

## III

## IV

teten Strukturveränderungen beim Übergang von A nach B bereits angedeutet. So ist das  $PC_4$ -Fragment in B signifikant in Richtung einer Envelope-Konformation verzerrt (Abweichung des P1-Atoms von der Ringebene C15-C20-C2-C1 = 5 pm) und der Li-P1-Abstand auf 252 pm verkürzt (258 pm in A). Die ebenfalls zu beobachtende leichte Verkürzung der C1-C2-Bindung auf 139.4 pm (140.4 pm in A) ist in Einklang mit diesen Befunden. Die O1-P1-O2-Ebene in 5 ist orthogonal zur  $PC_4$ -Ringebene angeordnet; die Li...O-Abstände (190–199 pm) entsprechen typischen Werten für Ether-koordinierte Lithiumsalze.

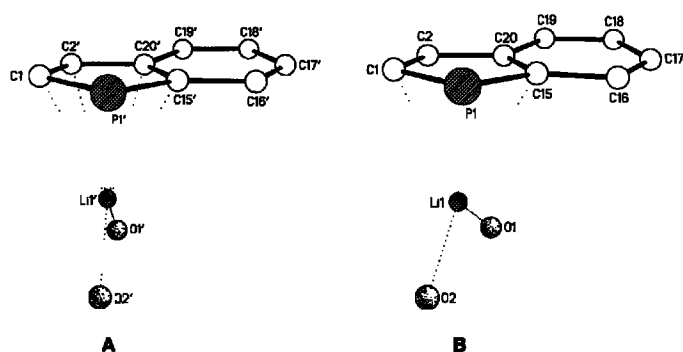


Abb. 1. Reduzierte Darstellung der beiden unabhängigen Moleküle von 5b. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Moleküle A und B): P1-C1 177.4(2) [177.0(2)], P1-C15 178.5(3) [178.9(3)], C1-C2 140.4(4) [139.4(4)], C2-C20 143.5(4) [144.3(4)], C15-C20 143.5(3) [143.1(3)], C15-C16 144.0(4) [143.4(4)], C16-C17 136.1(4) [137.1(4)], C17-C18 141.6(3) [142.2(3)], C18-C19 137.3(4) [137.9(4)], P1-Li1 258.4(5) [252.1(5)], Li1-C1 262.9(6) [261.9(6)], Li1-C15 260.1(6) [270.8(6)], Li1-C2 276.6(5) [291.9(6)], Li1-C20 276.2(6) [298.2(6)], Li1-O1 197.0(6) [189.6(7)], Li1-O2 199.2(6) [195.4(7)], C1-P1-C15 90.6(1) [90.4(1)], O1-Li1-O2 100.8(2) [110.1(3)].

Im  $^7Li$ -NMR-Spektrum von 5b ( $-75^\circ C$ ,  $Et_2O$ ;  $LiBr/H_2O$  ext.) beobachtet man ein Signal bei  $\delta = -4.6$  ( $W = 40$  Hz), dessen Hochfeldlage zumindest die Beteiligung eines  $\pi$ -Komplexes in Lösung nahelegt. Die Ermittlung der Konstitution von 5a gelang auf der Basis der NMR-Spektren. Das Li-NMR-Spektrum von 5a ähnelt dem von 5b; im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum tritt ein gegenüber dem von 5b ( $\delta = 30.0$ (s)) hochfeldverschobenes Resonanzsignal ( $\delta = 19.7$ (d),  $^3J_{HP} = 6.0$  Hz) auf. Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von 5a zeigt die für ein 2,3-Diphenylphosphindolylsystem zu erwartende Anzahl an Resonanzen<sup>[1,3]</sup>.

Eingegangen am 28. August 1993 [Z 6322]

- [1] Allyl- und Cyclopentadienidlithium-Komplexe: P. von R. Schleyer, T. Clark, E. D. Jammic, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, 1–6; S. Alexandratos, A. Streitwieser, Jr., H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7959–7962; P. Jutzi, E. Schlüter, C. Krüger, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1015–1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 994; M. F. Lappert, A. Singh, L. M. Engelhardt, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 271–278; L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Böhl, M. Feigel, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8776–8789.
- [2] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1962; B. Deschamps, F. Mathey, *Organometallics* **1992**, *11*, 1411–1413, zit. Lit.
- [3] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 429–453, zit. Lit.
- [4] T. Douglas, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1394–1395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1367–1368.
- [5] Durch Reaktion von Phosphindol mit Lithium konnte ein Phosphindolyl-Anion erhalten und  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden: F. Nief,

- C. Charrier, F. Mathey, M. Simalty, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1982**, *13*, 259–267.
- [6] E. Niecke, M. Nieger, P. Wenderoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6989–6990; E. Niecke, M. Nieger, P. Wenderoth, unveröffentlicht; vgl. auch [7].
- [7] Durch Metallierung sekundärer Vinylphosphane konnten erstmals 1-Phosphaaallyl-Anionen erzeugt und  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden: A. C. Gaumont, X. Morise, J. M. Denis, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4292–4295.
- [8] Die Bildung von 2-Methylpropen wurde durch eine GC-MS-Messung nachgewiesen. Inwieweit die Reaktion durch die Bildung eines Lithiumhydrid-Intermediats [9] eingeleitet wird, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.
- [9] Vergleiche T. Kaufmann, A. Busch, K. Habersaat, E. Köppelmann, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 584–585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 569–570.
- [10] Experimentelles zu 5a (5b): 1.6 mmol Phenylphosphan (2,4,6-Tri-*tert*-Butylphenylphosphan), gelöst in 7 mL Ether, werden bei  $25^\circ C$  mit 1 mL einer 1.6 M Lösung von Butyllithium versetzt. Nach 30 min Rühren wird die äquimolare Menge an Tolan 2 in 3 mL Ether zugegeben. Die Reaktionslösung wird bis zur vollständigen Umsetzung ( $^{31}P$ -NMR-Kontrolle) ca. 2 d bei  $30^\circ C$  gerührt, wobei sie sich von orange nach tiefrot verfärbt. Durch Kristallisation aus wenig Ether erhält man kristallines 5a (75%) [5b (82%)].
- [11] Röntgenstrukturanalyse von 5b ( $[C_{28}H_{30}P][Li(C_4H_9O)_2]$ ): orange Kristalle, Kristalldimensionen  $0.35 \times 0.40 \times 0.50$  mm<sup>3</sup>;  $M_r = 552.7$ ; Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 20.966(5)$ ,  $b = 15.888(5)$ ,  $c = 21.845(3)$  Å,  $\beta = 109.44(2)^\circ$ ,  $V = 6.862$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{calc.}} = 1.07$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(Cu_K\alpha) = 0.91$  mm<sup>-1</sup>; 10176 symmetrieunabhängige Reflexe ( $2\theta_{\text{max.}} = 120^\circ$ ,  $T = 193$  K), davon 8472 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$  zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (741 Parameter) verwendet, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop; H-Atome mit einem „riding“-Modell verfeinert;  $R = 0.061$  ( $R_w = 0.070$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003 F^2$ ). Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS [12] durchgeführt. Zwei Methylgruppen im Ether sind fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57728 angefordert werden.
- [12] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
- [13]  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ,  $25^\circ C$ ):  $\delta [J_{CP}] = 140.86$ (d) [5.4 Hz], 140.84(d) [46.6 Hz], 139.34(d) [15.2 Hz (CH)], 137.68(s), 135.46(d) [20.6 Hz (CH)], 135.11(d) [15.6 Hz], 129.95(d) [3.1 Hz (CH)], 129.92(d) [5.0 Hz (CH)], 129.08(d), [7.3 Hz (CH)], 128.70(s) [(CH)], 128.89(s) [(CH)], 128.58(s) [(CH)], 127.87(s) [(CH)], 127.61(d) [1.5 Hz (CH)], 124.12(s), 90.45(s). Die CH-H-Resonanzen wurden durch Vergleich mit einem dept-90-Experiment ermittelt.

## 18-, 20- und 22gliedrige Dimetallaortho-, -meta- und -para[7.7]cyclophane – die ersten typischen Metallaphane\*\*

Ekkehard Lindner\*, Walter Wassing, Riad Fawzi und Manfred Steimann

Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

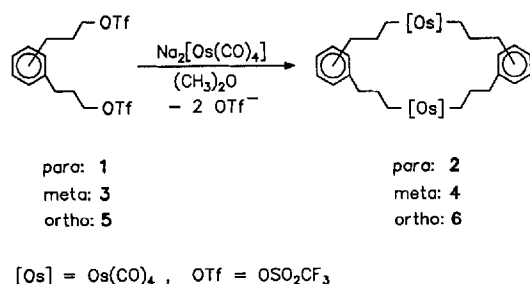
Die in rascher Entwicklung befindliche Cyclophan-Chemie<sup>[1]</sup> hat Verbindungen mit speziellen Käfig- oder Nischenstrukturen hervorgebracht, die zur Einlagerung von Fremdmolekülen befähigt sind (Wirt-Gast-Verbindungen)<sup>[2, 3]</sup>. Cyclophan-Gerüste mit Heteroatomen (z.B. N, O, S) haben Komplexierungseigenschaften, die im Zusammenspiel mit spezifischen Strukturparametern molekulare Erkennung ermöglichen<sup>[3, 4]</sup>. Im Gegensatz zu Metallocenophanen (z.B. Ferrocenophanen)<sup>[5]</sup> sind Metalla-

\* Prof. Dr. E. Lindner, Dipl.-Chem. W. Wassing, Dr. R. Fawzi, M. Steimann Institut für Anorganische Chemie der Universität Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen Telefax: Int. + 7071/29-5246

\*\* Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, 87. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der BASF AG und der Degussa AG danken wir für Chemikalienspenden. – 86. Mitteilung: E. Lindner, T. Schlenker, C. Haase, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

phane noch unbekannt, abgesehen von den trivialen Benzometallacycloalkanen<sup>[6]</sup>. Der Einbau von Übergangsmetall-Komplexfragmenten liefert neue Strukturelemente und reaktive Zentren, die eine Basis für die Synthese weiterer Cyclophane bilden.

Durch Anwendung der Bistriflat-Methode<sup>[7]</sup> ist uns nun die Synthese der ersten Metallacyclophane **2**, **4** und **6** mit jeweils vier M-C-σ-Bindungen gelungen, die in guten Ausbeuten bei der kationischen Alkylierung von Na<sub>2</sub>[Os(CO)<sub>4</sub>] mit den Bis(trifluormethansulfonaten) **1**, **3** bzw. **5**<sup>[7]</sup> in Dimethylether entstehen. Die gegenüber Oligo- oder Polymerisation eindeutig bevorzugte Bildung der „zweikernigen“ Diosma[7.7]cyclophane wird durch entropische Effekte unterstützt<sup>[8]</sup>. Letztere können auch zu sterischen Einflüssen in Konkurrenz treten. So erhält man wegen der geringeren räumlichen Entfernung der endständigen C-Atome in **5** bei dessen Umsetzung mit Na<sub>2</sub>[Os(CO)<sub>4</sub>] auch das „einkernige“ 4,4,4,4-Tetracarboxyl-4-osma[7]orthocyclophan [MS (FD, 8 kV, 34 °C): *m/z* 462.2 (*M*<sup>+</sup>)].



Im Kristall hat das Diosma[7.7]paracyclophan **2** C<sub>2</sub>-Symmetrie (Abb. 1)<sup>[9]</sup>. Die beiden Phenylengruppen bilden einen Interplanarwinkel von 50.3° und markieren zusammen mit den Metallzentren die Ecken eines verzerrten Tetraeders [Os1-Os1a-Abstand 10.07(2) Å, C13-C13a-Abstand 5.64(3) Å]. Das Cyclophan-Grundgerüst hat eine schalenförmige Struktur, über der sich die Sauerstoffatome O3 und O3a bis auf 4.61(2) Å nähern.

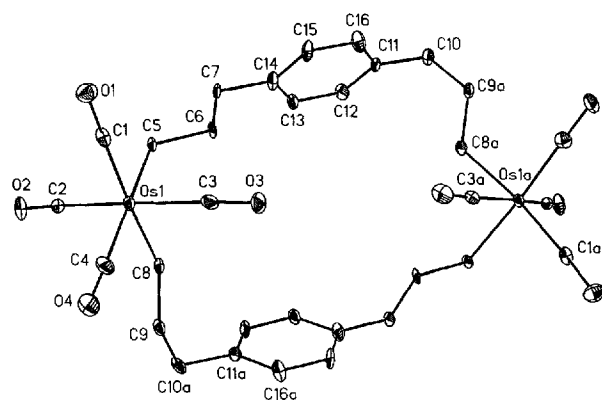


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Os1-C5 2.202(12), Os1-C8 2.182(12), mittlerer Os1-(CO)-Abstand 1.938(14), mittlerer C-O-Abstand 1.152(17); C1-Os1-C2 93.0(4), C1-Os1-C3 96.1(5), C1-Os1-C4 95.9(5), C2-Os1-C3 166.9(5), C5-Os1-C8 84.2(4) (vgl. [9]).

**6** liegt im Kristall zentrosymmetrisch<sup>[9]</sup> vor (Abb. 2) und weist zwei zueinander parallele Ebenen (Abstand 3.2 Å) auf, die jeweils durch die Phenylkohlenstoffatome und die Ketten C10, C9, C8 und Os1 sowie C10a, C9a, C8a und Os1a definiert

sind. Die ebenfalls parallelen, durch die Brückenatome Os1, C5, C6 und C7 sowie Os1a, C5a, C6a und C7a festgelegten besten Ebenen (Abstand 7.3 Å) neigen sich um 83.6° gegen die Arenringe.

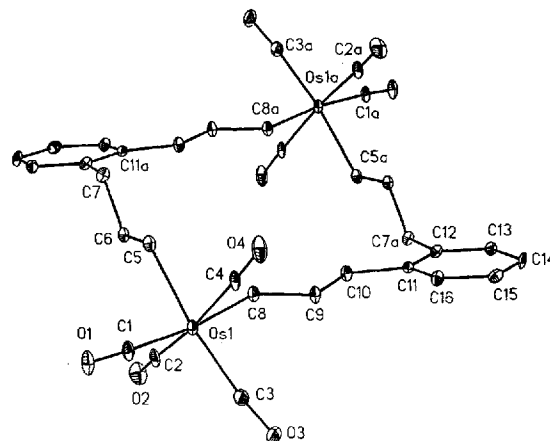


Abb. 2. Struktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Os1-C5 2.214(5), Os1-C8 2.218(6), mittlerer Os1-(CO)-Abstand 1.959(7), mittlerer C-O-Abstand 1.122(9), C1-Os1-C2 93.9(3), C1-Os1-C3 99.5(3), C1-Os1-C4 93.2(3), C2-Os1-C4 169.3(2), C5-Os1-C8 85.3(2) (vgl. [9]).

Bei **2** und **6** führen die voluminösen Os(CO)<sub>4</sub>-Gruppen zu einer Winkelung an den Metallzentren der die Arene verbrückenden Ketten. In **4b** oder anderen metallfreien Cyclophanen wie 9,12,22,25-Tetramethoxy[7.7]paracyclophan-4,17-dion<sup>[10]</sup> sind die Arene dagegen durch „gestreckte“ Zickzack-Ketten verbunden.

In den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **2**, **4** und **6** fallen die bei höchstem Feld erscheinenden <sup>13</sup>C-NMR-Signale auf, die den metallbenachbarten C-Atomen entsprechen (Tabelle 1). Die zwei, vier bzw. drei <sup>13</sup>C-Resonanzen der Phenylengruppen von **2**, **4** und **6** und die entsprechenden <sup>1</sup>H-NMR-Signale gleichen denen der offenkettigen Systeme, d. h. sie werden durch die Cyclisierung nicht beeinflusst<sup>[7]</sup>.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **2**, **4**, **4a**, **4b**, **6** und **6a** [a].

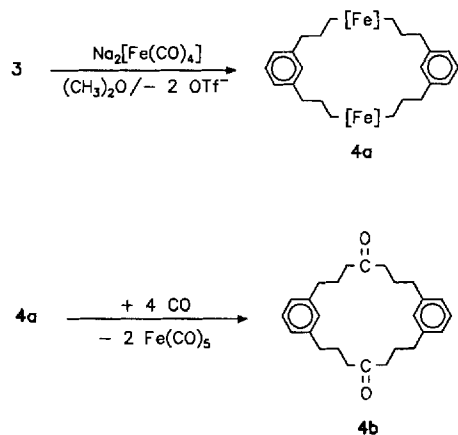
<b>2</b> : IR ( <i>n</i> -Pentan): $\nu$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2009, 2039, 2043, 2125 (CO); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR: $\delta$ = - 5.71 (OsCH <sub>2</sub> ), 38.71 (OsCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 41.44 (OsCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 128.30 (CH), 139.01 (C), 170.79 (CO <sub>eq</sub> ), 178.70 (CO <sub>ax</sub> ); MS (FD, 8 kV, 65 °C): <i>m/z</i> 925.2 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ).
<b>4</b> : IR ( <i>n</i> -Pentan): $\nu$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2009, 2037, 2040, 2124 (CO); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR: $\delta$ = - 4.49 (OsCH <sub>2</sub> ), 39.24 (OsCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 42.42 (OsCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 125.65, 127.98, 128.85 (CH), 142.04 (C), 170.83 (CO <sub>eq</sub> ), 178.48 (CO <sub>ax</sub> ); MS (FD, 8 kV, 32 °C): <i>m/z</i> 925.8 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ).
<b>4a</b> : IR ( <i>n</i> -Pentan): $\nu$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2010, 2020, 2031, 2096 (CO).
<b>4b</b> : IR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\nu$ [cm <sup>-1</sup> ] = 1710 (>C=O); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR: $\delta$ = 24.74 (C(O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 33.99 (C(O)CH <sub>2</sub> ), 42.07 (C(O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 126.08, 128.41, 128.75 (CH), 141.66 (C), 210.20 (>C=O); MS (FD, 8 kV, 70 °C): <i>m/z</i> 376.1 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ).
<b>6</b> : IR ( <i>n</i> -Pentan): $\nu$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2010, 2040, 2044, 2125 (CO); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR: $\delta$ = - 2.00 (OsCH <sub>2</sub> ), 39.62 (OsCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 40.74 (OsCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 125.74, 128.92 (CH), 140.34 (C), 170.75 (CO <sub>eq</sub> ), 178.28 (CO <sub>ax</sub> ); MS (FD, 8 kV, 33 °C): <i>m/z</i> 925.5 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ).
<b>6a</b> : IR ( <i>n</i> -Pentan): $\nu$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2010, 2020, 2031, 2096 (CO).

[a] <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (62.90 MHz, 25 °C, auf TMS bezogenes CDCl<sub>3</sub> als interner Standard).

Die farblosen, leicht löslichen Metallacyclophane **2**, **4** und **6** sind thermisch auffallend belastbar<sup>[11]</sup>. Erst > 70 °C findet in Gegenwart von Kohlenmonoxid langsame CO-Insertion unter Bildung von cyclischen Mono- und Diacylspezies statt [IR

(*n*-Pentan):  $\nu(>\text{C}=\text{O}) = 1671 \text{ cm}^{-1}$ ; FD-MS:  $m/z$  954 bzw. 982<sup>[12]</sup>. Weitere Temperaturerhöhung liefert unter reduktiver  $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Eliminierung in geringen Ausbeuten die entsprechenden [7.7]Cyclophandione.

Die zu **4** und **6** analogen, auf gleichem Wege zugänglichen Diferracyclophane **4a** und **6a** sind thermolabil (Zers.  $> -30^\circ\text{C}$ ) und reagieren mit CO, wie am Beispiel von **4a**  $\rightarrow$  **4b** (Tabelle 1) gezeigt wurde, in sehr viel besserer Ausbeute zu den cyclischen Diketonen. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte der molekulare Aufbau von **4b** bestätigt werden<sup>[9]</sup>.



$[\text{Fe}] = \text{Fe}(\text{CO})_4$ ,  $\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$

### Experimentelles

**2, 4, 6:** Zu einer Suspension von 550 mg  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$  (1.58 mmol) in 30 mL Dimethylether tropft man bei  $-70^\circ\text{C}$  eine Dimethyletherlösung (20 mL) von 580 mg **1**, **3** bzw. **5** (1.27 mmol) und läßt 3 d unter Rückfluß reagieren. Nach Entfernung des Lösungsmittels ( $-70^\circ\text{C}$ ) wird der Rückstand bei  $20^\circ\text{C}$  in 70 mL *n*-Pentan aufgenommen und die Lösung filtriert (P4). Nach Einengen des Filtrats auf 5 mL und Kühlung auf  $-70^\circ\text{C}$  wird zweimal aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausbeuten: 458 mg **2**, 417 mg **4** bzw. 270 mg **6** (78, 71 bzw. 46%); korrekte Elementaranalysen; Schmp. 127, 113 bzw.  $122^\circ\text{C}$ .

**4a** und **6a** entstehen analog bei  $-70^\circ\text{C}$ , Aufarbeitung bei  $-50^\circ\text{C}$ , Nachweis IR-spektroskopisch (Tabelle 1).

**Thermolyse von 4a:** Zu 338 mg  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (1.58 mmol) und 580 mg **3** (1.27 mmol) in 50 mL Dimethylether gibt man nach 2 h bei  $-70^\circ\text{C}$  50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , erwärmt unter  $\text{CO}$ -Einleitung auf  $20^\circ\text{C}$ , rührt 2 h und entg die Lösung ein. Reinigung an Kieselgelsäule mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , anschließend mit Aceton, das **4b** enthält. Ausbeute: 90.8 mg **4b** (38%, bez. auf **3**); korrekte Elementaranalyse; Schmp.  $79^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 3. September 1993 [Z 6335]

- [1] F. Vögtle in *Cyclophan-Chemie* (Hrsg.: C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf), Teubner, Stuttgart, 1990.
- [2] C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 542–563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 528–549; J. C. Sherman, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4527–4528.
- [3] C. J. van Staveren, D. E. Fenton, D. N. Reinhoudt, J. van Eerden, S. Harkema, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3456–3458.
- [4] F. C. J. M. Veggel, M. Bos, S. Harkema, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 800–802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 746–748.
- [5] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **1988**; M. Löwendahl, Ö. Davidson, P. Ahlberg, M. Hadänsson, *Organometallics* **1993**, 12, 2417–2419.
- [6] E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1986**, 39, 237–279.
- [7] E. Lindner, W. Wassing, R. Fawzi, M. Steimann, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 1651–1660.
- [8] L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 307–318.
- [9] Kristallstrukturanalysen [Siemens-P4-Diffraktometer, Programmsystem SHELXTL-PC, Strahlung  $\text{MoK}_\alpha$ , Meßtemperatur 173 K; bei **2**, **6** und **4b** wurden die H-Atome geometrisch positioniert (riding model)]. – **2** (Abb. 1) kristallisiert aus Chloroform,  $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{Cl}_3\text{O}_8\text{Os}_2$ ,  $M = 1044.4$ , Kristallgröße

$0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 1476(3)$ ,  $b = 589.4(13)$ ,  $c = 2137(4) \text{ pm}$ ,  $\beta = 98.75(14)^\circ$ ,  $V = 1837(6) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.888 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $2\theta = 4-50^\circ$ , Gesamtzahl der Reflexe 6435, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$  2444, verfeinerte Parameter 201, Absorptionskorrektur  $\psi$ -Scan,  $R = 0.049$ ,  $R_w = 0.050$ ,  $S = 0.73$ , Restelektronendichte  $2.25 \text{ e Å}^{-3}$ . Mäßige Kristallqualität bedingt hohe Standardabweichungen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein fehlgeordnetes Chloroformmolekül, dessen Lagen mit dem Besetzungsfaktor 0.5 verfeinert wurden. – **6** (Abb. 2) kristallisiert aus Chloroform,  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{Os}_2$ ,  $M = 925.0$ , Kristallgröße  $0.1 \times 0.1 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1026.3(2)$ ,  $b = 1030.4(1)$ ,  $c = 1544.1(2) \text{ pm}$ ,  $\beta = 106.81(1)^\circ$ ,  $V = 1563.2(4) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.965 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $2\theta = 4-50^\circ$ , Gesamtzahl der Reflexe 10 641, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$  2177, verfeinerte Parameter 190, Absorptionskorrektur  $\psi$ -Scan,  $R = 0.024$ ,  $R_w = 0.022$ ,  $S = 0.58$ , Restelektronendichte  $0.59 \text{ e Å}^{-3}$ . – **4b** kristallisiert aus Dichlormethan,  $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ,  $M = 376.5$ , Kristallgröße  $0.05 \times 0.25 \times 0.4 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $a = 887(2)$ ,  $b = 1296(1)$ ,  $c = 1689(4) \text{ pm}$ ,  $V = 1942(6) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.288 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $2\theta = 4-50^\circ$ , Gesamtzahl der Reflexe 12908, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$  602, verfeinerte Parameter 88,  $R = 0.0997$ ,  $R_w = 0.0925$ ,  $S = 0.98$  (isotrope Verfeinerung), Restelektronendichte  $0.51 \text{ e Å}^{-3}$ . Die geringen Kristalldimensionen führten zu ungenauen Bindungslängen und -winkeln. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von **2** und **6** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57759 angefordert werden.

- [10] H. A. Staab, G. Matzke, C. Krieger, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 89–91.
- [11] E. Lindner, R.-M. Jansen, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1403–1409.
- [12] W. Fischer, R. T. Hembre, D. R. Sidler, J. R. Norton, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198–200, 57–61.

## Synthese von benzylierten Cycloisomaltotri- und -hexaosiden\*\*

Stéphan Houdier und Philippe J. A. Vottéro\*

Cyclomaltooligosaccharide, bekannt als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrine, werden in großen Mengen durch enzymatische Synthesen mit Cyclodextrin-Glycosyl-Transferase hergestellt<sup>[1]</sup>. Ihre wohlbekannte Fähigkeit, unpolare Moleküle einzuschließen, und ihre Löslichkeit in Wasser können durch chemische Modifikationen noch verbessert werden<sup>[2]</sup>. In diesem Sinne vielversprechend sind die bereits synthetisierten Per-3,6-anhydro- $\alpha$ - und - $\beta$ -cyclodextrine<sup>[3]</sup> sowie Per-2,3-anhydro- $\beta$ -cyclodextrine<sup>[4]</sup>.

Neben dieser „Derivatisierung“ natürlicher Cyclodextrine gibt es die Strategie von Ogawa et al.<sup>[5]</sup> und Vignon et al.<sup>[6]</sup>. Sie basiert auf der chemischen Synthese einer offenkettigen Vorstufe mit der passenden Anzahl von Zuckereinheiten, die so aktiviert sind, daß ein Ringschluß durchgeführt werden kann. Über die Schwierigkeiten der Glycosidierung hinaus, besteht die Herausforderung darin, für vorgegebene Gastmoleküle nach dem Wirt-Gast-Konzept<sup>[7]</sup> passende Cyclooligosaccharid-Wirte chemisch zu synthetisieren.

In diesem Zusammenhang haben wir Cyclooligosaccharide der Isomaltosereihe synthetisiert, um Verbindungen zu erhalten, die neue oder bessere Einschlußigenschaften als natürliche oder modifizierte Cyclodextrine haben. Die  $\alpha$ -1,6-glucosidische Bindung kann als hochflexible Brücke zwischen zwei D-Glucopyranosylresten betrachtet werden. Ausgehend von dieser Vorstellung konzipierten wir Synthesen für oligomere Cycloisomaltoside aus zwei, drei, vier oder sechs monomeren Einheiten. Kürzlich gelang uns die erste Synthese von benzyliertem Cyclo-

[\*] Prof. Dr. P. J. A. Vottéro, Dr. S. Houdier  
CEA/Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée  
SESAM/MV, 85X, F-38041 Grenoble (Frankreich)

[\*\*] Wir danken C. Lebrun und V. Chardin für technische Hilfestellung bei der Säulenchromatographie und den HPLC-Trennungen.