

Stabilität dieser Verbindungen hängt offenbar auch damit zusammen, daß in den zentralen Baueinheiten $\{\text{Mo}(\text{S}_2)_2\text{Mo}\}^{[2]}$, $\{\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3\}$ (in (1)) und wahrscheinlich $\{\text{Mo}_4\text{S}_4\}^{[6]}$ nur dreibindiger Schwefel vorkommt (zur geringen Reaktivität vgl. [3]).

Arbeitsvorschrift

Zur rotbraunen Lösung von 2.0 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 1.5 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in 30 ml Wasser gibt man 30 ml gesättigte Ammoniumpolysulfid-Lösung und erwärmt 1 h auf 40–50°C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert und das Filtrat 3 bis 4 h auf ca. 90°C erhitzt. (1) fällt in Form dunkelroter Kristalle aus. Die Kristalle werden mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, H_2O , Ethanol, CS_2 und Ether gewaschen; Ausbeute: 0.5 g. Auf direktem Wege kann (1) auch durch Zugabe von $\text{MoCl}_4(\text{C}_3\text{H}_5\text{N})_2$ zur Polysulfidlösung erhalten werden (die hohe Bildungstendenz ist vergleichbar mit der von $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Eingegangen am 25. April 1978 [Z 994]

- [1] R. B. King, Prog. Inorg. Chem. 15, 287 (1972).
 [2] A. Müller, W.-O. Nolte, B. Krebs, Angew. Chem. 90, 286 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 279 (1978).
 [3] H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).
 [4] Über Einzelheiten der Röntgen-Strukturanalyse wird später berichtet. Der Wassergehalt ergibt sich aus Elementaranalyse und TG, konnte aber in der Strukturanalyse noch nicht abschließend bestätigt werden.
 [5] Aufgrund der Kopplungen in den Ringsystemen gilt die Bezeichnung der Schwingungen nur näherungsweise.
 [6] Die zentrale Einheit liegt bereits in $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MoS}]_4$ vor (vgl. [3]).

Komplex-Stabilisierung durch zweigegabelte Wasserstoffbrückenbindungen: Bis[2-(*o*-methoxyphenoxy)ethoxyethyl]ether-Thioharnstoff^[***]

Von Il-Hwan Suh und Wolfram Saenger^[*]

Chirale Kronenether sind von besonderem Interesse, da ihre Einschlußkomplexe mit ionischen oder neutralen Gastmolekülen zur Trennung racemischer Gemische benutzt werden können^[1]. Röntgenographische Untersuchungen zeigten, daß solche Komplexe durch $\text{—NH}_3^+ \cdots \text{O—}$ oder $\text{C—H} \cdots \text{O—}$ Wechselwirkungen zwischen dem Gast und Sauerstoffatomen des Kronenethers stabilisiert werden^[2]. Sterische Einschränkungen der Komplexbildung bei cyclischen Kronenethern entfallen weitgehend bei linearen Polyethern^[3]. Kürzlich bestimmten wir die Strukturen einiger Komplexe von Metallionen mit linearen Polyethern und fanden, daß die Kationen mit allen Heteroatomen koordiniert sind^[4]. Um die Art der Wechselwirkungen zwischen ungeladenen Partnern kennenzulernen, haben wir nun das 1 : 1-Addukt aus Thioharnstoff und Bis[2-(*o*-methoxyphenoxy)ethoxyethyl]ether (1)^[5] untersucht.

(1) wurde aus Aceton in blättchenförmigen, gelblichen Kristallen erhalten, $\text{Fp} = 97\text{--}98^\circ\text{C}$; Raumgruppe Cc, Zellkonstanten $a = 9.507$, $b = 21.200$, $c = 12.817 \text{ Å}$, $\beta = 95.91^\circ$. 1197 Diffraktometerdaten wurden in $2\theta/\omega$ -Abtastung mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) gemessen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und bis $R = 2.9\%$ verfeinert (Abb. 1).

Im Komplex (1) ist das Thioharnstoff-Molekül durch acht $\text{NH} \cdots \text{O}(\text{Ether})$ -Wasserstoffbrücken mit allen sieben Sauer-

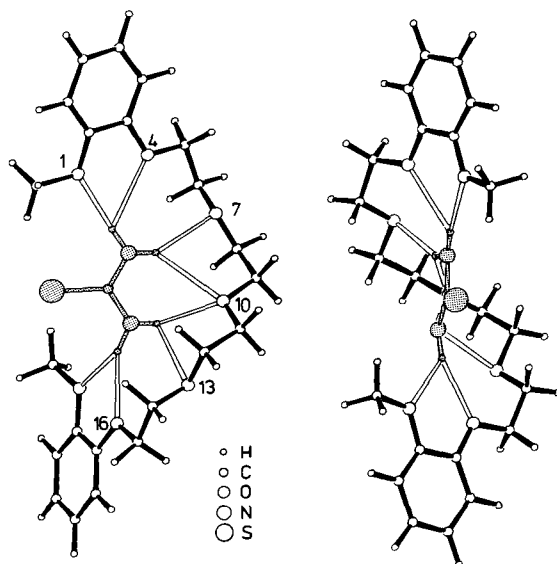


Abb. 1. Struktur des Komplexes (1), Blickrichtung senkrecht zur Thioharnstoff-Ebene (links) und parallel zum $\text{S} \cdots \text{O}(10)$ -Vektor (rechts; die pseudo-zweizählige Symmetrie des Komplexes wird deutlich). Wasserstoffbrückenbindungen sind durch doppelte Linien angedeutet, das Thioharnstoff-Molekül ist schraffiert. $\text{H} \cdots \text{O}$ -Abstände [Å] in der Reihenfolge von O(1) bis O(19): 2.05, 2.64, [2.27, 2.41], 2.14, 2.71, [2.12, 2.39] (die Zahlen in eckigen Klammern gelten für zweigegabelte Wasserstoffbrücken).

stoffatomen des Liganden koordiniert, wobei das zentrale O(10)-Atom zwei Bindungen eingeht. Die Konformation des Polyethers ermöglicht es dem Thioharnstoff, alle vom mehrzähligen Partner angebotenen Kontakte auszunutzen. Dabei werden stereochemische Regeln nicht verletzt, d. h. alle Torsionswinkel CCOC und COCC entlang der Polyether-Kette sind *trans*-, die Winkel OCCO hingegen *gauche*-ausgerichtet, wie schon an den Komplexen linearer Polyether mit Metallkationen beobachtet wurde^[6]. In diesen Komplexen sind die Liganden jedoch fester um das kleine Kation (Radius $\approx 1 \text{ Å}$) gewickelt, um Koordination mit allen Donoratomen zu ermöglichen, während der Ligand im Komplex mit Thioharnstoff (Radius $\approx 2 \text{ Å}$) eine gestrecktere Konformation aufweist. In beiden Komplextypen erkennt das Wirtsmolekül (der Ligand) den Gast (Kation oder Thioharnstoff) durch mehrere relativ schwache Wechselwirkungen und paßt sich dessen Geometrie an – eine notwendige und vielversprechende Voraussetzung, um Polyether-Liganden für spezifische Zwecke zu entwerfen.

Wasserstoffbrückenbindungen zu Ether-Sauerstoffatomen sind selten, im Komplex (1) liegen sogar zweigegabelte Brücken vor, die bisher nur in wenigen Fällen sicher nachgewiesen wurden^[7]. Diese Bindungen sind mit $\text{N} \cdots \text{O}$ -Abständen im Bereich von 3.059(5) bis 3.258(5) Å länger als vergleichbare Abstände zwischen Amino- (oder Imino-)Gruppen und Keto-Sauerstoffatomen von ca. 2.90 Å, ein Indiz für die geringe Bindungsstärke. Die Abstände $\text{N}(1) \cdots \text{O}(10)$ und $\text{N}(2) \cdots \text{O}(10)$, 3.258(5) bzw. 3.059(5) Å, unterscheiden sich wohl deshalb, weil sich in der Mitte des Komplexes die Atome drängen, während die $\text{N} \cdots \text{O}$ -Abstände für die äquivalenten Sauerstoffatome O(1), O(19); O(4), O(16); O(7), O(13) vergleichbar werden.

Anhand von Röntgenbeugungsdaten lassen sich Wasserstoffatome nicht sehr genau lokalisieren, deshalb wurden die NH -Wasserstoffatome mathematisch in „ideale“ Positionen gebracht, die durch Neutronenbeugung an Thioharnstoff bestimmt worden waren^[8]. Nach den Kriterien von Donohue^[9] finden wir zweigegabelte Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{H} \cdots \text{O}$ -Abstand kleiner als der van-der-Waals-Abstand von 2.60 Å) zwischen N(1) und O(7), O(10) sowie zwischen N(2) und O(16), O(19). Normale Wasserstoffbrückenbindungen bestehen zwischen N(1) und O(1) sowie zwischen N(2) und O(10). Keine Wechselwirkungen ($> 2.6 \text{ Å}$) lassen sich zwischen N(1),

[*] Prof. Dr. W. Saenger, Dr. I.-H. Suh [**]
 Abteilung Chemie, Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin
 Hermann-Rein-Strasse 3, D-3400 Göttingen

[**] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat.

[***] 4. Mitteilung über Strukturen von Polyether-Komplexen. – 3. Mitteilung: I.-H. Suh, W. Saenger, Acta Crystallogr., im Druck.

O(4) und zwischen N(2), O(13) erkennen (vgl. Abb. 1). Diese Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungen ist nur für den kristallinen Zustand gültig. In Lösung sollten sich aufgrund eines dynamischen Gleichgewichts alle NH-Wasserstoffatome gleichartig an Bindungen zu Ether-Sauerstoffatomen beteiligen.

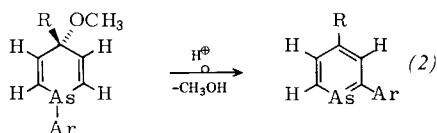
Eingegangen am 28. April 1978 [Z 1000]

- [1] C. J. Pedersen, J. Org. Chem. 36, 1690 (1971); D. J. Cram, J. M. Cram, Science 183, 803 (1974); D. J. Cram, R. C. Helgeson, L. R. Sousa, J. M. Timko, M. E. Newcomb, P. Moreau, F. DeYong, G. W. Gokel, D. H. Hoffman, L. A. Domer, S. C. Peacock, K. Madan, L. Kaplan, Pure Appl. Chem. 43, 327 (1975); A. el Basyong, J. Klimes, A. Knöchel, J. Oetzler, G. Rudolph, Z. Naturforsch. B31, 1192 (1976).
- [2] I. Goldberg, Acta Crystallogr. B31, 754 (1975); Abstr. 051 M Third Eur. Crystallogr. Meet., Zürich 1976.
- [3] F. Vögtle, H. Sieger, Angew. Chem. 89, 410 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 396 (1977); W. Raßhofer, G. Oepen, F. Vögtle, Chem. Ber. 111, 419 (1978).
- [4] W. Saenger, H. Brand, B. S. Reddy, I.-H. Suh, G. Weber, noch unveröffentlicht.
- [5] W. Raßhofer, F. Vögtle, Tetrahedron Lett. 1978, 309.
- [6] I.-H. Suh, W. Saenger, Acta Crystallogr., im Druck.
- [7] J. Donohue in A. Rich, N. Davidson: Structural Chemistry and Molecular Biology, Freeman, San Francisco 1968, S. 443.
- [8] M. M. Elcombe, J. C. Taylor, Acta Crystallogr. A24, 410 (1968).

4-Alkoxy-1-phenyl-phosphacyclohexadien → 1-Alkoxy-1-phenyl-λ⁵-phosphorin-Umlagerung

Von Gottfried Märkl, Rainer Liebl und Alois Hüttner[*]

4-Alkyl- oder 4-aryl-substituierte 1-Aryl-4-methoxy-1-arsa-2,5-cyclohexadiene (1) lagern sich H⁺-katalysiert in 2-Aryl-λ³-arsenine (2) um^[1].



Die analog (1) leicht zugänglichen 4-alkyl- oder 4-aryl-substituierten 4-Alkoxy-1-aryl-1-phospha-2,5-cyclohexadiene (3)^[2] verhalten sich völlig anders. Mit katalytischen Mengen

p-Toluolsulfonsäure in Benzol (25°C, 12 h) ergeben sie in guten Ausbeuten die entsprechenden 1-Alkoxy-1-phenyl-λ⁵-phosphorine (4), die ersten C-monosubstituierten λ⁵-Phosphorine (Tabelle 1).

Die ³¹P-NMR-Verschiebungen (CDCl₃, H₃PO₄ ext., PH-Breitbandentkopplung) von (4a), (4b) und (4c) (δ = -40,4, -40,2 bzw. -38,3) sind mit denen von 1,1-Dimethoxy- und 1-Diethylamino-1-ethoxy-2,4,6-triphenyl-λ⁵-phosphorin (δ = -65,2 bzw. -45,0)^[9] im Einklang.

Das unterschiedliche Verhalten von (1) und (3) wird durch die größere P—C-Bindungsenergie (65 kcal/mol)^[3] gegenüber der As—C-Bindungsenergie (≈ 50–55 kcal/mol)^[4] erklärt; die höhere Stabilität der λ⁵-Phosphorine verglichen mit der der λ⁵-Arsenine ist mitbestimmend.

Die folgenden Befunde sprechen dafür, daß die Umlagerung (3) → (4) vorwiegend intramolekular über die planaren^[5] Phosphorinium-Ionen (5) verläuft (Phosphorinium-Ionen wurden schon als Zwischenstufe bei der Bildung von λ⁵-Phosphorinen aus Triarylpyryliumsalzen und Phenylphosphan formuliert^[6]):

1. Die bei der Synthese erhaltenen Gemische von *cis*-(3) und *trans*-(3) lagern sich mit gleicher Geschwindigkeit wie die reinen Isomeren zu (4) um.

2. Im Kreuzungsexperiment von (3a) und (3e) entstehen praktisch ausschließlich die aus der intramolekularen Umlagerung resultierenden λ⁵-Phosphorine (4a) und (4e); die Produkte (4b) und (4d) einer intermolekularen Umlagerung bilden sich nur in relativen Ausbeuten unter 10 %.

3. Wird die Umlagerung (3) → (4) nicht in Benzol, sondern in Alkoholen HOR' durchgeführt, dann konkurriert HOR' trotz des großen Überschusses nur in beschränktem Maß mit dem durch Etherspaltung freigesetzten Alkohol HOR' um (5). Die Umlagerung von (3c) (R' = CH₃) in Ethanol, Isopropylalkohol bzw. *tert*-Butylalkohol liefert neben (4c) die λ⁵-Phosphorine der Konkurrenzreaktion in Ausbeuten von 80, 40 bzw. 15 %. Thioalkohole und Phenole können nicht um (5) konkurrieren.

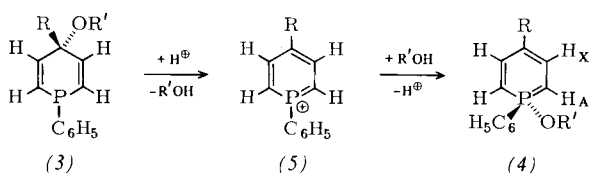


Tabelle 1. Physikalische Daten der 4-substituierten 1-Alkoxy-1-phenyl-λ⁵-phosphorine (4).

| | R R' | Ausb. [%] | Fp [°C] [a] | ¹ H-NMR (CDCl ₃) [b] δ | MS (70 eV) (rel. Int. [%]) | UV (EtOH) λ _{max} [nm] (ε) |
|------|---|--------------|----------------|---|--|---|
| (4a) | <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ CH ₃ | 75 | 71 | OCH ₃ : 3.05 (d), J _{PH} = 13 Hz; H _A : 4.79 (2 d), J _{HAHX} = 11,2, J _{PHA} = 9,5 Hz; H _X : 7.31 (2 d), J _{PHX} = 34 Hz | M ⁺ , 286 (71); [M—C ₃ H ₇] ⁺ , 243 (100); [C ₆ H ₅ —P—OCH ₃] ⁺ , 139 (52); [C ₆ H ₅ PH] ⁺ , 109 (36) | 358 (4600) 329 (3900) |
| (4b) | (CH ₃) ₃ C CH ₃ | 55 | 58 | OCH ₃ : 3.10 (d), J _{PH} = 13 Hz; H _A : 4.73 (2 d), J _{HAHX} = 11,0, J _{PHA} = 9,5 Hz; H _X : 7.48 (2 d), J _{PHX} = 34 Hz | M ⁺ , 260 (21); [M—CH ₃] ⁺ , 245 (100); [C ₆ H ₅ —P—OCH ₃] ⁺ , 139 (11); [C ₆ H ₅ PH] ⁺ , 109 (16) | 350 (4900) 325 (4100) |
| (4c) | C ₆ H ₅ CH ₃ | 65 | 73 | OCH ₃ : 3.18 (d), J _{PH} = 13 Hz; H _A : 4.96 (2 d), J _{HAHX} = 11,5, J _{PHA} = 9,18 Hz; H _X : 7.79 (2 d), J _{PHX} = 36 Hz | M ⁺ , 280 (71); [M—CH ₂ O] ⁺ , 250 (14); [M—OCH ₃] ⁺ , 249 (14); [C ₆ H ₅ —P—OCH ₃] ⁺ , 139 (100) | 352 (sh) (6000) 303 (20400) |
| (4d) | <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ C ₂ H ₅ | 80 | 30 | CH ₃ : 1.16 (t), J _{HH} = 7 Hz; OCH ₂ : 3.36 (2 q), J _{PH} = 10,0 Hz; H _A : 4.81 (2 d), J _{HAHX} = 12,0, J _{PHA} = 9,5 Hz; H _X : 7.48 (2 d), J _{PHX} = 34 Hz | M ⁺ , 300 (100); [M—C ₃ H ₇] ⁺ , 257 (68); [257—C ₂ H ₄] ⁺ , 229 (26) | 358 (4100) 327 (3500) |
| (4e) | (CH ₃) ₃ C C ₂ H ₅ | 78 | Öl | (CH ₃) ₃ C: 1.23 (s); CH ₂ CH ₃ : 1.10 (t), J _{HH} = 7 Hz; OCH ₂ : 3.37 (2 q), J _{PH} = 10 Hz; H _A : 4.81 (2 d), J _{HAHX} = 12,0, J _{PHA} = 9,6 Hz; H _X : 7.47 (2 d), J _{PHX} = 35 Hz | | 358 (4000) 335 (3400) (in CHCl ₃) |

[a] Umkristallisation aus Petrolether (50–70°C). [b] 60 MHz, 100 MHz-Spektren, ³¹P-Breitbandentkopplung. Die Ringprotonen H_A, H_X erscheinen als AA'XX'-Y-Systeme; H_A und H_X zeigen die charakteristischen Feinaufspaltungen. Die angegebenen J_{HAHX}-Werte sind Näherungswerte.

[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. R. Liebl, A. Hüttner
Chemisches Institut der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

Die starke Hochfeldverschiebung für die Ringprotonen H², H⁶ in (4) (siehe Tabelle 1) stützt die Annahme^[7], daß die λ⁵-Phosphorine (4) als cyclisch konjugierte Alkylidenphos-