

## Diphosphapodanden, [12]-, [15]- und [18]Diphosphacoronanden, Diphosphacryptand-8<sup>1)</sup> und Alkalimetall-Komplexe

von **Gottfried Märkl\***, **Josef Reisinger**, **Peter Kreitmeier** und **Jens Langer**

Institut für Organische Chemie der Universität, D-93040 Regensburg

und **H. Nöth\***

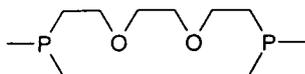
Institut für Anorganische Chemie der Universität, D-8033 München

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. *Leopold Horner* zum 90. Geburtstag gewidmet

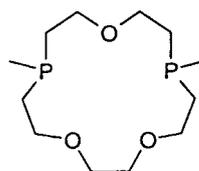
### Diphosphapodands, [12]-, [15]-, and [18]Diphosphacoronands, Diphosphacryptand-8, and Alkali-Metal Complexes

The cyclizing bis-phosphonium-salt formation of the open-chain bis-phosphine **17a** (1,1,7,7-tetrabenzyl<P.O.P-podand-7>) with diethylene glycol derived dibromide **13a** yields the 12-membered cyclic bis-phosphonium salt **20** (4,4,10,10-tetrabenzyl-12<O.P.O.P-coronand-4>-4,10-diium dibromide) in yields as high as 50–60%. The 1,1,10,10-tetrabenzyl<P.O<sub>2</sub>.P-podand-10> **17b** forms with **13a** the 15-membered cyclic bis-phosphonium salt **21** (7,7,13,13-tetrabenzyl-15<O<sub>2</sub>.P.O.P-coronand-5>-7,13-diium dibromide) with the same high yield. By quaternization of the bis-phosphine **17b** with triethylene glycol derived dibromide **13b**, the 18-membered 7,7,16,16-tetrabenzyl-18<O<sub>2</sub>.P.O<sub>2</sub>.P-coronand-6>-7,16-diium dibromide **24** is obtained in 50% yield, too. The *Wittig* reaction of the cyclic phosphonium salts with benzaldehyde yields the 12-, 15-, and 18-membered cyclic bis-benzylphosphine dioxides **9**, **10**, and **11** as *cis*- and *trans*-isomers beside *trans*-stilbene. The 7,13-dioxido-7,13-dibenzyl-15<O<sub>2</sub>.P.O<sub>2</sub>.P-coronand-5> **10** forms a crystalline 1:1 Na-complex **23**, which exists as a dimer. The structure of **23** was established by an X-ray analysis and spectroscopic data. The 7,16-dibenzyl-18<O<sub>2</sub>.P.O<sub>2</sub>.P-coronand-6> **28** that is available by reduction of **11** with CeCl<sub>3</sub>/LiAlH<sub>4</sub> reacts with triethylene glycol derived dibromide **13b** under *Ruggly–Ziegler*-dilution conditions to give the bicyclic bis-phosphonium salt **29** (1,10-

<sup>1)</sup> Bei Makrocyclen mit mehreren, insbesondere unterschiedlichen Heteroatomen im Ring führt die IUPAC-Nomenklatur häufig zu schwer nachvollziehbaren Bezeichnungen. Für makrocyclische Polyether hat *Pederson* [2] deshalb die Kronenether-Nomenklatur als Trivialnomenklatur eingeführt. Bei verschiedenen Ringheteroatomen ebenso wie bei anellierten Ringsystemen ist die *Pederson*-Nomenklatur ebenfalls nicht mehr eindeutig. Die hier benutzte Coronanden- und Podanden-Nomenklatur wurde von *Vögtle* [5] eingeführt. Hiernach werden offenkettige Systeme mit mehreren Donoratomen, die ebenfalls zur Komplexbildung geeignet sind, als Podanden und monocyclische Systeme mit Donoratomen (z.B. N, S, O) als Coronanden bezeichnet (die Bezeichnung Kronenether ist auf Coronanden beschränkt, die ausschliesslich O-Atome als Donor-Atome besitzen. Sich von den Coronanden ableitende bicyclische Systeme werden als Cryptanden bezeichnet (siehe z.B. **2**) [5].



<P.O<sub>2</sub>.P-Podand-10>

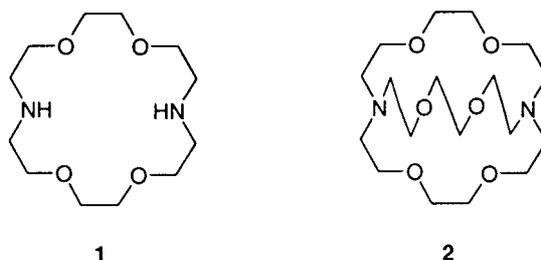


<O<sub>2</sub>.P.O.P-Coronand-5>

dibenzyl( $P[O_2]_3$ -P-cryptand-8)-1,10-dium dibromide) in 18% yield. Again, by the *Wittig* procedure with benzaldehyde, the 7,16-dioxido( $P[O_2]_3$ -P-cryptand-8) **12** is obtained as the first diphosphacryptand. The FD-MS ( $CH_2Cl_2$ ) of the cyclic bis-phosphine dioxides **10–12** show that they exist as  $[2M + Na]^+$  complexes. The complex formation constants  $K_a$  of **9–11** with alkali-metal cations are studied and compared with the complex formation of corresponding crown ethers.

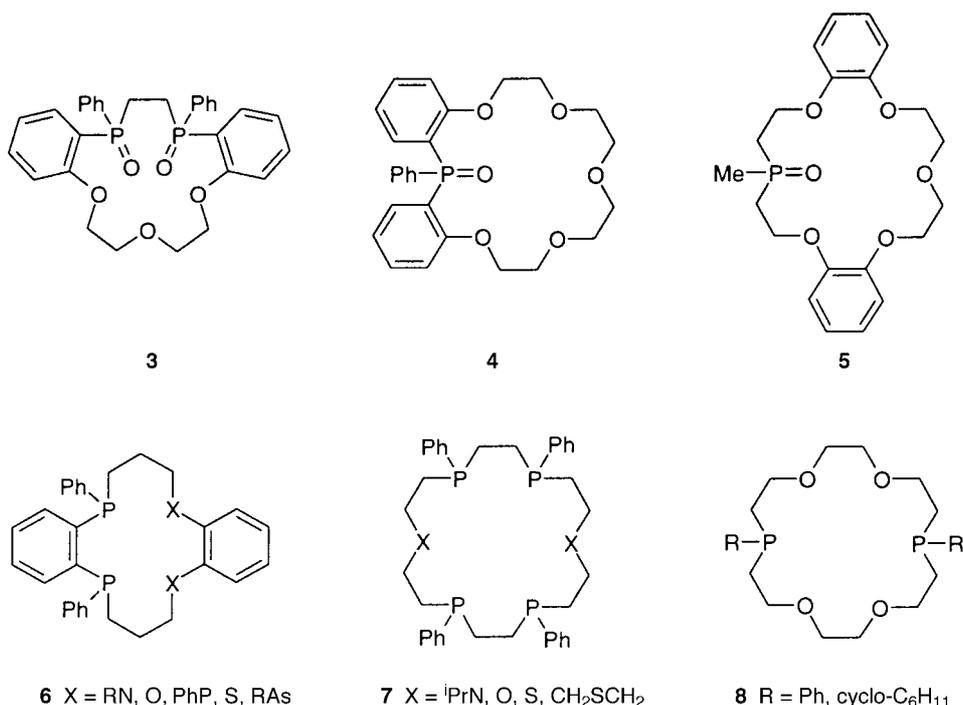
**1. Einleitung.** – Nach der Entdeckung des cyclischen Polyethers Dibenzo[18]krone-6 durch *Pedersen* (1967) und dessen Komplexbildung mit Alkalimetall-Ionen [1] wurden in der Folge eine Vielzahl von makrocyclischen Polyethern, den Kronenethern<sup>1)</sup>, und deren Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen beschrieben [2]. Das Interesse an diesen Systemen ist gross, da auch Antibiotika mit Ether- und Amid-Bindungen grosse, multidentate Ringsysteme sind, die durch Komplexbildung befähigt sind, selektiv  $Na^+$ - oder  $K^+$ -Ionen durch die Zellwand zu transportieren. So findet das selektiv  $K^+$ -komplexierende Valinomycin in ionenselektiven Elektroden für die  $K^+$ -Bestimmung in der medizinischen Diagnostik breite Anwendung.

Der erste Azakronenether  $18(O_2.N.O_2.N$ -Coronand-6)<sup>1)</sup> **1** wurde bereits 1957 von *Stetter* und *Marx* [3] hergestellt. Aufbauend auf **1** synthetisierten *Lehn* und Mitarbeiter [4] den ersten Vertreter der bicyclischen Cryptanden ( $N[O_2]_3N$ -Cryptand-8)<sup>1)</sup> **2**. Im Vergleich zu den Kronenethern und den Azakronenethern (z.B. **1**) ist die Zahl der bislang beschriebenen Phosphakronenether (Phosphacoronanden) immer noch relativ gering.



*Kabachnik* und Mitarbeiter [6a] beschrieben 1978 den Dibenzo-anellierte  $15(O_3.P_2$ -Coronanden-5) **3** [6], der  $18(O_5.P$ -Coronand-6) **4** wurde 1985 hergestellt [7]. Von der Dibenzo[18]krone-6 leitet sich **5** ab [8]. Von *Kyba et al.* wurde eine ganze Reihe von Dibenzodiphospha-14(coronanden-4) **6** synthetisiert [9]. Nicht benzo-anellierte Phosphacoronanden sind nur wenige bekannt; hierher gehören die 18-gliedrigen Makrocyclen **7**, die aufgrund der hohen Inversionsbarrieren tertiärer Phosphine als 5 Diastereoisomere vorliegen, die von *Ciampolini* getrennt und charakterisiert wurden [10]. Von *Märkl* und *Hoferer* [11] wurden 1992 erstmals Derivate des  $18(O_2.P$ -Coronanden-6) **8** ( $R=Ph$ ,  $cyclo-C_6H_{11}$ ) hergestellt.

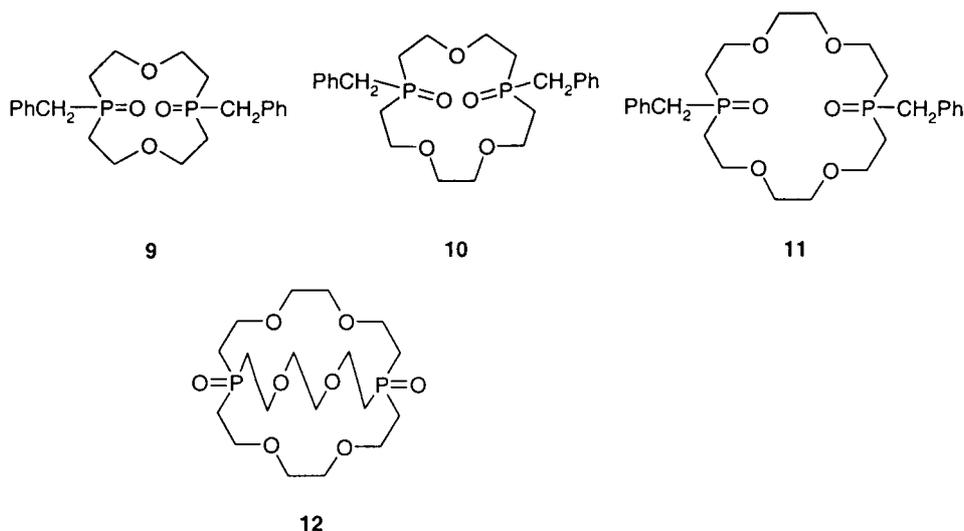
Während die Alkalimetall-Komplexbildung makrocyclischer Polyether gründlich untersucht wurde [12], sind die Alkalimetall-Komplexbildungen von (P=O)-Coro-



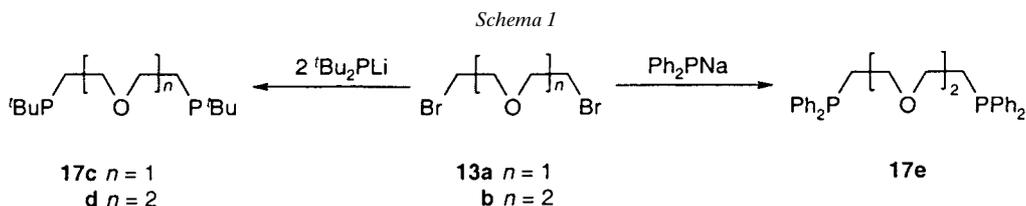
nanden nur an einigen Beispielen beschrieben worden. So bestimmten *Cram* und Mitarbeiter [8] die Assoziationskonstanten von **4** ( $K_a$ ,  $-\Delta G^\circ$ ) durch Extraktion der Alkalimetall-pikrate in CDCl<sub>3</sub> aus wässrigen Lösungen in Gegenwart und in Abwesenheit von **4**.

Da sich die monocyclischen Kronenether, z.B. [18]Krone-6 als Komplexbildner mit Alkalimetall-Ionen deutlich von den entsprechenden benzo-anellierten Vertretern, z.B. Dibenzo[18]krone-6 [13] unterscheiden, untersuchten wir die Synthese der nicht benzo-anellierten Phosphinoxid-haltigen Coronanden 12(O.P.O.P-Coronand-4) **9**, 15(O<sub>2</sub>.P.O.P-Coronand-5) **10** und 18(O<sub>2</sub>.P.O<sub>2</sub>.P-Coronand-6) **11**<sup>1</sup>, die formal den Kronenethern [12]Krone-4, [15]Krone-5 und [18]Krone-6 entsprechen. Der Syntheseweg zu **11** ist verschieden von der zu **8** führenden Methode [11]. Ausgehend von **11** wird schliesslich die erste Herstellung eines Phosphacryptanden, des Phosphinoxid-haltigen P[O<sub>2</sub>]<sub>3</sub>P-Cryptanden-8) **12** beschrieben. Die Komplexbildung der hergestellten Systeme mit Alkalimetall-Kationen nach der Pikrat-Methode von *Cram* [8] wurde ebenfalls untersucht.

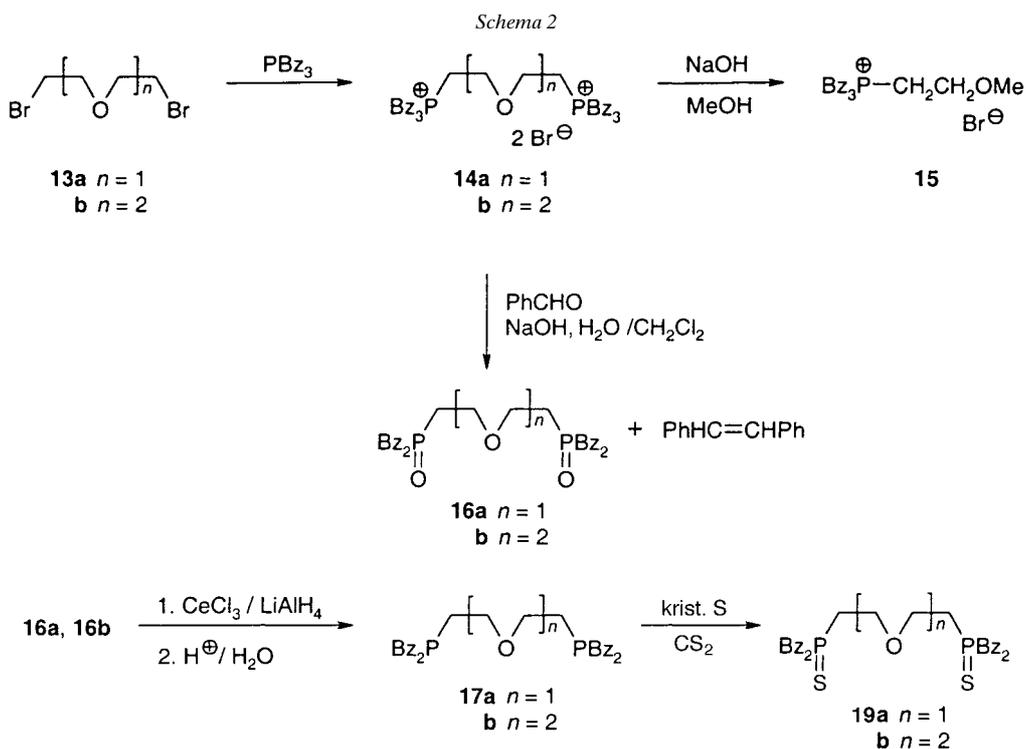
**2. Ergebnisse.** – *Synthese der Diphosphacoronanden 9–11.* 2.1. *Herstellung der offenkettigen Diphosphapodanden 17a und 17b.* Die von linearen Polyethylenglycolen hergeleiteten Bis-phosphine **17**, die nach den Trivialnomenklatur-Vorschlägen von *Vögtle*<sup>1</sup> als 1,1,7,7-Tetrabenzyl(P.O.P-podand-7) **17a** und 1,1,10,10-Tetrabenzyl(P.O<sub>2</sub>.P-



podand-10) **17b** zu bezeichnen sind, sind die Schlüsselverbindungen zur Herstellung der Phosphacoronanden **9–11** und des Cryptanden **12**. In der Literatur wurden unseres Wissens bislang nur wenige  $\langle P.[O]_n.P$ -Podanden) beschrieben, so z.B. die Tetra-*(tert-butyl)*-Verbindungen **17c** und **17d**, erhalten durch Umsetzung der Dibromide **13** mit Lithium-di(*tert-butyl*)phosphid [14], und die Tetraphenyl-Verbindung **17e**, erhalten durch Umsetzung von Dibromid **13b** mit Natrium-diphenylphosphid [15] (*Schema 1*).



Wir schlagen für die Synthese der Bisphosphine **17** einen unseres Erachtens experimentell einfacheren und allgemeineren Weg ein. Ausgehend von den Bis-phosphonium-Salzen **14** überführen wir diese in die Bis-phosphinoxide **16**, die dann zu den Bis-phosphinen **17** reduziert werden (*Schema 2*). Durch Umsetzung der Dibromide **13** mit Tribenzylphosphin [16] in siedendem MeCN werden die Bis-phosphonium-Salze **14a** und **14b** in 77 bzw. 85% Ausbeute erhalten. Die Bis-phosphonium-Salze fallen direkt aus der siedenden Lösung in reiner Form aus. Aus der Mutterlauge von **14a** wird eine zweite Verbindung isoliert, bei der es sich um das Mono-phosphonium-Salz handelt.



Die direkte reduktive Debenzylierung der Bis-phosphonium-Salze **14** zu den Bis-phosphinen **17** gelingt mit keiner der klassischen Methoden. Sowohl die Umsetzung von **14** mit  $\text{LiAlH}_4$  [17] als auch mit Alkalimetallen [18] wie auch elektrochemische Methoden [19] führen zu komplexen Gemischen, aus den sich die Bis-phosphine **17** nicht rein isolieren lassen (u.a. lässt sich in den Reduktionsgemischen Tribenzylphosphin nachweisen). Versuche, die Phosphonium-Salze **14** durch alkalische Hydrolyse in die Bis-phosphinoyde **16** zu überführen, scheitern ebenfalls. Mechanistisch schwer deutbar ist die Bildung des Tribenzyl(2-methoxyethyl)phosphonium-Salzes **15** bei der Umsetzung von **14a** mit  $\text{NaOH/MeOH}$ . Wahrscheinlich fragmentiert das Ylid zum Tribenzylvinylphosphonium-Salz, das anschließend  $\text{MeOH}$  zu **15** addiert [20].

Der einfache Zugang zu den Bis-phosphinoyden **16** gelingt schliesslich durch eine Phasentransfer-katalysierte Wittig-Reaktion [21] der Ylide aus den Phosphonium-Salzen **14** mit Benzaldehyd in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 50%  $\text{NaOH}$ -Lösung, die Phosphonium-Salze selbst wirken als Phasentransfer-Katalysatoren. In Umkehrung der üblichen Zielsetzung ist das *trans*-Stilben, das nach kurzem Erhitzen unter Rückfluss des Reaktionsrückstands in  $\text{EtOH}$  ausfällt, das Nebenprodukt. Die Bis-phosphinoyde **16** werden nach Abtrennen des Stilbens in 73–95% Ausbeute als farblose, harzige Rückstände isoliert, die aus  $\text{AcOEt}$  kristallisieren.

Im IR-Spektrum belegt die starke Bande bei  $1170\text{ cm}^{-1}$  die Bildung der  $(\text{P}=\text{O})$ -Funktion sowohl in **16a** wie in **16b**. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **16a** und **16b** sind praktisch identisch, die 4 Bandenkomplexe bestätigen die

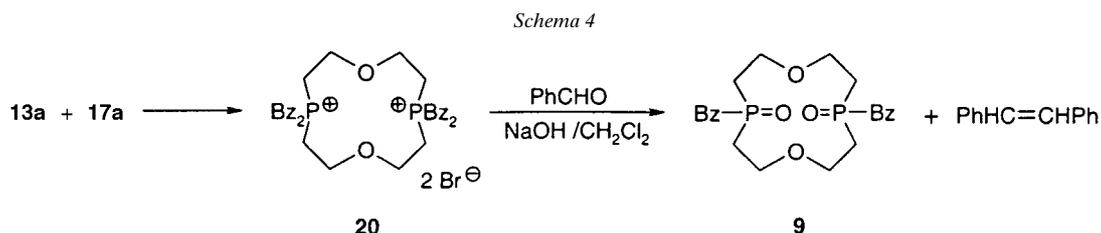


Die Reduktion von **16** nach der ebenfalls von *Imamoto et al.* publizierten  $\text{CeCl}_3/\text{LiAlH}_4$ -Methode [24] liefert schliesslich unter sehr milden Bedingungen die Diphosphine 1,1,7,7-Tetrabenzyl(P.O.P-podand-7) **17a** und 1,1,10,10-Tetrabenzyl(P.O<sub>2</sub>.P-podand-10) **17b** in 85 bzw. 93% Ausbeute (*Schema 2*). Das  $\text{CeCl}_3$  wird dazu im Ölpumpenvakuum bei 140° dehydratisiert, und nach dem Versetzen mit THF und den Oxiden **16** wird bei 0°  $\text{LiAlH}_4$  zugegeben und 12 h bei 40° gerührt. Nach der Hydrolyse mit Kalium/Natrium-tartrat-Lösung und Filtration über Kieselgel/Natriumsulfat unter Schutzgas werden die Phosphine **17** als zähe farblose Öle erhalten.

Das Verschwinden der (P=O)-Banden bei 1170 (**16a**) sowie 1170 und 1190  $\text{cm}^{-1}$  (**16b**) belegt die Reduktion. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **17b** liegt  $\delta -20,7$  in dem für tertiäre Phosphine charakteristischen Bereich. Dass die freien Phosphine vorliegen, lässt sich überdies durch die Bildung der Bis-phosphinsulfide **19a** und **19b** (Ausbeute 80 bzw. 85%) bei der Umsetzung von **17a,b** mit Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei Raumtemperatur belegen (*Schema 2*).

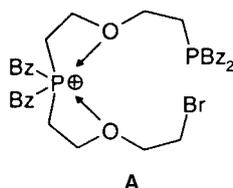
Der Mechanismus der  $\text{CeCl}_3/\text{LiAlH}_4$ -Reduktion ist noch nicht gesichert. Auf keinen Fall kommt es zu einer direkten Hydrid-Übertragung auf die Phosphinoxide. Man nimmt an, dass das  $\text{CeCl}_3$  durch  $\text{LiAlH}_4$  zu einer niedervalenten Ce-Verbindung reduziert wird, die ihrerseits die Phosphinoxide unter den überaus milden Bedingungen reduziert.

2.2. 4,4,10,10-Tetrabenzyl-12(O.P.O.P-coronand-4)-4,10-dium-dibromid **20** und 4,10-Dibenzyl-4,10-dioxido-12(O.P.O.P-coronand-4) **9**<sup>1</sup>). Die Bildung des Bis-phosphonium-Salzes **20** gelingt durch cyclisierende Quartärsalzbildung des Bis-phosphins **17a** mit Dibromid **13a** in siedendem MeCN. Die Hauptmenge des Salzes fällt bereits aus der siedenden Lösung aus. Auch ohne Beachtung des *Ruggli-Ziegler*'schen Verdünnungsprinzips wird **20** in 50% Ausbeute als farblose, kristalline, hygroskopische Verbindung erhalten (*Schema 4*).



Die Tatsache, dass die Ringschlussreaktionen zu **20** ebenso wie die zu den Coronanden **21** und **24** ohne Beachtung des Verdünnungsprinzips in 50–60% Ausbeute verlaufen, ist ungewöhnlich. Nach einem Postulat von *Menger* [25] müssen sich die reaktiven Gruppen lange genug in einem Abstand von  $< 3 \text{ \AA}$  zueinander befinden, um miteinander unter Ringschluss reagieren zu können. In unserem Fall ist es wahrscheinlich, dass das zunächst gebildete Mono-phosphonium-Salz durch Koordination des Phosphonium-Kations mit den Ether-O-Atomen in einer Art intramolekularem Templat-Effekt bereits eine cyclische Anordnung besitzt (s. **A**).

Durch die *Wittig*-Reaktion des Bis-phosphonium-Salzes **20** mit Benzaldehyd in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 50% NaOH-Lösung unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse



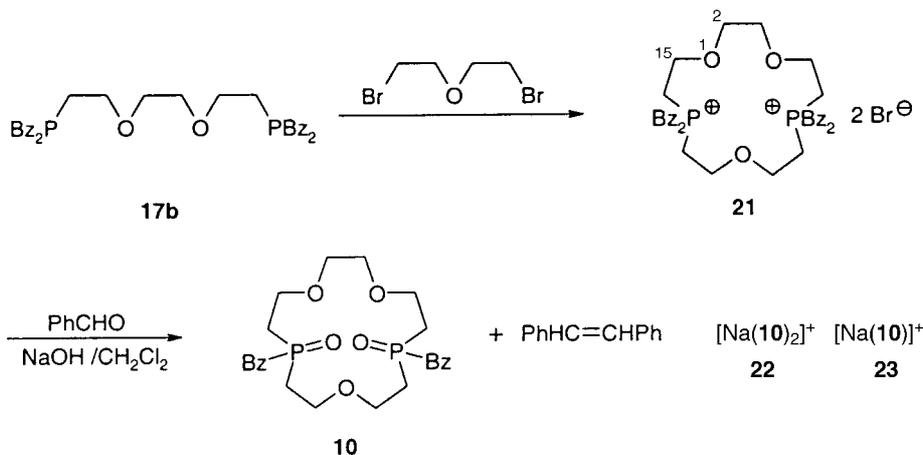
[21] (s. auch oben) wird der 4,10-Dibenzyl-4,10-dioxido-12(O.P.O.P-coronand-4) **9** in 65% Ausbeute als farblose, kristalline, hygroskopische Verbindung erhalten.

Im FAB-Massenspektrum von **20** ( $M^{2+}2Br^-$ ) ist der Basispeak  $m/z$  479 ( $[M^{2+}Br^- - BzBr]^+$ ). Das  $^1H$ -NMR-Spektrum mit 4 Signalgruppen bestätigt die (Coronand-4)-Struktur, das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ( $\delta$  30,0) liegt im erwarteten Bereich, es bestätigt überdies die Äquivalenz der P-Atome.

Die (P=O)-Bande bei  $1165\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum von **9** bestätigt die Umwandlung der Phosphonium-Gruppen in die Phosphinoxid-Gruppen. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **9** mit 4 Signalgruppen entspricht dem  $^1H$ -NMR-Spektrum der hier beschriebenen Coronanden. Die im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ( $CD_3NO_2$ ) beobachteten zwei Signale bei  $\delta$  44,0 und 43,9 im Verhältnis 5 : 1 entsprechen der *trans*- bzw. *cis*-Anordnung der Substituenten an den beiden P-Atomen. Modellbetrachtungen zeigen, dass die Cyclodecan-Ringsysteme in **20** und **9** nicht planar sind. Die  $^1H$ -NMR-Spektren beider Verbindungen sprechen indes dafür, dass die  $CH_2CH_2$ -Brücken in den Ringen so schnell äquilibrieren, dass die für die planaren Strukturen erwarteten Resonanzsignale beobachtet werden.

2.3. 7,7,13,13-Tetrabenzyl-15(O<sub>2</sub>.P.O.P-coronand-5)-7,13-dium-dibromid **21** und 7,13-Dibenzyl-7,13-dioxido-15(O<sub>2</sub>.P.O.P-coronand-5) **10**. Die Bildung des Bis-phosphonium-Salzes **21** gelingt durch 70 h Umsetzung des 1,1,10,10-Tetrabenzyl(P<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.P-podanden-10) **17b** mit dem Dibromid **13a** in siedendem MeCN (Schema 5). Beim Einengen der Reaktionslösung fällt **21** aus: nach Umkristallisation aus EtOH/Et<sub>2</sub>O beträgt die Ausbeute 49%.

Schema 5



Die Herstellung des Phosphinoxid-haltigen Coronanden **10** gelingt durch die bereits beschriebene debenzylierende Bis-Wittig-Reaktion von **21** mit 2 mol Benzaldehyd im Zweiphasensystem  $CH_2Cl_2/H_2O$ . Man erhält einen farblosen Feststoff, aus

dem beim Kochen unter Rückfluss in EtOH *trans*-Stilben ausfällt. Nach Umkristallisation aus AcOEt wird **10** in 54% Ausbeute erhalten.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **21** wird von seiner unsymmetrischen Struktur bestimmt. Die Protonen  $\text{CH}_2(2)$  und  $\text{CH}_2(3)$  treten wieder als scharfes *s* auf. Die benzylicischen Protonen sind diastereotop und bilden ein pseudo-*quint.* als *d* eines *AB*-Spektrums. Die übrigen Protonen bilden die für die Coronanden **20**, **21** und **24** charakteristischen vier Signalbereiche. Der  $^{31}\text{P-NMR}$ -Wert  $\delta +29,5$  belegt die Äquivalenz der P-Atome. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird für die je 4 C-Atome C(6), C(8), C(12) und C(14) sowie C(5), C(9), C(11) und C(15) und auch für die 4 Benzyl-C jeweils ein *d* beobachtet, C(2) und C(3) bilden ein *s*.

Im IR-Spektrum von **10** tritt die für P=O charakteristische intensive Bande bei  $1170\text{ cm}^{-1}$  auf. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten neben dem *s* für  $\text{CH}_2(2)$  und  $\text{CH}_2(3)$  wiederum die vier charakteristischen Signalgruppen auf (Fig. 2). Die nahe zusammenliegenden *ms* für  $\text{CH}_2(8)$  und  $\text{CH}_2(12)$  sowie  $\text{CH}_2(6)$  und  $\text{CH}_2(14)$  sind auch im P-entkoppelten Spektrum nicht genauer auswertbar. Im  $^{31}\text{P}$ -Spektrum von **10** treten zwei Signale bei  $+43,9$  und  $+43,7$  im Verhältnis 6:1 auf. Wie bei **9** bereits diskutiert, tritt **10** im Hinblick auf die Substituenten am Phosphinoxid-P-Atom als *cis/trans*-Isomerenmischung auf. Das intensivere Signal bei  $+49,9$  wird der *trans*-Verbindung zugeordnet.

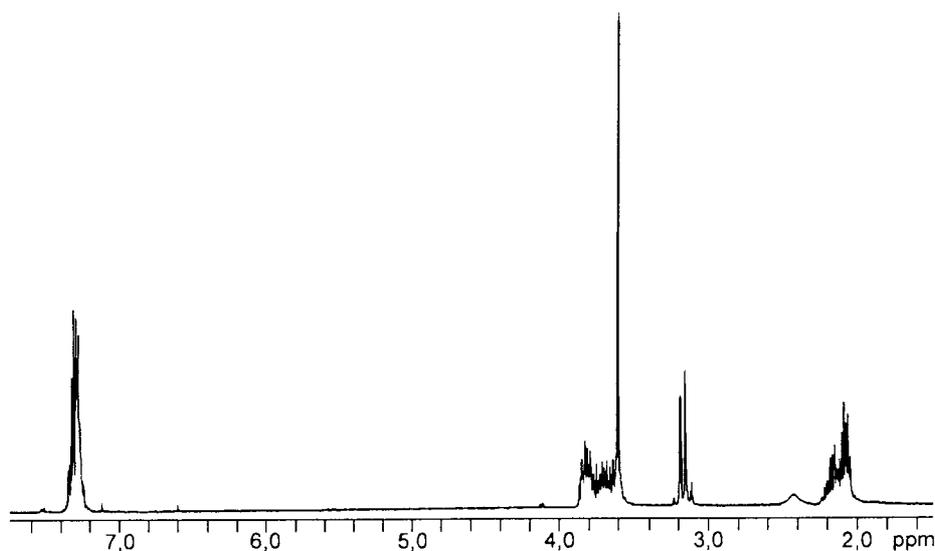


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **10**

2.4. *Dimerer kristalliner (1:1)-Komplex  $[\mathbf{10} + \text{Na}^+]_2$* . Das FD-Massenspektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) von **10** bietet eine Überraschung. Der Basispeak ist  $m/z$  951 (100,  $[2M + \text{Na}]^+$ ), neben 487 (45,  $[M + \text{Na}]^+$ ). Das Bis-phosphinoxid **10** liegt also nicht als solches, sondern als  $\text{Na}^+$ -Komplex **22** ( $[2 \cdot \text{Ligand } \mathbf{10} + \text{Na}]^+$ ) vor. Mögliche Strukturen für **22** werden beim Dioxidodiphosphacoronanden **11** diskutiert, der ebenfalls einen Na-Komplex ( $[2 \cdot \text{Ligand } \mathbf{11} + \text{Na}]^+$ ) bildet.

Nach diesem Befund wurde versucht, den Komplex **22** präparativ darzustellen. Während der 15-h Umsetzung von **10** mit überschüssigem  $\text{NaClO}_4$  in siedendem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  geht ein Teil des Salzes in Lösung. Aus der heiss filtrierten Lösung scheiden sich farblose Kristalle ab, bei denen es sich um einen (1:1)-Komplex  $[\text{Na}(\mathbf{10})]^+$  handelt (Ausbeute 48%). Nach der Röntgenstruktur (s. unten) liegt der Komplex als Dimer  $[\text{Na}(\mathbf{10})]_2^{2+} \cdot 2\text{ClO}_4^-$  (= **23**) vor.

Ein Vergleich der spektroskopischen Daten von **10** und **23** belegt das Vorliegen verschiedener Verbindungen. *Fig. 3* und *4* zeigen einen Vergleich der  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **10** und **23** in  $\text{MeNO}_2$ , und in *Tab. 1* werden die analytischen und spektroskopischen Daten von **10** und **23** einander gegenübergestellt. Die Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals im Komplex **23** um *ca.* 8,0 ppm macht deutlich, dass die Phosphinoxid-O-Atome an der Komplexbildung beteiligt sind.

Durch Umkristallisation von **23** aus  $\text{MeNO}_2$  werden Einkristalle erhalten, deren Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde. *Fig. 5* zeigt den Pluton-Plot von **23**. Die Struktur von **23** lässt sich als (2:2)-Komplex zwischen den Liganden **10**

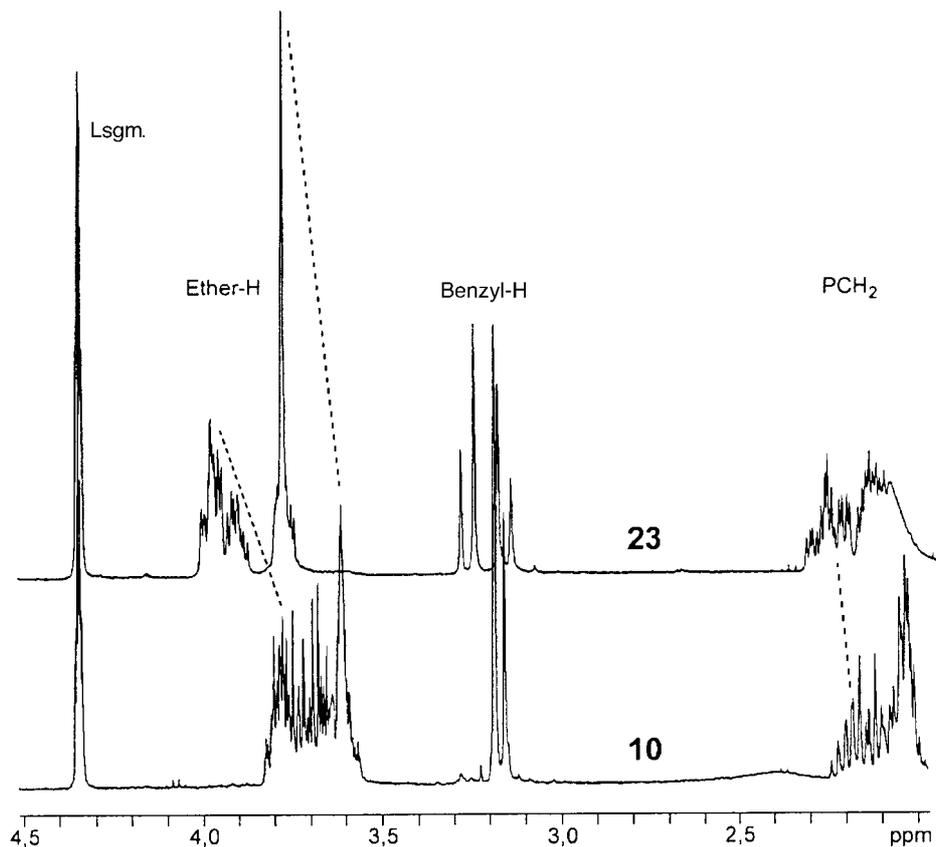


Fig. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ) von **10** und **23**

Tab. 1. Analytische und spektroskopische Daten von **10** und **23**.  $\delta$  in ppm.

	Schmp.	$\delta(\text{H})$ von $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	$\delta(\text{H})$ von $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	$\delta(\text{P})$
<b>10</b>	171–172°	3,59–3,83 ( <i>m</i> )	3,61 ( <i>s</i> )	43,5 ( <i>s</i> ), 44,4 ( <i>s</i> )
<b>23</b>	246–248°	3,88–4,04 ( <i>m</i> )	3,79 ( <i>s</i> )	51,5 ( <i>s</i> )
Differenz	75°	<i>ca.</i> 0,25	0,18	<i>ca.</i> 8,0

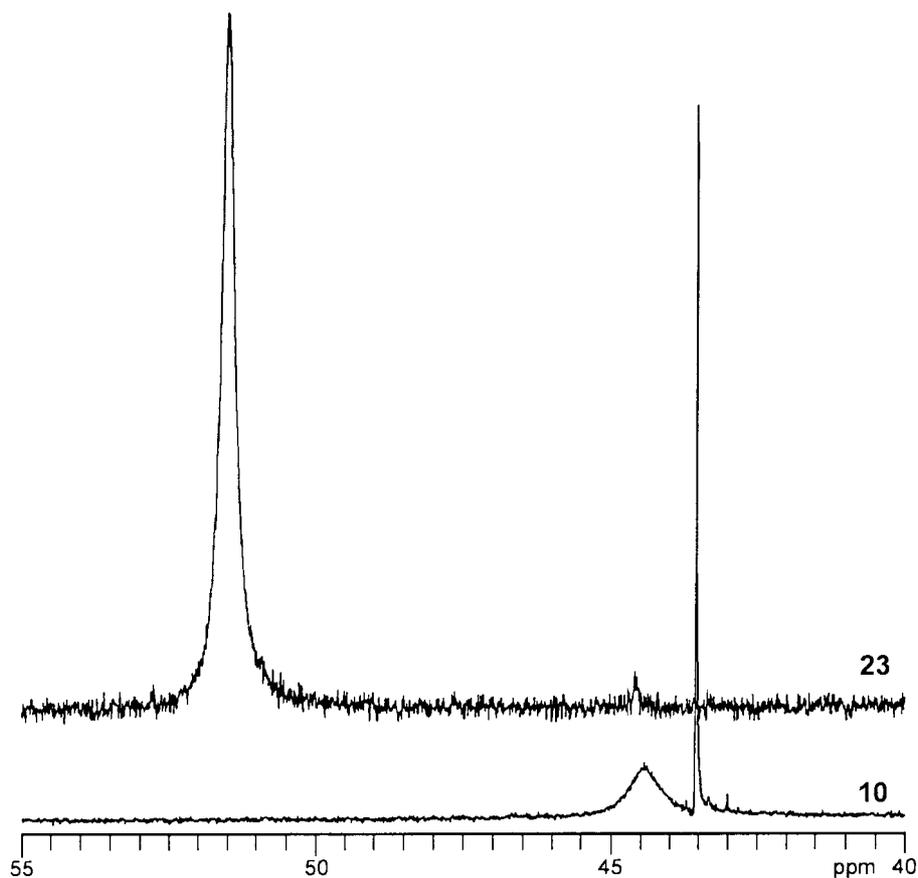
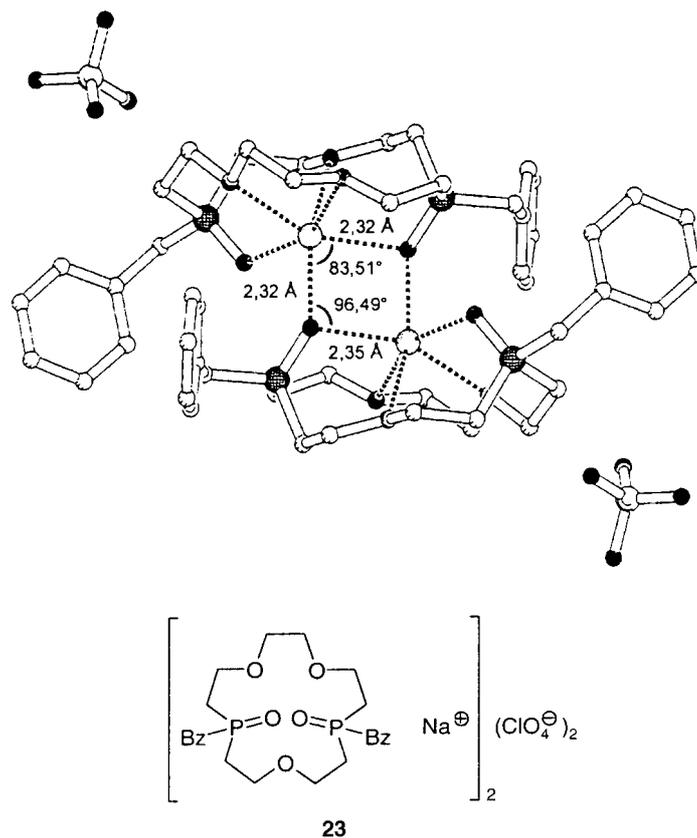


Fig. 4.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ) von **10** und **23**

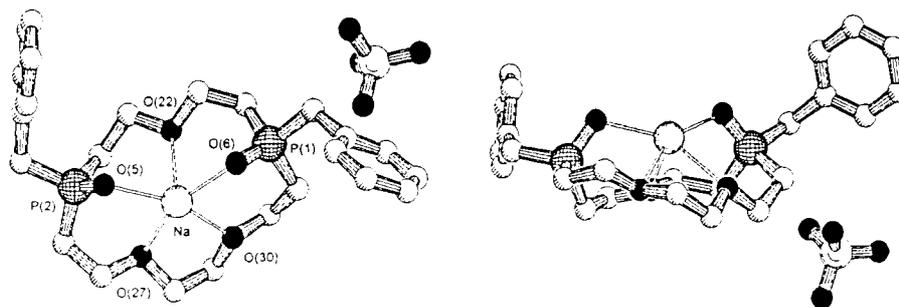
und  $\text{Na}^+$  beschreiben. Die Na-Atome liegen etwa  $1 \text{ \AA}$  oberhalb der Ebene, die durch die drei Ether-O-Atome gebildet wird, und sind 6-fach koordiniert. Drei Koordinationsstellen sind von den Ether-O-Atomen des Liganden besetzt, die übrigen drei werden von drei O-Atomen der Phosphinoxid-Gruppen eingenommen. Jeweils ein O-Atom der Phosphinoxid-Gruppen wirkt als überbrückender Ligand, der mit beiden Na-Atomen in Kontakt ist. Der Abstand der  $\text{Na}^+$ -Ionen beträgt  $3,49 \text{ \AA}$ . Dieser Wert ist in Einklang mit den Werten von  $3,38 \text{ \AA}$  für (Dibenzo[24]krone-8)bis(2-nitrophenolato)-dinatrium [26] bzw.  $3,94 \text{ \AA}$  für (Dibenzo[30]krone-10)bis(thiocyanato- $\kappa N$ )dinatrium [27]. Die vier Zentralatome bilden ein nahezu perfektes Quadrat, dessen Mittelpunkt das Symmetriezentrum der Verbindung ist.

Die (P=O)-Bindungslänge von  $1,499 \text{ \AA}$  in Kristall von **23** beweist deren Doppelbindungscharakter. Der Abstand der Na-Atome zu den Phosphinoxid-O-Atomen ist mit durchschnittlich  $2,32 \text{ \AA}$  um etwa  $0,2 \text{ \AA}$  kürzer als zu den Ether-O-Atomen ( $2,53 \text{ \AA}$ ). Der mittlere (Na–O)-Abstand von  $2,43 \text{ \AA}$  ist in gutem Einklang mit publizierten (Coronand)natrium-Komplexen (Benzo[15]krone-5, Gegenion  $\text{ClO}_4^-$ ,

Fig. 5. Pluton-Plot von **23**

Stöchiometrie 1:1, (Na–O)-Abstand: 2,40 Å; Gegenion  $\text{Ph}_4\text{B}^-$ , Stöchiometrie 2:1, (Na–O)-Abstand: 2,83 Å [28]). Bemerkenswert ist, dass die  $\text{Na}^+$ -Ionen weder von den Gegenionen noch von Lösungsmittelmolekülen bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  umgeben sind. In **23** ist das Na-Atom nur mit Atomen der Liganden in Kontakt. Der Grund liegt wohl in der hohen Affinität der Phosphinoyl-O-Atome zum  $\text{Na}^+$ -Ion in der praktisch 3-dimensionalen Struktur, die der Coronand einnimmt. Die beiden Phosphinoyl-O-Atome liegen *ca.* 0,5 Å über dem  $\text{Na}^+$ -Ion. Dadurch wird das  $\text{Na}^+$  so komplett von Liganden umgeben, dass die sechste Koordinationsstelle von einem Phosphinoyl-O-Atom besetzt werden muss. Die Fig. 6 zeigt den Pluton-Plot der monomeren Struktur von **23** in der Aufsicht und in der Seitenansicht.

In Tab. 2 sind einige mittlere Bindungslängen und Bindungswinkel des Liganden **10** im Komplex **23** aufgelistet. Die in Coronand-Komplexen häufig beobachtete Verkürzung der (C–C)-Bindungen auf 1,45 Å wird hier nicht beobachtet. Die Bindungswinkel zeigen, dass der Ligand eine spannungsfreie Konformation ohne Fehlordnung einnimmt. Der Wert von  $109,7^\circ$  für den (C–O–C)-Winkel entspricht fast exakt dem Tetraederwinkel. Die Substitution des O-Atoms durch die voluminöse Phosphinoyl-

Fig. 6. Pluton-Plot der Monomer-Hälfte von **23** in der Aufsicht und SeitenansichtTab. 2. Mittlere Bindungslängen des Liganden **10** im Komplex **23**

	Abstände	Normalwerte
Bindung		
C–C	1,509 Å (1,492–1,520 Å)	1,524 Å
C–O	1,430 Å (1,424–1,436 Å)	1,426 Å
C–P	1,812 Å (1,805–1,822 Å)	1,806 Å
P=O	1,499 Å	1,489 Å
Bindungswinkel		
C–C–O	109,7° (108,9–111,4°)	
C–C–P	114,6° (113,0–116,4°)	
C–O–C	110,4 (109,9–111,1°)	
C–P–C	106,1 (104,7–107,6°)	

Gruppe führt zu einer Zunahme des (C–C–P)-Winkels auf 114,6°. Der (C–O–C)-Winkel von 110,4° ist vergleichbar dem im Dimethylether (111,8°).

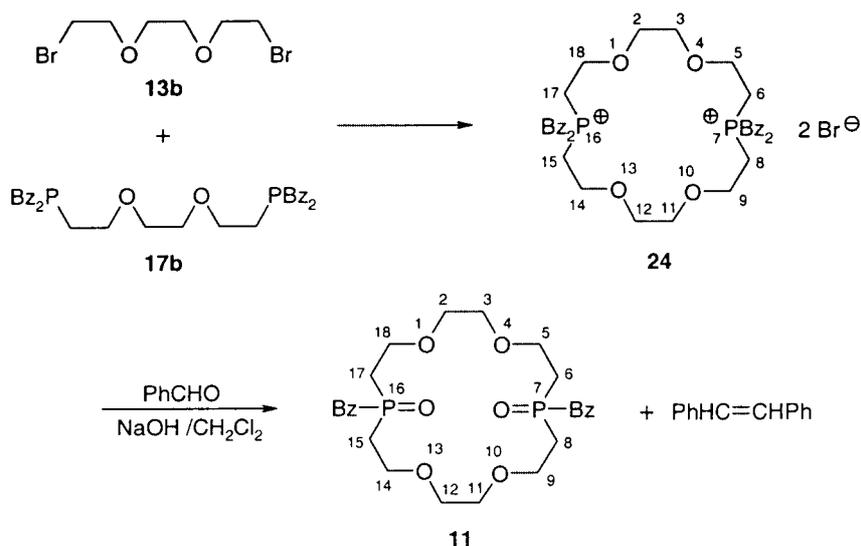
Der Ligand **10** mit 2 chiralen P-Atomen kann in der (*R,R*)-, (*S,S*)- und (*R,S*)-Konfiguration vorkommen. Im Komplex **23** liegt **10** in der *meso*-Form vor. Da in dem aus dem Bis-phosphonium-Salz erhaltenen Bis-phosphinoxid **10** das *trans*-Isomer überwiegt, muss bei der Komplexbildung eine Inversion der Konfiguration von **10** erfolgen.

2.5. 7,7,16,16-Tetrabenzyl-18(*O*<sub>2</sub>.*P*.*O*<sub>2</sub>.*P*-coronand-6)-7,16-dium-dibromid **24** und 7,16-Dibenzyl-7,16-dioxido-18(*O*<sub>2</sub>.*P*.*O*<sub>2</sub>.*P*-coronand-6) **11**. Das Bis-phosphonium-Salz **24** wird analog **20** und **21** durch Umsetzung von Dibromid **13b** mit dem Diphosphapodanden **17b** in siedendem MeCN unter Schutzgas hergestellt. Das Bis-phosphonium-Salz **24** fällt nach dem Einengen der Reaktionslösung in 50% Ausbeute aus und wird aus EtOH/Et<sub>2</sub>O umkristallisiert (Schema 6). Daraus wird das Bis-phosphinoxid **11** wie üblich erhalten.

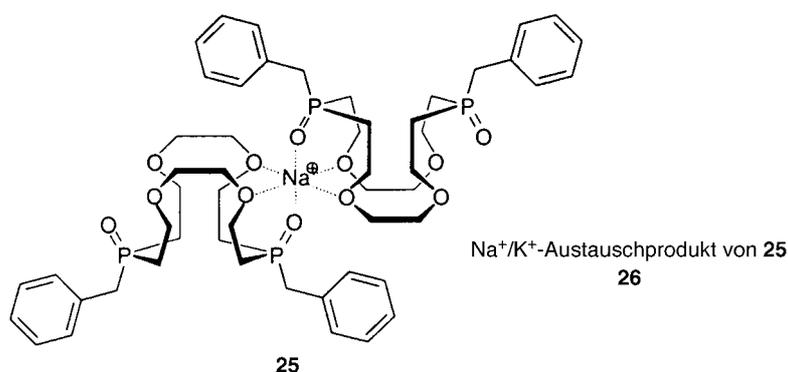
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des symmetrischen Bis-phosphonium-Salzes **24** entspricht dem von **20**. Die acht Protonen CH<sub>2</sub>(2), CH<sub>2</sub>(3), CH<sub>2</sub>(11) und CH<sub>2</sub>(12) bilden ein scharfes s, die Protonen der übrigen CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Brücken sind t, die durch die P-Atome zu *dt*s aufgespalten werden. Die acht Benzyl-Protonen in der symmetrischen Verbindung treten als einfache *d* (<sup>3</sup>*J*(P,H) = 15,7 Hz) auf.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **11** weist wie das von **9** und **10** zwei Signale auf, hier bei 45,3 und 45,1 ppm, das *trans/cis*-Verhältnis ist 9:1. Bemerkenswert ist, dass das *trans/cis*-Isomerenverhältnis praktisch bei jeder Herstellung aus dem Phosphonium-Salz unter gleichen Reaktionsbedingungen von 9:1 (Schmp. 185–186°) über 2:1 (Schmp. 175–177°) bis umgekehrt zu 1:6 (Schmp. 158–160°) schwankt. Eine rationale Erklärung steht aus. Die Trennung der Isomere ist nicht gelungen.

Schema 6



Überraschend sind wiederum die Ergebnisse der Massenspektroskopie. Während im EI-MS (70 eV) der Molekülpeak von **11** bei  $m/z$  509 beobachtet wird, ist im FD-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $m/z$  1039 ( $[2M + \text{Na}]^+$ ) der Basispeak (FD( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  508 (30,  $M^+$ ), 531 (72,  $[M + \text{Na}]^+$ ), 1039 (100,  $[2M + \text{Na}]^+$ ). Die Elementaranalyse bestätigt, dass das Bis-phosphinoxid als (2:1)-Komplex vorliegt. Hier ist ein  $\text{Na}^+$ -Ion von zwei Ligand-Molekülen **11** umgeben, von denen jeweils nur eine Phosphinoxid-Einheit und 2 Ether-O-Atome an der Komplexierung beteiligt sind. Für den dimeren Komplex lässt sich die Struktur **25** in Betracht ziehen.



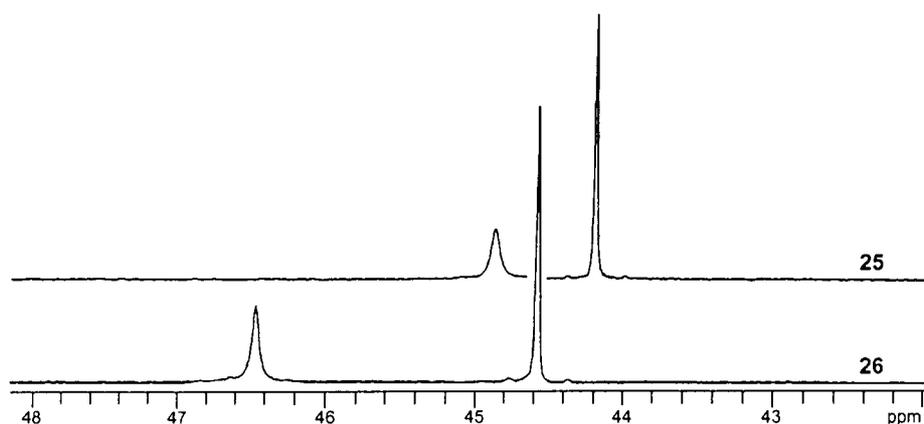
Im Folgenden wurde versucht, im Komplex **25** das  $\text{Na}^+$  durch  $\text{K}^+$  auszutauschen. Hierzu wird der Na-Komplex mit  $\text{KClO}_4$  in siedendem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt, ein Teil des überschüssigen Salzes ist nach *ca.* 1 h in Lösung gegangen. Nach 20 h Reaktionszeit kristallisiert aus der filtrierten Lösung beim Abkühlen ein farbloser Feststoff aus. Das FD-MS (Tab. 3) belegt, dass der  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -Austausch unvollständig ist; auch längere

Tab. 3. *FD-MS* ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) des  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -Austauschprodukts **26** von **25**.  $\text{L} \equiv$  Ligand **11**.

<i>m/z</i> (Int.)	Zuordnung	<i>m/z</i> (Int.)	Zuordnung
509,4 (16)	$[\text{L} + \text{H}]^+$	1039,3 (70)	$[2\text{L} + \text{Na}]^+$
531,4 (100)	$[\text{L} + \text{Na}]^+$	1055,3 (74)	$[2\text{L} + \text{K}]^+$
		1547,1 (5)	$[3\text{L} + \text{Na}]^+$
547,3 (98)	$[\text{L} + \text{K}]^+$	1563,3 (1)	$[3\text{L} + \text{K}]^+$

Tab. 4. Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ) von **25** mit denjenigen des  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -Austauschprodukts **26**

	$\delta$ [ppm]	Intensität
<b>25</b>	+ 44,2; + 44,8	1,4 : 1,0
$\text{Na}^+/\text{K}^+$ -Austauschprodukt <b>26</b>	+ 44,5; + 46,4	1,3 : 1,0

Fig. 7. Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **25** und dem  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -Austauschprodukt **26**

Reaktionszeiten bewirken keinen vollständigen Austausch. Dass der Komplex **25** mit dem  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -Austauschprodukt **26** indes nicht identisch ist, belegen die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (Tab. 4, Fig. 7).

2.6. *1,10-Dioxido* $\langle\text{P}[\text{O}_2]_3\text{P}$ -cryptand-8) **12**. Der erste Cryptand  $\langle\text{N}[\text{O}_2]_3\text{N}$ -Cryptand-8) **2** wurde von *Lehn* und Mitarbeitern [4] hergestellt. Cryptanden mit P-Atomen als Brückenkopf-Atome wurden bislang nicht beschrieben. Die einzige Verbindung mit P-Atomen in Brückenkopf-Positionen ist das von *Hinton* und *Mann* hergestellte P-Analoge **27** von DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) [29].

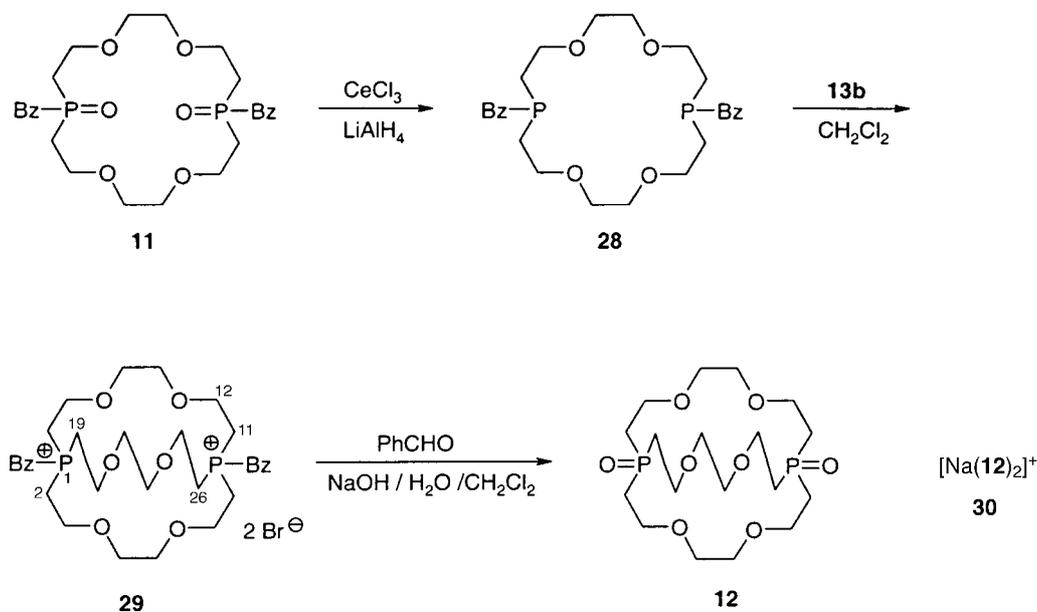
**27**

Die Synthese von **12** geht aus von 7,16-Dibenzyl-7,16-dioxido-18 $\langle\text{O}_2$ .P.O<sub>2</sub>.P-coronand-6) **11**. Das Bis-phosphinoxid wird nach der  $\text{CeCl}_3/\text{LiAlH}_4$ -Methode von

*Imamoto et al.* [24] zum 7,16-Dibenzyl-18⟨O<sub>2</sub>.P.O<sub>2</sub>.P-coronand-6⟩ **28** reduziert. Die bereits bei der Herstellung der Phosphapodanden **17** beschriebene Methode liefert **28** in 18% Ausbeute als harzigen Feststoff von typischem Phosphin-Geruch (*Schema 7*). Die analytischen und spektroskopischen Daten belegen die bereits hohe Reinheit des erhaltenen Rohprodukts.

Die Umsetzung von Coronand **28** mit Dibromid **13b** zum bicyclischen Bisphosphonium-Salz **29** muss unter Beachtung des Verdünnungsprinzips erfolgen, da hier die oben diskutierten intramolekularen Templat-Effekte nicht mehr wirksam sein können. Zu diesem Zweck wird zu **28** in einem grossen Volumen siedendem MeCN innerhalb von 24 h eine verdünnte Lösung von **13b** getropft und anschliessend noch weitere 45 h unter Rückfluss gekocht. Der nach der Aufarbeitung erhaltene teilweise kristalline Rückstand ist in allen gängigen Lösungsmitteln schwer löslich. Die spektroskopischen Daten zeigen, dass der Rückstand einen hohen Anteil des erwarteten Phosphonium-Salzes **29** enthält. Da eine Reinigung durch Umkristallisation nicht möglich ist, wird **29** direkt dem debenzylierenden Abbau durch Phasentransferkatalysierte *Wittig*-Reaktion mit Benzaldehyd/NaOH unterworfen. Man erhält einen beigen, harzigen Feststoff, aus dem schliesslich ein farbloses Festprodukt isoliert wird. Die analytischen und spektroskopischen Daten des aus AcOEt umkristallisierten Produktes bestätigen, dass der 1,10-Dioxido⟨P[O<sub>2</sub>]<sub>3</sub>P-cryptand-8⟩ **12** vorliegt (Ausbeute 6,5%).

Schema 7



Die <sup>31</sup>P-NMR-Daten ( $\delta -26,0, -26,4$ ) von **28** zeigen, dass ein *cis/trans* Isomerengemisch im Verhältnis 1:1 vorliegt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beweisen die doppelt auftretenden Signalbanden für CH<sub>2</sub>(6), CH<sub>2</sub>(8), CH<sub>2</sub>(15) und CH<sub>2</sub>(17) sowie für CH<sub>2</sub>(5), CH<sub>2</sub>(9), CH<sub>2</sub>(14) und CH<sub>2</sub>(18) das Vorliegen des Isomerengemisches.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\delta + 48,0$  ppm) von **12** belegt ein einheitliches Produkt in dem für Phosphinoxide charakteristischen Bereich. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Fig. 8) bestätigt die Struktur von **12** einwandfrei. Die 12 Protonen der  $\text{CH}_2\text{P}$ -Gruppen bilden ein *dt* ( $\delta 2,29$ ,  $J(\text{P,H}) = 13,09$  Hz), die 12 Protonen von  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  sind ein *dt* ( $\delta 3,81$ ,  $J(\text{P,H}) = 13,57$  Hz), und die 12 Protonen von  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  bilden ein scharfes *s* bei 3,59 ppm. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **12** (Fig. 9) besteht aus drei Linien, wobei die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Signale bei  $\delta 30,82$  durch die P,C-Kopplung ( $^1J(\text{P,C}) = 64,4$  Hz) zum *d* aufgespalten werden.

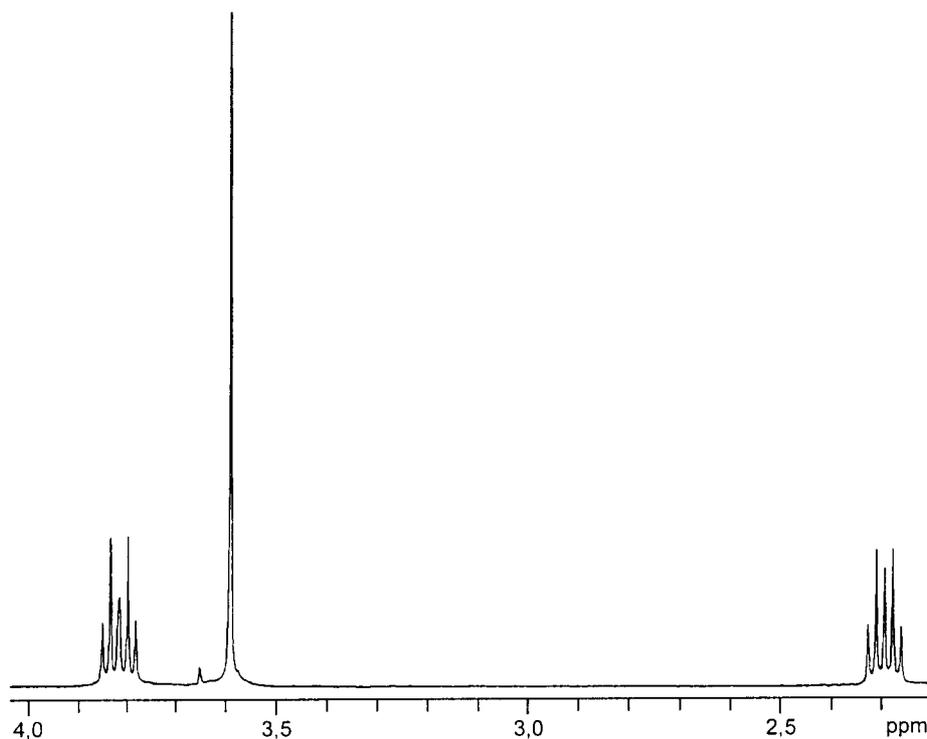


Fig. 8.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **12**

Das MS von **12** zeigt wiederum ein den Dioxidodiphosphacoronanden **10** und **11** vergleichbares Bild. Im EI-MS (70 eV) wird als höchste Masse  $m/z$  442 (9,  $M^+$ ) beobachtet, das FD-MS hingegen zeigt, dass **12** – analog **10** und **11** – als  $\text{Na}^+$ -Komplex **30** der Zusammensetzung  $[2M + \text{Na}]^+$  vorliegt (Tab. 5). In der Literatur sind eine ganze Reihe von Kronenether-Komplexen mit  $\text{Na}^+$  im Verhältnis 2:1 beschrieben. Owen hat einige  $\text{Na}^+$ -Komplexe der Benzo[15]krone-5 **31** (s. unten) röntgenographisch

Tab. 5. EI-MS und FD-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) von **12** und **30**

EI-MS $m/z$ (%)	Zuordnung	FD-MS $m/z$ (%)	Zuordnung
442 (9)	$M^+$	907 (100)	$[2M + \text{Na}]^+$
414 (37)	$[M - \text{C}_2\text{H}_4]^+$	885 (77)	$[2M + \text{H}]^+$
386 (8)	$[M - \text{C}_4\text{H}_8]^+$	465 (4)	$[M + \text{Na}]^+$
221 (20)	$M^+/2$	443 (6)	$[M + \text{H}]^+$
91 (100)	$[\text{O}=\text{P}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}-]^+$		

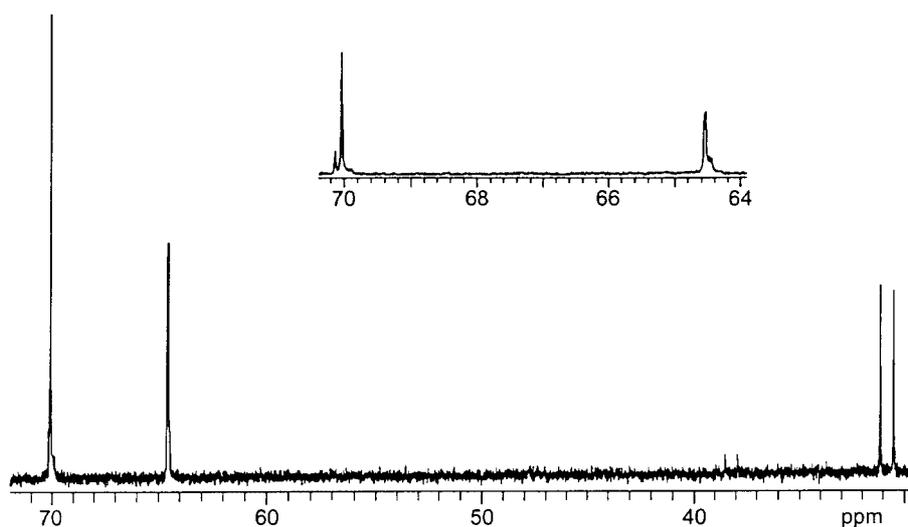
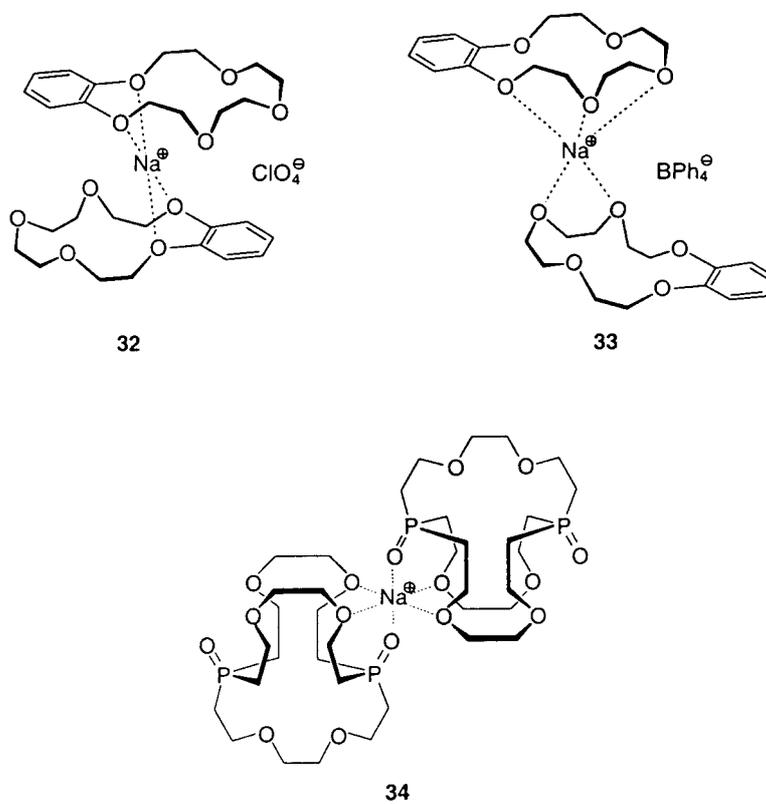
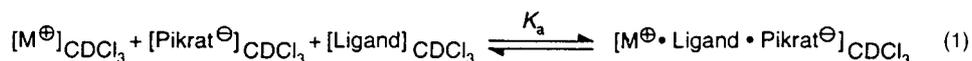


Fig. 9.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **12**

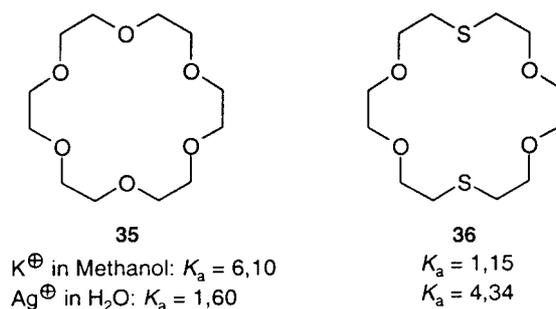


untersucht: mit  $\text{NaClO}_4$  komplexiert **31** im Verhältnis 1 : 2, das Na-Atom ist zwischen 2 Liganden zu **32** vierfach koordiniert, mit Natrium-tetraphenylborat entsteht ebenfalls ein (1 : 2)-Komplex **33**, bei dem das  $\text{Na}^+$  5-fach koordiniert ist [28]. In Analogie zu den Komplexen **22** und **25** der Dioxido-diphosphacoronanden **10** und **11** schlagen wir für den Komplex von **30** die Struktur **34** mit 6-fach koordiniertem Na-Atom vor. Das  $\text{Na}^+$  sitzt zwischen zwei Liganden und komplexiert mit je zwei Ether-O-Atomen und einer Phosphinoxid-Gruppe eines jeden Liganden.

2.7. Bestimmung der Komplexbildungskonstanten  $K_a$  der Dioxido-[12]-, Dioxido-[15]- und Dioxido-[18]diphosphacoronanden **9–11** mit Alkalimetall-Kationen nach dem Extraktionsverfahren von Cram. Cram und Mitarbeiter [8] bestimmten die Assoziationskonstanten  $K_a$  von Komplexbildnern mit Alkalimetall-Kationen durch Extraktion der Alkalimetall-pikrate mit  $\text{CHCl}_3$  aus wässrigen Lösungen in Gegenwart und Abwesenheit der Komplexbildner. Der  $K_a$ -Wert ist definiert durch die Gl. 1.



Neben der Hohlraumgrösse und Hohlraumgeometrie der Coronanden ist die Anzahl und Art der Heteroatome beim Komplexierungsverhalten entscheidend. Die Heteroatome als harte und weiche Basen können zu unterschiedlichen Selektivitäten führen. Die Einführung von S-Atomen in der [18]Krone-6 **35** ( $\rightarrow$  **36**) führt z.B. zu einer Zunahme der  $K_a$ -Werte für die weiche Base  $\text{Ag}^+$  und einer Abnahme für die harte Base  $\text{K}^+$ . Coronanden mit starren Gerüstteilen wie z.B. Benzo-Anellanten sind bessere Komplexbildner als frei bewegliche Gerüste. Bei fixierten Liganden ist die Konfiguration im Komplex festgelegt, so dass weniger Energie für eine notwendige Konformationsänderung aufgebracht werden muss.



Die nach der Pikrat-Methode bestimmten Komplexassoziationskonstanten  $K_a$  der Coronanden **9–11** sowie als Referenz der  $K_a$ -Wert von Dibenzo[18]krone-6 sind in Tab. 6 aufgelistet, ebenso die nach  $-\Delta G^\circ = RT/\ln K_a$  berechneten  $\Delta G^\circ$ -Werte. Der  $\Delta(\Delta G^\circ)$ -Wert eines Liganden ist die Differenz zwischen der maximalen und minimalen Enthalpie eines Liganden zu den Kationen; diese Zahl zeigt die Grösse der Selektivität zwischen den einzelnen Kationen. Die Werte zeigen, dass der Einsatz der Ether-O-Atome in den Kronenethern durch die (P=O)-Gruppe zur Schwächung der Bindungsfähigkeit der Coronanden führt. Die  $\Delta G_m^\circ$ -Werte von Dibenzo[18]krone-6 ( $\Delta G_m^\circ = 8,42$ ) sind um ca. 1,15 kcal/mol höher als die Werte von **11**. Auffällig ist, dass

alle Dioxido-diphosphacoronanden **9–11** unabhängig von der Ringgrösse eine ausgesprochene Peak-Selektivität für  $\text{Rb}^+$  aufweisen. Offensichtlich bestimmen die (P=O)-Gruppen das Komplexierungsverhalten der Coronanden. Die als mittelharte Base eingestufte (P=O)-Gruppe scheint eine hohe Affinität zu den schweren Alkalimetall-Kationen, insbesondere zu  $\text{Rb}^+$  zu besitzen. Die hohe Flexibilität der Liganden **9–11** erlaubt es, dass sich die Coronanden der Grösse des Kations anpassen. Der Vergleich der  $\log K_a$ -Werte von Diphospha-15<coronand-5> **10** mit denjenigen von Benzo[15]krone-5 **31** unterstreicht diese Verhältnisse (Tab. 7; Fig. 10). Ein Vergleich der  $\log K_a$ -Werte von Dioxidodiphospha-18<coronand-6> **11** mit denen von Dibenzo[18]krone-6 zeigt das gleiche Bild, deutlich erkennbar ist die Peak-Selektivität für  $\text{K}^+$  bei der Dibenzo[18]krone-6 und für  $\text{Rb}^+$  bei **11**.

Cram und Mitarbeiter [8] haben die Coronanden **4** und **37** mit (P=O)-Gruppen untersucht. In Tab. 8 sind die  $\log K_a$ -Werte der Coronanden **4** und **37** im Vergleich mit **11** aufgeführt. Es zeigt sich, dass **4** und **37** bei den kleineren Kationen dem flexiblen Coronanden **11** überlegen sind, bei den grösseren Kationen  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  setzt sich der Einfluss der weichen Lewis-Base P=O und die konformationelle Flexibilität durch (Fig. 11).

Tab. 6.  $K_a$  und  $\Delta G^\circ$ -Werte der Diphospha<coronanden> **9–11** und von Dibenzo[18]krone-6

Ligand	Zentralion	$K_a \cdot 10^{-3}$	$-\Delta G^\circ$ [kcal/mol]	$-\Delta G_m^\circ$ <sup>a)</sup> [kcal/mol]	$-\Delta(\Delta G^\circ)$ [kcal/mol]
12(Coronand-4) <b>9</b>	$\text{Na}^+$	32	6.13	6,61	2,35
	$\text{K}^+$	145	7.03		
	$\text{Rb}^+$	1010	8.17		
	$\text{Cs}^+$	19	5.82		
	$\text{NH}_4^+$	21	5.88		
15(Coronand-5) <b>10</b>	$\text{Na}^+$	19	5.82	6,90	2,73
	$\text{K}^+$	175	7.14		
	$\text{Rb}^+$	1900	8.55		
	$\text{Cs}^+$	45	6.33		
	$\text{NH}_4^+$	75	6.64		
18(Coronand-6) <b>11</b>	$\text{Na}^+$	38	6.23	7,27	2,26
	$\text{K}^+$	185	7.17		
	$\text{Rb}^+$	1725	8.49		
	$\text{Cs}^+$	220	7.27		
	$\text{NH}_4^+$	185	7.17		
Dibenzo[18]krone-6	$\text{Na}^+$	290	7.44	8,42	2,15
	$\text{K}^+$	11000	9.59		
	$\text{Rb}^+$	5300	9.15		
	$\text{Cs}^+$	405	7.63		
	$\text{NH}_4^+$	1204	8.28		

<sup>a)</sup>  $\Delta G_m^\circ$  = Mittelwert von  $\Delta G^\circ$ .

Tab. 7. Vergleich der  $\log K_a$ -Werte von Diphospha-15<coronand-5> **10** mit Benzo[15]krone-5 **31**

	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
<b>10</b>	4,29	5,24	6,28	4,76
Benzo[15]krone-5 <b>31</b>	6,26	5,90	5,40	4,65

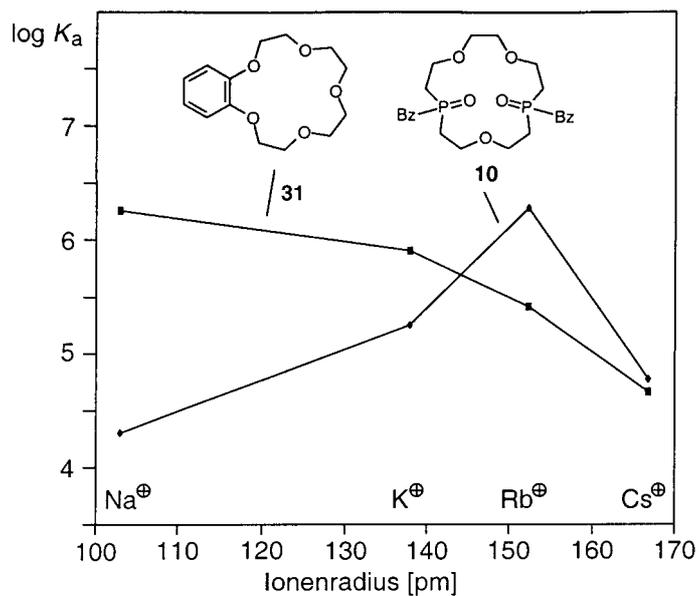


Fig. 10. Graphische Darstellung der  $\log K_a$ -Werte der Alkalimetall-Komplexe Diphospha-15[coronand-5] **10** und von Benzo[15]krone-5 **31**

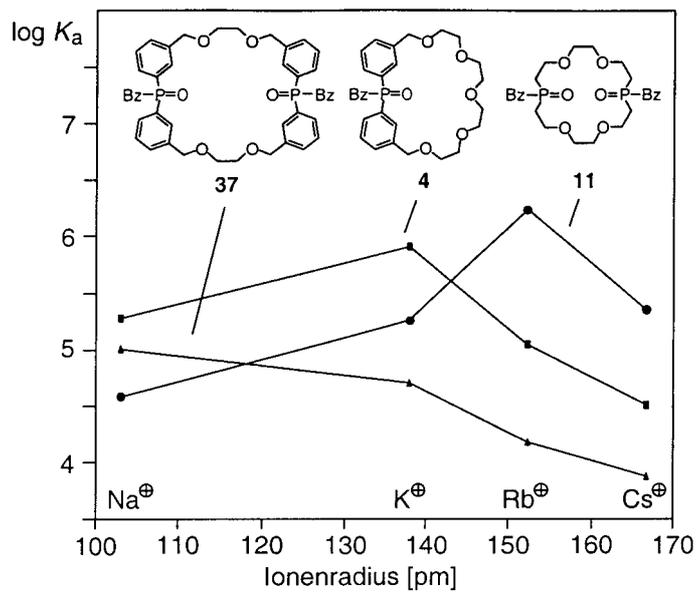


Fig. 11. Graphische Darstellung der Komplexbildungskonstanten  $\log K_a$  von **4**, **11** und **37** mit  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$

Tab. 8.  $\log K_a$ -Werte der Coronanden **4**, **37** und **11**

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
<b>4</b>	5,28	5,91	5,04	4,51	5,55
<b>37</b>	5,01	4,70	4,18	3,88	4,51
<b>11</b>	4,58	5,26	6,24	5,34	5,24

**3. Schlussfolgerung.** – Nach der cyclisierenden Bisphosphonium-Salzbildung der offenkettigen Tetrabenzylbis-phosphine **17a,b** mit den Dibromiden **13a,b** werden in 50–60% Ausbeute die 12-, 15- und 18-gliedrigen Diphosphacoronandium-dibromide **20**, **21** und **24** isoliert. Die hohen Ausbeuten bei der Cyclisierung werden mit einer intramolekularen Phosphonium/O-Assoziation auf der Stufe der Mono-phosphonium-Salze interpretiert.

Der Abbau der cyclischen Bis-phosphonium-Salze zu den cyclischen *cis/trans*-isomeren Bis-phosphinoxiden **9**, **10** und **11** gelingt nur durch eine Phasentransfer-katalysierte Umsetzung mit Benzaldehyd. Stilben als Ergebnis der Carbonyl-Olefinierung ist hier Nebenprodukt.

Nach den FD-MS(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)-Befunden liegen die Phosphinoxide als Natrium-Komplexe [2M + Na]<sup>+</sup> vor. Beim 15-h Erhitzen unter Rückfluss des 15-gliedrigen Bis-phosphinoxids **10** mit NaClO<sub>4</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bildet sich ein kristalliner (1:1)-Na<sup>+</sup>-Komplex **23**, der als Dimeres vorliegt. Da **10** im Komplex **23** die *meso*-Form einnimmt, muss bei der Bildung von **23** eine Inversion der Konfiguration von **10** erfolgen.

Mit der erneuten Quartärsalzbildung des durch CeCl<sub>3</sub>/LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion von **11** zugänglichen cyclischen Bis-phosphins **28** mit Dibromid **13b** wird mit dem Bis-phosphonium-Salz **29** das erste Derivat eines Diphosphacryptanden erhalten, das wiederum durch Wittig-Reaktion mit Benzaldehyd zum 1,10-Dioxido(P[O<sub>2</sub>]<sub>3</sub>-cryptanden-8) **12** abgebaut werden kann.

Die Untersuchung der Komplexbildungskonstanten der cyclischen Bis-phosphinoxide **9**–**11** mit Alkalimetall-Kationen zeigt eine wohl auf die (P=O)-Funktion zurückzuführende Präferenz für die Bildung der Rb<sup>+</sup>-Komplexe.

#### Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* IR-Spektren: *Beckmann Acculab-1*; in cm<sup>-1</sup>. UV/VIS-Spektren: *Hitachi U-2000*; λ<sub>max</sub> (ε) in nm. NMR-Spektren: *Bruker ARX-400*-Spektrometer (<sup>1</sup>H: 400,13 MHz; <sup>13</sup>C: 100,61 MHz; <sup>31</sup>P: 161,98 MHz) bzw. *Bruker WM-250*-Spektrometer (<sup>1</sup>H: 250,13 MHz; <sup>13</sup>C: 62,89 MHz; <sup>31</sup>P: 101,26 MHz); δ in ppm bzgl. SiMe<sub>4</sub> (=0 ppm), J in Hz. MS: Spektrometer *Finnigan MAT-311A* und *-1125* (EI) bzw. *Finnigan MAT-95* (FAB, FD); m/z (rel. Int. %).

2. *Tribenzylphosphin.* Tribenzylphosphin wird durch Umsetzung von PhCH<sub>2</sub>MgCl mit PCl<sub>3</sub> hergestellt [16]: Ausb. 78%. Sdp. 203–210°/0,5 Torr. Schmp. 92–95° (aus EtOH).

3. *Dibromide 13.* Herstellung durch Umsetzung der Glycole mit PBr<sub>3</sub> bei 0° in CHCl<sub>3</sub>. 1,1'-Oxybis[2-bromoethan] (**13a**): Ausb. 68%. Sdp. 41–43°/0,01 Torr [30]. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,60 (*d*, <sup>3</sup>J = 6,0, 2 CH<sub>2</sub>Br); 3,85 (*d*, <sup>3</sup>J = 6,0, 2 CH<sub>2</sub>O). 1,2-Bis(2-bromoethoxy)ethan (**13b**): Ausb. 70% [30]. Sdp. 71–72°/0,02 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,50 (*d*, <sup>3</sup>J = 6,0, 2 CH<sub>2</sub>Br); 3,60–3,95 (*m*, 4 CH<sub>2</sub>O).

4. *Bis-phosphonium-dibromide 14.* *Allgemeine Vorschrift:* Unter N<sub>2</sub> werden 9,12 g (30,0 mmol) Tribenzylphosphin und 15,0 mmol Dibromid **13** in 40 ml MeCN 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen von ca. 20 ml MeCN versetzt man bis zur beginnenden Trübung mit Et<sub>2</sub>O und lässt eine Woche im Kühlschrank zur Kristallisation stehen.

(*Oxydiethan-2,1-diyl*)bis[tribenzylphosphonium]-dibromid (**14a**): Ausb. 7,64 g (59%). Farbloses Pulver. Schmp. 244–246° (EtOH/Et<sub>2</sub>O). Anal. ber. für C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>Br<sub>2</sub>OP<sub>2</sub> (858,7): C 64,3, H 6,10, Br 18,6; gef.: C 63,8, H 6,27, Br 18,1. [*Ethan-1,2-diylbis(oxyethan-2,1-diyl)*]bis[tribenzylphosphonium]-dibromid (**14b**): Ausb. 10,2 g (89%). Farbloses Pulver. Schmp. 237° (EtOH/Et<sub>2</sub>O). Anal. ber. für C<sub>48</sub>H<sub>54</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (884,7): C 65,2, H 6,15, Br 18,1; gef.: C 64,9, H 6,00, Br 11,7.

5. *Bis-phosphinoxide 16 durch Wittig-Reaktion von 14 mit Benzaldehyd. Allgemeine Vorschrift*: Eine Suspension von 5,00 mmol Bis-phosphonium-Salz **14** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit 960 mg (10,0 mmol) Benzaldehyd versetzt. Zur Suspension tropft man unter intensivem Rühren bei RT. 10 ml 50% NaOH-Lsg. In exothermer Reaktion geht das Phosphonium-Salz in Lösung. Nach Abtrennen der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phase wird die wässr. Phase nochmals mit 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigte org. Phase wird mit 10 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in 5 ml EtOH aufgenommen, in der Kälte kristallisiert. Das Filtrat wird eingedampft und der gelbe Rückstand aus AcOEt kristallisiert.

(*Oxydiethan-2,1-diyl*)bis[dibenzylphosphin]-dioxid (**16a**): Aus 4,16 g (5,00 mmol) **14a** und 960 mg (10,0 mmol) Benzaldehyd: 1,68 (63%) **16a**. Farbloses Kristallpulver. Schmp. 161–161,5° (AcOEt). IR (KBr): 3080w, 3060w, 3030w (arom. C–H), 2940w, 2900w, 2860w (aliph. CH), 1600m, 1490m, 1450m (C=C), 1170s (P=O), 1100s (C–O–C). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,88 (dt, <sup>3</sup>J = 7,0, 2 PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,11 (dt, <sup>2</sup>J(P,H) = 14,4, 4 PhCH<sub>2</sub>); 3,56 (dt, <sup>3</sup>J = 7,0, 2 PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 7,24–7,34 (m, 20 arom. H). FD-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 530,4 (100, M<sup>+</sup>), 265,2 (20, M<sup>2+</sup>). Anal. ber. für C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (530,6): C 72,4, H 6,83, gef.: C 72,7, H 6,86.

[*Ethan-1,2-diylbis(oxyethan-2,1-diyl)*]bis[dibenzylphosphin]-dioxid (**16b**): Aus 4,41 g (5,00 mmol) **14b** und 960 mg (10,0 mmol) Benzaldehyd: 1,75 g (61%) **16b**. Farbloses Kristallpulver. Schmp. 145–146° (AcOEt). IR (KBr): 3080w, 3060w, 3030w (arom. C–H), 2940w, 2900w, 2860w (aliph. C–H), 1600m, 1490m, 1450m (C=C), 1170s (P=O), 1100s (C–O–C). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,86 (dt, <sup>3</sup>J = 6,7, 2 PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,10 (dt, <sup>2</sup>J(P,H) = 14,3, 4 PhCH<sub>2</sub>); 3,57 (s, 2 OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,66 (dt, <sup>3</sup>J = 6,7, 2 PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 7,22–7,36 (m, 20 arom. H). <sup>31</sup>P-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): +42,8 (s). EI-MS (70 eV): 574 (1, M<sup>+</sup>), 483 (1, [574–C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 91 (100, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (574,6): C 71,10, H 7,02; gef.: C 71,29, H 6,98.

6. *Additionsverbindungen 18 mit Boran*. Im Mörser werden 4,57 g (12,0 mmol) CeCl<sub>3</sub>·7 H<sub>2</sub>O fein gepulvert und 3 h bei 140° im Ölpumpenvakuum getrocknet. Bei –20° gibt man dann 20 ml THF zu und rührt 30 min bei RT. Nach Zugabe von 460 mg (12,0 mmol) NaBH<sub>4</sub> kühlt man auf 0° und gibt 1,06 g (2,00 mmol) **16a** und dann 180 mg (4,80 mmol) LiAlH<sub>4</sub> portionsweise zu. Nach 3 h Rühren bei RT. gibt man 15 ml Benzol zu und hydrolysiert unter Eiskühlung mit 4 ml konz. HCl-Lsg. Die Lsg. wird unter N<sub>2</sub> über eine mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beschichtete Fritte abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand chromatographiert (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>): 10 mg (1%) **18a**, gefolgt von 84 mg (8%) **18b**.

(*Oxydiethan-2,1-diyl*)bis[dibenzylphosphin]-Bisboran (**18a**): Farbloses Pulver. Schmp. 140° (Zers.). IR (KBr): 3080w, 3060w, 3030w (arom. C–H) 2960w, 2920w (aliph. C–H), 2370s (B–H). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,05–0,09 (br. s, 2 BH<sub>3</sub>); 1,70 (dt, <sup>2</sup>J(P,H) = 11,1, <sup>3</sup>J(H,H) = 7,1, 2 PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,01 (m, 4 PhCH<sub>2</sub>); 3,46 (dt, <sup>2</sup>J(P,H) = 11,1, <sup>3</sup>J(H,H) = 7,1, 2 PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 7,17–7,33 (m, 20 arom. H). <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 16,8 (br. s). FD-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 562 (100, M<sup>+</sup>).

(*Oxydiethan-2,1-diyl*)bis[dibenzylphosphin]-monooxid-Boran (**18b**): Farbloses Pulver. Schmp. 128–130°. IR (KBr): 3080w, 3060w, 3030w (arom. C–H), 2360s (B–H), 1590m, 1490m, 1450m (C=C), 1180s (P=O), 1100 (C–O–C). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,06–0,07 (br. m, BH<sub>3</sub>); 1,70 (dt, <sup>2</sup>J(P,H) = 11,1, <sup>3</sup>J(H,H) = 7,0, Bz<sub>2</sub>P(BH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,89 (dt, <sup>3</sup>J(H,H) = 7,1, <sup>2</sup>J(P,H) = 10,8, Bz<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,94–3,19 (m, 4 PhCH<sub>2</sub>); 3,47 (dt, <sup>3</sup>J(H,H) = 7,0, <sup>2</sup>J(P,H) = 13,0, Bz<sub>2</sub>P(BH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,55 (dt, <sup>3</sup>J(H,H) = 7,1, <sup>2</sup>J(P,H) = 11,6, Bz<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 7,16–7,33 (m, 20 arom. H). <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): +16,8 (s, 1 P); +42,1 (s, 1 P). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>30</sub>BO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (528,4): C 72,7, H 7,44; gef.: C 72,0, H 7,44.

7. *Diphosphapodanden 17. Allgemeine Vorschrift*: Bei 140° werden 10,3 g (27,0 mmol) fein gepulvertes CeCl<sub>3</sub>·7 H<sub>2</sub>O 3 h im Ölpumpenvakuum entwässert. In der Kälte gibt man 50 ml THF zu und rührt 1 h. Zur Suspension fügt man 9,00 mmol **16** und bei 0° 1,70 g (45,0 mmol) LiAlH<sub>4</sub>. Nach 24 h Rühren hydrolysiert man unter Eiskühlung mit 5 ml ges. Na/K-Tartrat-Lsg., saugt unter N<sub>2</sub> über eine mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beschichtete Fritte ab und wäscht mit 30 ml Benzol. Nach dem Eindampfen wird unter N<sub>2</sub> chromatographiert (kurze SiO<sub>2</sub>-Säule, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

(*Oxydiethan-2,1-diyl*)bis[dibenzylphosphin] (**17a**): Aus 4,77 g (9,00 mmol) **16a**: 3,59 g (80%) **17a**. Farbloses Öl von typischem Phosphin-Geruch. IR (Film): 3090w, 3060w, 3040w (arom. C–H), 2940w, 2900w, 2860w (aliph. C–H), 1595m, 1490m, 1450m (C=C), 1100m (C–O–C).

[*Ethan-1,2-diylbis(oxyethan-2,1-diyl)*]bis[dibenzylphosphin] (**17b**): Aus 5,17 g (9,00 mmol) **16b**: 4,15 g (85%) **17b**. Farbloses Öl mit Phosphin-Geruch. IR (Film): 3090w, 3060w, 3020w (arom. C–H), 2940w, 2920w, 2900w, 2860w (aliph. C–H), 1600m, 1490m, 1450m (C=C), 1100m (C–O–C). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

1,68 (*t*,  $^3J(\text{P,H}) = 7,14$ , 2  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 2,76–2,94 (*m*, 2  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ); 3,42 (*d*,  $^2J(\text{P,H}) = 5,70$ , 4  $\text{PhCH}_2$ ); 7,13–7,32 (*m*, 20 arom. H).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): –20,7 (*s*); Reinheit *ca.* 85%.

8. *Bis-phosphinsulfide 19*. *Allgemeine Vorschrift*: Unter Schutzgas wird 1,00 mmol Bis-phosphin **17** in 10 ml  $\text{CS}_2$  mit 80,0 mg (2,50 mmol) kristallinem Schwefel versetzt und über Nacht gerührt. Nach Abziehen des Solvens nimmt man in wenig heissem EtOH auf. Die Sulfide **19** kristallisieren in der Kälte aus.

(*Oxydiethan-2,1-diyl*)bis[dibenzylphosphin]-disulfid (**19a**): Ausb. 80%. Schmp. 223–224°.  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,80–2,20 (*m*, 2  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,00–3,70 (*m*, 4  $\text{PhCH}_2$ , 2  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 7,10–7,40 (*m*, 20 arom. H).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 46,0 (*s*). EI-MS (70 V): 562 (2,  $M^+$ ), 518 (10,  $[\text{562} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$ ), 427 (5,  $[\text{518} - \text{C}_7\text{H}_7]^+$ ), 336 (18,  $[\text{427} - \text{C}_7\text{H}_7]^+$ ), 273 (20,  $[\text{Bz}_2\text{P}(\text{S})\text{C}_2\text{H}_4]^+$ ).

[*Ethan-1,2-diylbis(oxyethan-2,1-diyl)*]bis[dibenzylphosphin]-disulfid (**19b**): Ausb. 85%. Schmp. 146–147°.  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,80–2,20 (*m*, 2  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,40 (*d*,  $^2J(\text{P,H}) = 15,0$ , 4  $\text{PhCH}_2$ ); 3,20–4,10 (*m*, 4  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 7,20–7,50 (*m*, 20 arom. H).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 46,4 (*s*). EI-MS (70 eV): 606 (1,  $M^+$ ), 483 (1,  $[\text{606} - \text{C}_7\text{H}_7\text{S}]^+$ ), 361 (4,  $[\text{483} - \text{C}_7\text{H}_7\text{P}]^+$ ), 317 (26,  $[\text{361} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$ ), 273 (9,  $[\text{317} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$ ), 246 (15,  $[\text{Bz}_2\text{P}(\text{S})]^+$ ).

9. *Coronand 9*. 9.1. *Herstellung von 20, 21 und 24*. *Allgemeine Vorschrift*: Unter Schutzgas werden 5,00 mmol Bis-phosphin **17** und Dibromid **13** in 50 ml MeCN 48 h unter Rückfluss erhitzt. Danach engt man auf *ca.* 10 ml ein, versetzt mit  $\text{Et}_2\text{O}$  bis zur beginnenden, dauerhaften Trübung und lässt über Nacht im Kühlschrank auskristallisieren. Umkristallisation von **20, 21** bzw. **24** aus EtOH/ $\text{Et}_2\text{O}$ .

4,4,10,10-Tetrabenzyl-1,7-dioxa-4,10-diphosphoniacyclododecan-dibromid (**20**): Aus 2,49 g (5,00 mmol) **17a** und 1,16 g (5,00 mmol) Dibromid **13a**: 1,83 g (50%) **20**. Farbloses Pulver. Schmp. 203–205° (hygroskopisch). IR (KBr): 3070w, 3040w (arom. C–H), 2900m (aliph. C–H), 1600, 1500, 1455 (C=C), 1110 (C–O–C).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, ( $\text{D}_6$ )DMSO): 2,66 (*dt*,  $^3J(\text{H,H}) = 5,8$ ,  $^2J(\text{P,H}) = 13,1$ , 4  $\text{CH}_2\text{P}^+$ ); 3,51 (*dt*,  $^3J(\text{H,H}) = 5,8$ ,  $^3J(\text{P,H}) = 18,6$ , 4  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,89 (*d*,  $^2J(\text{P,H}) = 15,7$ , 4  $\text{PhCH}_2$ ); 7,37–7,41 (*m*, 20 arom. H).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 30,0 (*s*).  $^{13}\text{C-NMR}$  (162 MHz, ( $\text{D}_6$ )DMSO,  $J(\text{P,C})$ ): 19,39 (*d*,  $^1J = 46,2$ , 4  $\text{CH}_2\text{P}^+$ ); 26,74 (*d*,  $^1J = 44,5$ ,  $\text{PhCH}_2$ ); 61,90 (*d*,  $^2J = 5,20$ , 4  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 128,58 (*d*,  $^2J = 8,52$ , 4  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ); 130,31 (*d*,  $^3J = 5,14$ , 8  $\text{C}_o$ ); 129,15 (*d*,  $^4J = 2,95$ , 8  $\text{C}_m$ ); 128,12 (*d*,  $^5J = 3,46$ , 4  $\text{C}_p$ ). FAB-MS: 651 (20,  $[\text{M}^{2+}\text{Br}^-]^+$ ), 479 (100,  $[\text{M} - \text{BzBr}]^+$ ), 387 (15,  $[\text{479} - \text{Bz}]^+$ ), 285 (40,  $\text{M}^{2+}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{O}_2\text{P}_2$  (730,5): C 59,18, H 6,03, Br 21,92; gef.: C 58,64, H 6,13, Br 21,12.

9.2. *Herstellung von 9, 10, 11 und 12*. *Allgemeine Vorschrift*: Zur Suspension von 5,00 mmol Bis-phosphonium-Salz **20, 21** oder **24** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 960 mg (10 mmol) Benzaldehyd tropft man unter Rühren bei RT. 10 ml 50% NaOH-Lsg. In einer exothermen Reaktion geht das Phosphonium-Salz in Lsg. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der Herstellung von **16** beschrieben (*Exper. 5*). Nach dem Abtrennen des auskristallisierten Stillbens wird das Filtrat eingedampft und das Rohprodukt aus AcOEt umkristallisiert.

4,10-Dibenzyl-1,7-dioxa-4,10-diphosphacyclododecan-4,10-dioxid (**9**): Ausb. 1,40 g (64%). Farbloses Pulver. Schmp. 151–152° (hygroskopisch). IR (KBr): 3300 ( $\text{OH}_2$ ), 3090w, 3050w (arom. C–H), 2960w, 2860w (aliph. C–H), 1590m, 1490m, 1450m (C=C), 1165s (P=O), 1100s (C–O–C).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2,00–2,14 (*m*, 4  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 3,35 (*d*,  $^2J(\text{P,H}) = 14,8$ , 2  $\text{PhCH}_2$ ); 3,60–3,89 (*m*, 4  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 7,24–7,43 (*m*, 10 arom. H).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): +44,0 (*s*). EI-MS (70 eV): 302 (15,  $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7 - \text{C}_2\text{H}_4]^+$ ), 211 (10,  $[\text{302} - \text{C}_7\text{H}_7]^+$ ), 183 ( $[\text{BzP}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$ ), 139 (12,  $[\text{BzP}=\text{O}]^+$ ), 91 (100,  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{P}_2$  (438,4): C 60,30, H 7,35; gef.: C 60,70, H 6,91.

10. *Coronand 10*. 10.1. 7,7,13,13-Tetrabenzyl-1,4,10-trioxa-7,13-diphosphoniacyclopentadecan-dibromid (**21**). Entsprechend *Exper. 9.1* aus 2,49 g (5,00 mmol) Bis-phosphin **17a** und 1,38 g (5,00 mmol) Dibromid **13b**: 1,88 g (49%) **21**. Farbloses Pulver. Schmp. 223–224° (aus EtOH/ $\text{Et}_2\text{O}$ ). IR (KBr): 3040w (arom. C–H), 2940w, 2880w (aliph. C–H), 1600m, 1495m, 1450m (C=C), 1090s (C–O–C).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, ( $\text{D}_6$ )DMSO): 2,53 (*t*,  $^3J(\text{H,H}) = 6,25$ ,  $^2J(\text{P,H}) = 13,4$ ,  $\text{CH}_2(6)$ ,  $\text{CH}_2(14)$ ); 2,58 (*t*,  $^3J(\text{H,H}) = 6,40$ ,  $^2J(\text{P,H}) = 13,6$ ,  $\text{CH}_2(8)$ ,  $\text{CH}_2(12)$ ); 3,41 (*s*,  $\text{CH}_2(2)$ ,  $\text{CH}_2(3)$ ); 3,66 (*t*,  $^3J(\text{H,H}) = 6,25$ ,  $^3J(\text{P,H}) = 17,5$ ,  $\text{CH}_2(5)$ ,  $\text{CH}_2(15)$ ); 3,68 (*t*,  $^3J(\text{H,H}) = 6,52$ ,  $^3J(\text{P,H}) = 18,2$ ,  $\text{CH}_2(9)$ ,  $\text{CH}_2(11)$ ); 3,91 (*quint.*,  $^2J(\text{P,H}) = 14,6$ , 4  $\text{PhCH}_2$ ); 7,35–7,42 (*m*, 20 arom. H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (162 MHz, ( $\text{D}_6$ )DMSO,  $J(\text{P,C})$ ): 20,07 (*d*,  $^1J = 47,45$ , 4  $\text{CH}_2\text{P}^+$ ); 26,84 (*d*,  $^1J = 44,24$ , 4  $\text{PhCH}_2$ ); 62,80 (*d*,  $^2J = 25,70$ , C(5), C(9), C(11), C(15)); 69,56 (*s*, C(2), C(3)); 128,65 (*d*,  $^2J = 8,69$ , 4  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ); 130,37 (*d*,  $^3J = 5,15$ , 8  $\text{C}_o$ ); 129,13 (*d*,  $^4J = 3,00$ , 8  $\text{C}_m$ ); 128,11 (*d*,  $^5J = 3,45$ , 4  $\text{C}_p$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 29,5 (*s*). FAB-MS: 695 (15,  $[\text{M}^{2+}\text{Br}^-]^+$ ), 523 (100,  $[\text{695} - \text{BzBr}]^+$ ), 329 (35,  $\text{M}^{2+}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{O}_3\text{P}_2$  (792,6): C 57,6, H 6,36, Br 20,2; gef.: C 57,2, H 6,31, Br 19,8.

10.2. 7,13-Dibenzyl-1,4,10-trioxa-7,13-diphosphacyclopentan-7,13-dioxid (**10**). Entsprechend *Exper. 9.2* aus 3,96 g (5,00 mmol) **21**: 1,30 g **10** (54%). Farbloses Pulver. Schmp. 178–180° (aus AcOEt). IR (KBr): 3070w, 3040w (arom. C–H), 2960w, 2870w (aliph. C–H), 1600m, 1490m, 1450m (C=C), 1170s (P=O), 1100s (C–O–C).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2,04–2,22 (*m*, 4  $\text{CH}_2\text{P}^+$ ); 3,17 (*d*,  $^2J(\text{P,H}) = 13,5$ , 2  $\text{PhCH}_2$ ); 3,60 (*s*,  $\text{CH}_2(2)$ ,  $\text{CH}_2(3)$ ); 3,55–3,85 (*m*,  $\text{CH}_2(5)$ ,  $\text{CH}_2(9)$ ,  $\text{CH}_2(11)$ ,  $\text{CH}_2(15)$ ); 7,24–7,34 (*m*, 10 arom. H).  $^{13}\text{C-NMR}$

(162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $J(\text{P,C})$ ): 29,24 ( $d$ ,  $^1J = 65,0$ , C(8), C(12)); 29,65 ( $d$ ,  $^1J = 64,4$ , C(6), C(14)); 38,02 ( $d$ ,  $^1J = 61,0$ , 2  $\text{PhCH}_2$ ); 64,28 ( $d$ ,  $^2J = 36,7$ , C(5), C(9), C(11), C(15)); 70,17 ( $s$ , C(2), C(3)); 126,99 ( $d$ ,  $^5J = 2,97$ , 2  $\text{C}_p$ ); 128,82 ( $d$ ,  $^4J = 2,54$ , 4  $\text{C}_m$ ); 129,68 ( $d$ ,  $^3J = 5,30$ , 4  $\text{C}_o$ ); 131,57 ( $d$ ,  $^2J = 7,63$ , 2  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (101 MHz): +43,9; 43,7; Int. 6:1. EI-MS (70 eV): 464 (0,2,  $M^+$ ), 373 (2,  $[M - \text{C}_7\text{H}_7]^+$ ), 91 (100,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ). FD-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 951 (100,  $[2M + \text{Na}]^+$ ), 487 (45,  $[M + \text{Na}]^+$ ), 465 (10,  $[M + \text{H}]^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{48}\text{H}_{68}\text{NaO}_{10}\text{P}_4 \cdot \text{OH}$  (968,9): C 59,50, H 7,18; gef.: C 59,50, H 7,30.

10.4. *Dimerer (1:1)-Komplex Bis[natrium(7,13-dibenzyl-1,4,10-trioxa-7,13-diphosphacyclopentane-7,13-dioxyd)]-bis(perchlorat) (23) von (10) mit  $\text{NaClO}_4$* . 100 mg (0,21 mmol) Bis-phosphinoxid **10** werden mit 13 mg (0,10 mmol)  $\text{NaClO}_4$  in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  14 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das  $\text{NaClO}_4$  geht dabei langsam in Lsg., und nach ca. 3 h beginnt sich die Lsg. zu trüben. Nach Abkühlen tropft man vorsichtig ca. 0,5 ml Pentan zu, lässt 1 h bei RT. stehen und saugt ab. Ausb. 56 mg (0,1 mmol, 48%). Farblose Kristalle. Schmp. 246–248°.

11. *Coronand 11*. 11.1. *7,7,16,16-Tetrabenzyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diphosphoniacyclooctadecan-dibromid (24)*. Entsprechend *Exper. 9.1.* aus Dibromid **13b** (1,38 g (5,00 mmol)) und Bis-phosphin **17b** (2,71, 5,00 mmol) 2,50 g (61%) **24**. Farbloses Pulver. Schmp. 237–240° (aus  $\text{EtOH/Et}_2\text{O}$ ). IR (KBr): 3070w, 3040w (arom. C–H), 2960w, 2900w, 2830w (aliph. C–H), 1600m, 1495m, 1455m (C=C), 1110s (C–O–C).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $(\text{D}_6)$ DMSO): 2,53 ( $dt$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 6,3$ ,  $^2J(\text{P,H}) = 13,8$ , 4  $\text{CH}_2\text{P}^+$ ); 3,42 ( $s$ ,  $\text{CH}_2(2)$ ,  $\text{CH}_2(3)$ ,  $\text{CH}_2(11)$ ,  $\text{CH}_2(12)$ ); 3,65 ( $dt$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 6,6$ ,  $^3J(\text{P,H}) = 16,1$ ,  $\text{CH}_2(5)$ ,  $\text{CH}_2(9)$ ,  $\text{CH}_2(14)$ ,  $\text{CH}_2(18)$ ); 3,94 ( $d$ ,  $^2J(\text{P,H}) = 15,7$ , 4  $\text{PhCH}_2$ ); 7,35–7,42 ( $m$ , 20 arom. H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $J(\text{P,C})$ ): 20,79 ( $d$ ,  $^1J = 47,12$ , 4  $\text{CH}_2\text{P}^+$ ); 27,96 ( $d$ ,  $^1J = 44,2$ , 4  $\text{PhCH}_2$ ); 63,42 ( $d$ ,  $^2J = 5,16$ , C(5), C(9), C(14), C(18)); 69,76 ( $s$ , C(2), C(3), C(11), C(12)); 128,24 ( $d$ ,  $^2J = 8,75$ , 4  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ); 130,49 ( $d$ ,  $^3J = 5,39$ , 8  $\text{C}_o$ ); 128,39 ( $d$ ,  $^4J = 3,59$ , 8  $\text{C}_m$ ); 129,35 ( $d$ ,  $^5J = 2,92$ , 4  $\text{C}_p$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): +29,6. FAB-MS: 739 (20,  $[M^{2+}\text{Br}^-]^+$ ), 567 (100,  $[739 - \text{BzBr}]^+$ ), 329 (50,  $M^{2+}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{Br}_2\text{O}_4\text{P}_2$  (818,6): C 58,6, H 6,40, Br 20,7; gef.: C 58,2, H 6,64, Br 20,01.

11.2. *7,16-Dibenzyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diphosphacyclooctadecan-7,16-dioxyd (11) und Bis(7,16-dibenzyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diphosphacyclododecan- $\kappa\text{O}^4,\kappa\text{O}^{10}$ -7,16-dioxyd- $\kappa\text{O}^{16}$ )natrium(1+)* (**25** =  $[2 \cdot \mathbf{11} + \text{Na}]^+$ ). Entsprechend *Exper. 9.2* aus **24** (4,10 g, 5,00 mmol) und Benzaldehyd (960 mg, 10,0 mmol): 1,75 g (69%) **11**. Schmp. 185–186° (aus  $\text{AcOEt}$ ). IR (KBr): 3090w, 3070w, 3040w (arom. C–H), 2940w, 2920w, 2890w (aliph. C–H), 1600m, 1490m, 1480m (C=C), 1165s, 1155s (P=O), 1135s, 1115s (C–O–C).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2,01–2,26 ( $m$ , 4  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 3,28 ( $d$ ,  $^2J(\text{P,H}) = 14,4$ , 2  $\text{PhCH}_2$ ); 3,59 ( $s$ ,  $\text{CH}_2(2)$ ,  $\text{CH}_2(3)$ ,  $\text{CH}_2(11)$ ,  $\text{CH}_2(12)$ ); 3,71–3,77 ( $m$ ,  $\text{CH}_2(5)$ ,  $\text{CH}_2(9)$ ,  $\text{CH}_2(14)$ ,  $\text{CH}_2(18)$ ); 7,23–7,35 ( $m$ , 10 arom. H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $J(\text{P,C})$ ): 28,99 ( $d$ ,  $^1J = 65,06$ , 4  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 38,17 ( $d$ ,  $^1J = 60,19$ , 2  $\text{PhCH}_2$ ); 64,42 ( $d$ ,  $^2J = 3,60$ , C(5), C(9), C(14), C(18)); 70,07 ( $s$ , C(2), C(3), C(11), C(12)); 132,21 ( $d$ ,  $^2J = 8,05$ , 2  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ); 129,81 ( $d$ ,  $^3J = 5,30$ , 4  $\text{C}_o$ ); 128,68 ( $d$ ,  $^4J = 2,54$ , 4  $\text{C}_m$ ); 126,76 ( $d$ ,  $^5J = 2,76$ , 2  $\text{C}_p$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): +45,3; +45,1; Int. 9:1. EI-MS (70 eV): 509 (3,  $[M + \text{H}]^+$ ), 508 (30,  $M^+$ ), 417 (7,  $[M - \text{C}_7\text{H}_7]^+$ ), 91 (100,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{52}\text{H}_{76}\text{NaO}_{12}\text{P}_4 \cdot \text{OH}$  (1058,05): C 59,08, H 7,37; gef.: C 58,70, H 7,50.

11.3. *Na/K-Austausch in 25 zu 26*. Eine Lsg. von 150 mg (0,29 mmol) Na-Komplex **25** in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 80 mg (0,60 mmol)  $\text{KClO}_4$  20 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man filtriert heiss und lässt in der Kälte kristallisieren. Nach dem Waschen mit Pentan wird eine farblose, kristalline Substanz erhalten. Schmp. 158–162°.

12. *Cryptand 12*. 12.1. *7,16-Dibenzyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diphosphacyclooctadecan (28)*. Bei 140° werden 1,38 g (3,60 mmol)  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  im Ölpumpenvakuum 3 h entwässert. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 50 ml abs. THF und rührt noch 1 h bei RT. Zur Suspension gibt man 630 mg (1,20 mmol) **11**, rührt 30 min bei RT. und versetzt dann bei 0° mit 480 mg (12,0 mmol)  $\text{LiAlH}_4$ . Nach 24 h Rühren bei 40° wird unter Eiskühlung vorsichtig mit 3 ml ges. Na/K-Tartrat-Lsg. hydrolysiert. Man rührt noch 2 h bei RT., versetzt mit 10 ml Benzol und filtriert über eine  $\text{N}_2$ -Fritte, die mit einer Schicht (ca. 1 cm) Kieselgel und zuunterst mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  belegt ist. Man wäscht mit 20 ml Benzol und dampft unter Schutzgas ein: 420 mg (73%) **28** als farbloser Feststoff, der wegen der Oxidationsempfindlichkeit ohne weitere Reinigung sofort weiter umgesetzt wird. Schmp. ca. 104–106°. IR (KBr): 3080w, 3035w (arom. C–H), 2820w, 2780w (aliph. C–H), 1610m, 1500m, 1450m (C=C), 1115s (C–O–C).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,60–2,00 ( $m$ , 4  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 2,85 ( $s$ , 2  $\text{PhCH}_2$ ); 3,51–3,67 ( $m$ ,  $\text{CH}_2(2)$ ,  $\text{CH}_2(3)$ ,  $\text{CH}_2(5)$ ,  $\text{CH}_2(9)$ ,  $\text{CH}_2(11)$ ,  $\text{CH}_2(12)$ ,  $\text{CH}_2(14)$ ,  $\text{CH}_2(18)$ ); 7,12–7,54 ( $m$ , 10 arom. H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $J(\text{P,C})$ ): 27,20 ( $q$ ,  $^1J = 15,93$ , 4  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 34,78 ( $q$ ,  $^1J = 11,22$ , 2  $\text{PhCH}_2$ ); 68,97 ( $q$ ,  $^2J = 4,94$ , C(5), C(9), C(14), C(18)); 70,24 ( $d$ , C(2), C(3), C(11), C(12)); 138,0 ( $q$ ,  $^2J = 4,49$ , 2  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ); 129,0 ( $d$ , 4  $\text{C}_o$ ); 128,33 ( $d$ , 4  $\text{C}_m$ ); 125,68 ( $d$ , 2  $\text{C}_p$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): –26,0; –26,4; Int. 1:1.

12.2. *1,10-Dibenzyl-4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diphosphoniabicyclo[8.8.8]hexacosan-dibromid (29)*. Zur Lsg. von 300 mg (0,63 mmol) **28** in 130 ml MeCN tropft man unter  $\text{N}_2$  in 3 h eine  $\text{N}_2$ -ges. Lsg. von 180 mg (0,66 mmol) Dibromid **13b** in 70 ml MeCN in der Siedehitze. Man erhitzt 45 h unter Rückfluss und dampft dann ein. Der viskose, ölige Rückstand wird mehrmals mit  $\text{Et}_2\text{O}$  durchgearbeitet, der verbleibende, teilkristalline

Rückstand, der in allen gängigen Solventien schwer löslich ist, wird im Ölpumpenvakuum von allen flüchtigen Produkten befreit. Eine weitere Reinigung von **29** gelingt nicht, die spektroskopischen Daten bestätigen aber dessen Bildung. Schmp. ca. 80–100°. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,99–2,39 (m, 6 CH<sub>2</sub>P<sup>+</sup>); 3,28 (d, <sup>1</sup>J(P,H) = 14,48, 2 PhCH<sub>2</sub>); 3,47–3,90 (m, 12 CH<sub>2</sub>O); 7,24–7,53 (m, 10 arom. H).

12.3. 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diphosphabicyclo[8.8.8]hexacosan-1,10-dioxid (**12**) und Bis(4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diphosphabicyclo[8.8.8]hexacosan-κO<sup>+</sup>,κO<sup>16</sup>-1,10-dioxid-κO<sup>1</sup>)natrium(I+) (**30** = [2 · **12** + Na]<sup>+</sup>). Zu einer Lsg. von 390 mg (0,52 mmol) **29** und 110 g (1,10 mmol) Benzaldehyd in 5,0 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt man unter Rühren 1 ml 50% NaOH-Lsg. Nach Zugabe von weiteren 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird über Nacht weiter gerührt. Man versetzt darauf mit 10 ml H<sub>2</sub>O und extrahiert die wässr. Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 20 ml). Die vereinten org. Phasen werden getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in 2,5 ml EtOH erhitzt, das in der Kälte auskristallisierende *trans*-Stilben abfiltriert und das Filtrat erneut eingedampft. Man rührt über Nacht in 5 ml Et<sub>2</sub>O, dekantiert, erhitzt den Rückstand in 5 ml AcOEt, dekantiert die klare, heisse AcOEt-Phase und lässt in der Kälte stehen. Über Nacht kristallisiert ein farbloser Feststoff: 34 mg (13%) **12**. Schmp. 186–188°. IR (KBr): 2980<sub>w</sub>, 2960<sub>w</sub> (aliph. C–H), 1170<sub>s</sub> (P=O), 1100<sub>s</sub> (C–O–C). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2,29 (dt, <sup>3</sup>J(H,H) = 6,70, <sup>2</sup>J(P,H) = 13,09, 6 CH<sub>2</sub>P); 3,59 (s, CH<sub>2</sub>(5), CH<sub>2</sub>(6), CH<sub>2</sub>(14), CH<sub>2</sub>(15), CH<sub>2</sub>(22), CH<sub>2</sub>(23)); 3,81 (dt, <sup>3</sup>J(H,H) = 6,70, <sup>3</sup>J(P,H) = 13,75, CH<sub>2</sub>(3), CH<sub>2</sub>(8), CH<sub>2</sub>(12), CH<sub>2</sub>(17), CH<sub>2</sub>(20), CH<sub>2</sub>(25)). <sup>13</sup>C-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, J(P,C)): 30,82 (d, <sup>1</sup>J = 64,4, 6 CH<sub>2</sub>P); 64,55 (d, <sup>2</sup>J = 3,37, C(3), C(8), C(12), C(17), C(20), C(25)); 70,08 (s, C(5), C(6), C(14), C(15), C(22), C(23)). <sup>31</sup>P-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): +48,0. EI-MS (70 eV): 442 (9, M<sup>+</sup>), 414 (37, [M – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 386 (8, [M – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>), 221 (20, [M/2]<sup>+</sup>), 91 (100, [O=PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>36</sub>H<sub>72</sub>NaO<sub>16</sub>P<sub>4</sub> · OH (924,83): C 46,75, H 7,96; gef.: C 48,19, H 8,66.

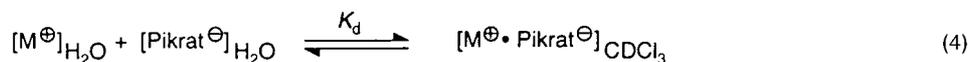
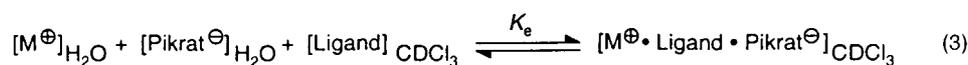
13. Herstellung der Alkalimetall- und Ammonium-pikrate. Zur Herstellung der Li-, Na-, K-, Rb-, Cs- und NH<sub>4</sub>-Pikrate wird eine Suspension von Pikrinsäure in H<sub>2</sub>O bei 60° mit der gesättigten Lsg. des jeweiligen Carbonats in H<sub>2</sub>O bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach Zugabe des doppelten Volumens H<sub>2</sub>O lässt man die Pikrate bei RT. auskristallisieren, saugt ab und wäscht die leuchtend gelben Niederschläge mit H<sub>2</sub>O. Die Rohprodukte werden mehrmals aus H<sub>2</sub>O, zum Schluss einmal aus EtOH umkristallisiert und mehrere Tage im Exsikkator über P<sub>2</sub>O<sub>10</sub> getrocknet. Die Extinktionskoeffizienten werden durch Messung von Standardlösungen (c = 5 · 10<sup>-4</sup> M bis 1 · 10<sup>-6</sup> M) erhalten (Tab. 9). Die K<sub>d</sub>-Werte werden aus der Literatur übernommen.

Tab. 9. Extinktionskoeffizienten in MeCN bei 380 nm und K<sub>d</sub>-Werte der Alkalimetall- und Ammonium-pikrate zwischen H<sub>2</sub>O und CDCl<sub>3</sub> bei 23–25°

Pikrat-Salz	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
ε [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	16900	16900	16900	16900	17700
K <sub>d</sub> · 10 <sup>3</sup> M <sup>-1</sup>	1,74	2,55	4,57	5,41	4,02

14. Bestimmung der K<sub>d</sub>-Werte durch Extraktion. Alle Versuche wurden bei 23–25° durchgeführt. Die Absorptionen wurden bei 380 nm gemessen. Die Konzentrationen der wässrigen Pikratsalze sind 0,015M, bis auf Rb und Cs, deren Konzentrationen 0,010M sind. Die Konzentration der Liganden sind 0,015M. In jedes der sechs Zentrifugengläser werden mit einer 1-ml Pasteurpipette 0,5 ml Pikrat-Salzlsg. (Ausnahme Rb und Cs: je 0,75 ml) und je 0,5 ml Ligandenslg. überführt. Die Zentrifugengläser werden sofort mit Gummistopfen verschlossen und 10 s zentrifugiert, dass sich die org. Phase absetzen kann. Dann werden die Proben 1 min intensiv geschüttelt und 10 min zentrifugiert. Mittels einer Mikroliter-Spritze werden 0,100 ml der org. Phase entnommen und in einen 5-ml Messkolben überführt, der mit MeCN aufgefüllt wird. Die Absorption jeder Probe wird gemessen und die K<sub>a</sub>- und ΔG°-Werte entsprechend Gl. 2–4 berechnet.

$$K_a = K_e/K_d; \quad -\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (2)$$



15. Kristallstrukturanalyse von **23**<sup>2)</sup>. Datenaufnahme: Siemens P4 mit CCD-Detektor, Graphitmonochromator, MoK $\alpha$ -Astrahlung ( $\lambda$  0,71071 Å) bei 193 K.  $\omega$ -Scan,  $2\theta$ -Bereich = 3,84–46,86°; Index-Bereich:  $-18 < h < 12$ ,  $-18 < k < 18$ ,  $-23 < l < 23$ ; 22096 gemessene Reflexe, davon 3773 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0,1146$ ), 2911 beobachtete Reflexe ( $F > 4\sigma(F)$ ).

Strukturbestimmung: C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>ClNaO<sub>9</sub>P<sub>2</sub>,  $M_r$  585,88, farbloses Fragment, Einkristallgrösse 0,35 × 0,3 × 0,2 mm, Kristallsystem orthorhombisch (Raumgruppe *Pbca*). Dimension der Einheitszelle:  $a = 16,1211(9)$  Å,  $b = 16,513(1)$  Å,  $c = 21,223(1)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 5649,8(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1,78$  mg/m<sup>3</sup>, Absorptionskoeffizient = 0,312 mm<sup>-1</sup>  $F_{000} = 2456$ .

Strukturlösung: Direkte Methoden (Siemens SHELXTL Vers. 5), vollständige Matrix, kleinste Fehlerquadrate, anisotropische  $U_{ij}$ -Werte für Nicht-H-Atome, fixiertes  $U_i$  für H-Atome in berechneter Position,  $R = 0,06683$ ,  $R_w = 0,1567$ , alle Daten  $R = 0,0802$ ,  $R_w = 0,1728$ , Gewichtung  $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0,0791P)^2 + 11,2258P$  mit  $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$ , 'goodness-of-fit' 1,107, Differenzpeaks 0,570/–0,541 e/Å<sup>-3</sup>.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495.  
 [2] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorf, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 16; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1972**, *11*, 16; J. H. Christensen, D. J. Eatough, R. M. Izatt, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 351.  
 [3] H. Stetter, J. Marx, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *59*, 607.  
 [4] J. M. Lehn, B. Dietrich, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2885; B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 15.  
 [5] E. Weber, F. Vögtle, *Inorg. Chem. Acta* **1965**, *45*, L65; F. Vögtle, *Chimia* **1979**, *33*, 239; J. M. Lehn, 'Structure and Bonding', Springer, Berlin, 1973, Vol. 16, S. 1; S. Patai, 'Supplement E', Wiley, New York, 1980; M. Hiroaka, 'Crown Compounds', Elsevier, Amsterdam, 1982; F. Vögtle, E. Weger, 'Host Guest Complex Chemistry, Macrocycles', Springer, Berlin, 1985; F. Vögtle, 'Supramolekulare Chemie', Teubner, Stuttgart, 1989.  
 [6] a) G. V. Bodrin, Y. M. Polikarpov, T. Y. Medved, M. I. Kabachnik, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1978**, 1930 (*Chem. Abstr.* **1978**, *89*, 21549499 kn); *Bull. Acad. Sci. SSSR* **1979**, 1700; b) J. O. Cabral, M. F. Cabral, M. G. B. Drew, S. N. Nelson, A. Rodgers, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *25*, L77.  
 [7] C. W. G. Answell, M. K. Cooper, K. P. Dancy, P. A. Duckworth, K. Hendrick, M. McPartlin, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 437.  
 [8] L. J. Kaplan, G. R. Weisman, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2226.  
 [9] E. P. Kyba, R. E. Davis, M. A. Fox, C. N. Clubb, S. T. Liu, G. A. Reitz, V. J. Scheuler, R. P. Kashyap, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1647.  
 [10] M. Ciampolini, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1429.  
 [11] G. Märkl, M. Hoferer, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3621.  
 [12] R. G. Helgeson, G. R. Weismann, J. I. Toner, T. L. Taruowski, Y. Chao, J. M. Mayer, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4928; J. M. Timko, S. S. Moore, D. M. Walba, P. C. Hiberty, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4207.  
 [13] H. K. Frensdorf, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4684.  
 [14] K. Timmer, D. H. M. W. Thewissen, J. W. Marsmann, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 248.  
 [15] W. E. Hill, J. G. Taylor, K. W. Meier, L. Manojivovic-Meier, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 833.  
 [16] R. C. Hinton, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2835.  
 [17] W. J. Bailey, S. A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3567.  
 [18] L. Horner, P. Beck, H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2088.  
 [19] L. Horner, A. Mentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *646*, 65.  
 [20] H. J. Christau, L. Chiche, F. Fallough, P. Hullot, G. Renard, H. J. Christol, *Nouv. J. Chem.* **1984**, *8*, 191.  
 [21] G. Märkl, A. Merz, *Synthesis* **1973**, 295.  
 [22] E. P. Kyba, S. T. Liu, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1613; L. Horner, W. D. Balzer, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1157; H. Fritzsche, U. Hasserodt, F. Korte, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1988.

<sup>2)</sup> Die kristallographischen Daten von **23** wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* unter der Nummer CCDC-178459 hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos angefordert werden bei: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ UK (fax: +44 (1223) 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [23] T. Imamoto, T. Oshiki, T. Onozawa, T. Kusumoto, K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5244; T. Imamoto, T. Takeyama, T. Kusumoto, *Chem. Lett.* **1985**, 1491.
- [24] T. Imamoto, T. Kusumoto, N. Suzuki, K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5301.
- [25] F. M. Menger, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 128.
- [26] D. I. Hughes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2374.
- [27] I. D. Owen, R. M. Truter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1831.
- [28] I. D. Owen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1066.
- [29] R. C. Hinton, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2835.
- [30] K. Ziegler, H. Holl, *Liebigs Ann. Chem.* **1937**, 528, 143.

Eingegangen am 8. Februar 2002