

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

Von Reza Arshady\* und Ivar Ugi

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 Isocyanmethylpolystyrol 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.

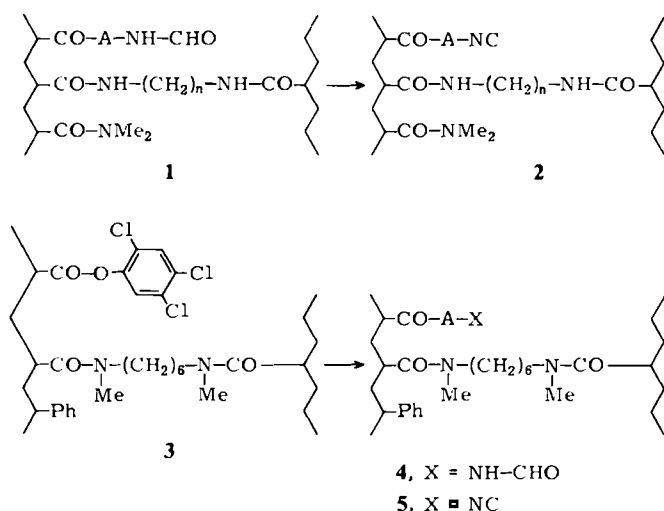


Tabelle 1. Beispiele für die Harze vom Typ 2 und 5.

Harz	n	A-NC	Funktionalität [mmol/g] [a, b]
<b>2a</b>	1	O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>1</sub> -NC	1.0
<b>2b</b>	2	O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NC	0.6
<b>2c</b>	6	O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -NC	2.6
<b>2d</b>	1	O-CH <sub>2</sub> -C(Me) <sub>2</sub> -NC	1.9
<b>5a</b>		O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -NC	3.4
<b>5b</b>		NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NC(p)	3.3 [b]
<b>5c</b>		N(Me)-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</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-Perlpolymere **1**<sup>[12]</sup> lassen sich direkt

durch Suspensionspolymerisation gewinnen, während die Formamide **4** aus den Copolymeren **3**<sup>[13]</sup> bereitete 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.

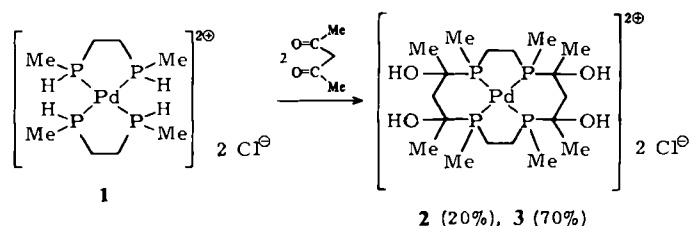
[13] R. Arshady, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 2 (1981) 513.

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

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

Als Analoga der Kronenether sind mehrzählige makrocyclische Phosphane von aktuellem Interesse<sup>[1–3]</sup>. Die bisher beschriebenen Syntheseverfahren benötigen mehrere Stufen und liefern diese Liganden oder ihre Komplexe als Diastereomergemische 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<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> und MeHP(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PHMe zugänglich – reagiert in Ethanol mit zwei Äquivalenten Acetylaceton unter Bildung zweier isomerer Cycloaddukte **2** und **3** der Zusammensetzung C<sub>18</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Pd. 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.  $10^{-4} \text{ M}$ ) weisen diese Komplexe als 1:2-Elektrolyte aus. Im IR-Spektrum von **2** und **3** treten bei 3180 bzw. 3200  $\text{cm}^{-1}$  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.

[\*] Dr. R. Arshady [\*], Prof. Dr. I. Ugi  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*] Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, Imperial College  
London SW7 2AZ (England)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

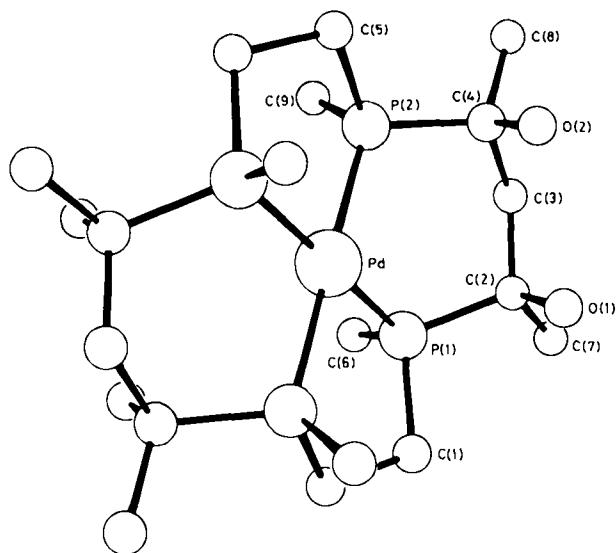


Fig. 1. Struktur des Dikations von **2** (ohne H-Atome).

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**.

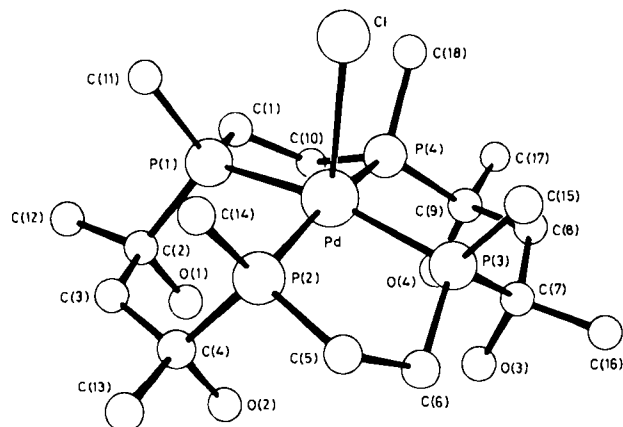
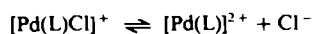


Fig. 2. Struktur des Monokations von **3** (ohne H-Atome).

Komplex **3** weist am  $Pd^{II}$ -Zentrum geringfügig verzerrte quadratisch-pyramidale 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 (*RSRS*)-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  $Pd^{II}$ - und  $Ni^{II}$ -Komplexe acyclischer chiraler Tetraphosphaalkane 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

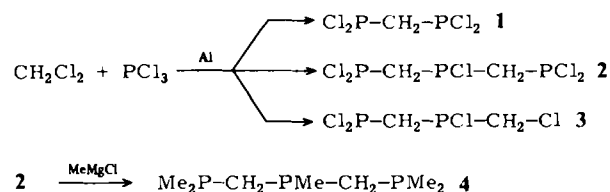
- [1] L. Horner, P. Walach, H. Kunz, *Phosphorus Sulphur* 5 (1978) 171.
- [2] T. A. DelDonno, W. Rosen, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3714.
- [3] R. E. Davies, C. W. Hudson, E. P. Kyba, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3642.
- [8] M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3691;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

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

Von Sibbele Hietkamp, Herbert Sommer und Othmar Stelzer\*

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

Bei der Untersuchung der Synthese von Methyleneis(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 des Triphosphapentan **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 ( $K_p = 51^\circ C/0.15$  mbar).

Das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **2** entspricht dem Typ  $AB_2$ , 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**.

	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR [a]			
$\delta_{P(A)}$	84.3	83.4	$\delta_{P(A)}$ – 48.9
$\delta_{P(B)}$	181.2	184.2	$\delta_{P(B)}$ – 55.8
$J_{AB}$	69.4	$J_{AB}$ 63.0	$J_{AB}$ 91.5
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR [a, b]			
$\delta_{C(X)}$	48.6	$\delta_{C(X)}$ 53.9	$\delta_{C(Me)}$ 16
		$\delta_{C(Y)}$ 53.1	$\delta_{C(X)}$ 34.7
$J_{AB} = J_{AC}$	69.4	$J_{AB}$ 63.0	$J_{AB} = J_{AC}$ 91.5
$J_{BC}$	6.7		$J_{BC}$ 2.8
$J_{AX}$	– 52.7	$J_{AX}$ – 52.0	$J_{AX}$ – 23.2
		$J_{BX}$ – 60.9	
$J_{BX}$	5.1	$J_{BY}$ 5.3	$J_{BX}$ 8.0
$J_{CX}$	– 62.3	$J_{AY}$ – 44.2	$J_{CX}$ – 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 Oligophosphaalkane. 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.