

- 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. Cat.* **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, *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. Dixneuf, *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

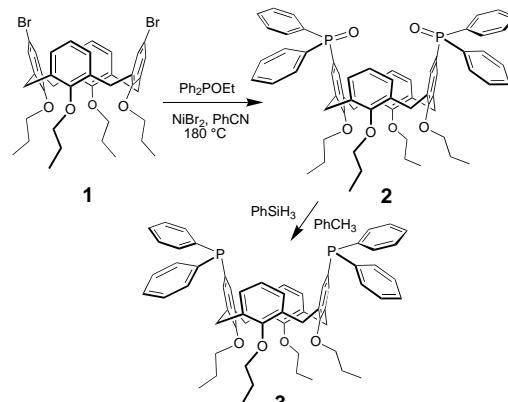
Catherine Wieser-Jeunesse, Dominique Matt\* und André De Cian

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.<sup>[1]</sup> Bisher basierte die Nutzung derartiger Strukturen weitgehend auf den der Innenseite zugewandten, sich nach einer Seite hin einander nähernden  $\pi$ -Systemen, welche eine schwache Bindung verschiedener

[\*] 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 Cristallochimie et Chimie Structurale  
4 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)

Substrate<sup>[2]</sup> darunter auch Metallkationen<sup>[3]</sup> ermöglichen. Erstaunlicherweise wurde der Hohlraum – trotz der zunehmenden Verwendung von Calixarenen als Liganden in der Chemie der Übergangsmetalle<sup>[4]</sup> – noch nicht dazu benutzt, reaktive, an Übergangsmetallatome gebundene Spezies einzufangen oder einzuschließen.<sup>[5]</sup> 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.<sup>[6]</sup> 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.

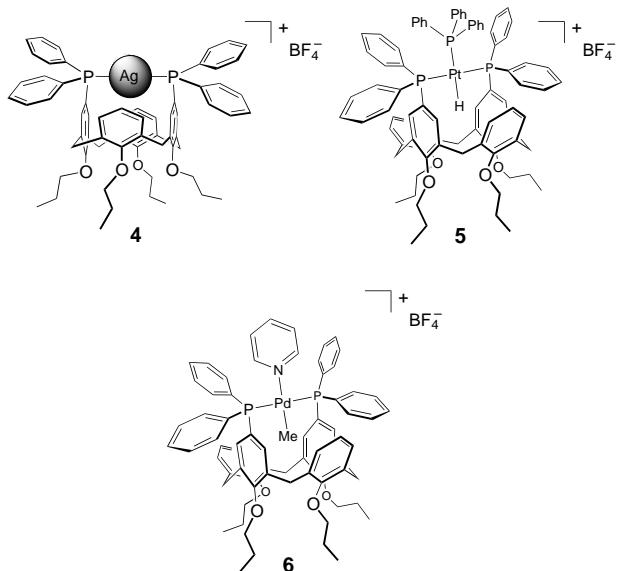
Zur Konstruktion solcher Systeme nutzten wir die Koordinationseigenschaften des „hemisphärischen“ Liganden **3**. Dieser ist ein Calix[4]aren mit zwei  $\text{P}^{\text{III}}$ -Zentren, die sich an zwei einander am oberen Rand des Konus gegenüberstehenden *p*-Kohlenstoffatomen befinden. Das Diphosphan **3** wurde aus **1**<sup>[7]</sup> in zwei Stufen nach bewährten Verfahren<sup>[8]</sup> hergestellt: Zunächst wurde **1** mit  $\text{Ph}_2\text{POEt}$  zweifach phosphoryliert, wobei das Bis(phosphanoxid) **2** entstand; dieses wurde mit  $\text{PhSiH}_3$  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  $\text{AgBF}_4$  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  $(\mathbf{4} - \text{BF}_4)^+$  entspricht. Die NMR-Daten zeigen, daß **4**  $C_2$ -symmetrisch ist, und die chemische Verschiebung seines  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals ist in Einklang mit der angenommenen Struktur.<sup>[9]</sup>

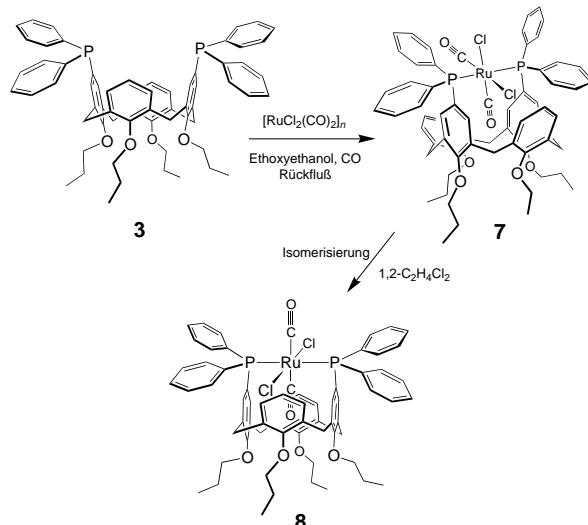
Die obigen Untersuchungen hatten – was durchaus überraschte – ergeben, daß die Phosphangruppen nach wie vor hinreichend zugänglich sind, um  $\text{Ag}^+$ -Ionen koordinativ binden zu können; nun wurden anspruchsvollere Ziele verfolgt. Die Umsetzung von **3** mit  $[\text{PtH}(\text{thf})(\text{PPh}_3)_2]^+$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



<sup>31</sup>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 <sup>195</sup>Pt-Satelliten:  $\delta = 15.0$ ;  $J(P,P') = 20$  Hz,  $J(P,Pt) = 2706$  Hz). Der sperrige  $\text{PPh}_3$ -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  $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)_3]^+$ <sup>[10]</sup>, was den starken Abschirmeffekt der beiden unmittelbar benachbarten Phenoxyringe wider spiegelt. Anders als andere Komplexe vom Typ  $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)(\text{P} \cap \text{P})]^+$  mit einem *trans*-überbrückenden Diphosphan<sup>[11]</sup> 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 plaziert 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind ein Triplet für die Methylgruppe bei  $\delta = -0.79$ , ein separates AB-Quartett für die  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ -Brücken und ein virtuelles Triplet für vier (*o*-*P*)- $\text{ArH}$ -Wasserstoffatome ( $|^3J(\text{PH}) + ^5J(\text{PH})| = 9$  Hz). Im <sup>31</sup>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 Hohlraums deutlich. Durch Umsetzung von handelsüblichem Rutheniumtrichlorid mit Kohlenmonoxid in siedendem Ethoxyethanol und anschließende Zugabe von **3** wurde der  $\text{Ru}^{II}$ -Komplex **7** in hoher Ausbeute erhalten (Schema 2). Die *cis*-



Schema 2. Plazierung 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-Dichlorehthan 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

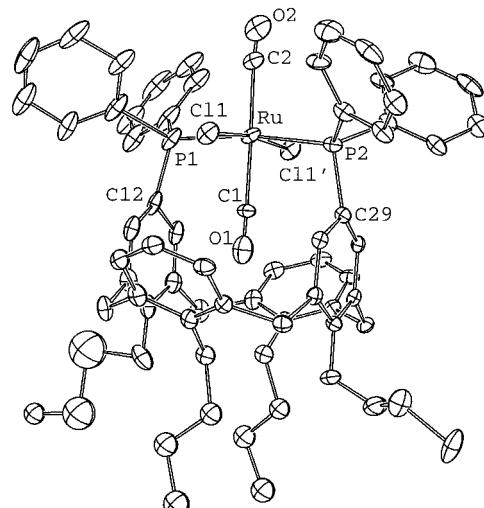


Abb. 1. Struktur des Komplexes **8** (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ru-P1 240.9(5), Ru-P2 240.3(5), Ru-C1 196(2), Ru-C2 188(2), Ru-Cl 241.0(3), P1-C12 182(2), P2-C29 184(1), P1-Ru-P2 172.2(3), Cl-Ru-Cl 171.9(2), Ru-P(1)-C(12) 106.6(5), Ru-P(2)-C(29) 107.2(5). Das Molekül weist eine Spiegelebene auf, in der das Ruthenium- und die Phosphoratome liegen. Alle Kohlenstoffatome der Propoxygruppen an den Phosphor-substituierten Benzolringen sind fehlgeordnet und auf zwei Positionen verteilt.

Struktur ist insofern bemerkenswert, als daß ein Carbonylligand im Calixarenenhohlraum eingeschlossen und entlang der Symmetriearchse 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  $\tilde{\nu}$ (CO)-Frequenz (1924(s) cm<sup>-1</sup> gegenüber 1998 cm<sup>-1</sup> für *trans,trans,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[12]</sup>).

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter reinem Stickstoff durchgeführt.

**2:** Ausbeute: 82%; Schmp. >280°C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 7.76–7.69 und 7.54–7.48 (20H, PPh<sub>2</sub>), 7.40 (d, 4H, *m*-H von OArP,  $^3J$ (P,H) = 12 Hz), 6.24 und 6.02 (AB<sub>2</sub>-Spinsystem, 6H, *m*- und *p*-H von OAr,  $^3J$  = 7.5 Hz), 4.42 und 3.12 (AB-Spinsystem, 8H, ArCH<sub>2</sub>Ar,  $^2J$ (A,B) = 13 Hz), 4.08 (pseudo-t, 4H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J$  ≈ 8 Hz), 3.60 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J$  = 8 Hz), 1.94 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.06 (t, CH<sub>3</sub>,  $^3J$  = 8 Hz), 0.90 (t, CH<sub>3</sub>,  $^3J$  = 8 Hz); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 161.52 und 155.12 (2s, arom. C<sub>q</sub>-O), 137.67–122.31 (arom. C-Atome), 77.14 und 76.74 (2s, OCH<sub>2</sub>), 30.96 (s, ArCH<sub>2</sub>), 23.51 und 23.17 (2s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.84 und 9.86 (2s, CH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 29.4 (s, PPh<sub>2</sub>); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>64</sub>H<sub>66</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub> · 0.5CHCl<sub>3</sub> (993.18 + 59.69): C 73.58, H 6.37; gef.: C 74.00, H 6.37.

**3:** Ausbeute: 75%; Schmp. 230–233°C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 7.37–7.33 (20H, PPh<sub>2</sub>), 7.06 (d, 4H, *m*-H von OArP,  $^3J$ (P,H) = 8 Hz), 6.29 und 6.11 (AB<sub>2</sub>-Spinsystem, 6H, *m*- und *p*-H von OAr,  $^3J$  = 8 Hz), 4.41 und 3.06 (AB-Spinsystem, 8H, ArCH<sub>2</sub>Ar,  $^2J$ (A,B) = 13 Hz), 4.03 (pseudo-t, 4H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J$  ≈ 8 Hz), 3.63 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J$  = 8 Hz), 2.00 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.81 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.06 (t, CH<sub>3</sub>,  $^3J$  = 7.5 Hz), 0.91 (t, CH<sub>3</sub>,  $^3J$  = 7.5 Hz); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 159.80 und 155.10 (2s, arom. C<sub>q</sub>-O), 137.25–122.02 (arom. C-Atome), 77.00 und 76.60 (2s, OCH<sub>2</sub>), 30.94 (s, ArCH<sub>2</sub>Ar), 23.51 und 23.15 (2s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.82 und 9.93 (2s, CH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = -6.4 (s, PPh<sub>2</sub>); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>64</sub>H<sub>66</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (961.18): C 79.98, H 6.92; gef.: C 80.18, H 6.74.

**4:** Ausbeute: 80%; Schmp. 187–190°C (Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 7.43–7.37 (24H, arom. H), 6.82 (s, 4H, *m*-H von OArP,  $^3J$ (P,H) = 8 Hz), 6.18 (t eines B<sub>2</sub>A-Spinsystems, 2H, *p*-H von OAr,  $^3J$  = 8 Hz), 4.40 und 3.05 (AB-Spinsystem, 8H, ArCH<sub>2</sub>Ar,  $^2J$ (A,B) = 13 Hz), 4.01 (pseudo-t, 4H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J$  ≈ 8 Hz), 3.70 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J$  = 8 Hz), 1.98 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.89 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.09 (t, CH<sub>3</sub>,  $^3J$  = 7.5 Hz), 0.83 (t, CH<sub>3</sub>,  $^3J$  = 7.5 Hz); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 157.18 und 156.85 (2s, arom. C<sub>q</sub>-O), 136.09–123.02 (arom. C-Atome), 77.64 und 76.59 (2s, OCH<sub>2</sub>), 30.85 (s, ArCH<sub>2</sub>Ar), 23.91 und 23.57 (2s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.79 und 9.80 (2s, CH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 10.4 (2d, PPh<sub>2</sub>,  $J$ (<sup>107</sup>Ag,P) = 503,  $J$ (<sup>109</sup>Ag,P) = 580 Hz); MS (FAB): *m/z* ber. für C<sub>64</sub>H<sub>66</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Ag [M – BF<sub>4</sub>]: 1069; gef.: 1069.6; Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>64</sub>H<sub>66</sub>BF<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Ag (1155.86): C 66.51, H 5.76; gef.: C 66.66, H 5.43.

**5:** Ausbeute: 73%; Schmp. 226–230°C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 7.42–7.02 und 6.87 (43H, arom. H), 6.24 (t eines B<sub>2</sub>A-Spinsystems, 2H, *p*-H von OAr,  $^3J$ (A,B) = 6 Hz), 4.44 und 3.09 (AB-Spinsystem, 8H, ArCH<sub>2</sub>Ar,  $^2J$ (A,B) = 13 Hz), 4.04 (pseudo-t, 4H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J$  ≈ 6 Hz), 3.69 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J$  = 7 Hz), 1.97 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.89 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.10 (t, CH<sub>3</sub>,  $^3J$  = 9 Hz), 0.92 (t, CH<sub>3</sub>,  $^3J$  = 7 Hz), -6.93 (dt mit Pt-Satelliten, 1H, PtH,  $^2J$ (H,P<sub>cis</sub>) = 17,  $^2J$ (H,P<sub>trans</sub>) = 167 Hz); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 157.39 und 156.70 (2s, arom. C<sub>q</sub>-O), 136.40–122.43 (arom. C-Atome), 77.90 und 76.65 (2s, OCH<sub>2</sub>), 30.93 (s, ArCH<sub>2</sub>), 23.51 und 22.94 (2s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.74 und 9.77 (2s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 24.2 (t mit Pt-Satelliten, PPh<sub>3</sub>,  $^2J$ (PP') = 20,  $J$ (PPt) = 2120 Hz), 15.0 (d, PPh<sub>2</sub>,  $^2J$ (P,P') = 20,  $J$ (P,Pt) = 2706 Hz); MS (FAB): *m/z* ber. für C<sub>82</sub>H<sub>82</sub>O<sub>4</sub>P<sub>3</sub>Pt [M – BF<sub>4</sub>]: 1418.5; gef.: 1418.8 (erwartetes Isotopenmuster); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>82</sub>H<sub>82</sub>BF<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P<sub>3</sub>Pt (1506.38): C 65.38, H 5.49; gef.: C 65.18, H 5.43.

**6:** Ausbeute: 81%; Schmp. 163–166°C (Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  = 7.79 (d, 2H, *o*-H von Pyridin), 7.52 (t, 1H, *p*-H von Pyridin,  $^3J$  = 5 Hz), 7.32–7.24 (20H, PPh<sub>2</sub>), 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,  $^1J$ (P,H) +  $^5J$ (P,H) = 9 Hz), 4.56 und 3.24 (AB-Spinsystem, 8H, ArCH<sub>2</sub>Ar,  $^2J$ (A,B) = 13 Hz), 4.15 (pseudo-t, 4H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J$  ≈ 8 Hz), 3.81 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J$  = 7 Hz), 2.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.97 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.15 (t, CH<sub>3</sub>,  $^3J$  = 7 Hz), 0.96 (t, CH<sub>3</sub>,  $^3J$  = 7 Hz), -0.79 (t, 3H, PdCH<sub>3</sub>,  $J$ (P,H) = 6 Hz); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 50 MHz, 25°C):  $\delta$  = 157.95 und 157.59 (2s, arom. C<sub>q</sub>-O), 151.66–121.56 (arom. C-Atome), 78.32 und 77.08 (2s, OCH<sub>2</sub>), 31.32 (s, ArCH<sub>2</sub>Ar), 23.98 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11.00 und 9.98 (2s, CH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 121 MHz, 25°C):  $\delta$  = 27.0 (s, PPh<sub>2</sub>); MS (FAB): *m/z* ber. für C<sub>65</sub>H<sub>69</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd [M – Pyridin – BF<sub>4</sub>]: 1081; gef.: 1081.1 (erwartetes Isotopenmuster); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>70</sub>H<sub>74</sub>BF<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd (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):  $\tilde{\nu}$ (C≡O) = 2072(s) und 1995(s) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  = 8.31–8.28 und 7.36–7.34 (20H, PPh<sub>2</sub>), 6.82 (virtuelles t, 4H, *m*-H von OArP), 6.81 und 6.65 (B<sub>2</sub>A-Spinsystem, 6H, *m*- und *p*-H von OAr,  $^3J$ (A,B) = 6 Hz), 4.47 und 3.19 (AB-Spinsystem, 8H, ArCH<sub>2</sub>Ar,  $^2J$ (A,B) = 13 Hz), 3.99 (pseudo-t, 4H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J$  ≈ 8 Hz), 3.78 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J$  = 7 Hz), 2.02 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.94 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.11 (t, CH<sub>3</sub>,  $^3J$  = 7.5 Hz), 0.91 (t, CH<sub>3</sub>,  $^3J$  = 9 Hz); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  = 158.48 und 157.75 (2s, arom. C<sub>q</sub>-O), 135.02–123.95 (arom. C-Atome), 78.47 und 76.79 (2s, OCH<sub>2</sub>), 31.09 (s, ArCH<sub>2</sub>), 23.95 und 23.51 (2s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11.05 und 10.01 (2s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), Signal für C≡O nicht vorhanden; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  = 12.9 (s, PPh<sub>2</sub>); MS (FAB): *m/z* ber. für C<sub>65</sub>H<sub>66</sub>ClO<sub>5</sub>P<sub>2</sub>Ru [M – Cl – (CO)]: 1125; gef.: 1125.5 (erwartetes Isotopenmuster); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>66</sub>H<sub>66</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>Ru (1189.18): C 66.66, H 5.59; gef.: C 66.54, H 5.63.

**8:** Ausbeute: 95%; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$ (C≡O) = 1924(s) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  = 7.91–7.89 und 7.37–7.35 (20H, PPh<sub>2</sub>), 6.86 und 6.67 (B<sub>2</sub>A-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, ArCH<sub>2</sub>Ar,  $^2J$ (A,B) = 13 Hz), 4.14 (pseudo-t, 4H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J$  ≈ 8 Hz), 3.79 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J$  = 7 Hz), 2.01 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.95 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.13 (t, CH<sub>3</sub>,  $^3J$  = 7.5 Hz), 0.90 (t, CH<sub>3</sub>,  $^3J$  = 9 Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  = 42.4 (s, PPh<sub>2</sub>); Kristallstrukturdaten für **8** · C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>: *M*<sub>r</sub> = 1288.14, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcm*, *a* = 19.4779(6), *b* = 17.7412(3), *c* = 17.2124(5) Å, *V* = 5947.5(5) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.44 g cm<sup>-3</sup>, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å),  $\mu$  = 0.544 mm<sup>-1</sup>. 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  $F_{\text{c}}^2$  verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. *R*1 = 0.089, *wR*2 = 0.117 (3296 Werte mit *I* > 3σ(*I*)). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) 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 CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 8. Mai 1998 [Z 11832]

**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. Boerriger, *Liebigs Ann.* **1997**, 2235–2245.

[2] Siehe z. B.: R. Ungaro, A. Pochini, G. Andreetti, 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**,

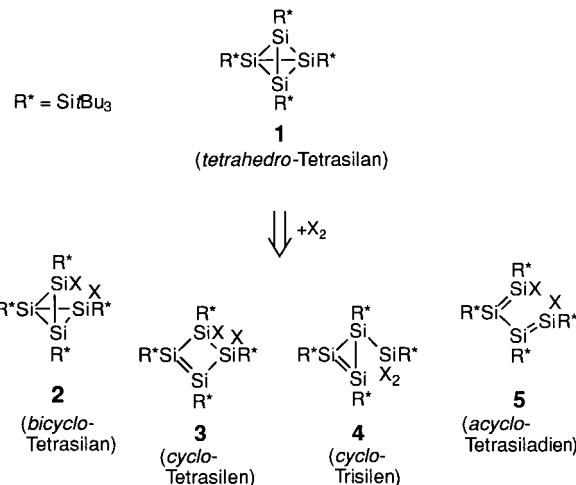
- 19, 277–290; V. C. Gibson, C. Redshaw, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2371–2372; J. L. Atwood, K. T. Holman, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **1996**, 1401–1407; P. D. Beer, M. G. B. Drew, P. B. Leeson, M. I. Ogden, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 246, 133–141; C. L. 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 Homooxacalix[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. Costiella, 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. Dumler, 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*Bu<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>I<sub>2</sub> – eine Verbindung mit  
ungesättigtem Si<sub>4</sub>-Ring\*\***

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

Vor einigen Jahren konnten wir mit dem orangefarbenen Tetrasupersilyl-*tetrahedro*-tetrasilan R<sup>\*</sup>Si<sub>4</sub> **1** erstmals eine molekulare Siliciumverbindung mit einem Si<sub>4</sub>-Tetraedergerüst synthetisieren (R<sup>\*</sup> = *Tri-tert*-butylsilyl, SiBu<sub>3</sub>, Supersilyl).<sup>[1]</sup> 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 stellten wir fest, daß sich **1** bei Einwirkung von Iod in äquimolaren Mengen bei Raumtemperatur einheitlich in eine Verbindung der Summenformel R<sup>\*</sup>Si<sub>4</sub>I<sub>2</sub> umwandelt, über deren Struktur, Reaktivität und Synthese wir hier berichten.

Für R<sup>\*</sup>Si<sub>4</sub>I<sub>2</sub> sind – falls Wanderungen der Supersilylgruppen bei der Iodierung von R<sup>\*</sup>Si<sub>4</sub> ausgeschlossen werden – die vier isomeren Strukturen **2**–**5** (X = I) möglich (Schema 1). Ein *bicyclo*-Tetrasilan vom Typ **2** konnte erstmals durch Masamune et al. in Form des blaßgelben *t*Bu<sub>2</sub>(2,6-Et<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> nachgewiesen werden (*t*Bu-Gruppen befinden sich an den zentralen Si-Atomen des „Si<sub>4</sub>-Schmetterlings“).<sup>[2]</sup> Eine weitere Verbindung des Typs **2** konnten wir mit farblosem



Schema 1. Isomere mit der Summenformel R<sup>\*</sup>Si<sub>4</sub>X<sub>2</sub>.

[\*] 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.