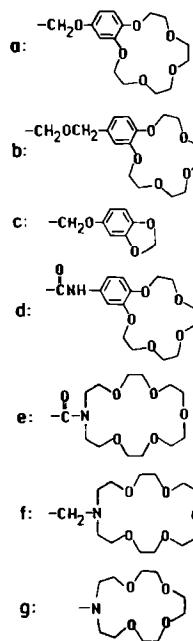
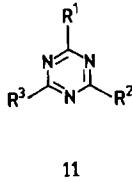
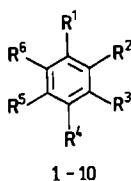
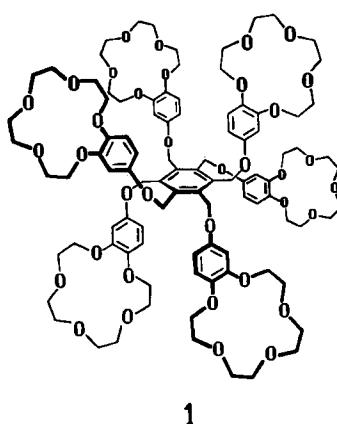


Tenside mit neuer Strukturcharakteristik**

Von Edwin Weber*

Die Eigenschaften typischer Tenside beruhen auf den lipophilen und hydrophilen Strukturelementen^[1]. Wir berichten über Tensidsysteme mit neuartigem Bauprinzip, das zugleich auch Merkmale von Neutralliganden^[2] aufweist.

Die oligotopen Kronenether **1–11** fielen uns durch ihr Löslichkeitsverhalten auf. Die sechsarmigen Spezies (**1, 2**) und einige trisubstituierte (**5, 8, 9**, vgl. Tabelle 1) sind in Wasser und anderen polaren Lösungsmitteln (Methanol, Ethanol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid) unerwartet gut löslich, in weniger polaren Solventien (auch Chloroform) in der Regel nur schwierig. Wäßrige Lösungen dieser Verbindungen vermögen eine angrenzende Glaswand gut zu benetzen (z. B. $\gamma = 47 \text{ mN/m}$ für **1**, 42 für **8**, jeweils in $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ Lösung, $T = 23^\circ\text{C}$); beim Konzentrieren steigen Viskosität und Schaumbildungstendenz stark an, bis reversibel ein opakes, nahezu unbewegliches Gel resultiert.



Das Auftreten von Trübungspunkten in Wasser, das den Tensidcharakter noch deutlicher vor Augen führt^[1,3] (Tabelle 1), hängt mit der molekularen Struktur zusammen: Je höher die konformative Flexibilität des Molekülgerüstes, um so niedriger liegt der Trübungspunkt und umgekehrt (vgl. **1** mit **2**, **8** mit **9**, **9** mit **11**). Charakteristisch für diese Verbindungen ist, daß die Trübung bei allseitigem Erwärmen der Probe im Glasgefäß stets an der Phasengrenze Glas/Wasser/Luft beginnt.

Aus der Trübung folgt, daß im gewählten Konzentrationsbereich micellare Lösungen vorliegen^[3]. Nach der Lichtstreuemethode wurden für **1** und **9** ($T = 23^\circ\text{C}$) kritische Micellbildungskonzentrationen von 1.3×10^{-4} bzw. $5.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ bestimmt – Werte, die für ein nichtio-

Tabelle 1. Daten der synthetisierten Verbindungen [a].

Nr.	R ¹ –R ⁶	Fp [°C]	TP [°C] [b]
1	R ¹ –R ⁶ = a	195–198	52–54
2	R ¹ –R ⁶ = b	85 (Z)	36–38
3	R ¹ –R ⁶ = c	214–216	[c]
4	R ¹ , R ² , R ⁴ , R ⁵ = a; R ³ , R ⁶ = H	183–185	[c]
5	R ¹ , R ³ , R ⁵ = a; R ² , R ⁴ , R ⁶ = H	(glasartig)	27–29
6	R ¹ , R ³ , R ⁵ = a; R ² , R ⁴ , R ⁶ = CH ₃	192–195	[c]
7	R ¹ , R ³ , R ⁵ = d; R ² , R ⁴ , R ⁶ = H	117–120 (Z)	[c]
8	R ¹ , R ³ , R ⁵ = e; R ² , R ⁴ , R ⁶ = H	Öl	[d]
9	R ¹ , R ³ , R ⁵ = f; R ² , R ⁴ , R ⁶ = H	Öl	24–26
10	R ¹ , R ³ = a; R ² , R ⁴ , R ⁵ , R ⁶ = H	(glasartig)	[c]
11	R ¹ –R ³ = g	107–108	83–85

[a] Elementaranalysen und spektroskopische Daten sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang; Schmelzpunkte sind unkorrigiert. [b] Trübpunkt in Wasser, 10^{-3} M Lösung. [c] Schwerlöslich in Wasser. [d] Bis 100°C keine Trübung.

nisches Tensid typisch sind^[3]. Die Aggregationszahl der Micellen von **8** bei $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ beträgt 76, für **1** entsprechend der erhöhten Anzahl an Ligandarmen nur 50.

Auch aus ¹H-NMR-Spektren^[4] lassen sich solvens- und temperaturspezifische Nahstrukturen der gelösten Tensidmoleküle ablesen.

Da viele biologische Reaktionen in wäßrigen (lyotropen) Systemen ablaufen oder katalysiert werden und den Kronenethern Enzymmodellcharakter zukommt^[5], sollten sich mit den neuen Tensidstrukturen vielversprechende Anknüpfungspunkte für die biomimetische Katalyse ergeben. Wechselwirkungen von Komplexbildnern mit Tensiden sind auch beim Waschvorgang wesentlich^[1b].

Eingegangen am 20. Dezember 1979,
in veränderter Fassung am 13. Juni 1983 [Z 900]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 840–850

[1] a) H. Bueren, H. Großmann: *Grenzflächenaktive Substanzen*, Verlag Chemie, Weinheim 1971; b) Henkel & Cie GmbH, Düsseldorf: *Waschmittelchemie*, Hüthig, Heidelberg 1976.

[2] E. Weber, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* 98 (1981) 1.

[3] N. Schönfeldt: *Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976.

[4] B. Lindman, H. Wennerström, *Top. Curr. Chem.* 87 (1980) 1; C. L. Kettaphal, A. C. Kunwar, A. S. Tracey, P. Diehl, *NMR* 9 (1975).

[5] J. H. Fendler, E. J. Fendler: *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, New York 1975.

(tBuP)₂C(tBuP)₂ – das erste Tetraphosphaspiro[2.2]pentan**

Von Marianne Baudler* und Wolfgang Leonhardt

Bei der [2+1]-Cyclo kondensation von 1,2-Dikalium-1,2-di-*tert*-butyldiphosphid **1** mit geminalen Dihalogenalkanen entstehen Diphosphirane (tBuP)₂CR₂^[1]. Die Umsetzung des Phosphids mit Siliciumtetrachlorid (2:0.9) führt zum Tetraphosphasilaspiro[2.2]pentan (tBuP)₂Si(tBuP)₂^[2]. Wir berichten hier über die Reaktion von **1** mit Tetrachlormethan, bei der neben polymeren Feststoffen und *tert*-Butylcyclophosphanen (tBuP)_n (n = 4, 3) die neuen Phosphor-Dreiringverbindungen 1,2-Di-*tert*-butyl-3,3-dichlor-diphos-

[*] Prof. Dr. M. Baudler, W. Leonhardt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstrasse 6, D-5000 Köln 41

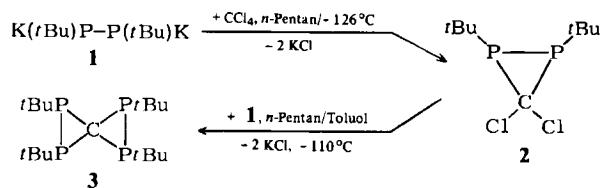
[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 130. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 129. Mitteilung: M. Baudler, H. Suchomel, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[*] Dr. E. Weber

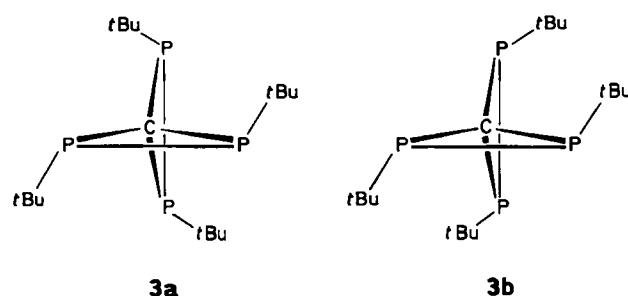
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Fr. E. Kloppen und W. M. Müller danken ich für experimentelle Mitarbeit,
der Firma Henkel KGaG, Düsseldorf-Holthausen, für physikalische
Messungen.

phiran **2** und Tetra-*tert*-butyl-tetraphosphaspiro[2.2]pentan **3** gebildet werden.



Der Spirocyclus **3**, dessen Anteil in den löslichen Reaktionsprodukten ca. 5 Mol-% beträgt^[3], entsteht als Gemisch der Isomere **3a** und **3b** (85 : 15), die sich in der Anordnung der jeweils *trans*-ständigen *tert*-Butylgruppen beider Dreiringe zueinander unterscheiden. Während **3a** als farblose, beständige Kristalle ($F_p = 141\text{--}143^\circ\text{C}$, reversibel) isoliert werden konnte^[5], lagert sich **3b** bei Raumtemperatur langsam in **3a** um. Das Diphosphiran **2** ließ sich wegen seiner thermischen Zersetzung nur auf 80 Mol-% anreichern.



3a,b und **2** wurden durch Molmasse (MS; **3a,b**: m/z 364; **2**: m/z 258) und Kernresonanzspektren^[4], **3a** auch durch Elementaranalyse identifiziert. Konstitutionsbeweisend für **3a,b** und **2** sind die ^{31}P -NMR-Signale in dem für Phosphor-Dreiringverbindungen charakteristischen Hochfeldbereich^[2b]. Das spirocyclische Molekülgerüst von **3** ergibt sich aus dem $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR-Spektrum von **3a**, das infolge C,P-Kopplung für die *tert*-Butylgruppen zwei Triplets von Triplets und für das Spiro-Kohlenstoffatom ein Quintett mit $^1\text{J}(\text{CP}) = 80.6$ Hz zeigt. Von den beiden Singulett im $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR-Spektrum von **3** entspricht das Tiefeld-Signal geringerer Intensität dem Isomer **3b**, da hier die transanulare sterische Wechselwirkung der *tert*-Butylsubstituenten zu einer Tiefeldverschiebung infolge Aufweitung der exocyclischen C-P-C-Bindungswinkel führt^[2a].

Bemerkenswert ist bei **3a** die geringe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit sowie der Befund, daß das P_4C -Ringgerüst bei der massenspektrometrischen Untersuchung selbst bei 70 eV nicht fragmentiert.

Eingegangen am 14. April 1983 [Z 346]

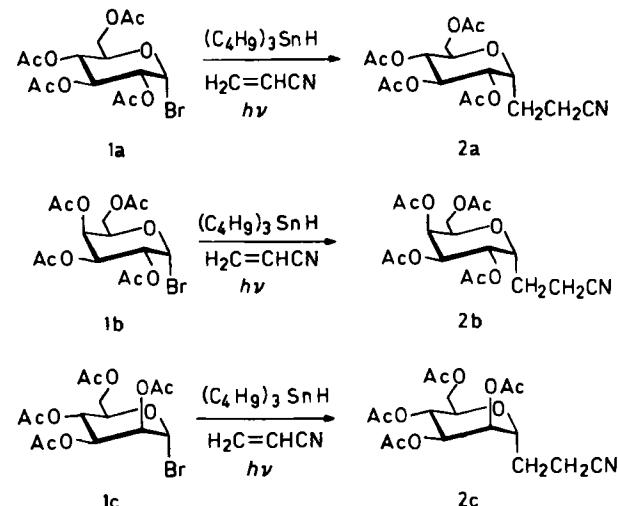
- [1] M. Baudler, F. Saykowski, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1208; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 486 (1982) 39.
- [2] a) M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 27; b) M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492.
- [3] Unter ^{31}P -NMR-spektroskopischer Kontrolle optimiert.
- [4] $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR: **2** (Reinheit 80%, *n*-Pentan): $\delta = -76.1$ (s, 2P); **3a** (*n*-Hexan): $\delta = -132.0$ (s, 4P); **3b** (Gemisch mit **3a** und $(\text{tBuP})_4$, *n*-Hexan): $\delta = -109.7$ (s, 4P). $^{13}\text{C}[\text{H}, ^{31}\text{P}]$ -NMR: **3a** (Benzol/ $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 30.42$ (s, 4C, PC), 29.89 (s, 12C, PCC), 24.46 (s, 1C, P_4C). $^{1}\text{H}[^{31}\text{P}]$ -NMR: **3a** (Benzol/ $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 1.25$ (s, 36H).
- [5] Eintopfreaktion für **3a**: Zu einer Suspension von 17.6 g (60 mmol) **1** in 150 mL *n*-Pentan/Toluol (1:1) wird bei -110°C unter Rühren eine auf -78°C gekühlte Lösung von 10.3 g (67 mmol) Tetrachlormethan in 60 mL Toluol getropft (2–4 Tropfen/s). Man röhrt 5 h bei -78°C , saugt vom Niederschlag in der Kälte ab, wäscht ihn 3mal mit je 20 mL Toluol und engt die vereinigten Filtrate bei Raumtemperatur ein. Der schwarze Rückstand wird an Al_2O_3 (im Vakuum ausgeheizt) mit *n*-Hexan chromatographiert. Man vereinigt die Fraktionen mit dem höchsten Gehalt an **3**, zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand nacheinander aus *n*-Hexan (ca. 9mal), Dioxan (ca. 3mal) und Methanol (ca. 2mal) unter ^{31}P -NMR-spektroskopischer Kontrolle um; Ausbeute 0.19 g (2%) **3a**, Reinheit >99% (Spur $(\text{tBuP})_4$, ^{31}P -NMR).

vom Niederschlag in der Kälte ab, wäscht ihn 3mal mit je 20 mL Toluol und engt die vereinigten Filtrate bei Raumtemperatur ein. Der schwarze Rückstand wird an Al_2O_3 (im Vakuum ausgeheizt) mit *n*-Hexan chromatographiert. Man vereinigt die Fraktionen mit dem höchsten Gehalt an **3**, zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand nacheinander aus *n*-Hexan (ca. 9mal), Dioxan (ca. 3mal) und Methanol (ca. 2mal) unter ^{31}P -NMR-spektroskopischer Kontrolle um; Ausbeute 0.19 g (2%) **3a**, Reinheit >99% (Spur $(\text{tBuP})_4$, ^{31}P -NMR).

Diastereoselektive Synthese von C-Glycopyranosiden**

Von Bernd Giese* und Jacques Dupuis

C-Glycoside kommen als Untereinheiten von Naturstoffen^[1a] und als Enzyminhibitoren^[1b] vor und sind als potentielle, chirale Synthesebausteine anzusehen^[2a]. Dabei ist die Knüpfung der axialen CC-Bindung bei der Bildung von C-Glycopyranosiden wie z. B. im Palytoxin von besonderem Interesse^[2b]. Wir haben nun, ausgehend von α -D-Glycopyranosylbromiden **1a-c**, eine diastereoselektive Eintopsynthese der axialen C-Glycopyranoside **2a-c** ausgearbeitet.



Dabei wurden 10proz. Lösungen von **1a-c** mit Tributylzinnhydrid (Molverhältnis 1.0:1.0–1.5) und Acrylonitril (10- bis 20facher Überschuß) in siedendem Ether 6–12 h photolysiert. Das C-Glycopyranosid **2a** kristallisierte direkt in 72proz. Ausbeute aus ($F_p = 120\text{--}121^\circ\text{C}$). Zur Isolierung des C-Galactopyranosids **2b** (Ausbeute 70%; $F_p = 79\text{--}80^\circ\text{C}$) und des C-Mannopyranosids **2c** (Ausbeute 65%; Öl) wurden die Ziinsalte mit Kaliumfluorid gefällt und die ölichen Rückstände chromatographiert. Die Strukturzuordnung läßt sich eindeutig aus den ^1H -NMR-Spektren vornehmen^[3]. Die Kopplungskonstanten sinken von 6.8–8.5 Hz für diaxiale über 3.1–5.2 Hz für axial/äquatoriale auf 1.7 Hz für diäquatoriale Anordnungen der vicinalen H-Atome am Tetrahydropyranring.

Die NMR-Spektren enthalten keine Hinweise auf äquatoriale C-Glycopyranoside; demnach verläuft diese CC-Verknüpfung sehr selektiv.

Wie bei der Reduktion von Halogeniden mit Tributylzinnhydrid^[4a] sollten auch bei Umsetzung der Glycosylbro-

[*] Prof. Dr. B. Giese, J. Dupuis
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.