

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Iridiumkomplexe mit terminalen PF₂-Liganden^[**]

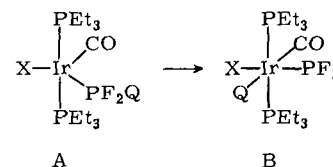
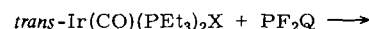
Von E. A. V. Ebsworth, Neil T. McManus,
David W. H. Rankin und John D. Whitelock^[*]

Versuche zur Herstellung von Komplexen mit metallgebundenem trikoordinierten Phosphor führen gewöhnlich zu überbrückten Spezies. Man kennt zwar einige Chrom- und Wolfram-Derivate, in denen terminale PCl₂-Gruppen an das Metall gebunden sind^[1], doch wurden bei Versuchen zur Gewinnung von PF₂-Platin-Komplexen stets nur Diplatin-Komplexe erhalten^[2]. Wir berichten über Synthese und Charakterisierung einiger Iridium(III)-Komplexe mit terminalen PF₂-Liganden; diese Verbindungen sollten sich zur gezielten Synthese von überbrückten Komplexen mit zwei verschiedenen Metallen eignen.

PF₂H und *trans*-Ir(CO)I(PEt₃)₂ reagieren in Toluol bei 233 K zum PF₂H-Komplex (1) des pentakoordinierten Iridiums (Typ A in Schema 1). Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Tabelle 1) werden zwei Signale beobachtet; das PEt₃-Dublett bei δ = -7 (²J(PP) = 38 Hz) und das PF₂-Triplet bei δ = 142 (¹J(PF) = 1103 Hz), bei dem jede Linie wegen der Kopplung mit den P-Atomen der beiden PEt₃-Gruppen in ein enges Triplet aufgespalten ist. Im nicht entkoppelten Spektrum zeigt jede Linie des PF₂-Signals eine zusätzliche Dublettaufspaltung von 415 Hz; dieser Wert ist typisch für ¹J(PH) in tetrakoordinierten Phosphorverbindungen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei δ = 8.4 mit Dublettaufspaltung von 415 Hz; jede Linie ist in ein Triplet (²J(FH)) von Triplets (³J(PH)) aufgespalten.

Beim Aufwärmen der Lösung auf Raumtemperatur ändern sich die Spektren. Die P-Resonanz der PF₂-Gruppe verschiebt sich von δ = 142 nach δ = 377; dies deutet auf eine beträchtliche Änderung in der Umgebung der PF₂-

Gruppe hin. Außerdem wird ²J(PP) kleiner, und ¹J(HPF₂) fällt von 415 auf 7.5 Hz. Im ¹H-NMR-Spektrum wird das Signal bei δ = 8.4 durch ein kompliziertes Multipllett bei δ = -16 ersetzt, das auf Ir-gebundenes H zurückgeführt werden muß. Daraus folgt, daß der zuerst gebildete Komplex (1) (Typ A) sich zum neuen Komplex (5) mit hexakoordiniertem Iridium(III) und einer terminalen PF₂-Gruppe umgelagert hat (Typ B in Schema 1).



X	Q	Typ A	Typ B
I	H	(1)	(5)
Cl	Cl	(2)	(6)
Br	Br	(3)	(7)
I	I	(4)	(8)

Schema 1.

Ähnlich reagieren PF₂X und *trans*-Ir(CO)X(PEt₃)₂, X = Cl, Br oder I. Bei X = Cl zeigen die ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren Signale mit der für Komplexe vom Typ A erwarteten Multipllettstruktur; die PF₂-Verschiebung (δ = 97) liegt im gleichen Bereich wie bei PF₂Cl-Komplexen. Beim Aufwärmen der Lösung von (2) auf Raumtemperatur verschiebt sich das PF₂-Signal nach δ = 364.8, d. h. das Signal von (6) ähnelt dem von (5). Bei X = Br ist die Konzentration des Komplexes (3) (Typ A) bei 193 K klein, und die Zuordnung der PF₂-Resonanz ist nicht eindeutig; bei X = I ließ sich keins der erwarteten Signale des Komplexes (4) identifizieren. In beiden Fällen traten jedoch Signale der Komplexe (7) bzw. (8) (Typ B) auf; in Einklang mit der zugeordneten Struktur waren deren PF₂-Verschiebungen sehr ähnlich (Tabelle 1).

Tabelle 1. NMR-Daten der Komplexe vom Typ A und B, aufgenommen in [D₈]Toluol bei 233 K [(1)–(5)] und bei 298 K [(6)–(8)]; Genauigkeit: letzte Stelle ± 1 (J in Hz).

Komplex	Typ	δ(PEt ₃)	δ(PF ₂)	δ(F)	¹ J(PF)	² J(PP)	³ J(PF)
(1) [a]	A	-7.2	142	-60.8	1103	38	[c]
(2)	A	-6.9	97	4.9	1333	42	9
(3)	A	0.3	110	6.2	1341	45	[c]
(4)	A	keine Resonanzen beobachtet					
(5) [b]	B	-10.8	376.7	-61.5	1111	25.9	17.1
(6)	B	-9.3	364.8	-68.3	1106	9.2	11.6
(7)	B	-18.1	363.1	-64.8	1108	8.5	11.1
(8)	B	-31.9	364.8	-61.0	1112	8.3	10.6

[a] δ(H) = 8.72. [b] δ(H) = -16.0; ²J[HP(Et)] = 10, ²J[HP(F)] = 7.5, ³J(HF) = 11.5 Hz. [c] Nicht aufgelöst.

[*] Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth, N. T. McManus, Dr. D. W. H. Rankin, Dr. J. D. Whitelock
Department of Chemistry, University of Edinburgh
Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council und von der Firma Johnson Matthey unterstützt.

Der Komplex (5) zersetzt sich in Lösung bei Raumtemperatur langsam, die Komplexe (6)–(8) sind jedoch stabil; sie wurden isoliert und durch Elementaranalyse sowie IR-

und NMR-Spektren charakterisiert. Bei Zusatz von B_2H_6 zu einer Lösung von (8) in Toluol verschiebt sich das PF_2 -Signal im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum nach $\delta = -250$; zugleich tritt Linienverbreiterung ein. Diese Beobachtungen interpretieren wir durch Bildung eines überbrückten Komplexes mit der Teilstruktur $Ir-PF_2-BH_3$. Diese Ansicht wird durch das ^{19}F -NMR-Spektrum gestützt; es zeigt ein weites Dublett ($^1J(PF)$), bei dem jede Linie durch F-H-Kopplung in ein 1:3:3:1-Quartett aufgespalten ist.

Eingegangen am 18. August 1980 [Z 825]

[1] W. Malisch, R. Alsmann, Angew. Chem. 88, 809 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 769 (1976).

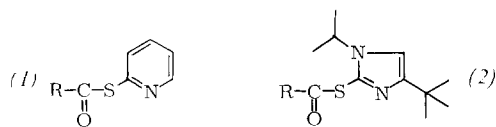
[2] E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, J. D. Whitelock, noch unveröffentlicht.

1-Phenyl-2-tetrazolin-5-thion, ein wirksames Agens zur Bildung makrocyclischer Lactone^[**]

Von Ulrich Schmidt und Manfred Dietsche^[*]

Professor Arthur Lüttringhaus zum 75. Geburtstag gewidmet

Zur Bildung makrocyclischer Lactone aus Hydroxysäuren haben sich die „Doppelaktivierungsmethode“ von Corey mit 2-Pyridinthioestern (1)^[1] und besonders 2-Imidazolthioestern wie (2)^[2] sowie die Verwendung von Oniumsalzen von Aza-arenen nach Mukaiyama^[3] bewährt. Eine wesentliche Aktivierung von (1) ist mit Silbersalzen möglich^[4]. (1) und (2) werden fast immer durch Oxidations-Reduktions-Kondensation^[5] hergestellt. Sehr störend^[6] ist dabei, daß das Reaktionsprodukt von Pyridinthiol, Triphenylphosphanoxid, Dipyridyldisulfid und bei Ag-Aktivierung von überschüssigem Silberthiolat abgetrennt werden muß.

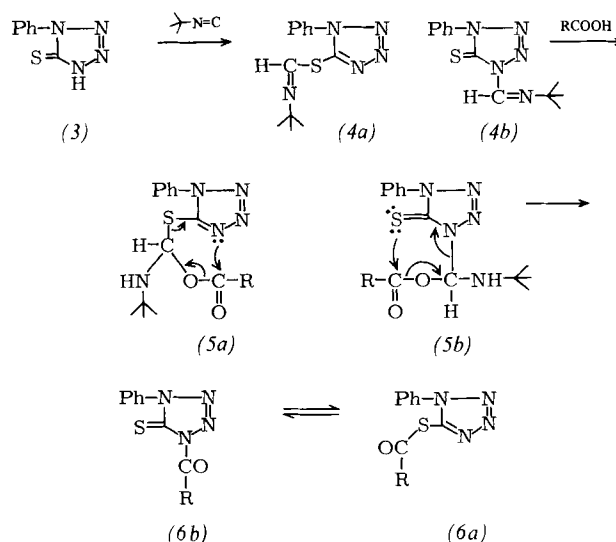


Wir fanden nun eine sehr wirkungsvolle Cyclisierungsmethode für Hydroxysäuren. Dabei wird das aus Phenylisothiocyanat und Natriumazid leicht zugängliche^[7] 1-Phenyl-2-tetrazolin-5-thion (3) mit *tert*-Butylisocyanid zu (4) umgesetzt, das man seinerseits mit der Hydroxysäure verestert.

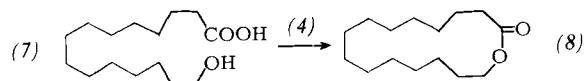
tert-Butylisocyanid reagiert mit (3), das in Toluol suspendiert ist, in wenigen Minuten zu einer Lösung des Thioformimidoesters (4a) oder Formamidins (4b)^[8], die mit Carbonsäuren – vermutlich über die Orthosäure-Derivate (5) – das Gemisch der *N*- und *S*-Acylverbindungen (6) bildet^[9]. Beide lagern sich schnell ineinander um. Diese hochreaktiven Acylverbindungen können zur *C*-Acylierung, zur racemisierungsfreien Peptidbildung bei $-30^\circ C$ sowie zur Ester- und Lactonbildung benutzt werden.

Die Verbindungen (6), $R = \omega$ -Hydroxyalkyl, sind so starke Acylierungsmittel, daß sich eine Silberionen-Katalyse bei der Lactonisierung erübrigt. Ohne extreme Ver-

dünnung in $3.5 \cdot 10^{-3} M$ Lösung in siedendem Toluol entstehen die 16-, 17-, 18- und 20gliedrigen Lactone in über 90% Ausbeute (gaschromatographisch bestimmt). Den



13gliedrigen Ring erhielten wir nur in 55% Ausbeute, wahrscheinlich weil die größere Aktivierungsenergie für die Bildung mittlerer Ringe längeres Erhitzen der thermolabilen Verbindungen (6) erfordert. Die Aufarbeitung ist besonders einfach, wenn 1-(*m*-Dimethylaminophenyl)-2-tetrazolin-5-thion zur Aktivierung benutzt wird. Dieses Agens läßt sich aus dem Reaktionsgemisch leicht durch verdünnte Mineralsäure entfernen.



Arbeitsvorschrift

Pentadecanolid (Exaltolid) (8): Zur Mischung von 124 mg (1.2 mmol) (3) und 5 mL wasserfreiem Toluol gibt man 100 mg (1.2 mmol) *tert*-Butylisocyanid. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur wird die nun homogene Lösung zu 258.5 mg (1.0 mmol) ω -Hydroxypentadecansäure (7) gegeben und mit Toluol auf insgesamt 185 mL verdünnt. Man erhitzt 30 min unter Rückfluß, läßt das Reaktionsgemisch abkühlen, engt im Vakuum auf ca. 5 mL ein, filtriert über eine kurze Silicagelsäule (ca. 15 g Silicagel S 0.063–0.1 mm) und eluiert mit Benzol. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird im Kugelrohr bei 0.1 Torr (Badtemp. $110^\circ C$) destilliert; Ausbeute an (8): 193 mg (80%).

Eingegangen am 27. November 1980 [Z 826]

[*] Prof. Dr. U. Schmidt, Dipl.-Chem. M. Dietsche
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung
der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Carboxygruppenaktivierung, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. – 1. Mitteilung: U. Schmidt, D. Heermann, Angew. Chem. 91, 330 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 308 (1979).

[1] E. J. Corey, K. C. Nicolaou, J. Am. Chem. Soc. 96, 5614 (1974).

[2] E. J. Corey, D. J. Brunelle, Tetrahedron Lett. 1976, 3409.

[3] T. Mukaiyama, Angew. Chem. 91, 798 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 707 (1979).

[4] H. Gerlach, A. Thalmann, Helv. Chim. Acta 57, 2661 (1974).

[5] T. Mukaiyama, Angew. Chem. 88, 111 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 94 (1976).

[6] E. J. Corey, D. A. Clark, Tetrahedron Lett. 1979, 2875.

[7] E. Lieber, J. Ramachandran, Can. J. Chem. 37, 101 (1959).

[8] 1H -NMR: $\delta = 1.42$ (s, 9H), 7.6 (m, 3H), 8.0 (m, 2H), 8.78 (s, 1H).

[9] 1H -NMR der Acetylverbindungen (6), $R = CH_3$: $\delta = 2.39$ und 2.85 (beide s, zusammen 3H im Verhältnis 3:2), 7.59 (m, 5H).