

- [1] a) J. Haggin, *Chem. Eng. News* **1994**, 72(16), 22–25; b) E. M. Kirschner, *Chem. Eng. News* **1994**, 72(25), 13–20; c) D. L. Illman, *Chem. Eng. News* **1994**, 72(36), 22–27; d) P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- [2] a) E. G. Kuntz (Rhône-Poulenc), FR-B 2314910 **1975** [*Chem. Abstr.* **1977**, 87, 101944n]; b) B. Cornils, J. Falbe, *Proc. 4th Int. Symp. Homogeneous Catalysis* (Leningrad, Russland) **1984**, S. 487; c) H. Bach, W. Gick, E. Wiebus, B. Cornils, *8th ICC, Preprints Vol. V* (Berlin) **1984**, S. 417 [*Chem. Abstr.* **1987**, 106, 198051r]; d) E. G. Kuntz, *CHEMTECH* **1987**, 17, 570–575.
- [3] a) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588–1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524–1544; b) C.-J. Li, T.-H. Chan, *Organic Reactions in Aqueous Media*, Wiley, New York, **1997**, 182–183; c) F. Joó, É. Papp, Á. Kathó, *Top. Catal.* **1998**, 5, 113–124; d) B. Cornils, E. G. Kuntz in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 271–339.
- [4] a) F. Monteil, R. Quéau, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, 177–184; b) P. Purwanto, H. Delmas, *Catal. Today* **1995**, 24, 135–140.
- [5] R. V. Chaudhari, B. M. Bhanage, R. M. Deshpande, H. Delmas, *Nature* **1995**, 373, 501–503.
- [6] a) E. Monflier, G. Fremy, Y. Castanet, A. Mortreux, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2450–2452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2269–2271; b) E. Monflier, S. Tilloy, G. Fremy, Y. Castanet, A. Mortreux, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 9481–9484.
- [7] a) B. Fell, G. Pagadagianakis, *J. Mol. Catal.* **1991**, 66, 143–154; b) H. Ding, B. E. Hanson, T. Bartik, B. Bartik, *Organometallics* **1994**, 13, 3761–3763; c) H. Ding, J. Kang, B. E. Hanson, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 124, 21–28; d) B. E. Hanson, H. Ding, C. W. Kohlpaintner, *Catal. Today* **1998**, 42, 421–429.
- [8] a) Z. Jin, Y. Yan, H. Zuo, B. Fell, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 124–128; b) Z. Jin, X. Zheng, B. Fell, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 116, 55–58.
- [9] M. T. Reetz, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 870–873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 865–867.
- [10] Bei der Verwendung temperaturabhängiger Phasentransferkatalysatoren^[8] muss beispielsweise ein organisches Lösungsmittel wie Toluol zugegeben werden, um die Verteilung der Katalysatoren zwischen den Phasen zu begünstigen.
- [11] C. Wieser-Jeunesse, D. Matt, M. R. Yafian, M. Burgard, J. M. Harrowfield, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2* **1998**, 479–502.
- [12] Übersichtsartikel: a) Y. Goldberg, *Phase Transfer Catalysis: Selected Problems and Applications*, Gordon, Berkshire, **1992**, S. 359–366; b) C. M. Starks, C. L. Liotta, M. Halpern, *Phase-Transfer Catalysis: Fundamentals, Applications, and Industrial Perspectives*, Chapman, London, **1994**, S. 179–183.
- [13] Wasserlösliche Calix[n]arene können wegen ihrer Fähigkeit, Einschlussverbindungen zu bilden, als inverse Phasentransferkatalysatoren verwendet werden: S. Shimizu, K. Kito, Y. Sasaki, C. Hirai, *Chem. Commun.* **1997**, 1629–1630.
- [14] Übersichtsartikel über Phosphacalix[n]arene: a) C. Wieser, C. B. Dieleman, D. Matt, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 165, 93–161, zit. Lit.; b) I. S. Antipin, E. Kh. Kazakova, W. D. Habicher, A. I. Kononov, *Russ. Chem. Rev.* **1998**, 67, 905–922.
- [15] Zur Verwendung von Phosphacalix[n]arenen als Liganden für Hydroformylierungskatalysatoren siehe: a) C. Loeber, C. Wieser, D. Matt, A. D. Cian, J. Fischer, L. Toupet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 166–177; b) C. Wieser, D. Matt, J. Fischer, A. Harriman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2391–2402; c) Z. Csók, G. Szalontai, G. Czira, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 570, 23–29; d) R. Paciello, L. Siggel, M. Röper, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2045–2048; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1920–1923.
- [16] a) F. Hamada, T. Fukugaki, K. Murai, G. William, J. L. Atwood, *J. Incl. Phenom.* **1991**, 10, 57–61; b) J. Gloede, S. Ozegowski, A. Köckritz, I. Keitel, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1997**, 131, 141–145; c) C. Wieser-Jeunesse, D. Matt, A. De Cian, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3027–3030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2861–2864; d) I. A. Bagatin, D. Matt, H. Thönnessen, P. Jones, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1585–1591.
- [17] J.-D. van Loon, A. Arduini, L. Coppi, W. Verboom, A. Pochini, R. Ungaro, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5639–5646.
- [18] W. A. Herrmann, G. P. Albanese, R. B. Manetsberger, P. Lappe, H. Bahrman, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 893–895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 811–813.
- [19] S. Shinkai, K. Araki, T. Tsubaki, T. Arimura, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 2297–2299.
- [20] Die Umsetzung von **1a** und **1b** mit [Rh(acac)(CO)₂] in CD₃OD lieferte Rh-Komplexe mit Phosphacalix[4]aren-Liganden, die durch ³¹P-NMR-Spektroskopie identifiziert wurden: Beispielsweise wies das Spektrum des Systems **1b**/[Rh(acac)(CO)₂] zwei Dubletts bei $\delta = 45.2$ ($J(\text{P,Rh}) = 173$ Hz) und 45.7 ($J(\text{P,Rh}) = 174$ Hz) auf.
- [21] DMCD kann mit TPPTS Einschlussverbindungen bilden, die Moleküle in die organische Phase überführen können. Eine analoge Bildung von Einschlussverbindungen aus unmodifizierten β - und γ -CDs und TPPTS wurde bereits nachgewiesen: E. Monflier, G. Fremy, Y. Castanet, A. Mortreux, *New J. Chem.* **1999**, 23, 469–472. Daher ist es möglich, den Rh-Komplex auf diese Weise aus der wässrigen in die organische Phase zu überführen.

Zum Raumbedarf von Dendrimeren: das Abfädeln von Rotaxanen**

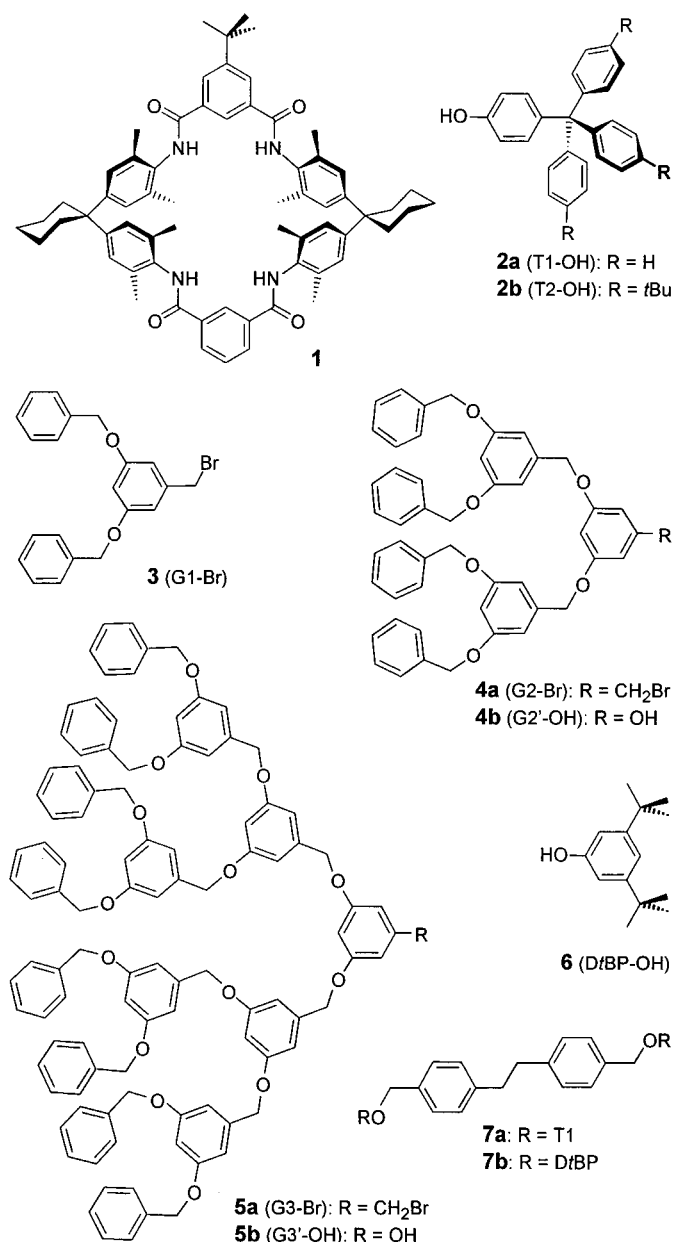
Gosia M. Hübner, Guido Nachtsheim, Qian Yi Li, Christian Seel und Fritz Vögtle*

Dendrimere sind aufgrund der Flexibilität ihrer Bausteine im Allgemeinen keine starren Moleküle.^[1] Dies macht es schwierig, ihre Größe mit der von entsprechend voluminösen, aber starrereren „konventionellen“ Molekülen in Relation zu setzen. Wir berichteten kürzlich über die Auswirkungen geringfügiger Änderungen der Reif- und Stoppergröße auf das Abfädelverhalten von Rotaxanen.^[2–4] Dies regte uns an, den effektiven Raumbedarf von Dendrons beispielsweise des Fréchet-Typs^[5] mit dem von „konventionellen“, also nicht-dendritischen Stoppern durch Bestimmung der Stabilität der mechanischen Bindung zu vergleichen und somit zu einer Art Größenrangliste zu kommen.^[6–9]

Als Templatsynthesemethode für die neuen Rotaxane **8**–**10** (siehe Schema 1) setzten wir unser neues Trappingverfahren ein, das sich der intermediären Komplexierung anionischer Stopperbausteine durch neutrale makrocyclische Isophthaloylamide wie **1** bedient und nach Reaktion mit elektrophilen Stoppern zu Rotaxanen mit Phenyletherachsen führt.^[10] Zunächst setzten wir das Tetralactam **1**^[11] in Gegenwart von *p*-Tritylphenol **2a** (T1-OH) und K₂CO₃ mit den dendritischen Bromiden **3**, **4a** und **5a** der ersten, zweiten bzw. dritten Generation (G1-Br, G2-Br und G3-Br) um. Während mit dem G1-Stopper kein Rotaxan, sondern nur die freie Achse isoliert werden konnte, entstanden die Rotaxane **8a**

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. G. M. Hübner, Dr. G. Nachtsheim, Dipl.-Chem. Q. Y. Li, Dr. C. Seel
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-735662
E-mail: voegt@uni-bonn.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (Vo 145/47-1). Wir danken Dr. S. Höger, MPI für Polymerforschung, Mainz, für hilfreiche Diskussionen.

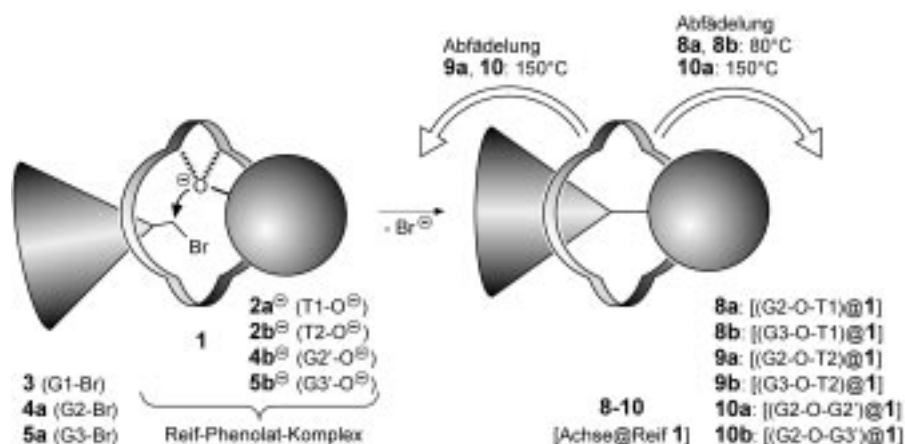


und **8b** mit dem G2- bzw. G3-Stopper in 14 bzw. 7% Ausbeute (Schema 1). Offensichtlich ist die erste Generation (G1) zu klein, um das Abfädeln des vermutlich intermediär entstehenden (Pseudo-)Rotaxans verhindern zu können. Die Ausbeuten der entsprechenden Rotaxane **9a** und **9b** mit dem voluminöseren *tert*-Butyl-substituierten Tritylstopper **2b** (T2-OH)^[12] lagen bei 15 bzw. 17%. Um die mittelgroßen G2- und T2-Bausteine einordnen zu können, musste zusätzlich das „doppelt dendritische“ Rotaxan **10b** mit G2-O-G3' als Achse hergestellt werden, dessen Abfädeln mit dem des (G2-O-T2)-Rotaxans **9a** zu vergleichen war. Hierzu wurde zunächst das bisher unbekannte G3'-Phe-

nol-Dendron **5b** (G3'-OH) aus 5-Acetoxyresorcin^[13] und G2-Br **4a** synthetisiert.^[14] Die Umsetzung des neuen nucleophilen Dendrons **5b** mit **4a** in Gegenwart von **1** führte zur Bildung von 1.5% des Rotaxans **10b**. Analog wurde 1% des Rotaxans **10a** mit der (G2-O-G2')-Achse aus **1**, **4a** und dem ebenfalls neuen G2'-Phenol **4b** erhalten. Die Rotaxanausbeuten waren generell deutlich niedriger als in früheren Trappingsynthesen mit nichtdendritischen Bausteinen, die teilweise quantitativ abliefen.^[10] Vermutlich ist dies auf die sterische Abschirmung der Brommethylgruppe durch die ausladenden, flexiblen dendritischen Reste einerseits und die gleichzeitige Abschirmung des Phenolatsauerstoffatoms im Komplex mit dem Reif andererseits zurückzuführen. Möglicherweise ist bei den dendritischen Phenolaten **4b** und **5b** auch noch die Komplexierung sterisch beeinträchtigt und somit der Templat-effekt vermindert.^[15]

Während bei Raumtemperatur alle Rotaxane unbegrenzt mechanisch stabil waren, zeigten die Spektren der beiden Rotaxane **8a** und **8b**, deren Achsen (G2-O-T1 bzw. G3-O-T1) jeweils einen Tritylstopper tragen, nach einigen Stunden bei 80 °C deutlich die Signale der freien Komponenten. Die quantitative Auswertung ergab Halbwertszeiten von elf Stunden für **8a** und von zwölf Stunden für **8b**, was im Rahmen der Genauigkeit der Methode kein signifikanter Unterschied ist. Das Rotaxan **[7a@1]**,^[10a] dessen Achse ein relativ langes Bibenzyl-Mittelstück enthält, fädelte jedoch nur mit einer Halbwertszeit von 34 Stunden ab, obwohl hier der Reif über beide T1-Endgruppen schlüpfen kann. Offenkundig wird diese langsamere Abfädelkinetik durch die deutlich längere und flexiblere Achse bewirkt. Das analoge Rotaxan **[7b@1]** mit den kleineren 3,5-Di-*tert*-butylphenyl(DtBP)-Stopperrn fädelte bereits bei Raumtemperatur langsam ab (ca. 10% in 48 h).^[10a]

Demgegenüber zeigten die Spektren der Rotaxane mit dem größeren *tert*-Butyl-substituierten Tritylstopper (T2) oder zwei dendritischen Stopperrn (G2 bzw. G3) bei 80 °C auch nach vielen Stunden keine Veränderungen. Um den Raumbedarf dieser drei Stopper miteinander vergleichen zu können, wurden daraufhin Abfädelversuche bei noch höherer Temperatur (150 °C) durchgeführt.^[16] In den NMR-Spektren der Rotaxane **9a**, **10a** und **10b**, deren Achsen jeweils mindestens ein Dendron der zweiten Generation tragen



Schema 1. Illustration der Trappingsynthese dendritischer Rotaxane durch den nucleophilen Angriff eines Reif-Phenolat-Komplexes auf ein Stopperbromid.

(G2-O-T2, G2-O-G2' bzw. G2-O-G3'), tauchten hierbei nach einiger Zeit jeweils die Signale der freien Komponenten auf. Einzig das Spektrum des G3-T2-Rotaxans **9b** mit einem Dendron der dritten Generation und einem substituierten Tritylstopper (G3-O-T2) zeigte kaum Veränderungen. Die deutlichen Linienverbreiterungen und starken Signalüberlappungen in den Spektren der beiden „doppelt dendritischen“ Rotaxane **10a** und **10b** ließen zwar eine exakte Quantifizierung der Abfädelgeschwindigkeit nicht zu, jedoch konnten Halbwertszeiten von 15–20 Stunden abgeschätzt werden. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Rotaxane **9a**, **10a** und **10b** jeweils über das Dendron der zweiten Generation abfädeln, dieses also einen geringeren „dynamischen“ Raumbedarf hat als der substituierte Tritylbaustein (T2).

Abbildung 1 zeigt die Kalottenmodelle der hier eingesetzten Stopperbausteine. Sie verdeutlichen, dass man insbeson-

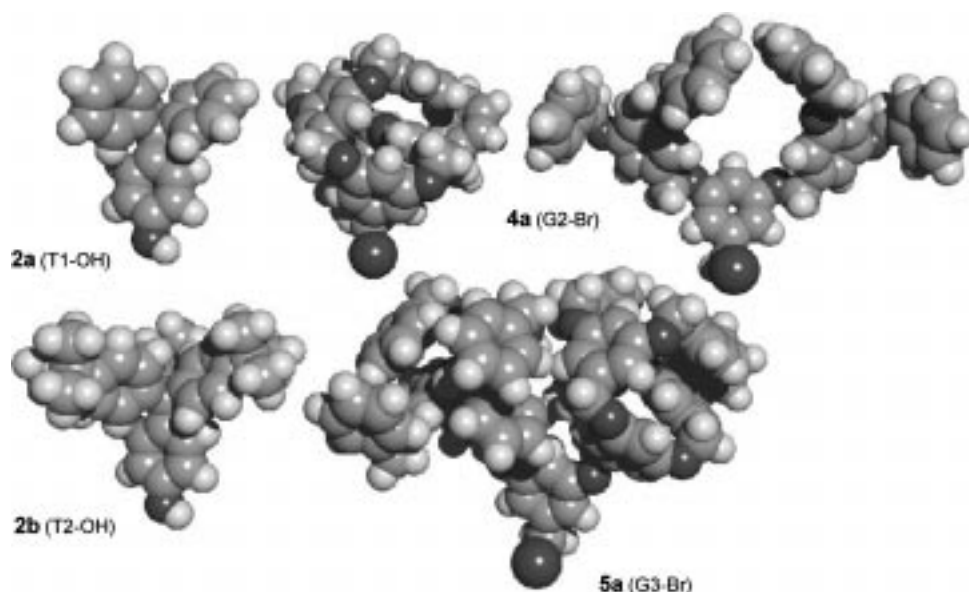


Abbildung 1. MM2-energieminimierte Kalottenmodelle der Stopperbausteine; die Heteroatome sind dunkel getönt. Das G2-Bromid **4a** ist zur Veranschaulichung der Problematik in einer „kompakten“ und in einer (energetisch ungünstigeren) „offenen“ Konformation gezeigt. Die Konformationen der Dendrons wurden aus willkürlich ausgewählten Startkonformationen erhalten.

dere die „Größe“ von G2 im Vergleich zu den beiden Tritylstoppnern nicht ohne weiteres intuitiv einschätzen kann und erst das Abfädelverhalten die Erstellung einer Rangfolge zulässt. Aufgrund der Betrachtung der Molekülmodelle kann sicher davon ausgegangen werden, dass die dritte Fréchet-Generation den größten Raumbedarf aller hier eingesetzten Stopper hat. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich folgende empirische Reihe des effektiven Raumbedarfs voluminöser Substituenten erstellen: G1 < DrBP < T1 < G2 < T2 < G3.

Diese Größenvergleiche zeigen, dass die „Rotaxanierung“ von Dendrons und ihr anschließendes mechanisches Abfädeln eine nützliche Methode ist, um in Zukunft eine konkretere Vorstellung vom „dynamischen Raumbedarf“ auch anderer Typen von Dendrimeren zu bekommen und eine umfassende Rangfolge unterschiedlicher Typen von Stoppern und Reifen zu erstellen. Dies zu wissen wäre beispielsweise wichtig bei Membranreaktoren mit dendritischen Katalysatorträgern, die größer sein müssen als die

Poren, um nicht mit den Produkten durch die Membran zu entweichen.^[17] Die überraschend starke Abhängigkeit des Abfädelns von der Länge des Achsenmittelstücks, wie beim Vergleich der Rotaxane **8a** und **8b** mit **[7a@1]** festgestellt, wird gegenwärtig genauer untersucht, ebenso wie die Stabilität von Rotaxanen mit dendritischen Stoppern aus aliphatischen Bausteinen unterschiedlicher Länge. Moleküldynamische Simulation des Abfädelns von Dendrimerstoppern im Vergleich mit konventionellen wären eine nützliche Ergänzung der experimentellen Ergebnisse.

Experimentelles

Synthese der Phenol-Dendrimere G2'-OH **4b** und G3'-OH **5b**: Ein Gemisch aus 0.5 mmol 5-Acetoxyresorcin, 1 mmol des entsprechenden Bromids **3** bzw. **4a**, 0.1 mmol Dibenzo[18]kronen-6 und 1 mmol K₂CO₃ in 15 mL Aceton wurde 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Die anorganischen

Salze wurden abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde anschließend mit 1 mmol NaOMe in 15 mL MeOH 1 d unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde erneut zur Trockene eingengt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit CH₂Cl₂ gab jeweils etwa 60% eines farblosen Feststoffs. Exemplarisch die analytischen Daten von **5b**: *R*_f = 0.15 (CH₂Cl₂); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 4.89, 4.94 und 5.01 (3s, 4H, 8H bzw. 16H, OCH₂), 6.05 (s, 2H, Phloroglucin-H-2/6), 6.21 (s, 1H, Phloroglucin-H-4), 6.53 und 6.63 (2s, 2H und 4H, Resorcin-H2), 6.57 und 6.67 (2s, 4H und 8H, Resorcin-H4/6), 7.3–7.4 (m, 40H, Phenyl); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 69.84 und 69.98 (OCH₂), 94.74 und 95.40 (Phloroglucin-CH), 101.52 und 106.31 (Resorcin-CH), 127.12, 127.89 und 128.47 (Phenyl-CH), 136.69, 139.17, 157.48, 160.03, 160.54 (alle C_q); FAB-MS: *m/z*: 1579.5 [MH⁺].

Die Rotaxane **8–10** wurden nach dem gleichen Verfahren synthetisiert, wie andere Rotaxane mit Phenyletherachsen zuvor.^[10a] FAB-MS: **4b**: *m/z*: 731.2 [MH⁺]; **5b**: *m/z*: 1579.5 [MH⁺]; MALDI-TOF-MS: **8a**: *m/z*: 2045.2 [M+Na⁺]; **8b**: *m/z*: 2895.5 [M+Na⁺]; **9a**: *m/z*: 2213.9 [M+Na⁺], 2230.2 [M+K⁺]; **9b**: *m/z*: 3063.1 [M+Na⁺]; **10b**: *m/z*: 3285.1 [M+Na⁺].

Das Abfädeln der Rotaxane wurde in [D₆]DMSO durchgeführt und NMR-spektroskopisch anhand der Integration geeigneter Signale der Rotaxane sowie ihrer entstehenden freien Komponenten verfolgt.

Eingegangen am 30. September 1999 [Z14084]

- [1] Übersichten: G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules*, WILEY-VCH, Weinheim, **1996**; „Dendrimers“: *Top. Curr. Chem.* **1998**, *197*; D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119–157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138–175; B. I. Voit, *Acta Polym.* **1995**, *46*, 87–99; N. Ardoin, D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 875–909; D. K. Smith, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1351–1361; H.-F. Chow, T. K.-K. Mong, M. F. Nongrum, C.-W. Wan, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8543–8660; O. A. Matthews, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1–56; M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 934–955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 884–905.

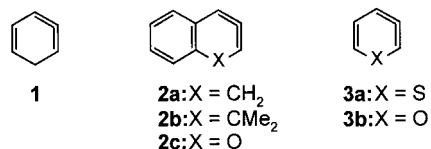
- [2] C. Heim, A. Affeld, M. Nieger, F. Vögtle, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 746–759; es wurde gezeigt, dass das Abfädeln einer Kinetik erster Ordnung unterliegt.
- [3] Auffädel(„Slipping“-)-Synthesen: a) M. Händel, M. Plevoets, S. Gestermann, F. Vögtle *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1248–1250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1199–1201; b) D. B. Amabilino, M. Asakawa, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Belohradsky, A. Credi, M. Higuchi, F. M. Raymo, T. Shimizu, J. F. Stoddart, M. Venturi, K. Yase, *New J. Chem.* **1998**, 959–972; zit. Lit.
- [4] Übersichten: G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Academic Press, New York, **1971**; D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2725–2825; H. W. Gibson in *Large Ring Molecules* (Hrsg.: J. A. Semlyen), Wiley, Chichester, **1996**, S. 191–262; *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini), Pergamon, Oxford, **1996**; R. Jäger, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 966–980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 930–944; *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots* (Hrsg.: J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker), WILEY-VCH, Weinheim, **1999**.
- [5] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1010–1013.
- [6] Erste Arbeiten zur Größenkomplementarität von Tritylstoppnern und makrocyclischen Reifen: I. T. Harrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 231–232; I. T. Harrison, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 301–304; G. Schill, W. Beckmann, N. Schweikert, H. Fritz, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2647–2655.
- [7] Zur Auswirkung von Reif- und Stoppergrößen auf die Synthese von Polyesterrotaxanen: H. W. Gibson, S. Liu, P. Lecavalier, C. Wu, Y. X. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 852–874.
- [8] Computer-modelliertes Abfädeln von Rotaxanen: F. M. Raymo, K. N. Houk, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9318–9322.
- [9] Synthese stabiler Rotaxane mit dendritischen Stoppern: D. B. Amabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, C. L. Brown, A. Credi, J. M. J. Fréchet, J. W. Leon, F. M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12012–12020.
- [10] a) G. M. Hübner, J. Gläser, C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 395–398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 383–386; b) C. Reuter, W. Wienand, G. M. Hübner, C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2692–2697; c) G. M. Hübner, C. Reuter, C. Seel, F. Vögtle, *Synthesis* **2000**, 5, 103–108; d) C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 21–24.
- [11] F. Vögtle, M. Händel, S. Meier, S. Ottens-Hildebrandt, F. Ott, T. Schmidt, *Liebigs Ann.* **1995**, 739–743; siehe auch: C. A. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 749–751.
- [12] H. W. Gibson, S.-H. Lee, P. T. Engen, P. Lecavalier, J. Sze, Y. X. Shen, M. Bheda, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3748–3756.
- [13] 5-Acetoxyresorcin wurde nach Standardmethoden aus Phloroglucin, Acetylchlorid und Triethylamin in THF synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit CH₂Cl₂/MeOH (20/1) gereinigt (*R_f* = 0.54); G. M. Hübner, F. Vögtle, unveröffentlicht.
- [14] Phenol-Dendrimere: H.-F. Chow, I. Y.-K. Chan, C. C. Mak, M.-K. Ng, *Tetrahedron* **1996**, 52, 4277–4290.
- [15] Die sterischen Effekte der Dendrons spiegeln sich auch in den langen Reaktionszeiten wider. Während sonst die Umsetzung nach einigen Tagen abgeschlossen war, musste hier bis zu vier Wochen bis zum vollständigen Abreagieren der Ausgangsverbindungen gerührt werden. Des Weiteren entstanden jeweils zwischen 77 % (bei **9b**) und 94 % (bei **10b**) der freien Achse.
- [16] Um sicherzustellen, dass unter diesen drastischen Bedingungen die zu beobachtenden Veränderungen in den NMR-Spektren in der Tat durch mechanisches Abfädeln bewirkt werden und nicht etwa durch chemische Zersetzung, haben wir die freien Komponenten der Rotaxane, also das Tetralactam **1** und die Achsen, den gleichen Bedingungen ausgesetzt. Tatsächlich wurde eine langsame Verfärbung der Lösungen der Achsen sowie leichte Veränderungen in den Spektren beobachtet; diese Prozesse waren jedoch signifikant langsamer als die auftretenden Veränderungen in den Spektren der Rotaxane.
- [17] N. Brinkmann, D. Giebel, G. Lohmer, M. T. Reetz, U. Kragl, *J. Catal.* **1999**, 183, 163–168.

Synthese eines isolierbaren Diphosphaisobenzols und eines stabilen cyclischen Allens mit sechs Ringatomen**

Michael A. Hofmann, Uwe Bergsträßer, Guido J. Reiß, László Nyulászi und Manfred Regitz*

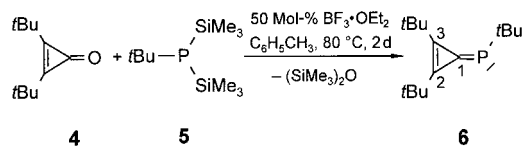
Professor Manfred Meisel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Synthese ungewöhnlicher Benzolisomere, die eine Ringspannung aufweisen, ist in den letzten Jahren auf zunehmendes Interesse gestoßen. Neben Cyclohexa-1,2,3-trien und Cyclohex-1-en-3-in^[1] zählt hierzu Cyclohexa-1,2,4-trien **1**, das ebenfalls ein Isobenzol ist und in mehreren theoretischen Arbeiten untersucht wurde.^[2] Christl et al. gelang 1992 die Synthese von **1** nach der Doering-Moore-Skattebøl-Methode und der chemische Nachweis durch Abfangreaktionen.^[3] Außerdem kann **1** durch Thermolyse von 1,3-Hexadien-5-in hergestellt werden.^[4]



Die benzoanellierten Isobenzole **2a**^[3] und **2b**^[5] und das Sauerstoffanalogon **2c**^[6] sowie das Heteroatom-substituierte Isobenzol **3a**^[7] wurden ebenfalls hergestellt und abgefangen. Daneben werden substituierte Cyclohexa-1,2,4-triene vom Typ **1** und **3b** als nicht nachweisbare Zwischenstufen bei [4+2]-Cycloadditionen von Eninen bzw. Acylacetylenen mit Alkinen diskutiert.^[8] Wir berichten hier über die Synthese des bei Raumtemperatur stabilen 1*H*-5δ²-Diphosphinins **8a** und des daraus erhältlichen cyclischen Allens **10** (siehe Schema 2).

Ausgangspunkt der hier beschriebenen Reaktionen ist die Synthese des bislang unbekannten Phosphatriäfulvens **6** aus **4** und **5**^[9] (Schema 1). Die Struktur von **6** ergibt sich aus den



Schema 1. Synthese von **6**.

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. M. A. Hofmann, Dr. U. Bergsträßer, Dr. G. J. Reiß
 Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
 Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)
 Fax: (+49) 631-205-3921
 E-mail: regitz@rhrk.uni-kl.de
 Prof. Dr. L. Nyulászi
 Technical University of Budapest
 Department of Inorganic Chemistry
 1521 Budapest (Ungarn)

[**] Phosphorverbindungen, 147. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“) gefördert. – 146. Mitteilung: C. Peters, F. Tabellion, A. Nachbauer, U. Fischbeck, F. Preuss, M. Regitz, *Organometallics*, **2000**, im Druck.