

Dreifach-verbrückte Diphosphane mit von innen nach außen invertierender Konfiguration**

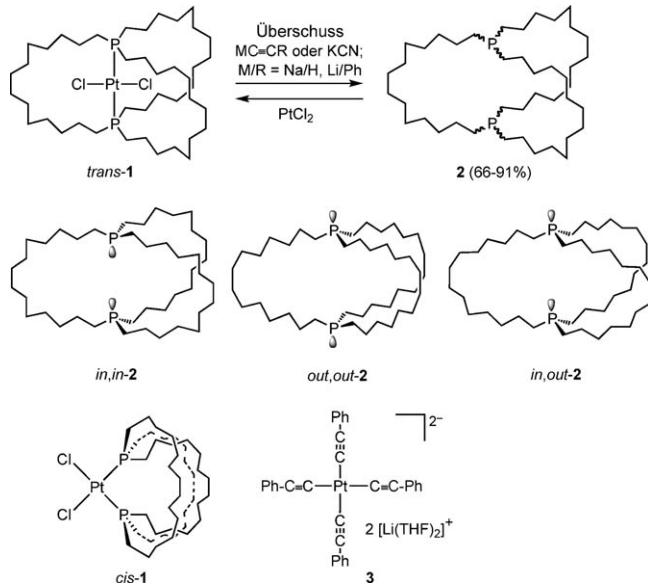
Michael Stollenz, Michał Barbasiewicz, Agnieszka J. Nawara-Hultsch, Tobias Fiedler, Ryan M. Laddusaw, Nattamai Bhuvanesh und John A. Gladysz*

Makromolekulare Verbindungen und auch kleinere Moleküle, die hinsichtlich ihrer Topologie komplexen dynamischen Prozessen unterliegen, welche beispielsweise zu molekularen Knoten^[1] und gefalteten Strukturen^[2] führen, haben beachtliches Interesse geweckt. Sehr viel weniger wurde hingegen beobachtet, dass bestimmte Arten von Molekülen, beispielsweise makrocyclisch-dicyclische (makrodicyclische) Verbindungen, in der Lage sind, sich selbst von innen nach außen umzulagern.^[3] Dieser Vorgang wurde als „homöomorphe Isomerisierung“ bezeichnet,^[4] wobei dieser Prozess sowohl mit entarteten als auch nicht-entarteten energetischen Grundzuständen verbunden sein kann. Bis 1996^[5] wurde über nur vier Fälle dieser Art berichtet, die mithilfe spektroskopischer Methoden fundiert belegt werden konnten.^[5] Da unseres Wissens keine weiteren Beispiele seitdem bestätigt worden sind, liegt die Herausforderung nahe, derartige Gleichgewichtsprozesse auch für andere makrodicyclische Verbindungen NMR-spektroskopisch zu untersuchen.^[6]

Hier berichten wir über diese Art von Moleküldynamik – die sowohl zu zwei entarteten als auch zu energetisch unterschiedlichen Grundzuständen führen kann – anhand dreier Stereoisomere eines makrodicyclischen aliphatisch dreifach-verbrückten Diphosphans (welche sich durch *in,in*-, *out,out*- und *in,out*-Orientierungen der freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen voneinander unterscheiden^[3]). Im nicht-entarteten Fall sind die beiden freien Elektronenpaare des Käfigphosphans entgegengesetzt zueinander nach innen (*in,in*) oder nach außen (*out,out*) gerichtet. Die hier beschriebenen moleküldynamischen Prozesse sind potentiell dazu geeignet, Lewis-Säuren als Gastmoleküle aufzunehmen, zu transportieren und an bestimmten Orten wieder abzugeben. Ein analoges dynamisches Verhalten wurde kürzlich im Zusammenhang sowohl mit einem dreifach-verbrückten

Hexaaryldiphosphan^[6b] als auch mit anderen aromatischen dreifach-verbrückten Diphosphorverbindungen diskutiert.^[6a,c]

Den Ausgangspunkt unserer Untersuchung bildet der Platindichloridkomplex *trans*-**1** (Schema 1), in dem drei (CH₂)₁₄-Ketten die beiden *trans*-ständigen Phosphordonor-



Schema 1. Herstellung und Rekomplexierung des dreifach-verbrückten Diphosphans **2**.

atome miteinander verbrücken.^[7] Dieser Komplex repräsentiert eine ganze Reihe von Verbindungen, die als „molekulare Gyroskope“ bezeichnet werden, da ihre beweglichen ML_n-Einheiten, die sich im Diphosphankäfig befinden, bei geeigneter Käfiggröße einer schnellen Drehung innerhalb der NMR-Zeitskala unterliegen und deshalb offensichtliche Ähnlichkeit zu makroskopischen Kreiseln aufweisen.^[7-9] Wurde *trans*-**1** mit einem Überschuss an NaC≡CH, LiC≡CPh oder KC≡N versetzt, bildete sich das makrodicyclische dreifach-verbrückte Diphosphan **2**, welches als mäßig luftempfindliches, analytisch reines Pulver in Ausbeuten von 66–91 % gewonnen werden konnte. Im Falle der Umsetzung mit LiC≡CPh gelang es auch, den dianionischen Platintetrakis-(acetylid)-Komplex **3** zu isolieren (Ausbeute: 35 %).

Die drei *in/out*-Stereoisomere von **2** sind in Schema 1 (Mitte) dargestellt. Im PtCl₂-Komplex **1** sind beide vormals freien Elektronenpaare des käfigartigen Diphosphans nach innen gerichtet. Die Reaktion von **2** mit PtCl₂ in C₆D₆ führt

[*] Dr. M. Stollenz, Dipl.-Chem. T. Fiedler, R. M. Laddusaw, Dr. N. Bhuvanesh, Prof. Dr. J. A. Gladysz
Department of Chemistry, Texas A&M University
PO Box 30012, College Station, TX 77842-3012 (USA)
Fax: (+1) 979-845-5629
E-Mail: gladysz@mail.chem.tamu.edu
Homepage: <http://www.chem.tamu.edu/rgrp/gladysz/>

Dr. M. Barbasiewicz, Dr. A. J. Nawara-Hultsch
Institut für Organische Chemie und Interdisciplinary Center for Molecular Materials, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)

[**] Wir danken der US National Science Foundation (CHE-0719267) und der Humboldt-Stiftung (Stipendium für M.B.) sowie Johnson Matthey für großzügige Platin-Spenden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201100893> zu finden.

zur Rekomplexierung und Bildung von **1**, welche mit Retention der Konfiguration an den Phosphoratomen einhergeht. Aus diesem Grund hatten wir ursprünglich angenommen, dass das *in,in*-**2**-Isomer gebildet wurde. Im Falle kleinerer dicyclischer Käfigverbindungen ist die *out,out*-Konformation energetisch begünstigt, wohingegen computergestützte Rechnungen an entsprechenden makrocyclischen Kohlenwasserstoffen zeigen, dass *in,out*-Isomere bei mittleren Ringgrößen und *in,in*-Isomere bei größeren Ringen am stabilsten sind.^[10] Vorläufige DFT-Berechnungen (Molekülmechanik-Simulationen; siehe Hintergrundinformation) legen nahe, dass *in,in*-**2** deutlich stabiler als *out,out*-**2** (6.98 kcal mol⁻¹) und etwas stabiler als *in,out*-**2** (1.59 kcal mol⁻¹) ist. Das alphatische dreifach-verbrückte Diphosphan mit den längsten bisher in der Literatur beschriebenen Ketten weist lediglich eine (CH₂)₃- und zwei (CH₂)₄-Einheiten auf, die damit wesentlich kürzer als die (CH₂)₁₄-Brücken in **2** sind.^[11]

Die Isomere von **2** können als Diastereomere mit unterschiedlicher Konfiguration betrachtet werden, welche durch pyramidale Inversion an den beiden Phosphoratomen ineinander überführbar sind. Frühere Studien von Mislow hatten gezeigt, dass solche Inversionen in einfachen Trialkylphosphanen 29–36 kcal mol⁻¹ benötigen,^[12] also bei Raumtemperatur nur sehr langsam ablaufen. Daher lassen sich auch zahlreiche Phosphane mit stereogenen Phosphorzentren (chirale PRR'R''-Verbindungen) enantiomerenrein isolieren.^[13] Aus diesem Grund hatten wir nicht erwartet, im Falle von **2** einen Austauschprozess verschiedener Stereoisomere mit unterschiedlicher Konfiguration unter milden Bedingungen zu beobachten.

Zunächst führten wir mehrere ³¹P-NMR-Untersuchungen von **2** in verschiedenen Lösungsmitteln bei niedrigen Temperaturen durch. Nach einiger Zeit gelangten wir zu der Überzeugung, dass in [D₈]-Toluol ein weiteres kleines Signal neben dem der dominierenden Spezies (Integralverhältnis 97:3) erscheint, was mehrmals reproduziert werden konnte (Abbildung 1).^[14] Ein ³¹P-EXSY-Experiment bestätigte daraufhin das Vorliegen zweier Spezies, die die beiden Signale

verursachen und zudem miteinander im Gleichgewicht stehen ($\Delta G_{193K} = 1.33 \text{ kcal mol}^{-1}$). Über eine Linienformanalyse konnten wir schließlich $\Delta G^{\ddagger}_{193K}$ -Werte von 11.5 und 10.4 kcal mol⁻¹ ermitteln (bezogen auf die Umwandlung der dominierenden in die neu beobachtete Spezies bzw. in umgekehrte Richtung), die viel niedriger als diejenigen für die pyramidale Inversion von Trialkylphosphanen ermittelten Energiebarrieren sind.

Unter Zuhilfenahme einfacher Modelle konnten wir schlussfolgern, dass *in,in*-**2** und *out,out*-**2** durch einen ausschließlich konformativen Prozess ineinander umgewandelt werden können, der keine Phosphorinversion einschließt und daher als „homöomorphe Isomerisierung“ bezeichnet werden kann. Diese Umlagerung verläuft über eine der (CH₂)₁₄-Brückenketten, die die zwei Phosphoratome miteinander verbinden, welche durch den aus den beiden übrigen Ketten gebildeten Makrocyclus hindurchschwingt (Schema 2, oben links). Das kleine Signal in Abbildung 1 würde demnach dem *out,out*-**2**-Isomer zuzuordnen sein und damit erstmals einen solchen Umwandlungsprozess für ein *in,in/out,out*-Isomerenpaar beschreiben.^[3] In diesem Zusammenhang sollte nicht unerwähnt bleiben, dass auch *cis*-**1** (Schema 1) über eine unabhängige Synthesesequenz erhalten werden kann.^[15] Der idealisierte 90°-Winkel zwischen den am Platinzentrum gebundenen Elektronenpaaren der beiden Phosphordonoratome demonstriert eindrucksvoll die immanente Flexibilität des Diphosphanliganden **2**.^[16]

Um unsere mechanistische Modellvorstellung zu untermauern, wäre eine authentische Probe von *in,out*-**2** von herausragender Bedeutung. Wenn *in,out*-**2** gegenüber den anderen beiden Isomeren bei Raumtemperatur stabil wäre, könnte ein pyramidaler Inversionsprozess mit ungewöhnlich niedriger Energiebarriere definitiv ausgeschlossen werden.^[17]

Diese Herausforderung führte uns zu einer direkten Synthesestrategie, bei der **2** in Mesitylen auf 150°C erhitzt und die Reaktion ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch verfolgt wurde. Dabei bildete sich langsam eine weitere Verbindung, die dem *in,out*-**2**-Isomer zugeordnet werden konnte. Nach 40 h hatte sich das Gleichgewicht von *in,in/out,out* zu *in,out* in einem Verhältnis von 51:49 eingestellt. Aus diesen Daten ermittelten wir einen ΔG_{423K} -Wert von 0.034 kcal mol⁻¹ und einen $\Delta G^{\ddagger}_{423K}$ -Wert von 33.8 kcal mol⁻¹, wobei letzterer gut mit den Angaben von Mislow übereinstimmt.

Wie in Schema 2 dargestellt, wurde die Probe dann mit einem Überschuss an Me₂S·BH₃ versetzt. Nach säulenchromatographischer Trennung (Silicagel) wurden die Bis(boran)addukte (*in,in/out,out*)-**2**·2BH₃ als langsam erstarrendes Öl und *in,out*-**2**·2BH₃ als farblose viskose Flüssigkeit in Ausbeuten von 43 % bzw. 42 % erhalten. In einem alternativen Syntheseverfahren wurde das Phosphanboran H₃B·P((CH₂)₆CH=CH₂)₃^[18] durch Zugabe von Grubbs-Katalysator direkt der Olefinmetathese unterworfen, welche in diesem Falle nur zu zahlreichen (undefinierten) oligomeren, polymeren und weiteren Produkten hätte führen sollen. Anschließende Hydrierung des Produktgemisches (mit Wilkinson-Katalysator) und chromatographische Aufarbeitung ergaben jedoch zu unserer Überraschung auch (*in,in/out,out*)-**2**·2BH₃ und *in,out*-**2**·2BH₃ in Ausbeuten von 2 % bzw. 4 %. Zwar sind die Ausbeuten sehr niedrig, dafür kommt dieses

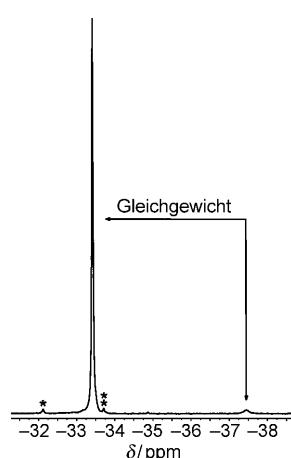
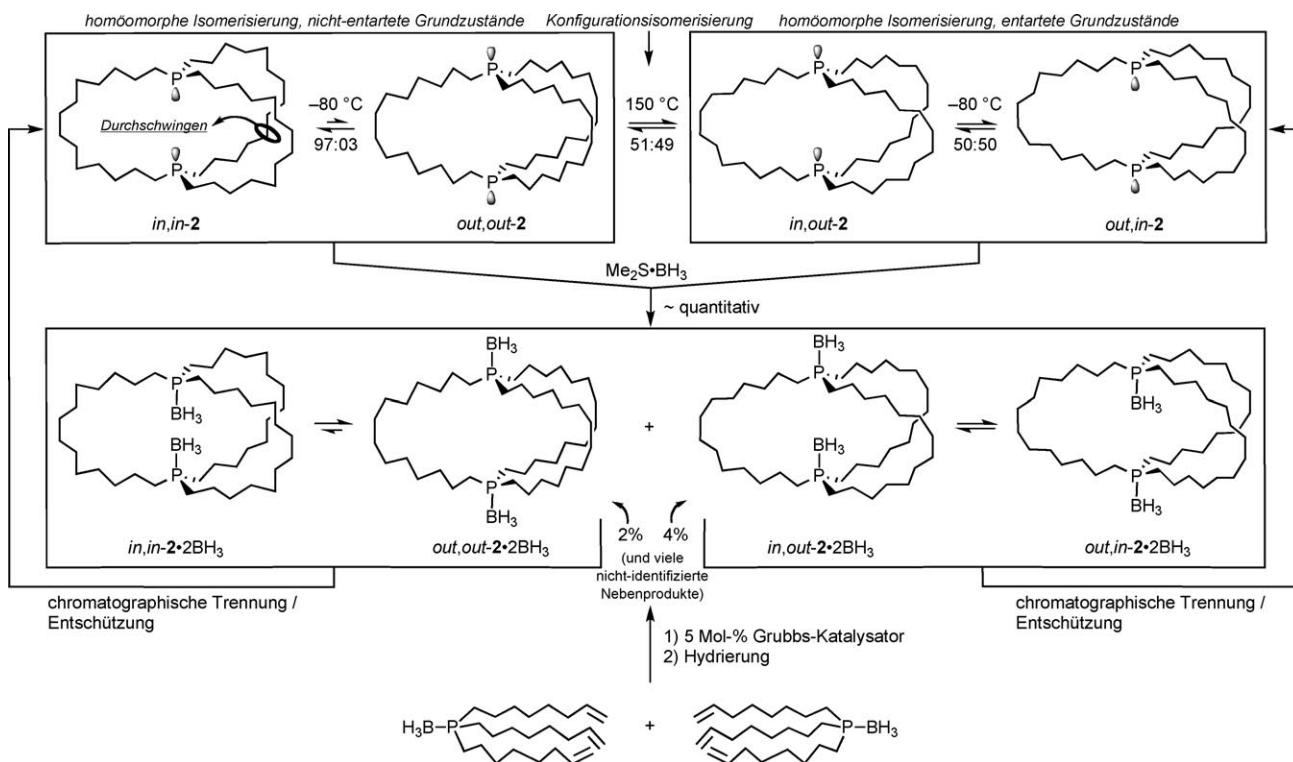


Abbildung 1. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **2** in [D₈]-Toluol bei -80°C (die Pfeile kennzeichnen die beiden miteinander austauschenden Spezies; * und ** zeigen bisher nicht bekannte Nebenprodukte an).



Schema 2. Isomerisierung von **2** und die Synthese der BH_3 -Addukte.

Verfahren allerdings ohne den Einsatz stöchiometrischer Mengen an Platin-Salzen aus.

Das Bis(boran)-Addukt *in,out-2·2BH₃* konnte in siedendem Pyrrolidin vollständig entschützt werden. Nach der Aufarbeitung wurde *in,out-2* in 56 % Ausbeute als analytisch reines, mäßig luftstables, farbloses Öl gewonnen. Bemerkenswerterweise zeigt *in,out-2* bei Raumtemperatur nur ein Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum, obwohl aufgrund der Symmetrie dieses Isomers zwei zu erwarten sein sollten. Dies bedeutet, dass die homöomorphe *in,out/out,in*-Isomerisierung mit zwei entarteten Grundzuständen innerhalb der NMR-Zeitskala schnell verläuft (Schema 2, oben rechts). Daraus folgernd untersuchten wir eine Lösung von *in,out-2* in CH_2Cl_2 ^{31}P -NMR-spektroskopisch bei niedrigen Temperaturen. Wie in Abbildung 2 gezeigt wird, beobachtet man mit abnehmender Temperatur Koaleszenz und die Separierung von zwei Signalen gleicher Intensität ($T_c = -73^\circ\text{C}$). Aus den Daten ergibt sich ein $\Delta G^\ddagger_{200\text{K}}$ -Wert von 8.5 kcal mol⁻¹.

Die Addukte $2 \cdot 2\text{BH}_3$ geben weitere Einblicke in Details dieser topologischen Gleichgewichte. Größere Lewis-Säure-Gruppen an den freien Elektronenpaaren der Phosphorbrücken sollten zu *out,out*-Isomeren führen, welche deutlich stabiler als die *in,in*-Isomere sind. Tatsächlich kristallisieren Proben von (*in,in/out,out*)- $2 \cdot 2\text{BH}_3$ aus Hexan (als Isomergemisch, das zudem Methylcyclopentan enthält) oder Methylcyclohexan in der *out,out*- $2 \cdot 2\text{BH}_3$ -Konfiguration, jedoch immer mit einem Gastmolekül innerhalb des Phosphankäfigs. Das Ergebnis einer repräsentativen kristallographischen Strukturanalyse, welches durch den Käfig eingeschlossenes Methylcyclopentan zeigt, ist in Abbildung 3 dargestellt. Der Phosphor-Phosphor-Abstand innerhalb eines Diphosphan-

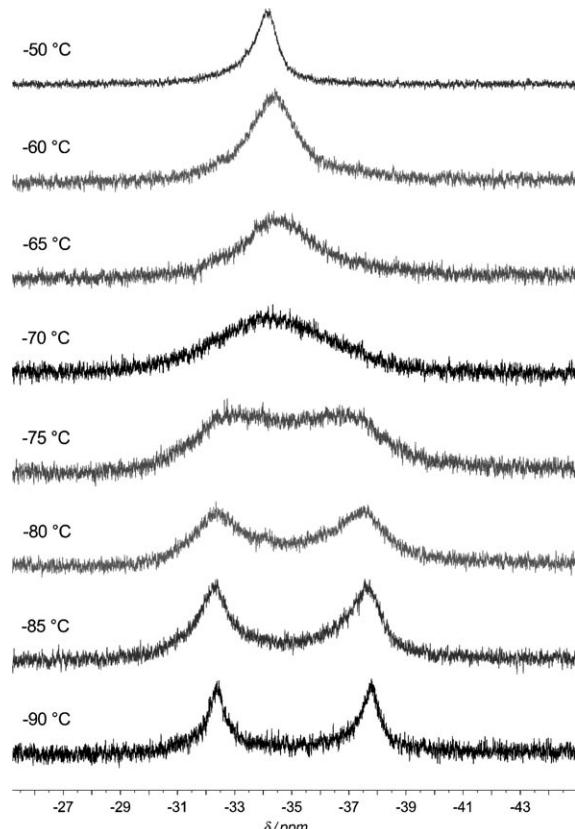


Abbildung 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von *in,out-2* bei niedrigen Temperaturen.

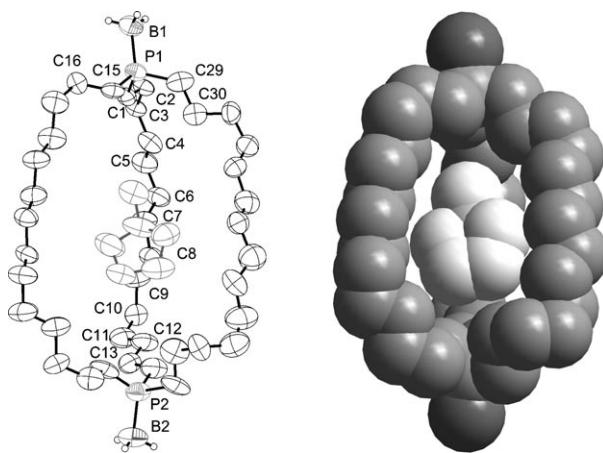
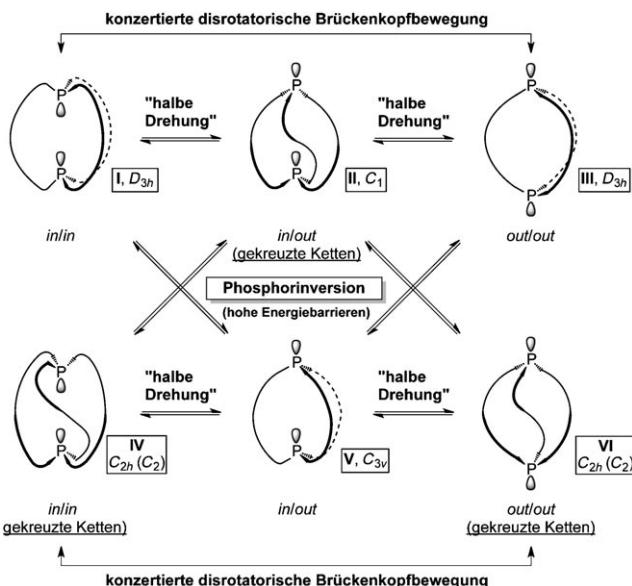


Abbildung 3. Molekülstruktur von *out,out*-2·BH₃·(C₅H₉CH₃). Die Kohlenstoffatome C1–C14 und C15–C18 weisen Fehlordnungen auf, die modelliert werden konnten. Gezeigt ist diejenige Konformation mit den Kohlenstoffatomen der höchsten Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

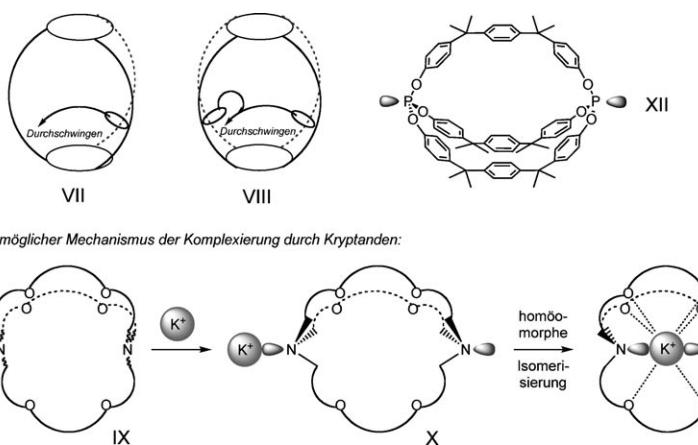
käfigs erreicht hier 13.22 Å, gegenüber 4.61 Å, die in *trans*-1 beobachtet werden, was die konformative Flexibilität des Diphosphans unterstreicht.

In ähnlicher Weise sollten zunehmend raumerfüllende phosphorgebundene Lewis-Säure-Gruppen bevorzugt zu gegenüber der *in/out*-Anordnung alternativen Konformationen mit hauptsächlich *out/out*-orientierten Phosphor-substituenten führen, die dann gekreuzte (CH₂)₁₄-Brückenketten aufweisen. Die homöomorphe Isomerisierung von *in,out*-2 verläuft wahrscheinlich über solche Intermediate mit gekreuzten Ketten, wie anhand der Beispiele IV und VI in Schema 3 gezeigt wird, das die grundlegenden Gleichgewichtsprozesse, die in unserem System auftreten, zusammenfassend darstellt.^[19] Es verbleiben noch viele Detailfragen, beispielsweise ob das Gleichgewicht zwischen *in,in*-2 und *out,out*-2 über ein gleichzeitiges Umklappen der beiden Phosphoratome oder über ein durch eine „halbe Drehung“ gebildetes Intermediat mit gekreuzten Ketten verläuft. Experimentelle Untersuchungen hierzu sind in Bearbeitung.

Verschiedene Erweiterungen der oben beschriebenen Konzepte sind in Schema 4 dargestellt. Zunächst sollten ähnliche konformative Gleichgewichte „von innen nach außen“ mit den Strukturtypen VII und VIII möglich sein. Der erste könnte durch 1,3,5-Cyclophane, die ausreichend lange verbrückende Ketten enthalten, realisiert werden.^[20] Der letztere zeichnet sich durch eine Spezies mit vier Brückenkettten aus, von denen zwei durch den von den beiden übrigen Ketten gebildeten makrocyclischen Ring hindurchschwingen können und damit eine Isomerisierung bewirken. Darüber hinaus gibt es viele dreifach-verbrückte Diamine, wobei allerdings *in/out*-Isomere vorzugsweise durch pyramidale Inversion am Stickstoff ineinander umgewandelt werden, was der viel niedrigeren Energiebarriere geschuldet ist. Die entsprechenden protonierten Diammoniumsalze isomerisieren durch Deprotonierungs- und Inversionsschritte.^[3,4] Die



Schema 3. Gleichgewichtsprozesse im Überblick.^[19]



Schema 4. Beispiele anderer Reaktionen und Strukturen.

Komplexierung von Metallionen durch Kryptanide könnte jedoch anfänglich über ein nach außen gerichtetes freies Elektronenpaar erfolgen, das am Metallion koordiniert, welches schließlich eine homöomorphe Isomerisierung des Kryptandkäfigs bewirkt (IX–XI). Unserem Wissen nach wurde dieser mögliche Ablauf im Zusammenhang mit Kryptaniden bisher noch nicht in der Literatur berücksichtigt. Ein analoger Mechanismus ist auch für die Rekomplexierung von PtCl₂ durch 2, die zu *trans*-1 führt, als wahrscheinlich anzunehmen (Schema 1). Abschließend sollte erwähnt werden, dass über andere Arten von isomeren makrocyclischen, dreifach-verbrückten Diphosphorverbindungen, gezeigt am Beispiel XII, berichtet wurde.^[6] Es sollte möglich sein, ein analoges molekulardynamisches Verhalten mit geeigneten NMR-Untersuchungen und präparativen Experimenten nachzuweisen.

Eingegangen am 4. Februar 2011
Online veröffentlicht am 3. Juni 2011

Stichwörter: Olefinmetathese · Phosphane · Platinkomplexe · Pyramide Inversion · Temperaturabhängige NMR-Spektroskopie

- [1] J. Guo, P. C. Mayers, G. A. Breault, C. A. Hunter, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 218–222, zit. Lit.
- [2] D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893–4011.
- [3] R. W. Alder, S. P. East, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2097–2111.
- [4] C. H. Park, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2429–2431.
- [5] a) A. H. Haines, P. Karntiang, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1979**, 2577–2587; b) R. S. Wareham, J. D. Kilburn, D. L. Turner, N. H. Rees, D. S. Holmes, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2902–2904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2660–2662; c) M. Saunders, N. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1791–1795; d) R. W. Alder, E. Heilbronner, E. Honegger, A. B. McEwan, R. E. Moss, E. Olefirowicz, P. A. Petillo, R. B. Sessions, G. R. Weisman, J. M. White, Z.-Z. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6580–6591.
- [6] a) F. Däbritz, A. Jäger, I. Bauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5571–5576; b) F. Däbritz, G. Theumer, M. Gruner, I. Bauer, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2995–3002; c) frühere Berichte dieser sehr interessanten Arbeiten und ähnliche Artikel wurden in einem Aufsatz zusammengefasst: I. Bauer, W. D. Habicher, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2004**, *69*, 1195–1230.
- [7] A. J. Nawara, T. Shima, F. Hampel, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4962–4963.
- [8] a) T. Shima, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5653–5656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5537–5540; b) L. Wang, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4479–4482; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4372–4375; c) L. Wang, T. Shima, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Chem. Commun.* **2006**, 4075–4077; d) G. D. Hess, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Organometallics* **2007**, *26*, 5129–5131; e) K. Skopek, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 857–866.
- [9] Siehe auch J. E. Nuñez, A. Natarajan, S. I. Khan, M. A. Garcia-Garibay, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3559–3561, zit. Lit.
- [10] M. Saunders, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 203–208.
- [11] R. W. Alder, C. P. Butts, A. G. Orpen, D. Read, J. M. Oliva, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 282–287, zit. Lit. Über die konjugierte Säure von *out,out*-1,6-Diphosphabicyclo[4.4.4]-tetradecan – das Analogon von *out,out*-**2** mit vier $(\text{CH}_2)_4$ -Brückenketten – wurde berichtet, jedoch führten Versuche zur Deprotonierung zu einer vollständigen Umlagerung der Molekülstruktur.
- [12] R. D. Baechler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3090–3093.
- [13] A. Grabulosa, J. Granell, G. Muller, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 25–90.
- [14] In CDFCl_2 wird bei -100°C keine Dekoaleszenz beobachtet (die Signalintensität wird durch eintretende Niederschlagsbildung bei niedrigeren Temperaturen beeinträchtigt). Dabei tritt eine allmähliche, jedoch schwache Zunahme der Linienbreite zwischen -10 und -70°C ein ($w_{1/2} = 7.6\text{--}22.2\text{ Hz}$), die dann wieder zurückgeht (15.5 und 13.9 Hz bei -80 bzw. -100°C). In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ hingegen nimmt die Linienbreite des Signals zwischen 27 und -40°C deutlich zu ($w_{1/2} = 5.8\text{--}93.0\text{ Hz}$) und danach drastisch ab (72.4, 26.2, 9.7 und 6.3 Hz bei -50 , -60 , -70 bzw. -80°C). Es ist deshalb möglich, dass Lösungsmitteladdukte, wie in Abbildung 3 gezeigt, eine Rolle in den hier beschriebenen Gleichgewichtsprozessen spielen.
- [15] K. Skopek, M. Barbasiewicz, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3474–3476.
- [16] Da bei *trans*-**1** und *cis*-**1** innerhalb von 14 h bei 180°C keine wechselseitige Umwandlung beobachtet wurde, spielt *trans/cis*-Isomerie im Schema 1 keine Rolle.
- [17] Dreifach-verbrückte Diposphane mit kleineren Ringgrößen können in bestimmten Reaktionen Phosphor-Phosphor-Bindungen bilden, denen Phosphorinversion vorangegangen ist: a) R. W. Alder, D. Read, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3001–3004; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2879–2882; b) siehe auch R. W. Alder, C. P. Butts, A. G. Orpen, D. Read, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 288–295.
- [18] A. J. Nawara-Hultzsch, K. Skopek, T. Shima, M. Barbasiewicz, G. D. Hess, D. Skaper, J. A. Gladysz, *Z. Naturforsch. B* **2010**, *65*, 414–424.
- [19] Die in Schema 3 dargestellten Punktgruppen beziehen sich auf die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen, wenn diese gemäß einer Newman-Projektion entlang einer gedachten Linie zwischen beiden Phosphoratomen betrachtet werden und dadurch ekliptisch (**I**, **III** und **V**) oder gestaffelt (**II**, **IV**, **VI**) angeordnet sind. **IV** und **VI** enthalten eine C_2 -Achse, die zum Austausch der Phosphoratome führt, welche in **V** nicht äquivalent sind.
- [20] *In/out*-Isomerie bei 1,3,5-Cyclophanen mit Brückenkopfatomen wurde beschrieben in R. A. Pascal, Jr., *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3763–3771.