

# **Darstellung von phosphor- und fluorhaltigen Calix[4]aren-Derivaten. Konformationsanalyse, Trennung der Konformere und Röntgenstrukturanalyse an einem Konuskonformer<sup>☆</sup>**

**Ion Neda, Hans-J. Plinta, Ralf Sonnenburg, Axel Fischer, Peter G. Jones und Reinhard Schmutzler\***

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,  
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany

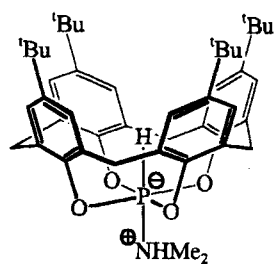
Eingegangen am 11. Juli 1994

**Key Words:** Calix[4]arenes / Supramolecular chemistry

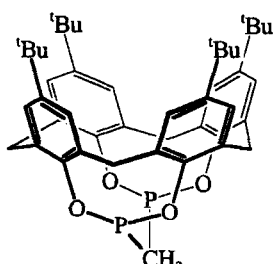
---

Received 11 July 1994; accepted 11 July 1994

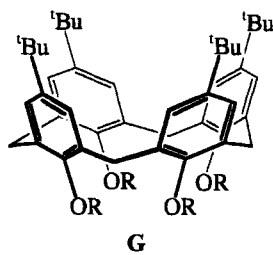
froren und dadurch ein Konformationsisomer isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.



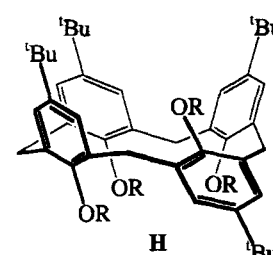
A



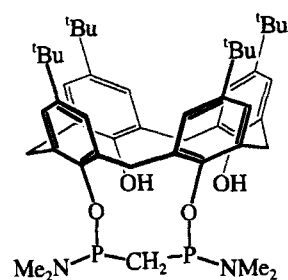
B



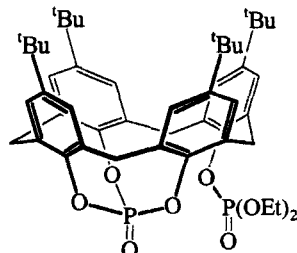
G



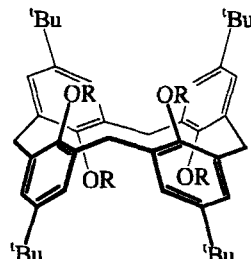
H



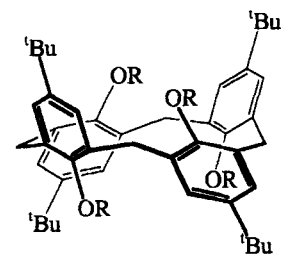
C



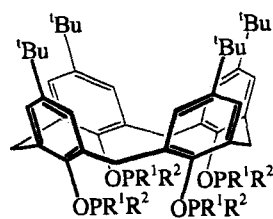
D



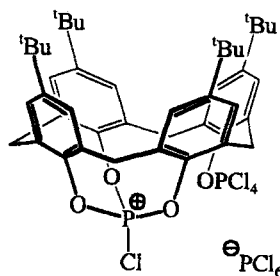
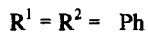
I



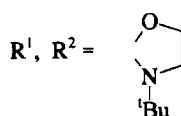
J



E



F



### Darstellung von 2–5

Bei der Umsetzung von 1 mit  $\text{Et}_2\text{NSiMe}_3$  und HMDS bildet sich nicht wie erwartet<sup>[23,24]</sup> das entsprechende Tetrakis(trimethylsilyl)calix[4]aren-Derivat, sondern nach Schema 1 das Dihydroxybis(trimethylsilyloxy)calix[4]aren 2. Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR und IR-spektroskopischen sowie die massenspektrometrischen Daten und die Elementaranalyse beweisen das Vorliegen von 2 als Reaktionsprodukt. Die  $\delta(^1\text{H})$ - und  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ -Gruppierung in den NMR-Spektren von 2 liegen im für disubstituierte Calix[4]arene erwarteten Bereich<sup>[22]</sup>.

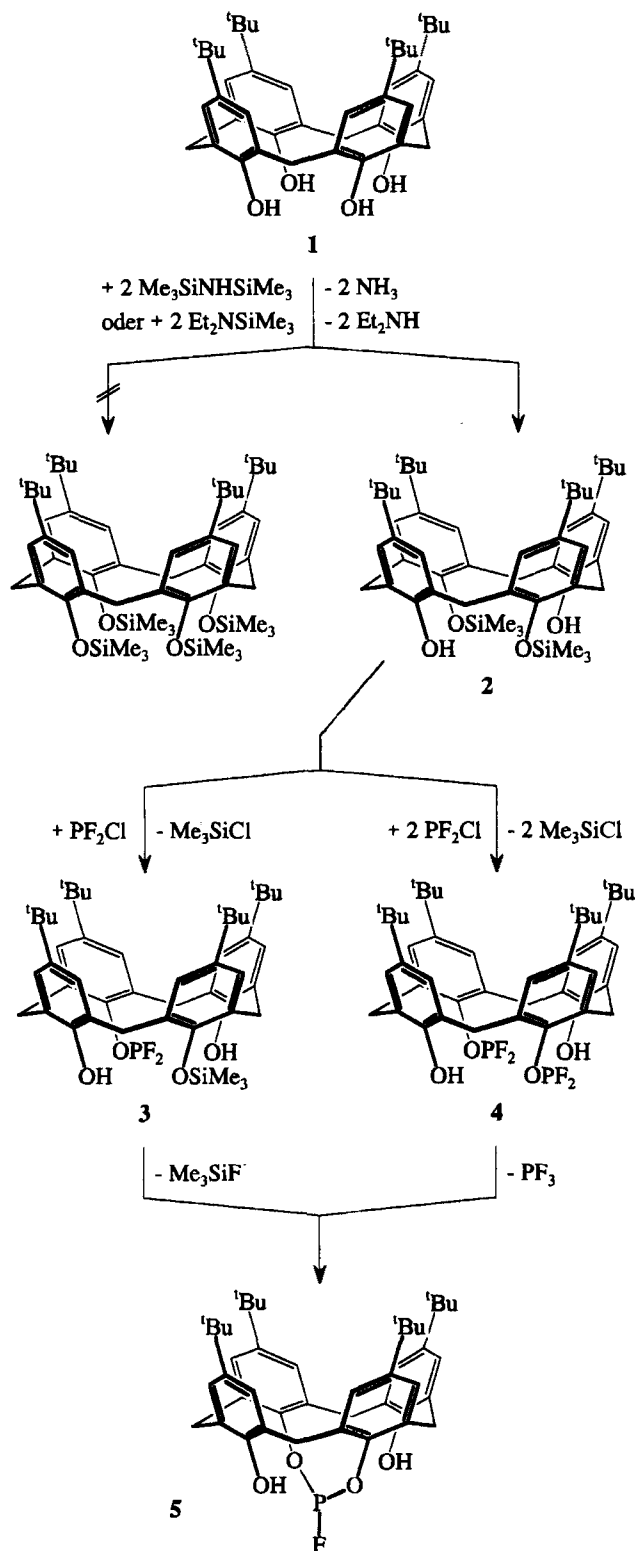
Das ungewöhnliche Reaktionsverhalten bei der Silylierung von 1 liegt vermutlich in der geringen Reaktivität sei-

ner OH-Gruppierungen begründet. Diese wird hervorgerufen durch starke Wasserstoffbrückenbindungen oder sterische Abschirmung der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppierungen in der Konuskonformation<sup>[7,22]</sup>. Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (bei  $-60$ ,  $-30$ ,  $+25$  und  $+60^\circ\text{C}$ ) lassen aus diesen Gründen keine unterschiedlichen Konformere im Gleichgewicht erkennen.

Die Reaktion von  $\text{PF}_2\text{Cl}$  mit *O,O'*-Bis(trimethylsilyl)brenzkatechin führt zu 1-*O*-(Difluorphosphanyl)-2-*O*-(trimethylsilyl)brenzkatechin. Die Einführung einer weiteren  $\text{PF}_2$ -Gruppe durch  $\text{PF}_2\text{Cl}$  gelingt nicht, da die Substitution der Silylgruppe in monosubstituiertem *O*-(Trimethylsilyl)brenzkatechin langsamer verläuft als die Bildung des cyclischen Produkts 2-Fluor-1,3,2-benzodioxaphosphol<sup>[25,26]</sup>. Im Gegensatz dazu ist es möglich, mehr als eine  $\text{PF}_2$ -Gruppe am Aromaten einzuführen, wenn die Hydroxylgruppen räumlich genügend weit voneinander getrennt sind<sup>[25,26]</sup>. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen konnte durch Umsetzung von 2 mit  $\text{PF}_2\text{Cl}$  nach Schema 1 Verbindung 3 erhalten werden. Die Umsetzung von 2 mit zwei Äquivalenten  $\text{PF}_2\text{Cl}$  führte zu Verbindung 4, die IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

Während 4 schon nach 6 h bei Raumtemperatur in Lösung spontan  $\text{PF}_3$  abspaltet<sup>[26–29]</sup> und zu 5 reagiert, bildet 3 erst nach achtstündigem Erhitzen in Lösung auf  $50^\circ\text{C}$  unter Austritt von  $\text{Me}_3\text{SiF}$ <sup>[30]</sup> Verbindung 5 (Schema 1). Vermutlich ist die höhere Stabilität von 3 im Vergleich zu 4 darauf zurückzuführen, daß die Abspaltung von  $\text{PF}_3$  thermodynamisch günstiger ist als die Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{SiF}$ . Die Triebkraft des Scrambling-Prozesses läßt sich durch die Thermodynamik irreversibler Prozesse gut erklären<sup>[31]</sup>, da die Bildung von  $\text{PF}_3$  eine Entropieerhöhung im geschlossenen System bedeutet.

Schema 1

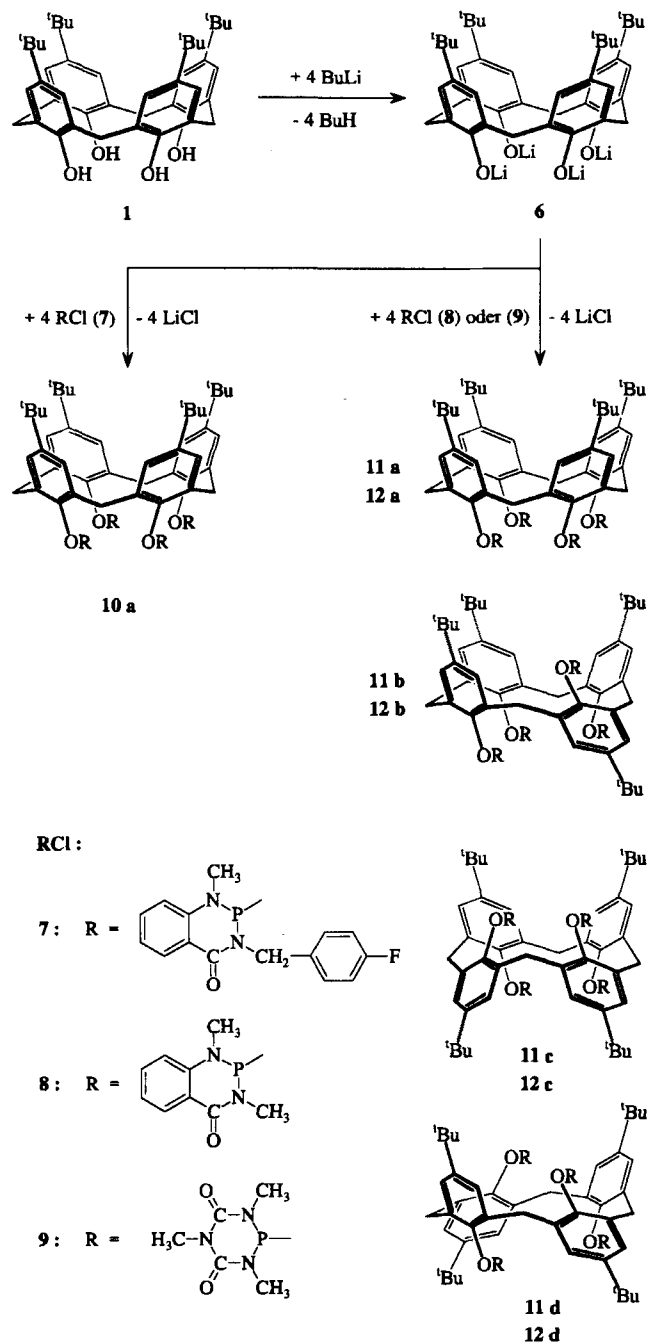


## Darstellung von 10a, 11a–d und 12a–d

Die Umsetzung von **1** nach vierfacher Lithiierung<sup>[6]</sup> mit 2-Chlor-3-(4-fluorbenzyl)-2,3-dihydro-1-methyl-1,3,2-benzodiazaphosphorin-4(1*H*)-on (**7**) lieferte nach Schema 2 das stabile Konuskonformer **10a**, dessen Identität aus <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-,

<sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen zweifelsfrei folgt. Entgegen den bisherigen Beobachtungen<sup>[22]</sup> führt die Erwärmung von **10a** in Toluol unter Rückfluß nicht zur Konformationsumwandlung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Konformation durch stark sperrige Gruppen an den Sauerstoffatomen „eingefroren“ wird.

Schema 2

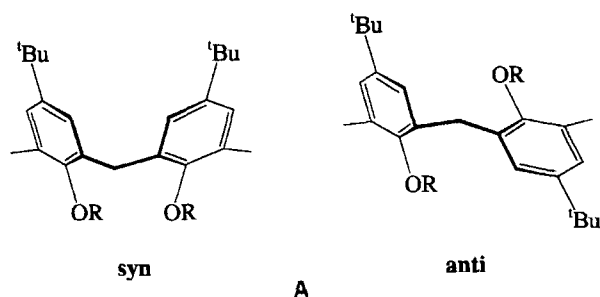


Eine von den bisherigen Beobachtungen<sup>[5,6]</sup> abweichende Reaktion zeigt **1** nach Lithiierung<sup>[6]</sup> mit 2-Chlor-2,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphorin-4(1*H*)-on (**8**) in THF. Die Mischung der erhaltenen Konformere **11a–d** zeigt im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum fünf Signale im Bereich von

$\delta = 105.60\text{--}108.69$ . Das Isomergemisch konnte nicht getrennt werden.

Ähnlich verlief die Umsetzung von **1** nach vierfacher Lithiierung<sup>[6]</sup> durch *n*BuLi mit 2-Chlor-1,3,5-trimethyl-1,3,5,2-triazaphosphorinan-4,6-dion (**9**) unter Bildung der Konformere **12a–d**. Das Konuskonformer **12a** wurde aus der Mischung durch Umkristallisation aus Acetonitril/Hexan (3:1) isoliert. Aufgrund der sperrigen Gruppen an den Sauerstoffatomen wandeln sich diese Konformere bei Raumtemperatur nicht ineinander um. Die Konformere **12b** und **12c** können säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt werden<sup>[22]</sup>. Das 1,3-alternierende Konformer **12d** konnte nicht rein isoliert werden.

Die Strukturen der Konformere **12a–d** können durch ihre charakteristischen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Aufspaltungsmuster der ArCH<sub>2</sub>Ar-Resonanzen leicht unterschieden werden. In Abhängigkeit von der Symmetrie jedes Konformers zeigen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren für die ArCH<sub>2</sub>-Resonanzen ein Dublett (12a), zwei Dublettpaare (12b), ein Singulett und ein Dublett (12c) oder ein Singulett (12d). Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit Literaturdaten für Tetra-*O*-alkyltetra-*p*-*tert*-butylcalix[4]arene<sup>[8,22,32]</sup>. Eine Betrachtung der protonenkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigt, daß die  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der Methylengruppierung im Bereich zwischen  $\delta = 31$  und  $37$  erscheinen. In der Konuskonformation befinden sich die benachbarten Phenylringe in *syn*-Stellung (A), während sich die Phenylringe in der 1,3-alternierenden Konformation in *anti*-Stellung befinden.



In der Konus- und der 1,3-alternierenden Konformation von Calix[4]arenen wird nur ein  $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert für das C-Atom der Methylengruppe beobachtet. Dagegen werden in Teilkonus- und 1,2-alternierender Konformation von Calix[4]arenen jeweils zwei leicht verzerrte *syn*- und *anti*-Orientierungen erwartet. Deshalb sollten auch zwei <sup>13</sup>C-NMR-Signale für die Methylen-Kohlenstoffatome bei diesen Konformeren beobachtet werden. Der Unterschied von etwa 6 ppm zwischen den  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten bei *syn*- und *anti*-Konformation ist eher auf sterische als auf elektronische Gründe zurückzuführen<sup>[32]</sup>.

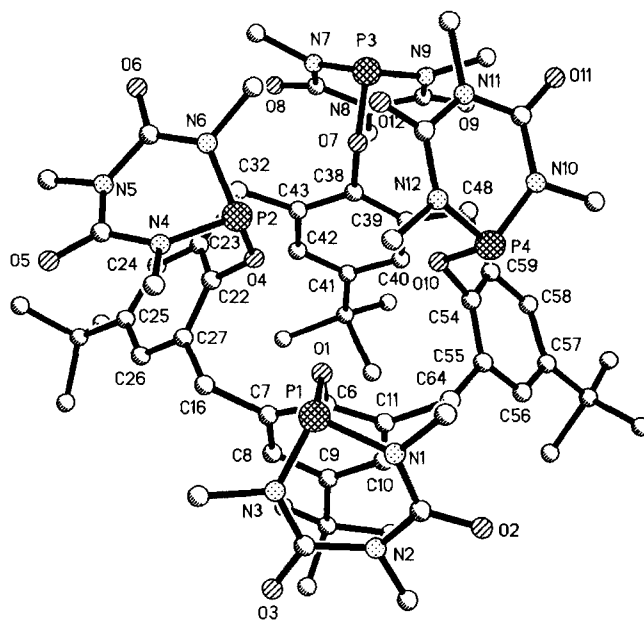
Das thermische Verhalten von **12a** wurde stellvertretend für alle beschriebenen Konformere untersucht. Nach zehnstündigem Erhitzen einer Lösung von **12a** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan auf 120°C stellte sich ein Gleichgewicht zwischen allen vier Konformeren **12a–d** ein. Dabei wurde ein <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch bestimmtes Konformerenverhältnis von **12a:12b:12c:12d** = 24:28:36:12 gefunden.

Für das Konformer **12a** ist es gelungen, eine Röntgenstrukturanalyse an einem phosphorhaltigen Calix[4]aren-Derivat in Konuskonformation durchzuführen.

#### Molekülstruktur von **12a**

Die als Acetonitril-Solvat kristallisierende Verbindung **12a** zeigt die für nichtkomplexierte Calix[4]arene ungewöhnliche Konusform. Die Brückenkohlenstoffatome liegen nahezu in einer Ebene, die mittlere Abweichung von dieser Ebene beträgt 6.4 pm, wobei C16 und C48 je 6.4 pm auf der einen und C32 und C64 je 6.4 pm auf der anderen Seite außerhalb dieser Ebene liegen. Die vier äquivalenten zentralen Molekülfragmente sind paarweise verschieden angeordnet (Abb. 1): Die Aromatenebenen C6–C11 und C38–C43 stehen nahezu parallel (Diederwinkel der besten Ebenen 2.5°), während die Aromatenebenen C22–C37 und C54–C59 fast senkrecht zueinander stehen (Winkel der besten Ebenen 94.2°). Der Abstand zwischen den Zentren der parallelen Ebenen beträgt 546.2 pm, jener zwischen den senkrechten Ebenen 735.1 pm. Drei der vier über Etherbrücken an das Stammsystem gebundenen Heterocyclen nehmen eine vergleichbare Konformation zum jeweils korrespondierenden Aromaten ein, die Pseudotorsionswinkel  $C_{ipso}\text{--O--P}\cdots\text{N}_{2,5,8}$  betragen 23.4, 15.7 und 0.6°, der vergleichbare Pseudotorsionswinkel des vierten Fragments C54–O10–P4 $\cdots$ N11 ist mit 132.3° deutlich verschieden. Die Heterocyclen zeigen Konformationen, in denen die py-

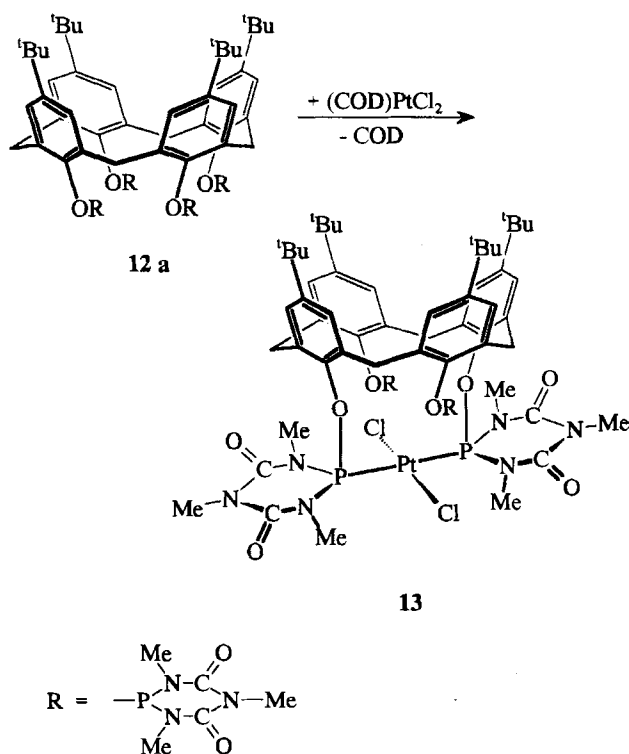
Abb. 1. Das Molekül von Verbindung **12a** im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt. Wasserstoffatome und Solvatmoleküle wurden wegen besserer Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P(1)–O(1) 165.5(3), P(2)–O(4) 163.8(4), P(3)–O(7) 164.4(3), P(4)–O(10) 166.0(3), O(1)–C(6) 141.3(6), O(4)–C(22) 140.4(5), O(7)–C(38) 141.1(5), O(10)–C(54) 165.5(3); N(3)–P(1)–N(1) 95.4(2), N(4)–P(2)–N(6) 95.1(2), N(7)–P(3)–N(9) 95.8(2), N(12)–P(4)–N(10) 97.2(2), C(6)–O(1)–P(1) 123.1(3), C(22)–O(4)–P(2) 126.7(3), C(38)–O(7)–P(3) 122.0(3), C(54)–O(10)–P(4) 108.9(2), C(7)–C(16)–C(27) 112.2(4), C(23)–C(32)–C(43) 110.4(4), C(59)–C(48)–C(39) 107.5(4), C(11)–C(64)–C(55) 109.7(4)



ramidal koordinierten Phosphoratome [Bindungswinkel von 95.1 (N4–P2–N6) bis 105.9° (O1–P1–N1)] stets um 30.9 (P4) bis 62.1 pm (P2) außerhalb der besten Ebenen (Abweichungen 2.9 bis 5.8 pm) durch die restlichen Ringatome liegen.

### Darstellung von 13

Die Umsetzung von **12a** mit (COD)PtCl<sub>2</sub> führte zur Bildung von **13**. Unseres Wissens stellt **13** den ersten bekannten Platinkomplex eines phosphorfunktionalisierten Calix[4]arens dar.



Die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung von **13** zeigt, daß nur zwei der vier Phosphoratome an das Platinatom koordinieren. Es wird neben dem Signal des Produktes bei  $\delta = 63.27$  ein weiteres Signal bei  $\delta = 92.45$  beobachtet. Der Vergleich mit der Resonanz der Ausgangsverbindung **12a** deutet auf zwei nicht koordinierte Phosphoratome in **13** hin. Es ist bekannt, daß in Platinkomplexen aufgrund der Größe der <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>195</sup>Pt)-Kopplungskonstanten zwischen *cis*- und *trans*-Koordination unterschieden werden kann<sup>[33]</sup>. Der im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **13** beobachtete <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>195</sup>Pt)-Wert von 2727.83 Hz läßt auf eine *trans*-Koordination schließen. Die Identität von **13** wurde zusätzlich durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse bewiesen.

Den Firmen *ASTA MEDICA AG*, *BASF AG*, *BAYER AG*, *DEGUSSA AG* und *HOECHST AG* wird für die Bereitstellung von Chemikalien, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für eine Beihilfe gedankt. I.N. dankt der *Bundesanstalt für Arbeit* für eine ABM-Stelle. Dr. H.-M. Schiebel wird für die Aufnahme der Massenspektren gedankt.

### Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und experimentelle Details der spektroskopischen Methoden (NMR, IR, MS) entsprechen den in Lit.<sup>[34]</sup> angegebenen. Die Bezeichnung „i. Vak.“ bezieht sich auf einen Druck von 0.1 Torr.

Ausgangsverbindungen (Diethylamino)trimethylsilan<sup>[35]</sup>, Chlordifluorphosphan<sup>[36]</sup>, 2-Chlor-3-(4-fluorbenzyl)-2,3-dihydro-1-methyl-1,3,2-benzodiazaphosphorin-4(1*H*)-on (**7**)<sup>[37]</sup>, 2-Chlor-2,3-dihydro-1,3-dimethyl-1,3,2-benzodiazaphosphorin-4(1*H*)-on (**8**)<sup>[38]</sup>, 2-Chlor-1,3,5-trimethyl-1,3,5,2-triazaphosphorin-4,6-dion (**9**)<sup>[39]</sup>, Dichloro(cycloocta-1,5-dien)platin(II)<sup>[40]</sup>. Alle weiteren Chemikalien waren kommerziell erhältlich.

#### Darstellung von 2

A) Zu einer Suspension von 1.0 g (1.5 mmol) **1** in 40 ml Toluol wurden bei Raumtemp. 0.87 g (6 mmol) (Diethylamino)trimethylsilan in 15 min getropft. Es wurde 5 h bei 50°C gerührt, und anschließend wurde das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. abkondensiert. Das farblose **2** wurde mit 50 ml Diethylether extrahiert und das Lösungsmittel i. Vak. abkondensiert. Ausb. 0.89 g (75%).

B) Zu einer Suspension von 1.0 g (1.5 mmol) **1** in 50 ml Toluol und 3 Tropfen Chlortrimethylsilan als Katalysator wurden bei Raumtemp. 0.48 g (3 mmol) Hexamethyldisilazan in 15 min getropft. Es wurde 5 h unter Rückfluß gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Variante A. Ausb. 0.87 g (73%), Schmp. >240°C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 3455 \text{ cm}^{-1}$  (br) (OH). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.28$  [s, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.05 (s, 18H, *t*Bu), 1.39 (s, 18H, *t*Bu), 3.33 (d, *J* = 13.07 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.37 (d, *J* = 12.86 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 6.77–7.14 (m, 8H, arom. H), 9.25 (s, 2H, OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.61$  [s, 6 C, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.12 (s, 6 C, *t*Bu), 31.79 (s, 6 C, *t*Bu), 32.61 (s, 2 C, *t*Bu), 33.79 (s, 2 C, *t*Bu), 33.84 (s, 4 C, ArCH<sub>2</sub>Ar), 124.90–150.98 (m, 6 C, arom. C). — MS (70 eV), *m/z* (%): 793 (0.3) [M<sup>+</sup>], 719 (40) [M<sup>+</sup> – Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 645 (7) [M<sup>+</sup> – 2 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 147 (100) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>], 74 (22) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>]. — C<sub>50</sub>H<sub>72</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (793.3): ber. C 75.70, H 9.14; gef. C 76.15, H 9.57.

**Darstellung von 3:** In einem starkwandigen Glasrohr mit Teflon-Spindelhahn wurde 1.0 g (1.3 mmol) **2** in 25 ml Hexan vorgelegt. Bei –196°C wurden 0.14 g (1.3 mmol) Chlordifluorphosphan aufkondensiert, das Reaktionsgemisch in 1 h auf Raumtemp. erwärmt und 1 h gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. abkondensiert und **3** i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.50 g (50%), Schmp. 120°C (Zers.). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 3460 \text{ cm}^{-1}$  (br) (OH); 1085 (s), 920 (w) (PO); 750 (s) (PF). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.44$  [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.18 (s, 9H, *t*Bu), 1.22 (s, 18H, *t*Bu), 1.30 (s, 9H, *t*Bu), 3.22 (d, *J* = 12.95 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.32 (d, *J* = 13.05 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.28 (d, *J* = 13.10 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.44 (d, *J* = 13.15 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 6.61–7.24 (m, 8H, arom. H), 9.27 (s, 2H, OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.60$  [s, 3 C, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.35 (s, 6 C, *t*Bu), 31.55 (s, 3 C, *t*Bu), 31.95 (s, 3 C, *t*Bu), 32.94 (s, 2 C, ArCH<sub>2</sub>Ar), 33.08 (s, 2 C, ArCH<sub>2</sub>Ar), 33.38 (s, 2 C, *t*Bu), 34.07 (s, 1 C, *t*Bu), 35.12 (s, 1 C, *t*Bu), 125.49 (s, arom. C), 126.46 (d, *J* = 24.50 Hz, ArOPF<sub>2</sub>), 128.85, 129.44, 131.80, 132.75, 143.22, 145.92, 148.86, 149.06 (8 s, arom. C). — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -48.80$  (d, *J* = 1323.10 Hz). — <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 111.92$  (t, *J* = 1323.10 Hz). — MS (70 eV), *m/z* (%): 789 (0.5) [M<sup>+</sup>], 774 (0.3) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 147 (100) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>], 85 (15) [PF<sub>3</sub><sup>+</sup>], 85 (22) [OPF<sub>2</sub><sup>+</sup>], 74 (80) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>], 50 (22) [PF<sup>+</sup>]. — C<sub>47</sub>H<sub>63</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PSi (789.1): ber. C 71.54, H 8.04; gef. C 70.42, H 7.65.

**Darstellung von 4:** Reaktionsansatz wie bei **3** mit 0.56 g (5.2 mmol) Chlordifluorphosphan. Der vom Lösungsmittel und allen

flüchtigen Bestandteilen befreite Rückstand wurde in 50 ml Diethylether gelöst und bei  $-20^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.27 g (28%), Schmp.  $110^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 3458\text{ cm}^{-1}$  (br) (OH); 1050 (s), 910 (w) (PO); 745 (s) (PF). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20$  (s, 18H, *t*Bu), 1.35 (s, 18H, *t*Bu), 3.25 (d,  $J = 12.95$  Hz, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.28 (d,  $J = 13.05$  Hz, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 6.69–7.20 (m, 8H, arom. H), 9.45 (s, 2H, OH). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -49.20$  (d,  $J = 1325.10$  Hz). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 112.10$  (t,  $J = 1325.10$  Hz).

#### Darstellung von 5

A) Verbindung 3 (0.41 g; 0.53 mmol) wurde 8 h bei  $50^{\circ}\text{C}$  in 10 ml Toluol gerührt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden i.Vak. abkondensiert. Aus dem Rückstand wurde 5 mit 50 ml Diethylether extrahiert und aus der auf 10 ml eingeeengten Lösung bei  $-20^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert. Ausb. 0.10 g (27%).

B) Verbindung 4 (0.23 g; 0.29 mmol) wurde 2 d bei Raumtemp. in 10 ml Hexan gerührt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden i.Vak. abkondensiert. Der Rückstand wurde mit 50 ml Diethylether extrahiert. 5 kristallisierte aus der auf 10 ml eingeeengten Lösung bei  $-20^{\circ}\text{C}$ . Ausb. 0.07 g (32%), Schmp.  $140^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 3460\text{ cm}^{-1}$  (br) (OH); 1090 (s), 910 (w) (PO); 710 (s) (PF). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.22$  (s, 18H, *t*Bu), 1.28 (s, 18H, *t*Bu), 3.35 (d,  $J = 13.01$  Hz, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.32 (d,  $J = 13.50$  Hz, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 6.80–7.12 (m, 8H, arom. H), 9.45 (s, 2H, OH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.40$  (s, 6 C, *t*Bu), 31.60 (s, 6 C, *t*Bu), 33.40 (s, 4 C,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 33.95 (s, 2 C, *t*Bu), 34.12 (s, 2 C, *t*Bu), 125.40, 126.38, 128.79, 129.45, 131.95, 132.64, 143.23, 146.02, 149.07, 148.79 (10 s, arom. C). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -38.12$  (d,  $J = 1311.0$  Hz). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 124.78$  (t,  $J = 1311.0$  Hz). –  $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{FO}_4\text{P}$  (696.9): ber. C 75.83, H 7.81; gef. C 76.58, H 8.16.

**Darstellung von 10a:** Zu einer Lösung von 2.0 g (3.0 mmol) 1 in 50 ml THF wurden bei Raumtemp. innerhalb von 1 h 5.29 g (12 mmol) einer 15proz. Lösung von *n*BuLi in Hexan getropft. Es wurde weitere 3 h gerührt<sup>[6]</sup> und anschließend eine Lösung von 3.87 g (12 mmol) 7 in 15 ml THF zugetropft. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. abkondensiert und der Rückstand mit 50 ml Toluol aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Lithiumchlorids und Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wurde 10a als reines Konformere erhalten. Ausb. 2.42 g (45%), Schmp.  $>220^{\circ}\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1680\text{ cm}^{-1}$  (s) [ $\text{ArC}(\text{=O})$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.82$  (s, 36H, *t*Bu), 3.20 (d,  $J = 17.15$  Hz, 6H,  $\text{PNCH}_3$ ), 3.24 (d,  $J = 17.16$  Hz, 6H,  $\text{PNCH}_3$ ), 3.35 (d,  $J = 13.30$  Hz, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.20 (d,  $J = 12.19$  Hz, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.25 (d,  $J = 17.20$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.40 (d,  $J = 14.30$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.12 (d,  $J = 17.25$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.25 (d,  $J = 14.20$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.21–7.85 (m, 8H + 16H + 16H, arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.18$  (s, 12 C, *t*Bu), 32.55 (s, 4 C,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 35.18 (s, 4 C, *t*Bu), 38.24 (d,  $J = 45.12$  Hz, 4 C,  $\text{PNCH}_3$ ), 49.38 (d,  $J = 40.12$  Hz, 4 C,  $\text{PNCH}_2$ ), 113.50–159.65 (m, arom. C), 163.08 (d,  $J = 6.52$  Hz, 4 C, CO). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -115.48$  (s). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 104.65$  (s). – MS (70 eV), *m/z* (%): (R = 7 – Cl): 1684 (1) [ $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_6\text{F}$ ], 1506 (2) [ $\text{M}^+ - \text{R}$ ], 1398 (3) [ $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_6\text{F} - \text{R}$ ], 1220 (6) [ $\text{M}^+ - 2\text{R}$ ], 1112 (12) [ $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_6\text{F} - 2\text{R}$ ], 934 (1) [ $\text{M}^+ - 3\text{R}$ ], 287 (98) [R], 109 (100) [ $\text{C}_7\text{H}_6\text{F}^+$ ]. –  $\text{C}_{104}\text{H}_{104}\text{F}_4\text{N}_8\text{O}_8\text{P}_4$  (1793.9): ber. C 69.63, H 5.84, N 6.24; gef. C 68.57, H 6.08, N 5.89.

**Darstellung von 11a–d:** Wie bei der Darstellung von 10a wurden 2.0 g (3.0 mmol) 1, 5.29 g (12 mmol) 15proz. *n*BuLi/Hexan-Lösung und 2.74 g (12 mmol) 8 umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. abkondensiert und der Rückstand mit 50 ml Toluol aufgenommen. Die Lösung wurde bis zur Trübung mit Hexan versetzt, worauf nach 1 d bei  $-20^{\circ}\text{C}$  eine Mischung der vier Isomere 11a–d auskri-

stallisierte. Ausb. 3.40 g (80%), Schmp.  $>240^{\circ}\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1690\text{ cm}^{-1}$  (s), 1640 (m) [ $\text{ArC}(\text{=O})$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.85$ –1.10 (m, 36H, *t*Bu), 3.18, 3.20 [2 d,  $J = 13.04$ , 13.20 Hz, 12H + 12H,  $\text{PNCH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{CNC}(\text{=O})$ ], 3.30–4.50 (m, 8H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 6.58–8.26 (m, 8H + 16H, arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.10$ –31.25 (m, 12 C, *t*Bu), 33.42–33.75 (m, 4 C,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 33.92, 34.52 [2 d,  $J = 41.32$  Hz, 42.72 Hz, 4 C + 4 C,  $\text{PNCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NC}(\text{=O})$ ], 35.38–35.90 (m, 4 C, *t*Bu), 113.74–145.65 (m, arom. C), 163.48, 163.70 (2 d,  $J = 4.31$ , 4.28 Hz, CO). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 105.60$  (22%), 106.42, 106.68 (29%); 107.86 (38%); 108.69 (11%). – MS (70 eV), *m/z* (%): (R = 8 – Cl), 1416 (5) [ $\text{M}^+$ ], 1222 (100) [ $\text{M}^+ - \text{R}$ ], 1030 (40) [ $\text{M}^+ - 2\text{R}$ ], 838 (20) [ $\text{M}^+ - 3\text{R}$ ], 642 (15) [ $\text{M}^+ - 4\text{R}$ ], 193 (100) [R<sup>+</sup>]. –  $\text{C}_{80}\text{H}_{92}\text{N}_8\text{O}_8\text{P}_4$  (1417.5): ber. C 67.78, H 6.54, N 7.90; gef. C 66.89, H 6.68, N 7.91.

#### Darstellung von 12a–d

Zu einer Lösung von 2.0 g (3.0 mmol) 1 in 30 ml THF wurden bei Raumtemp. in 1 h 5.29 g (12 mmol) einer 15proz. Lösung von *n*BuLi in Hexan getropft. Es wurde weitere 3 h gerührt<sup>[6]</sup> und anschließend eine Lösung von 2.58 g (12 mmol) 9 in 15 ml THF zugetropft. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. abkondensiert und der Rückstand in 100 ml Acetonitril aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Lithiumchlorids und Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wurden 12a–d als Konformere erhalten. Ausb. 3.02 g (75%), Schmp.  $>240^{\circ}\text{C}$ . –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 91.87$  (s) (24%) 12a; 92.25, 92.32 (2 s) (28%) 12b; 90.63 (s) (36%) 12c; 91.12 (s) (12%) 12d. –  $\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{P}_4$  (1341.4): ber. C 57.30, H 6.61, N 12.53; gef. C 56.70, H 6.90, N 12.08.

**Abtrennung von 12a:** Eine Lösung des Konformeregemisches 12a–d in 100 ml Acetonitril wurde mit 30 ml Hexan versetzt. Das reine Konformer 12a kristallisierte nach 1 d bei  $-20^{\circ}\text{C}$  aus. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1654\text{ cm}^{-1}$  (s) [ $\text{H}_3\text{CN}[\text{C}(\text{=O})]_2$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.19$  (s, 36H, *t*Bu), 2.99 [d,  $J = 12.20$  Hz, 24H,  $\text{P}(\text{NCH}_3)_2$ ], 3.12 (d,  $J = 13.10$  Hz, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.30 [s, 12H,  $\text{H}_3\text{CN}[\text{C}(\text{=O})]_2$ ], 4.15 (d,  $J = 13.12$  Hz, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 7.24 (s, 8H, arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 29.85$  [s, 4 C,  $\text{H}_3\text{CN}[\text{C}(\text{=O})]_2$ ], 31.20 (s, 12 C, *t*Bu), 32.54 [d,  $J = 36.12$  Hz, 8 C,  $\text{P}(\text{NCH}_3)_2$ ], 33.12 (s, 4 C,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 34.12 (s, 4 C, *t*Bu), 113.74–146.35 (m, arom. C), 154.52 (d,  $J = 9.12$  Hz, 8 C, CO). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 91.87$  (s). – MS (70 eV), *m/z* (%): (R = 9 – Cl), 1342 (25) [ $\text{M}^+$ ], 1168 (100) [ $\text{M}^+ - \text{R}$ ], 994 (40) [ $\text{M}^+ - 2\text{R}$ ], 820 (22) [ $\text{M}^+ - 3\text{R}$ ], 174 (100) [R<sup>+</sup>]. –  $\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{P}_4$  (1341.4): ber. C 57.30, H 6.61, N 12.53; gef. C 56.92, H 6.45, N 12.18.

**Kristallstrukturanalyse von 12a:** Kristalldaten:  $\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{P}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $M = 1382.4$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 2072.7(6)$ ,  $b = 2151.2(5)$ ,  $c = 3237.3(9)$  pm,  $\beta = 91.54(3)^{\circ}$ ,  $U = 14.429\text{ nm}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $D_x = 1.273\text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71.073$  pm,  $\mu = 0.17\text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 5872$ ,  $T = -100^{\circ}\text{C}$ . – **Datensammlung und -reduktion:** Ein farbloser Kristall von ca.  $0.85 \times 0.7 \times 0.7$  mm wurde auf einen Glasfaden mit Inertöl (Typ RS 3000, Fa. Riedel de Haën) montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens R3 mit LT-2 Tieftemperaturzusatz) gebracht. Bis  $2\Theta_{\text{max}} 48^{\circ}$  wurden 11432 Intensitäten gemessen, von denen 11210 unabhängig ( $R_{\text{int}} 0.049$ ) waren. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 49 Reflexen im  $2\Theta$ -Bereich  $20$ – $23^{\circ}$  verfeinert. – **Strukturlösung und -verfeinerung:** Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf  $F^2$  verfeinert (Programm SHELX-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Wasserstoffatome wurden mit einem „Riding“-Modell oder mit starren Methylgruppen berücksichtigt. Die Atome der auf zwei zweizähligen Achsen liegenden Acetonitrilmoleküle wurden aufgrund hoher Werte der thermischen Parameter isotrop verfeinert, ihre Wasser-

stoffatome wurden nicht berücksichtigt. Die *tert*-Butyl-Kohlenstoffatome C45, C46, C47 und C63 wurden aufgrund der hohen Werte ihrer thermischen Parameter ebenfalls isotrop verfeinert. Der endgültige konventionelle *R*-Wert war 0.078, mit  $wR(F^2)$  (alle Daten) 0.314. 839 Parameter;  $S = 1.0$ ; max.  $\Delta/\sigma = 0.007$ ; max.  $\Delta\rho = 1.38 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ . – Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponienummer CSD-401195 angefordert werden.

**Trennung von 12b–d:** Nach Abtrennung von **12a** wurde vom Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. abkondensiert und der Rückstand in 50 ml Acetonitril/Hexan (3:1) aufgenommen. Durch Säulenchromatographie über Kieselgel wurden die Konformere **12b** und **12c** abgetrennt. **12d** konnte nicht rein isoliert werden.

**12b:** IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1654 \text{ cm}^{-1}$  (s), 1640 [ $\text{H}_3\text{CN}[\text{C}(\text{=O})]_2$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.20$  (s, 36H, *t*Bu), 2.85 [d,  $J = 12.45$  Hz, 24H,  $\text{P}(\text{NCH}_3)_2$ ], 3.15 (d,  $J = 13.15$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.25 [s, 12H,  $\text{H}_3\text{CN}[\text{C}(\text{=O})]_2$ ], 3.42 (d,  $J = 12.85$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.60 (d,  $J = 12.95$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.25 (d,  $J = 13.50$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 6.58–7.35 (m, 8H, arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 29.79$  [s, 4 C,  $\text{H}_3\text{CN}[\text{C}(\text{=O})]_2$ ], 31.30 (s, 12 C, *t*Bu), 32.15 (s, 2 C,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 32.49 [d,  $J = 36.12$  Hz, 8 C,  $\text{P}(\text{NCH}_3)_2$ ], 34.18 (s, 4 C, *t*Bu), 37.25 (s, 2 C,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 113.85–146.40 (m, arom. C), 154.49 (d,  $J = 9.10$  Hz, 8 C, CO). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 92.25$  (s), 92.32 (s).

**12c:** IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1649 \text{ cm}^{-1}$  (s) [ $\text{H}_3\text{CN}[\text{C}(\text{=O})]_2$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.22$  (s, 36H, *t*Bu), 2.90 [d,  $J = 12.46$  Hz, 24H,  $\text{P}(\text{NCH}_3)_2$ ], 3.22 [s, 12H,  $\text{H}_3\text{CN}[\text{C}(\text{=O})]_2$ ], 3.40 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.61 (d,  $J = 12.95$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.30 (d,  $J = 13.12$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 6.60–7.40 (m, 8H, arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 29.15$  [s, 4 C,  $\text{H}_3\text{CN}[\text{C}(\text{=O})]_2$ ], 31.25 (s, 12 C, *t*Bu), 32.18 (s, 2 C,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 32.56 (d,  $J = 36.10$  Hz, 8 C,  $\text{P}(\text{NCH}_3)_2$ ), 34.18 (s, 4 C, *t*Bu), 38.12 (s, 2 C,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 113.68–146.52 (m, arom. C), 154.52 (d,  $J = 9.12$  Hz, 8 C, CO). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 90.63$  (s).

**Thermische Konformationsumwandlung von 12a:** Eine Lösung von 100 mg (0.074 mmol) **12a** in 20 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan wurde 10 h unter Rückfluß gerührt. Die Konformationsumwandlung wurde durch  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 91.87$  (s) (58%) **12a**; 92.25, 92.32 (2 s) (22%) **12b**; 90.63 (s) (14%) **12c**; 91.12 (s) (6%) **12d**.

**Darstellung von 13:** Zu einer Lösung von 0.670 g (0.5 mmol) **12a** in 50 ml Dichlormethan wurde eine Lösung von 0.190 g (0.5 mmol) (COD)PtCl<sub>2</sub> in 10 ml Dichlormethan getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt und i. Vak. auf die Hälfte seines Volumens eingengt. Nach 1 d bei –20°C kristallisierte **13** aus der Lösung aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.28 g (35%), Schmp. >240°C (Zers.). – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1695 \text{ cm}^{-1}$  (s), 1640 (s), 1620 (w) [ $\text{H}_3\text{CN}[\text{C}(\text{=O})]_2$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.20$  (s, 18H, *t*Bu), 1.24 (s, 18H, *t*Bu), 2.75 [d,  $J = 12.12$  Hz, 24H,  $\text{P}(\text{NCH}_3)_2$ ], 3.07 und 3.16 [2 s, 12H,  $\text{H}_3\text{CN}[\text{C}(\text{=O})]_2$ ], 3.26 (d,  $J = 12.18$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.30 (d,  $J = 12.89$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.28 (d,  $J = 13.50$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.48 (d,  $J = 12.60$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 6.90–7.28 (m, 8H, arom. H). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 63.27$  [s,  $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt}) = 2727.83$  Hz], 92.45 (s). – C<sub>64</sub>H<sub>88</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>P<sub>4</sub>Pt (1607.4): ber. C 47.82, H 5.51, N 10.45; gef. C 48.35, H 5.64, N 10.62.

\* Herrn Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.  
 [1] C. D. Gutsche, *Prog. Macrocyclic Chem.* **1987**, 3, 93–102.

- [2] B. M. Furphy, J. M. Harrowfield, D. I. Kepert, B. W. Skelton, A. H. White, F. R. Wilner, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4231–4236.  
 [3] S. G. Bott, A. W. Coleman, J. I. Atwood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 610–611.  
 [4] M. M. Olmstead, G. Sigel, H. Hope, X. Xu, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8087–8091.  
 [5] C. Floriani, D. Jacoby, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1430–1431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1376–1377.  
 [6] D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 813–814.  
 [7] S. Shinkai, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8933–8968.  
 [8] Y. Aoyama, Y. Tanaka, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 634–635.  
 [9] G. Ferguson, J. F. Gallagher, L. Guinta, P. Neri, S. Pappalardo, M. Parisi, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 42–53.  
 [10] C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. Hyun No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3782–3792.  
 [11] D. V. Khasnis, M. Lattman, C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9422–9432.  
 [12] D. V. Khasnis, J. M. Burton, M. Lattman, H. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 562–563.  
 [13] I. Shevchenko, M. Lattman, unveröffentlichte Ergebnisse (Privatmitteilung an R. Schmutzler, **1993**).  
 [14] Z. Goren, S. E. Biali, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1990**, 1484–1486.  
 [15] Y. Ting, W. Verboom, L. C. Groenen, J. D. van Loon, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1432–1433.  
 [16] L. N. Markovsky, V. I. Kalchenko, N. A. Parhomenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1990**, 60, 2811–2812.  
 [17] F. Grynszpan, O. Aleksyuk, S. E. Biali, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 13–16.  
 [18] B. I. Tumanskii, T. E. Kron, S. P. Solodovnikov, N. N. Bubnov, M. I. Kabachnik, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1982**, 2692–2693.  
 [19] S. D. Pastor, J. L. Hyun, P. A. Odorisio, R. K. Rodebaugh, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6547–6555.  
 [20] J. K. Moran, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4213–4215.  
 [21] J. Gloede, B. Costisella, M. Ramsu, R. Bienert, *Phosphorus, Sulfur Silicon* **1993**, 84, 217–222.  
 [22] K. Iwamoto, K. Araki, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4955–4962.  
 [23] M. Meldal, M. K. Christensen, K. Bock, *Carbohydr. Res.* **1992**, 235, 115–127.  
 [24] T. G. Meyer, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, **1992**.  
 [25] B. W. Krüger, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, **1978**.  
 [26] T. G. Meyer, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, 48, 659–671.  
 [27] G. S. Reddy, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1970**, 25, 1199–1214.  
 [28] C. H. Dungan, J. R. van Wazer, *Compilation of Reported  $^{19}\text{F-NMR}$ -Chemical Shifts*, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, **1970**.  
 [29] H.-J. Plinta, I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, Manuskript in Vorbereitung.  
 [30] R. Schmutzler, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4551–4557.  
 [31] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**, S. 831ff.  
 [32] C. Jaime, J. de Mendoza, P. Prados, P. M. Nieto, C. Sánchez, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3372–3376.  
 [33] H.-J. Plinta, I. Neda, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1994**, 49, 100–110.  
 [34] I. Neda, M. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, 48, 853–859.  
 [35] U. Wannagat, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1964**, 6, 225–278.  
 [36] W. Albers, W. Krüger, W. Storz, R. Schmutzler, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1985**, 15, 187–195.  
 [37] I. Neda, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [38] I. Neda, T. Kaukorat, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur Silicon* **1993**, 80, 241–250.  
 [39] T. G. Meyer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, 47, 517–525.  
 [40] H. C. Clark, L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 59, 411–428.