

nat auf die makroskopische Chiralität der cholesterischen Phase reagiert. Bei einer Ganghöhe der thermotropen cholesterischen Phase von etwa 100 µm, wie sie hier vorliegt, beträgt der Verdrillungswinkel zwischen benachbarten Molekülen auf der cholesterischen Helixachse etwa 0,001°. Selbst wenn die Polyisocyanatkette entlang der Helixachse des cholesterischen Flüssigkristalls vollständig gestreckt vorläge, hätte sie nur eine Länge von etwa 500 Å (Molmasse 35 000)^[1], entsprechend einer Drehung des molekularen Direktors der Moleküle **1** um die cholesterische Helixachse von nur etwa 0,2°. Obwohl also die lokale Anordnung der mesogenen Moleküle kaum von der im achiralen nematischen Zustand zu unterscheiden ist, genügt dies offensichtlich für eine Änderung des Verhältnisses zwischen links- und rechts-händiger Form des helicalen Poly(*n*-hexylisocyanats) **2**. Die Verschiebung dieses Verhältnisses muß sogar beträchtlich sein, vergleicht man den Einfluß von **2** auf die Ganghöhe mit dem des ganz in der linkshändigen Form vorliegenden^[3,4] optisch aktiven Polyisocyanats **3** (Abb. 1).

Da die Monomereinheiten zwischen den selten auftretenden Helixreversionen in einem Poly(*n*-hexylisocyanat) einheitlichen Schraubungssinn aufweisen müssen, treten kooperative Wechselwirkungen auf^[4], die zur Verstärkung der pro Monomereinheit winzigen chiralen Störung führen. Diese Kooperativität ist auch für die starke Verschiebung des Verhältnisses zwischen den beiden helicalen Formen verantwortlich, die man experimentell nach dem Einbau von bemerkenswert schwachen chiralen Elementen in die Seitenkette solcher Polymere gefunden hat. Dieses Phänomen^[4, 7] spielt sicherlich auch hier eine Rolle, doch ist es keine ausreichende Erklärung, denn analoge Veränderungen der Ganghöhe beobachtet man auch mit Oligophenylen, einschließlich substituierten Biphenylen^[8], Verbindungen, die mit Poly(*n*-hexylisocyanat) das dynamische racemische Verhalten, nicht jedoch die Kooperativität gemeinsam haben.

Obwohl der chirale Einfluß, der die für die Umwandlung der nematischen in die cholesterische Phase notwendige Verdrillung erzwingt, Gegenstand einer theoretischen Abhandlung war^[9], gibt es nach unserer Kenntnis keine Arbeit über die der cholesterischen Phase oder der chiralen nematischen C-Phase eigenen chiralen Kräfte, die das hier dargestellte Phänomen erklären könnten.

Die hier beschriebenen Effekte sowohl bei substituierten Oligophenylen^[8] als auch bei Polyisocyanaten führen zu der Annahme, daß sich dynamisch racemische Verbindungen ganz unterschiedlicher Struktur und cholesterische oder andere verdrillte flüssigkristalline Phasen in ihren chiralen Eigenschaften gegenseitig beeinflussen^[8, 10–12].

Experimentelles

Die über Viskosität bestimmte mittlere Molmasse von **2** betrug 35 000, bei einer durch Gelpermeationschromatographie ermittelten Polydispersität von 1,31. Die durch Lichtstreuung gemessene Molmasse von **3** betrug 250 000; die Polydispersität ist hier nicht bekannt. Die Löslichkeit beider Polyisocyanate im mesogenen **1** wurde durch sorgfältige lichtmikroskopische Untersuchung entsprechender Proben sichergestellt. Die Löslichkeit von **3** wurde darüber hinaus durch eine quantitative gelpermeationschromatographische Bestimmung an filtrierten Proben bestätigt. Die beiden Polystyrolproben hatten Molmassen von 3050 und 9200.

Zur Bestimmung der Ganghöhe wurde die „Fingerabdruck-Textur“ der ausgerichteten cholesterischen Flüssigkristalle gemessen, die man im Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Polarisatoren an dünnen Schichten beobachtet, wenn die Helixachse durch eine entsprechende Behandlung parallel zu den Deckgläsern ausgerichtet ist. Cholesterylchlorid, Cholesterylpropionat und **1** stammten von Aldrich oder Eastman Kodak. Die Meßtechnik ist in Lit. [8] beschrieben.

Ein eingegangen am 11. Juni 1991 [Z 4694]

CAS-Registry-Nummer:

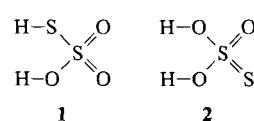
1, 26227-73-6; **2** (Homopolymer), 26746-07-6; **3** (Homopolymer), 122093-50-9; Polystyrol, 9003-53-6; Cholesterylpropionat, 633-31-8; Cholesterylchlorid, 910-31-6.

- [1] Führende Originalarbeiten: R. Cook, R. D. Johnson, C. G. Wade, D. J. O'Leary, B. Muñoz, M. M. Green, *Macromolecules* **1990**, 28, 3454; T. Itou, H. Chikiri, A. Teramoto, S. M. Aharoni, *Polym. J. (Tokyo)* **1988**, 20, 143.
- [2] H. Baessler, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 631; W. Elser, R. D. Ennulat in *Advances in Liquid Crystals* Vol. 2, (Hrsg.: G. H. Brown), Academic Press, New York, **1976**, S. 73.
- [3] Die Annahme einer linkshändigen Helix für **3** folgt aus Kraftfeldrechnungen [4], die auch in Einklang mit der Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe der lyotropen cholesterischen Phase von **3** sind (T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, unveröffentlicht).
- [4] S. Lifson, C. Andreola, N. C. Peterson, M. M. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8850.
- [5] R. S. Kumar, H. Lee, R. B. Blumstein, A. Blumstein, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1987**, 28, 185.
- [6] G. Friedel, *Ann. Phys. (Paris)* **1922**, 18, 273; I. G. Chistyakov, *Kristallografiya* **1962**, 7, 746; R. Cano, P. Chatelain, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1961**, 253, 1815; A. D. Buckingham, G. P. Caesar, M. B. Dunn, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, 3, 540; G. Solladié, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 348; C. S. Bak, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 3066; *ibid.* **1975**, 63, 805.
- [7] M. M. Green, C. Andreola, B. Muñoz, M. P. Reidy, K. Zero, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4063; M. M. Green, M. P. Reidy, R. D. Johnson, G. Darling, D. J. O'Leary, G. Willson, *ibid.* **1989**, 111, 6452.
- [8] M. M. Labes, W. Shang, *ibid.* **1991**, 113, 2773.
- [9] Führende Übersichten und Originalarbeiten: H. Schröder und B. W. van der Meer, G. Vertogen in *The Molecular Physics of Liquid Crystals* (Hrsg.: G. R. Luckhurst, G. W. Gray), Academic Press, New York, **1979**, Kap. 5 bzw. 6; P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, **1974**, Kap. 6. Speziell siehe auch W. J. A. Goossens, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1971**, 12, 237; J. P. Straley, *Phys. Rev.* **1976**, 14, 1835; H. Kimura, M. Hosino, H. Nakano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 51, 1584; M. A. Osipov, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D* **1988**, 10, 1249; siehe auch A. B. Buda, K. Mislow, *J. Mol. Struct.* **1991**, 232, 1.
- [10] Die Übertragung von Information über chirale Konformationen zwischen benachbarten Molekülen könnte ebenfalls von Bedeutung sein; siehe J. Naciri, G. P. Spada, G. Gottarelli, R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4352; G. Gottarelli, M. A. Osipov, G. P. Spada, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3897.
- [11] M. M. Green, B. Christiani, C. Andreola, T. Sato, Y. Nagamura, J. Wagner, Y. Okamoto, A. Teramoto, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1991**, 32, 453.
- [12] Ungewöhnliche Temperaturabhängigkeiten der Ganghöhe bei dotierten Mesogenen könnten hiermit zusammenhängen. G. Heppke, D. Lotzsch, F. Ostreicher, *Z. Naturforsch. A* **1987**, 42, 279; B. Kirste, G. Scherowsky, *Liq. Cryst.* **1989**, 6, 17; siehe auch L. N. Lisetski, A. I. V. Tolmachev, *ibid.* **1989**, 5, 877.

Die Struktur der Thioschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und ihres Monoanions HS_2O_3^- **

Von Karol Miaskiewicz* und Ralf Steudel*

Lehrbücher der Anorganischen Chemie geben die Struktur der Thioschwefelsäure entweder mit Formel **1**^[1] oder **2**^[2] wieder. Diese basieren jedoch beide auf Spekulationen, da



das Molekül $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bisher nicht direkt beobachtet worden ist und Strukturinformationen daher nicht verfügbar waren.

[*] Dr. K. Miaskiewicz

The Mount Sinai Medical Center
Department of Physiology and Biophysics
New York, NY 10029-6574 (USA)

Prof. Dr. R. Steudel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität, Sekt. C 2
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

[**] Schwefelverbindungen, 147. Mitteilung. – 146. Mitteilung: R. Steudel, M. Papavassiliou, F. Baumgart, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 1674–1678.

An der Existenz von Thioschwefelsäure in stark sauren wässrigen Thiosulfatlösungen bestehen aber keine Zweifel^[3], und die Darstellung nichtwäßriger H₂S₂O₃-Lösungen ist schon lange bekannt^[4]. Das Monoanion der Thioschwefelsäure könnte entweder die Struktur HOS(S)O₂⁻ **3** oder HSSO₃⁻ **4** haben, die sich von **1** bzw. **2** ableiten. Das erste Hydrogen-thiosulfat, NH₄HS₂O₃, wurde kürzlich synthetisiert und enthält nach Raman-spektroskopischen Untersuchungen das Anion **4**^[5].

Um die Gleichgewichtsstrukturen der diskreten Moleküle H₂S₂O₃ und HS₂O₃⁻ zu ermitteln, haben wir ab-initio-MO-Rechnungen an **1–4** mit einem 6-311G**-Basissatz für die Geometrieeoptimierung durchgeführt. Die Energien wurden schrittweise unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation nach der 2. bis 4. Ordnung der Moeller-Plesset-Störungstheorie berechnet. Die Nullpunktsenergien wurden unter Verwendung der mit 0.89 multiplizierten Wellenzahlen der Normalschwingungen (berechnet mit 6-311G**) erhalten^[6]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1 und den Tabellen 1 und 2 dargestellt.

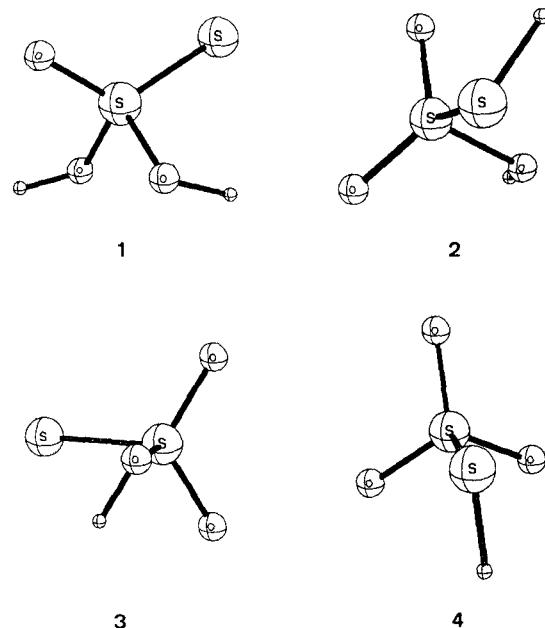


Abb. 1. Berechnete Strukturen von je zwei isomeren Formen der Thioschwefelsäure H₂S₂O₃ (**1**, **2**) und ihres Monoanions HS₂O₃⁻ (**3**, **4**).

H₂S₂O₃ und HS₂O₃⁻ sind in der jeweiligen SH-Form (**2** und **4**) stabiler als in der OH-Form; die Energiedifferenzen zwischen **1** und **2** und zwischen **3** und **4** sind jedoch relativ

klein (41 bzw. 20 kJ mol⁻¹; Tabelle 1). Das H₂S₂O₃-Isomer **2** hat C₁-Symmetrie und enthält eine S-S-Bindung der Länge 205.7 pm. **1** und **2** nehmen eine gestaffelte Konformation ein, wobei die OH- und SH-Gruppen von **1** und **2** bezüglich der benachbarten S-O- und S-S-Bindungen auf Lücke stehen. Das stabilste Konformer von **1** hat ebenfalls C₁-Symmetrie^[7], es weist zwei nichtäquivalente OH-Gruppen und eine S-S-Bindung der Länge 198.2 pm auf (Einfachbindung: 205 pm, Doppelbindung 188 pm^[8]). Andere Rotamere von **1** wurden ebenfalls berechnet, ihre Energien lagen jedoch auf allen in Tabelle 1 erwähnten Niveaus der Rechnung höher als die von **1**.

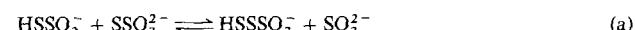
Tabelle 2. Ausgewählte Kernabstände *d* [pm], Valenzwinkel α [$^\circ$] [a], Torsionswinkel τ [$^\circ$] und Dipolmomente μ [D] von **1** bis **4**.

	H ₂ S ₂ O ₃ (1)	H ₂ S ₂ O ₃ (2)	HS ₂ O ₃ ⁻ (3)	HS ₂ O ₃ ⁻ (4)
<i>d</i> (S–H)	–	133.0	–	133.0
<i>d</i> (O–H)	94.9	94.9	94.3	–
<i>d</i> (S–S)	191.4	205.7	200.1	215.5
<i>d</i> (S–OH)	156.8	157.7	161.3	–
<i>d</i> (S=O)	141.1	141.2	143.1	143.5
α (S–O–H)	111.3	111.1	107.9	–
α (S–S–H)	–	93.3	–	95.5
τ (S–S–O–H)	156.9	178.8	62.0	–
τ (O–S–S–H)	–	78.6	–	60.0
μ	3.60	3.00	3.24	3.03

[a] Die Bindungswinkel am zentralen Schwefelatom aller vier Verbindungen liegen im Bereich 99.5–122.4°.

Das Anion **3** hat C₁-Symmetrie mit einer S-S-Bindung, die mit 200.1 pm etwas länger ist als die der Stammverbindung **1**. Das isomere Anion **4** hat C_s-Symmetrie und ist auf Hartree-Fock-Niveau weniger stabil als **3**. Wenn jedoch die Elektronenkorrelation berücksichtigt wird, ist **4** deutlich stabiler als **3**. Auch die Nullpunktsenergie begünstigt die Isomere **2** und **4** gegenüber **1** und **3** (siehe Tabelle 1). Die Tatsache, daß die für **4** berechneten harmonischen Wellenzahlen der Normalschwingungen^[9] mit den elf beobachteten Wellenzahlen des Anions von NH₄HS₂O₃^[5] eine lineare Korrelation ergeben (Korrelationskoeffizient 0.999), spricht für die Zuverlässigkeit unserer MO-Rechnungen.

Wie zu erwarten, destabilisiert die negative Ladung des Anions die S-S-Bindung in **4** im Vergleich zu **2**, was man am ziemlich großen S-S-Kernabstand von 215.5 pm erkennen. In dieser Beziehung ähnelt **4** anderen Schwefel-Sauerstoff-Anionen wie S₂O₄²⁻ (*d*_{ss} = 239 pm), S₂O₅²⁻ (*d*_{ss} = 221 pm) und S₂O₆²⁻ (*d*_{ss} = 215 pm)^[8]. Alle diese Anionen werden beim Erhitzen an der S-S-Bindung gespalten. **4** ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Säurezerersetzung von Thiosulfat^[10], die entsprechend Gleichung (a) eingeleitet wird.



Die schwache S-S-Bindung von **4** erleichtert die Übertragung einer SH-Gruppe auf das als Nucleophil angreifende Thiosulfat-Anion^[11]. Nach Reaktion (a) folgen ähnliche Schwefeltransferschritte, bis die Kettenlänge der Sulfanmonosulfonat-Ionen (HS_xSO₃⁻) ausreicht für die Abspaltung eines homocyclischen Schwefelmoleküls wie S₆, S₇ oder S₈ [Gl. (b)]^[12].



$$x = 6, 7, 8$$

Tabelle 1. Absolute und relative Energien von je zwei Isomeren der Thioschwefelsäure H₂S₂O₃ und ihres Monoanions HS₂O₃⁻, berechnet mit einem 6-311G**-Basis-

Isomer	Symmetrie	<i>E</i> _{tot} [Hartree] [a]	ΔE_{rel} [kJ mol ⁻¹] [b]				
			HF	MP 2	MP 3	MP 4	MP 4 + ZPE [c]
<i>H</i> ₂ S ₂ O ₃							
1	C ₁	–1020.774507	18	30	27	34	41
2	C ₁	–1020.781246	0	0	0	0	0
<i>HS</i> ₂ O ₃ ⁻							
3	C ₁	–1020.280137	0	11	5	13	20
4	C _s	–1020.276758	9	0	0	0	0

[a] Die Gesamtenergie (*E*_{tot}) gilt für das Hartree-Fock-Niveau (HF). [b] Die relativen Energien *E*_{rel} der stabilsten Isomere wurden gleich Null gesetzt; ΔE_{rel} gibt die Energiedifferenz für das jeweilige Rechenverfahren an. [c] Die Nullpunktsenergien (ZPE) basieren auf den berechneten und mit 0.89 multiplizierten Wellenzahlen.

Die Instabilität der Thioschwefelsäure in wäßriger Lösung ist daher offenbar bedingt durch die hohe Reaktivität ihrer zwei Anionen [Gl. (a)]. Dies erklärt, warum die Zersetzungsgeschwindigkeit bei pH-Werten zwischen 2 und 4 ein Maximum hat, während sich stark saure Lösungen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ langsamer zersetzen^[3]. Nichtwäßrige Lösungen von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, die keine Anionen $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ oder HS_2O_3^- enthalten, sollten daher stabiler sein, was in der Tat beobachtet wurde^[4, 13].

Eingegangen am 25. Juli 1991 [Z 4823]

CAS-Registry-Nummern:
1, 13686-28-7; 4, 20386-50-9.

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Wiley, New York, 1988, S. 520; *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., VCH, Weinheim, 1985, S. 543; A. G. Massey, *Main Group Chemistry*, Horwood, New York, 1990, S. 332; N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, 1984, S. 835; *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1988, S. 925.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1985, S. 520; R. Steudel: *Chemistry of the Non-Metals*, de Gruyter, Berlin, 1977, S. 221.
- [3] J. C. Gil, J. Beato, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, 56, 2451–2453; J. Janickis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, 234, 193–223.
- [4] M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 289, 141–157; M. Schmidt, G. Talsky, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 1526–1538; M. Schmidt, M. Wieber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 326, 174–181.
- [5] R. Steudel, A. Prenzel, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 1499–1502.
- [6] Einzelheiten der Rechnungen, die mit den Programmen GAUSSIAN 86 und 88 durchgeführt wurden: K. Miaskiewicz, R. Steudel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2395–2399; diese Publikation beschreibt die analoge Behandlung des Moleküls $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (sieben Isomere).
- [7] Gasförmiges $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ weist eine analoge Struktur auf, ist jedoch von C_2 -Symmetrie: R. L. Kuczkowski, R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2561–2566.
- [8] R. Steudel, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 683–692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 655–664.
- [9] Harmonische, unskalierte Wellenzahlen der Normalschwingungen von 4: 194, 293, 335, 384, 579, 586, 693, 884, 1121, 1361, 1373, 2869 cm^{-1} .
- [10] R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3565–3569.
- [11] Die Mulliken-Atomladung des Sulfan-S-Atoms von 4 beträgt –0.29, während das terminale S-Atom von $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ eine wesentlich größere negative Ladung aufweisen dürfte.
- [12] R. Steudel, H.-J. Mäusle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 457, 165–173; R. Steudel, T. Göbel, G. Holdt, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 203–218.
- [13] Die Bildung von gasförmigem $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2) aus H_2S und SO_3 ist mit 68 kJ mol^{-1} exotherm; dies folgt aus den Energien der drei Moleküle, berechnet auf dem HF/6-311G**-Niveau (H_2S : –398.701237, SO_3 : –622.054076 Hartree).

Bicyclocalix[4]arene **

Von Bettina Berger, Volker Böhmer*, Erich Paulus,
Amado Rodriguez und Walter Vogt

Professor Hermann Kämmerer zum 80. Geburtstag gewidmet

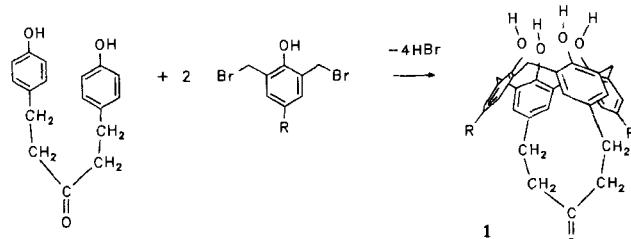
Reizvolle Moleküle haben seit jeher das Interesse des Chemikers beansprucht^[1]. Neben den schon realisierten praktischen Anwendungen, ist die Aufmerksamkeit, die Calixarenen^[2] in immer noch steigendem Maße entgegengebracht wird^[3], zu einem großen Teil sicher auch der Faszination zuzuschreiben, die von der Struktur dieser Verbindungen ausgeht. Fragen der Konformation^[4–7], des Mechanismus konformativer Umwandlungen^[7–13] und der Fixierung be-

stimmter Konformationen durch geeignete Derivate^[14, 15] stehen dabei im Mittelpunkt experimenteller^[7–9, 12, 13] wie theoretischer^[11] Untersuchungen.

Verknüpft man in Calix[4]arenen zwei gegenüberliegende *para*-Positionen durch eine aliphatische Kette^[16], so ist das Calix[4]arenensystem in der cone-Konformation fixiert. Zumindest zeigen temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren keine Anzeichen für Übergänge in die prinzipiell noch mögliche partial-cone- bzw. 1,3-alternate Konformation. Von Reinoudt et al. wurden ähnliche Verbindungen synthetisiert, in denen zwei gegenüberliegende *para*-Positionen über eine Oligoethylenglykolkette verknüpft sind^[10]. Aus präparativen Gründen und zur Erhöhung der Stabilität sind in diesen Verbindungen die phenolischen Hydroxygruppen methyliert. Dies vergrößert im Vergleich zu Verbindungen mit freien OH-Gruppen die Flexibilität des Calixarensystems^[7, 9]. Bei tiefer Temperatur liegt hier ein Gemisch der partial-cone- und der cone-Konformation vor. Durch 2D-EXSY-NMR-Spektroskopie (EXSY = Chemical Exchange Spectroscopy) konnten erstmals nähere Aufschlüsse über den Mechanismus der Konformationsumwandlung erhalten werden, wobei die Einschränkung der konformativen Möglichkeiten (keine 1,2-alternate Konformation) dieser verbrückten Calixarenerether hilfreich war^[10].

Wir waren an Verbindungen interessiert, in denen, wie in 3, zwei gegenüberliegende *para*-Positionen über eine Methylen-1,3-(2-hydroxyphenyl)-methylen-Brücke verknüpft sind. Das durch die Brücke zusätzlich gebildete makrocyclische System lässt sich ebenfalls als Calix[4]aren auffassen, so daß Moleküle dieses Typs als Makrobicyclo- oder einfach als Bicyclocalix[4]arene bezeichnet werden können^[17]. Wir berichten hier über die ersten Beispiele solcher Verbindungen.

Durch Kondensation von 1,5-Bis(4-hydroxyphenyl)-pentan-3-on (durch Aldolkondensation von *p*-Methoxybenzaldehyd, katalytische Hydrierung der Doppelbindungen und Etherspaltung erhältlich) gelangt man in Analogie zu der bekannten Synthese verbrückter Calixarene^[14] zu Verbindungen mit einer Ketogruppe in der Brücke (Schema 1). Die



Schema 1. **a:** R = CH₃, **b:** R = C(CH₃)₃, **c:** cyclo-C₆H₁₁, **d:** R = C₈H₁₇.

(nicht für den Einzelfall optimierten) Reinausbeuten an **1** liegen bisher zwischen 5% (**1d**, R = n-C₈H₁₇) und 37% (**1b**, R = C(CH₃)₃). Wie nicht unbedingt zu erwarten, weist der Calix[4]arenteil in **1** die cone-Konformation auf; eine partial-cone-Konformation mit intramolekularer Wasserstoffbrücke zur Ketogruppe wäre ebenfalls denkbar. Dies folgt in Lösung aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die, unabhängig von der Temperatur, zwei Doublets für die Protonen der Methylenbrücken zeigen, und aus der Röntgenstrukturanalyse von **1c** (R = cyclo-C₆H₁₁) (Abb. 1a)^[18]. Durch die kurze Brücke sind die beiden miteinander verknüpften Phenolbausteine jedoch fast parallel zueinander ausgerichtet. Mit der besten Ebene durch die Kohlenstoffatome der Methylengruppen bilden sie Winkel von 91.2 und 93.5°, während die beiden anderen Phenolbausteine Winkel von 137.5 und 157.9° einschließen. Wie Abbildung 1a zeigt, weist die Carbonylgrup-

* Dr. V. Böhmer, Dipl.-Ing. B. Berger, Dr. A. Rodriguez, Prof. Dr. W. Vogt
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 34, SB1, W-6500 Mainz

Dr. E. F. Paulus
Hoechst AG
W-6230 Frankfurt

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Europäischen Gemeinschaft gefördert.