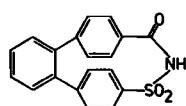


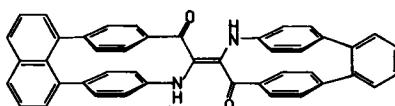
Bei der Komplexierung größerer Kationen kann also offenbar eine den Phan-Ringschlüssen ähnliche Makrocyclisierung des Gerüstes eintreten, die bei (5) zu chiralen (helicalen) Strukturen führen sollte^[3b]. Damit wäre auch erstmals nachgewiesen, daß *Kationen als Ringbausteine* ionisch in große Ringe eingebaut werden.

Die Diskriminierung aufgrund der Ionengröße kann demnach auf die Spacerwirkung des der Ethanogruppe der EDTA stereologen Kohlenwasserstoff-Gerüsts in (5) zurückgeführt werden, das anders als die Stammverbindung (1) mit kleinen Kationen keine kooperative Komplexierung durch beide Iminodiessigsäure-Funktionen zuläßt.

Daß ein annähernd stereologer Molekülaufbau nicht unbedingt zu sehr ähnlichem chemischem Verhalten führen muß, geht daraus hervor, daß (4) unter analogen Bedingungen mit KCl nicht wie (2) einen kristallinen Kaliumkomplex bildet^[11], sondern lediglich ein Halbhydrat der freien Dicarbonsäure (Elementaranalyse). Es ist daher erforderlich, Anwendungsbereich und Grenzen der Stereologie zu erforschen, zumal sie nicht auf Liganden („Donor-Stereologie“) oder kooperative funktionelle Gruppen beschränkt ist. Die Beispiele (7) und (8) mögen dies illustrieren.



(7) „stereologes Saccharin“



(8) „stereologer Indigo“

Arbeitsvorschrift

(5)^[7]: Umsetzen von 4,4''-Bis(brommethyl)-o-quaterphenyl^[8] mit Iminodiessigsäuredimethylester^[9] und anschließende Verseifung führten in 72% Ausbeute zu (5), Fp=200–201 °C (H₂O) (Zers.); ¹H-NMR ([D₆]DMSO, TMS int.): δ=3.45 (s, 8 H, NCH₂), 3.75 (s, 4 H, benzyl, CH₂).

(4)^[7]: 1,8-Diodinaphthalin wurde mit 4-Methoxyphenyl-magnesiumiodid zum 1,8-Bis(4-methoxyphenyl)naphthalin (Fp=144–146 °C) verknüpft^[10]. Etherspaltung mit BBr₃ lieferte 4,4'--(1,8-Naphthylen)diphenol (Fp=253–254 °C). Umsetzung mit Bromessigsäureethylester in Aceton und anschließende alkalische Hydrolyse ergab (4) · 1/2 H₂O, Fp=275–276 °C; ¹H-NMR ([D₆]DMSO, TMS int.): δ=4.50 (s, 4 H, CH₂).

Eingegangen am 2. Oktober 1980 [Z 738]

- [1] E. A. Green, W. L. Duax, G. M. Smith, F. Wudl, J. Am. Chem. Soc. 97, 6689 (1975).
- [2] a) G. Schwarzenbach, H. Flaschka: Die komplexometrische Titration. Enke, Stuttgart 1965; b) R. Pribil: Die Komplexone in der chemischen Analyse. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1961.
- [3] a) Th. Kauffmann, Tetrahedron 28, 5183 (1972); Th. Kauffmann, G. Beißner, R. Maibaum, Angew. Chem. 83, 795 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 740 (1971); b) F. Vögtle, M. Atzmüller, W. Wehner, J. Grütze, ibid. 89, 338 (1977) bzw. 16, 325 (1977); c) E. Hammerschmidt, F. Vöggle, Chem. Ber. 112, 1785 (1979); d) R. Leppkes, Diplomarbeit, Universität Bonn 1979.
- [4] Vgl. E. Blasius, G. Kynast, J. Radioanal. Chem. 2, 55 (1969).
- [5] Vgl. hierzu das „Isokonformations-Konzept“: H. Lehner, Monatsh. Chem. 105, 895 (1974), sowie D. K. Johnson, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, Helv. Chim. Acta, 59, 2691 (1976).
- [6] a) G. Schwarzenbach, H. Ackermann, Helv. Chim. Acta 30, 1798 (1947); b) ibid. 31, 1029 (1948); c) H_{4-n}Yⁿ⁻ dient üblicherweise als Symbol für freie vierbasige Säuren oder ihre Anionen.
- [7] Die Elementaranalysen der neuen Verbindungen ergaben korrekte Werte, die Massenspektren sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen.
- [8] M. Atzmüller, Dissertation, Universität Bonn 1978.
- [9] G. Shtacher, W. Taub, J. Med. Chem. 9, 197 (1966).
- [10] In Anlehnung an die Methode von R. L. Clough, P. Mison, J. D. Roberts, J. Org. Chem. 41, 2252 (1976).

Epimerengleichgewichte und Substituentenwechselwirkung bei 2-Oxetanonen (β -Lactonen)

Von Johann Mulzer und Matthias Zippel^[*]

Die Gleichgewichtslagen von *cis-trans*-disubstituierten Vierringen^[11] scheinen bisher wenig untersucht zu sein^[2]. Wir berichten über die – unseres Wissens erstmalig gelungene – Äquilibrierung von β -Lactonen (2-Oxetanonen)^[3] des Typs (1)/(2).

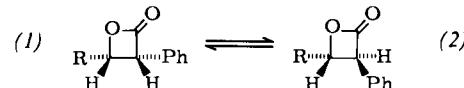
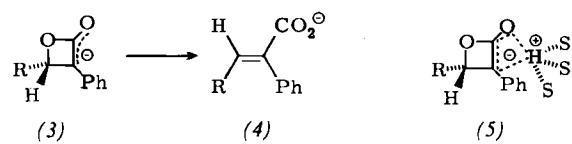


Tabelle 1. Gleichgewichtslagen und ΔG -Werte für die Äquilibrierung von (1) und (2). $K = [(1)] / [(2)]$.

R	K [a]	ΔG [kcal/mol]	ΔG [kJ/mol]
a	CH ₃	0.36	0.73
b	C ₂ H ₅	0.22	1.1
c	CH(CH ₃) ₂	0.20	1.2
d	C(CH ₃) ₃	<0.02	>2.8
			>11.7

[a] Bestimmt durch ¹H-NMR (Genauigkeit ± 2%).

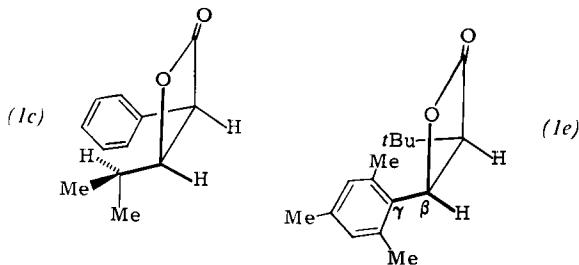
Beim Erhitzen in Triethylamin (2 h/89 °C) setzen sich (1) und (2) ins Gleichgewicht (Tabelle 1), das von beiden Isomeren her eingestellt werden kann. Die Äquilibrierung vollzieht sich durch Deprotonierung/Reprotonierung an C-3; bei Anwesenheit von D₂O im Reaktionsgemisch tritt an diesem Zentrum vollständiger H/D-Austausch ein. Auffallenderweise unterbleibt jegliche Ringöffnung. Ein freies Enolat-Ion der Art (3) kann demnach nicht Zwischenstufe der Epimerisierung sein, da dieses unter den Reaktionsbedingungen spontan zum Acrylat-Ion (4) isomerisieren müßte^[4]. Wir vermuten, daß die (1)/(2)-Umwandlung über ein Kontaktionenpaar (5) abläuft, in dem Proton, Enolat und Solvens (S) aufs engste assoziiert sind.



Obgleich die Ringsubstituenten bei (1a–c) in starrer, nahezu ekliptischer Anordnung festgehalten sind, reicht die resultierende van-der-Waals-Pressung nicht aus, um das Gleichgewicht vollständig auf die Seite von (2) zu verschieben. Dies gelingt erst bei (1d), das einen sperrigen Substituenten R enthält. Offenbar können die Substituenten R in (1a–c) immer eine Konformation einnehmen, in der der Phenylgruppe ein Wasserstoffatom zugekehrt ist. In (1d) läßt sich dagegen eine starke Abstoßung zwischen einer Methylgruppe und dem Phenylrest nicht vermeiden.

Die Wechselwirkung der *cis*-ekliptischen Substituenten in β -Lactonen vom Typ (1) läßt sich nicht nur an der Umlagerung zu (2), sondern auch an den ¹H-NMR-Spektren zeigen. So findet man für die CH₃-Signale in (1c) deutliche Anisochronie ($\delta_1 = 0.47$, $\delta_2 = 1.00$ in CCl₄), während sie in (2c) nahezu übereinstimmen ($\delta_1 = 0.97$, $\delta_2 = 1.07$ in CCl₄). Der Grund dafür dürfte die erwähnte Vorzugskonformation der Isopropylgruppe in (1c) sein. In (2c) ist die Isopropylgruppe hingegen nahezu uneingeschränkt drehbar.

[*] Dr. J. Mulzer, Dipl.-Chem. M. Zippel
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-8000 München 2



Beim *cis*-Lacton (1e) führt die außerordentlich sperrige Substitution zum Einfrieren der Rotation um die β - γ -Bindung: Bei 37°C weisen die beiden *o*-Methylgruppen des Mesitylrestes stark unterschiedliche $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen auf ($\delta_1 = 2.02$, $\delta_2 = 2.40$ in 1,2-Dichlorbenzol). Die beiden Singulets koaleszieren erst bei $124 \pm 1^\circ\text{C}$; daraus errechnet sich^[5] eine β , γ -Rotationsbarriere von 23.6 kcal/mol (98.6 kJ/mol), ein Wert, der sich beim Vergleich mit ähnlichen Systemen^[5] als ungewöhnlich hoch erweist. Im *trans*-Isomer (2e) absorbieren die *o*-Methylgruppen des Mesitylrestes hingegen isochron bei $\delta = 2.34$ (in 1,2-Dichlorbenzol).

Eingegangen am 28. Oktober 1980 [Z 740]

- [1] Siehe z. B. a) E. Eliel: Conformational Analysis. Wiley, New York 1965, S. 58 ff.; b) E. Eliel: Stereochemistry of the Carbon Compounds. Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 258 ff.
- [2] Zur Äquilibrierung von 2-Thietanonen siehe S. D. Carter, R. J. Stoodley, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 92.
- [3] Stereospezifische Synthese von (1) und (2): J. Mulzer et al., noch unveröffentlicht.
- [4] Vgl. J. Mulzer, Th. Kerkemann, J. Am. Chem. Soc. 102, 3620 (1980).
- [5] H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 219 (1970).

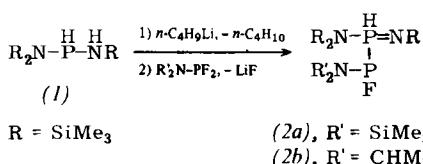
$1,2\lambda^3,3\lambda^3$ -Azadiphosphiridine^[**]

Von Edgar Niecke, Anke Nickloweit-Lüke und Reinholt Rüger^[†]

Kürzlich ist uns der Nachweis gelungen, daß sich Phosphorverbindungen vom Ylid- (A) und vom Dreiring-Typ (B) aus gemeinsamen Vorstufen erzeugen lassen^[1].



Die Möglichkeit einer Valenzisomerisierung in diesem System [durch Verringerung der Energiebarriere der Umwandlung (A) \rightarrow (B)] stimulierte Versuche zur Synthese des noch unbekannten PPN-Systems. Anders als bei den bisher beschriebenen Element-Phosphor-Stickstoff-Verbindungen, für die sich die Anordnung (A), $X = N-$, als energetisch günstiger erwies^[2], ist für ein Derivat mit $X = N-$, $Y = P-$ eine Destabilisierung des „Homo-Allyl-Anion-Systems“ zu erwarten.

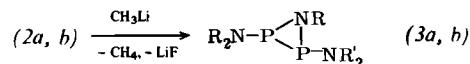


[†] Prof. Dr. E. Niecke, cand. d. L. A. Nickloweit-Lüke, Dr. R. Rüger
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, aus Mitteln des Landes Nordrhein-Westfalen sowie durch Chemikalienspenden der Bayer AG unterstützt.

Geeignete Vorstufen für Eliminierungen erhielten wir durch Metallierung des sekundären Aminophosphans (1)^[3] und anschließende Umsetzung mit Aminodifluorophosphananen. Diese Reaktion verläuft unter Knüpfung einer P—P-Bindung und Bildung der Phosphorane (2a) bzw. (2b)^[4].

Eine Base-induzierte „HF“-Eliminierung führt dann zu (3a) bzw. (3b), für die korrekte Elementaranalysen und Massenspektren^[5] erhalten wurden.



Aus den NMR-Daten (Tabelle 1) ergibt sich zweifelsfrei, daß es sich bei (3a) und (3b) um Azadiphosphiridin, also Verbindungen vom Typ (B), handelt. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man die cyclische Anordnung in (3a) an der chemischen Äquivalenz der beiden Phosphorkerne und in (3b) an der ähnlichen Lage der Signale ($\Delta\delta_{AB} = 7.8$); typisch ist auch die Hochfeldverschiebung der Signale. In den ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ergeben die Substituenten Pseudotriplets bzw. Pseudodoublets. Anders als beim entsprechend (3a) substituierten Diazadiphosphetidin $[\text{R}_2\text{N}-\text{P}-\text{NR}]_2$ ^[6] können die Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppen in (3a, b) frei rotieren; dies ist auf die sterische Entlastung im Dreiringsystem zurückzuführen.

Tabelle 1. ^{31}P -, ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der $1,2\lambda^3,3\lambda^3$ -Azadiphosphiridine (3a) und (3b) [a].

	(3a)	(3b)
$\delta(^{31}\text{P})$ ($^{1}\text{J}_{\text{PPB}}$ [Hz])	-67.2	-71.1 (215) -78.9
$\delta(^1\text{H})$ ($ J_{\text{HP}} + J_{\text{BP}} $ bzw. $ J_{\text{HPA}} + J_{\text{BPA}} $ [Hz])	0.22 (2.6) 0.25 (0.5)	0.23 [c] 0.25 [c]
PPN(SiMe ₃) ₂	—	2.87 (7)
P ₂ NsiMe ₃	—	1.13 [d]
PPNCH	—	1.05 [d]
PPNCMe [b]	—	
PPNCMe [b]	—	
$\delta(^{13}\text{C})$ ($ J_{\text{CP}} + J_{\text{BP}} $ bzw. $ J_{\text{CPA}} + J_{\text{BPA}} $ [Hz])	4.6 (14.4) 2.4 (1.8)	4.5 (12.5) 1.8 (3.1)
PPN(SiC ₃) ₂	—	43.3 (18.3)
P ₂ NsiC ₃	—	23.8 (4.1)
PPNC	—	24.2 (3.8)
PPNC [b]	—	
PPNCC [b]	—	
$\delta(^{29}\text{Si})$ ($ J_{\text{SiP}} + J_{\text{BP}} $ bzw. $ J_{\text{SiPA}} + J_{\text{BPA}} $ [Hz])	4.0 (14.0) 4.7 (1.4)	3.8 (9.6) 4.8 (<1.0)
PPNSi ₂	—	
P ₂ NSi	—	

[a] 30proz. Lösung in CDCl₃ mit H₃PO₄ als externem (^{31}P) oder TMS als internem Standard (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), 28 °C. [b] Anisochrone Methylengruppen in einer prochiralen Einheit. [c] Nicht aufgelöst. [d] $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz.

Die Konfiguration ist aus den NMR-Spektren nicht abzuleiten, jedoch sprechen Modellbetrachtungen für die sterisch begünstigte *trans*-Anordnung der Aminogruppen.

Bemerkenswert ist die hohe kinetische Stabilität von (3a), die sich aus der Anwesenheit von zwei sterisch und elektronisch stabilisierend wirkenden Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppen und der hohen Symmetrie des Moleküls erklärt^[7]. So bewirkt der Ersatz einer (Me₂Si)₂N- durch eine (Me₂CH)₂N-Gruppe eine deutliche Destabilisierung. Diese äußert sich in der oberhalb von 50 °C einsetzenden [2+1]-Cycloreversion von (3b), wobei sowohl [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan (4) als auch das Dimer (5) des Diisopropylamino(trimethylsilylimino)phosphans^[8] als nicht-polymere Produkte erhalten werden.

In der Reihe der Dreiring-Systeme vom Typ (B), $X = \text{P}$ ^[9], sind die $1,2\lambda^3,3\lambda^3$ -Azadiphosphiridine die ersten Verbindungen mit elektronegativem Element im Ring (Y = N-). Durch „push-pull“-Substituenten an den Phos-