

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

PHOSMPHOR-VERBRÜCKTE CALIXARENPHOSPHATE UNO - THIOPHOSPHATE

Jörg Gloede^a; Iris Keitel^a

^a Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e. V., Berlin, Germany

To cite this Article Gloede, Jörg and Keitel, Iris(1995) 'PHOSMPHOR-VERBRÜCKTE CALIXARENPHOSPHATE UNO - THIOPHOSPHATE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 104: 1, 103 — 112

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508042582

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508042582>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

PHOSPHOR-VERBRÜCKTE CALIXARENPHOSPHATE UND -THIOPHOSPHATE

JÖRG GLOEDE und IRIS KEITEL

*Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., Rudower Chaussee 5,
12489 Berlin, Germany*

(Received February 7, 1995; in final form February 28, 1995)

The P-bridged calix[4]arene derivative **1**, formed from tert.butylcalix[4]arene and phosphorus pentachloride, reacts with ethanol, water, sulfur dioxide, morpholine, hydrogen sulphide and ethyl mercaptan to give the corresponding new P-bridged tert.butylcalix[4]arene diphosphates **2,3,4** and **5**, di-thiophosphates **8, 9** and **10** and monothiophosphate **6**. The product **11**, formed from tert.butylcalix[6]arene and phosphorus pentachloride, reacts with water, ethanol and hydrogen sulphide analogously to give the P-bridged tert.butylcalix[6]arene diphosphate **13** and dithiophosphate **14**.

Key words: P-bridged calixarenes, calixarene phosphates, calixarene thiophosphates, stable dichlorophosphates.

EINLEITUNG

Die Rezeptoreigenschaften von Calixarenen lassen sich durch Einführung von Funktionen am ‘unteren’ sowie am ‘oberen Rand’ des Calixarengerüstes stark beeinflussen.^{1,2} Neben den Alkylierungs- und Acylierungsreaktionen werden in letzter Zeit auch Phosphorylierungsreaktionen eingehender untersucht.^{3a–i} Wir berichteten kürzlich über eine neue Möglichkeit, mittels Phosphorpentachlorid Phosphor in einfacher Weise in das Calixarenmolekül einzuführen.⁴ Mit Hilfe dieser Methode gelang uns die Synthese von neuen Calixarenphosphaten und -thiophosphaten. Die Ergebnisse werden hier vorgestellt.

PHOSPHOR-VERBRÜCKTE TERT.BUTYLCALIX[4]AREN-PHOSPHATE

Das aus tert.Butylcalix[4]aren und Phosphorpentachlorid leicht zugängliche, stark hygroskopische Calix[4]arenderivat **1** reagiert stürmisch mit Ethanol und gibt tert.Butylcalix[4]aren-diphosphat **2**, das neben einem acyclischen [$\delta(P)$ – 6 ppm] auch einen cyclischen Phosphatrest [$\delta(P)$ – 22 ppm] besitzt.^{4,5,6} Das cyclisch gebundene Phosphoratom verbrückt am ‘unteren Rand’ drei Sauerstoffatome des Calixarenmoleküls. Die Verbindung liegt in der ‘partial cone’ Konformation vor.^{4,8}

Hydrolyseversuche von **2** sowohl im sauren als auch im alkalischen Milieu führten weder zu einer Öffnung der heterocyclischen Ringe noch zu einer Spaltung der aromatischen bzw. aliphatischen Esterbindungen des acyclischen Phosphatrestes; die Verbindung **2** wurde nicht verändert.⁹ Jedoch durch Entalkylierung mit Trimethylsilylbromid und nachfolgender Hydrolyse mit Wasser gelingt die Spaltung der aliphatischen Esterbindungen, es entsteht das P-verbrückte Calixaren-dihy-

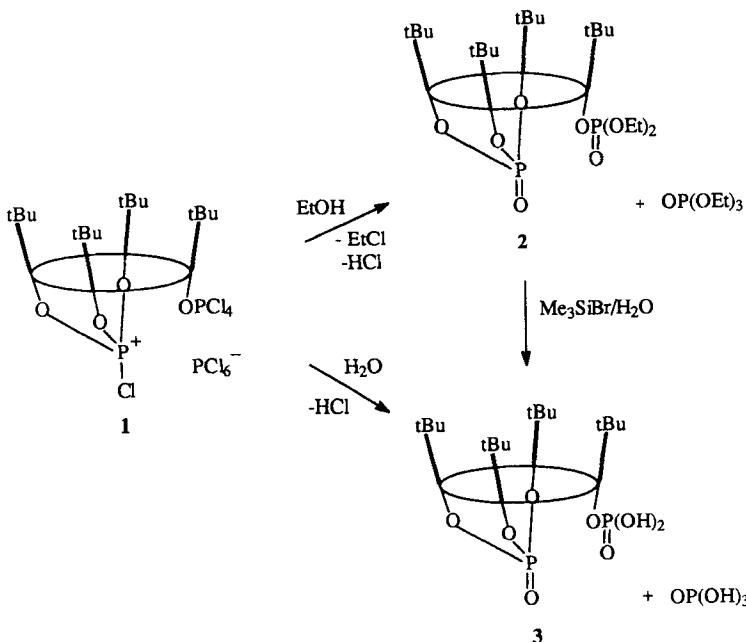


BILD 1

drogenphosphat 3. Wesentlich einfacher ist 3 durch Hydrolyse von 1 zu erhalten; es entsteht in 87% Ausbeute durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure. Im ^{31}P -NMR-Spektrum finden wir wiederum ein Signal für ein acyclisches Phosphat [$\delta(\text{P}) -3,5$ ppm] und ein Signal für ein cyclisches Phosphat [$\delta(\text{p}) -22$ ppm]. Die Hydrolyse kann auch mit Wasser oder verdünnter Salzsäure durchgeführt werden, aber die Ausbeuten sind geringer, denn unter den mildereren Bedingungen erfolgt keine komplette Hydrolyse. Wir finden im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben den Signalen für 3 auch die Signale für das partielle Hydrolyseprodukt 4. Die alkalische Hydrolyse von 1 mit 1n Natronlauge gibt ebenfalls 3. Erst beim 5stündigen Kochen von 1 mit 1n Natronlauge wird eine Spaltung eines heterocyclischen Ringes beobachtet.¹¹

Das Calixarenderivat 1 reagiert mit Schwefeldioxid in 95% Ausbeute zum tert. Butyl-calix[4]aren-diphosphat 4. Hier befindet sich im Molekül neben dem cyclischen Phosphatrest [$\delta(\text{P}) -22$ ppm] ein acyclischer Dichlorophosphatrest [$\delta(\text{P}) -2$ ppm]. Die Verbindung ist wesentlich stabiler als 1. Ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen können NMR-Messungen oder andere analytische Untersuchungen durchgeführt werden.

Die Alkoholyse von 4 mit Ethanol führt zum Phosphorsäureester 2. Diese Synthesevariante ist der oben beschriebenen—der direkten Alkoholyse von 1—, vorzuziehen, denn es entstehen keine Nebenprodukte und dementsprechend erhalten wir 2 in reinerer Form und mit höherer Ausbeute. Weiterhin ist zu bemerken, daß bei der Umsetzung nur 2 Mole Alkohol benötigt werden, während bei der Alkoholyse von 1 mindestens 8 Mole Alkohol eingesetzt werden müssen. Die Hydrolyse von 4 gibt das Hydrogenphosphat 3, und die Aminolyse mit Morpholin

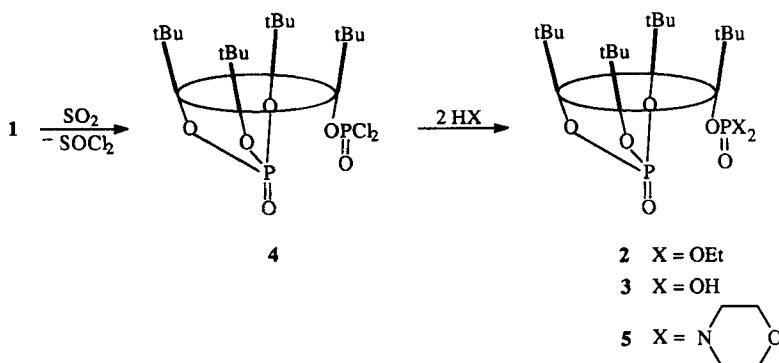


BILD 2

führt in 64% Ausbeute zum entsprechenden Phosphorsäuredimorpholid 5. Während der Ester 2 gegen konzentrierte Salzsäure stabil ist, unterliegt das Amid bei Zugabe von Salzsäure einer Hydrolyse; es entsteht 3.

PHOSPHOR-VERBRÜCKTE TERT.BUTYLCALIX[4]AREN-THIOPHOSPHATE

Die Thiolyse (Mercaptanolyse) von 1 mit Ethylmercaptopan führt zum tert. Butylcalix[4]aren-mono-thiophosphat 6 [$\delta(P)$ 46 ppm]. Offenbar verläuft bei dieser Reaktion der Chlor-Schwefelaustausch am cyclischen P-Atom im erwarteten Sinne, während er beim acyclischen Phosphor eine Abspaltung des Thiophosphatrestes bewirkt.

Beim Einleiten von trocknem Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 1 entsteht in 92% Ausbeute das stabile Dithiophosphatderivat 8. Die Verbindung 8 ist das Dithioanaloge von 4; sie ist ebenfalls ungewöhnlich stabil. Im ^{31}P -NMR Spektrum finden wir für den cyclischen Phosphatrest einen δ -Wert von 46 ppm und für den acyclischen Dichlorothiophosphatrest einen δ -Wert von 53 ppm.^{12,14}

Die Hydrolyse von 8 gelingt mit Natronlauge in Dioxan bzw. durch längeres Kochen mit Wasser in Dioxan, wir erhalten das Monothiophosphat 6. Diese Spaltungsreaktion könnte über das instabile Dithiophosphatderivat 7 (X = OH) verlaufen. Bei der Hydrolyse mit Wasser konnten wir im ^{31}P -NMR-Spektrum zwischen durch Signale bei δ = 47 ppm (cyclischer Phosphor) und δ = 57 ppm (acyclischer Phosphor) beobachten, die dem Zwischenprodukt 7 zugeordnet werden könnten. Bei der Alkoholyse von 8 mit Ethanol entsteht ein stabiles Dithiophosphat 9 [$\delta(P)$ 46 ppm, cyclischer Rest; $\delta(P)$ 62 ppm,¹² acyclischer Rest]. Die Verbindung 9 bleibt, in Analogie zur Sauerstoffverbindung 2, beim kurzzeitigen Kochen mit konzentrierter Salzsäure stabil. Bei der Aminolyse mit Morpholin wird 8 in das entsprechende Morpholid 10 übergeführt [$\delta(P)$ 46 ppm, cyclischer Rest, $\delta(P)$ 67 ppm,¹² acyclischer Rest]. Die Versuche, aus 8 durch Umsetzung mit Ethylmercaptopan/Base bzw. mit Schwefelwasserstoff/Base Trithiophosphate vom Typ 9 (X = SEt bzw. SH) zu erhalten, waren erfolglos, das Dichlorid 8 wurde zurückgewonnen.

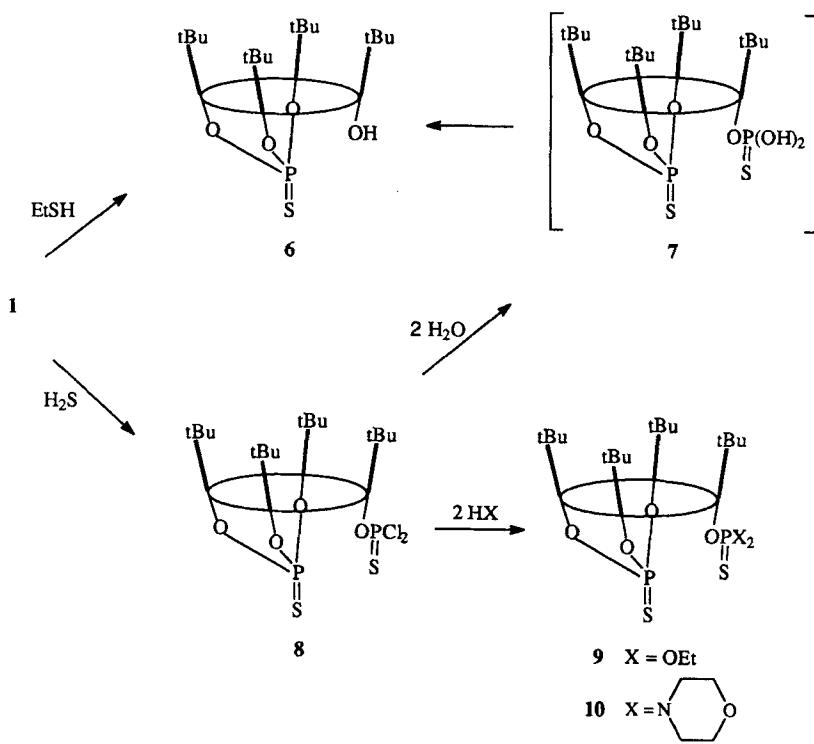


BILD 3

Die hier vorgestellten Verbindungen **6**, **8**, **9** und **10** sind die ersten beschriebenen P-verbrückten Calixaren-thiophosphate.

PHOSPHOR-VERBRÜCKTE TERT.BUTYLCALIX[6]ARENPHOSPHATE

Die Reaktion von tert.Butylicalix[6]aren mit Phosphorpentachlorid (Molverhältnis: 1:4) gibt ebenfalls einen hygroskopischen Festkörper. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Lösung sind drei Signale [δ(P) 10, 8 und –296 ppm] sichtbar. Das Produkt **11** könnte demnach die Struktur eines Bis(chlorphosphonium)-hexachlorophosphats haben, bei dem sich die Chlorphosphoniumreste in der räumlichen Anordnung geringfügig unterscheiden.¹⁵ Geben wir zur Lösung von **11** Antimonpentachlorid, so können wir mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie wiederum zwei Signale nachweisen [δ(P) 13 und 11 ppm], die dem Bis(chlorphosphonium)-hexachloroantimonat **12** zugeordnet werden könnten.

Die Hydrolyse von **11** führt zum zweifach P-verbrückten tert.Butylicalix[6]aren-diphosphat **13** [δ(P) –22 ppm], das als syn Konformeres vorliegt.¹⁶ Die Verbindung wurde bereits von Grynspan, Aleksiuk und Biali^{3c,17} beschrieben; sie erhielten **13** durch Thermolyse eines acyclischen tert.Butylicalix[6]aren-diphosphats. Nach unserem Verfahren entsteht dieses P-verbrückte Diphosphat in besserer Ausbeute

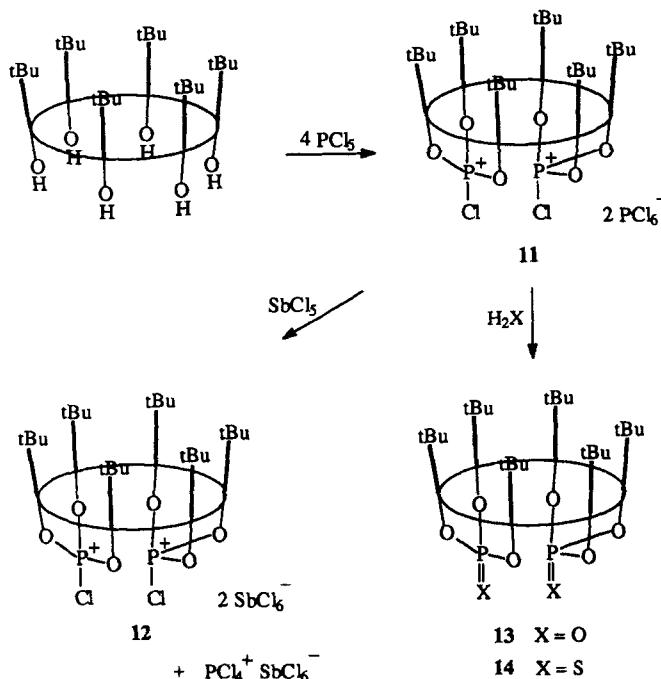


BILD 4

sowie unter einfacheren Reaktionsbedingungen. Die Alkoholyse mit Ethanol führt ebenfalls zu **13**, jedoch in geringerer Ausbeute.

Mit Schwefelwasserstoff reagiert **11** zum bisher unbekannten tert. Butylcalix[6]aren-dithiophosphat **14** [$\delta(\text{P})$ 46 ppm]. Auffällig ist, daß sich die P-verbrückten Calix[6]arenderivate **13** und **14** durch hohe Schmelzpunkte auszeichnen (Fp. 514°C bzw. 509–512°C).

Wir glauben, daß die angenommene Chlorophosphonium-Struktur von **11** durch die vorgestellten Reaktionen gestützt wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

Für die Aufnahme der NMR-Spektren wurden folgende Geräte benutzt: ^{31}P : Tesla 587A, Bruker MSL 400 (Standard 85%ig. H_3PO_4 , extern); ^1H : Bruker WP 200SY (Standard HMDS, intern). Als Lösungsmittel wurden CHCl_3 und CDCl_3 eingesetzt. Alle δ -Werte sind in ppm angegeben. Für die MS-Untersuchungen wurden folgende Geräte benutzt: Hewlett-Packard 5985A, VG Auto Spec; EI-Methode.

Reaktion von tert. Butylcalix[4]aren (15) und Phosphorpentachlorid (16): Das nach Lit.⁴ dargestellte 1 wurde nicht isoliert, sondern für die folgenden Reaktionen wurde die Lösung oder der eingedampfte Rückstand eingesetzt. $^1\text{H-NMR}$: δ 1,17 (s, 9H, tBu), 1,28 (s, 9H, tBu), 1,34 (s, 18H, tBu), 3,87, 4,48 (AB-System, $J = 15,3$ Hz, 4H, CH_2), 4,08, 4,38 (AB-System, $J = 17,7$ Hz, 4H, CH_2), 7,03–7,55 (m, 8H, Ar-H); weitere Daten sowie ^{31}P - und $^{13}\text{C-NMR}$ s. Lit.⁴

Reaktion von 1 mit Ethanol: Ein Gemisch von 5 g (7,7 mmol) **15** und 4,81 g (23 mmol) **16** in 85 ml absolutem Methylenchlorid wurde 30 Minuten unter Rückfluß gekocht und dann bei 0–5°C 40 ml absolutes Ethanol zugetropft. Die Lösung wurde 2 Stunden stehen gelassen, 30 Minuten unter Rückfluß gekocht und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit 20 ml Ethanol aufgenommen, der

Festkörper abgetrennt, mit Ether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. 3,2 g **2** (50% Ausbeute), Fp. 302–305°C (Lit. 299–304°C)⁴; ³¹P-NMR: δ –22,5, –6,5 (Lit. –22,1, –6,5)⁴ (Zusatz von Shiftregenzen s. Lit.); ¹H-NMR: δ 0,70 (t, J = 7 Hz, 6H, CH_2 - CH_2), 1,18 (s, 9H, tBu), 1,25 (s, 9H, tBu), 1,29 (s, 18H, tBu), 3,46, 4,46 (AB-System, J = 14,3 Hz, 4H, CH_2), 3,52–3,62 (m, 4H, CH_2 - CH_3), 3,69, 4,42 (AB-System, J = 16,3 Hz, 4H, CH_2), 7,04–7,25 (m, 8H, Ar-H); MS: m/z 828; ¹³C-NMR s. Lit.⁴ (Zuordnung der C-Atome).¹⁹

Weiteres **2** (~1,3 g, ~20% Ausbeute) wurde aus den Ethanol-Lösungen nach dem Eindampfen und Umkristallisieren erhalten.

Das Diphosphat **2** wurde sowohl beim 5stündigen Kochen mit konzentrierter Salzsäure als auch beim 48stündigen Stehenlassen mit 2n Natronlauge nicht verändert.

Reaktion von 2 mit Trimethylsilylbromid/Wasser: Ein Gemisch aus 0,2 g (0,24 mmol) **2** und 2 ml Me_3SiBr wurde 2,5 Stunden unter Rückfluß gekocht, das überschüssige Me_3SiBr im Vakuum abgezogen und zum Rückstand Wasser gegeben. Der ausgefallene Festkörper wurde abgetrennt und aus Ethanol umkristallisiert. 0,18 g **3** (95% Ausbeute, ber. für **3**·1,5 H_2O), Fp. 266–268°C; ³¹P-NMR: δ –22,3, –3,3.

Reaktion von 1 mit konzentrierter Salzsäure: Ein Gemisch von 1 g (1,54 mmol) **15** und 0,96 g (4,6 mmol) **16** in 20 ml absolutem Methylenchlorid wurde 30 Minuten unter Rückfluß gekocht und eingedampft. Zum Rückstand wurden 20 ml konzentrierte Salzsäure gegeben, das Gemisch 2,5 Stunden unter Rückfluß gekocht und eingedampft. Zum festen Rückstand wurde wenig Alkohol gegeben, der Festkörper abgetrennt und 4 Stunden im Hochvakuum getrocknet. 1,04 g **3** (86% Ausbeute, ber. für **3**· H_2O), Fp. 272–274°C (Nitromethan); ³¹P-NMR: δ –22,3, –3,5; ¹H-NMR: δ 1,20 (s, 36H, tBu), 3,34, 4,42 (AB-System, J = 14,6 Hz, 4H, CH_2), 3,56, 4,17 (AB-System, J = 16,2 Hz, 4H, CH_2), 5,86 (s, breit, 2H, OH), 7,00–7,22 (m, 8H, Ar-H); MS: m/z 772; $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{O}_8\text{P}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (790,88) ber. C 66,82, H 7,14%, gef. C 67,06, H 7,19% (im Hochvakuum getrocknete Substanz); $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{O}_8\text{P}_2\cdot1,5\text{ H}_2\text{O}$ (799,88) ber. C 66,07, H 7,18%, gef. C 65,96, H 7,14% (aus Nitromethan umkristallisierte Substanz).

Wurde **3** aus Methanol, Ethanol oder Nitromethan umkristallisiert, so entstanden Kristalle, die an der Luft sofort zu einem Pulver "verwitterten".

Bei der **Reaktion von 1 mit verdünnter Salzsäure** wurde **3** in 57% Ausbeute erhalten.

Bei der **Reaktion von 1 mit In Natronlauge** bei Raumtemperatur und anschließendem Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure wurde **3** (umkristallisiert aus EtOH) in 21% Ausbeute erhalten. Beim 5stündigen Kochen von **1** mit 1n Natronlauge und anschließendem Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure wurde ein Festkörper isoliert (37% Ausbeute, umkristallisiert aus EtOH), ¹¹Fp. 272–274°C; ³¹P-NMR: δ –8,7, –2,8; MS: m/z 791 (M + 1).

Reaktion von 1 mit Schwefeldioxid: Eine Suspension von 0,5 g (0,77 mmol) **15** und 0,48 g (2,3 mmol) **16** in 20 ml absolutem Methylenchlorid wurde 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. In die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur SO_2 eingeleitet (ungefähr 40 Minuten), das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Hexan gewaschen. 0,6 g **4** (95% Ausbeute), Fp. 321–322°C; ³¹P-NMR: δ –22,3, –2,5; ¹H-NMR: δ 1,23 (s, 9H, tBu), 1,27 (s, 9H, tBu), 1,29 (s, 18H, tBu), 3,47, 4,44 (AB-System, J = 14,6 Hz, 4H, CH_2), 3,77, 4,32 (AB-System, J = 16,3 Hz, 4H, CH_2), 7,08–7,21 (m, 8H, Ar-H); MS: m/z 808 (mit Chlor-Isotopenverteilung); $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{P}_2$ (809,76) ber. C 65,26, H 6,47%, gef. C 65,46, H 6,87%.

Reaktion von 4 mit Ethanol: 0,2 g (0,25 mmol) **4** und 5 ml absolutes Ethanol wurden 1,5 Stunden unter Rückfluß gekocht, eingedampft und mit Hexan gewaschen. 0,176 g **2** (87% Ausbeute); Fp. 300–304°C; ³¹P-NMR: δ –22,5, –6,5.

Reaktion von 4 mit Wasser: Eine Lösung von 0,106 g (0,13 mmol) **4** in 5 ml Dioxan und 5 ml Wasser wurde 3 Stunden unter Rückfluß gekocht, eingedampft und aus Ethanol umkristallisiert. 0,058 g **3**·1,5 H_2O (56% Ausbeute); Fp. 270–275°C; ³¹P-NMR: δ –21,7, –3,7; MS: m/z 772.

Reaktion von 4 mit Morpholin: Eine Lösung von 0,2 g (0,25 mmol) **4** und 1 ml Morpholin in 15 ml Methylenchlorid wurde 4 Stunden unter Rückfluß gekocht, zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, eingedampft, der Rückstand mit Hexan und Ether versetzt und der Festkörper abgetrennt. 0,143 g **5** (64% Ausbeute), Fp. 278–280°C; ³¹P-NMR: δ –22,0, 7,7; MS: m/z 910; $\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_2$ (911,08), ber. C 68,55, H 7,52, N 3,08%, gef. C 68,31, H 7,51, N 2,87%.

Beim 3stündigen Kochen von **5** mit Wasser in Dioxan wurde keine Veränderung im ³¹P-NMR beobachtet. Beim 1,5stündigen Kochen von **5** mit konzentrierter Salzsäure in Dioxan wurde **3** (³¹P-NMR: –22,2; –3,1) erhalten.

Reaktion von 1 mit Ethylmercaptan: Eine Suspension von 0,5 g (0,77 mmol) **15** und 0,48 g (2,3 mmol) **16** in 20 ml absolutem Methylenechlorid wurde 30 Minuten unter Rückfluß gekocht, unter Eiskühlung 0,55 ml (7,7 mmol) EtSH zugefügt, 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit Ether und Hexan zur Kristallisation gebracht und aus Dioxan/Wasser umkristallisiert. 0,23 g **6** (40% Ausbeute, ber. auf **6**·0,5 Dioxan), Fp. 329–331°C; ³¹P-NMR: δ 46,9; ¹H-NMR: δ 1,23 (s, 9H, tBu), 1,26 (s, 9H, tBu), 1,28 (s, 18H, tBu), 3,47, 4,43 (AB-System, *J* = 14,2 Hz, 4H, CH₂), 3,64 (s, 4H, 1/2 Mol Dioxan), 3,79, 4,24 (AB-System, *J* = 16,7 Hz, 4H, CH₂), 7,01–7,21 (m, 8H, Ar-H); MS: m/z 708; C₄₄H₅₃O₄PS·0,5 Dioxan (752,99), ber. C 73,38, H 7,63%, gef. C 73,40, H 7,72%.

Reaktion von 1 mit Schwefelwasserstoff: Eine Suspension von 1 g (1,54 mmol) **15** und 0,96 g (4,6 mmol) **16** in 40 ml absolutem Methylenechlorid wurde 30 Minuten unter Rückfluß gekocht, bei Raumtemperatur H₂S eingeleitet (ungefähr 45 Minuten), das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit Hexan versetzt und der Festkörper abgetrennt. 1,165 g **8** (92% Ausbeute), Fp. 323–325°C; ³¹P-NMR: δ 46,9, 53,0; ¹H-NMR: δ 1,22 (s, 9H, tBu), 1,26 (s, 9H, tBu), 1,30 (s, 18H, tBu), 3,47, 4,41 (AB-System, *J* = 14,5 Hz, 4H, CH₂), 3,77, 4,36 (AB-System, *J* = 16,1 Hz, 4H, CH₂), 7,08–7,23 (m, 8H, Ar-H); MS: m/z 840 (mit Chlor-Isotopenverteilung); C₄₄H₅₂Cl₂O₄P₂S₂ (841,89), ber. C 62,77, H 6,23, Cl 8,42, S 7,62%, gef. C 62,90, H 6,38, Cl 8,14, S 7,15%. In der Mutterlauge wurde PSCl₃ (³¹P-NMR: δ 32, Lit. 30¹³) nachgewiesen.

Reaktion von 1 mit Ethanol: Eine Lösung von 0,4 g (0,48 mmol) **8** und 3 ml absolutes Ethanol wurde 6 Stunden unter Rückfluß gekocht und dann filtriert. Das Filtrat wurde eingedampft und mit Hexan ausgewaschen. 0,24 g **9** (59% Ausbeute); Fp. 274–276°C; ³¹P-NMR: δ 46,6, 61,9; nach Zugabe von Shiftreagenz (Eu[FOD]₃) δ 45,7, 61,1; C₄₄H₆₂O₈P₂S₂ (861,11) ber. C 66,95, H 7,26%, gef. C 67,20, H 7,35%.

Sowohl beim Kochen von **9** mit konzentrierter HCl als auch beim Umsatz von **9** mit Me₃SiBr/H₂O wurde im ³¹P-NMR-Spektrum keine Veränderung beobachtet.

Reaktion von 8 mit Natronlauge: Eine Lösung von 0,093 g (0,11 mmol) **8** in 20 ml Dioxan und 5 ml konzentrierter Natronlauge wurde 3 Stunden unter Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, angesäuert mit HCl und der Festkörper abgetrennt. 0,07 g **6** (89% Ausbeute); ³¹P-NMR: δ 46,6.

Reaktion von 8 mit Wasser: Eine Lösung von 0,15 g (0,178 mmol) **8** in 20 ml Dioxan und 1 ml H₂O wurde 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach 6 Stunden wurde die Lösung klar und langsam fiel ein Festkörper aus. 0,086 g **6** (68% Ausbeute); Fp. 350–354°C; ³¹P-NMR: δ 46,0; MS: m/z 708. Während des Kochens wurden im ³¹P-NMR-Spektrum zeitweilig zwei zusätzliche Signale bei 46,7 und 57,4 ppm beobachtet, die jedoch später verschwanden.

Beim 4stündigen Kochen von **8** mit Wasser ohne Lösungsmittel wurde keine Änderung im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet.

Reaktion von 8 mit Morpholin: Eine Lösung von 0,2 g (0,24 mmol) **8** und 0,5 ml Morpholin in 10 ml Methylenechlorid wurde 3 Stunden unter Rückfluß gekocht, zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet, eingedampft und mit Ether und Hexan zur Kristallisation gebracht. 0,2 g **10** (Rohprodukt, 89% Ausbeute), Fp. 270–276°C; ³¹P-NMR: δ 46,1, 67,4; daneben –22,1, 67,2. Das Produkt **10** ist durch **10a**¹⁴ etwas verunreinigt. (Bei weiterer Reinigung wurde das Spaltungsprodukt **6** (40–45% Ausbeute) erhalten).

Reaktion von 8 mit Schwefelwasserstoff/Triethylamin: In eine Lösung von 0,2 g (0,24 mmol) **8** und 0,049 g (0,48 mmol) Et₃N in 20 ml Methylenechlorid wurde H₂S eingeleitet, 4 Stunden unter Rückfluß gekocht, wieder H₂S eingeleitet und gekocht. Die Lösung wurde mit H₂O ausgeschüttelt, getrocknet, eingedampft, der Rückstand mit Ether und Petrolether aufgenommen, filtriert und das Filtrat eingedampft. 0,12 g, Fp. 310–315°C; ³¹P-NMR: δ 47,0, 47,9, 54,2. Das Produkt war ein Gemisch von **8** mit etwas **6**.

Bei der Reaktion von **8** mit Ethylmercaptan (auch in Gegenwart einer Base) wurde **8** zurückgewonnen.

Reaktion von tert. Butylcalix[6]aren (17**) mit Phosphorpentachlorid (**16**):** Zu einer Suspension von 0,6 g (0,62 mmol) **17** in 15 ml absolutem Methylenechlorid wurden 0,52 g (2,5 mmol) **16** gegeben. Die Lösung erwärmte sich und wurde klar. Nach 10minütigem Stehen fielen einige Kristalle (Fp. > 550°C) aus. Die Lösung wurde vermessen. ³¹P-NMR: δ 12,7, 10,3, –296 (breit). Das Phosphoniumsalz **11** wurde nicht isoliert, sondern für die folgenden Reaktionen die Lösung eingesetzt.

Reaktion von 11 mit Antimonpentachlorid: Zu der vorstehenden Lösung wurden 0,158 ml (0,62 mmol) $SbCl_5$ gegeben und die Lösung vermesssen. ^{31}P -NMR: δ 11,3, 9,2. Das Phosphoniumsalz **12** wurde nicht isoliert.

Reaktion von 11 mit Ethanol: Eine Lösung von 0,4 g (0,41 mmol) **17** und 0,34 g (1,64 mmol) **16** in 10 ml absolutem Methylenchlorid wurde 30 Minuten unter Rückfluß gekocht, dann bei 0°C 10 ml Ethanol zugefügt, kurz aufgekocht, filtriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Ether aufgenommen und der Festkörper abgetrennt. 0,05 g **13** (12% Ausbeute), Fp. 511–513°C; ^{31}P -NMR: δ –21,6.

Reaktion von 11 mit Wasser: Eine Lösung von 0,2 g (0,205 mmol) **17** und 0,17 g (0,82 mmol) **16** in 10 ml absolutem Methylenchlorid wurde 30 Minuten unter Rückfluß gekocht, bei 0°C 20 ml Wasser zugefügt, dann kräftig gerührt, die Methylenchloridphase abgetrennt, getrocknet, im Vakuum eingedampft, der Rückstand (0,16 g; 74% Rohausbeute) mit Ether und Alkohol aufgenommen, filtriert und das Filtrat eingedampft. 0,12 g **13**, syn-Form¹⁷ (56% Ausbeute); Fp. 514–515°C (Lit. > 440°C¹⁷ s. Fußnote¹⁶); ^{31}P -NMR: δ –21,7 (Lit. –22,35¹⁷); 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Werte sind identisch mit Lit.¹⁷; MS(FAB): m/z 1061.

Die analoge Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure gab **13** in gleicher Ausbeute.

Reaktion von 11 mit Schwefelwasserstoff: Eine Lösung von 0,3 g (0,31 mmol) **17** und 0,26 g (1,23 mmol) **16** in 10 ml absolutem Methylenchlorid wurde 30 Minuten unter Rückfluß gekocht, in die Lösung H_2S eingeleitet, die Lösung filtriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde mit Hexan aufgenommen, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. 0,11 g **14** (33% Ausbeute); Fp. 509–512°C; ^{31}P -NMR: δ 46,2.

Reaktion von Calix[4]aren, Phosphorpentachlorid und Ethanol: Eine Suspension von 0,425 g (1 mmol) Calix[4]aren¹⁸ und 0,62 g (3 mmol) **16** in 10 ml absolutem Methylenchlorid wurde 25 Minuten unter Rückfluß gekocht. Zu der Lösung wurden bei 0°C 10 ml absolutes Ethanol getropft, langsam erwärmt und 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, die Lösung im Vakuum eingedampft, mit Ether und Hexan aufgenommen und der Festkörper abgetrennt. 0,47 g **2a** (78% Ausbeute), Fp. 240–242°C; ^{31}P -NMR: δ –22,7, –6,5 (Zusatz von Shiftreagenz s. Lit.⁷).

DANK

Herrn Prof. Dr. S. E. Biali, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, danken wir für eine Vergleichsprüfung. Herrn Dr. B. Costisella danken wir für die Durchführung der ^{31}P -NMR-Messungen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

LITERATUR UND FUSSNOTEN

1. J. Vincens und V. Böhmer, Eds., "Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds," Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1991.
2. D. Gutsche, Calixarenes, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992.
3. a) Z. Goren und S. E. Biali, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1484 (1990); b) Y. Ting, W. Verboom, L. C. Groenen, J. D. V. Loon und D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1432 (1990); c) L. N. Markovsky, V. I. Kalchenko und N. A. Parhomenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **60**, 2811 (1990); d) J. K. Moran und D. M. Roundhill, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **71**, 7 (1992); e) F. Grynspan, O. Aleksiuk und S. E. Biali, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 13 (1993); f) L. T. Byrne, J. M. Harrowfield, D. C. R. Hockless, B. J. Peachey, B. W. Skelton und A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **46**, 1673 (1993); g) R. G. Janssen, W. Verboom, S. Harkema, G. J. V. Hummel, D. N. Reinhoudt, A. Pochini, R. Ungaro, P. Prados und J. de Mendoza, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 506 (1993); h) D. V. Khasnis, J. M. Barton, J. D. McNeil, C. J. Santini, H. Zhang und M. Lattman, *Inorg. Chem.*, **33**, 2657 (1994); i) J.-B. R. de Vains, S. Pellet-Rostaing und R. Lamartine, *Tetrahedron Letters*, **35**, 8147 (1994).
4. J. Gloede, B. Costisella, M. Ramm und R. Bienert, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **84**, 217 (1993).
5. Die Calixarenderivate werden in der Kurzform **A** und **B** dargestellt; sie geben keine Auskunft über die Konformation der Verbindungen.



BILD 5

6. Über das ungewöhnliche ^{31}P -NMR-Verhalten von **2** beim Zusatz von Shift-Reagenz berichteten wir bereits.⁷
7. B. Costisella und J. Gloede, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **89**, 39 (1994).
8. Unsubstituiertes Calix[4]aren¹⁸ reagiert analog, z.B. mit PCl_5 und Ethanol zu **2a**. (s. Experimenteller Teil).

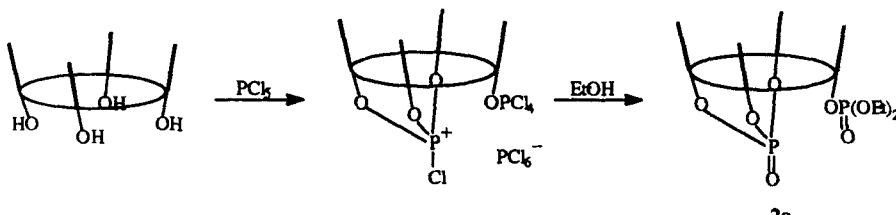


BILD 6

9. Normalerweise werden die Esterbindungen von aliphatischen und aromatischen Phosphaten unter sauren oder alkalischen Bedingungen leicht gespalten.¹⁰
10. K. Sasse, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1964, Bd. 12/2, S. 252ff.
11. Nach ersten Untersuchungen könnte das cyclische tert. Butylcalix[4]aren-diphosphat **17a** oder **17b** entstanden sein.

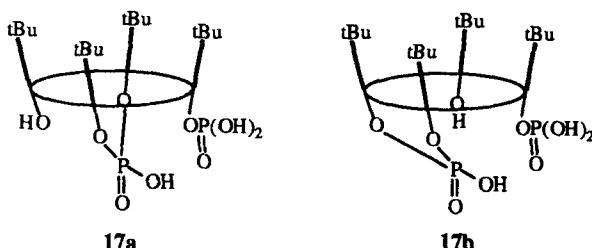


BILD 7

12. Die $\delta(\text{P})$ -Werte der vergleichbaren Thiophosphorsäurederivate: PhOP(S)Cl_2 54 ppm, PhOP(S)(OEt)_2 , 62 ppm, $\text{PhOP(S)(NH}_2\text{)}_2$ 69 ppm.¹³
13. V. Mark, C. H. Dunigan, M. M. Crutchfield und J. R. v. Wazer, *Top. Phosphorus Chem.*, **5**, 227 (1967).
14. Enthält das eingesetzte tert. Butylcalix[4]aren etwas Wasser, so erhalten wir ein Gemisch von **8** und **8a** [$\delta(\text{P})$ – 22, cyclischer Phosphor, $\delta(\text{P})$ 53, acyclischer Phosphor]. Diese Beobachtung weist darauf hin, daß der Angriff des Wasser zuerst am cyclischen und nicht am acyclischen Phosphor erfolgt.

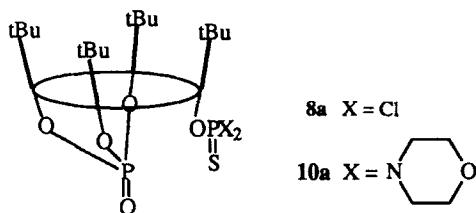


BILD 8

15. Detaillierte Untersuchungen zur Konformation (syn- oder anti-Form)¹⁷ wurden bisher noch nicht durchgeführt.
16. Sowohl das ¹H-NMR-Spektrum als auch der Schmelzpunkt stimmen mit der Vergleichssubstanz von S. E. Biali überein.
17. O. Aleksiuk, F. Grynspan und S. E. Biali, *J. Inclusion Phenom.*, im Druck.
18. C. D. Gutsche, J. A. Levine und P. K. Sujeth, *J. Org. Chem.*, **50**, 5805 (1985).
19. B. Costisella und J. Gloede, in Vorbereitung.