

DMSO ( $\delta(^1\text{H}) = 2.50$ ;  $\delta(^{13}\text{C}) = 43.5$ ; 305 K) gelöst. Für die  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektren bei natürlicher Isotopenhäufigkeit wurde eine Pulssequenz mit erhöhter Sensitivität unter Einsatz von gepulsten Feldgradienten zur Kohärenzselektion verwendet [7, 8]. Die Offset-Frequenz wurde auf  $\delta = 135$  (Aren-Bereich) und  $\delta = 45$  (Aliphaten-Bereich) in der indirekten  $^{13}\text{C}$ -Dimension gesetzt und die Experimente mit einer Bandbreite von  $\Delta\delta = 30$  bzw. 70 in der indirekten Dimension aufgenommen. Antibakterielle Assays: Die Aktivität des McB17 wurde durch den „Limited dilution assay“ [9] getestet. Auflösen einer lyophilisierten Probe in Tris-Puffer (pH 8), der 50% Harnstoff und 1 mM EDTA enthielt, ergab eine Konzentration von 1 mg McB17 pro mL. Proben von 5  $\mu\text{L}$  einer Verdünnungsreihe wurden auf M63-Glucose-Platten, die mit 3 mL Minimal-Topagar bedeckt und frisch mit  $2 \times 10^7$  Indikatorbakterien beimpft waren, aufgetragen. Nach Inkubation bei 37 °C (ca. 15 h) wurden die Durchmesser der Hemmhöfe gemessen. Der Reziprokwert der Mindestmenge an McB17, die noch einen deutlichen Hemmhof hervorrief, wurde als Aktivität definiert. Als Indikator-Stamm diente *E. coli* K12 16-19 Ufr/recA<sup>-</sup>/B1/Tl<sup>-</sup>, T5-sensitiv (Stammsammlung der Universität Tübingen, Lehrstuhl für Mikrobiologie), welcher wegen einer Mutation im SOS-regulierten recA<sup>-</sup>-Gen hypersensitiv auf McB17 reagiert [10].

Eingegangen am 31. Januar 1996 [Z 8775]

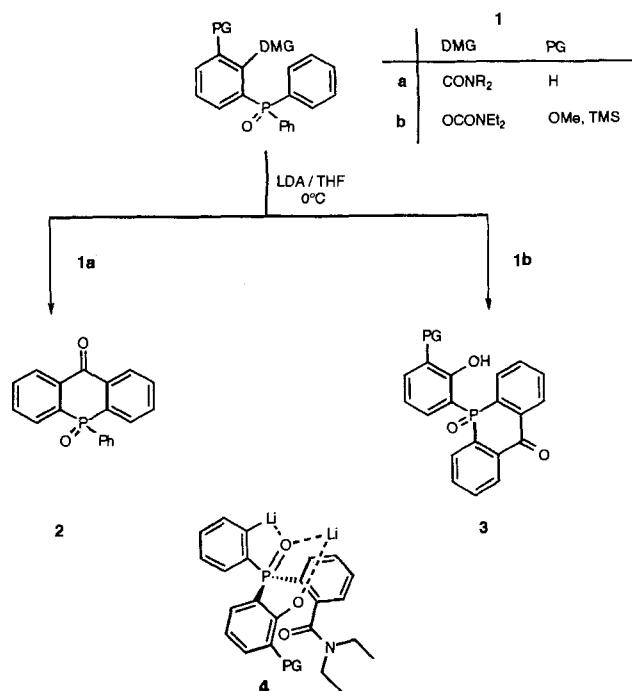
**Stichworte:** DNA-Gyrase-Inhibitor · Microcin B17 · Naturstoffe · Peptidantibiotika · Peptidsynthesen

- [1] A. Bayer, S. Stevanovic, S. Freund, J. Metzger, G. Jung in *Peptides 1992* (Hrsg.: C. H. Schneider, A. N. Eberle), Escom, Leiden, 1993, S. 117–118.  
 [2] a) A. Bayer, S. Freund, C. N. Nicholson, G. Jung, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1410–1413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1336–1339; b) A. Bayer, S. Freund, G. Jung, *Eur. J. Biochem.* 1995, 234, 414–426.  
 [3] F. Baquero, F. Moreno, *FEMS Microbiol. Lett.* 1984, 23, 117–124.  
 [4] J. L. Vizán, C. Hernandez-Chico, I. del Catillo, F. Moreno, *EMBO J.* 1991, 10, 467–476.  
 [5] G. Videnov, D. Kaiser, C. Kempter, G. Jung in *Peptides, Chemistry, Structure and Biology* (Hrsg.: P. T. P. Kaumaya, R. S. Hodges), Mayflower Scientific, Kingswinford, England, 1996.  
 [6] G. Videnov, D. Kaiser, C. Kempter, G. Jung, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1604 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1503.  
 [7] J. Cavanagh, A. G. Palmer III, P. E. Wright, M. Rance, *J. Magn. Reson.* 1991, 91, 429–436.  
 [8] L. E. Kay, P. Keifer, T. Saarinen, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10663–10665.  
 [9] A. Mayr-Harting, A. J. Hedges, R. C. W. Berkey, *Methods Microbiol.* 1972, 7 A, 315–422.  
 [10] M. Herrero, F. Moreno, *J. Gen. Microbiol.* 1986, 132, 393–402.

## Carbanionen-vermittelte Heterocyclisierungen: allgemeiner und regiospezifischer Zugang zu Dibenzo[*b,e*]phosphininonen durch Synthese-Äquivalente der anionischen Friedel-Crafts- und der entfernten Fries-Umlagerung\*\*

Matthew Gray, Brian J. Chapell, Nicholas J. Taylor und Victor Snieckus\*

Wir berichten hier über die erste Carbanionen-vermittelte Synthese der Dibenzo[*b,e*]phosphininone 2 und 3 aus den Carbamoyl- und Carbamoyloxytriarylphosphanoxiden 1a bzw. 1b (Schema 1); die Reaktionen können als synthetische Äquivalente der anionischen Friedel-Crafts- bzw. der entfernten Fries-



Schema 1. LDA = Lithiumdiisopropylamid, TMS = Trimethylsilyl.

Umlagerung aufgefaßt werden. Diese grundlegend neue Reaktionsweise von Triarylphosphanoxiden wird nahegelegt durch den „Effekt der durch Komplexierung induzierten Annäherung“ (Complex Induced Proximity Effect, CIPE)<sup>[1]</sup> und ist Teil einer neuen, allgemeinen Klasse durch Lithiierung induzierter, regiospezifischer Heterocyclisierungen<sup>[2]</sup>, die einen schonenden und regioselektiven Zugang zu substituierten, kondensierten und an Heterocyclen anellierten Phosphorinonen ermöglichen (Tabelle 1). Diese wenig untersuchte Klasse von P-Heterocyclen<sup>[3]</sup> mit Bedeutung für grundlegende Untersuchungen zur Bindung in Phosphorverbindungen<sup>[4]</sup>, zur Turnstile-Geometrie<sup>[5]</sup> und zur Aromatizität von Phosphacyclen<sup>[6]</sup> war bisher im wesentlichen aufgrund der Einschränkungen, die aus der klassischen Friedel-Crafts-Technik herrühren<sup>[4–7]</sup>, nicht zugänglich. Zusätzliches Interesse an dieser Verbindungsklasse erwächst aus der Popularität atropisomerer Diarylphosphanliganden wie Binap in der asymmetrischen Synthese und homogenen Katalyse<sup>[8]</sup>.

Ermutigt durch den Nachweis der effektiven lenkenden Eigenschaften von  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ <sup>[9]</sup> bei der Metallierung (Directed Metalation Group, DMG) wurden die durch Behandlung der entsprechenden *ortho*-lithiierten Benzamide mit  $\text{ClP}(\text{O})\text{Ph}_2$  (Tabelle 1)<sup>[10]</sup> hergestellten Carbamoyltriarylphosphanoxide 1a ( $\text{R} = \text{Et}$ ,  $i\text{Pr}$ ) mit LDA versetzt (2.2 Äquiv./THF/0 °C) und lieferten in glatter Cyclisierung das Dibenzo[*b,e*]phosphininon 2 (Tabelle 1, Einträge 1, 2). Eine kürzlich von Mortier<sup>[11]</sup> gemachte Beobachtung legte die Cyclisierung der korrespondierenden Carbonsäure nahe, die, direkt eingesetzt, in etwas geringerer Ausbeute zum gleichen Produkt führte (Eintrag 3). Wie ein Experiment mit einem entsprechenden Edukt zeigt, treten die denkbare Konkurrenz bei der Metallierung zwischen drei möglichen Positionen und die anschließende Cyclisierung zum Phosphininon sowie zwei Arten der Fluorenonbildung (Eintrag 4, Pfeile a, b und c) nicht auf; man erhält nur ein Phosphorinon, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird<sup>[12a]</sup>. Die zweifache anionische Cyclisierung eines doppelt Carbamoyl-substituierten Triarylphosphanoxids (Eintrag 5)

[\*] Prof. V. Snieckus, Dr. M. Gray, B. J. Chapell<sup>[+]</sup>, Dr. N. J. Taylor<sup>[+]</sup>  
 Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry  
 University of Waterloo  
 Waterloo, N2L 3G1, ON (Kanada)  
 Telefax: Int. + 519/746 5884  
 E-mail: Snieckus@BuLi.UWaterloo.ca

[+] Röntgenstrukturanalysen

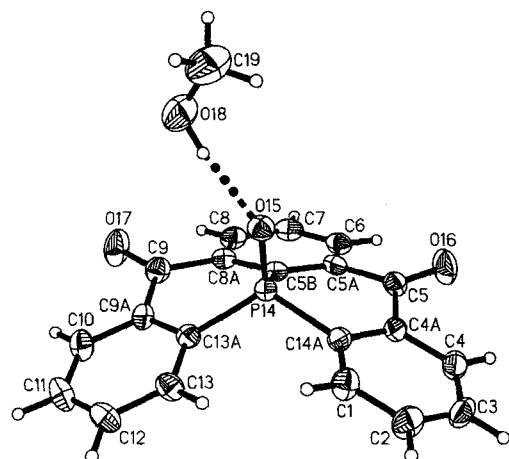
[\*\*] Diese Arbeit wurde von dem NSERC Canada, NSERC/Monsanto Industrial Chair Award und dem Province of Ontario URIF program (Grant No. 2318101) gefördert.

Tabelle 1. Carbanionischer Zugang zu Dibenzo[*b,e*]phosphininonen.

Nr.	Substrat	Äquiv. LDA	Produkt	Ausb. [%] [a] (Schmp. [°C])
1		2.2		X = NEt <sub>2</sub> ; 81
2		2.2		X = NiPr <sub>2</sub> ; 98[b]
3		3.4		X = OH; 75 (220–222)[c]
4		2.9		76 (167–167.5)
5		4.0		80 (278–279.5)
6		2.2		99 (160–161)
7		2.2		PG = OMe; 78 (252–253)
8		2.5		PG = TMS; 41[d] (187–187.5)

[a] Ausbeuten beziehen sich auf chromatographierte Verbindungen. [b] Bei Verwendung von Litmp (tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl) 87% Ausbeute. [c] Schmp. 220–222 °C [6a], 222–223 °C [7b], 223 °C [7c]. [d] Das Produkt der *para*-Carbamoylwanderung, (2-Diethylcarbamoylphenyl)(2-hydroxy-3-trimethylsilylphenyl)phenylphosphanoxid, wurde ebenfalls in ca. 50% Ausbeute erhalten.

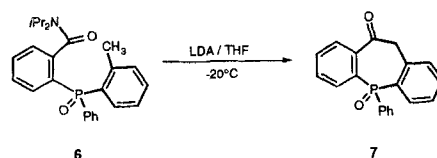
führt effizient in 47% Gesamtausbeute bezogen auf das Edukt Benzamid zu 5*H*,9*H*-Phosphinolino[3,2,1-*de*]-14- $\lambda^5$ -acridophosphin-5,9,14-trion, einem Polycyclus, der kürzlich über einen sehr langen Friedel-Crafts-Weg in <10% Gesamtausbeute hergestellt wurde<sup>[4]</sup>. Im Gegensatz zur Stammverbindung **2**, die nur geringe Abweichungen von der Planarität aufweist, zeigt die Röntgenstrukturanalyse von **5** (Abb. 1) eine


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall.

gewinkelte pentacyclische Struktur. Die Spannungen im Pentacyclus verringern jedoch die Pyramidalisierung am Phosphor (Summe der C-P-C-Bindungswinkel 319.9° zum Vergleich: 316.8° in **2**)<sup>[12a, b]</sup>. Die Anwendungsbreite dieser neuen Methode<sup>[10, 13]</sup> wird bei der Synthese eines neuartigen Ringsystems deutlich: Das Indol-anellierte Phosphininon (Eintrag 6) konnte in quantitativer Ausbeute hergestellt werden.

Mit *ortho*-Carbamoyloxytriarylphosphanoxiden werden die anionische Tandem-entfernte-Fries-Umlagerung<sup>[2a]</sup> und die anionischen Friedel-Crafts-Reaktionen (Einträge 7, 8) beobachtet; sie führen zu den neuartigen P-Phenyl-funktionalisierten Phosphininonen **3** (Schema 1). Die Regiochemie der zweiten Deprotonierung zur Zwischenstufe **4** kann durch Faktoren wie höhere Elektronendichte im Phenolring sowie OLi $\cdots$ O=P-Koordinationseffekte gelenkt werden.

Analog den Befunden mit anderen Heteroatom-verbrückten Biarylen<sup>[2]</sup> lieferte das *ortho*-Tolylphosphanoxid **6** (Schema 2)<sup>[14]</sup> unter leicht modifizierten Cyclisierungsbedingungen (2.2 Äquiv. LDA/THF/–20 °C) mit dem Phosphepin **7** (ca. 50% Ausbeute) ein Beispiel für ein nur wenig beschriebenes Ringsystem. Verbindungen dieses Typs sind potentielle Antidepressiva<sup>[15]</sup>.



Schema 2.

Um die mögliche Beteiligung des CIPE<sup>[1]</sup> in der anionischen Friedel-Crafts-Reaktion zu untersuchen, wurde **1a** (R = Et) mit 1.1 Äquivalenten LDA (THF/0 °C/40 min) umgesetzt, dabei wurden Phosphininon **2** und Edukt im Verhältnis 61 : 39 erhalten (bestimmt mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; die Ausbeuten an isolierten Produkten betragen 65 bzw. 27%). Umsetzung von **1a** (R = Et) mit LDA/TMSCl (2.2 Äquiv./2.5 Äquiv./THF/–70 °C  $\rightarrow$  0 °C) unter In-situ-Bedingungen<sup>[16]</sup> führte in 58% Ausbeute zu **2** und lieferte nur in Spuren silylierte Verbindungen. Die Cyclisierung scheint daher im Vergleich zur externen elektrophilen Abfangreaktion unter den angenommenen thermodynamischen Bedingungen schnell zu sein, allerdings erfordert die Bewertung der relativen Beiträge von Amid-CIPE- und DMG-P(O)Ph-Effekten weitere Untersuchungen.

Es konnte ein allgemeiner, bequemer und regiospezifischer Zugang zu Benzo[*b,e*]phosphininonen über direkte Metallierungen geschaffen werden, der funktionalisierte, polycyclische und heterocyclische Analoga einschließt. Die Reaktivität dieser Phosphaheterocyclen<sup>[17]</sup>, die bisher aufgrund ihrer Unzugänglichkeit unangemessen wenig untersucht wurde, kann nun studiert werden. Ein Schwerpunkt könnte dabei auf der Entwicklung neuer Phosphinliganden für die asymmetrische Synthese liegen<sup>[18]</sup>. Weiterhin legen diese und weitere Untersuchungen<sup>[2]</sup> nahe, daß Carbanionen-vermittelte Cyclisierungen ergiebige neue Methoden für den Aufbau weiterer dibenzoanellierter sechs- und siebengliedriger Heterocyclen zur Verfügung stellen können.

# Experimentelles

**2:** *N,N*-Diisopropylamin (0.21 mL, 1.52 mmol) wurde in wasserfreiem THF (12 mL) bei < –70 °C unter Argon tropfenweise mit *n*-Butyllithium versetzt (0.90 mL, 1.61 M Lösung in Hexan, 1.45 mmol) und das Gemisch anschließend bei 0 °C gerührt (20 min). Zu dieser Lösung wurde bei < 2 °C mit einer Kanüle über

5 min tropfenweise (2-Diethylcarbamoylphenyl)diphenylphosphonoxid (250 mg, 0.66 mmol) in THF (3.5 mL) hinzugefügt und die entstehende braune Suspension bei 0 °C 30 min gerührt. Nach Zugabe von gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung wurde das Gemisch mit Essigsäureethylester extrahiert, die Extrakte mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die säulenchromatographische Reinigung (97:3  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  zum Eluieren) lieferte 10-Phenyl-9,10-dihydro-10- $\lambda^5$ -acridophosphin-9,10-dion **2** (163 mg, 81%); farblose Nadeln, Schmp. 220–222 °C (MeOH), (Literaturwert: Schmp. 220–222 °C, Tabelle 1); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3055, 1666, 1200;  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.49–8.40 (m, 2H), 8.08–7.96 (m, 2H), 7.78–7.68 (m, 4H), 7.64–7.54 (m, 2H), 7.49–7.33 (m, 3H);  $^{31}\text{P}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ext. Ref.  $\text{P}(\text{OMe})_3$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 4.0; MS (EI):  $m/z$  (%) 304(44) [ $\text{M}^+$ ]; Anal. berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$ : C 75.00, H 4.31, P 10.18; gefunden: C 75.26, H 4.46, P 9.96.

Eingegangen am 12. Dezember 1995,  
veränderte Fassung am 18. März 1996 [Z 8639]

**Stichworte:** Friedel-Crafts-Reaktionen • Fries-Umlagerungen • Heterocyclen • Phosphorverbindungen • Umlagerungen

- [1] P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356–363.  
[2] a) Cyclisierungen von *ortho*-Carbamoyldiarylsulfonen: F. Beaulieu, V. Sniekus, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6508–6509; b) korrespondierende Diarylether siehe: O. B. Familoni, I. Ionica, V. Sniekus, *Tetrahedron Lett.*, eingereicht; c) korrespondierende Diarylamine siehe: J. A. Glänzer, M. Gray, S. MacNeil, V. Sniekus, unveröffentlichte Ergebnisse.  
[3] L. D. Quin, *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus: Systems Based on the Phosphorus-Carbon Bond*, Wiley, New York, **1981**.  
[4] C. H. Chen, J. J. Doney, J. L. Fox, H. R. Luss, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2914–2917.  
[5] D. Hellwinkel, A. Wiel, G. Sattler, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 677–680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 689–692.  
[6] a) C. Jongsma, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 121–126; b) C. Jongsma, H. Vermeer, F. Bickelhaupt, W. Schäfer, A. Schweig, *ibid.* **1975**, *31*, 2931–2935; c) H. S. Kasmai, J. F. Femia, L. L. Healy, M. R. Lauria, M. E. Lansdown, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5461–5466.  
[7] a) G. O. Doak, L. D. Freedman, J. B. Levy, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2382–2385; b) Y. Segall, I. Granoth, A. Kalir, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 501–502; c) K. A. Petrov, V. A. Chazov, N. Y. Mal'kevich, *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, *47*, 2516–2522; *J. Gen. Chem. USSR* **1977**, 2299–2304 [*Chem. Abstr.* **1978**, *88*, 89768u].  
[8] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**.  
[9] a) R. Schmid, J. Foricher, M. Cereghetti, P. Schönholzer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 370–389; b) J. M. Brown, S. Woodward, *J. Org. Chem.* **1991**, *55*, 6803–6809; c) N. W. Alcock, J. M. Brown, M. Pearson, S. Woodward, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *3*, 17–20; d) B. Schaub, J. Titus, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *37*, 4097–4100. Weitere P-haltige DMGs: e) D. C. Craig, N. K. Roberts, J. L. Tanswell, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 1487–1496 (DMG =  $\text{P}(\text{S})(\text{NMe}_2)_2$ ); f) M. Yoshifuji, T. Ishizuka, Y. J. Choi, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 553–556 (DMG =  $\text{P}(\text{S})\text{Ph}(\text{NR}_2)$ ); g) L. Dashan, S. Trippett, *ibid.* **1983**, *24*, 2039–2040 (DMG =  $\text{P}(\text{O})(\text{NMe}_2)_2$ ); h) C. G. Stuckwisch, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1173–1176 (DMG =  $\text{P}(\text{NPh})\text{Ph}_2$ ).  
[10] Die Reaktionen wurden in verdünnten Lösungen durchgeführt (12–16 mL THF  $\text{mmol}^{-1}$ ), mit Ausnahme von Eintrag 4 (30 mL THF  $\text{mmol}^{-1}$ ). Ausbeuten 59–92%. Standardbedingungen (Einträge 1, 7, 8): a) 1.1–1.15 Äquiv.  $s\text{BuLi}/\text{TMEDA}$  (inverse Zugabe), THF, 40–90 min,  $< -70^\circ\text{C}$ ; b) 1.2–1.25 Äquiv.  $\text{Ph}_2\text{POCl}$ , 20–60 min,  $< -70^\circ\text{C}$ ; c) ges. wäßrige  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (Eintrag 2); b) 1.2 Äquiv.  $\text{Ph}_2\text{POCl}$ ,  $< -70^\circ\text{C}$  Raumtemperatur (RT); (Eintrag 3); hergestellt nach einem bekannten Verfahren [9d]; (Eintrag 4: 2.5 Äquiv.  $s\text{BuLi}/\text{TMEDA}$ , 3.0 Äquiv.  $\text{Ph}_2\text{POCl}$ ; (Eintrag 5): b) 0.6 Äquiv.  $\text{Ph}_2\text{POCl}$ , 20 min,  $< -70^\circ\text{C}$ ; (Eintrag 6): normale Addition und b) 1.25 Äquiv.  $\text{Ph}_2\text{POCl}$ ,  $< -70^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ .  
[11] a) J. Mortier, J. Moyroud, B. Bennetau, P. A. Cain, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4042–4044; b) B. Bennetau, J. Mortier, J. Moyroud, J.-L. Guesnet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 1265–1271.  
[12] a) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-64“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk). b) Kristallstrukturdaten für Eintrag 5,  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $M_r = 363.33$ , farblose nadelförmige Prismenbruchstücke mit den Abmessungen [mm]  $0.34(110) \times 0.84(001)$ , monoklin,  $I2/a$ ,  $a = 14.204(1)$ ,  $b = 11.015(1)$ ,  $c = 21.617(2)$  Å,  $\beta = 99.46(1)^\circ$ ,  $V = 3336.0(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $F(000) = 1504$ ,  $D_c = 1.443$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ,  $\omega$ -Scan,  $T = 200$  K, min./max. Resterlektronendichte  $0.31/-0.28$  e Å<sup>-3</sup>. Die Daten wurden mit einem Siemens-P4-Diffraktometer mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) gesammelt. Von insgesamt 3074 gesammelten Reflexen waren 2939 unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL IRIS) und mit dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-

Verfahren gegen  $F$  (296 Parameter) verfeinert, als endgültige Werte für  $R$ ,  $wR$  und GOF ergaben sich 0.0308, 0.0352 bzw. 3.03 (für 2476 Daten mit  $F > 6.0\sigma(F)$ ). Die Absorptionskorrektur wurde numerisch flächenindiziert ( $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.90$  cm<sup>-1</sup>, min./max. Transmission 0.9275/0.9502). Wasserstoffatome wurden gemäß eines Riding-Modells mit isotrop verfeinertem  $U$  positioniert.

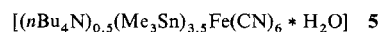
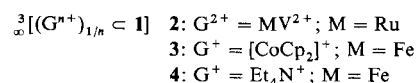
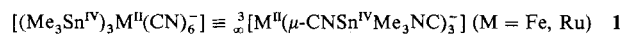
- [13] Das Ausgangsmaterial wurde durch direkte *ortho*-Metallierung (DoM) hergestellt: X. Wang, Dissertation, University of Waterloo, **1992**.  
[14] Hergestellt durch DoM unter Verwendung von (*o*-Tol)P(Ph)Cl [17a] als Elektrophil mit nachfolgender Oxidation ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) des Phosphins.  
[15] Y. Segall, E. Shirin, I. Granoth, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1980**, *8*, 243–254.  
[16] a) T. D. Krizan, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6155–6157; b) E. J. Corey, A. W. Gross, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 495–498.  
[17] Einfache Umwandlungen wie Additionen von Grignard- und Alkyllithiumverbindungen sowie Reduktionen zu Phosphinen sind bekannt, vgl. Lit. [6a, 7b–c] und a) Y. Segall, R. Alkabetz, I. Granoth, *J. Chem. Res. Synop.* **1977**, 310–311; *J. Chem. Res. Miniprint* **1977**, 3541–3565; b) I. Granoth, Y. Segall, H. Leader, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1978**, 465–468; c) K.-C. Chen, S. E. Ealick, D. van der Helm, J. Barycki, K. D. Berlin, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1170–1177.  
[18] H. Brunner, *Top. Stereochem.* **1988**, *4*, 129.

## Templatgesteuerte Synthesen polymerer Metalcyanide: ein chiraler, nanoporöser Wirt für das $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Ion\*\*

Peter Schwarz, Stefan Eller, Eric Siebel, Tarek M. Soliman†, R. Dieter Fischer\*, David C. Apperley, Nicola A. Davies und Robin K. Harris\*

Professor Erwin Weiß zum 70. Geburtstag gewidmet

Man spricht von molekularer Erkennung, wenn Rezeptor und Substrat oder ein Wirtssystem und dessen potentieller Gast spezifisch miteinander wechselwirken<sup>[1]</sup>. Ein „intelligenter“ Rezeptor/Wirt vermag sich auch verschiedenen Substraten/Gästen strukturell optimal anzupassen<sup>[2]</sup>. Wir haben herausgefunden, daß in die lipophilen Hohlräume des anionischen 3D-Netzwerks von **1** sterisch so ungleiche Gast-Kationen  $\text{G}^{n+}$  wie Methylviologen-Dikationen ( $\text{MV}^{2+}$ ), Cobaltocenium-Ionen [ $\text{CoCp}_2$ ]<sup>+</sup> ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) und  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Ionen eingelagert werden können: Die Topologie des in den Wirt/Gast-Verbindungen **2**<sup>[3a]</sup> und **3**<sup>[4]</sup> vorliegenden, formal dem von **1** gleichenden Wirtgerüsts variiert signifikant in Abhängigkeit vom verwendeten  $\text{G}^{n+}$ -Ion<sup>[3b]</sup>.



[\*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Dr. P. Schwarz, Dr. S. Eller, Dipl.-Chem. E. Siebel, MSc T. M. Soliman  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg  
Telefax: Int. + 40 4123 2893

Prof. Dr. R. K. Harris, Dr. D. C. Apperley, MSc N. A. Davies  
University of Durham, Department of Chemistry  
South Road, GB-Durham DH1 3LE (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 191/3861127

[\*\*] Die Autoren danken dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und dem British Council (ARC-Kooperation), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Nanoporöse Kristalle“), dem ägyptischen Erziehungsministerium („Channel-System“-Förderung), sowie dem EPSRC (National Solid State NMR Service, Durham) für ihre Unterstützung.