

Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Oben: Gesamt molekül, unten: Struktur des Anions. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ]: Ti(1)-F(12) 186.3(3), Ti(1)-F(21) 221.0(3), Ti(1)-F(11) 199.7(4), Ti(1)-F(13) 183.6(4), Ti(1)-F(14) 202.0(4), Ti(2)-F(11) 221.3(3), Ti(2)-F(22) 186.5(4), Ti(2)-F(23) 184.0(4), Ti(2)-F(14) 202.0(4), Ti(2)-F(21) 199.3(3), Ti(1)-Ti(2) 308.4(2); Ti(1)-F(11)-Ti(2) 94.1(1), Ti(1)-F(14)-Ti(2) 99.4(1), Ti(1)-F(21)-Ti(2) 94.3(1), F(11)-Ti(1)-F(14) 74.1(1), F(11)-Ti(2)-F(14) 69.6(1).

figer vorkommen, und erklärt, warum Alkalimetallfluoride bei Metathesereaktionen schwer abtrennbar sind.

#### Experimentelles

0.5 g (2.1 mmol) **1** und 0.1 g (2.1 mmol) NaF werden in 30 mL MeCN bis zum Sieden erhitzt. Nach 3 h entsteht eine orangefarbene Suspension. Zur Vervollständigung der Reaktion röhrt man noch weitere 3 h bei derselben Temperatur. Man läßt abkühlen und gibt danach 0.2 g (0.6 mmol) festes Ph<sub>4</sub>PCl zu. Nach 0.5 h Kochen unter Rückfluß löst sich der orange Feststoff. Nach 3 h läßt man abkühlen und filtriert vom ausgefallenen NaCl ab.

Nach Einengen der Lösung auf 10 mL und Abkühlen auf -5 °C erhält man **3** als orange Kristalle. Ausbeute 0.4 g, Fp = 230 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.96 (s), 7.4–8.0 (m); <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 100 (s); FD-MS (70 eV): *m/z* 339 (Ph<sub>4</sub>P, 100%); korrekte Elementaranalyse: C, H, P, Na.

Eingegangen am 12. Februar 1992 [Z 5185]

#### CAS-Registry-Nummern:

**1**, 141585-08-2; **2**, 141585-09-3; **3**, 141585-11-7; **3** · 3 MeCN, 141585-12-8; NaF, 7681-49-4; KF, 7789-23-3; [(EtMe<sub>4</sub>C<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, 141585-13-9; [{(EtMe<sub>4</sub>C<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>3</sub>}<sub>2</sub>K]Ph<sub>4</sub>P, 141585-15-1; LiF, 7789-24-4; CsF, 13400-13-0.

- [1] F. Vögtle, E. Weber, *Host-Guest Complex Chemistry/Macrocycles*, Springer, Berlin, 1985; L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macroyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [2] Zur Bildung von Komplexen aus Anionen und anorganischen Wirtverbindungen siehe: A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 926; X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1991**, *103*, 1519 bzw. **1991**, *30*, 1507.
- [3] Zur Bildung von Komplexen aus Anionen in Anionen siehe: A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Böge, *Angew.*

*Chem.* **1991**, *103*, 1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1674; A. Müller, *Nature* **1991**, *352*, 115.

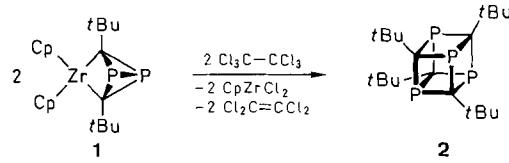
- [4] G. H. Llinás, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 37.
- [5] M. Sotoodeh, H. W. Roesky, M. Noitemeyer, unveröffentlicht.
- [6] E. Mason, H. A. Eick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 1821.
- [7] Mit KF, [{(EtMe<sub>4</sub>C<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>3</sub>}]<sub>2</sub> und Tetraphenylphosphoniumchlorid erhält man Ph<sub>4</sub>P[{(EtMe<sub>4</sub>C<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]K]. Die Qualität der Kristalle war nicht ausreichend, um eine Verfeinerung der Struktur durchzuführen.
- [8] FD- und FAB-Massenspektren ergaben keinen Hinweis auf das [{(Cp<sup>\*</sup>TiF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F}<sub>2</sub>]Na<sup>-</sup>-Fragment.
- [9] Kristallographische Daten von **3** · 3 MeCN (*M<sub>r</sub>* = 1484.0): triklin, Raumgruppe *P*1; *a* = 1257.9(1), *b* = 1690.2(2), *c* = 1838.4(3) pm,  $\alpha$  = 90.46(1),  $\beta$  = 90.67(2),  $\gamma$  = 98.40(1) $^{\circ}$ , *V* = 3.8662(8) nm<sup>3</sup>, *Z* = 2,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.275 g cm<sup>-3</sup>, Kristallgröße 0.6 × 0.8 × 0.8 mm<sup>3</sup>, Siemens-Stoe-AED2-Vierkreisdiffraktometer, 11296 Reflexe von  $2\theta$  = 7.0 $^{\circ}$  bis 45.0 $^{\circ}$  ( $\text{MoK}_{\alpha}$ ,  $\lambda$  = 71.073 pm), 10066 unabhängige Reflexe und 7209 mit ( $F$  > 3.0  $\sigma(F)$ ) für die Verfeinerung (SHELXTL Plus, PC Version): *R* = 0.069, *R*<sub>w</sub> = 0.079,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008 F^2$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56295, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1987, S. 871.

#### P-Funktionalisierung am Tetraphosphacuban \*\*

Von Manfred Birkel, Joachim Schulz, Uwe Bergsträßer und Manfred Regitz\*

Professor Fritz Bickelhaupt zum 60. Geburtstag gewidmet

Reaktivitätsstudien am Tetraphosphacuban **2** waren bisher nicht möglich, da dieses durch thermische Cyclotetramerisierung von *t*Bu-C≡P nur in geringer Ausbeute zugänglich war<sup>[1]</sup>. Erst dessen selektive Herstellung aus dem Phosphoralkin-Dimerenkomplex **1**<sup>[2]</sup> durch Abspalten des Zirconiumkomplexfragmente mit Hexachlorethan änderte die Situation schlagartig<sup>[3]</sup>, so daß wir hier erstmals über die Funktionalisierung der Heteroatome in **2** berichten können.



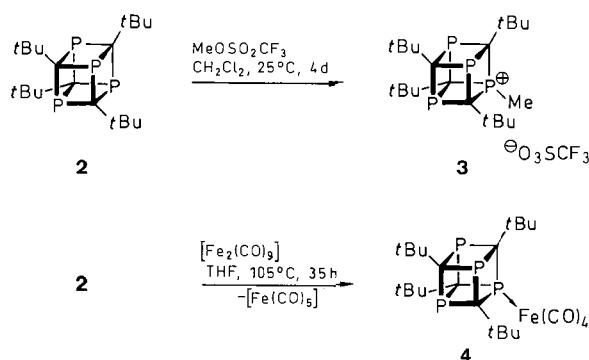
Auch von anderen, mit **2** vergleichbaren Cubanen (Sn<sup>[4]</sup>, Si-*t*Bu<sup>[5]</sup>, Al<sup>[6]</sup> anstelle von C-*t*Bu) sind nach unserem Wissen keine Reaktionen unter Erhalt des pentacyclischen Gerüstes bekannt. Die Beteiligung des freien Elektronenpaares am Phosphoratom an der σ-P/C-Gerüstbindung reduziert die Nucleophilie am Heteroatom<sup>[7]</sup>, so daß Reaktionen nur mit ausgeprägten Elektrophilen und zuweilen auch nur unter drastischen Reaktionsbedingungen stattfinden; das thermisch stabile Tetraphosphacuban übersteht diese unbeschadet.

Während Methyliodid nicht zur Quaternarisierung von **2** befähigt ist, erhält man mit Trifluormethylsulfonsäure-methylester glatt das Phosphoniumtriflat **3** (95 %); selbst ein großer

\* Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. M. Birkel, Dr. J. Schulz, Dipl.-Chem. U. Bergsträßer  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

\*\* Organophosphorverbindungen, 57. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 56. Mitteilung: T. Wetling, U. Bergsträßer, M. Regitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, im Druck.

Überschuß an Methylierungsreagens führt zu keiner Mehrfachreaktion. Auch mit doppelt molarer Menge Nonacarbonyldeisen wird lediglich ein  $[Fe(CO)_4]$ -Fragment an **2** zum Komplex **4** (56 %) gebunden.



Vergleicht man die NMR-Daten der Käfigatome von **2**<sup>[8]</sup> mit denen von **3** und **4** (Tabelle 1), so werden die Signale der Kohlenstoffatome zu tieferem Feld, die der Phosphoratome zu höherem Feld verschoben (Ausnahme ist das vierbindige Phosphoratom von **4**). Die für **2** charakteristischen und für die Extremlagen der <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-Resonanzsignale verantwortlichen Wechselwirkungen des freien Elektronenpaares am P-Atom mit der σ-P/C-Bindung<sup>[17]</sup> gelten weitestgehend

Tabelle 1. Einige ausgewählte physikalische Daten der Tetraphosphacubane 3–11 [a,b].

- 3:** Farblose Kristalle, Fp = 200 °C (Zers., aus Dichlormethan bei –30 °C); <sup>13</sup>C-NMR: δ = –25.2 (dq, <sup>3</sup>J(P,C) = 29.0 Hz, <sup>1</sup>J(P,C) = 6.9 Hz, 1 Gerüst-C), 8.3 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 40.0 Hz, 3 Gerüst-C), 23.5 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 19.0 Hz, P-CH<sub>3</sub>), 120.2 (q, <sup>1</sup>J(C,F) = 318.0 Hz, CF<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P-NMR: δ = 132.8 (s, 1P), 213.0 (s, 3P)
- 4:** Gelbe Kristalle, Fp = 210 °C (Zers., aus THF bei –30 °C); <sup>13</sup>C-NMR: δ = –25.0 (m, 1 Gerüst-C), 2.8 (m, 3 Gerüst-C), 213.3 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 13.0 Hz, CO); <sup>31</sup>P-NMR: δ = 220.5 (s, 3P), 258.0 (s, 1P)
- 5:** Farbloses Kristallpulver, Fp = 205 °C (Zers., nach Waschen mit Dichlormethan); <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.1 (s, breit, tBu); <sup>31</sup>P-NMR: δ = –10.6 (s, 2P), –9.6 (s, 2P)[c]
- 6** [d]: Farblose Nadeln, Fp = 182 °C (aus Petrolether 30–75 °C bei –78 °C); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 45.2 (t, <sup>1</sup>J(P,C) = 40.0 Hz, 2 Gerüst-C), 85.2 (t, pseudo-t, <sup>1</sup>J(P,C) = 27.7, 5.0 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 5.0 Hz, 2 Gerüst-C); <sup>31</sup>P-NMR: δ = –18.6 (s, 2P), –4.7 (s, 2P)
- 7:** Farblose Kristalle, Fp = 181 °C (aus Petrolether 30–75 °C bei –30 °C); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 40.5 (t, <sup>1</sup>J(P,C) = 32.5 Hz, 2 Gerüst-C), 78.0 (t, pseudo-t, <sup>1</sup>J(P,C) = 26.1, 5.4 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 5.4 Hz, 2 Gerüst-C), 161.8 (d, <sup>3</sup>J(P,C) = 45.6 Hz, N=CH); <sup>31</sup>P-NMR: δ = 13.0 (s, 2P), 32.9 (s, 2P)
- 8:** Blaugelbe Kristalle, Fp = 286 °C (aus Diethylether bei –30 °C); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 75.2 (dq, <sup>1</sup>J(P,C) = 12.2 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 3.0 Hz, 1 Gerüst-C), 56.0 (d, pseudo q, <sup>1</sup>J(P,C) = 29.0, 4.6 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.6 Hz, 3 Gerüst-C); <sup>31</sup>P-NMR: δ = 41.0 (s mit Se-Satelliten, <sup>1</sup>J(P,Se) = 866 Hz, 3P), –45.2 (s, 1P)
- 9:** Farbloses Kristallpulver, Fp = 220 °C (Zers., nach Waschen mit Pentan); <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.50 (s, tBu); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 29.5 [m, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 45.5 [m, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 111.2 (m, Gerüst-C); <sup>31</sup>P-NMR: δ = –8.6
- 10** [d]: Hellbraune Kristalle, Fp = 250 °C (Zers., aus Diethylether bei –78 °C); <sup>13</sup>C-NMR: δ = –25.0 (m, 2 Gerüst-C), 42.7 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 38.4 Hz, 6 Gerüst-C); <sup>31</sup>P-NMR: δ = 1.8 (s, 2P), 118.0 (s, 6P)
- 11** [d]: Gelbe Kristalle, Fp = 195 °C (Zers., aus Petrolether 30–75 °C bei –78 °C); <sup>13</sup>C-NMR: δ = –24.5 (m, 2 Gerüst-C), 34.2 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 36.3 Hz, 6 Gerüst-C), 150.2 (d, <sup>3</sup>J(P,C) = 48.0 Hz, N=CH); <sup>31</sup>P-NMR: δ = 71.5 (s, 2P), 140.7 (s, 6P)

[a] <sup>1</sup>H- (90 oder 400 MHz, TMS), <sup>13</sup>C- (100.6 MHz, TMS) und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren (80.8 MHz, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) in CDCl<sub>3</sub>. [b] <sup>1</sup>H-NMR-Daten für tBu-Gruppen wurden nur für **5** und **9** referiert; bei allen anderen Cubanen sind sie auch in Einklang mit der angegebenen Struktur. Entsprechendes gilt für die <sup>13</sup>C-NMR-Signale der tBu-Gruppen von **3**, **4** und **6**–**11**. [c] Wegen der geringen Löslichkeit in den üblichen Solventien konnte kein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum aufgenommen werden. [d] Im Massenspektrum (70 eV) tritt ein Peak für das Molekülion auf.

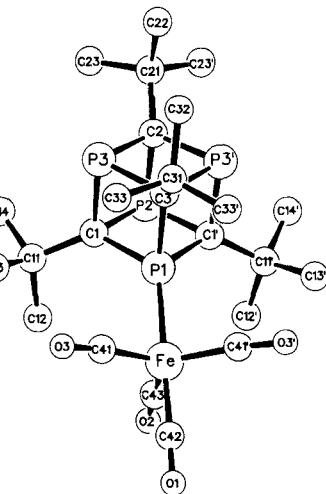
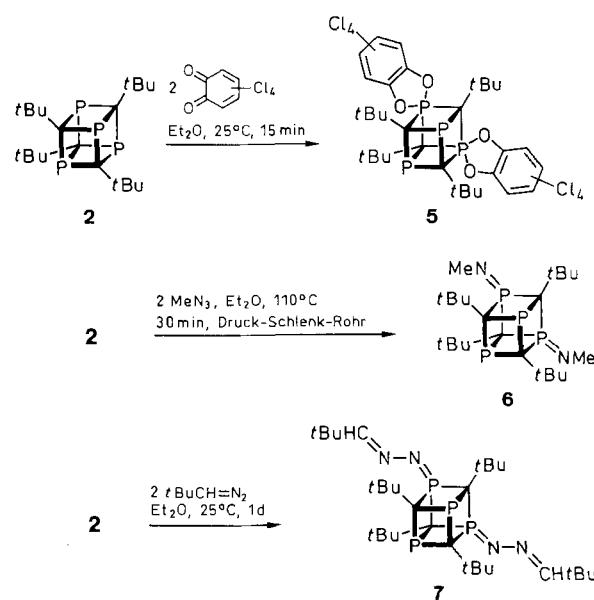


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-Fe 2.235(2), P1-C1 1.884(4), P2-C1 1.879(4), P3-C1 1.881(4), P2-C2 1.866(6), P3-C2 1.872(4), P1-C3 1.865(5), P3-C3 1.883(4); C1-P1-Fe 127.7(1), C3-P1-C1 87.3(2), C2-P3-C1 86.9(2), C3-P3-C2 86.5(2), P3-C3-P3' 93.1(2), P3-C1-P1 92.5(2), C11-C1-P1 131.1(3), C11-C1-P3 119.9(3), C21-C2-P2 122.6(4), P3-C3-P1 93.1(2), C31-C3-P3 118.0(2), C1-P2-C1' 87.4(2), C3-P1-Fe 126.2(2), C2-P2-C1 87.1(2), C3-P3-C1 86.9(2), P3-C2-P3' 93.7(3), P2-C1-P1 92.8(2), P3-C1-P2 92.6(2), C11-C1-P2 118.6(3), P3-C2-P2 93.3(2), C21-C2-P3 122.9(3), C31-C3-P1 132.5(4), C1-P1-C1' 86.7(2).

uneingeschränkt nur noch für ein Kohlenstoffatom sowie dessen  $\lambda^3\sigma^3$ -P-Nachbarn. Der Tetracarbonyleisenkomplex ist zusätzlich durch Kristallstrukturanalyse abgesichert<sup>[19]</sup>; das Molekül hat *m*-Symmetrie (Abb. 1).

Wie in **2** sind die innercyclischen C-P-C-Bindungswinkel in **4** durchschnittlich um 3° kleiner als im Cuban<sup>[10]</sup>, woraus naturgemäß eine entsprechende Aufweitung der P-C-P-Winkel resultiert (Abb. 1). Bemerkenswert ist die Vergrößerung der exocyclischen Winkel P1-C1-C11 ( $\equiv$ P1-C1'-C11') und P1-C3-C31 mit 131.1(3) bzw. 132.5(4)° (zum Vergleich **2**: 122°<sup>[11]</sup>), was sicher auf sterischer Wechselwirkung zwischen den tBu-Gruppen und dem  $[Fe(CO)_4]$ -Fragment beruht<sup>[11]</sup>. Dieser Effekt verhindert vermutlich eine Mehrfachkomplexbierung.

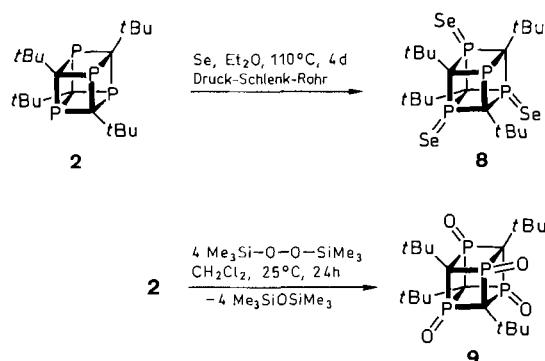
Zweifache Funktionalisierung am Phosphoratom von **2** tritt bei Umsetzungen mit Tetrachlor-o-benzochinon<sup>[12]</sup>, Methyldiazid sowie 1-Diazo-2,2-dimethylpropan ein; sie liefern Cubane, die neben unveränderten  $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphoratomen



noch Phosphoran (**5**, 95%) bzw. Iminophosphoran-Einheiten (**6**, **7**, jeweils 85%) haben. Die Staudinger-Reaktion ( $\rightarrow$  **6**) erfolgt erst bei erhöhter Temperatur<sup>[13]</sup>. In keinem Fall führt Überschuss an Reagens zu weiteren oxidativen Reaktionen.

Vergleicht man die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Käfigatome von **5–7** mit denen von **2**<sup>[11]</sup> bzw. **3** und **4** (Tabelle 1), so liegen die Resonanzsignale nun endgültig nicht mehr bei extremen Werten, eine Tendenz, die sich mit höherem Funktionalisierungsgrad fortsetzt.

Den höchsten Funktionalisierungsgrad am Tetraphosphacubansystem erreicht man durch Einführen von Elementen der 6. Hauptgruppe: Erhitzen von **2** mit einem Überschuss an Selen führt zwar bei 110 °C nur zum Tris(selenoxo)tetraphosphacuban **8** (90%), doch liefert die Umsetzung von **2** mit vier Äquivalenten Bis(trimethylsilyl)peroxid das Tetraoxid **9** (90%)<sup>[14]</sup>.



Das nicht funktionalisierte Phosphoratom in **8** tritt bei  $\delta = -45.2$  in Resonanz, während die ylidischen P-Atome bei  $\delta = 41.0$  absorbieren. Eine Kristallstrukturanalyse schließt Zweifel an der Struktur von **8** aus (Abb. 2)<sup>[9]</sup>. Die Verzerrung aus der idealen Würfelgeometrie fällt mit einer Winkelauflaufweitung an den Kohlenstoffatomen von nur 1.2° (entsprechend kleiner ist der Winkel am Phosphor) nicht stark ins Gewicht, wenn man die Verzerrung des Tetraphosphacubans **2** zum Vergleich heranzieht (4.4°!)<sup>[11]</sup>. Die exocyclischen P-C-Bindungswinkel am nicht oxidierten Phosphoratom sind relativ zu **2** (122°)<sup>[11]</sup> um 4° auf 118° verkleinert. Hierin kann die Ursache dafür gesehen werden, daß trotz eines Überschusses an Oxidationsreagens [im Gegensatz zur Einführung von

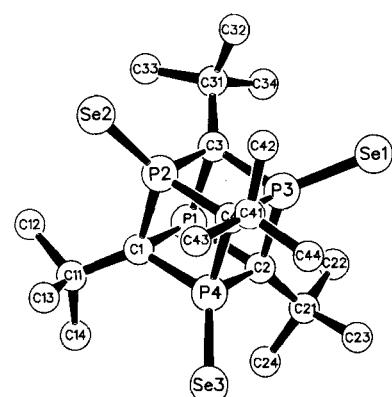
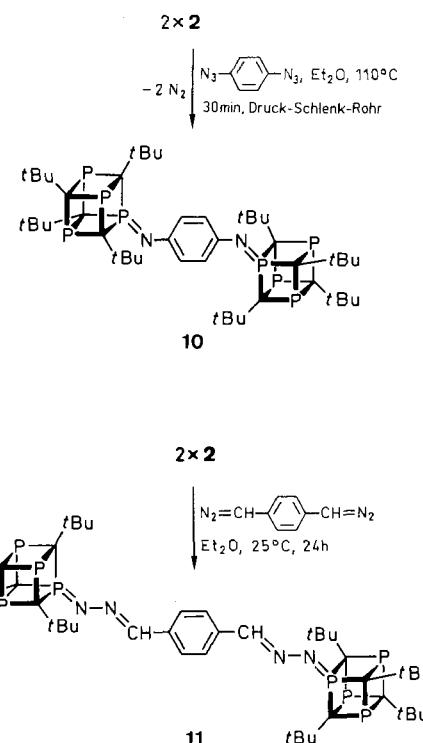


Abb. 2. Struktur von **9** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Se1-P3 2.066(3), Se3-P4 2.056(3), P1-C2 1.913(1), P2-C1 1.850(1), P2-C4 1.860(1), P3-C2 1.843(1), P4-C1 1.872(1), P4-C4 1.860(1), Se2-P2 2.056(3), P1-C1 1.914(1), P1-C3 1.901(1), P2-C3 1.856(1), P3-C3 1.863(1), P3-C4 1.859(1), P4-C2 1.828(1); C3-P1-C2 87.1(4), C3-P1-C1 86.7(4), C1-P1-C2 87.2(5), C1-P2-C3 89.9(5), C1-P2-C4 89.5(5), C3-P2-C4 88.7(4), C3-P3-C2 90.3(4), C3-P3-C4 88.5(4), C2-P3-C4 88.6(5), C1-P4-C2 91.1(5), C1-P4-C4 88.8(5), C2-P4-C4 88.9(5).

Sauerstoff ( $\rightarrow$  **9**) oder Schwefel<sup>[14]</sup>] der vierte Phosphor sei- nen  $\lambda^3\sigma^3$ -Charakter behält.

Das Tetraoxid **9** weist hohe Symmetrie auf; sie äußert sich auch an der Linienarmut des  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums (Tabelle 1). Die chemischen Verschiebungen der Gerüstatome ( $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 111.2$ ;  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -8.6$ ) belegen eindrucksvoll, daß die ursprünglichen Donorphosphoratome in **2**<sup>[11]</sup> jetzt Acceptoreigenschaften haben.

Zwei Einheiten Tetraphosphacuban **2** lassen sich durch doppelte Staudinger-Reaktion mit 1,4-Diazidobenzol bei 110 °C miteinander verknüpfen, wobei das phenylenüberbrückte Bis(iminophosphoran) **10** (62%) gebildet wird. Analoge Verknüpfung von **2** durch zweifache Phosphazinbildung mit 1,4-Bis(diazomethyl)benzol liefert **11** (52%).



Die Elementaranalysen sowie die NMR-Daten (Tabelle 1) belegen die Konstitution von **10** und **11**. Bemerkenswert ist in beiden Fällen die Hochfeldlage der Signale der Gerüstkohlenstoffatome in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, die ausschließlich  $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphoratome als Nachbaratome haben ( $\delta = -25.0$  bzw.  $-24.5$ ; vgl. mit **3** und **4**).

#### Experimentelles

Alle Umsetzungen erfolgen unter Argon im Schlenk-Rohr. Lösungsmittel, ReaktionsTemperatur und -dauer sind aus den Reaktionsgleichungen zu entnehmen. Reaktionskontrolle erfolgt durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie. Nach Eindampfen werden die Rückstände mit Pentan digeriert und wie in Tabelle 1 angegeben weiter gereinigt.

Eingegangen am 28. Januar 1992 [Z 5153]

CAS-Registry-Nummern:

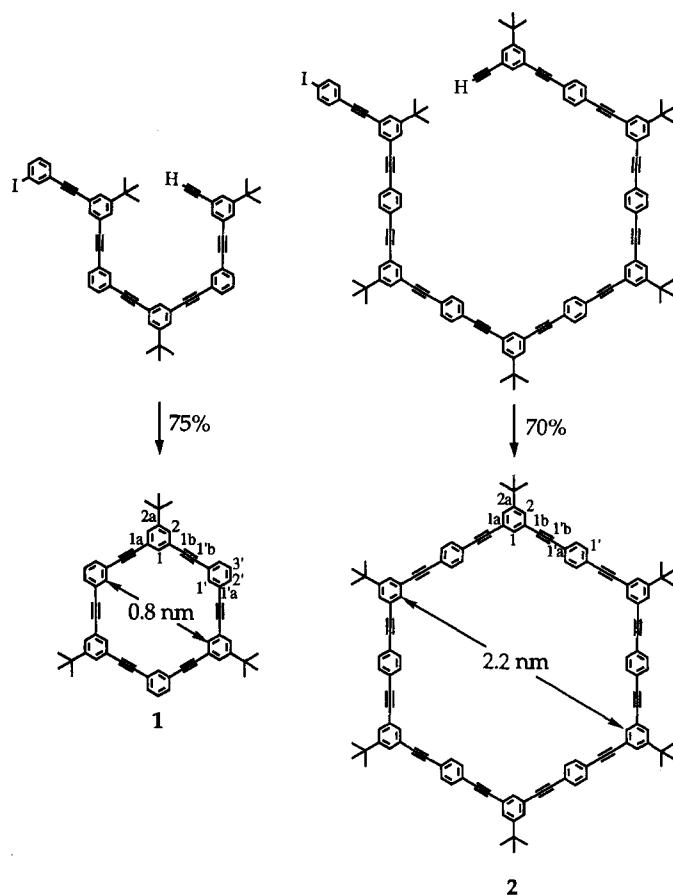
**2**, 121097-72-1; **3**, 141556-31-2; **4**, 141556-38-9; **5**, 141556-32-3; **6**, 141556-33-4; **7**, 141556-34-5; **8**, 141583-48-4; **9**, 141556-35-6; **10**, 141556-36-7; **11**, 141556-36-7; **11**, 141556-37-8; [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>], 15321-51-4; MeOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, 333-27-7; MeN<sub>3</sub>, 624-90-8; tBuCH=N<sub>2</sub>, 762-64-1; Se, 7782-49-2; Me<sub>3</sub>Si-O-O-SiMe<sub>3</sub>, 5796-98-5; o-N<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, 2294-47-5; o-N<sub>2</sub>=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N<sub>2</sub>, 4054-70-0; Tetrachlor-o-benzoquinon, 2435-53-2.

[1] T. Wetling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035–1037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1013–1014.

- [2] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 798–799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 764–765.
- [3] T. Wetling, B. Geißler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 758.
- [4] H. Schumann, H. Benda, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 813.
- [5] M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe, M. Feher, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 352–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 339–341.
- [6] A. H. Cowley, R. A. Jones, P. R. Harris, D. A. Atwood, L. Contreras, C. J. Burek, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1164–1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1143–1145.
- [7] R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, M. Baudler, G. Scholz, T. Wetling, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 757–760.
- [8]  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = -29.1$ ;  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = +257.4$  [1].
- [9] Kristallstrukturanalysen (Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, monochromatische Mo $K\alpha$ -Strahlung, Vollmatrix-Verfeinerung: **4** ( $C_{24}H_{36}FeO_4P_4$ ,  $M = 512.4$ ): monoklin, Raumgruppe  $P2_1/m$  (Nr. 11),  $a = 10.101(2)$ ,  $b = 13.442(2)$ ,  $c = 10.581(1)$  Å;  $\beta = 105.09(1)$ °;  $V = 1378.1$  Å $^3$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.361$  g cm $^{-3}$ ;  $\mu = 8.0$  cm $^{-1}$ ;  $Z = 2$ ; 2842 Reflexe in einer Halbkugel vermessen, von denen 2349 mit  $I > 2\sigma(I)$  beobachtet wurden,  $2.0 < \theta < 25.0$ ; 219 Variable;  $R = 0.0537$ ;  $R_w = [\Sigma w\Delta^2 F/F_0^2]^{1/2} = 0.0649$ ; maximales Shift/Error-Verhältnis 1.18. **8** ( $C_{20}H_{36}P_4Se_3$ ,  $M = 637.3$ ): orthorhomatisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $a = 11.270(2)$ ,  $b = 21.882(3)$ ,  $c = 10.791(2)$  Å;  $V = 2661.2$  Å $^3$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.591$  g cm $^{-3}$ ;  $\mu = 43.5$  cm $^{-1}$ ;  $Z = 4$ ; 2933 unabhängige Reflexe vermessen, von denen 2196 mit  $I > 2\sigma(I)$  in der Verfeinerung berücksichtigt wurden; 25 Reflexe im Bereich  $2.0 < \theta < 25.0$ ° dienten zur Bestimmung der Elementarzelle. Anzahl der Parameter 292;  $R = 0.0621$ ;  $R_w = [\Sigma w\Delta^2 F/F_0^2]^{1/2} = 0.0519$ ; maximales Shift/Error-Verhältnis 0.701. 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-56059, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3889–3890.
- [11] Die Abwinkelung der äquatorialen CO-Gruppen am Eisen hat wahrscheinlich die gleiche Ursache: Fe-C41-O3 (≡Fe-C41'-O3') 174.0(4), Fe-C43-O2 173.7(6)°; der Winkel Fe-C42-O1 ist erwartungsgemäß 179.9(0)°.
- [12] Doppelte [4+1]-Cycloaddition geht auch Azodicarbonäure-diethylester mit **2** ein; die O=C—N=N-Einheit des letzteren reagiert dabei als Hetero-1,3-dien: Blaßgelbe Kristalle,  $F_p = 189$  °C (Zers.);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 47.4$  (m, 2 Gerüst-C), 68.5 (m, 2 Gerüst-C);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -10.3$  (s. breit, 2P),  $-6.7$  (s, 2P).
- [13] Das elektrophile p-Tosylazid addiert bereits bei Raumtemperatur zum Monotriazin [farblose Kristalle,  $F_p = 187$  °C (Zers.)]. In  $\text{CDCl}_3$  bei gleicher Temperatur zerfällt es langsam unter  $N_2$ -Abspaltung zum p-Tosyliquatrophosphacuban [farblose Kristalle,  $F_p = 211$  °C;  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 37.4$  (1P), 141.2 (3P)].
- [14] Über die Reaktion von **2** mit Schwefel (in Gegenwart von Triethylamin), mit der je nach Stöchiometrie ein bis vier Thioxogruppen eingeführt werden können, berichten wir an anderer Stelle.

se sehr großer makrocyclischer Kohlenwasserstoffe, die Innendurchmesser bis 22 Å haben.

Bei der hier vorgestellten Synthese werden  $\alpha,\omega$ -unsymmetrisch difunktionalisierte Phenylacetyleneinheiten zu einem Makrocyclus verknüpft<sup>[4]</sup>, wobei wir kürzlich eine effiziente Herstellung dieser Phenylacetylenoligomere beschrieben, die eine exakte Kontrolle der Kettenlänge, der Reihenfolge der Monomere und der endständigen Funktionalisierung ermöglicht<sup>[5]</sup>. Die Cyclisierung der Oligomere erfolgt durch eine intramolekulare Palladium-katalysierte Kupplung<sup>[6]</sup>, bei der die Oligomere langsam zu einer aktiven Lösung des Katalysators gegeben werden. Wie in Schema 1 gezeigt, werden bei diesen Cyclisierungen jeweils nur die Produkte **1** und **2** mit sechs bzw. zwölf Areneinheiten in hoher Ausbeute (75% bzw. 70%) erhalten. Die *tert*-Butylgruppen



Schema 1. Synthese makrocyclischer Kohlenwasserstoffe mit Innendurchmessern im Nanometerbereich. Reaktionsbedingungen:  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{CuI}$ , Triethylamin, 70 °C.

## Effiziente Synthese makrocyclischer Kohlenwasserstoffe mit Durchmessern im Nanometerbereich\*\*

Von Jeffrey S. Moore\* und Jinshan Zhang

Makrocyclen mit bestimmten Strukturmerkmalen<sup>[1]</sup> erreichen schon seit längerem die Aufmerksamkeit von Arbeitsgruppen, die sich insbesondere mit molekularer Erkennung und selektiver Komplexierung beschäftigen<sup>[2]</sup>. Wir interessieren uns für diese Verbindungen als große molekulare Bausteine<sup>[3]</sup>, da diese neuen Materialien nach dem Baukastenprinzip aufbauen können. Starre Toroide (ringförmige Moleküle) aus monomeren Phenylacetyleneinheiten eignen sich für diesen Zweck ideal, da sowohl die Stellung als auch die Orientierung der Substituenten (*endo* oder *exo*) genau festgelegt sind. Wir berichten hier über die effiziente Synthe-

sind für die ausreichende Löslichkeit erforderlich. Molekülmodelle zeigen, daß der Innendurchmesser (von Wasserstoff zu Wasserstoff) von 18.4 Å beträgt, der von **2** etwas mehr als 22 Å. Daß nur die großen Ringsysteme **1** und **2** mit hoher Ausbeute gebildet werden, läßt sich wahrscheinlich auf die Vororientierung der starren<sup>[7]</sup>  $\alpha,\omega$ -difunktionalisierten Einheiten vor der eigentlichen Cyclisierungsreaktion zurückführen.

Werden Verbindungen mit großen cyclischen Strukturen aus vororientierten Bausteinen synthetisiert, hat das eine Reihe von Vorteilen gegenüber der geläufigeren Synthesemethode von Makrocyclen, bei der die Oligomerisierung und Cyclisierung in einer Eintopfreaktion ablaufen. Die Eintopfreaktion führt zwar prinzipiell in einer Stufe zum Produkt, hat aber den Nachteil, daß die Ausbeute sehr stark von der

[\*] Prof. J. S. Moore, J. Zhang

The Willard H. Dow Laboratories, The University of Michigan  
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)

[\*\*] Nanoarchitekturen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert. J. S. M. dankt außerdem der 3M Company (nontenured faculty awards program) für ihre Unterstützung. Wir danken Herrn Prof. Steven Dierker für anregende Diskussionen in bezug auf diese Arbeit. – 1. Mitteilung: [5].