

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<sup>[3]</sup>. Nichtwäßrige Lösungen von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , die keine Anionen  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  oder  $\text{HS}_2\text{O}_3^-$  enthalten, sollten daher stabiler sein, was in der Tat beobachtet wurde<sup>[4, 13]</sup>.

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  $\text{cm}^{-1}$ .
- [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  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_3$  ist mit 68  $\text{kJ mol}^{-1}$  exotherm; dies folgt aus den Energien der drei Moleküle, berechnet auf dem HF/6-311G\*\*-Niveau ( $\text{H}_2\text{S}$ : –398.701237,  $\text{SO}_3$ : –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

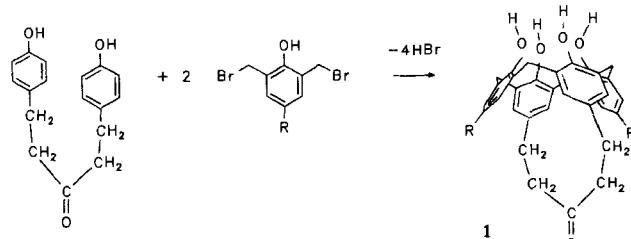
Reizvolle Moleküle haben seit jeher das Interesse des Chemikers beansprucht<sup>[1]</sup>. Neben den schon realisierten praktischen Anwendungen, ist die Aufmerksamkeit, die Calixarenen<sup>[2]</sup> in immer noch steigendem Maße entgegengebracht wird<sup>[3]</sup>, zu einem großen Teil sicher auch der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

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

Verknüpft man in Calix[4]arenen zwei gegenüberliegende *para*-Positionen durch eine aliphatische Kette<sup>[16]</sup>, 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<sup>[10]</sup>. 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<sup>[7, 9]</sup>. 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<sup>[10]</sup>.

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<sup>[17]</sup>. 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<sup>[14]</sup> zu Verbindungen mit einer Ketogruppe in der Brücke (Schema 1). Die



Schema 1. **a:**  $\text{R} = \text{CH}_3$ , **b:**  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ , **c:** *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*, **d:**  $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$ .

(nicht für den Einzelfall optimierten) Reinausbeuten an **1** liegen bisher zwischen 5% (**1d**,  $\text{R} = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ) und 37% (**1b**,  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). 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** ( $\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ ) (Abb. 1a)<sup>[18]</sup>. 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.

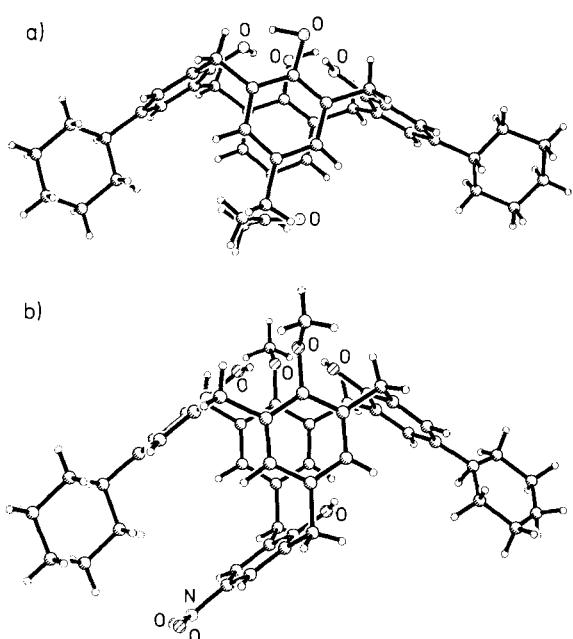
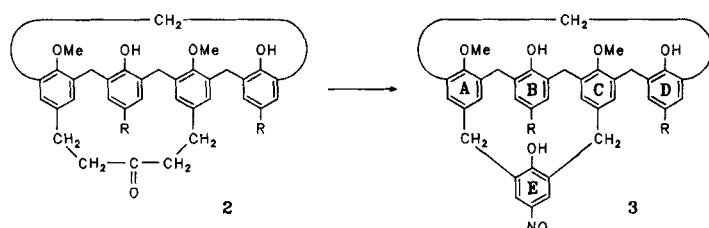


Abb. 1. Konformation von a) **1c** und b) **3b** im Kristall.

pe der Brücke in Richtung auf den einen weiter nach außen gebogenen Phenolbaustein und bildet mit dem anderen einen Winkel von 30 °C. Durch die sehr starke Verzerrung der cone-Konformation werden die OH-Gruppen der verbrückten Phenolbausteine nach außen, die der beiden anderen Phenolbausteine nach innen gerichtet. Die OH-Region wird dadurch im Gegensatz zu freien Calix[4]arenen so polar, daß im Kristallgitter Schichten vorliegen, deren OH-Regionen aufeinander zeigen. Die Hydroxygruppen sind so angeordnet, daß neben den intramolekularen Wasserstoffbrücken auch intermolekulare Bindungsbeziehungen nicht mehr ganz auszuschließen sind. Die Abschwächung der intramolekularen Wasserstoffbrücken (O-O-Abstände 2.88, 3.11, 2.93 und 2.76 Å) im Vergleich mit nicht verbrückten Calix[4]arenen wird auch aus der OH-Schwingungsfrequenz deutlich, die mit 3420–3480 cm<sup>-1</sup> deutlich höher liegt als die normalerweise in Calix[4]arenen gefundene, die etwa 3150 cm<sup>-1</sup> beträgt.<sup>[3]</sup>

Während 1,5-Bis(4-hydroxyphenyl)-pentan-3-on (wie auch andere Verbindungen mit dem gleichen Strukturelement) unter alkalischen Bedingungen mit Nitromalonaldehyd unter doppelter Aldolkondensation glatt zu 2,6-Bis(4-hydroxybenzyl-4-nitrophenol umgesetzt werden kann<sup>[19]</sup>, gelang der Aufbau eines *p*-Nitrophenolbausteins durch die gleiche Reaktion bei Verbindungen des Typs **1** bisher nicht. Vermutlich liegt unter den stark alkalischen Bedingungen der Reaktion das Tetraanion von **1** vor, dessen zur Ketogruppe  $\alpha$ -ständige CH<sub>2</sub>-Gruppen nicht mehr ausreichend acide sind. Durch Methylierung gelangt man von **1** unter schonenden Bedingungen selbst bei einem Überschuß an Methyljodid nur zu dem (nach den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren symmetrischen) Dimethylether **2**. Diese Methylierung zweier Hydroxygruppen genügt jedoch, um nunmehr eine Aldolkondensation von **2** mit Nitromalonaldehyd zu ermöglichen. So gelang die Darstellung der Verbindungen **3** in 60–70% Reinausbeute (Schema 2). **3b** ( $R = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ ) konnte strukturell charakterisiert werden (Abb. 1 b)<sup>[18]</sup>. Dabei zeigt sich zunächst, daß bei der Methylierung zu **2** die beiden exponierten Hydroxygruppen an den verbrückten Phenolbausteinen reagieren. Auch hier liegt das ursprüngliche Calix[4]arenensystem A-B-C-D in der cone-Konformation vor, zu deren Stabilisierung offensichtlich die relativ schwachen Wasserstoffbrücken

(O-O-Abstände 3.00, 3.09, 2.96 und 3.12 Å) zwischen den „endo“-ständigen Hydroxy- und Methoxygruppen ausreichen. Der neu entstandene Nitrophenolbaustein E ist praktisch parallel (7.3°) zu einem der nicht verbrückten Phenolbausteine angeordnet. Demnach hat die -CH<sub>2</sub>-CO-CH<sub>2</sub>-Gruppierung durch den „Einbau“ in den Nitrophenolbaustein ihre Lage und Ausrichtung kaum geändert. Die Calix[4]arenensysteme mit „endo“-Hydroxy- und „exo“-Methoxygruppen (A-B-C-E und A-E-C-D) liegen also in der 1,3-alternate bzw. partial-cone-Konformation vor.



Schema 2. a:  $R = C(CH_3)_3$ , b:  $R = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ .

In Lösung ist für **3** aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren jedoch eine Konformation mit (im Mittel)  $C_{2v}$ -Symmetrie abzuleiten. Der Calix[4]arenteil A-B-C-D befindet sich dabei in der cone-Konformation, wie aus zwei Doublets bei etwa  $\delta = 4.2$  und 3.25 folgt, während die Methylengruppen am Nitrophenolbaustein ein Singulett ( $\delta = 3.45$ ) ergeben. Je ein Singulett

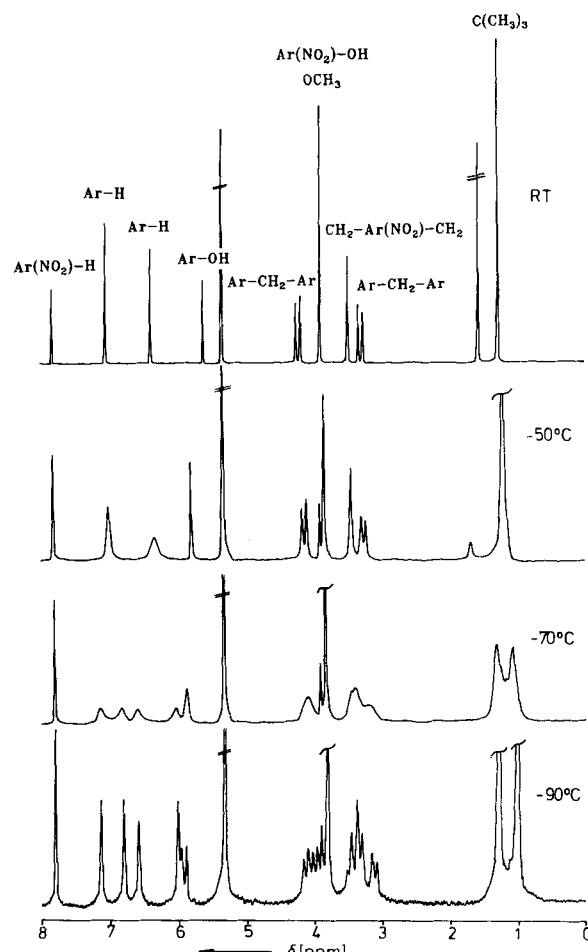
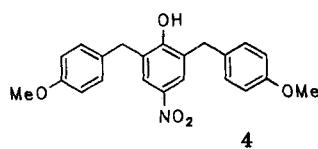


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3a** zur Demonstration der unterschiedlichen Flexibilität der verschiedenen Calix[4]arenen-Untereinheiten (die Signale für CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Wasser sind durchgestrichen). RT = Raumtemperatur.

findet man auch für die aromatischen Protonen der Bausteine D (Nitrophenol), A/C (Anisol) und B/D (Phenol), für die Methoxy- und *tert*-Butylgruppen, sowie für die OH-Gruppen der Bausteine B/D (überlagert vom Signal der Methoxygruppen). Offensichtlich ist der Nitrophenolbaustein bei Raumtemperatur beweglich und schwingt im Hohlraum des Calix[4]arens A-B-C-D ähnlich dem Klöppel einer Glocke. Wie Abbildung 2 zeigt, friert diese Bewegung erst zwischen  $-50$  und  $-70$  °C ein. Bei  $-90$  °C ergeben sich nun je zwei Singulets für die aromatischen Protonen der Bausteine A/C (die *meta*-Kopplung ist wegen der Linienvorbreiterung nicht zu erkennen) und B/D, für die OH-Gruppen an B/D und für die *tert*-Butylgruppen. Im Bereich zwischen  $\delta = 3$  und  $4.4$  erwartet man neben den Singulets für die Methoxy- und Hydroxygruppe (Baustein E) sechs Dubletts für die drei (paarweise) verschiedenen Methylengruppen. Von diesen 14 Signalen sind im 200 MHz-Spektrum 12 zu erkennen (Abb. 2).

Aufgrund der besonderen Lage im Molekül sollte sich die Reaktivität der OH-Gruppe des *p*-Nitrophenolbausteins in 3 von der in der Modellverbindung 2,6-(4-Methoxybenzyl)-4-nitrophenol 4 unterscheiden. In Dioxan tritt auf Zusatz von Triethylamin eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von 4 von 312 nach 332 nm auf, was sich mit einer Bindung des Amins über Wasserstoffbrücken erklären lässt<sup>[20]</sup>. Das Absorptionsmaximum von 3a liegt bei 318 nm (was im Vergleich zu 4 möglicherweise auf eine Lockerung der OH-Bindung hindeutet), wird aber durch Zusatz von Triethylamin bis zu Konzentrationen von 2 M nicht verschoben. Offensichtlich ist die OH-Gruppe für das Amin nicht zugänglich.

Die Abspaltung des Protons vom Nitrophenolbaustein gelingt jedoch mit Alkalimetallhydroxiden in Dioxan/Methanol (1:1). Während bei 4 das Absorptionsmaximum im Gegenwart von LiOH bereits in kleiner Konzentration von 322 nach 425 nm verschoben wird, woran sich auch bei weiterer Erhöhung der LiOH-Konzentration (bis 0.1–0.2 M) im wesentlichen nichts mehr ändert, zeigt 3a ( $\lambda_{\text{max}} = 322$  nm) für geringe LiOH-Konzentrationen  $2 \times 10^{-4}$  –  $5 \times 10^{-2}$  M eine stark bathochrome Verschiebung ( $\lambda_{\text{max}} = 446$  nm). Weitere



Erhöhung der LiOH-Konzentration bewirkt dann jedoch wiederum eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen ( $\lambda_{\text{max}} = 426$  nm bei  $[\text{LiOH}] = 0.1$ –0.2 M). Das grundsätzlich gleiche Verhalten beobachtet man in Gegenwart von KOH. Kleinere Unterschiede in der jeweiligen Änderung des Absorptionskoeffizienten, eventuell bedingt durch die unterschiedliche Größe des Kations, sollten nicht überbewertet werden. Die spektroskopischen Befunde zeigen also, daß sich auch bei 3a ein Nitrophenolat-Ion bildet, das jedoch im Gegensatz zu 4 wenig solvatisiert ist, was mit der Molekülstruktur von 3a im Einklang steht. Wir sind dabei, weitere Verbindungen des Typs 3 herzustellen, in denen insbesondere die Bausteine A und C durch Resorcin bzw. Phloroglucin ersetzt sind, um auch in den Calix[4]arensystemen A-B-C-E und A-E-C-D einen Ring intramolekularer Wasserstoffbrücken möglich zu machen.

### Experimentelles

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 1: 1,5-Bis(4-hydroxyphenyl)-pentan-3-on (5 mmol) und das entsprechende *p*-Alkyl-2,6-bis(brommethyl)phenol (10 mmol) werden in wasserfreiem Dioxan gelöst, mit 25 mmol TiCl<sub>4</sub> versetzt und nach Auffüllen des Gesamtvolument auf 500 mL 100–140 h unter Rückfluß(Argonatmosphäre) erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vaku-

um entfernt, der rotbraune Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, die Lösung mit 50 g Kieselgel versetzt und erneut zur Trockne gebracht. Das so imprägnierte Kieselgel wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in einer Soxhletapparatur extrahiert (diese Prozedur wird einmal wiederholt). Auf diese Weise kann 1 anschließend leicht durch Flash-Chromatographie isoliert werden, ohne daß die Säule verstopft.

Physikalische Daten von 1b: Farblose Kristalle (37%) aus *n*-Hexan, Fp = 264–266 °C. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.16$  (s, 4H; ArH), 6.51 (s, 2H; ArOH), 6.45 (s, 2H; ArOH), 6.37 (s, 4H; ArH), 4.07 (d,  $J = 14.4$  Hz, 4H; Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.34 (d,  $J = 14.4$  Hz, 4H; Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 2.38 (m, 4H; Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.02 (m, 4H; CH<sub>2</sub>-CO), 1.41 (s, 18H; *t*Bu); MS:  $m/z$  618 (M<sup>+</sup>, 100%), 561 (14).

*Methylierung:* Das verbrückte Calixaren 1 (0.3 mmol) wird mit 0.25 g (1.8 mmol) CH<sub>3</sub>I und 0.25 g (1.8 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 25 mL trockenem Acetonitril 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit verdünnter HCl angesäuert und mit CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand durch Flash-Chromatographie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gereinigt.

Physikalische Daten von 2b: Farblose Kristalle (80%), Fp = 272–274 °C: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.96$  (s, 4H; ArH), 6.35 (s, 4H; ArH), 5.52 (s, 2H; ArOH), 4.23 (d,  $J = 13.7$  Hz, 4H; Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.84 (s, 6H; OCH<sub>3</sub>), 3.26 (d,  $J = 13.7$  Hz, 4H; Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 2.5 (m, 2H; C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 2.38 (m, 4H; Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.03 (m, 4H; CH<sub>2</sub>-CO), 1.85 (m, 10H; C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 1.35 (m, 10H; C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); MS:  $m/z$  698 (M<sup>+</sup>, 100%), 684 (47).

*Reaktion mit Nitromalonaldehyd:* Der Dimethylether 2 (0.1 mmol) wird mit 80 mg (0.6 mmol) von Natronnitromalonaldehyd [21] in 15 mL Ethanol suspendiert und unter Rückfluß langsam mit einer Lösung von 20 mg Na in 1 mL Ethanol versetzt. Nach einiger Zeit entsteht eine homogene Lösung. Nach 48 h werden weitere 80 mg und nach 72 h erneut 40 mg des Aldehyds zugesetzt. Nach insgesamt 120 h wird die heiß filtrierte Reaktionslösung in verdünnte HCl getropft, der Niederschlag durch Flash-Chromatographie (Kieselgel 60/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gereinigt und abschließend aus Hexan umkristallisiert.

Physikalische Daten von 3b: Farblose Kristalle (70%), Fp = 220 °C: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.82$  (s, 2H; ArH), 6.83 (s, 4H; ArH), 6.35 (s, 4H; ArH), 5.57 (s, 2H; ArOH), 4.19 (d,  $J = 13.6$  Hz, 4H; Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.85 (s, 6H; OCH<sub>3</sub>), 3.83 (s, 1H; ArOH), 3.44 (s, 4H; Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.23 (d,  $J = 13.6$  Hz, 4H; Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 2.33 (m, 2H; C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 1.77 (m, 10H; C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 1.31 (m, 10H; C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); MS:  $m/z$  779 (M<sup>+</sup>, 74%), 761 (27).

Eingegangen am 26. Juli 1991 [Z 4826]

### CAS-Registry-Nummern:

1b, 137569-06-3; 1c, 137569-07-4; 1c · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 137624-54-5; 1d, 137569-08-5; 2b, 137569-09-6; 3b, 137569-10-9; 3b · n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, 137624-55-6; 1,5-Bis(4-hydroxyphenyl)-pentan-3-on, 93652-23-4; 2,6-Bis(brommethyl)-p-*tert*-butylphenol, 5011-36-9; 2,6-Bis(brommethyl)-p-cyclohexylphenol, 108817-19-2; 2,6-Bis(brommethyl)-p-octylphenol, 112921-43-4; Natronnitromalonaldehyd, 34461-00-2.

[1] F. Vögtle, *Reizvolle Moleküle der Organischen Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1989.

[2] Calix[n]arene im engeren Sinne sind cyclische Verbindungen, in denen  $n = 4$  oder mehr einwertige Phenolbausteine über Methylenbrücken in *ortho*-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe verknüpft sind. Die n OH-Gruppen sind dabei *endo*-ständig. Wir verwenden den Namen hier auch für [1n]-Metacyclophane mit *exo*-ständigen Hydroxygruppen (vgl. D. W. Chasar, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 545–546), also auch für die aus Resorcin und Aldehyden erhältlichen cyclischen Tetramere [3]. Dies erscheint berechtigt, da mittlerweile auch Verbindungen erhalten wurden, die gleichzeitig *endo*- und *exo*-ständige Hydroxygruppen enthalten (M. Tabatabai, W. Vogt, V. Böhmer, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3295–3298).

[3] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Chemical Society, Cambridge, 1990; *Calixarenes, A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluwer, Dordrecht, 1991.

[4] Für Calix[4]arene (und ihre Derivate) lassen sich vier idealisierte Konformationen unterscheiden, die von Gutsche mit „cone“, „partial cone“, „1,2-alternate“ und „1,3-alternate“ bezeichnet wurden.

[5] S. Shinkai, K. Araki, M. Kubota, T. Arimura, T. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 295–300.

[6] T. Arimura, M. Kubota, K. Araki, S. Shinkai, T. Matsuda, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2563–2566.

[7] L. C. Groenen, J.-D. van Loon, W. Verboom, S. Harkema, A. Casnati, R. Ungaro, A. Pochini, F. Ugozzoli, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2385–2392.

[8] K. Araki, S. Shinkai, T. Matsuda, *Chem. Lett.* **1989**, 581–584.

[9] S. Shinkai, K. Iwamoto, K. Araki, T. Matsuda, *Chem. Lett.* **1990**, 1263–1266.

[10] J.-D. van Loon, L. C. Groenen, S. S. Wijmenga, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2378–2384.

[11] P. D. J. Grootenhuis, P. A. Kollman, L. C. Groenen, D. N. Reinhoudt, G. J. van Hummel, F. Ugozzoli, G. D. Andreotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4165–4176.

- [12] L. Abis, E. Dalcane, A. Du vosel, S. Spera, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5475–5479.
- [13] L. Abis, E. Dalcane, A. Du vosel, S. Spera, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1990**, 2075–2080.
- [14] K. Iwamoto, K. Fujimoto, T. Matsuda, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7169–7172.
- [15] K. Iwamoto, A. Yanagi, K. Araki, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1991**, 473–476.
- [16] H. Goldmann, W. Vogt, E. Paulus, V. Böhmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6811–6817.
- [17] Der Name drückt aus, daß alle makrocyclischen Ringsysteme in 3 eine Calix[4]arenstruktur haben. Ein „Bicyclophan“, in dem zwei 1,3,5-substituierte Benzolringe nicht wie bei 3 durch drei 1,3-Xylylen-Brücken, sondern durch drei Ethylen(1,4-phenyl)ethylen-Brücken verknüpft sind, wurde erstmals beschrieben bei: H.-E. Höglberg, B. Thulin, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *11*, 931–934.
- [18] **1c:** Einkristalle aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $C_{45}\text{H}_{50}\text{O}_5 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M_t = 840.8$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 13.276(3)$ ,  $b = 13.615(1)$ ,  $c = 13.673(2)$  Å,  $\alpha = 84.85(2)$ ,  $\beta = 63.51(1)$ ,  $\gamma = 82.33(2)$ °,  $V = 2190.9$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 888$ ,  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.274$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 2.85$  min<sup>-1</sup>,  $T = 293$  K,  $R = 0.100$ ,  $R_w = 0.0968$  [ $> 1\sigma(I)$ ] von 4512 unabhängigen Reflexen],  $w = 1/\sigma^2(F)$  gemäß der Zählstatistik,  $S = 5.53$ ;  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-13 \leq l \leq 13$ ,  $R_{\text{int.}} = 0.066$ . **3b:** Einkristalle aus *n*-Hexan;  $C_{50}\text{H}_{53}\text{NO}_{70} \cdot 1/4\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $M_t = 801.5$ , tetragonal,  $P4/n$ ,  $a = 22.239(5)$ ,  $c = 17.453(1)$  Å,  $V = 8631.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $F(000) = 3428$ ,  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.233$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.074$  min<sup>-1</sup>,  $T = 293$  K,  $R = 0.22$ ,  $R_s = 0.058$  [ $> 1\sigma(I)$ ] von 7626 unabhängigen Reflexen],  $w = 1/\sigma^2(F)$  gemäß der Zählstatistik,  $S = 1.30$ ;  $-26 \leq h \leq 18$ ,  $-26 \leq k \leq 0$ ,  $-20 \leq l \leq 0$ ,  $R_{\text{int.}} = 0.0688$ . Nur die Koordinaten der Hydroxy-Wasserstoffatome wurden experimentell bestimmt, die der restlichen Wasserstoffatome berechnet und deren isotrope Temperaturkoeffizienten der Stellung entsprechend abgeschätzt. Für alle anderen Atome wurden Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren eingeführt und der Parameterverfeinerung unterworfen. Im letzten Verfeinerungscyclus war die größte Parameteränderung kleiner als 3(1)% der Standardabweichung, die zehn größten Maxima einer abschließenden Differenzfouriersynthese der Elektronendichte lagen zwischen 0.28 (0.50) und 0.55 (0.55) eÅ<sup>-3</sup>. Der Grund für die großen Unterschiede von  $R$  und  $R_s$  ist, daß Reflexe bis herab zu  $1\sigma$  bei der Rechnung berücksichtigt wurden. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55724, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] Vgl. beispielsweise P. J. Dijkstra, M. Skowronska-Ptasinska, D. N. Reinoudt, H. J. den Hertog, J. van Erden, S. Harkema, D. de Zeeuw, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4913–4921.
- [20] Generell wird das Absorptionsmaximum der langwelligsten Bande von *p*-Nitrophenolen umso stärker bathochrom verschoben, je „lockerer“ die O-H-Bindung wird, vgl. beispielsweise P. C. Dwivedi, A. K. Banga, N. Sharm, *Spectrochim. Acta Part A* **1986**, *42*, 623–629, zit. Lit.
- [21] P. E. Fanta, *Organic Syntheses. Collective Volume 4* (Hrsg.: E. Rabjohn), Wiley-Interscience, New York, **1963**, S. 844–845.

## Drei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle eines Phosphor-Ylids; Änderungen der Molekülgeometrie bei der Rotation um die Phosphor-Kohlenstoff-Ylidbindung \*\*

Von Hansjörg Grützmacher\* und Hans Pritzkow

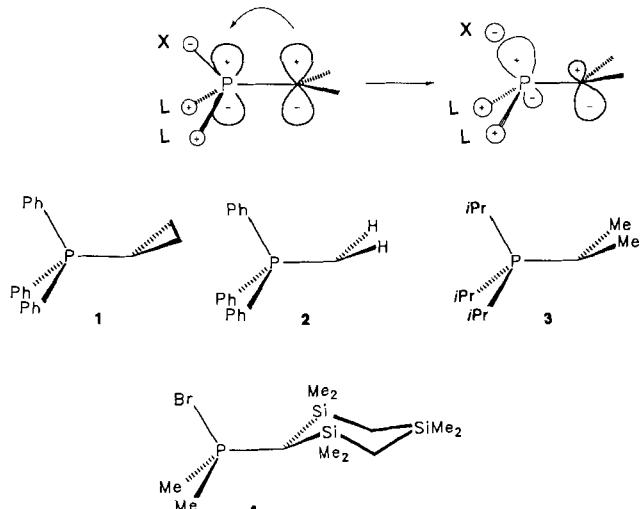
Die π-Wechselwirkung zwischen Phosphoratom und ylidischem Kohlenstoffatom in einem Phosphor-Ylid wird durch negative Hyperkonjugation beschrieben<sup>[1]</sup>. Durch diese Wechselwirkung wird Elektronendichte aus dem besetzten p-Orbital am Kohlenstoffatom in die unbesetzten σ\*-Orbitale der Phosphor-Ligand(L,X)-Bindungen übertragen (Schema 1); d-Orbitale am Phosphor haben nur eine polarisierende Funktion<sup>[2]</sup>. Die ekliptisch zu dem p-Orbital am Kohlenstoff angeordnete Phosphor-Ligand-Bindung P-X wird geschwächt und folglich verlängert; der zugehörige X-P-C-Winkel wird

[\*] H. Grützmacher, H. Pritzkow

Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von Prof. W. Sundermeyer, Prof. G. Huttner, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnissiftung gefördert.

aufgeweitet. Das ylidische Kohlenstoffatom ist pyramidal konfiguriert und die Substituenten am Phosphor- und Kohlenstoffatom, die in der *x,y*-Ebene liegen, nehmen bezüglich der P-C(Ylid)-Bindung eine *trans*-gewinkelte Konformation ein<sup>[3]</sup>. Diese theoretisch vorhergesagten Strukturmerkmale finden sich in den Yliden **1**<sup>[4]</sup>, **2**<sup>[5]</sup> und **3**<sup>[6]</sup>, die in grundlegenden Arbeiten von Schmidbaur et al. bestimmt wurden (Schema 1).



Schema 1.

In Phosphor-Yliden des Typs  $\text{R}_2\text{XP}^\oplus\text{-CR}_2^\ominus$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ;  $\text{R}, \text{R}' = \text{Alkyl, Aryl}$ )<sup>[7]</sup> sollten sich die angeführten strukturellen Charakteristika gut beobachten lassen, weil das σ\*-Orbital der P-Halogen-Bindung energetisch niedrig liegt und die Elektronendichte am ylidischen Kohlenstoffatom besonders gut aufnehmen kann. Im bromierten Phosphor-Ylid **4** konnten Fritz, von Schnering et al. tatsächlich eine dramatisch erniedrigte Bindungsordnung der P-Br-Bindung (0.63) nachweisen<sup>[8]</sup>. Wir berichten in diesem Beitrag über weitere eindeutige experimentelle Befunde, die durch negative Hyperkonjugation in Phosphor-Yliden erklärt werden können.

Das chlorierte Phosphor-Ylid **5**<sup>[9]</sup> kristallisiert aus *n*-Hexan in Form gelber Kristalle mit drei unabhängigen Molekülen **5a**, **b** und **c** in der Elementarzelle<sup>[10]</sup>. Im wesentlichen unterscheiden sich **5a–c** durch die Torsion um die P-C(Ylid)-Bindung und den P-Cl-Abstand, wobei diese Merkmale in einem direkten Zusammenhang zueinander stehen (Abb. 1). In **5c** ist das p-Orbital an C1c, das senkrecht zur C4c-C1c-C5c-Ebene steht, nahezu ekliptisch zur P-Cl-Bindung (Abweichung 7.2°) angeordnet. Der P-Cl-Abstand in **5c** (2.235 Å; Tabelle 1) ist der längste in den drei Molekülen

Tabelle 1. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von **5a**, **b**, **c** und **6b**.

	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>	<b>6b</b>
P1-Cl1[a]	2.195(2)	2.228(2)	2.235(2)	–
P1-C1	1.673(5)	1.667(5)	1.668(5)	1.683(11)
P1-C2	1.883(5)	1.874(5)	1.886(5)	1.836(13)
P3-C3	1.881(5)	1.870(5)	1.884(5)	1.896(13)
C1-P1-C1	116.5(1)	115.9(1)	117.5(1)	–
C1-P1-C1-C4	60.1	70.3	72.2	–
C1-P1-C1-C5	–102.9	–92.1	–86.7	–
X[b]	–0.45	–0.45	–0.45	0.03
Y[c]	0.12	0.13	0.15	0.02

[a] In keinem der Moleküle werden Temperaturfaktoren für P1 und C11 ungewöhnlicher oder unterschiedlicher Größenordnung gefunden. [b] Abstand von P1 von der Ebene C1-C2-C3. [c] Abstand von C1 von der Ebene P1-C4-C5.