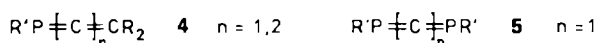
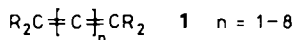


1,4-Diphosphabutatrien

Von Gottfried Märkl* und Peter Kreitmeier

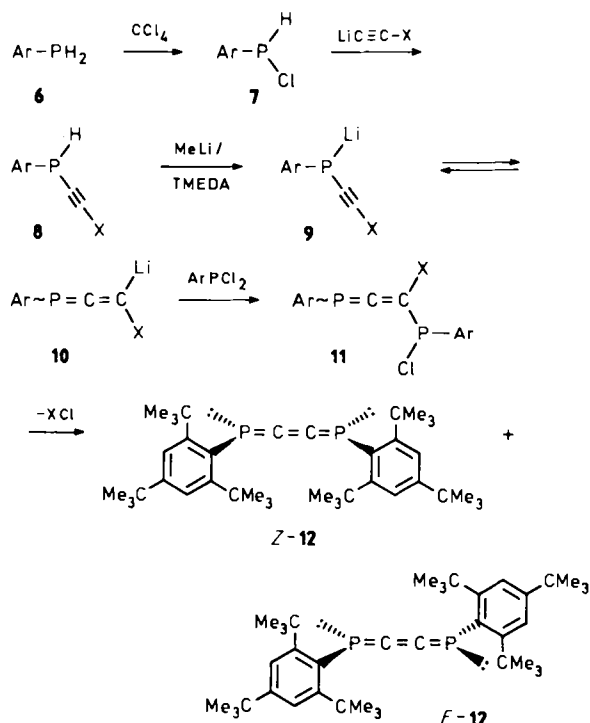
Während Cumulene **1** bis zu den Decanonaenen ($n=8$) bekannt sind (mit steigendem n allerdings immer instabiler werden)^[1], existieren von den Azacumulenen **2** und Diazacumulenen **3** unseres Wissens nur die Stammverbindungen mit $n=1$, das heißt Ketenimine bzw. Carbodiimide^[2]. Für die höheren α,ω -Diazacumulene **3**, $n=2, 3$, existiert eine MO-Studie über mögliche Isomerisierungsmechanismen^[3].



In der Reihe der Phosphacumulene **4** konnten bislang eine Reihe axial-chiraler Phosphaallene **4**, $n=1$ ^[4,5], sowie die ersten *E/Z*-isomeren Phosphabutatriene **4**, $n=2$, hergestellt werden^[6].

Von den Diphosphacumulenen war bis jetzt nur die „Stammverbindung“, das axial-chirale Diphosphaallen **5**, $n=1$, $R'=2,4,6$ -Tri-*tert*-butylphenyl, durch Arbeiten von Karsch et al.^[7], Appel et al.^[4b] und Yoshifuji et al.^[8] bekannt. Yoshifuji gelang die chromatographische Trennung in die optischen Antipoden^[9].

Wir berichten hier über die Synthese des 1,4-Diphosphabutatriens **12**, einer Verbindung vom Typ **5**, $n=2$. Es ist das nächsthöhere Homologe des Diphosphaallens **5**, $n=1$, und somit das erste *E/Z*-isomere α,ω -Diphosphacumulen. In Schema 1 ist die Sequenz dieser Synthese skizziert.

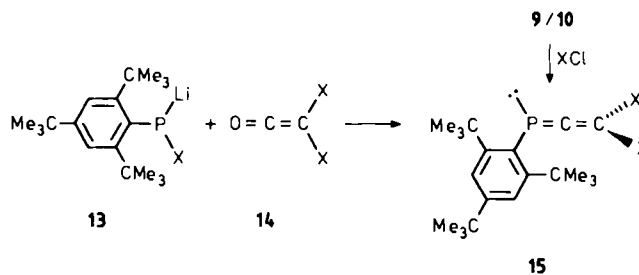


Schema 1. Ar = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl; X = Trimethylsilyl.

[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. P. Kreitmeier
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Das aus 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphan **6**^[10] durch Chlorierung mit Tetrachlorkohlenstoff zugängliche Monochlorphosphan **7**^[11] wird zunächst zum Alkynylphosphan **8** umgesetzt (vgl. Tabelle 1)^[12].

Das bei der Metallierung von **8** mit MeLi in Tetramethylethyldiamin (TMEDA) in THF (-60 bis $+25^\circ\text{C}$) erwartete Lithiumphosphid **9** scheint mit dem lithiierten Allen **10** in einem metallotropen Gleichgewicht zu stehen. Bei der Umsetzung von **9/10** mit Trimethylchlorsilan bildet sich das Bis(trimethylsilyl)phosphaallen **15** (Ausb. 70%, vgl. Tabelle 1), dessen Struktur durch die Herstellung aus dem Silylphosphan **13** und Bis(trimethylsilyl)keten **14** gestützt wird (Ausb. 40%). Die völlige Verschiebung des Gleichgewichts $9 \rightleftharpoons 10$ nach **10** beruht wahrscheinlich darauf, daß eine direkte Substitution am Phosphor aus sterischen Gründen nicht möglich ist.



Bei der Umsetzung von **9/10** mit 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-dichlorphosphan^[13] in THF bei -78 bis $+25^\circ\text{C}$ entsteht primär das Kupplungsprodukt **11**, das als schwach gelber Feststoff zwar isoliert, wegen der partiellen Abspaltung von Me_3SiCl aber nicht rein erhalten werden kann. Die vollständige Eliminierung von Me_3SiCl aus **11** gelingt mit $\text{KF}/[18]\text{Krone-6}$ in siedendem Toluol. Das gewünschte 1,4-Diphosphabutatrien **12** scheidet sich aus der erkaltenden Lösung als gelbes, feinkristallines, in allen gängigen organischen Solventien schwerlösliches Produkt aus.

Tabelle 1. Einige physikalische und spektroskopische Daten von **8**, **12** und **15**.

8 [13]: Ausb. 42%; Fp = $91-93^\circ\text{C}$ (aus EtOH); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.20$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.44 (s, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.76 (s, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 5.81 (d, $J(\text{P}/\text{H}) = 247.4$ Hz, P-H), 7.55 (d, $J(\text{P}/\text{H}) = 2.9$ Hz, Aryl-H); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2400$ (P-H), 2100 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$)

12: gelbes bis oranges, feines Kristallpulver, Ausb. 44%; Fp = $224-226^\circ\text{C}$ (Zers.) (aus Toluol oder Tetrachlorethylen); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): *E*-**12**: $\delta = 1.34$ (s, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.57 (s, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 7.43 (s, Aryl-H); *Z*-**12**: $\delta = 1.28$ (s, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.55 (s, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 7.29 (s, Aryl-H); $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$, 101.257 Hz, 305 K): *E*-**12**: $\delta = 180.6$ (78%); *Z*-**12**: $\delta = 170.0$ (22%); UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 213$ ($\epsilon = 19700$), 244 (29700), 311 (3600), 387 (14700), 465 sh nm (1850); MS (70 eV): m/z 576 (M^{\oplus} , 70%), 520 ($[M - \text{C}_4\text{H}_9]^{\oplus}$, 10), 464 ($[520 - \text{C}_4\text{H}_9]^{\oplus}$, 10), 346 ($[Ar - \text{P} = \text{C} = \text{C} - \text{P} - \text{Me}]^{\oplus}$, 4), 288 ($[M/2]^{\oplus}$, 25), 575 ($[M - \text{H}]^{\oplus}$, 69), 519 ($[575 - \text{C}_4\text{H}_9]^{\oplus}$, 12), 463 ($[519 - \text{C}_4\text{H}_9]^{\oplus}$, 11), 345 ($[Ar - \text{P} = \text{C} = \text{C} - \text{P} = \text{CH}_3]^{\oplus}$, 14), 315 ($[345 - 2\text{CH}_3]^{\oplus}$, 17), 301 ($[315 - \text{CH}_3]^{\oplus}$, 20), 57 ($[C_4H_9]^{\oplus}$, 100)

15: gelbes, hochviskoses Öl; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.22$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.79 (s, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.46 (s, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 7.47 (d, $J(\text{P}/\text{H}) = 2$ Hz, Aryl-H); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.84$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 1650, 1685 \text{ cm}^{-1}$; MS (70 eV): m/z 446 (M^{\oplus} , 11%), 276 ($[Aryl - \text{P}]^{\oplus}$, 12), 261 ($[276 - ^\circ\text{CH}_3]^{\oplus}$, 10)

Die Bildung von **12** (vgl. Tabelle 1) ist letztlich das Ergebnis einer Wittig-Peterson-analogen Kondensation. Die metallotrope Umlagerung $9 \rightarrow 10$ begründet ein neuartiges Prinzip für die Synthese von α,ω -Diphosphacumulenen.

Nach den $^1\text{H-NMR}$ -Daten liegt **12** als *E/Z*-Isomerenmisch vor, wobei wir der Hauptkomponente (78%) die *E*-Konfiguration zuordnen. Die Isomerenverteilung wird durch das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum gestützt: Die δ -Werte sind in Einklang mit dem Wert für das Diphosphaallen **5**, $n=1$

($\delta = 141.6$), und eine Hochfeldverschiebung beim Übergang vom *E*- zum *Z*-Isomer wurde z. B. auch bei Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphon gefunden (*E*-Isomer: $\delta = 492$; *Z*-Isomer: $\delta = 368$)^[14].

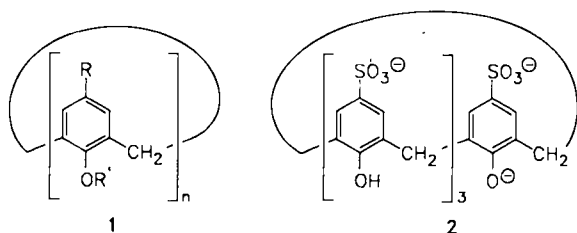
Eingegangen am 29. Februar,
veränderte Fassung am 3. Juni 1988 [Z 2638]

- [1] Siehe z. B. *Methoden Org. Chem. Houben-Weyl 5th Ed. 2a*.
[2] F. Kutzer, K. Douraghi-Zadeh, *Chem. Rev.* 67 (1967) 107.
[3] M. S. Gordon, H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 2471.
[4] a) M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1809; b) R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 619.
[5] G. Märkl, S. Reithinger, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 463.
[6] G. Märkl, H. Sejpka, S. Dietl, B. Nuber, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1003.
[7] H. H. Karsch, F. H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3687; H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* 96 (1984) 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 618.
[8] M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 689.
[9] M. Yoshifuji, K. Toyota, T. Niitsu, N. Inamoto, Y. Okamoto, R. Aburatani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1550.
[10] K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 488 (1982) 75.
[11] J. Escudie, persönliche Mitteilung.
[12] S. Reithinger, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg 1987.
[13] M. Yoshifuji, J. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587.
[14] A.-M. Caminade, M. Verrier, C. Ades, N. Paillous, M. Hoenig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 875.

Natrium-calix[4]arensulfonate, Komplexe mit neuartiger Schichtstruktur – ein organischer Ton?*

Von Anthony W. Coleman, Simon G. Bott,
S. David Morley, C. Mitchell Means, Kerry D. Robinson,
Hongming Zhang und Jerry L. Atwood*

Calixarene vom Typ 1^[1] sind in erster Linie auf ihre Anwendung als Enzym-Modelle untersucht worden, da sie organische und anorganische Substrate binden können^[2,3].



Vor kurzem wurden wasserlösliche Calixarene 1, R = CO₂H, NO₂, SO₃H, synthetisiert und erfolgreich für Transportstudien und selektive Komplezierungen angewendet, obwohl wenig über ihre Struktur bekannt ist^[4]. Um die Eigenschaften dieser Verbindungen besser verstehen zu können, stellten wir das Natriumsalz des Calix[4]arensulfonats 2 her und züchteten Einkristalle aus wässriger Lösung^[5]. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß das Calixarensulfonat-Ion sich im Kristall mit Natrium-Ionen und Wassermolekülen im Verhältnis 1:5:12 zu der in Abbildung 1a

dargestellten hochgeordneten Struktur 2·5 Na⁺·12 H₂O vereinigt. Während sie auf den ersten Blick stark an eine bioorganische Doppelschichtmembran erinnert^[6], liegt in der Tat eine weit größere Ähnlichkeit mit Ton vor.

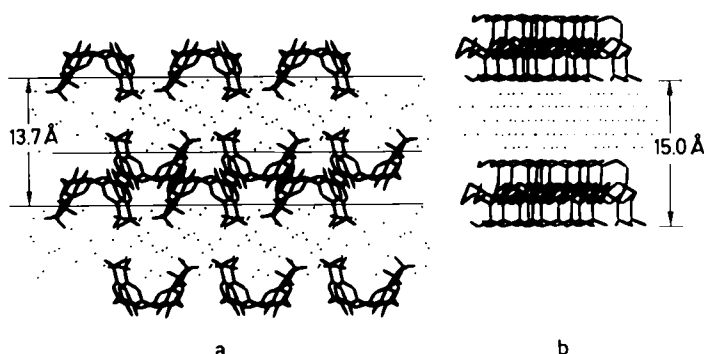


Abb. 1. a) Doppelschichtstruktur von 2·5 Na⁺·12 H₂O im Kristall; b) Schichtstruktur von hydratisiertem Natriumvermiculit.

Die Struktur kann in organische und anorganische Schichten unterteilt werden. Die organische (Doppel-)Schicht besteht aus Anionen, die so ineinandergreifen, daß die größere Öffnung des Calixarengerüsts jeweils nach außen weist. Ein Natrium-Ion und ein Wassermolekül wechselwirken gleichzeitig mit den phenolischen Sauerstoffatomen eines Calixarens und den Sulfonatsauerstoffatomen anderer Calixarene. Um dieses Kation unterzubringen, wurde aus jedem Calixaren das super-acide Proton^[7] entfernt; das resultierende negativ geladene Sauerstoffatom geht eine starke elektrostatische Bindung mit dem Natrium-Ion ein. Die anorganische Schicht besteht aus den übrigen vier Natrium-Ionen und elf Wassermolekülen. Diese Spezies befinden sich in einem ausgedehnten, durch Wasserstoffbindungen zusammengehaltenen Bereich, der auch die Sulfonatgruppen der Calixarene einschließt.

Beim Umkristallisieren des Natrium-calix[4]arensulfonats 2·5 Na⁺·12 H₂O aus Aceton/Wasser erhält man dünne Plättchen. Diese neigen zur Bildung von Schichtpaketen, die aber ähnlich wie Glimmer leicht aufgespalten werden können. Die Röntgenstrukturanalyse^[8] zeigt, daß das Calix[4]arensulfonat-Ion mit fünf Natrium-Ionen, acht Wassermolekülen und einem Acetonmolekül assoziiert ist. Wie bei der Stammverbindung liegen bei 2·5 Na⁺·8 H₂O·Me₂CO Doppelschichten aus Calixarensulfonat-Ionen mit eingelagerten Schichten aus Wassermolekülen und Natrium-Ionen vor. Das Acetonmolekül, das mit seiner polaren Carbonylgruppe in die anorganische Schicht ragt, ist jedoch ein Gast innerhalb des Hohlraums^[9] (Abb. 2).

Um die Gesamtschichtstruktur mit der eines Tons vom 2:1-Typ zu vergleichen, zeigt Abbildung 1a das wasserhaltige Stammsystem und Abbildung 1b die Struktur

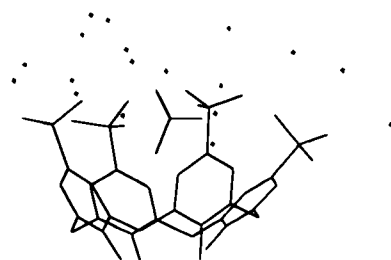


Abb. 2. Struktur von 2·5 Na⁺·8 H₂O·Me₂CO im Kristall. Das Acetonmolekül ist ein Gast im Hohlraum von 2. Das Carbonylsauerstoffatom ist so angeordnet, daß es in die polare Schicht ragt. Die schwarzen Punkte repräsentieren Na⁺-Ionen und Wassermoleküle.

* Prof. Dr. J. L. Atwood, Dr. A. W. Coleman, Dr. S. G. Bott,
S. D. Morley, Dr. C. M. Means, K. D. Robinson, Dr. H. Zhang
Department of Chemistry, University of Alabama
Tuscaloosa, AL 35487 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der U. S. National Science Foundation gefördert.