

[6] Kristallstrukturanalyse von **3**:  $C_{36}H_{44}N_4O_6Li_4$ ,  $M_r = 656.51$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 18.899(5)$ ,  $b = 10.386(5)$ ,  $c = 18.995(5)$  Å,  $\beta = 107.06(2)^\circ$ ,  $V = 3564(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.223$  Mgm $^{-3}$ ,  $F(000) = 1392$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.081$  mm $^{-1}$ ,  $T = 153.0(20)$ K. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer im Bereich  $8^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  gesammelt (6793 Reflexe, davon 4926 unabhängig). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden [12] gelöst und nach  $F^2$  mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate [13] verfeinert (sämtliche Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome auf berechneten Lagen isotrop verfeinert);  $R1 = 0.0428$ ,  $wR2 = 0.1022$  für 4040 unabhängige Reflexe [ $F > 4\sigma(F)$ ]. Kristallstrukturanalyse von **4**:  $C_{20}H_{28}N_4O_6Li_2$ ,  $M_r = 354.34$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 20.289(4)$ ,  $b = 10.790(2)$ ,  $c = 19.426(4)$  Å,  $\beta = 108.51(3)^\circ$ ,  $V = 4032.7(14)$  Å $^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.167$  Mgm $^{-3}$ ,  $F(000) = 1520$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.072$  mm $^{-1}$ ,  $T = 153.0(20)$ K. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer im Bereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$  gesammelt (5276 Reflexe, davon 2638 unabhängig). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden [12] gelöst und nach  $F^2$  mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate [13] verfeinert (sämtliche Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome auf berechneten Lagen isotrop verfeinert);  $R1 = 0.0413$ ,  $wR2 = 0.1207$  für 2139 unabhängige Reflexe [ $F > 4\sigma(F)$ ]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

- [7] Ein „adamantanoides“ anionisches Gerüst wird in einem strukturell ganz anderem Mg-Chelatkomplex aus vier Metall-Ionen und sechs dianionischen Liganden gebildet: R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 878–880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 851–853. Es gibt auch strukturell ähnliche anionische Übergangsmetallkomplexe: R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H.-U. Hummel, *ibid.* **1990**, *102*, 292–295 bzw. **1990**, *29*, 311–313. Kürzlich wurde die Kristallstruktur eines neutralen Fe(III)-Komplexes mit Adamantanstruktur bestimmt: R. W. Saalfrank, persönliche Mitteilung.
- [8] In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung über ein trilithiertes Triamin wird eine „adamantanoide“ Struktur beschrieben, in die jedoch das organische Grundgerüst einbezogen ist und die keinen zentralen „Metallkern“ enthält: L. H. Gade, N. Mahr, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 489–494.

- [9] W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451.
- [10] In **3** bildet das Dimer die kristallographisch asymmetrische Einheit; alle Bindungslängen innerhalb des Dimers sind daher unabhängig voneinander, und die angegebenen Bindungslängen sind ein Mittelwert von vier Werten. In **4** enthält die asymmetrische Einheit die Hälfte eines Dimers; die angegebenen Bindungslängen wurden daher nur aus zwei Werten gemittelt.
- [11] J. F. K. Wilshire, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 995–1001.
- [12] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL-92, Programm für die Kristallstruktur-Verfeinerung, Universität Göttingen, 1992.

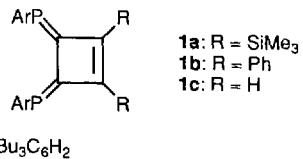
## Synthese und Struktur eines Diphosphaph[4]radialens\*\*

Von Kozo Toyota, Katsuya Tashiro und Masaaki Yoshifuji\*

Mehrfachbindungen, an denen sterisch abgeschirmter Phosphor beteiligt ist, sind derzeit von großem Interesse. Wir beschäftigen uns mit Verbindungen, die cumulierte Doppelbindungen oder konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme mit niedrig koordiniertem Phosphor enthalten<sup>[1, 2]</sup>, sowie mit Diphosphenen<sup>[3]</sup> und Phosphaalkenen<sup>[4]</sup>. Kürzlich beschrieben Appel et al.<sup>[5]</sup>, Märkl et al.<sup>[6]</sup> und wir<sup>[7–9]</sup> die Darstellung und Isolierung der Diphosphinidencyclobutene **1a–c**, deren P-Atome durch den 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl(Ar)-Substituenten geschützt sind. Wir berichten nun über die Synthese und Struktur eines Diphosphinidencyclobutens mit

[\*] Prof. Dr. M. Yoshifuji, Dr. K. Toyota, K. Tashiro  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Tohoku University, Aoba, Sendai 980 (Japan)  
Telefax: Int. + 22/224-2029

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research) sowie von der Asahi Glass Foundation gefördert. Wir danken den Firmen Tosoh Akzo und Shin-Etsu Chemical für Chemikalien.



erweitertem  $\pi$ -Elektronensystem, dem Diphosphaph[4]radialen (1,2-Dimethylen-3,4-diphosphinidencyclobuten) **5**.

Das Alkinyl-substituierte Phosphan **2** wurde durch Reaktion von 3-Phenylpropinylmagnesiumbromid mit ArPHCl dargestellt (spektroskopische Daten dieser und der weiteren neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt) und

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **2**, **3** und **5** [a].

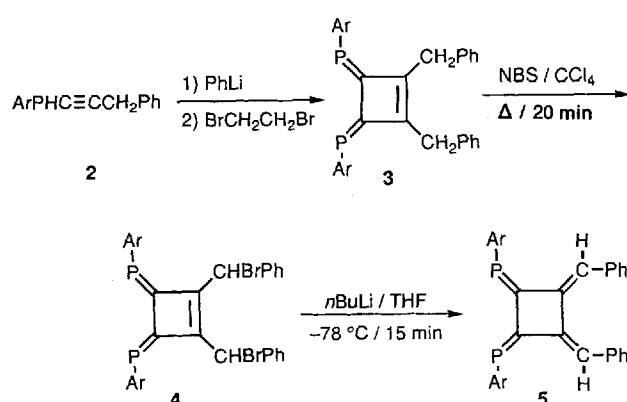
2: Blaßgelbe Nadeln (Acetonitril), Schmp. 64–65 °C. <sup>31</sup> P-NMR (81 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C, 85proz. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ext.): $\delta = -100.9$ (d, <sup>1</sup> J(P,H) = 246.9 Hz); <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C, TMS): $\delta = 1.41$ (s, 9H; <i>p</i> - <i>t</i> Bu), 1.72 (s, 18H; <i>o</i> - <i>t</i> Bu), 3.67 (d, <sup>4</sup> J(P,H) = 4.6 Hz, 2H; CH <sub>2</sub> ), 5.88 (d, <sup>1</sup> J(P,H) = 247.0 Hz, 1H; Ph), 7.28 (bs, 5H; Ph), 7.55 (d, <sup>4</sup> J(P,H) = 2.0 Hz, 2H; <i>m</i> -Ar); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (50 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C, TMS): $\delta = 26.6$ (d, <sup>3</sup> J(P,C) = 1.4 Hz CH <sub>2</sub> ), 31.4 (s, <i>p</i> -CMe <sub>3</sub> ), 33.8 (d, <sup>4</sup> J(P,C) = 6.8 Hz, <i>o</i> -CMe <sub>3</sub> ), 35.2 (s, <i>p</i> -CMe <sub>3</sub> ), 38.6 (d, <sup>3</sup> J(P,C) = 0.7 Hz, <i>o</i> -CMe <sub>3</sub> ), 80.0 (d, <sup>1</sup> J(P,C) = 19.4 Hz, PC≡C), 101.7 (s, PC≡C), 122.8 (d, <sup>3</sup> J(P,C) = 4.4 Hz, <i>m</i> -Ar), 126.4 (s, Ph) 126.5 (d, <sup>1</sup> J(P,C) = 25.7 Hz, <i>ipso</i> -Ar), 127.9 (s, Ph), 128.4 (s, Ph), 136.5 (d, <sup>4</sup> J(P,C) = 1.5 Hz, <i>ipso</i> -Ph), 150.6 (s, <i>p</i> -Ar), 155.5 (d, <sup>2</sup> J(P,C) = 10.0 Hz, <i>o</i> -Ar). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$ ] = 2403, 2183, 1595, 1495, 1454, 1363, 729, 696. UV/VIS (Hexan): $\lambda_{\text{max}}$ (lg $\epsilon$ ) = 235 (sh 4.11), 284 nm (3.25). MS (EI, 70 eV): <i>m/z</i> (%): 392 (19) [M $^+$ ], 391 (34) [M $^+$ – 1], 277 (18) [ArP $^+$ + 1], 57 (100) [ <i>t</i> Bu $^+$ ]; HRMS (EI, 70 eV): gefunden: <i>m/z</i> 392.2633; berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>33</sub> P: $M = 392.2631$ .
3: Blaßgelbes Pulver, Schmp. 154.0: <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 1.23$ (s, 18H; <i>p</i> - <i>t</i> Bu), 1.53 (s, 36H; <i>o</i> - <i>t</i> Bu), 2.00 (s, 4H; CH <sub>2</sub> ), 6.31 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.6 Hz, 4H; <i>o</i> -Ph), 6.92 (dd, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.6 Hz, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.6 Hz, 4H; <i>m</i> -Ph), 6.95 (t, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.6 Hz, 2H; <i>p</i> -Ph), 7.30 (s, 4H; Ar); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (150 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 31.3$ (s, <i>p</i> -CMe <sub>3</sub> ), 32.2 (s, CH <sub>2</sub> ), 33.1 (s, <i>o</i> -CMe <sub>3</sub> ), 34.9 (s, <i>p</i> -CMe <sub>3</sub> ), 38.1 (s, <i>o</i> -CMe <sub>3</sub> ), 121.1 (s, <i>m</i> -Ar), 125.4 (s, <i>p</i> -Ph) 127.6 (s, <i>m</i> -Ph), 128.2 (s, <i>o</i> -Ph), 134.9 (ABX, <i>ipso</i> -Ar), 137.4 (s, <i>ipso</i> -Ph), 149.9 (s, <i>p</i> -Ar), 155.4 (s, <i>o</i> -Ar), 160.7 (ABX, P = C-C), 180.6 (d, <sup>1</sup> J(P,C) = 25.1 Hz, P = C-C). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$ ] = 1589, 1477, 1392, 1362, 1240, 876, 756, 729, 696. UV/VIS (Hexan): $\lambda_{\text{max}}$ (lg $\epsilon$ ) = 244 (4.50), 298 (4.58), 340 nm (4.03). MS (70 eV): <i>m/z</i> (%): 782 (27) [M $^+$ ], 537 (26) [M $^+$ – Ar], 275 (26) [ArP $^+$ – 1], 57 (100) [ <i>t</i> Bu $^+$ ]; HRMS (70 eV): gefunden: <i>m/z</i> 782.5109; berechnet für C <sub>54</sub> H <sub>72</sub> P <sub>2</sub> : $M = 782.5106$ .
5: Orangefarbene Prismen (Toluol/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), Schmp. 223–224.5 °C. <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 190.7$ ; <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 1.41$ (s, 18H; <i>p</i> - <i>t</i> Bu), 1.59 (s, 36H; <i>o</i> - <i>t</i> Bu), 4.50 (s, 2H; CHPh), 6.17 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.3 Hz, 4H; <i>o</i> -Ph), 6.52 (dd, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.4 Hz, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.3 Hz, 4H; <i>m</i> -Ph), 6.70 (t, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.4 Hz, 2H; <i>p</i> -Ph), 7.51 (s, 4H; Ar); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (150 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 31.6$ (s, <i>p</i> -CMe <sub>3</sub> ), 32.5 (s, <i>o</i> -CMe <sub>3</sub> ), 35.1 (s, <i>p</i> -CMe <sub>3</sub> ), 38.2 (s, <i>o</i> -CMe <sub>3</sub> ), 122.2 (s, <i>m</i> -Ar), 123.7 (dd, <sup>3</sup> J(P,C) = 5.4 Hz, <sup>4</sup> J(P,C) = 5.4 Hz, CHPh), 126.3 (s, <i>m</i> -Ph), 126.6 (s, <i>p</i> -Ph), 128.2 (s, <i>o</i> -Ph), 135.0 (ABX, <i>ipso</i> -Ar), 136.8 (s, <i>ipso</i> -Ph), 143.0 (s, P = C-C), 150.5 (s, <i>p</i> -Ar), 154.5 (s, <i>o</i> -Ar), 182.5 (dd, <sup>1</sup> J(P,C) = 15.0 Hz, <sup>2</sup> J(P,C) = 10.5 Hz, P = C-C). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$ ] = 1591, 1477, 1394, 1363, 877, 758, 742, 696. UV/VIS (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\lambda_{\text{max}}$ (lg $\epsilon$ ) = 243 (4.52), 327 (4.67), 425 (3.87), 502 (sh. 3.72), 503 (sh. 3.72). MS (70 eV): <i>m/z</i> (%): 780 (50) [M $^+$ ], 535 (18) [M $^+$ – Ar], 390 (8) [M $^+$ /2], 57 (100) [ <i>t</i> Bu $^+$ ]; HRMS (70 eV): gefunden: <i>m/z</i> 780.4952; berechnet für C <sub>54</sub> H <sub>70</sub> P <sub>2</sub> : $M = 780.4949$ .

[a] NMR-Spektren: Bruker AC200P oder Bruker AM600.

nach der für die Synthese von **1a**<sup>[7]</sup> angewendeten Methode zum Cyclobuten **3** umgesetzt (Schema 1). Bromierung von **3** mit zwei Äquivalenten *N*-Bromsuccinimid (NBS) ergab **4** als Zwischenstufe, die bei –78 °C mit Butyllithium zum ersten Diphosphaph[4]radialen **5**, einem orangen Feststoff, reagierte.

Die Struktur von (*E,E,E,E*)-1,2-Dibenzyliden-3,4-bis-[2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl]phosphiniden]cyclobutan **5** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt (Abb. 1)<sup>[10]</sup>. Die Anordnung der beiden Phenylgruppen in den Benzylideneinheiten ist gedrängter als die der beiden raumerfüllenden Ar-Gruppen, die voneinander wegweisen.

Die Atome C1, C2, C3 und C4 sind innerhalb 0.03 Å coplanar, und die Atome P1 und P2 weichen von deren bester Ebene nur um 0.15 bzw. –0.01 Å ab. Die Atome C5 und C6



Schema 1.  $\Delta$ : Erhitzen unter Rückfluß.

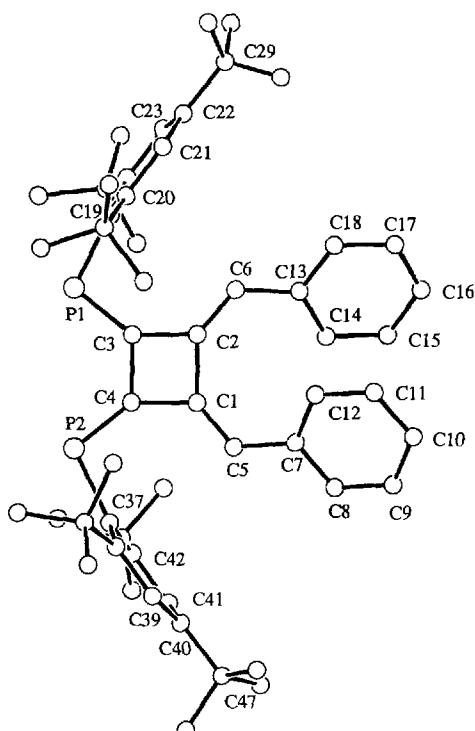
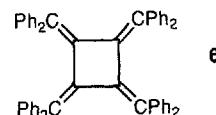


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall (ORTEP). Wichtige Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: C1-C2 1.521(7), C2-C3 1.481(6), C3-C4 1.499(6), C4-C1 1.507(7), P1-C3 1.683(5), P2-C4 1.669(5), P1-C19 1.851(5), P2-C37 1.849(5), C1-C5 1.345(7), C2-C6 1.332(6), C5-C7 1.472(7), C6-C13 1.463(7), C3-P1-C19 101.2(2), C4-P2-C37 102.1(2), C1-C2-C3 89.6(4), C2-C3-C4 91.2(4), C3-C4-C1 89.4(4), C4-C1-C2 89.4(4), P1-C3-C2 141.1(4), P1-C3-C4 127.7(4), P2-C4-C3 129.4(4), P2-C4-C1 140.9(4), C1-C2-C6 139.1(5), C3-C2-C6 130.8(5), C2-C1-C5 139.5(5), C4-C1-C5 130.7(5), C1-C5-C7 127.9(5), C2-C6-C13 130.2(5), C5-C7-C8 119.4(6), C6-C13-C14 121.1(6), P1-C19-C20 119.6(4), P2-C37-C38 119.5(4).

befinden sich ebenfalls fast in der (C1–C4)-Ebene (Abweichung 0.22 bzw.  $-0.23 \text{ \AA}$ ), d. h. es liegt ein beinahe planares Radialengerüst vor. Die beiden Phenylgruppen (C7–C12) und (C13–C18) schließen Winkel von 34.1 bzw. 38.3° mit der (C1–C4)-Ebene ein. Die beiden sterisch abschirmenden Ar-Gruppen sind um 78.2 bzw. 91.9° aus dieser Ebene herausgedreht, wobei deren Benzolringe etwas in Richtung einer Boot-Konformation deformiert sind, was häufig bei Verbindungen mit Ar-P-Einheiten auftritt<sup>[11]</sup>. Die „Bugatome“ dieser bootförmigen Benzolringe, C19 und C37, liegen um 6.1 bzw. 9.3°, die „Heckatome“, C22 und C40, um jeweils 4.2° oberhalb des Rumpfes (C20, C21, C23, C24 bzw. C38, C39, C41, C42). Im Gegensatz zu dem von Iyoda et al. be-



schriebenen Octaphenyl[4]radialen 6<sup>[12]</sup> hat das Diphosphpha[4]radialen 5 eine hochsymmetrische Molekülgestalt.

Abbildung 2 zeigt das UV/VIS-Spektrum des Radialens 5 sowie des Diphosphinidcyclobutens 3; das Absorptions-

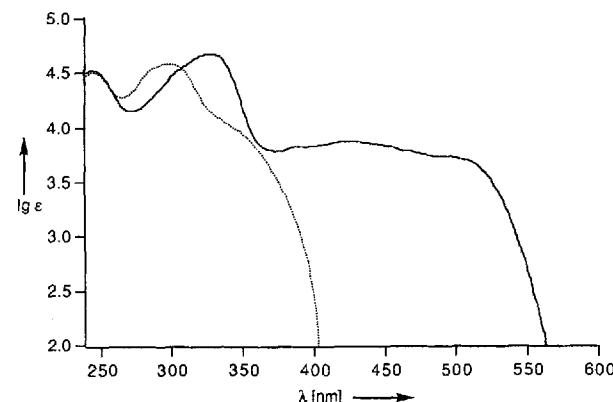


Abb. 2. UV/VIS-Spektren von 5 (durchgezogene Linie) und von 3 (gepunktete Linie).

spektrum von 5 ist relativ zu dem von 3 rotverschoben. Die einem  $\pi-\pi^*$ -Übergang zuzuordnenden Absorptionsbanden treten bei 243–244 nm mit nahezu gleicher Intensität auf; dagegen ist die auf konjugierte phosphorhaltige Doppelbindungen zurückzuführende Absorptionsbande, die für 3 bei 298 nm liegt, im Falle von 5 um ca. 30 nm zu längeren Wellenlängen verschoben und erscheint mit leicht erhöhter Intensität bei 327 nm. Darüber hinaus enthält das Spektrum von 5 noch eine auf ein sehr ausgedehntes konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem hinweisende konturlose Bande oberhalb von 400 nm. Ähnliche Banden treten bei den Kohlenstoffanaloga von 5 auf<sup>[12, 13]</sup>, was nahelegt, daß das Diphosphpha[4]radialen 5 ein neuartiges  $\pi$ -Elektronensystem<sup>[14]</sup> enthält, was im Hinblick auf elektro-, photo- und koordinationschemische Eigenschaften von Interesse ist.

### Experimentelles

2: 3-Phenyl-1-propin (0.92 g, 7.9 mmol) in THF (5 mL) wurde unter Argon bei Raumtemperatur zu einem Äquivalent Ethylmagnesiumbromid in THF (12 mL) gegeben und 3 h gerührt. Zu dieser Lösung gab man bei 0 °C 7.2 mmol 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl(chlorophosphor (ArPHCl)[15] in THF (10 mL) und rührte 20 min. Nach Aufarbeitung (inklusive Chromatographie an Kieselgel) und Umkristallisieren aus Acetonitril wurden 1.3 g (3.3 mmol) 2 erhalten (46 % Ausbeute bezogen auf die zur Darstellung von ArPHCl benutzten Ausgangsverbindungen ArPH<sub>2</sub> (2.0 g, 7.2 mmol)).

3: Unter Argon und Lichtausschluß wurde 2 (1.3 g, 3.3 mmol) in THF (15 mL) bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einem Äquivalent Phenyllithium (1.05 M in Cyclohexan/Ether) umgesetzt und anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  wurde 1,2-Dibromethan (0.28 mL, 3.2 mmol) zugegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1 h Rühren wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel wurden 0.31 g 3 (0.40 mmol) erhalten (24 % Ausbeute).

5: Das Cyclobuten 3 (52.8 mg, 0.0674 mmol) wurde mit NBS (24.7 mg, 0.139 mmol) bromiert; dazu wurden beide Reaktanten 25 min in CCl<sub>4</sub> (2.5 mL) unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des Succinimids wurde das Filtrat zu eingengt. Der Rückstand, ein gelber Feststoff, bestand zu 60 % [16] aus dem Brombenzylcyclobuten 4 als 1:1-Mischung von *dl*- und *meso*-Form ( $\delta^{31}\text{P}$  = 175.8 und 175.7). Das so erhaltene Dibromid 4 wurde in THF (5 mL) gelöst und 15 min bei  $-78^\circ\text{C}$  sowie 30 min bei Raumtemperatur mit 0.135 mmol Butyllithium (1.63 M in Hexan) zur Reaktion gebracht, wobei eine orangefarbene Lösung entstand. Die Lösung wurde eingengt und der erhaltene Feststoff mit Acetonitril gewaschen. Nach Chromatographie (Kieselgel, He-

xan) erhielt man 11.1 mg **5** in Form eines orangefarbenen Feststoffs (21% Ausbeute bezogen auf **3**). Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Bromeliminierung mit Zinkpulver (vier Äquivalente) 13 h bei 50 °C in Diglyme durchgeführt wurde (21% Ausbeute an **5**).

Eingegangen am 27. März 1993 [Z 5948]

- [1] M. Yoshifiji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1809; M. Yoshifiji, H. Yoshimura, K. Toyota, *Chem. Lett.* **1990**, 827.
- [2] M. Yoshifiji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 689; M. Yoshifiji, S. Sasaki, N. Inamoto, *ibid.* **1989**, 1732; H. H. Karsch, F. H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3687; R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem. 1984*, *96*, 621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 619.
- [3] M. Yoshifiji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587; *ibid.* **1982**, *104*, 6167.
- [4] M. Yoshifiji, K. Toyota, I. Matsuda, T. Niitsu, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1363.
- [5] R. Appel, V. Winkhaus, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 243.
- [6] G. Märkl, P. Kreitmeier, H. Nöth, K. Polborn, *Angew. Chem. 1990*, *102*, 958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 927.
- [7] M. Yoshifiji, K. Toyota, M. Murayama, H. Yoshimura, A. Okamoto, K. Hirotsu, S. Nagase, *Chem. Lett.* **1990**, 2195.
- [8] K. Toyota, K. Tashiro, M. Yoshifiji, *Chem. Lett.* **1991**, 2079.
- [9] K. Toyota, K. Tashiro, M. Yoshifiji, S. Nagase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 2297.
- [10] Kristallographische Daten von **5** (umkristallisiert aus Toluol/Dichlormethan):  $C_{54}H_{70}P_2$ ,  $M_r = 781.09$ . Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 15.03(1)$ ,  $b = 15.405(5)$ ,  $c = 21.288(3)$  Å,  $\beta = 93.93(3)^\circ$ ;  $V = 4918(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber} = 1.055$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.16$  cm<sup>-1</sup>; 9383 Reflexe mit  $2\theta \leq 50.0^\circ$  wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer gesammelt (Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator) und von diesen 4047 mit  $I > 3\sigma(I)$  als beobachtet gesetzt. Die Struktur wurde mit MULTAN 88 [17] gelöst. Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Wasserstoffatome wurden in die Rechnung miteinbezogen, jedoch nicht verfeinert.  $R = 0.069$ ,  $R_w = 0.045$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] M. Yoshifiji, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1109.
- [12] M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, Y. Kai, Y. Baba, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5371.
- [13] F. Toda, K. Kumada, N. Ishiguro, K. Akagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 3535; K. Tanaka, F. Toda, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2713.
- [14] H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 931.
- [15] M. Yoshifiji, S. Sasaki, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 839.
- [16] Daneben enthielt der Rückstand ca. 40% 1,6-Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-3,4-bis( $\alpha$ -brombenzyl)-1,6-diphosphor-1,2,4,5-hexatetraen, ebenfalls als 1:1-Mischung von *dl*- und *meso*-Form ( $S^{31}P = 49.7$  und 47.9). Reinigungsversuche waren bislang wegen der Labilität von **4** erfolglos, so daß dieses ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt wurde.
- [17] T. Debaerdemaeker, G. Germain, P. Main, L. S. Refaat, C. Tate, M. M. Woolfson, *Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, University of York, **1988**.

## Wirt-Gast-Komplexe zwischen von Resorcin abgeleiteten Calix[4]arenen und Alkylammonium-Ionen\*\*

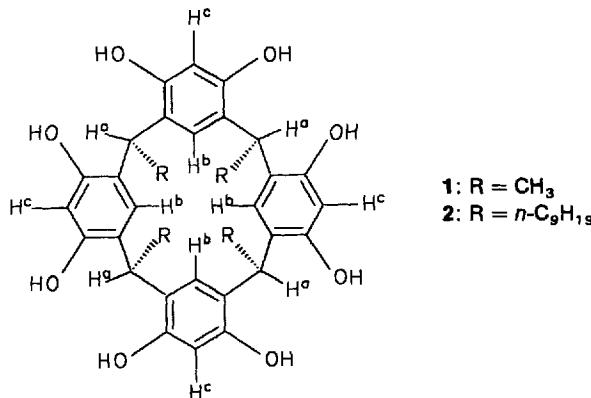
Von *Tino Lippmann, Horst Wilde, Maren Pink, Andreas Schäfer, Manfred Hesse und Gerhard Mann\**

Wasserlösliche Calix[4]arene erlangten als synthetische Enzym- und Rezeptormodelle in den letzten Jahren wach-

[\*] Prof. Dr. G. Mann, Dipl.-Chem. T. Lippmann, Prof. Dr. H. Wilde, Dipl.-Chem. M. Pink  
Fachbereich Chemie der Universität  
Talstraße 35, D-04103 Leipzig  
Dr. A. Schäfer, Prof. Dr. M. Hesse  
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert.

sendes Interesse<sup>[1–6]</sup>. Das in wäßrig-alkalischer Lösung vorliegende Tetraanion des von Resorcin abgeleiteten all-*cis*-Tetramethylcalix[4]arenens **1** komplexiert als anionisches Wirtmolekül Alkylammonium-Ionen mit Komplexierungsenergien  $\Delta G_{298}^0$  zwischen 1.3 und 6.4 kcal mol<sup>-1</sup> ( $K = 10$  bis  $10^4$ )<sup>[7–9]</sup>. Wir haben jetzt erstmals Komplexe von **1** in kristallinem Zustand hergestellt. Da Tetraphenole mit Kro-



nenkonformation ( $C_{4v}$ -Symmetrie) bisher nur von Phenol-, nicht aber von Resorcin-abgeleiteten Calix[4]arenen<sup>[10]</sup> bekannt waren, sind die Strukturen dieser Komplexe von besonderem Interesse. Während verbrückte Resorcin-tetramere<sup>[11, 12]</sup> Kronenkonformation einnehmen, liegen die unverbrückten Verbindungen in der  $C_{2v}$ -symmetrischen Bootkonformation vor, und die Kristallstrukturanalysen zeigen die Komplexierung von Lösungsmitteln, z. B. Acetonitril<sup>[13]</sup> oder Methylethylenketon<sup>[14]</sup>.

Das Octol **1** wurde mit den Alkylammoniumsulfaten **3–11** in neutraler oder schwach saurer Lösung (Ethanol/Wasser 2:1) in der Wärme gelöst und die auskristallisierten Komplexe durch Elementaranalyse und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht.

$(Et_3HN)_2SO_4$ <b>3</b>	$(nPr_2H_2N)_2SO_4$ <b>4</b>
$(nBu_2H_2N)_2SO_4$ <b>5</b>	$(MeH_3N)_2SO_4$ <b>6</b>
$(Me_2H_2N)_2SO_4$ <b>7</b>	$(Me_3N)_2SO_4$ <b>8</b>
$(Et_2H_2N)_2SO_4$ <b>9</b>	$[(tBuCH_2)_3N]_2SO_4$ <b>10</b>
$[(c-C_6H_{11})_2H_3N]_2SO_4$ <b>11</b>	

Definierte 1:1-Komplexe mit scharfem Schmelzpunkt wurden mit den Ammoniumsulfaten **3–5** erhalten, mit **6–9** entstanden kristalline Komplexe mit nicht definierter stöchiometrischer Zusammensetzung.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400 MHz) der aus Ethanol umkristallisierten Komplexe **1 · 3** (Schmp. 248–250 °C), **1 · 4** (Schmp. 242–243 °C) und **1 · 5** (Schmp. 227–231 °C) zeigen bei gleicher Absolutkonzentration eine durch die Komplexierung bedingte geringfügige Verschiebung der Signale um  $\Delta\delta = 0.02–0.07$  gegenüber der reinen Wirtverbindung **1**. Die Signale der am oberen Rand des Kelches gebundenen aromatischen H<sup>c</sup>-Protonen und die der am unteren Rand gebundenen H<sup>b</sup>-Protonen werden zu tieferem Feld, die der H<sup>a</sup>-Protonen zu höherem Feld verschoben<sup>[15]</sup>. Die Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Signale und die Elementaranalysen belegen ein Verhältnis von 1:1 zwischen der Wirtverbindung **1** und den Bis(alkylammonium)sulfaten.

Die starke Komplexierung der Alkylammonium-Ionen an den Calixaren-kronen wird durch die mit Electrospray-Ionisation (ESI)<sup>[16, 17]</sup> erhaltenen Massenspektren verdeutlicht.