

- mon, Oxford, **1991**, S. 269; J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1992**, S. 762.
- [3] Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3729.
- [4] a) J. Halpern, B. R. James, A. L. W. Kemp, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4097; b) J. Halpern, B. R. James, A. L. W. Kemp, *ibid.* **1966**, 88, 5142; c) M. M. Taqui Khan, S. B. Halligudi, S. Shukla, *J. Mol. Catal.* **1990**, 58, 299.
- [5] J. Blum, H. Hummer, H. Alper, *J. Mol. Catal.* **1992**, 75, 153.
- [6] a) W. Hiscox, P. W. Jennings, *Organometallics* **1990**, 9, 1997; b) J. W. Hartman, W. C. Hiscox, P. W. Jennings, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7613.
- [7] a) N. X. Hu, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 6099; b) I. K. Meier, J. A. Marsella, *J. Mol. Catal.* **1993**, 78, 31.
- [8] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 233.
- [9] Der unabhängig hergestellte Komplex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5))_3]$ war ohne zugesetztes Phosphan ähnlich katalytisch aktiv, wobei die katalytische Aktivität jedoch niedriger als bei den Katalysatorsystemen der Methode A lag.
- [10] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524.
- [11] a) O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2302; b) M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Aust. J. Chem.* **1980**, 33, 1471; c) B. P. Sullivan, R. S. Smythe, E. M. Kober, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4701; d) C. Mountassir, T. B. Hadda, H. L. Bozec, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 388, C13; e) S. G. Davies, J. P. McNally, A. J. Smallridge, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 30, 1; f) W. Knaup, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 471; g) C. Bianchini, J. A. Casares, M. Peruzzini, A. Romerosa, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4585; h) G. Poignant, F. Martin, V. Guerchais, *Synlett* **1997**, 913.
- [12] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 197; R. Mahé, Y. Sasaki, C. Bruneau, P. H. Digneuf, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1518; B. M. Trost, G. Dyker, R. J. Kulawiec, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7809; C. A. Merlic, M. E. Pauly, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11319.
- [13] N. M. Kostić, R. F. Fenske, *Organometallics* **1982**, 1, 974; Y. Wakatsuki, N. Koga, H. Yamazaki, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8105; Y. Wakatsuki, N. Koga, H. Werner, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 360.
- [14] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, N. Kumegawa, T. Satoh, J. Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9604.

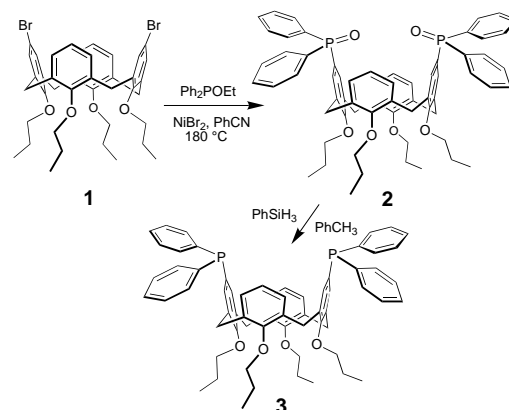
Gezielte Positionierung metallorganischer Komplexfragmente in einem Calix[4]aren-Hohlraum

Catherine Wieser-Jeunesse, Dominique Matt* und André De Cian

Das Interesse an konusförmigen Calix[4]arenen beruht zum großen Teil auf dem Vorhandensein eines durch vier symmetrisch angeordnete Phenoxygruppen an einem Makrocyclus begrenzten Hohlraums.^[1] Bisher basierte die Nutzung derartiger Strukturen weitgehend auf den der Innenseite zugewandten, sich nach einer Seite hin einander nähernden π -Systemen, welche eine schwache Bindung verschiedener

Substrate^[2] darunter auch Metallkationen^[3] ermöglichen. Erstaunlicherweise wurde der Hohlraum – trotz der zunehmenden Verwendung von Calixarenen als Liganden in der Chemie der Übergangsmetalle^[4] – noch nicht dazu benutzt, reaktive, an Übergangsmetallatome gebundene Spezies einzufangen oder einzuschließen.^[5] Die dabei entstehenden molekularen Konstrukte könnten in der Lage sein, am Metallzentrum stattfindende Reaktionen, die von sterischen Bedingungen abhängig sind, zu fördern und dadurch eine Kombination von Regioselektivität und Kontrolle der räumlichen Gestalt zu ermöglichen.^[6] Des weiteren könnten die Wände des Hohlraumes hochreaktive „M-R“-Einheiten vor unerwünschten Nebenreaktionen schützen. Wir berichten hier über die ersten Calix[4]arene, bei denen sich in der größeren Öffnung des Hohlraumes ein metallorganisches Komplexfragment befindet.

Zur Konstruktion solcher Systeme nutzten wir die Koordinationseigenschaften des „hemisphärischen“ Liganden **3**. Dieser ist ein Calix[4]aren mit zwei P^{III} -Zentren, die sich an zwei einander am oberen Rand des Konus gegenüberstehenden *p*-Kohlenstoffatomen befinden. Das Diphosphan **3** wurde aus **1**^[7] in zwei Stufen nach bewährten Verfahren^[8] hergestellt: Zunächst wurde **1** mit $\text{Ph}_2\text{POEt}/\text{NiBr}_2$ zweifach phosphoryliert, wobei das Bis(phosphanoxid) **2** entstand; dieses wurde mit PhSiH_3 quantitativ zu **3** reduziert (Schema 1).

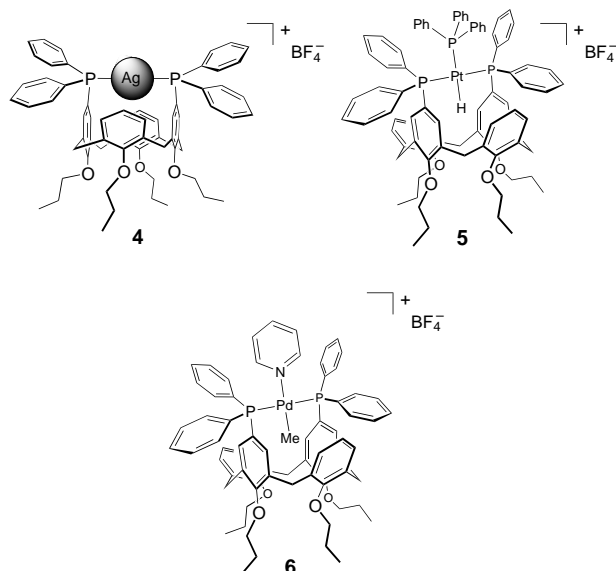


Schema 1. Synthese des hemisphärischen Liganden **3** in zwei Stufen.

Das Diphosphan **3** scheint ein idealer Konstruktionsrahmen für das Zusammensetzen von *trans*-Chelatkomplexen zu sein; es läßt sich z. B. mit einem Äquivalent AgBF_4 zum Komplex **4** umsetzen. Das FAB-Massenspektrum von **4** weist ein starkes Signal bei m/z 1069.6 auf, das auch hinsichtlich des Isotopenpeak-Musters dem Kation $(4 - \text{BF}_4)^+$ entspricht. Die NMR-Daten zeigen, daß **4** C_2 -symmetrisch ist, und die chemische Verschiebung seines ^{31}P -NMR-Signals ist in Einklang mit der angenommenen Struktur.^[9]

Die obigen Untersuchungen hatten – was durchaus überraschte – ergeben, daß die Phosphangruppen nach wie vor hinreichend zugänglich sind, um Ag^+ -Ionen koordinativ binden zu können; nun wurden anspruchsvollere Ziele verfolgt. Die Umsetzung von **3** mit $[\text{PtH}(\text{thf})(\text{PPh}_3)_2]^+$ in siedendem thf lieferte quantitativ den Platin(II)-Komplex **5**. Wie im Falle von **4** sprechen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten für eine C_2 -Symmetrie des Calixarens. Des weiteren belegt das

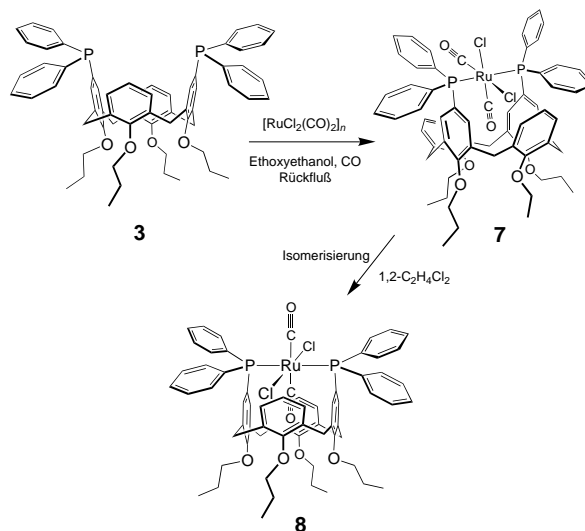
[*] Dr. D. Matt, Dr. C. Wieser-Jeunesse
 Université Louis Pasteur, UMR 7513 CNRS
 Groupe de Chimie Inorganique Moléculaire
 1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)
 Fax: (+33) 3-88-617852
 E-mail: dmatt@chimie.u-strasbg.fr
 Dr. A. De Cian
 Université Louis Pasteur, UMR 7513 CNRS
 Laboratoire de Cristallographie et Chimie Structurale
 4 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)



^{31}P -NMR-Spektrum zweifelsfrei sowohl die *trans*-überbrückende Stellung des Diphosphans als auch die Existenz zweier Arten von Phosphoratomen (die Phosphoratome am Calixaren erscheinen als Dublett mit ^{195}Pt -Satelliten: $\delta = 15.0$; $J(\text{P}, \text{P}') = 20 \text{ Hz}$, $J(\text{P}, \text{Pt}) = 2706 \text{ Hz}$). Der sperrige PPh_3 -Ligand, der sich in *trans*-Stellung zum Hydridliganden befindet, erzwingt eine Ausrichtung der Pt-H-Bindung zum Hohlraum des Calixarens hin. Das Signal des Hydridatoms tritt bei ca. 1.3 ppm höherem Feld auf als im Falle des verwandten Kations $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)_3]^+$ ^[10], was den starken Abschirmeffekt der beiden unmittelbar benachbarten Phenoxyringe widerspiegelt. Anders als andere Komplexe vom Typ $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{O})\text{P})]^+$ mit einem *trans*-überbrückenden Diphosphan^[11] geht **5** in Lösung keine *cis/trans*-Isomerisierung ein. Da nur das *trans*-Isomer die stereochemischen Eigenschaften aufweist, die erforderlich sind, damit das Hydridatom im Hohlraum platziert werden kann, bestätigt die geringe Neigung zur Isomerisierung die Stabilität des Einschlußkomplexes.

In dem Bestreben, größere metallorganische Fragmente in dem Hohlraum zu fixieren, wurde **3** in thf mit dem Tetrafluoroborat des kationischen Alkylpalladiumkomplexes $[\text{PdMe}(\text{cod})(\text{thf})]^+$ (*cod* = 1,5-Cyclooctadien) umgesetzt. Anschließend wurde Pyridin hinzugefügt, woraufhin quantitativ der Komplex **6** entstand. Charakteristische Merkmale von dessen ^1H -NMR-Spektrum sind ein Triplett für die Methylgruppe bei $\delta = -0.79$, ein separates AB-Quartett für die ArCH_2Ar -Brücken und ein virtuelles Triplett für vier (*o-P*)- ArH -Wasserstoffatome ($|^3J(\text{PH}) + ^5J(\text{PH})| = 9 \text{ Hz}$). Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt für die beiden P-Atome ein Singulett bei $\delta = 27.0$ auf. Zweidimensionale NOESY-Spektren (500 MHz) zeigen, daß sich die Methylwasserstoffatome in unmittelbarer Nähe der C-H-Bindungen der beiden phosphorsubstituierten Phenoxyringe befinden. Angesichts der Tatsache, daß der voluminöse Pyridinligand keine vollständige Drehung des Pyridin-Pd-Me-Fragmentes um die P-P-Achse zuläßt, belegen diese Befunde eindeutig den Einschluß der Methylgruppe im Calixarenhohlraum.

Ein weiterer Aspekt der besonderen Komplexbildungseigenschaften des Calixarens **3** wird bei der Positionierung oktaedrischer Metallzentren am „Eingang“ des Hohlrums deutlich. Durch Umsetzung von handelsüblichem Rutheniumtrichlorid mit Kohlenmonoxid in siedendem Ethoxyethanol und anschließende Zugabe von **3** wurde der Ru^{II} -Komplex **7** in hoher Ausbeute erhalten (Schema 2). Die *cis*-



Schema 2. Platzierung eines oktaedrischen Rutheniumkomplexfragments am Eingang des Calixarens **3**.

Anordnung der beiden CO-Liganden wurde aus dem IR-Spektrum abgeleitet, das zwei Absorptionsbanden in der CO-Region aufweist ($\tilde{\nu} = 2072(\text{s})$, $1995(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$). Beim Stehenlassen einer Lösung von **7** in 1,2-Dichlorethan wandelt sich der Komplex langsam in das *trans,trans,trans*-Isomer **8** um ($\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{O}) = 1924(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$). Eine Röntgenstrukturanalyse belegte die *trans*-überbrückende Anordnung des Diphosphans (Abb. 1). Die

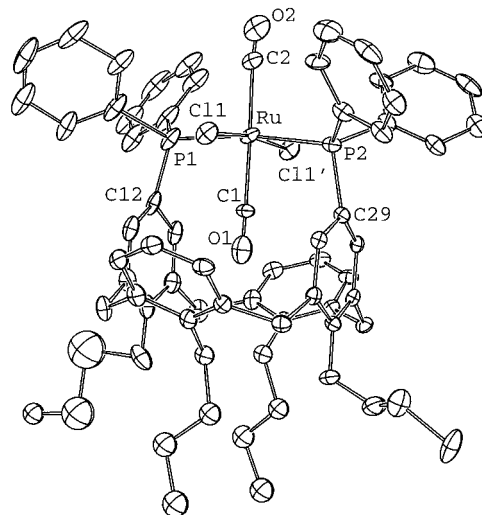


Abb. 1. Struktur des Komplexes **8** (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: Ru-P1 240.9(5), Ru-P2 240.3(5), Ru-Cl1 196(2), Ru-Cl2 188(2), Ru-Cl1 241.0(3), P1-C12 182(2), P2-C29 184(1); P1-Ru-P2 172.2(3), Cl-Ru-Cl 171.9(2), Ru-P(1)-C(12) 106.6(5), Ru-P(2)-C(29) 107.2(5). Das Molekül weist eine Spiegelebene auf, in der das Ruthenium- und die Phosphoratome liegen. Alle Kohlenstoffatome der Propoxygruppen an den Phosphan-substituierten Benzolringen sind fehlgeordnet und auf zwei Positionen verteilt.

Struktur ist insofern bemerkenswert, als daß ein Carbonylligand im Calixarenhohlraum eingeschlossen und entlang der Symmetrieachse zwischen die beiden flankierenden P-substituierten Benzolringe eingeschoben ist. Der Abstand zwischen deren Ebenen und der CO-Achse ist recht klein (ca. 2.75 Å) und läßt eine bindende Wechselwirkung zwischen dem sandwichartig eingelagerten CO-Liganden und den beiden Benzolringen vermuten; dafür spricht auch die relativ niedrige $\nu(\text{CO})$ -Frequenz (1924(s) cm^{-1} gegenüber 1998 cm^{-1} für *trans,trans,trans*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂]^[12]).

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter reinem Stickstoff durchgeführt.

2: Ausbeute: 82 %; Schmp. > 280 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.76–7.69 und 7.54–7.48 (20H, PPh₂), 7.40 (d, 4H, *m*-H von OArP, ³J(P,H) = 12 Hz), 6.24 und 6.02 (AB₂-Spinsystem, 6H, *m*- und *p*-H von OAr, ³J = 7.5 Hz), 4.42 und 3.12 (AB-Spinsystem, 8H, ArCH₂Ar, ²J(A,B) = 13 Hz), 4.08 (pseudo-t, 4H, OCH₂, ³J ≈ 8 Hz), 3.60 (t, 4H, OCH₂, ³J = 8 Hz), 1.94 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.82 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.06 (t, CH₃, ³J = 8 Hz), 0.90 (t, CH₃, ³J = 8 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 161.52 und 155.12 (2s, arom. C_q-O), 137.67–122.31 (arom. C-Atome), 77.14 und 76.74 (2s, OCH₂), 30.96 (s, ArCH₂), 23.51 und 23.17 (2s, CH₂CH₃), 10.84 und 9.86 (2s, CH₃); ³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 29.4 (s, PPh₂); Elementaranalyse (%): ber. für C₆₄H₆₆O₆P₂·0.5CHCl₃ (993.18 + 59.69): C 73.58, H 6.37; gef.: C 74.00, H 6.37.

3: Ausbeute: 75 %; Schmp. 230–233 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.37–7.33 (20H, PPh₂), 7.06 (d, 4H, *m*-H von OArP, ³J(P,H) = 8 Hz), 6.29 und 6.11 (AB₂-Spinsystem, 6H, *m*- und *p*-H von OAr, ³J = 8 Hz), 4.41 und 3.06 (AB-Spinsystem, 8H, ArCH₂Ar, ²J(A,B) = 13 Hz), 4.03 (pseudo-t, 4H, OCH₂, ³J ≈ 8 Hz), 3.63 (t, 4H, OCH₂, ³J = 8 Hz), 2.00 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.06 (t, CH₃, ³J = 7.5 Hz), 0.91 (t, CH₃, ³J = 7.5 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 159.80 und 155.10 (2s, arom. C_q-O), 137.25–122.02 (arom. C-Atome), 77.00 und 76.60 (2s, OCH₂), 30.94 (s, ArCH₂Ar), 23.51 und 23.15 (2s, CH₂CH₃), 10.82 und 9.93 (2s, CH₃); ³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = –6.4 (s, PPh₂); Elementaranalyse (%): ber. für C₆₄H₆₆O₄P₂ (961.18): C 79.98, H 6.92; gef.: C 80.18, H 6.74.

4: Ausbeute: 80 %; Schmp. 187–190 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.43–7.37 (24H, arom. H), 6.82 (s, 4H, *m*-H von OArP), 6.18 (t eines B₂A-Spinsystems, 2H, *p*-H von OAr, ³J = 8 Hz), 4.40 und 3.05 (AB-Spinsystem, 8H, ArCH₂Ar, ²J(A,B) = 13 Hz), 4.01 (pseudo-t, 4H, OCH₂, ³J ≈ 8 Hz), 3.70 (t, 4H, OCH₂, ³J = 8 Hz), 1.98 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.89 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.09 (t, CH₃, ³J = 7.5 Hz), 0.83 (t, CH₃, ³J = 7.5 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 157.18 und 156.85 (2s, arom. C_q-O), 136.09–123.02 (arom. C-Atome), 77.64 und 76.59 (2s, OCH₂), 30.85 (s, ArCH₂Ar), 23.91 und 23.57 (2s, CH₂CH₃), 10.79 und 9.80 (2s, CH₃); ³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 10.4 (2d, PPh₂, *J*(¹⁰⁷Ag,P) = 503, *J*(¹⁰⁹Ag,P) = 580 Hz); MS (FAB): *m/z* ber. für C₆₄H₆₆O₄P₂Ag [M – BF₄]: 1069; gef.: 1069.6; Elementaranalyse (%): ber. für C₆₄H₆₆BF₄O₄P₂Ag (1155.86): C 66.51, H 5.76; gef.: C 66.66, H 5.43.

5: Ausbeute: 73 %; Schmp. 226–230 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.42–7.02 und 6.87 (43H, arom. H), 6.24 (t eines B₂A-Spinsystems, 2H, *p*-H von OAr, ³J(A,B) = 6 Hz), 4.44 und 3.09 (AB-Spinsystem, 8H, ArCH₂Ar, ²J(A,B) = 13 Hz), 4.04 (pseudo-t, 4H, OCH₂, ³J ≈ 6 Hz), 3.69 (t, 4H, OCH₂, ³J = 7 Hz), 1.97 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.89 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.10 (t, CH₃, ³J = 9 Hz), 0.92 (t, CH₃, ³J = 7 Hz), –6.93 (dt mit Pt-Satelliten, 1H, PtH, ²J(H,P_{cis}) = 17, ²J(H,P_{trans}) = 167 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 157.39 und 156.70 (2s, arom. C_q-O), 136.40–122.43 (arom. C-Atome), 77.90 und 76.65 (2s, OCH₂), 30.93 (s, ArCH₂), 23.51 und 22.94 (2s, CH₂CH₃), 10.74 und 9.77 (2s, CH₂CH₃); ³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 24.2 (t mit Pt-Satelliten, PPh₃, ²J(PP') = 20, *J*(PPt) = 2120 Hz), 15.0 (d, PPh₂, ²J(PP') = 20, *J*(PPt) = 2706 Hz); MS (FAB): *m/z* ber. für C₈₂H₈₂O₄P₃Pt [M – BF₄]: 1418.5; gef.: 1418.8 (erwartetes Isotopenmuster); Elementaranalyse (%): ber. für C₈₂H₈₂BF₄O₄P₃Pt (1506.38): C 65.38, H 5.49; gef.: C 65.18, H 5.43.

6: Ausbeute: 81 %; Schmp. 163–166 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 7.79 (d, 2H, *o*-H von Pyridin), 7.52 (t, 1H, *p*-H von Pyridin, ³J = 5 Hz), 7.32–7.24 (20H, PPh₂), 7.06–7.00 (m, 6H, *m*- und *p*-H von OAr), 6.79 (br. m, 2H, *m*-H von Pyridin), 6.62 (virtuelles t, 4H, AA'XX'A''A'''-Spinsystem (X = P), 4H, *m*-H von OArP, ³J(P,H) + ⁵J(P',H) = 9 Hz), 4.56 und 3.24 (AB-Spinsystem, 8H, ArCH₂Ar, ²J(A,B) = 13 Hz), 4.15 (pseudo-t, 4H, OCH₂, ³J ≈ 8 Hz), 3.81 (t, 4H, OCH₂, ³J = 7 Hz), 2.06 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.97 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.15 (t, CH₃, ³J = 7 Hz), 0.96 (t, CH₃, ³J = 7 Hz), –0.79 (t, 3H, PdCH₃, *J*(P,H) = 6 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 50 MHz, 25 °C): δ = 157.95 und 157.59 (2s, arom. C_q-O), 151.66–121.56 (arom. C-Atome), 78.32 und 77.08 (2s, OCH₂), 31.32 (s, ArCH₂Ar), 23.98 (s, CH₂CH₃), 11.00 und 9.98 (2s, CH₃); ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121 MHz, 25 °C): δ = 27.0 (s, PPh₂); MS (FAB): *m/z* ber. für C₆₆H₆₆O₄P₂Pd [M – Pyridin – BF₄]: 1081; gef.: 1081.1 (erwartetes Isotopenmuster); Elementaranalyse (%): ber. für C₇₀H₇₄BF₄NO₄P₂Pd (1248.53): C 67.34, H 5.95, N 1.12; gef.: C 67.41, H 6.10, N 0.93.

7: Ausbeute: 84 %; Schmp. > 280 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ = 2072(s) und 1995(s) cm^{-1} ; ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 8.31–8.28 und 7.36–7.34 (20H, PPh₂), 6.82 (virtuelles t, 4H, *m*-H von OArP), 6.81 und 6.65 (B₂A-Spinsystem, 6H, *m*- und *p*-H von OAr, ³J(A,B) = 6 Hz), 4.47 und 3.19 (AB-Spinsystem, 8H, ArCH₂Ar, ²J(A,B) = 13 Hz), 3.99 (pseudo-t, 4H, OCH₂, ³J ≈ 8 Hz), 3.78 (t, 4H, OCH₂, ³J = 7 Hz), 2.02 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.94 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.11 (t, CH₃, ³J = 7.5 Hz), 0.91 (t, CH₃, ³J = 9 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 158.48 und 157.75 (2s, arom. C_q-O), 135.02–123.95 (arom. C-Atome), 78.47 und 76.79 (2s, OCH₂), 31.09 (s, ArCH₂), 23.95 und 23.51 (2s, CH₂CH₃), 11.05 und 10.01 (2s, CH₂CH₃), Signal für C≡O nicht vorhanden; ³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 12.9 (s, PPh₂); MS (FAB): *m/z* ber. für C₆₅H₆₆ClO₃P₂Ru [M – Cl – (CO)]: 1125; gef.: 1125.5 (erwartetes Isotopenmuster); Elementaranalyse (%): ber. für C₆₆H₆₆Cl₂O₆P₂Ru (1189.18): C 66.66, H 5.59; gef.: C 66.54, H 5.63.

8: Ausbeute: 95 %; IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ = 1924(s) cm^{-1} ; ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 7.91–7.89 und 7.37–7.35 (20H, PPh₂), 6.86 und 6.67 (B₂A-Spinsystem, 6H, *m*- und *p*-H von OAr, ³J(A,B) = 7.5 Hz), 6.75 (virtuelles t, ABXX'A'B'-Spinsystem, 4H, *m*-H von OArP, ³J(A,X) ≈ ³J(B,X) ≈ 5 Hz), 4.51 und 3.22 (AB-Spinsystem, 8H, ArCH₂Ar, ²J(A,B) = 13 Hz), 4.14 (pseudo-t, 4H, OCH₂, ³J ≈ 8 Hz), 3.79 (t, 4H, OCH₂, ³J = 7 Hz), 2.01 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.95 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.13 (t, CH₃, ³J = 7.5 Hz), 0.90 (t, CH₃, ³J = 9 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 42.4 (s, PPh₂); Kristallstrukturdaten für **8**·C₂H₄Cl₂: *M*_r = 1288.14, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcm*, *a* = 19.4779(6), *b* = 17.7412(3), *c* = 17.2124(5) Å, *V* = 5947.5(5) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.44 g cm^{–3}, $\mu_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (λ = 0.71073 Å), μ = 0.544 mm^{–1}. Die Daten wurden bei 173 K mit einem Enraf-Nonius-Kappa-CCD-System gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach der Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen *F*_o² verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. *R*₁ = 0.089, *wR*₂ = 0.117 (3296 Werte mit *I* > 3σ(*I*)). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101566“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien dieser Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 8. Mai 1998 [Z11832]

Stichwörter: Calixarene • Intercalationen • P-Liganden • Supramolekulare Chemie

- [1] Siehe z. B.: „Calixarenes“: C. D. Gutsche in *Monographs in Supramolecular Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: J. F. Stoddart), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**; V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785–818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713–745; M. A. van Wageningen, E. Snip, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, H. Boerrigter, *Liebigs Ann.* **1997**, 2235–2245.
- [2] Siehe z. B.: R. Ungaro, A. Pochini, G. Andreotti, P. Domiano, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 197–201; W. Xu, R. J. Puddephatt, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, C. S. Frampton, *J. Incl. Phenom.* **1994**,

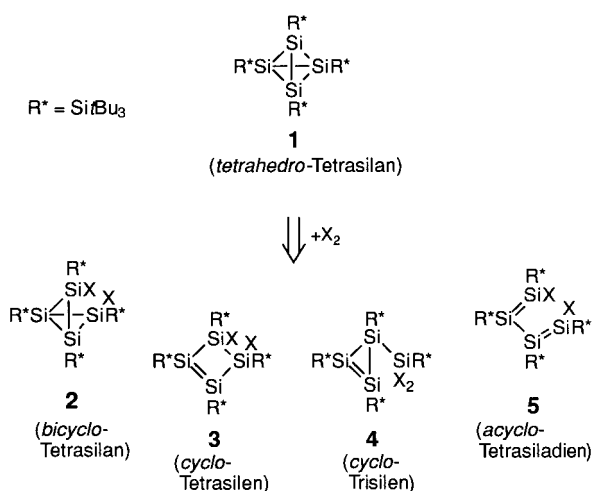
- 19, 277–290; V. C. Gibson, C. Redshaw, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2371–2372; J. L. Atwood, K. T. Holman, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **1996**, 1401–1407; P. D. Beer, M. G. B. Drew, P. B. Leeson, M. I. Ogden, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 246, 133–141; C. L. Raston, J. L. Atwood, P. J. Nichols, I. B. N. Sudria, *Chem. Commun.* **1996**, 2615–2616; R. Abidi, M. V. Baker, J. M. Harrowfield, D. S.-C. Ho, W. R. Richmond, B. W. Skelton, A. H. White, A. Varnek, G. Wipff, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 246, 275–286; A. Ikeda, Y. Suzuki, M. Yoshimura, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1998**, 54, 2497–2508.
- [3] A. Ikeda, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3102–3110.
- [4] D. V. Khasnis, J. M. Burton, J. D. McNeil, H. Zhang, M. Lattman, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1993**, 75, 253–256; C. Dieleman, C. Loeber, D. Matt, A. De Cian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3097–3100; D. M. Roundhill, *Progr. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 533–592; I. Neda, H.-J. Plinta, R. Sonnenburg, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 267–273; B. R. Cameron, S. J. Loeb, *Chem. Commun.* **1996**, 2003–2004; C. Loeber, D. Matt, P. Briard, D. Grandjean, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 513–524; C. Wieser, D. Matt, J. Fischer, A. Harriman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2391–2402; M. Giusti, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1997**, 16, 5610–5612; A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Chem. Commun.* **1997**, 183–184; C. Wieser, C. B. Dieleman, D. Matt, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 165, 93–161.
- [5] Es wurde bereits ein Homooxalix[4]aren-Europiumkomplex beschrieben, in dessen Hohlraum sich ein koordinativ gebundenes Acetonmolekül befindet: Z. Asfari, J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, J. Vicens, A. H. White, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 887–889; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 854–856.
- [6] H. K. A. C. Coolen, P. W. N. M. van Leeuwen, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 906–909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 905–907; M. T. Reetz, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 870–873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 865–867; K. Goto, R. Okazaki, *Liebigs Ann.* **1997**, 2393–2407.
- [7] M. Larsen, M. Jørgensen, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6651–6655.
- [8] V. I. Kalchenko, L. I. Atamas, V. V. Pirozhenko, L. N. Markovsky, *Zh. Obshch. Khim.* **1992**, 62, 2623–2625; S. Ozegowski, B. Costisella, J. Gloede, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1996**, 119, 209–223; C. Loeber, C. Wieser, D. Matt, A. De Cian, J. Fischer, L. Toupet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 166–177.
- [9] M. Camalli, F. Caruso, S. Chaloupka, P. N. Kapoor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1603–1611.
- [10] K. Thomas, J. T. Dümmler, B. W. Renoe, C. J. Nyman, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1795–1799.
- [11] G. Bracher, D. M. Grove, L. M. Venanzi, F. Bachechi, P. Mura, L. Zambonelli, *Helv. Chim. Acta* **1980**, 63, 2519–2530.
- [12] R. Vac, J. H. Nelson, E. B. Milosavljević, L. Solujić, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3831–3836.

Diiodtetrasupersilylcyclotetrasilene ($(t\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{Si}_4\text{I}_2$ – eine Verbindung mit ungesättigtem Si_4 -Ring**

Nils Wiberg,* Harald Auer, Heinrich Nöth, Jörg Knizek und Kurt Polborn

Vor einigen Jahren konnten wir mit dem orangefarbenen Tetrasupersilyl-tetrahedro-tetrasilan R^*_4Si_4 **1** erstmals eine molekulare Siliciumverbindung mit einem Si_4 -Tetraedergerüst synthetisieren ($\text{R}^* = \text{Tri-tert-butylsilyl}$, $\text{Si}t\text{Bu}_3$, Supersilyl).^[1] Wie wir damals anmerkten, zeichnet sich **1** durch hohe Thermo-, Photo-, Wasser- sowie Luftstabilität aus und läßt sich mit Natrium selbst in Anwesenheit von [18]Krone-6 in Benzol unter Normalbedingungen nicht reduzieren. Gegenüber Oxidationsmitteln erwies sich **1** in Lösung weniger unempfindlich; doch ließ sich das Tetrahedran zunächst nur zu komplexen Produktgemischen oxidieren. Nun stellen wir fest, daß sich **1** bei Einwirkung von Iod in äquimolaren Mengen bei Raumtemperatur einheitlich in eine Verbindung der Summenformel $\text{R}^*_4\text{Si}_4\text{I}_2$ umwandelt, über deren Struktur, Reaktivität und Synthese wir hier berichten.

Für $\text{R}^*_4\text{Si}_4\text{I}_2$ sind – falls Wanderungen der Supersilylgruppen bei der Iodierung von R^*_4Si_4 ausgeschlossen werden – die vier isomeren Strukturen **2–5** ($\text{X} = \text{I}$) möglich (Schema 1). Ein bicyclo-Tetrasilan vom Typ **2** konnte erstmals durch Masamune et al. in Form des blaßgelben $t\text{Bu}_2(2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{-Si}_4$ nachgewiesen werden ($t\text{Bu}$ -Gruppen befinden sich an den zentralen Si-Atomen des „ Si_4 -Schmetterlings“).^[2] Eine weitere Verbindung des Typs **2** konnten wir mit farblosem



Schema 1. Isomere mit der Summenformel $\text{R}^*_4\text{Si}_4\text{X}_2$.

[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. H. Auer, Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. J. Knizek, Dr. K. Polborn
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München
Fax: (+49) 89-5902-578

[**] Verbindungen des Siliciums, 124. Mitteilung. Ungesättigte Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen, 53. Mitteilung. Sterisch überladene Siliciumverbindungen, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 123. bzw. 52. Mitteilung: N. Wiberg, S. Wagner, S.-K. Vasisht, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, im Druck; 16. Mitteilung: N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, J. Knizek, I. Krossing, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 333.