

beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101292“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 31. März 1998 [Z11664]

Stichwörter: Amide · Erdalkalimetalle · Protonierungen · Thiole · Wasserstoffbrücken

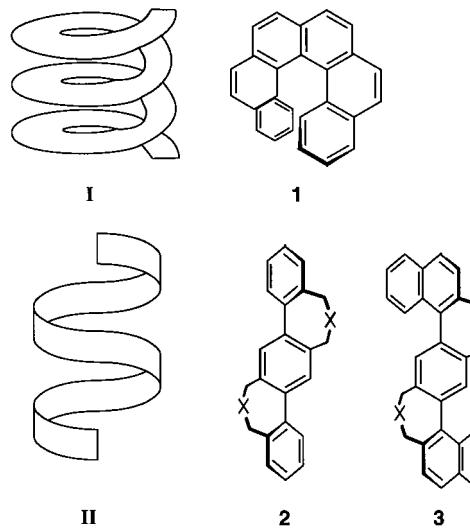
- [1] a) K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3499; b) K. Ruhlandt-Senge, *Comm. Inorg. Chem.* **1997**, *19*, 351; c) S. Chadwick, U. Englisch, B. Noll, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4718.
- [2] N. A. Bell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 35 ff.
- [3] K. Ruhlandt-Senge, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1724.
- [4] M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4688.
- [5] H. Nöth, D. Schlosser, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1711.
- [6] a) G. E. Coates, A. H. Fishwick, *J. Chem. Soc.* **1968**, 635; b) G. E. Coates, A. H. Fishwick, *J. Chem. Soc.* **1968**, 640.
- [7] Zur Herstellung und Struktur von $[\text{Be}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ siehe: a) H. Bürger, C. Forker, J. Goubeau, *Monaish. Chem.* **1965**, *69*, 597; b) A. H. Clark, A. Haaland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 912.
- [8] Pyridin wurde zur Herstellung einiger Magnesiumthiolate verwendet: S. Chadwick, U. Englisch, M. O. Senge, B. C. Noll, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **1998**, *17*, 3077.
- [9] R. A. Anderson, G. E. Coates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1244.
- [10] A. J. Amoroso, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1997**, *16*, 6032, zit. Lit.
- [11] D. Labahn, F. M. Bohnen, R. Herbst-Irmer, E. Pohl, D. Stalke, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 41.
- [12] A. P. Purdy, A. D. Berry, C. F. George, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3370.
- [13] M. A. Beswick, J. M. Goodman, C. N. Harmer, A. D. Hopkins, M. A. Paver, P. R. Raithby, A. E. H. Wheatley, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1997**, 1879.
- [14] D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. E. Hammond, M. B. Hursthouse, M. Mottevalli, W. Ruowen, *Polyhedron* **1992**, *11*, 375.
- [15] C. Burns, persönliche Mitteilung.
- [16] $[\text{Be}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{NSiMe}_3)]$ wurde aus der Reaktion von $[\text{Be}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ mit HSC_6F_5 (2 Äquiv.) in Toluol erhalten. Die gebildeten farblosen Kristalle wurden röntgenographisch untersucht. Da die Probe sich sehr schnell zersetzte, waren weitere spektroskopische Charakterisierungen jedoch nicht möglich. Trotz wiederholter Versuche waren wir nicht in der Lage, diese Zwischenstufe zu isolieren und spektroskopisch zu charakterisieren. S. Chadwick, K. Ruhlandt-Senge, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] Die maximale theoretische Ausbeute der Reaktion würde (unter Berücksichtigung des Stoffmengenverhältnisses von $[\text{Be}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2]$ und NH_3 im Produkt von 1:1) 66 % betragen. Daraus folgt eine experimentelle Ausbeute von 55 %. Da das limitierende Reagens in der Reaktion das Thiol ist, haben wir die Reaktion Schema 1 folgend mit sechs Äquivalenten HSC_6H_5 wiederholt. Dabei erzielten wir keine höhere Ausbeute an **1**, sondern erhielten ausschließlich $[(\text{NH}_4)(\text{py})(\text{SC}_6\text{H}_5)]_\infty$ als kristallinen Feststoff.
- [18] G. M. Sheldrick, SADABS, Programm zur Absorptionskorrektur von Flächendetektormessungen, Universität Göttingen, **1996**.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 5, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, **1994**.

Geländerhelicale Moleküle**

Bernd Kiupel, Christoph Niederalt, Martin Nieger, Stefan Grimme* und Fritz Vögtle*

Mit Biphenyl- und Binaphthylverbindungen als chiralen Liganden werden in der asymmetrischen Katalyse^[1] hohe Enantiomerenüberschüsse erzielt.^[2] Wir berichten hier über verlängerte atropisomere Verbindungen, die als Grundlage neuer chiraler Induktoren dienen können.

Die zweifach verbrückten *p*-Terphenylophane **2–4** bieten einen bisher nicht zugänglichen, länglichen Typ schraubenförmiger Moleküle: Anders als die Helicene, deren Form dem Stufenverlauf einer Wendeltreppe gleicht (**I**),^[3] ähneln die



ortho-verbrückten Terphenyle eher dem senkrecht dazu stehenden Geländer einer solchen Treppe (**II**). Wegen der in die Länge gezogenen Schraubenform erwartet man für **2–4** wie bei den Helicenen hohe Chiralität.^[4] Dabei stellt sich die Frage, ob die Verlängerung der Schraube (von Biphenyo- zu Terphenylophanen) zu einer Erhöhung der optischen Drehwerte führt wie bei den Helicenen^[3] oder doppelhelicalen Oligoestern.^[5] Die Verklammerung der Terphenyle mit geeigneten Brückenelementen sollte zu bei Raumtemperatur stabilen Konformatoren führen, deren Stabilität sich durch Substituenten in *meta*-Stellung zu den Brücken infolge sterischer Hinderung erhöhen lässt.^[6] Racemisierungsbarrieren und der Einfluß von Substituenten und Verbrückungen

[*] Dr. S. Grimme, Dipl.-Chem. C. Niederalt

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität
Wegeler Straße 12, D-53115 Bonn
E-mail: grimme@rs3.thch.uni-bonn.de

Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. B. Kiupel

Kekulé-Institut für Organische Chemie
und Biochemie der Universität

Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn

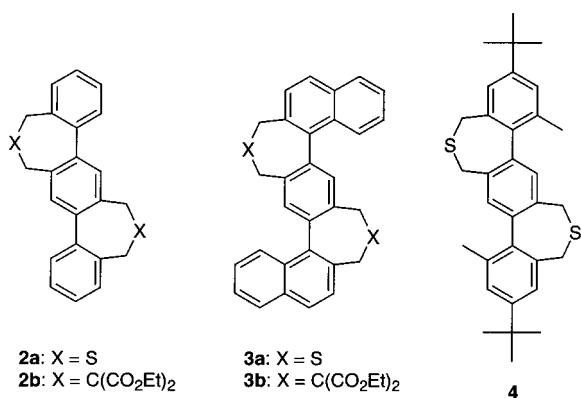
Fax: (+49) 228-73-56-62

E-mail: voegtle@uni-bonn.de

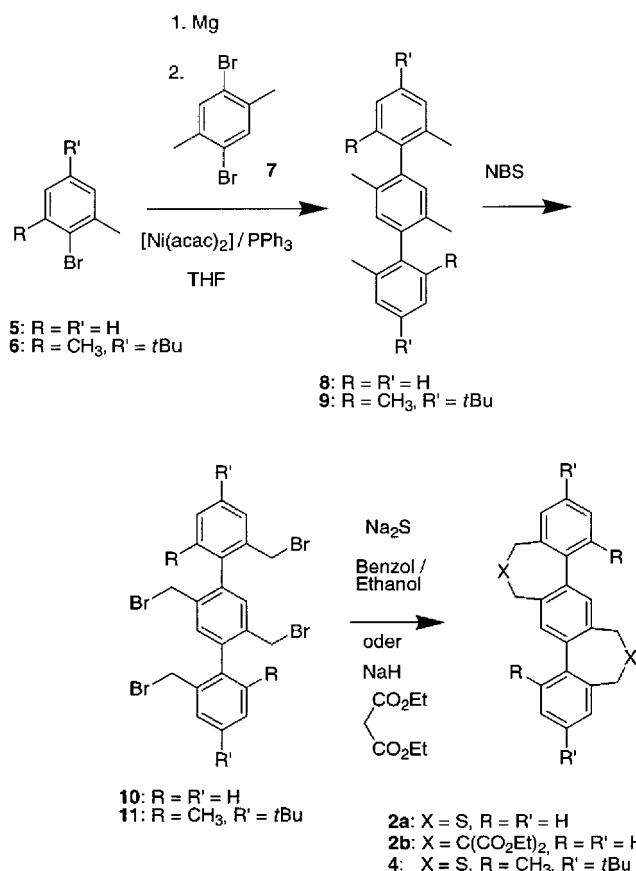
Dr. M. Nieger

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334) gefördert.

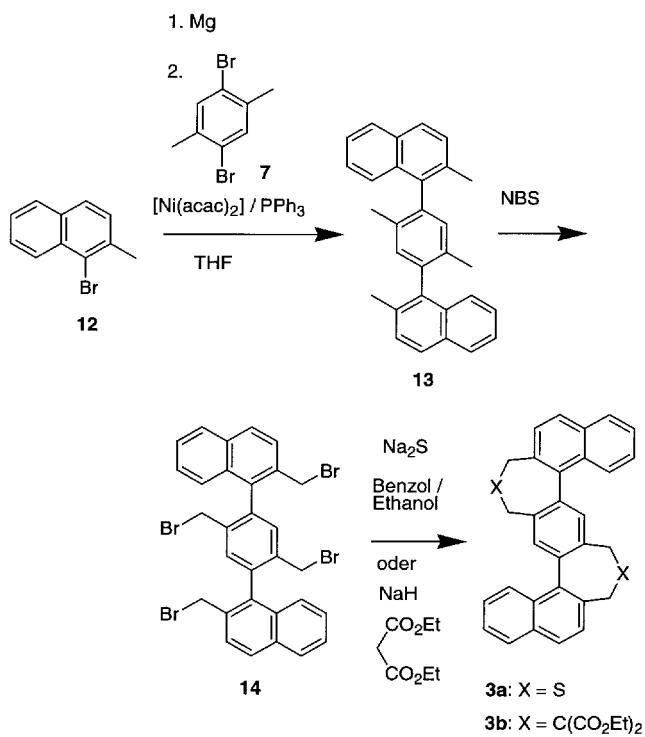


auf diese sind an Biphenylen gut untersucht.^[7] Die Löslichkeit der neuen Helices wurde durch *tert*-Butylgruppen (**4**) und esterhaltige Brücken (**2b**, **3b**) erhöht. Die Synthesen von **2–4** sind in Schema 1 und 2 beschrieben, wobei die vierfache Funktionalisierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) ein wichtiger Schlüsselschritt ist.

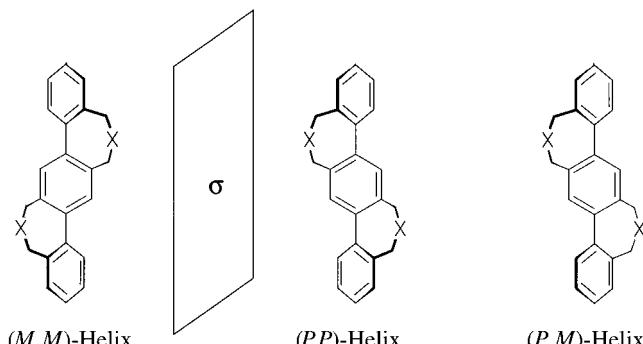


Schema 1. Synthese von **2a**, **b** und **4**.

Das helicale Terphenylophan **4** haben wir mit löslichkeits-erhöhenden *tert*-Butyl- und zusätzlich mit Methylgruppen versehen, um die Racemisierungsschwelle zu erhöhen. Bei diesen „Geländerhelices“ sind drei stabile Konformationen möglich (Schema 3). Aufgrund der blockierten Rotation um die Biphenylachsen und der daraus resultierenden Fixierung der Brücken in **2–4** beobachtet man geminale Kopplungen



Schema 2. Synthese von **3a** und **b**.



Schema 3. Verdrillte Terphenylophane bilden drei Konformere: zwei chirale und eine *meso*-Form mit Inversionszentrum.

der Methylenprotonen und AB-Systeme in den ¹H-NMR-Spektren. Dort und in den ¹³C-NMR-Spektren treten für die *meso*- und auch für die chiralen Konformere getrennte Signale auf.

Die beabsichtigte sterische Hinderung durch die Methylgruppen in **4** oder die Naphthalineinheiten in **3a** und **3b** führt zu einer Erhöhung der Racemisierungs-/Inversionsbarriere im Vergleich zu denen der Helices **2a** und **2b**. Hochtemperatur-¹H-NMR-Messungen in DMSO ergaben für **3a** und **3b**: $\Delta G^\ddagger > 95 \text{ kJ mol}^{-1}$. Der Einfluß der Schwefelatome in **2a**, **3a** und **4** und der Estersubstituenten in **2b** und **3b** auf die Bindungslängen und -winkel spiegelt sich in der konformativen Flexibilität der aliphatischen Brücke wider. Im Unterschied zur unsubstituierten Propanobrücke erhöhen die Estergruppen die Energiebarriere für die Aren-Aren-Rotation; dies ist von entsprechenden Biphenylen bekannt.^[8]

Die Helices **3a** und **3b** konnten an einer chiralen HPLC-Säule (Cellulose-3,5-dimethylcarbamat (CDMPC)^[9] mit *n*-

Hexan/2-Propanol (200/1) als Eluent bei einer Fließgeschwindigkeit von 1.5 mL min^{-1} und mit auf 0°C gekühlter Säule) in die Konformere getrennt werden, wobei **3b** allerdings lediglich enantiomerenangereichert erhalten wurde. Das Circulardichroismus(CD)-Spektrum der Enantiomere von **3a** (Abb. 1) zeigt intensive negative und positive Cotton-Effekte. Sie sind

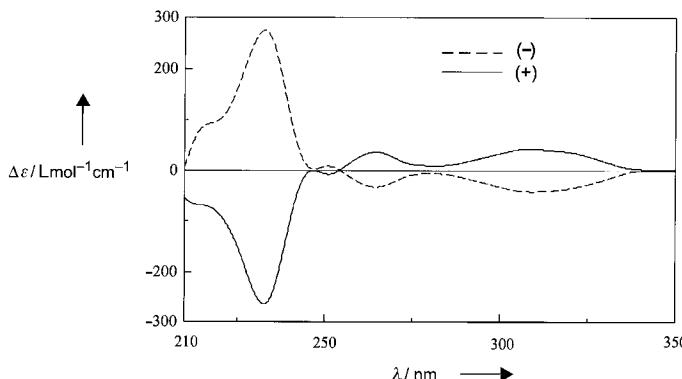


Abb. 1. CD-Spektrum von **3a** (in CH_2Cl_2 ; CD-Spektrometer J-720, Jasco, Tokio).

bei 233 nm sehr intensiv ($\Delta\epsilon = +274$, $-265 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $g = 3.5 \times 10^{-2}$), die anderen drei Maxima ($\lambda = 251 \text{ nm}$, $\Delta\epsilon = \pm 7 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $g = 3.5 \times 10^{-3}$; $\lambda = 265 \text{ nm}$, $\Delta\epsilon = \pm 34 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $g = 2 \times 10^{-2}$; $\lambda = 308 \text{ nm}$, $\Delta\epsilon = 41$, $-43 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.8 \times 10^{-2}$) haben $\Delta\epsilon$ -Werte von $< \pm 50$. Die spezifischen Drehwerte der Geländerhelix **3a** sind ebenfalls beachtlich hoch ($[\alpha]_{365}^{20} = +2608$, -2612 in CH_2Cl_2). Hinsichtlich der $\Delta\epsilon$ -Werte übertrifft dieser neue Helixtyp damit selbst manche für hohe Rotationsstärke (und molare Drehung) bekannten Helicene oder inhärent chirale Fullerene.^[10]

Aus DMSO erhaltene farblose Kristalle von **3b** enthielten nur die *meso*-Form, wie die Kristallstrukturanalyse ergab (Abb. 2a). Bei der Synthese wird das *meso*-Konformer gegenüber den enantiomeren Formen im Über-

schuß gebildet, wie sich bei der Trennung der Stereoisomere an der chiralen HPLC-Säule (siehe oben) herausstellte. Ein aus *n*-Hexan/Chloroform isolierter Einkristall von **3a** enthielt alle drei möglichen Konformere (*M,M*), (*P,M*) und (*P,P*) (Abb. 2b). Bemerkenswerterweise wiesen einige, aber nicht alle Kristalle optische Aktivität auf, und deren Lösungen gaben ausgeprägte CD-Spektren, obwohl die *n*-Hexan/Chloroform-Mutterlauge nicht optisch aktiv war. Die Kristalle enthielten unterschiedliche Anteile der Stereoisomere,^[11] wie aus der HPLC-Trennung unter den oben angegebenen Bedingungen hervorging. Ein Kristall, dessen Lösung einen (+)-Drehwert aufwies, hatte annähernd die Zusammensetzung 20% *meso*-Form, 60% (+)- und 20% (-)-Enantiomer (Zusammensetzung eines anderen Kristalls, dessen Lösung einen (-)-Drehwert aufwies: 20% *meso*-Form, 30% (+)-, 50% (-)-Enantiomer).

Das CD-Spektrum von (*M,M*)-**3a** konnte theoretisch abgeleitet werden.^[12] Abbildung 3 zeigt das berechnete Spektrum, das dem experimentellen (Abb. 1) sehr nahe kommt und anhand dessen die absolute Konformation festgelegt werden kann.

Damit haben sich unsere Erwartungen erfüllt, daß die Verlängerung von Biphenylo- zu Terphenylophanen zu hohen Drehwerten und einem ausgeprägten Circulardichroismus

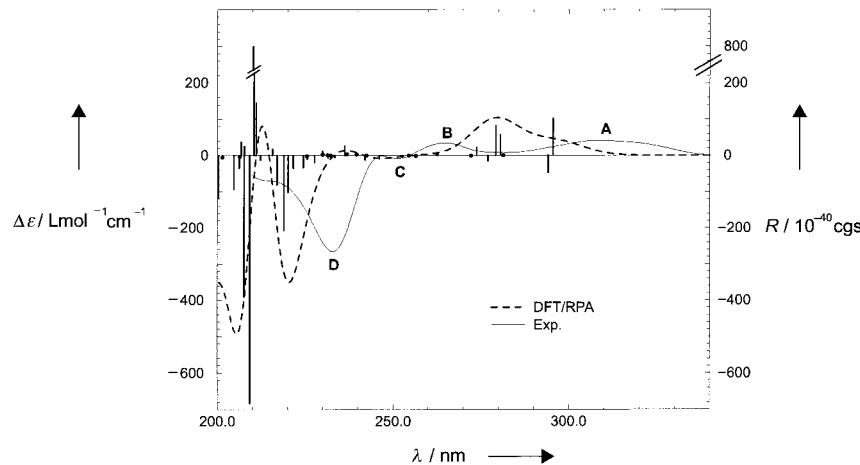


Abb. 3. Berechnetes (DFT/RPA) und experimentell erhaltenes CD-Spektrum für (*M,M*)-**3a**. R = Rotationsstärke.

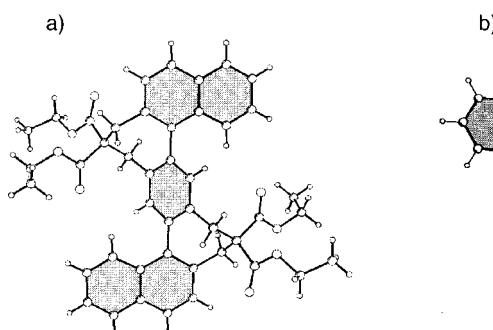


Abb. 2. a) Struktur von (*P,M*)-**3b** im Kristall; Torsionswinkel 2-1-1'-2': $-48.0(3)^\circ$; **3b** ist C_1 -symmetrisch, und der Winkel der beiden Naphthalenringe zueinander beträgt 180° . b) Struktur von **3a** im Kristall, der alle drei Konformere enthält; die chiralen Formen haben C_2 -Symmetrie, und der Winkel der Naphthalenringe zueinander beträgt 73° . Das *meso*-Konformer hat die gleiche Symmetrie wie **3b**. Torsionswinkel für das achirale Molekül in der Mitte: 2-1-1'-2': $54.9(2)^\circ$; Torsionswinkel für die chiralen Moleküle: 2-1-1'-2': $-52.6(2)^\circ$, 3',4',1'',2'': $-53.3(2)^\circ$.

führt. Die Geländerhelices gehören zu den Verbindungen mit den höchsten $\Delta\epsilon$ -Werten. Inwieweit sie sich als Liganden^[13] für die asymmetrische Katalyse eignen, sollen weitere Untersuchungen zeigen.

Experimentelles

3a: Zu 410 mg (3.15 mmol) Natriumsulfidschuppen (60%), suspendiert in 500 mL Ethanol/Benzol (1/1, v/v), tropft man in der Siedehitze 400 mg (0.57 mmol) **14**, gelöst in 200 mL Benzol, langsam mit einem Präzisions-tropftrichter innerhalb von 7 h hinzu. Nach weiteren 12 h Sieden wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Elution mit 40/60-Petrolether/CH₂Cl₂ 3/1, $R_f = 0.18$) und man erhält 139 mg (55 %) eines farblosen Feststoffs; Schmp. 332 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 3.3 - 3.8$ (m, 8 H), 7.4 – 7.6 (m, 8 H), 7.9 – 8.1 (m, 6 H); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 31.70, 31.80, 32.64, 32.68$ (alle CH₂S), 125.97, 126.05, 126.77, 126.83, 126.87, 127.10, 128.77, 128.81, 129.44, 129.48, 130.95, 131.03, 131.52, 133.06, 133.75, 133.78, 135.58, 135.85, 135.90, 138.39; MS (EI): m/z (%): 446.2 (100) [M⁺ (C₃₀H₂₂S₂)], 367.2 (37), 353 (13); $[\alpha]_{D}^{20} = +2608, -2612$, $[\alpha]_{D}^{20} = +301, -308$ in CH₂Cl₂.

3b: 137 mg (3.4 mmol) 60proz. Natriumhydrid wird mit n-Hexan unter Argon dekantierend gewaschen. Anschließend werden 30 mL Toluol und 274 mg (1.7 mmol) Diethylmalonsäurester zugegeben, und das Gemisch wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. 300 mg (0.43 mmol) **14**, in 20 mL Toluol gelöst, werden in die siedende Suspension getropft, und man lässt weitere 10 h sieden. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Elution mit CH₂Cl₂/40/60-Petrolether 3/1, $R_f = 0.52$). Man erhält 70 mg (24 % Ausbeute) eines farblosen Feststoffs; Schmp. 248 °C; ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): $\delta = 1.02$ (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, CH₃), 1.10 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, CH₃), 3.35, 3.48 (d, ²J(H,H) = 13.8 Hz, 4 H, CH₂), 3.58, 3.76 (d, ²J(H,H) = 13.8 Hz, 4 H, CH₂), 3.99 – 4.16 (m, 4 H, OCH₂), 4.23 – 4.35 (m, 4 H, OCH₂), 7.43 – 7.49 (m, 2 H), 7.65 – 7.72 (m, 4 H), 7.74 (s, 2 H), 7.78 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H), 7.84 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H), 8.72 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H); ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 14.35, 14.26$ (alle CH₃), 30.45 (C), 36.85, 37.67 (alle CH₂), 61.71, 65.28 (alle OCH₂), 125.46, 126.19, 126.41, 127.88, 128.27, 128.35, 131.32, 132.34, 133.24, 133.70, 134.90, 135.94, 136.94, 170.89 (CO₂); MS (FAB): m/z (%): 698.3 (100) [M⁺ (C₄₄H₄₂O₈)], 625.3 (33) [M⁺ – C₃H₅O₂]; Elementaranalyse (%): ber für C₄₄H₄₂O₈ · 0.13CH₂Cl₂: C 74.68, H 6.00; gef.: C 74.67, H 6.21.

Kristallstrukturanalysen: Einkristalle von **3a** wurden durch langsames Verdampfen eines Chloroform/Hexan-Gemisches (1/1, v/v) erhalten. Farblose Einkristalle von **3b** wurden durch Abkühlen in DMSO erhalten. **3a** [**3b**] C₃₀H₂₂S₂ [C₄₄H₄₂O₈], Nonius Kappa-CCD [Nonius MACH 3], Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) [Cu_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 154.178$ pm)], 123(2) [200] K, triklin, P₁ (Nr. 2) [monoklin, P₂/₁c (Nr. 14)]; $a = 1084.38(2)$ [1294.9(1)], $b = 1135.63(4)$ [1151.6(1)], $c = 1472.72(5)$ [1222.8(1)] pm, $\alpha = 73.222(2)$, $\beta = 78.281(2)$ [92.61(1)], $\gamma = 74.078(2)$ °, $V = 1.65458(9)$ [1.8216(3)] nm³, $Z = 3$ [4], $\rho = 1.345$ [1.274] g cm⁻³, Kristallabmessungen $0.50 \times 0.48 \times 0.18$ [0.43 × 0.40 × 0.20] mm³, Meßbereich $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$ [140°], 26002 [3971] gemessene Reflexe, 6171 [3418] unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.024$ [0.029]). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und gegen F² anisotrop, die H-Atome mit einem Reitermodell verfeinert. Der endgültige Gütefaktor wR2 (F²) betrug 1.072 [1.036] für 433 [235] Parameter, R1 = 0.0323 [0.067] (für I > 2σ(I)), wR2 = 0.0907 [0.1883] (alle Meßdaten). Bei **3b** wurde eine Absorptionskorrektur auf der Basis von Ψ-Scans durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101385“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 8. Mai 1998 [Z11831]

Stichwörter: Chiralität • Circular dichroismus • Enantiomerentrennung • Helicale Strukturen • Terphenyle

- [1] Übersichten: a) I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH, Weinheim, 1993; b) E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1994; c) S. Hauptmann, G. Mann, *Stereochemie*, Spektrum, Heidelberg, 1996, S. 240–258; d) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds I, II*, VCH, Weinheim, 1996; e) E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Organische Stereochemie* (Hrsg.: H. Hopf, J. Mulzer), WILEY-VCH, Weinheim, 1998, S. 549.
- [2] a) R. Noyori, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 18, 187–208; b) R. Noyori, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4259–4278.
- [3] a) M. S. Newman, W. B. Lutz, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3420–3421; b) M. S. Newman, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4765–4770; c) R. H. Martin, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 727–738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 649–660; d) W. H. Laarhoven, W. J. Prinsen, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 125, 63; e) K. P. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1985**, 127, 1; S. Grimme, J. Harren, A. Sobanski, F. Vögtle, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1491–1509.
- [4] Es ist möglich, die Chiralität von nahe verwandten Strukturen in einer Reihe zu ordnen und von „mehr“ oder „weniger“ chiral zu sprechen, sowohl bezüglich der Molekülstrukturen als auch bezüglich der chiroptischen Eigenschaften. Näheres hierzu: a) „An Epistemological Note on Chirality“: K. Mislow, P. Bickart, *Isr. J. Chem.* **1976/1977**, 15, 1–6; b) A. B. Buda, T. Auf der Heyde, K. Mislow, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1012–1031; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 989–1031. Neue Methode zur Quantifizierung der Chiralität von Molekülen: S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck.
- [5] K. Nozaki, T. Terakawa, H. Takaya, T. Hiyama, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 138–141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 131–133.
- [6] a) W. E. Truce, D. D. Emrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 6130–6137; b) K. Mislow, *Angew. Chem.* **1958**, 683–689; c) K. Mislow, H. B. Hopps, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3018–3020; d) K. Mislow, M. A. W. Glass, H. B. Hopps, E. Simon, G. H. Wahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1710–1733.
- [7] a) K. Müllen, W. Heinz, F.-G. Klärner, W. R. Roth, I. Kindermann, O. Adamczak, M. Wette, J. Lex, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2349–2371; b) C. Wolf, W. A. König, C. Roussel, *Liebigs Ann.* **1995**, 781–786.
- [8] K. Mislow, M. A. W. Glass, R. E. O'Brien, P. Rutkin, D. H. Steinberg, J. Weiss, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1455–1478.
- [9] a) Y. Okamoto, K. Hatano, R. Aburatani, K. Hatada, *Chem. Lett.* **1989**, 715–718; b) Y. Okamoto, E. Yashima, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1072–1095.
- [10] Übersicht: F. Diederich, C. Thilgen, A. Herrmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1996**, 44, 9–10, 12–14, 16.
- [11] A. Collet, *Compr. Supramol. Chem.* **1996**, 10, 113–149.
- [12] Theoretische Methoden: Die Geometrie wurde in C₂-Symmetrie mit dem TURBOMOLE-Programmpaket^[12a] auf dem Hartree-Fock-SCF-Niveau optimiert. Dabei wurde ein Split-valence(SV)-Basisatz^[12b] verwendet, der für die Schwefelatome mit einer d-Polarisationsfunktion ($\alpha_d = 0.55$) versehen wurde. Das CD-Spektrum (Anregungsenergien und Rotationsstärken) wurde mit einem kombinierten Verfahren^[12c,d] aus der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie (DFT) und der Random-Phase-Approximation (RPA)^[12e] berechnet. Die DFT-Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE-Programmpaket durchgeführt, wobei das B3-LYP-Austausch-Korrelationsfunktional^[12f] und ein SP(P)-Basissatz ($\alpha_d(C) = 0.8$, $\alpha_d(S) = 0.55$) verwendet wurde. Mit diesem Verfahren, welches nur globale empirische Parameter enthält, die nicht an spezielle Molekülsysteme angepaßt wurden, erhält man im vorliegenden Fall (wie auch allgemein) Fehler in den Anregungsenergien unter 0.3 eV. Ein Teil der Abweichungen des berechneten vom experimentellen Spektrum läßt sich eventuell durch Lösungsmittelleffekte erklären. a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169; b) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577; c) S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 259, 128–137; d) S. Grimme, Habilitationsschrift, Universität Bonn, 1996; e) T. H. Dunning, V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 1735–1747; f) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [13] Aus **14** haben wir bereits die Tetrakis(diphenylphosphinoxid)-Verbindung synthetisiert, die zum Tetraphosphan reduziert werden kann.