

tern. 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.

- [10] H. L. Anderson, A. Bashall, K. Henrick, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 445–447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 429–431.
- [11] M. P. Byrn, C. J. Curtis, I. Goldberg, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6549–6557.
- [12] Sowohl der Wirt als auch der Gast absorbieren im selben Bereich des UV-Spektrums. Das verhindert nicht die Bestimmung von Bindungskonstanten, da die Extinktionskoeffizienten der absorzierenden Liganden bekannt sind, sondern ermöglicht vielmehr eine interne Überprüfung der Ligandenkonzentration.

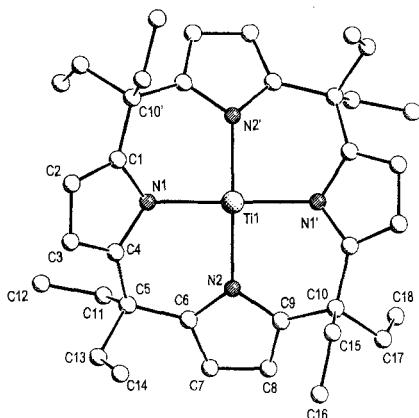
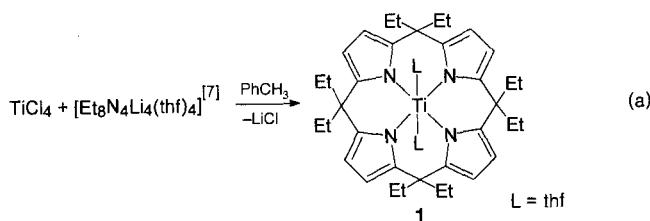


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** (SCHAKAL). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] (O1 und O2 sind die Sauerstoffatome der nicht gezeigten axialen thf-Liganden an Ti1): Ti1-O1 2.113(3), Ti1-O2 2.091(3), Ti1-N1 2.036(2), Ti1-N2 2.034(2). Ausgewählte Winkel [$^\circ$]: N1-Ti1-N2 89.9(1), O1-Ti1-O2 180.0(1), N2-Ti1-N2' 178.6(11), N1-Ti1-N2' 90.1(8), N1-Ti1-N1' 178.6(11). Symmetrieroberation für die gestrichenen Atome: $0.5 - x, y, -z$.

Ein Li_2Ti_2 -substituiertes Acetylen aus Ethylen durch Reaktion mit (*meso*-Octaethylporphyrinogen)titan**

Stefania De Angelis, Euro Solari, Carlo Floriani*,
Angiola Chiesi-Villa und Corrado Rizzoli

Die Chemie der Metallcarbide ist in viele Richtungen expandiert^[1]. Zu dieser Verbindungsklasse zählen auch Verbindungen, in denen lineare Kohlenstoffketten verschiedene metallorganische Fragmente verbrücken^[2]. Insbesondere Komplexe mit einer C_2 -Brücke, die auf einfache Weise – ausgehend von Acetylenen – erhalten werden können^[3], sind in den letzten Jahren recht zahlreich beschrieben worden^[4]. Wir berichten hier über die Ein-topfsynthese eines Komplexes mit einer C_2 -Brücke ausgehend von Ethylen. Die „nackte“ C_2 -Einheit befindet sich dabei in einer quadratisch-planaren Umgebung aus zwei Titan- und zwei Lithium-Kationen und wird durch zwei *meso*-Octaethylporphyrinogen-Tetraanionen ($\text{Et}_8\text{N}_4^{4-}$) stabilisiert^[5]. Die Ausgangsverbindung $[\text{Et}_8\text{N}_4\text{Ti}(\text{thf})_2]$ **1** wurde auf bekanntem Weg nach Gleichung (a) erhalten^[5], ihre Struktur ist in Abbildung 1 gezeigt^[6].



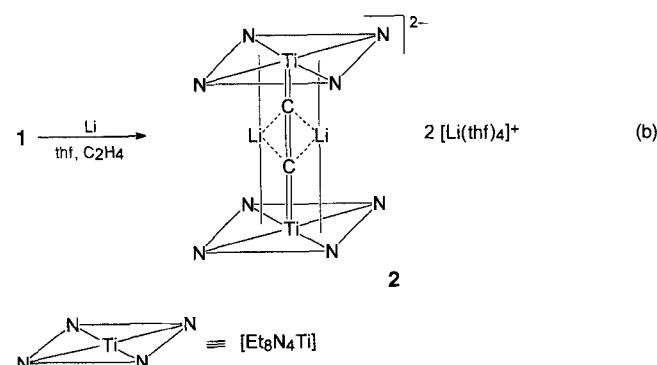
Der Komplex weist eine kristallographische C_2 -Achse auf, die durch das Titan-Kation und die Sauerstoffatome beider thf-Moleküle verläuft. Das $\eta^1,\eta^1,\eta^1,\eta^1$ -gebundene Porphyrinogen^[5d] nimmt eine sattelförmige Konformation ein, wobei die Pyrrol-Ringe bezüglich des N_4 -Gerüsts abwechselnd nach oben und unten geneigt sind. Die dabei resultierenden Diederwinkel N1,C1-C4 und N2,C6-C9 betragen 149.5(1) bzw. 149.8(1) $^\circ$. Die N-Ti-Bindungslängen liegen im unteren Bereich der für derartige Verbindungen bekannten $\text{Ti}^{IV}\text{-N}$ -Abstände^[5i].

[*] Prof. Dr. C. Floriani, S. De Angelis, Dr. E. Solari
Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne
BCH 3307, CH-1015 Lausanne (Schweiz)
Telefax: Int. + 21/692-39 05

Prof. Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Rizzoli
Dipartimento di Chimica, Università di Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Nr. 20-40268.94) und von Ciba Geigy (Basel, Schweiz) gefördert.

Die Reduktion von **1** in thf in einer C_2H_4 -Atmosphäre mit Li-Metall im Überschuß bei Raumtemperatur führt zur Bildung von Verbindung **2** in Form roter Kristalle [Gl. (b)]. Diese Reak-



tion könnte einen generellen Weg zu Metallcarbiden oder μ -Kohlenwasserstoffkomplexen zeigen, bei dem direkt vom entsprechenden Kohlenwasserstoff-Gerüst ausgegangen werden kann. Komplex **2** ist paramagnetisch mit $\mu_{\text{eff}} = 1.80 \mu_B$ pro Titanzentrum bei 290 K. Die beiden Lithium-Kationen sind sandwichartig von zwei $[\text{Et}_8\text{N}_4\text{Ti}]$ -Einheiten umgeben (gekennzeichnet als A und B; die Werte für die Einheit B sind jeweils in eckigen Klammern angegeben), wobei die Titanzentren über σ -Bindungen an alle Pyrrolringe gebunden sind (Abb. 2)^[8]. Aus dieser Anord-

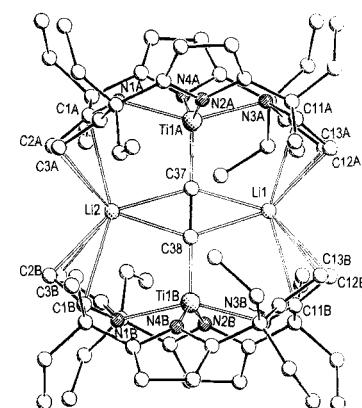
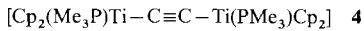
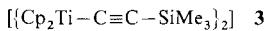


Abb. 2. Molekülstruktur des Anions in **2** (SCHAKAL). Die Fehlordnung wurde der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Bindungslängen [\AA] für die Al[B]-Einheit: Ti1A-C37 1.809(9), Ti1B-C38 1.757(7), Li1-C37 2.221(25), Li1-C38 2.292(25), Li2-C37 2.304(25), Li2-C38 2.266(24), C37-C38 1.301(11), Ti1-N1 2.113(9) [2.115(10)], Ti1-N2 2.127(11) [2.133(10)], Ti1-N3 2.115(9) [2.140(10)], Ti1-N4 2.122(11) [2.091(12)]. Winkel [$^\circ$]: Ti1A-C37-C38 178.7(9), Ti1B-C38-C37 178.7(8).

nung resultiert eine quadratisch-planare Li_2Ti_2 -Gruppierung^[9] um die C_2 -Einheit. Die Titanzentren liegen $0.585(2)$ Å [0.563(2) Å] außerhalb der besten durch jeweils vier N-Atome aufgespannten Ebenen. Die beiden N_4 -Ebenen liegen parallel (Diederwinkel $0.8(2)^\circ$) und sind $18.5(2)^\circ$ gegeneinander verdreht. Der Vektor Ti1A-C37-C38-Ti1B steht senkrecht auf den N_4 -Ebenen, und die Diederwinkel mit der Flächennormalen der N_4 -Ebenen betragen $1.0(2)^\circ$ [$1.3(1)^\circ$]. Die Ti-N-Abstände in diesem Porphyrinogenkomplex sind bei gleicher Bindungsart des Liganden mit im Mittel $2.120(5)$ Å viel größer als die in **1** (2.033(2) Å). Die Lithium-Kationen sind (unter der Annahme, daß Abstände größer als 2.8 Å nicht als bindend betrachtet werden können) η^3 an beide Porphyrinogen-Einheiten gebunden^[5, 10]. Das Hauptstrukturmerkmal von **2** ist das innerhalb der Fehlergrenzen lineare Ti-C-C-Ti-Gerüst. Die Ti-C-Abstände sind mit $1.809(9)$ und $1.757(7)$ Å sehr viel kürzer als die entsprechenden Bindungen im Fragment $\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ der Verbindung **3**^[11] [2.056(11) Å] und im Fragment $\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ti}$ der Verbindung **4**^[12] [2.051(2) Å]. Die C-C-Bindung ist folge-



richtig deutlich länger [1.301(11) Å] als in den Komplexen **3** [1.253(15) Å]^[11] und **4** [1.253(2) Å]^[12] und in einer ganzen Reihe anderer Komplexe mit verbrückenden Acetylidliganden. Unsere Daten sind folglich eher mit einer Abfolge von Doppelbindungen ($\text{Ti}=\text{C}=\text{C}=\text{Ti}$) in Einklang^[4]. Dagegen spricht das magnetische Moment von **2** mehr für ein verbrückendes Acetylid. Es sei betont, daß diese Art einer verbrückenden C_2 -Einheit bei Metallkomplexen von Makrocyclen bisher noch nicht beschrieben worden ist, wenngleich entsprechende C_1 -Verbrückungen in Porphyrin^[13a] und Phthalocyaninkomplexen^[13b] sehr wohl bekannt sind.

Die Bildung von **2** läßt sich sowohl als Folge des Elektronenreichtums des Titanzentrums unter den herrschenden reduzierenden Bedingungen als auch als Folge der Koordinationsumgebung interpretieren, da die bifunktionellen Porphyrinogene das Lithium-Kation zusätzlich binden können^[5]. Wir glauben, daß beide Faktoren zur Stabilisierung der C_2 -Einheit beitragen. Eine Ausweitung derartiger Synthesemethoden auf andere Kohlenwasserstoffsysteme sowie die Chemie der C_2 -Einheit sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimentelles

1: $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ (8.90 g, 26.8 mmol) und $[\text{Et}_8\text{N}_4\text{Li}_4(\text{thf})_2]$ (22.88 g, 2.68 mmol) wurden in Toluol (350 mL) gelöst. Die resultierende grün-schwarze Lösung wurde bei Raumtemperatur 1 d gerührt, und anschließend wurde gebildetes LiCl abfiltriert. Nach dem Entfernen des Solvens und der Behandlung des Rückstands mit Pentan (120 mL) wurde ein dunkelgrüner Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet (12.0 g, 62%). Durch Umkristallisieren aus Benzol wurden für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. – Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ti}$: C 72.50, H 8.85, N 7.69%; gef.: C 72.69, H 8.93, N 7.89%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 5.98$ (s, 8 H; $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}$), 3.40 (m, 8 H; thf), 1.93 (q, 16 H; CH_2), 1.18 (m, 8 H; thf), 0.90 (t, 24 H; CH_3).

2: Lithiumsand (0.100 g, 14.0 mmol) wurde in einer Ethylen-Atmosphäre zu einer Lösung von **1** (2.40 g, 3.30 mmol) in thf (100 mL) gegeben, und die Lösung wurde 3 d bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit schlug die Farbe der Lösung nach dunkelrot um. Nach dem Entfernen von überschüssigem Lithium wurde das Solvens vollständig entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan (30 mL) gewaschen und abgetrennt (1.3 g, 44%). Umkristallisation des Feststoffs aus thf/*n*-Hexan lieferte für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Elementaranalyse: gef.: C 70.33, H 9.50, N 6.48%; ber. für $\text{C}_{53}\text{H}_{80}\text{Li}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Ti}$: C 70.78, H 8.97, N 6.23%.

Eingegangen am 2. Dezember 1994 [Z 7520]

Stichworte: Acetylenkomplexe · Brückenliganden · Porphyrinogene · Titanverbindungen

- [1] H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1213–1235; B. C. Guo, K. P. Kerns, A. W. Castleman, Jr., *Science* **1992**, *255*, 1411–1413; B. C. Guo, S. Wei, J. Purnell, S. Buzzia, A. W. Castleman, Jr., *ibid.* **1992**, *256*, 515–516; S. Wei, B. C. Guo, J. Purnell, S. Buzzia, A. W. Castleman, Jr., *ibid.* **1992**, *256*, 818–820; S. F. Cartier, Z. Y. Chen, G. J. Walder, C. R. Sleppy, A. W. Castleman, Jr., *ibid.* **1993**, *260*, 195–196.
- [2] a) H. Lang, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 569–572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 547–550, zit. Lit.; b) J. A. Ramsden, W. Weng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5890–5891; c) W. Weng, J. A. Ramsden, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *ibid.* **1993**, *115*, 3824–3825; d) Y. Zhou, J. W. Seyler, W. Weng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *ibid.* **1993**, *115*, 8509–8510; e) W. Weng, T. Bartik, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2269–2272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2199–2202; f) K. Sonogashira, S. Kataoka, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 319–327; A. Wong, P. C. W. Kang, C. D. Tagge, D. R. Leon, *Organometallics* **1990**, *9*, 1992–1994; H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 188–190; P. J. Stang, R. Tykwiński, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4411–4412; R. Crescenzi, C. Lo Sterzo, *Organometallics* **1992**, *11*, 4301–4305; T. Rappert, O. Nürnberg, H. Werner, *ibid.* **1993**, *12*, 1359–1364; N. Le Narvor, C. Lapinte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 357–359.
- [3] M. Appel, J. Heidrich, W. Beck, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1087–1089; J. Heidrich, M. Steimann, W. Beck, J. R. Phillips, W. C. Trogler, *Organometallics* **1990**, *9*, 1296–1300; M. Akita, M. Terada, S. Oyama, Y. Moro-oka, *ibid.* **1990**, *9*, 816–825; K. G. Frank, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6414–6416; H. Ogawa, K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Organometallics* **1988**, *7*, 2257–2260; J. A. Davies, M. El-Ghanam, A. A. Pinkerton, D. A. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 367–376.
- [4] W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969–995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923–949, zit. Lit.; G. A. Koutsantonis, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2316–2317; F. R. Lemke, D. J. Szalda, R. M. Bullock, *ibid.* **1991**, *113*, 8466–8477.
- [5] a) D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 220–222, 790–792; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3595–3602, 7025–7026; c) S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *ibid.* **1994**, *116*, 5691–5701, 5702–5713; d) E. Solari, F. Musso, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2015–2017.
- [6] a) Röntgenstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ti} \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$, $M_r = 885.1$, monoklin, Raumgruppe $I2/a$, $a = 17.330(2)$ Å, $b = 12.820(2)$ Å, $c = 22.732(2)$ Å, $\beta = 101.47(1)^\circ$, $V = 4949.5(11)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.188 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1912$, Cu_Ks -Strahlung ($\lambda = 1.54178$ Å), $\mu(\text{Cu_Ks}) = 17.87 \text{ cm}^{-1}$; Kristalldimensionen: $0.23 \times 0.35 \times 0.45$ mm. Strukturlösung mit Patterson-Methoden; alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden aus einer Differenz-Fourier-Karte entnommen und mit fixierten isotropen Beiträgen ($U_{\text{isofix}} = 0.08$ Å²) in der abschließenden Verfeinerung berücksichtigt. Konvergenz für 2775 unabhängige beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$, $T = 295$ K, Rigaku-AFC6S-Diffraktometer, $6 < 2\theta < 140^\circ$, Absorptionskorrektur] bei $R = 0.051$ ($wR = 0.153$ für alle 4625 unabhängigen Reflexe). Alle Rechnungen wurden auf einem IBM-PS2/80-PC und auf einem Encore-91-Rechner durchgeführt. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2467–2469.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{74}\text{H}_{90}\text{Li}_2\text{N}_8\text{Ti}_2 \cdot 2(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{LiO}_4)$, $M_r = 1798.0$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 16.648(3)$ Å, $b = 22.144(3)$ Å, $c = 15.948(2)$ Å, $\alpha = 97.97(1)^\circ$, $\beta = 108.95(1)^\circ$, $\gamma = 79.02(1)^\circ$, $V = 5440.2(13)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.098 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1944$, Cu_Ks -Strahlung ($\lambda = 1.54178$ Å), $\mu(\text{Cu_Ks}) = 16.51 \text{ cm}^{-1}$; Kristalldimensionen: $0.22 \times 0.26 \times 0.38$ mm. Strukturlösung mit Patterson-Methoden; alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert. Einige Ethylketten sowie sechs thf-Moleküle der beiden unabhängigen $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Kationen sind fehlgeordnet. Die Fehlordnung wurde durch Splitting in zwei Positionen aufgelöst, und die betroffenen Atome mit den im Hinterlegungsmaterial angegebenen Besetzungs faktoren isotrop verfeinert. Alle H-Atome der Porphyrinogenliganden bis auf die an die fehlgeordneten Atome gebundenen wurden aus einer Differenz-Fourier-Karte entnommen und mit fixierten isotropen Beiträgen ($U_{\text{isofix}} = 0.12$ Å²) in der abschließenden Verfeinerung berücksichtigt. Die H-Atome der thf-Moleküle wurden vernachlässigt. Konvergenz für 5277 unabhängige beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$, Raumtemperatur, Absorptionskorrektur] bei $R = 0.092$ ($wR = 0.244$). Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX-76 und SHELXL-92 auf einem Encore-91-Rechner durchgeführt [6b].
- [9] Li1-Ti1B 3.304(21), Ti1B-Li2 3.229(21), Li2-Ti1A 3.328(21), Ti1A-Li1 3.206(21) Å; Ti1A-Li1-Ti1B 96.116, Li1-Ti1B-Li2 83.5(6), Ti1B-Li2-Ti1A 96.8(6), Li2-Ti1A-Li1 83.7(6)°.
- [10] Die Li-C-Abstände [Å] betragen für die A[B]-Einheit: Li1-C11 2.688(24) [2.735(22)], Li1-C12 2.402(26) [2.433(24)], Li1-C13 2.565(24) [2.567(29)], Li2-C1 2.731(23) [2.664(22)], Li2-C2 2.398(24) [2.454(26)], Li2-C3 2.605(23) [2.635(28)].

- [11] G. L. Wood, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 382–384.
 [12] P. Binger, P. Müller, P. Philipps, B. Gabor, R. Mynott, A. T. Herrman, F. Langhauser, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2209–2212.
 [13] a) D. Mansuy, M. Lange, J.-C. Chottard, P. Guerin, P. Morlière, D. Brault, M. Rougée, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 648–649; D. Mansuy, J.-P. Lecomte, J.-C. Chottard, J.-F. Bartoli, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3119–3121; b) G. Rossi, V. L. Goedken, C. Ercolani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 46–47; C. Ercolani, M. Gardini, V. L. Goedken, G. Pennesi, G. Rossi, U. Russo, P. Zanonato, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3097–3099.

nur schwer synthetisieren^[2–4]. Die Stabilisierung der meisten der bisher isolierten Sulfensäuren basiert auf ihren elektronischen Eigenschaften und auf intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, was den Charakter der SOH-Gruppe unvermeidlich modifiziert^[4]. Eine Reaktionsschüssel als Umgebung hingegen würde die Stabilisierung einer solchen Spezies ohne eine Beeinflussung ihrer Eigenschaften und ursprünglichen Reaktivitäten ermöglichen. Während zwei Alkansulfensäuren durch kinetische Stabilisierung isoliert werden konnten^[5], war eine Arensulfensäure selbst mit so sperrigen Arenresten wie der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl- oder der 2,4,6-Triisopropylphenyl-Gruppe nicht erhältlich^[6].

Als zur Realisierung des geschilderten Konzepts geeignet erschien uns das neuartige bicyclische Cyclophan **1** (Abb. 1) mit einem Arylbenzylether-Gerüst^[7,8], das wir als Bromid **2** synthetisieren konnten (Schema 1). Seine Struktur wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 2)^[9]. Die Abbildung zeigt anschaulich, daß **2** ein flaches, schüsselförmiges Molekül ist; sein Durchmesser beträgt ca. 13 Å.

Synthese einer stabilen Arensulfensäure mit einem schüsselförmigen makrobicyclischen Cyclophangerüst **

Kei Goto, Norihiro Tokitoh und Renji Okazaki*

Während sich eine Vielzahl von Arbeiten mit funktionalisierten Makrocyclen beschäftigt, deren Kavitäten zur Komplexbildung dienen, liegen erheblich weniger Untersuchungen vor, die über den Einsatz solcher wohldefinierter Mikroumgebungen als Reaktionsraum für im Innern fixierte Funktionalitäten berichten^[11]. Ist eine funktionelle Gruppe in einer großen, flachen, starren molekularen „Schüssel“ eingebettet (Abb. 1), dann kann die Kavität

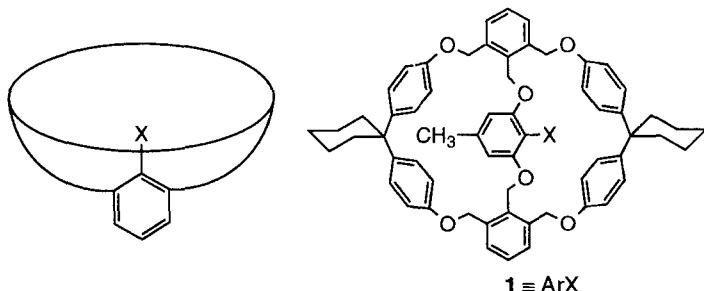


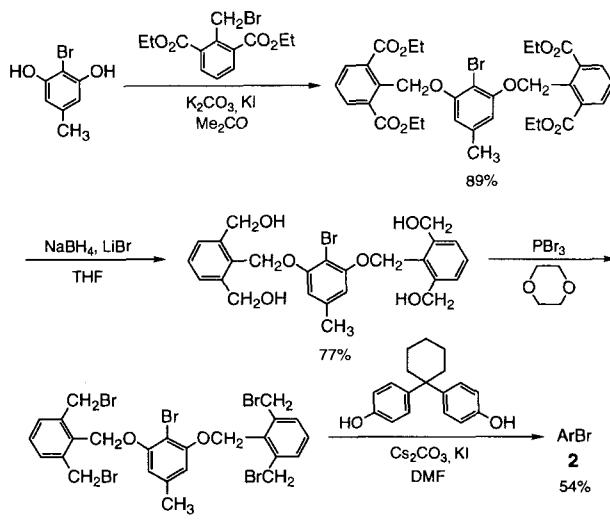
Abb. 1. Schematische Darstellung einer Reaktionsschüssel und eine mögliche Realisierung.

als Reaktionsraum mit speziellen und neuartigen Eigenschaften fungieren. Ein derartiges Molekül, das wir als *Reaktionsschüssel* bezeichnen wollen, zeichnet sich dadurch aus, daß es die Annäherung der funktionellen Gruppen weiterer gleicher Moleküle verhindert, die Reaktion mit andersartigen Molekülen dagegen durchaus zuläßt. Wenn beispielsweise eine chemische Spezies, die normalerweise leicht dimerisiert und dadurch unbeständig ist, in eine solche konkave Umgebung eingeführt wird, kann sie durch das schüsselförmige Gerüst kinetisch stabilisiert werden, ohne daß sie ihre ursprüngliche Reaktivität gegenüber anderen Molekülen einbüßt.

Wir berichten nun über die Synthese der ersten kinetisch stabilisierten Arensulfensäure, bei der wir ein makrobicyclisches Cyclophangerüst als neuartige molekulare Schüssel genutzt haben. Sulfensäuren, die für die Organoschwefelchemie von großer Bedeutung sind, lassen sich wegen ihrer leichten Selbstkondensation

[*] Prof. Dr. R. Okazaki, Dr. K. Goto, Prof. Dr. N. Tokitoh
 Department of Chemistry, Graduate School of Science
 The University of Tokyo
 7-3 Hongo, Bunkyo-ku, Tokio 113 (Japan)
 Telefax: Int. + 3/5800-6899

[**] Diese Arbeit wurde durch das japanische Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert (Fördernummer 06453062). Tosoh Akzo danken wir für die großzügige Bereitstellung von Alkyllithium-Verbindungen.



Schema 1. Synthese des Bromids **2**.

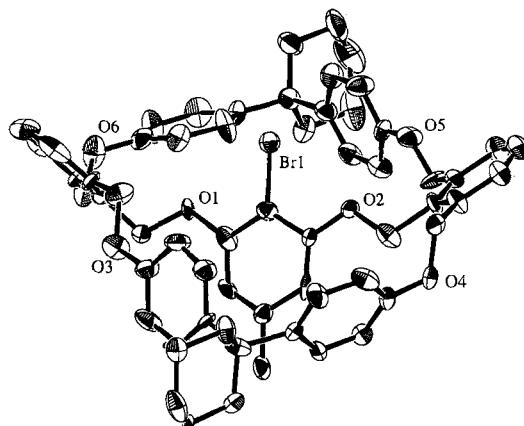


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **2** im Kristall mit thermischen Ellipsoiden für 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Lithiierung von **2** mit Butyllithium und Umsetzung mit Dibutyldisulfid gab das Butylsulfid **3**, das mit *meta*-Chlorperbenzoësäure (mCPBA) leicht zum Sulfoxid **4** oxidiert wurde (Schema 2). Dessen Pyrolyse lieferte die Sulfensäure **5** als kristallinen Feststoff