

SYNTHESE SYMMETRISCHER, MAKROCYCLISCHER PHOSPHORAMIDITE

I. Bauer , W. D. Habicher , P. G. Jones , H. Thönnessen & R. Schmutzler

To cite this article: I. Bauer , W. D. Habicher , P. G. Jones , H. Thönnessen & R. Schmutzler (1998) SYNTHESE SYMMETRISCHER, MAKROCYCLISCHER PHOSPHORAMIDITE, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 143:1, 19-31, DOI: [10.1080/10426509808045481](https://doi.org/10.1080/10426509808045481)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509808045481>



Published online: 04 Oct 2006.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 18



View related articles [↗](#)



Citing articles: 4 View citing articles [↗](#)

SYNTHESE SYMMETRISCHER, MAKROCYCLISCHER PHOSPHORAMIDITE

I. BAUER^a, W. D. HABICHER^{a*}, P.G. JONES^b, H. THÖNNESSEN^b and
R. SCHMUTZLER^b

^aInstitut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden, Mommsenstr. 13, D-01062 Dresden, Germany and ^bInstitut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30, D-38106 Braunschweig, Germany

(Received 30 June, 1998)

The reaction of phosphorous ester diamide **1** with bisphenol **2** did not lead to the expected asymmetric macrocycle **3** but instead in low yield to the symmetric macrocycle **4**. The structure of the *trans*-isomer of **4** was determined by X-ray diffractometry. The same phenomenon was observed in the reaction of phosphorous ester diamide **5** with bisphenol **6**, affording the symmetric macrocycle **7** as a mixture of *cis*- and *trans*-isomers. These results can only be explained by transesterification reactions which occur prior to the esterification of the phosphorous amide function.

Keywords: Macrocycles; phosphorous ester amides; transesterification; nmr spectroscopy; X-ray structure

EINLEITUNG

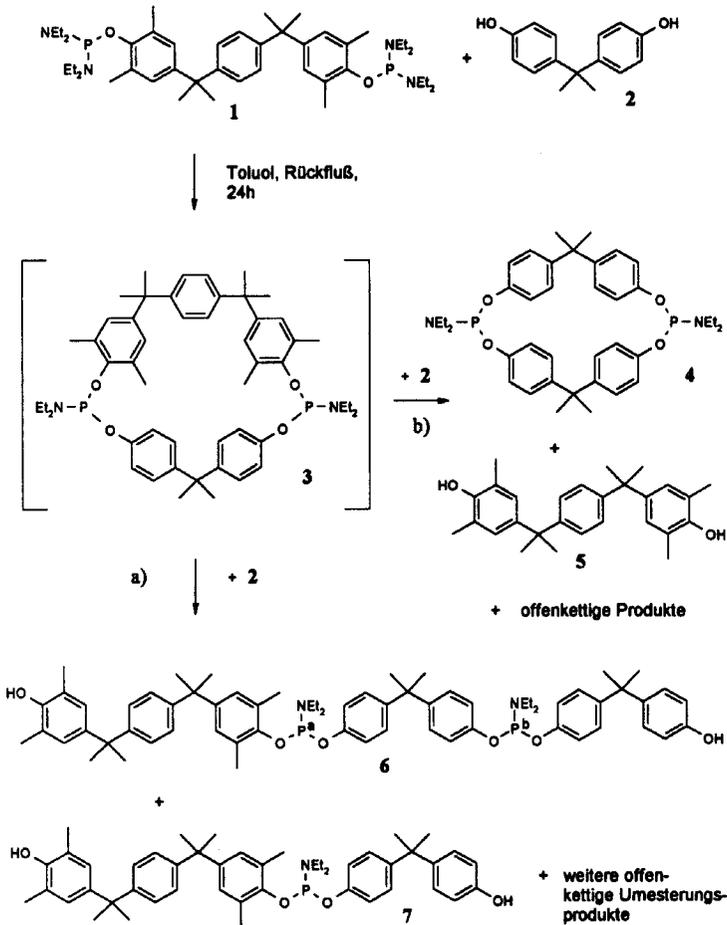
Phosphorhaltige Makrocyclen fanden in den letzten Jahren ein zunehmendes Interesse aufgrund ihrer interessanten Komplexierungseigenschaften. Es fällt dabei auf, daß bisher kaum Phosphormakrocyclen mit aromatischen Phosphit- und Phosphonitstrukturen beschrieben wurden^[1]. Nifantev^[2] und Blokhin^[3,4] synthetisierten macrocyclische Phenylphosphonite auf der Basis verschiedener zweikerniger Bisphenole in sehr guten Ausbeuten. Wir berichteten über die Synthese von makrocyclischen Phosphiten durch Umsetzung von zwei- und dreikernigen Bisphenolen mit

* Correspondence Author

Phosphorigsäure-monoester-dichloriden^[5]. Bei der Umsetzung von Bisphenol A mit einem aus dem gleichen Bisphenol synthetisierten Phosphordiamidit fanden Blokhin *et al.*^[6] nur offenkettige Produkte. In vorliegender Veröffentlichung wird die Reaktion von Bisphenolen mit einem Phosphordiamidit beschrieben, welches aus Tris(diethylaminophosphan) und einem dreikernigen Bisphenol hergestellt wurde.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Durch Umsetzung des Phosphorigsäure-monoester-diamids **1** mit Bisphenol **2** in siedendem Toluol erhält man nicht wie erwartet den unsymmetrischen Makrocyclus **3** (Schema 1). Neben offenkettigen Produkten entsteht der symmetrische Makrocyclus **4** als *cis,trans*-Gemisch in mäßiger Ausbeute. Die Bildung von **4** kann nur mit einer Umesterungsreaktion erklärt werden, bei der eine Bisphenoleinheit **5** durch ein Molekül **2** verdrängt wird und wobei erstaunlicherweise die Diethylaminogruppe erhalten bleibt. Wahrscheinlich wird bei der Reaktion von **1** mit **2** die Stufe des gewünschten, unsymmetrischen Makrocyclus **3** durchlaufen, der aber erneut von Bisphenol **2** angegriffen wird und in einer Substitutionsreaktion unter Abspaltung von Bisphenol **5** den symmetrischen Makrocyclus **4** liefert (Schema 1). Die Funktion des Bisphenols **5** als Abgangsgruppe könnte auf der Ringspannung des unsymmetrischen Makrocyclus **4** beruhen, da eine solch bevorzugte Umesterung gegenüber der Veresterung einer Phosphorigsäureamidfunktion selten beobachtet wird. Erfolgt der Angriff des Bisphenols **2** gleichzeitig an beiden Phosphoratomen des Zwischenproduktes **3** (Schema 1, Weg b), so wird der Makrocyclus **4** erhalten. Im Falle des Angriffs an einem Phosphoratom wird der makrocyclische Ring aufgespalten, und es sollte das offenkettige Produkt **6** gebildet werden (Schema 1, Weg a). Einen Hinweis auf dieses Produkt liefert das ³¹P-NMR-Spektrum, in dem neben den Signalen für *cis*-**4** und *trans*-**4** bei 147.5 und 147.9 ppm weitere Signale für offenkettige Phosphorigsäure-diester-monoamide bei etwa 143.6-140.8 ppm gefunden werden. Darunter sollten sich auch Signale für die Struktur **6** befinden, in der zwei unterschiedlich verknüpfte Phosphorigsäure-diester-monoamide vorliegen. Wie aus einem Vergleich mit der bekannten Verbindung *N,N*-Diethyl-di{4-[1(4-hydroxyphenyl)-1-methylethyl]-phenyl}-phosphoramidit (³¹P-NMR: $\delta = 141$)^[6], gefolgert werden kann, sind die Signale bei 140.9



SCHEMA 1: Reaktion von **1** mit dem Bisphenol **2** unter Bildung des Makrocyclus **4**.

und 140.8 ppm Phosphoratomen zuzuordnen, die mit zwei Einheiten Bisphenol **2** verknüpft sind (Schema 1, z.B. Verbindung **6** Phosphor b). Die Signale bei 143.6 und 143.4 ppm stehen für offenkettige Phosphorigsäure-diester-monoamide, in denen der Phosphor mit je einem Molekül **2** und **5** verbunden ist (Schema 1, z.B. Verbindung **6** Phosphor a). So wurde aus dem Reaktionsgemisch durch Chromatographie das offenkettige Phosphorigsäure diester-monoamid **7** angereichert, welches mittels

MALDI-TOF Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte und eine ^{31}P -NMR-Verschiebung von 143.6 ppm besitzt. Diese Verbindung kann ebenfalls nur im Zuge einer Umesterungsreaktion entstanden sein.

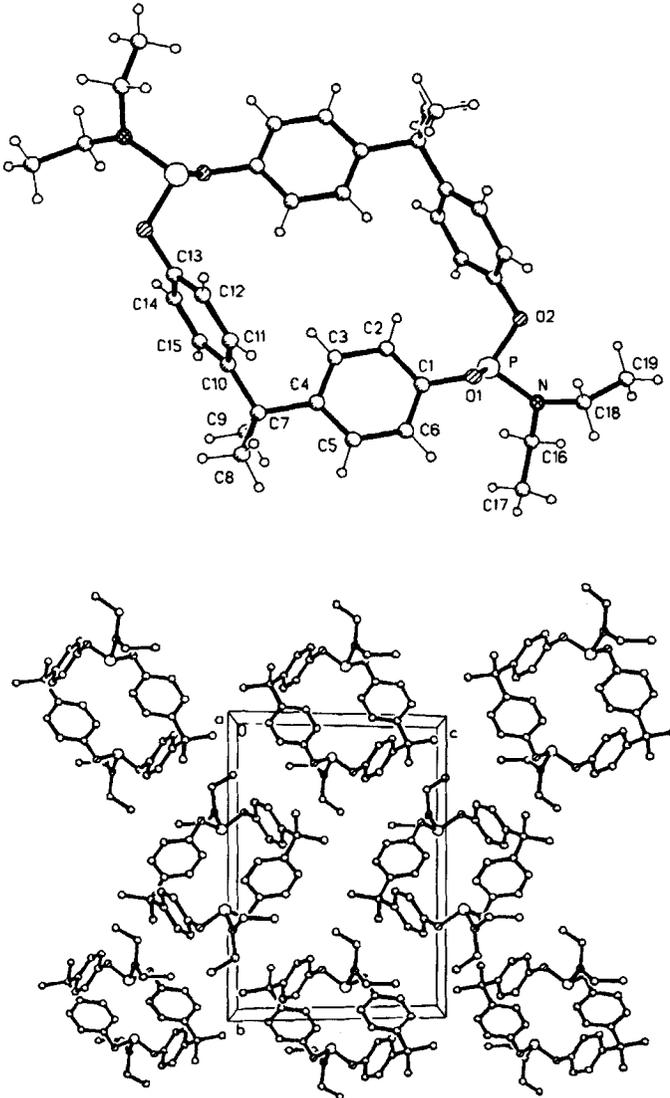


ABB. 1: Struktur der Verbindung *trans*-4 und Anordnung im Kristall

Die Struktur der Verbindung *trans-4* wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb.1, Tab.1,2). Sie besitzt kristallographische Inversionssymmetrie. Die unabhängigen Aromaten bilden einen Interplanarwinkel von 84,6°. Die mittleren Abweichungen der Phenylringe betragen 3 pm (C1-C6) und 0,5 pm (C10-C15). Der Aromat C10-C15 und dessen Symmetrieäquivalenter bilden zwei Wände des molekularen Hohlräume und liegen 766 pm auseinander.

TABELLE I: Atomkoordinaten von *trans-4*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>u(eq)</i>
P	736(1)	6244(1)	321(1)	29(1)
N	2367(2)	6800(1)	708(2)	31(1)
O(1)	-538(2)	6486(1)	1167(1)	37(1)
O(2)	-192(2)	6779(1)	-725(1)	39(1)
C(1)	-1237(3)	5891(1)	1654(2)	31(1)
C(2)	-2355(3)	5398(1)	1025(2)	33(1)
C(3)	-3028(3)	4808(1)	1535(2)	32(1)
C(4)	-2632(2)	4696(1)	2663(2)	27(1)
C(5)	-1514(3)	5207(1)	3276(2)	34(1)
C(6)	-822(3)	5798(1)	2777(2)	35(1)
C(7)	-3297(3)	4000(1)	3183(2)	33(1)
C(8)	-3433(3)	4149(2)	4386(2)	51(1)
C(9)	-2026(3)	3358(1)	3173(2)	49(1)
C(10)	-5040(2)	3787(1)	2518(2)	28(1)
C(11)	-6401(3)	4264(1)	2507(2)	33(1)
C(12)	-7993(3)	4094(1)	1913(2)	34(1)
C(13)	-8222(3)	3433(1)	1301(2)	31(1)
C(14)	-6903(3)	2955(1)	1280(2)	35(1)
C(15)	-5324(3)	3130(1)	1898(2)	35(1)
C(16)	3966(3)	6443(1)	1196(2)	37(1)
C(17)	4370(4)	6454(2)	2432(2)	56(1)
C(18)	2263(3)	7626(1)	804(2)	34(1)
C(19)	2862(3)	8040(2)	-103(2)	45(1)

TABELLE II: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von *trans-4*

P-N	164.4(2)	N-C(18)	146.4(3)
P-O(2)	165.5(2)	O(1)-C(1)	139.0(3)
P-O(1)	167.40(2)	O(2)-C(13)#1	139.5(3)
N-C(16)	146.3(3)		
N-P-O(2)	95.93(9)	C(16)-N-P	117.63(15)
N-P-O(1)	103.45(9)	C(18)-N-P	124.05(14)
O(2)-P-O(1)	95.89(9)	C(1)-O(1)-P	116.11(13)
C(16)-N-C(18)	117.13(17)	C(13)#1-O(2)-P	118.53(13)

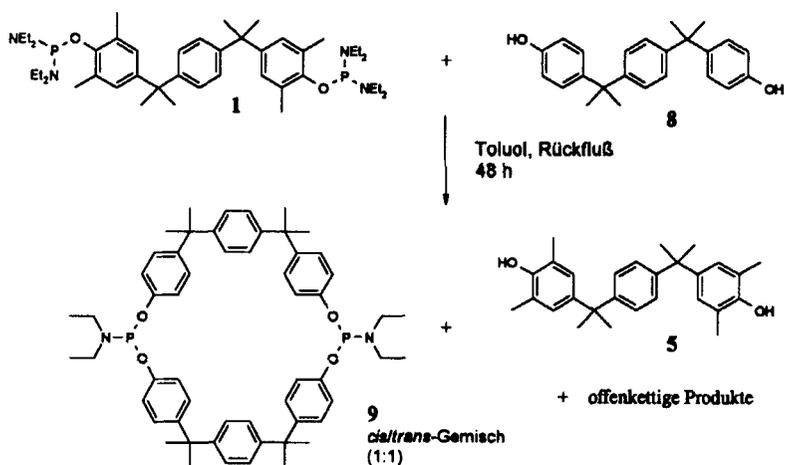
Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x-1,-y+1,-z

Das Phosphoratom ist wie erwartet pyramidal koordiniert, es liegt 80.3 pm außerhalb seiner α -Substituenten. Der größte Bindungswinkel am Phosphor ist N-P-O1 mit 103.45(9)°, die anderen Winkel sind mit 95.93(9)° (N-P-O2) und 95.89(9)° (O1-P-O2) nahezu identisch. Die Bindung P-O1 [167.4(2) pm] ist beinahe 2 pm länger als die Bindung des Phosphors zur anderen Phenoxygruppe [P-O2 165.5(2) pm]. Das Stickstoffatom ist planar koordiniert, wie die Winkelsumme von 358.8° zeigt. Den größten Winkel am Stickstoff bilden P und C18 mit 124.05(14)°, die anderen betragen 117.1(2)° (C16-N-C18) und 117.6(2)° (P-N-C16).

Ein ähnliches Ergebnis wird erhalten, wenn man anstelle des Bisphenols **2** das dreikernige Bisphenol **8** in der Reaktion mit **1** einsetzt. Dabei kann der symmetrische Makrocyclus **9** als *cis,trans*-Gemisch in rund 5%iger Ausbeute gewonnen werden (Schema 2). Auch hierbei läßt sich die Bildung nur über eine Umesterung eines Phosphorigsäure-diester-monoamides mit einem Phenol erklären. Das dabei abgespaltene Bisphenol **5** wurde chromatographisch isoliert.

EXPERIMENTELLER TEIL

¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten BRUKER AC-200 (200 MHz) und BRUKER AC-300 (300 MHz) aufgenommen und sind gegen internes Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$) oder Chloroform ($\delta = 7.25$) standardisiert. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Die



SCHEMA 2: Reaktion von **1** mit dem Bisphenol **8** unter Bildung des Makrocyclus **9**.

Genauigkeit der Angaben der J_{HH} -Kopplungskonstanten beträgt ± 0.3 Hz.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Geräten BRUKER AC-200 (50.3 MHz) und BRUKER AC-300 (75.5 MHz) aufgenommen. Als innerer Standard diente Chloroform ($\delta = 77.0$). Die Ermittlung der Multiplizitäten erfolgte nach dem DEPT-Verfahren. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Die Genauigkeit der Werte der J_{PC} -Kopplungskonstanten beträgt ± 0.8 Hz.

^{31}P -NMR-Spektren wurden an den Geräten BRUKER AC-200 (81.1 MHz) und BRUKER AC-300 (121.5 MHz) gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm-Werten relativ zu 85%iger Orthophosphorsäure als externem Standard ($\delta = 0.0$) mit positivem Vorzeichen für Signale, die bezüglich des Standards zu tieferem Feld verschoben sind, angegeben.

Die Atome in den Formeln sind nach ihrer magnetischen Nichtäquivalenz numeriert. Ausgeschlossen davon sind Nichtäquivalenzphänomene, die durch starre Konformationen der Moleküle verursacht werden.

Die IR-Spektren wurden auf einem NICOLET 250 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. MALDI-TOF-Massenspektren wurden auf einem KRATOS KOMPAKT MALDI II (Shimadzu Europa GmbH, Duisburg,) mit

einer N₂-Laser- quelle ($\lambda = 337$ nm), einer Pulsdauer von 3 ns, einer positiven Polarität und einer Beschleunigungsspannung von 20 kV aufgenommen.

Schmelzpunkte wurden auf einem Boëtius Heitzischmikroskop bestimmt und sind korrigiert. Elementaranalysen wurden mit einem CHN-S-Analyser 1108 der Firma Carlo Erba bestimmt.

Bisphenol **5** wurde freundlicherweise von MITSUI PETROCHEMICALS CO zur Verfügung gestellt.

Die Nomenklatur der Verbindungen nach IUPAC wurde unter Zuhilfenahme des Computerprogramms ACD/Name, Version 2.51 (Advanced Chemistry Development Inc.) ermittelt.

Kristallstrukturanalyse von Verbindung *trans-4*

Kristalldaten

C₃₈H₄₈N₂O₄P₂, $M_r = 658.72$, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, $a = 815.1(3)$ pm, $b = 1763.3(7)$ pm, $c = 1239.7(5)$ pm, $\beta = 101.70(3)^\circ$, $V = 1.7448(12)$ nm³, $Z = 2$, $D_x 1.254$ Mg m⁻³, $\lambda(MoK\alpha) = 71.073$ pm, $\mu = 0.167$ mm⁻¹, $F(000) = 704$, $T = -130^\circ\text{C}$.

Datensammlung und -reduktion

Ein farbloses Prisma ca. $0.6 \times 0.45 \times 0.35$ mm wurde in Inertöl montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Stoe STADI4 mit Siemens LT-2 Tieftemperaturzusatz) gebracht. Bis $2\Theta_{max} 50^\circ$ wurden 4241 Intensitäten gemessen, von denen 3063 unabhängig waren ($R_{int} 0.021$). Gitterkonstanten wurden aus $\pm\omega$ -Winkeln von 50 Reflexen im 2Θ Bereich $20\text{--}23^\circ$ verfeinert.

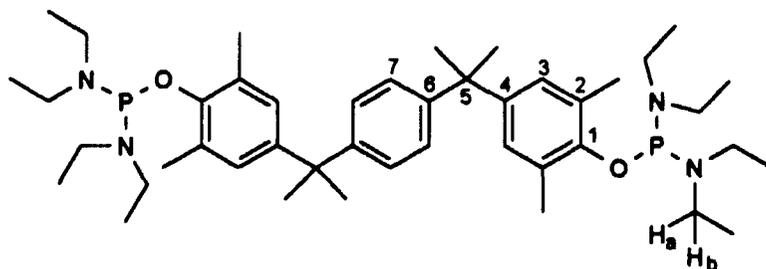
Strukturlösung und -verfeinerung

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop an $F^{[2]}$ verfeinert (Programm "SHELXL-93", G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). H-Atome wurden mit einem Riding-Modell bzw. mit starren Methylgruppen berücksichtigt. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0425P)^2 + 1.1009P]$, mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. Der endgültige $wR(F^2)$ betrug 0.107, mit konventionellen $R(F)$ 0.043 für 212 Parameter. $S 1.04$, max. $\Delta/\sigma < 0.001$, max. $\Delta\rho 212$ e nm⁻³. Atomkoordinaten sind in Tabelle I, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in

Tabelle II zusammengefaßt. Vollständige Kristallstrukturdaten wurden als "supplementary publication no. CCDC101610" beim Cambridge Crystallographic Data Centre deponiert. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CD21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

***N,N,N',N'*-Tetraethyl-[4-(1-(4-[1-(4-[[1,1-bis(diethylamino)phosphino]oxy)-3,5-dimethylphenyl]-1-methylethyl]phenyl)-1-methylethyl)-2,6-dimethylphenyl]-phosphordiamidit (1)**

19.76 g (49.2 mmol) Bisphenol **5** werden zusammen mit 24.3 g (98.4 mmol) $P(\text{NEt}_2)_3$ mit 50 ml Toluol versetzt. Nach dem Erhitzen lösen sich die Komponenten. Die Mischung wird 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt eine nach wenigen Stunden auskristallisierende Masse, die aus Acetonitril/Toluol umkristallisiert werden kann, zurück. Man erhält 33.5 g (91%) Phosphorigsäure-esteramid **1** als farblose, kristalline Substanz (Schmp.: 135–139°C).



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 129.2$. ^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): $\delta = 7.16$ (s, 4 H, 3- oder 7-H), 7.03 (s, 4 H, 3- oder 7-H), 3.11–3.00 (m, 16 H, $\text{NCH}_a\text{H}_b\text{CH}_3$), 2.33 (s, 12 H, 2-Me), 1.62 (s, 12 H, 5-Me), 0.98 (t, $J = 7.1$ Hz, 24 H, NCH_2CH_3), ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta = 151.6$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, C-1), 149.1 (C-6), 145.4 ($^5J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, C-4), 130.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.3$ Hz, C-2), 128.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.2$ Hz, C-3), 127.3 (C7), 42.7 (C-5), 40.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.5$ Hz, NCH_2CH_3), 31.8 (5-Me), 19.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, 2-Me oder zwei Singulets für zwei nichtäquivalente 2-Me aufgrund

gehinderter Rotation), 15.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, NCH_2CH_3). IR (KBr): $\nu = 2965$ cm^{-1} (C-H), 2928, 2895 (C-H), 2865 (C-H), 1482, 1460, 1375 (H-C-H), 1363, 1223, 1191, 1176, 1124, 1012 (P-O-C), 925, 909, 901, 868, 835, 803. $\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2$ (751.0) Ber.: C 70.36 H 9.66 N 7.46% Gef.: C 70.50 H 9.93 N 7.39 %

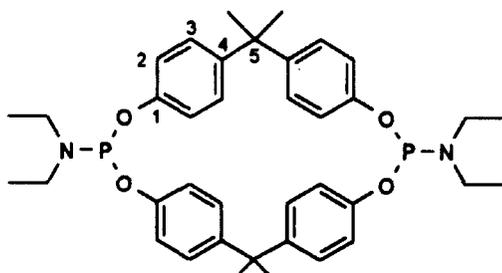
Umsetzung von 1 mit Bisphenol 2 unter Erhalt von N8,N8,N20,N20,-Tetraethyl-2,2,14,14-tetramethyl-7,9,19,21-tetraoxa-8,20-diphosphapentacyclo-[20.2.2.2^{3,6}.2^{10,13}.2^{15,18}]dotriaconta-1(24), 3,5,10,12,15,17,22,25, 27,29,31-dodecaen-8,20-diamin (4)

5.0 g (6.7 mmol) Phosphorigsäure-amid-ester **1** werden zusammen mit 1.52 g Bisphenol **2** (6.7 mmol) in 500 ml Toluol gelöst und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein gelbes, viskoses Öl. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt u.a. folgende Signale:

^{31}P -NMR, δ [ppm] (CDCl_3 , 121.5 MHz)	Anteil [%]	Zuordnung
147.9 bzw. 147.5	8 bzw. 8	Makrocyclus 4 (<i>cis</i> - bzw. <i>trans</i> -Isomer)
143.6, 143.4, 141.5,	5, 35, 7,	offenkettige Phosphorigsäure-diester-
140.9, 140.8	15, 15 ^[a]	monoamid-einheiten von z.B. 6 und 7)
129.9	6 ^[a]	Phosphorigsäure-monoester-diamid (Struktureinheit des Ausgangsstoffs 1)

[a] Der Anteil bezieht sich nur auf den ^{31}P -NMR-Peak, da dieser nicht einer bestimmten Verbindung zugeordnet werden kann.

Das Rohprodukt wird mit Diethylether versetzt und 24 h bei 0°C stehengelassen. Dabei bleibt **4** als *cis,trans*-Gemisch ungelöst zurück und kann abfiltriert werden (Schmelzbereich: 185–197°C). Durch fraktioniertes Kristallisieren aus trockenem *n*-Hexan wurde das *trans*-Isomer des makrocyclischen Phosphorigsäure-ester-amids **4** angereichert. Aus CHCl_3 wurden durch langsames Eindampfen Einkristalle von *trans*-**4** gewonnen. Durch Säulenchromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch bestehend aus Toluol und Diethylether im Verhältnis 4:1 konnte das Phosphorigsäure-diester-monoamid **7** ($R_f = 0.42$) angereichert werden.

**4** *cis,trans*-Isom***trans-4***

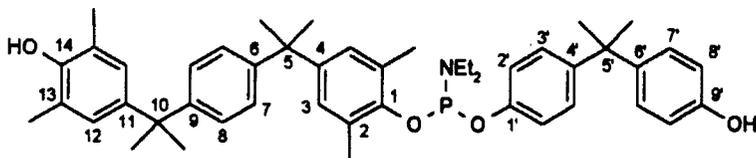
^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121.5 MHz): $\delta = 147.5$ (quint., $^3J_{\text{PH}} = 12.2$ Hz).
 ^1H -NMR (CDCl_3 , 300.1 MHz): $\delta = 6.94$ (d, $J = 8.6$ Hz, 8 H, 2-H oder 3-H), 6.56 (d, $J = 8.6$ Hz, 8 H, 2-H oder 3-H), 3.34–3.23 (qd, 8 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $^3J_{\text{PH}} = 10.5$ Hz, NCH_2CH_3), 1.55 (s, 12 H, 5-Me), 1.18 (t, $J = 7.1$ Hz, 12 H, NCH_2CH_3). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 151.4$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, C-1), 145.8 (C-4), 127.8 (C3), 120.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz, C-2), 42.0 (C-5), 38.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 21.4$ Hz, NCH_2CH_3), 30.8 (5-Me), 15.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz, NCH_2CH_3). IR (KBr): $\nu = 2968$ cm^{-1} (C-H), 2930, 2920 (C-H), 2886 (C-H), 1603 (C = C_{ar}), 1505 (C = C_{ar}), 1466, 1376 (H-C-H), 1362, 1241, 1215, 1206, 1173, 1100, 1080, 1026 (P-O-C), 1015, 943, 873, 852, 837.

cis-4

Die ^{31}P -NMR -Verschiebung stammt aus dem Rohprodukt (1:1 mit *trans-4* vorliegend). ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121.5 MHz): $\delta = 147.9$ (quint., $^3J_{\text{PH}} = 9.2$ Hz).

***rac*(±)-*N,N*-Diethyl-[4-(1-(4-[1-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-1-methylethyl]phenyl)-1-methylethyl)-2,6-dimethylphenyl]-4-[1-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-ethyl]phenyl-phosphoramidit (7)**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 121.5 MHz): $\delta = 143.6$. ^1H -NMR (CDCl_3 , 300, MHz): $\delta = 7.11$ (s, 4 H, 3,12- oder 7,8-H), 7.06 (d, $J = 8.7$ Hz, 4 H, 3', 7'-H), 6.84 (s, 4 H, 3,12- oder 7,8-H), 6.77 (d, $J = 7.9$ Hz, 2 H, 2'- oder



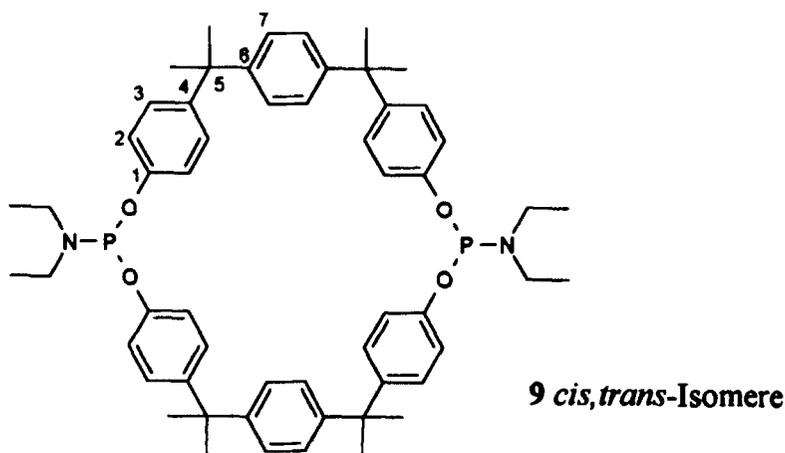
9'-H), 6.70 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, 2'- oder 9'-H), 4.55 (s, br., 1 H, OH), 3.35–3.20 (m, 4 H, NCH_2CH_3), 2.20 (s, 12 H, 1-Me, 13-Me), 1.63 (s, 12 H, 5-Me, 10-Me), 1.61 (s, 6 H, 5'-Me), 1.15–1.03 (m, 6 H, NCH_2CH_3). MALDI-TOF-MS (Matrix 1,8,9-Trihydroxyanthrazen); m/z (%): 733 (100) $[\text{MH}^+]$.

***N*13,*N*13,*N*30,*N*30-Tetraethyl-2,2,7,7,19,19,24,24-octamethyl-12,14,29,31-tetraoxa-13,30-diphosphaheptacyclo-[30.2.2.2^{3,6,2}8,11.2^{15,18,2}20,23.2^{25,28}]hexatetraconta-1(34),3,5,8,10,15,17,20,22,25,27,32,35,37,39,41,43,45-octadecaen-13,30-diamin (9)**

1.00 g (1.3 mmol) Phosphorigsäure-ester-amid **1** werden zusammen mit 0.46 g Bisphenol **8** (1.3 mmol) in 500 ml Toluol gelöst und 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein gelbes, viskoses Öl. Das Rohprodukt wird mit Diethylether versetzt und einen Tag bei 0°C stehengelassen. Makrocyclus **9** bleibt ungelöst zurück und wird abfiltriert. Man erhält 56 mg (4.8%) Makrocyclus **9** als *cis,trans*-Gemisch in Form einer weißen, kristallinen Substanz mit einem Schmelzbereich von 185–191°C.

Durch Säulenchromatographie des als Rohprodukt erhaltenen Öls an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch bestehend aus Toluol/Diethylether im Verhältnis 4:1 konnte das Bisphenol **5** isoliert werden ($R_f = 0.49$). Schmelzpunkt, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren stimmen mit denen des kommerziellen Produktes (MITSUI PETROCHEMICALS CO.) überein.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 121.5 MHz): $\delta = 140.1, 140.0$ (*cis*- bzw. *trans*-Isomer). ^1H -NMR (CDCl_3 , 300.1 MHz): $\delta = 7.10$ (d, $J = 8.7$ Hz, 8 H, 2- oder 3-H), 7.07 (s, 8 H, 7-H), 6.92 (d, $J = 8.7$ Hz, 8 H, 2- oder 3-H), 3.29–3.18 (m, 8 H, NCH_2CH_3), 1.62 (s, 24 H, 5-Me), 1.11 (t, $J = 7.1$ Hz, 12 H, NCH_2CH_3), ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 151.6$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz, C-1), 147.7, 145.0 (C-4, C6), 127.8, 126.2 (C-3, C-7), 119.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.6$ Hz, C-2), 42.0 (C-5), 38.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 21.3$ Hz, NCH_2CH_3), 30.7



(5-Me), 14.8 (d, $^3J_{PC} = 3.6$ Hz, NCH_2CH_3). MALDI-TOF-MS (Matrix 1,8,9-Trihydroxyanthrazen); m/z (%): 895 (100) $[MH^+]$.

Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Bei MITSUI PETROCHEMICALS CO möchten wir uns für die freundliche Bereitstellung des Bisphenols **5** bedanken.

Literatur

- [1] A.M. Caminade, J.P. Majoral, *Chem. Rev.*, **94**, 1183 (1994).
- [2] E. E. Nifantev, Y.I. Blokhin and M. Y. Ergashov, *Dokl. Akad. Nauk.*, **325**, 73 (1992).
- [3] Y. I. Blokhin, D. V. Gusev, V. K. Belsky and A. I. Stash, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **102**, 143 (1995).
- [4] Y. I. Blokhin, F. M. Galiaskarova, D. V. Gusev, M. Y. Ergashov, V. K. Belsky and E. E. Nifantev, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **111**, 170 (1996).
- [5] I. Bauer, W.D. Habicher, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, in press.
- [6] Y.I. Blokhin, D.V. Gusev, N.R. Sokolinskaja, E.E. Nifantev, *Izvest. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, 2369, (1996).