

von (2) wird $IP_{1,v}=8.30\text{ eV}$ und $IP_{2,v}=9.35\text{ eV}$ gemessen; die zweite Bande ist mehr als dreimal so intensiv wie die erste. Da Basketen^[8] $IP_{1,v}=8.97\text{ eV}$ aufweist und der induktive Einfluß einer zusätzlichen Vinylengruppe auf $IP_{1,v}$ [(2) ist als vinyloges Basketen aufzufassen] vernachlässigbar ist^[9], kann man eine „through bond“-Wechselwirkung vom oben erwähnten Typ für die Erniedrigung des $IP_{1,v}$ um $\Delta IP \approx 0.7\text{ eV}$ verantwortlich machen.

Eingegangen am 1. August 1978 [Z 78]

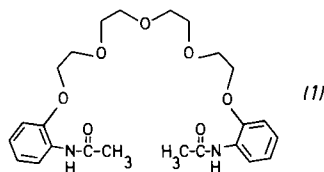
- [1] Für diese bisvinylogenen Cubane wird die Bezeichnung Ansaradiene (ansa, lat. = Henkel; sari, neugr. = Würfel) vorgeschlagen. (2) (Punktgruppe C_2) ist somit das C_2 -Ansaradien, im Unterschied zu den C_{2v} - und D_{2h} -Isomeren.
- [2] W. Grimme, E. Schneider, Angew. Chem. 89, 754 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 717 (1977), zit. Lit.
- [3] K. Hirao, E. Abe, O. Yonemitsu, Tetrahedron Lett. 1975, 4131.
- [4] $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 90 MHz): $\delta = 2.11$ (m; 4H; 1-H, 3-H, 4-H, 8-H), 2.53 (m; 2H; 2-H, 9-H), 3.40 (m; 2H; 5-H, 10-H), 5.94 („t“; 2H; 6-H, 11-H), 6.34 („t“; 2H; 7-H, 12-H). – MS (70 eV): $m/e = 156$ (1%, M^+), 78 (100%, $M - C_6H_6$). – IR: 1610 cm^{-1} ($C=C$).
- [5] a) H. H. Westberg, E. N. Cain, S. Masamune, J. Am. Chem. Soc. 91, 7512 (1969); b) W. Mauer, W. Grimme, Tetrahedron Lett. 1976, 1835.
- [6] H. H. Jaffé, Acc. Chem. Res. 2, 136 (1969).
- [7] W. L. Jorgensen, Quantum Chemistry Program Exchange 10, 340 (1977).
- [8] R. J. Boyd, J.-C. G. Bünzli, J. P. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 98, 2398 (1976).
- [9] Vgl. 1,3-Cycloheptadien \rightarrow Bicyclo[4.2.1]nonatrien: P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1425 (1970).

Umwicklung von Na^+ -Ionen durch offenkettige Donormoleküle

Von Jean Grandjean, Pierre Laszlo, Fritz Vögtle und Heinz Sieger^[*]

Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Donormoleküle wie der siebenzählige „nichtcyclische Kronenether“ (1) koordinieren Alkali- und Erdalkalimetallkationen^[1]. Die Bildung von definierten kristallinen Komplexen – z. B. des 1:1-Komplexes von (1)^[2a] mit KSCN ^[2b] – sagt jedoch nicht unbedingt etwas über die Größe der Komplexbildungskonstanten (K_f)^[2b,3] aus. Während geladene Liganden mit Metallionen des A-Typs entropie-getrieben reagieren, wechselwirken ungeladene Liganden mit den weichen Metallionen des B-Typs vorzugsweise enthalpie-getrieben^[3]. Zu klären war daher auch, auf welche Weise ungeladene offenkettige Liganden wie (1) mit unpolarisierbaren A-Typ-Metallen reagieren. Wir berichten über die Bestimmung der thermodynamischen Parameter für die Komplexbildung von (1) mit dem Natriumkation durch ^{23}Na -NMR-Spektroskopie^[4].

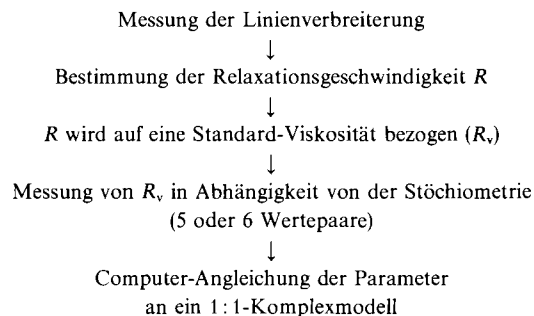


Der zwei Carbonsäureamid-Gruppen enthaltende Ligand (1) behauptet sich in Konkurrenz zu dem als Lösungsmittel gewählten, ebenfalls koordinationsfähigen Pyridin. Zur ^{23}Na -

[*] Dr. J. Grandjean, Prof. Dr. P. Laszlo ^[+]
 Institut de Chimie Organique (B6), Université de Liège
 Sart-Tilman par B-4000 Liège I (Belgien)
 Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. H. Sieger
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[+] Korrespondenzautor.

NMR-Messung wurden (1) und wasserfreies NaClO_4 zusammen in wasserfreiem Pyridin^[5] gelöst. Die Korrelationszeiten sind hinreichend klein: Die NMR-Signale haben Lorentz-Form, und ihre Halbwertsbreiten sind umgekehrt proportional zur Temperatur^[6]. K_f wurde nach folgendem Verfahren^[4, 6, 7] bestimmt:



Für den letzten Schritt wurden zwei Methoden (A und B) angewendet, die in Abbildung 1 und Tabelle 1 verdeutlicht werden.

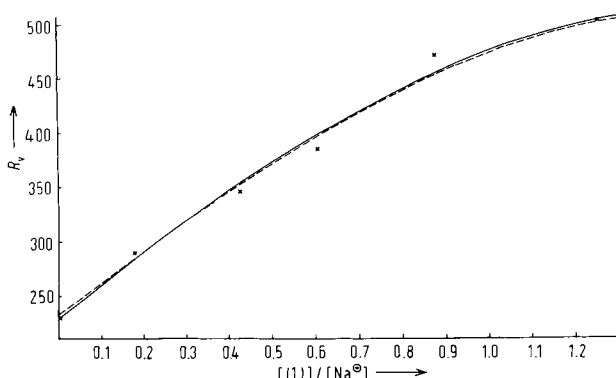


Abb. 1. R_v wird gegen $[1]/[\text{Na}^+]$ aufgetragen ($32^\circ\text{C} = 305.2\text{ K}$); die durchgezogene Linie (Methode A) ist die Kurve für die Anpassung von R_v für alle fünf experimentellen Werte (\times), welche sich aus der Iteration des K_f -Wertes und des Extremwertes der Relaxation im Komplex aus (1) und Na^+ ergeben [Gleichung (2) in [6a]]. Die gestrichelte Linie (Methode B) entspricht der Simplex-Orientierung [8a] mit der Gleichung von Live und Chan [8b], wobei K_f sowie R_v^f und R_v^b , die Relaxationsgeschwindigkeiten für gebundenes bzw. freies Na^+ , gleichzeitig iteriert werden.

Tabelle 1. Komplexbildungskonstante K_f und Extremwerte der Relaxationsgeschwindigkeit für freies (R_v^f) und gebundenes (R_v^b) Na^+ nach Methode A und Methode B.

T [K]	R_v^f		R_v^b		K_f [l mol^{-1}]	
	A	B	A	B	A	B
279.0	229	223	848	861	750	749
290.5	229	226	691	691	240	241
305.0	229	232.5	575	565.5	75	77.5
321.5		195		600		12.2

(1) bildet mit NaClO_4 in Pyridin einen starken Komplex mit einer Komplexbildungskonstante K_f im Bereich von 10^3 bis 10^4 mol^{-1} im Temperaturbereich von 5 bis 50°C . Aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit von K_f folgt:

$$\Delta H_f^\circ = -17\text{ kcal mol}^{-1} \quad (-71\text{ kJ mol}^{-1})^{[9]}$$

$$\Delta S_f^\circ = -48\text{ cal mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \quad (-201\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})^{[9]}$$

Normalerweise findet man in Lösungsmitteln wie H_2O oder CH_3OH für die Aufnahme von Na^+ in den vorgeformten Hohlraum cyclischer natürlicher und synthetischer Ionophore nur schwach negative Entropiewerte (ca. -10 bis $-50\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ^[10]). Es ist unwahrscheinlich, daß der beobachtete große Unterschied der Komplexbildungsentropien nur auf dem Wech-

sel von solchen protonischen Lösungsmitteln zu Pyridin be-
ruht.

Vielmehr deutet der gefundene stark negative Entropiewert auf eine *Cyclisierungsentropie* hin: Die Bildung des Na^{\oplus} -Komplexes zwingt den Liganden (1) in eine stark geordnete Konformation, in der die meisten (oder alle)^[11] Ethersauerstoffatome van-der-Waals-Bindungen zum eingeschlossenen Natriumkation bilden. Dieser Vorgang ist für die Höhe der Enthalpieänderung verantwortlich: Die Komplexbildung in Lösung ist *enthalpie*-getrieben. Der Abstand zwischen Na^{\oplus} und ClO_4^- dürfte sich bei der Komplexbildung vergrößern^[6b]. Aus diesen Befunden schließen wir, daß die Wechselwirkung von (1) mit Na^{\oplus} am besten mit der sukzessiven^[10c] *Umwicklung* des Natriumkations durch den siebenzähligen Liganden (1) beschrieben werden kann.

Pyridin, ein schwach polares aprotisches Lösungsmittel, welches Kationen leicht solvatisiert und schwache Komplexe zerlegt, ist nach Jackman und Lange^[12] ein Lösungsmittel vom B-Typ. Wir leiten aus der in Pyridin gefundenen relativ hohen Gleichgewichtskonstanten K_f ab, daß Moleküle vom Typ (1)^[12b] durchaus eine beachtliche *Anionaktivierung* in zahlreichen organischen Lösungsmitteln vom B-Typ^[12], besonders bei niedrigen Temperaturen, hervorrufen können.

Eingegangen am 3. August 1978 [Z 79]

- [1] E. Weber, F. Vögtle, Tetrahedron Lett. 1975, 2415; W. Raßhofer, G. Oepen, F. Vögtle, Chem. Ber. 111, 419 (1978).
- [2] a) Synthetisiert durch zweifache nucleophile Substitution von 1,11-Dibrom-3,6,9-trioxaundecan mit 2-Nitrophenol in Ethanol/DMF/KOH, Reduktion der Dinitro-Verbindung mit Hydrazinhydrat/Raney-Nickel und anschließende Acetylierung des Diamins; b) F. Vögtle, H. Sieger, Angew. Chem. 89, 410 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 396 (1977).
- [3] B. Tümmeler, G. Maass, E. Weber, W. Wehner, F. Vögtle, J. Am. Chem. Soc. 99, 4683 (1977); B. Tümmeler, G. Maass, F. Vögtle, H. Sieger, U. Heilmann, E. Weber, *ibid.* 100 (1978), im Druck.
- [4] P. Laszlo, Angew. Chem. 90, 271 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 254 (1978).
- [5] Die Anwendung von $[\text{D}_4]$ -Methanol führt zu einer sehr geringen Erhöhung der ^{23}Na -Relaxation; dafür könnte ein kleiner K_f -Wert in diesem Lösungsmittel verantwortlich sein und/oder (wahrscheinlich) eine kleine Quadrupol-Kopplungskonstante, denn Natrium wird hauptsächlich von Sauerstoffatomen koordiniert. Wie frühere Untersuchungen zur Bildung von Natrium-Zucker-Komplexen [6] zeigten, führt die Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel zu deutlichen Effekten.
- [6] a) C. Detellier, J. Grandjean, P. Laszlo, J. Am. Chem. Soc. 98, 3375 (1976); b) J. Grandjean, P. Laszlo, Helv. Chim. Acta 60, 259 (1977).
- [7] Eine Linienverbreiterung, die von unterschiedlicher chemischer Verschiebung des Na^{\oplus} je nach Koordinationsstelle herrühren könnte, ist unter den Untersuchungsbedingungen vernachlässigbar.
- [8] a) S. N. Deming, S. S. Morgan, Anal. Chem. 45, 278A (1973); b) D. Live, S. I. Chan, J. Am. Chem. Soc. 98, 3769 (1976).
- [9] Die Standardabweichungen betragen 5.9 kJ mol^{-1} und $21 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für die Enthalpie bzw. Entropie der Komplexbildung.
- [10] a) R. M. Izatt, R. E. Terry, B. L. Haymore, L. D. Hansen, N. K. Dalley, A. G. Avondet, J. J. Christensen, J. Am. Chem. Soc. 98, 7620 (1976); b) Ch. U. Züst, P. U. Früh, W. Simon, Helv. Chim. Acta 56, 495 (1973); c) P. B. Chock, F. Eggers, M. Eigen, R. Winkler, Biophys. Chem. 6, 239 (1977).
- [11] Vgl. I.-H. Suh, W. Saenger, Angew. Chem. 90, 565 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 534 (1978).
- [12] L. M. Jackman, B. C. Lange, Tetrahedron 33, 2737 (1977).

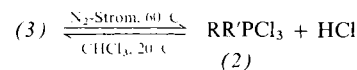
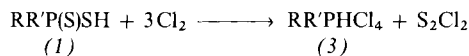
Diorganodichlorphosphonium-hydrogendichloride, eine neue Stoffklasse mit $[\text{ClHCl}]^-$ -Ionen

Von Wilhelm Kuchen, Dietrich Mootz, Heinrich Somberg, Hartmut Wunderlich und Hans-Georg Wussow^[*]

Dithiophosphinsäuren des Typs (1) reagieren mit Chlor zu den entsprechenden Diorganotrithlorphosphoranen (2)^[1].

[*] Prof. Dr. W. Kuchen, Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. H. Somberg, Dr. H. Wunderlich, Dipl.-Chem. H.-G. Wussow
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

Im Falle der *p*-methoxyphenylsubstituierten Säuren (1a)–(1c)^[2] isolierten wir jedoch als Produkte dieser Umsetzung die neuartigen Verbindungen (3a)–(3c). Sie enthalten nur Chlor der Oxidationsstufe –1 und geben bei der Hydrolyse quantitativ die Phosphinsäuren $\text{RR}'\text{P}(\text{O})\text{OH}$ und Chlorwasserstoff.



$\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

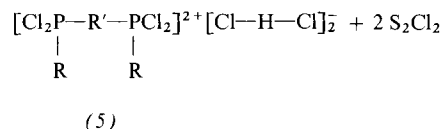
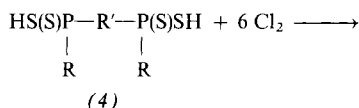
$\text{R}' = \text{CH}_3$ (a), C_6H_5 (b), $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ (c)

Leitet man durch eine siedende Lösung von (3a)–(3c) in Trichlormethan trockenen Stickstoff, so entstehen unter HCl-Abgabe die Trichlorphosphorane (2a)–(2c), die bei Raumtemperatur mit HCl-Gas wieder zu (3) reagieren.

Eine Verbindung der allgemeinen Formel (3), für die die Struktur $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH})_2\text{PCl}_3\text{H}]^+\text{Cl}^-$ vorgeschlagen wurde, war bereits bei der Umsetzung von PCl_5 mit Styrol erhalten worden^[3].

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von (3a)–(3c) weisen jeweils nur ein Singulett auf, und zwar in einem Bereich, der für Phosphoniumionen typisch ist^[4] [(3a): $\delta = 104$, (3b): $\delta = 90.2$, (3c): $\delta = 88.8$; gesättigte Lösung in CDCl_3 , rel. 85proz. H_3PO_4]. Das Vorliegen von penta- oder hexakoordiniertem Phosphor kann somit ausgeschlossen werden. Die ^1H -NMR-Spektren (gesättigte Lösung in CDCl_3) zeigen u. a. jeweils ein acides Proton ($\delta = 12\text{--}13$) und die Methoxygruppe als ein scharfes Singulett, das nach Lage und Halbwertsbreite in den Spektren der entsprechenden HCl-freien Verbindungen (2) unverändert ist. Da außerdem die FD-Massenspektren in allen Fällen Signale für Phosphoniumionen $[\text{RR}'\text{PCl}_2]^+$ mit höchster Intensität zeigen, formulieren wir (3a)–(3c) als Diorganodichlorphosphonium-hydrogendichloride $[\text{RR}'\text{PCl}_2]^+[\text{ClHCl}]^-$. Im IR-Spektrum (Nujol) von (3a) tritt eine Bande bei 1150 cm^{-1} auf, die sich nach Lage, Halbwertsbreite und Intensität der $2\nu_2$ -Deformations-Schwingung des $[\text{ClHCl}]^-$ -Ions zuordnen läßt. Sie fehlt dementsprechend bei (2a), allerdings auch bei (3b) und (3c). Dieser Befund spricht jedoch nicht gegen eine Phosphoniumhydrogendichlorid-Struktur der beiden letzteren^[5], die für (3a) durch Röntgen-Strukturanalyse bewiesen wurde.

Chloriert man analog die difunktionellen Dithiophosphinsäuren (4a) und (4b)^[6], so erhält man nach



$\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

$\text{R}' = 1,4\text{-C}_6\text{H}_4$ (a), $-(\text{CH}_2)_4-$ (b)

Produkte, bei denen es sich nach Zusammensetzung und Eigenschaften ebenfalls um Hydrogendichloride (Dichlorohydrogene), (5a) und (5b), handelt.