

### **Synthese makromolekularer Isocyanide mit allgemeiner Lösungsmittel-Verträglichkeit – neuartige Polymer-Träger für Festphasen-Synthesen\*\***

Von *Reza Arshady\** und *Ivar Uqi*

Polymerfixierte Reagentien und Festphasen-Methoden haben auf vielen Gebieten große Bedeutung erlangt, z. B. bei Peptid- und Oligonucleotid-Synthesen sowie bei der Übergangsmetall-Katalyse<sup>[6]</sup>.

Wir beschreiben einige makromolekulare Isocyanide vom Typ 2 und 5 (siehe Tabelle 1). Sie ermöglichen es, die vielseitige Reaktionsfähigkeit der Isocyanide und zugleich die Vorteile der Festphasen-Methoden zu nutzen<sup>[7a]</sup>. Unsere neuen Isocyanidharze haben im Gegensatz zu Isocyanmethylepolystyrol vorzügliche Lösungsmittelverträglichkeit. Die neuen Harze haben eine Quellbarkeit von 5–10 mL/g in einer Vielfalt von Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol, Dimethylformamid, Dichlormethan, Benzol und Pyridin.

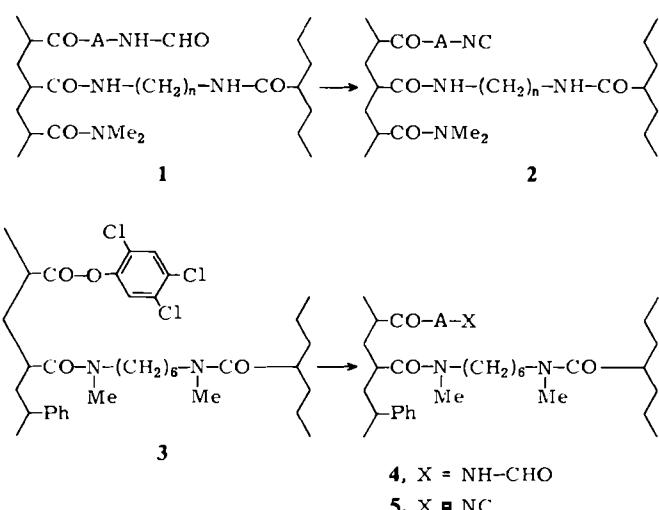


Tabelle 1. Beispiele für die Harze vom Typ 2 und 5.

Harz	n	A—NC	Funktionalität [mmol/g] [a, b]
2a	1	O—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —NC	1.0
2b	2	O—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —NC	0.6
2c	6	O—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —NC	2.6
2d	1	O—CH <sub>2</sub> —C(Me) <sub>2</sub> —NC	1.9
5a		O—(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —NC	3.4
5b		NH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —NC( <i>p</i> )	3.3 [b]
5c		N(Me)—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —OCO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —NC	2.8

[a] Diese Angaben beziehen sich auf die ursprüngliche Polymer-Zusammensetzung; alle Polymere wurden quantitativ analysiert; ihr Isocyanidgehalt betrug  $100 \pm 10\%$ . [b] Nach dem IR-Spektrum ( $\nu(\text{NC}) = 2150 \text{ cm}^{-1}$ ) nimmt der Isocyanidgehalt bei Raumtemperatur allmählich ab, am raschesten bei 5b, dessen Isocyanidbande in 2-3 Monaten völlig verschwand.

Die makromolekularen Isocyanide **2** und **5** werden aus den Formamiden **1** bzw. **4** durch Wasserabspaltung mit Tosylchlorid in Pyridin, dem Reagens der Wahl<sup>[11]</sup>, erhalten. Die Formamid-Perlpolymeren **1**<sup>[12]</sup> lassen sich direkt

durch Suspensionspolymerisation gewinnen, während die Formamide **4** aus den Copolymeren **3<sup>(13)</sup>** bereitet werden müssen, weil die für **4** benötigten Monomere bei der Suspensionspolymerisation nicht als Comonomere verträglich sind.

Eingegangen am 16. Oktober 1981,  
in veränderter Fassung am 10. März 1982 [Z 79]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 761-768

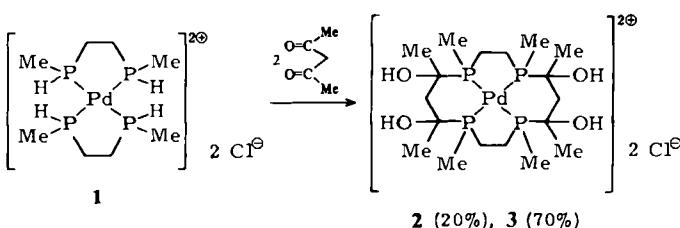
- [6] Übersicht: P. Hodge, D. C. Sherrington: *Polymer-supported Reactions in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester 1980.
  - [7] a) R. Arshady, I. Ugi, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1202.
  - [11] I. Hagedorn, H. Tönjes, *Pharmazie* 11 (1956) 409; W. R. Hertler, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 122.
  - [12] R. Arshady, Polymer, im Druck.
  - [13] R. Arshady, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 2 (1981) 513.

# Stereospezifische Synthese von Palladium(II)-Komplexen makrocyclischer vierzähniger Phosphanliganden\*\*

Von Rainer Bartsch, Sibbele Hietkamp, Stephen Morton  
und Othmar Stelzer\*

Als Analoga der Kronenether sind mehrzähnige makrocyclische Phosphane von aktuellem Interesse<sup>[1-3]</sup>. Die bisher beschriebenen Syntheseverfahren benötigen mehrere Stufen und liefern diese Liganden oder ihre Komplexe als Diastereomerengemische mit kaum befriedigenden Gesamtausbeuten. Unter Ausnutzung des „Template-Effekts“ gelang es uns, chirale Pd<sup>II</sup>-Komplexe mit vierzähligen makrocyclischen Phosphanliganden in *einem* Syntheseschritt stereospezifisch herzustellen.

Der Bisphosphankomplex 1 – in einfacher Weise aus  $K_2PdCl_4$  und  $MeHP(CH_2)_2PHMe$  zugänglich – reagiert in Ethanol mit zwei Äquivalenten Acetylaceton unter Bildung zweier isomerer Cycloaddukte 2 und 3 der Zusammensetzung  $C_{15}H_{40}Cl_2O_4P_4Pd$ . Isomer 2 ist in Ethanol schwerlöslich und fällt aus dem Reaktionsgemisch aus. Durch Umkristallisation aus Wasser bzw. Ethanol/Tetrahydrofuran lassen sich 2 und 3 rein isolieren.



Die neuen Pd<sup>II</sup>-Komplexe **2** und **3** sind in wäßriger Lösung völlig stabil. Die Leitfähigkeiten verdünnter Lösungen (ca. 10<sup>-4</sup> M) weisen diese Komplexe als 1:2-Elektrolyte aus. Im IR-Spektrum von **2** und **3** treten bei 3180 bzw. 3200 cm<sup>-1</sup> stark verbreiterte Banden auf, die den OH-Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Interessanterweise zeigen beide Isomere im <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR-Spektrum nur ein Singulett ( $\delta = 63.4$  bzw. 60.6).

[\*] Prof. Dr. O. Stelzer, Dr. R. Bartsch, Dr. S. Hietkamp, Dr. S. Morton  
Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Universität-Gesamthochschule  
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

[\*\*] 11. Mitteilung über Reaktionen koordinierter Liganden. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. - 10. Mitteilung: R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* 222 (1981) 263.

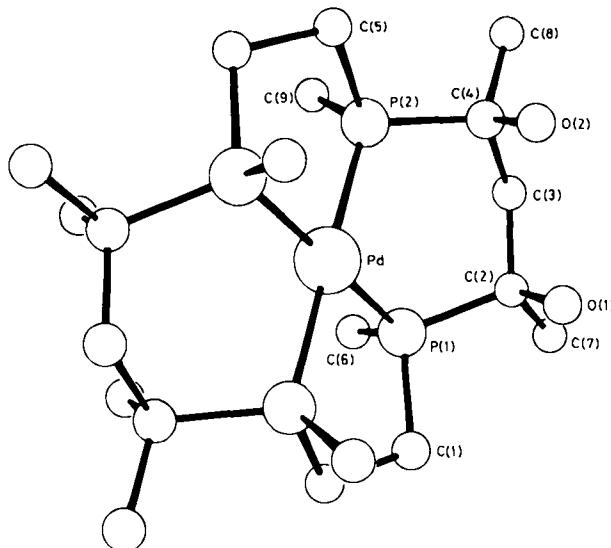


Fig. 1. Struktur des Dikations von 2 (ohne H-Atome).

Beim Umkristallisieren aus Wasser wird 2 als Hydrat  $C_{18}H_{40}Cl_2O_4P_4Pd \cdot 4H_2O$  erhalten. Die vier P-Atome in 2 (Fig. 1) bilden zusammen mit dem Pd-Atom eine nahezu unverzerrte quadratisch-planare Anordnung. Die P-Methylgruppen sind paarweise in „cis“-Position. In den Chelat-Sechsringen befinden sich die OH-Gruppen in axialer, die C-Methylgruppen in äquatorialer Stellung. Die Chelat-Fünfringe haben Twist-Form, die Chelat-Sechsringe haben Sessel-Form. Dies gilt auch für Isomer 3.

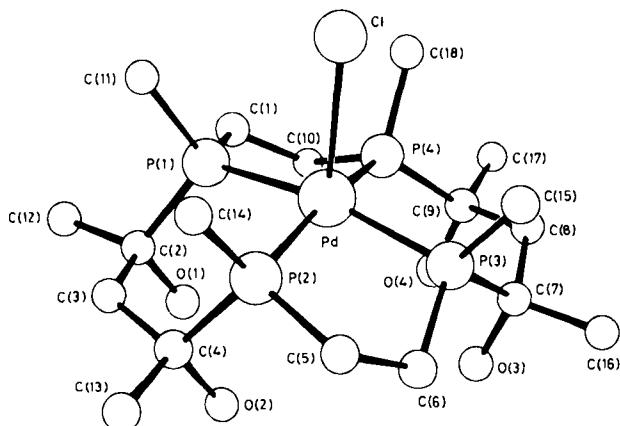
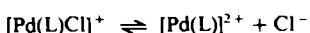


Fig. 2. Struktur des Monokations von 3 (ohne H-Atome).

Komplex 3 weist am Pd<sup>II</sup>-Zentrum geringfügig verzerrte quadratisch-pyramidal Koordinationsgeometrie auf (Fig. 2). Das Pd-Atom liegt 26 pm oberhalb der Ebene durch die vier P-Atome.

Isomer 2 lässt sich von der (RSSR)-Form, Isomer 3 von der (RSR'S)-Form der Ausgangsverbindung 1 ableiten.

In wässriger Lösung liegen, wie die Leitfähigkeitsmessungen zeigen, Dissoziationsgleichgewichte



vor ( $\sqrt{C}/A_m$ -Darstellung nicht linear). Wie wir schon für Pd<sup>II</sup>- und Ni<sup>II</sup>-Komplexe acyclischer chiraler Tetraphosphphaalkane fanden, führt dies zur Äquilibrierung beider Seiten der von den vier P-Atomen aufgespannten Fläche<sup>[8]</sup>. Im Falle von 2 und 3 wird deshalb jeweils nur ein  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signal beobachtet.

Eingegangen am 6. Oktober 1981 [Z 94a]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 807–816

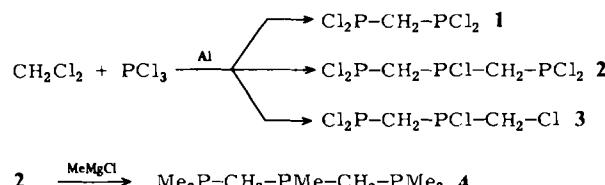
- [1] L. Horner, P. Walach, H. Kunz, *Phosphorus Sulphur* 5 (1978) 171.
- [2] T. A. DelDonno, W. Rosen, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3714.
- [3] R. E. Davies, C. W. Hudson, E. P. Kyba, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3642.
- [8] M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3691; *ibid.* 115 (1982), im Druck.

### Triphosphhaalkane $R_2P-CH_2-PR-CH_2-PR_2$ ( $R = Cl, CH_3$ )\*\*

Von Sibbele Hietkamp, Herbert Sommer und  
Othmar Stelzer\*

Für tritertiäre methylenverbrückte Triphosphhaalkane gibt es in der Literatur<sup>[1]</sup> bisher nur ein Beispiel, das von Appel et al.<sup>[2]</sup> gültig charakterisierte 1,1,3,5-Pentaphenyl-1,3,5-triphosphapantan.

Bei der Untersuchung der Synthese von Methylenbis(dichlorphosphan) 1 aus Dichlormethan, Trichlorphosphan und Aluminium nach Novikova, Prishchenko und Lutsenko<sup>[3]</sup> fanden wir nun, daß durch Extraktion (Petrolether 40/60) des nach der üblichen Aufarbeitung verbleibenden Rückstands das Triphosphapantan 2 erhalten werden kann (ca. 16% der Ausbeute an 1). Neben 2 lässt sich noch das chlormethylsubstituierte Bisphosphan 3 in geringerem Anteil (ca. 8% der Ausbeute an 1) isolieren.



Die Produkte 1 und 3 können bei 100 °C/0.01 mbar weitgehend von 2 getrennt werden; weitere Reinigung von 2 durch fraktionierende Destillation mißlingt aufgrund einer noch nicht aufgeklärten Zerfallsreaktion. Hingegen ist 3 auf diese Weise rein isolierbar ( $K_p = 51^\circ\text{C}/0.15 \text{ mbar}$ ).

Das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von 2 entspricht dem Typ AB<sub>2</sub>, das Spektrum von 3 dem Typ AB (Tabelle 1). Unter Berücksichtigung der natürlichen Isotopenhäufigkeit repräsentieren die  $^{13}C$ -Atome in 2 den X-Teil eines ABCX-

Tabelle 1.  $^{31}P$ - und  $^{13}C$ -NMR-Daten der Verbindungen 2, 3 und 4.

	2	3	4	
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR [a]	$\delta_{P(A)}$ 181.2 $J_{AB}$ $\delta_{P(B)}$	84.3 184.2 $J_{AB}$ 69.4 $J_{AB}$	83.4 184.2 $J_{AB}$ 91.5 $J_{AB}$	-48.9 -55.8 91.5
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR [a, b]	$\delta_{C(X)}$ 48.6 $J_{AB}=J_{AC}$ $J_{BC}$ $J_{AX}$ $J_{BX}$ $J_{CX}$	$\delta_{C(X)}$ 53.9 $J_{AB}$ 69.4 6.7 -52.7 -52.0 5.1 -62.3	$\delta_{C(Y)}$ 53.1 $J_{AB}$ 63.0 $J_{AB}=J_{AC}$ $J_{BC}$ $J_{AX}$ $J_{BY}$ $J_{AY}$	16 34.7 91.5 2.8 -23.2 8.0 -22.1

[a]  $^{31}P$ -NMR: ext. Standard  $H_3PO_4$ ;  $^{13}C$ -NMR: ext. Standard TMS; ca. 50proz. Lösungen in  $C_6D_6$ ; Kopplungskonstanten in Hz. [b] Kennzeichnung der Spins:  $^{31}P$ -NMR: 2, 4 B—C—A—C—B, 3 C—A—C—B;  $^{13}C$ -NMR: 2, 4 B—C—A—X—C; 3 B—X—A—Y.

[\*] Prof. Dr. O. Stelzer, Dr. S. Hietkamp, H. Sommer  
Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Universität-Gesamthochschule  
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

[\*\*] 5. Mitteilung über lineare Oligophosphalkane. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 4. Mitteilung: M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Chem. Ber.*, im Druck.