$  3 d bei 40 °C umgesetzt. Die Reagenzugabe wird jeden Tag wiederholt. Nach Aufarbeiten und Chromatographie mit  $CH_2Cl_2$ /tert-Butyl-methylether 3/7 werden 1.5 g **1a** (68%) als farbloses Öl erhalten.  $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$ =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);  $^{13}C$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$ =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)- $\beta$ -cyclodextrin [5d], Ausbeute 76%) und Charakterisierung entsprechend **1a**.

**2a**: Ausgehend von Triphenylmethylolithium 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 *n*BuLi bei –78 °C getropft. Nach 24 h Rühren 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 *n*BuLi in THF 2 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung mit Wasser/ $CH_2Cl_2$ , Chromatographie mit  $CH_2Cl_2$  und Kristallisation aus Petrolether/Cyclohexan 3/1 werden 6.08 g **2b** (53%) erhalten. Fp = 74.5 °C;  $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$ =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);  $^{13}C$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$ =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 *n*BuLi getropft. Nach 15 min werden 0.5 mL (3.8 mmol) *p*-Toluylsäurechlorid zugegeben und 1 d bei 20 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Cyclohexan/ $CH_2Cl_2$  9/1 werden 0.97 g **3a** (65%) erhalten. Fp = 154 °C;  $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$ =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);  $^{13}C$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$ =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*-Toluylsäurechlorid nach chromatographischer Reinigung (Laufmittel  $CH_2Cl_2$ /Petrolether 3/2) 1.25 g (62%) **3b** als gelbes Öl erhalten.  $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$ =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);  $^{13}C$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$ =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  $CCl_4$  und 10 mL  $CHCl_3$  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  $CHCl_3$ /Petrolether werden 0.75 g **4a** (60%) erhalten.  $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$ =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);  $^{13}C$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$ =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( $CDCl_3$ ):  $\delta$ =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);  $^{13}C$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$ =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  $CH_3CN$  und 78 mg (0.5 mmol) 4,4'-Bipyridyl in 1 mL  $CHCl_3$  werden vereinigt und 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wird mit *tert*-Butylmethylether **5a** gefällt und abfiltriert. Ausbeute 98 mg (31%).  $^1H$ -NMR( $CD_3CN$ ):  $\delta$ =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);  $^{13}C$ -NMR( $[D_6]DMSO$ ):  $\delta$ =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( $CD_3CN$ ):  $\delta$ =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);  $^{13}C$ -NMR( $[D_6]DMSO$ ):  $\delta$ =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  $CH_3CN$  und 571 mg (1 mmol) **4a** in 2 mL  $CHCl_3$  werden zusammengegeben und bei 20 °C 24 h gerührt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit  $CHCl_3$  gewaschen und wieder in  $CH_3CN/CHCl_3$  (3/1) in der Hitze gelöst. Durch Zutropfen von Petrolether werden 168 mg (38%) **6a** gefällt. Gelber Feststoff, Fp = 171 °C  $^1H$ -NMR( $CD_3CN$ ):  $\delta$ =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);  $^{13}C$ -NMR( $[D_6]DMSO$ ):  $\delta$ =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  $CH_3CN$  gelöst und 152 mg (0.28 mmol) **4b**, gelöst in 0.5 mL  $CHCl_3$ , zugegeben. Nach 3 d Rühren bei 20 °C wird die Reaktionslösung in vier Portionen durch Druckchromatographie (Säulengröße 30  $\times$  1.5 cm, bepackt mit Si-60 (18–32  $\mu m$ ) von ICN Biomedical, passiviert mit  $CH_2Cl_2/CH_3OH$  (7/1)) fraktioniert. Als Laufmittel dient zunächst *tert*-Butylmethylether zur Abtrennung von **1a** und **4b**, dann  $CH_2Cl_2/CH_3OH$  (7/1) zur Abtrennung von 7. Ausbeute 92 mg (20%) gelbes Öl.  $^1H$ -NMR( $CD_3CN$ ):  $\delta$ =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*-Toluylsäurechlorid, 874-60-2; 4,4'-Bipyridyl, 553-26-4; Heptakis-(2,6-di-*O*-pentyl)- $\beta$ -cyclodextrin, 121801-65-8; Heptakis-(2,6-di-*O*-butyl)- $\beta$ -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  $^{252}\text{Cf}$ -Plasmadesorptions-Massenspektren ( $^{252}\text{Cf}$ -PDMS) von Filmen aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  gemessen; siehe H. Jungclas, L. Schmidt, H.-W. Fritsch, P. Köhl, *Biotech.* **1990**, 2(2), 30.
- [8] Als weiteres Produkt wurde die Hantel **6b** durch  $^{252}\text{Cf}$ -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 Wettling, Bernhard Geissler, Ronald Schneider, Stefan Barth, Paul Binger und Manfred Regitz\*

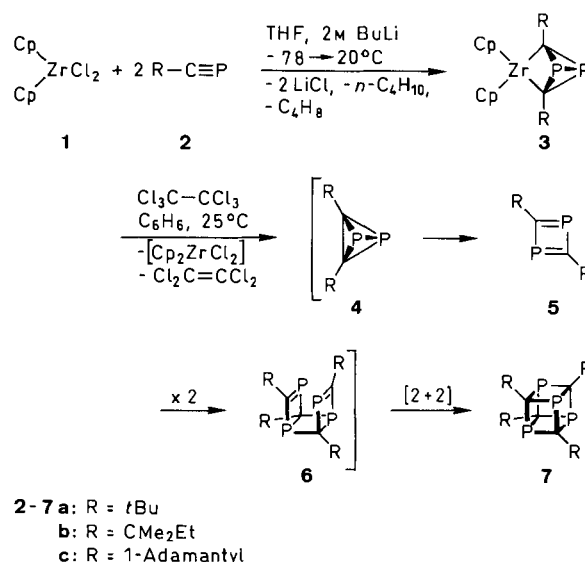
Professor Hans-Georg Kuball zum 60. Geburtstag gewidmet

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

[\*] Prof. Dr. M. Regitz, Dr. T. Wettling, 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<sup>[7]</sup> führt zu Extremlagen der NMR-Resonanzsignale für beide Kerne ( $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = +257.4$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = -29.1$ )<sup>[2]</sup>. 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<sup>[8]</sup> und der zweite im Mittelpunkt dieser Mitteilung steht.



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

Aus vorhergehenden Untersuchungen ist bekannt, daß es bei Umsetzungen von **3a** mit Halogenen und Metall- oder Nichtmetallhalogeniden zum Austausch oder zur Eliminierung des  $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ -Fragmentes sowie zum Einbau von Halogen in die Reaktionsprodukte kommt<sup>[10]</sup>. Wir berichten hier über das Entfernen des Metallrestes mit einem milden Halogenierungsreagens, dem der zweite Dimerisierungsschritt folgt.

Reagens der Wahl ist Hexachlorethan<sup>[11]</sup>, 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  $\geq 300$  °C (Zers.),  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -247.3$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 133.1$  (t,  $^1J_{\text{P,C}} = 70.5$  Hz, Gerüst-C)] und **7b** [blaßgelbe Kristalle, 75 %, Fp = 264 °C,  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = +248.3$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = -25.8$  (Gerüst-C)]<sup>[12]</sup> auf analogem Weg zugänglich. 1-Adamantylphosphaacetylen **2c** kann zwar noch glatt zum Zirkoniumkomplex **3c** [orangerote Kristalle, 65 %, Fp  $\geq 300$  °C (Zers.),  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -257.4$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 131.0$  (t,  $^1J_{\text{P,C}} = 62.6$  Hz, Gerüst-C)] umgesetzt werden, doch sinkt anschließend die Ausbeute an **7c** [30 %,  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = +245.3$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = -21.6$  (Gerüst-C)] durch die Bildung eines Isomers bisher noch nicht endgültig abgesicherter Struktur<sup>[13]</sup>.

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