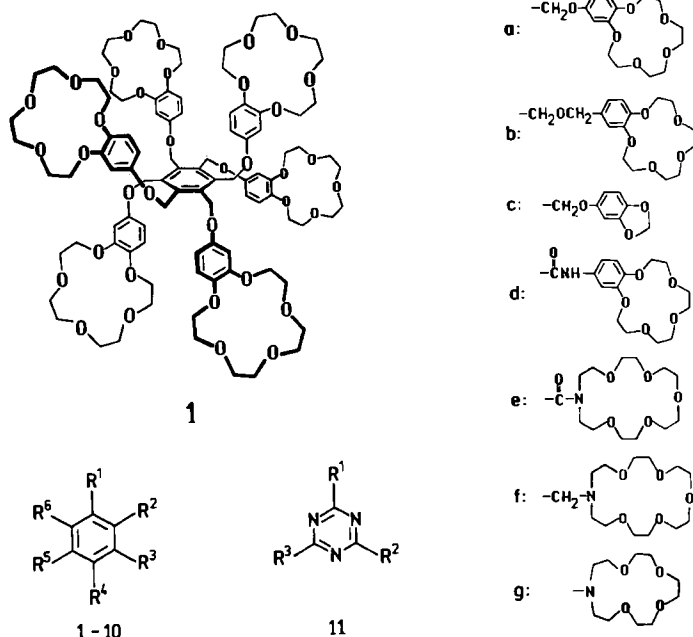


## Tenside mit neuer Strukturcharakteristik\*\*

Von Edwin Weber\*

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

Die oligotopen Kronenether 1–11 fielen uns durch ihr Löslichkeitsverhalten auf. Die sechssarmigen 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.  $\gamma = 47$  mN/m für 1, 42 für 8, jeweils in  $5 \times 10^{-4}$  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<sup>[1,3]</sup> (Tabelle 1), hängt mit der molekularen Struktur zusammen: Je höher die konformative Flexibilität des Molekülgerüsts, 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<sup>[3]</sup>. Nach der Lichtstreuungsmethode wurden für 1 und 9 ( $T = 23^\circ\text{C}$ ) kritische Micellbildungskonzentrationen von  $1.3 \times 10^{-4}$  bzw.  $5.4 \times 10^{-4}$  mol/L bestimmt – Werte, die für ein nichtio-

Tabelle 1. Daten der synthetisierten Verbindungen [a].

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

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

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

Auch aus  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren<sup>[4]</sup> 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<sup>[5]</sup>, sollten sich mit den neuen Tensidstrukturen vielversprechende Anknüpfungspunkte für die biomimetische Katalyse ergeben. Wechselwirkungen von Komplexbildnern mit Tensiden sind auch beim Waschvorgang wesentlich<sup>[1b]</sup>.

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. Khetraphal, 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.

## (*t*BuP)<sub>2</sub>C(*t*BuP)<sub>2</sub> – das erste Tetraphosphaspiro[2.2]pentan\*\*

Von Marianne Baudler\* und Wolfgang Leonhardt

Bei der [2 + 1]-Cyclokondensation von 1,2-Dikalium-1,2-di-*tert*-butyldiphosphid 1 mit geminalen Dihalogenalkanen entstehen Diphosphirane (*t*BuP)<sub>2</sub>CR<sub>2</sub><sup>[1]</sup>. Die Umsetzung des Phosphids mit Siliciumtetrachlorid (2 : 0.9) führt zum Tetraphosphaspiro[2.2]pentan (*t*BuP)<sub>2</sub>Si(*t*BuP)<sub>2</sub><sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über die Reaktion von 1 mit Tetrachlormethan, bei der neben polymeren Feststoffen und *tert*-Butylcyclophosphanen (*t*BuP)<sub>n</sub> ( $n = 4, 3$ ) die neuen Phosphordreiringverbindungen 1,2-Di-*tert*-butyl-3,3-dichlor-diphos-

[\*] Dr. E. Weber  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] Fr. E. Kloppe und W. M. Müller danke ich für experimentelle Mitarbeit, der Firma Henkel KGaA, Düsseldorf-Holthausen, für physikalische Messungen.

[\*] 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.