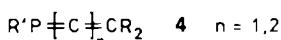
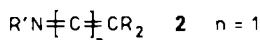
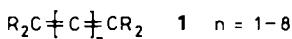


## 1,4-Diphosphabutatrien

Von Gottfried Märkl\* und Peter Kreitmeier

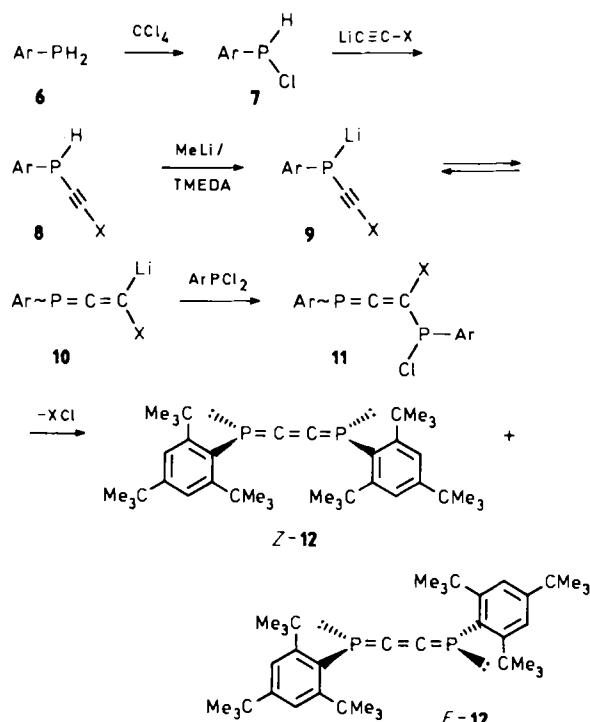
Während Cumulene **1** bis zu den Decanonaenen ( $n=8$ ) bekannt sind (mit steigendem  $n$  allerdings immer instabiler werden)<sup>[1]</sup>, existieren von den Azacumulen **2** und Diazacumulen **3** unseres Wissens nur die Stammverbindungen mit  $n=1$ , das heißt Ketenimine bzw. Carbodiimide<sup>[2]</sup>. Für die höheren  $\alpha,\omega$ -Diazacumulen **3**,  $n=2, 3$ , existiert eine MO-Studie über mögliche Isomerisierungsmechanismen<sup>[3]</sup>.



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

Von den Diphosphacumulen 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.<sup>[7]</sup>, Appel et al.<sup>[4b]</sup> und Yoshifiji et al.<sup>[8]</sup> bekannt. Yoshifiji gelang die chromatographische Trennung in die optischen Antipoden<sup>[9]</sup>.

Wir berichten hier über die Synthese des 1,4-Diphosphabutriens **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  $\alpha,\omega$ -Diphosphacumulen. In Schema 1 ist die Sequenz dieser Synthese skizziert.

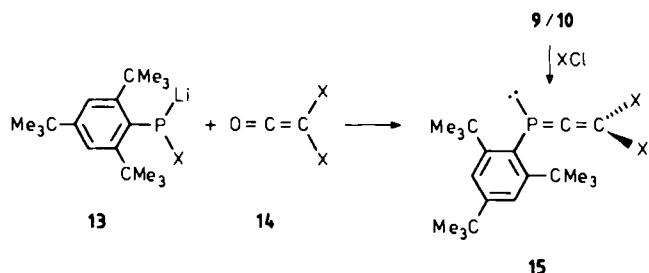


Schema 1. Ar = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl; X = Trimethylsilyl.

[\*] 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**<sup>[10]</sup> durch Chlorierung mit Tetrachlorkohlenstoff zugängliche Mono-chlorphosphan **7**<sup>[11]</sup> wird zunächst zum Alkinylphosphan **8** umgesetzt (vgl. Tabelle 1)<sup>[12]</sup>.

Das bei der Metallierung von **8** mit MeLi in Tetramethylthylethyldiamin (TMEDA) in THF (−60 bis +25°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** → **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<sup>[13]</sup> in THF bei −78 bis +25°C entsteht primär das Kupplungsprodukt **11**, das als schwach gelber Feststoff zwar isoliert, wegen der partiellen Abspaltung von Me<sub>3</sub>SiCl aber nicht rein erhalten werden kann. Die vollständige Eliminierung von Me<sub>3</sub>SiCl aus **11** gelingt mit KF/[18]Krone-6 in siedendem Toluol. Das gewünschte 1,4-Diphosphabutatrien **12** scheidet sich aus der erkaltenen 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°C (aus EtOH); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.20 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.44 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.76 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 5.81 (d, J(P/H) = 247.4 Hz, P—H), 7.55 (d, J(P/H) = 2.9 Hz, Aryl-H); IR (KBr): ν = 2400 (P—H), 2100 cm<sup>−1</sup> (C≡C).

**12**: gelbes bis oranges, feines Kristallpulver, Ausb. 44%; Fp = 224–226°C (Zers.) (aus Toluol oder Tetrachlorethenen); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): *E*-12: δ = 1.34 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.57 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.43 (s, Aryl-H); *Z*-12: δ = 1.28 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.55 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.29 (s, Aryl-H); <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CHCl<sub>3</sub>, 101.257 Hz, 305 K): *E*-12: δ = 180.6 (78%); *Z*-12: δ = 170.0 (22%); UV (n-Hexan): λ<sub>max</sub> = 213 (ε = 19700), 244 (29700), 311 (36000), 387 (14700), 465 sh nm (1850); MS (70 eV): m/z 576 (M<sup>±</sup>, 70%), 520 ([M – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>±</sup>, 10), 464 (520 – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sup>±</sup>, 10), 346 ([Ar—P=C=C—P—Me]<sup>±</sup>, 4), 288 ([M/2]<sup>±</sup>, 25), 575 ([M – H], 69), 519 ([575 – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 12), 463 ([519 – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 11), 345 ([Ar—P=C=C—P=CH<sub>2</sub>]<sup>±</sup>, 14), 315 ([345 – 2CH<sub>3</sub>]<sup>±</sup>, 17), 301 ([315 – CH<sub>2</sub>], 20), 57 ([C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>±</sup>, 100)

**15**: gelbes, hochviskoses Öl; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.22 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.79 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.46 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.47 (d, J(P/H) = 2 Hz, Aryl-H); <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.84; IR (Film): ν = 1650, 1685 cm<sup>−1</sup>; MS (70 eV): m/z 446 (M<sup>±</sup>, 11%), 276 ([Aryl-P]<sup>±</sup>, 12), 261 ([276 – <sup>3</sup>CH<sub>3</sub>]<sup>±</sup>, 10)

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

Nach den <sup>1</sup>H-NMR-Daten liegt **12** als *E/Z*-Isomerenengemisch vor, wobei wir der Hauptkomponente (78%) die *E*-Konfiguration zuordnen. Die Isomerenverteilung wird durch das <sup>31</sup>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)diphosphen gefunden (E-Isomer:  $\delta = 492$ ; Z-Isomer:  $\delta = 368$ )<sup>[14]</sup>.

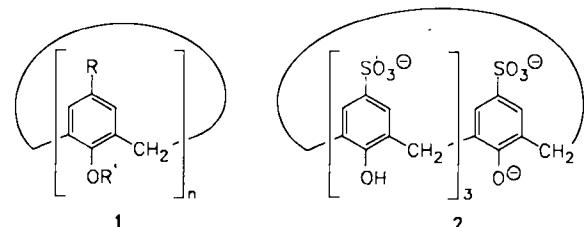
Eingegangen am 29. Februar,  
veränderte Fassung am 3. Juni 1988 [Z 2638]

- [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. Yoshifiji, 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. Yoshifiji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 689.
- [9] M. Yoshifiji, 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. Yoshifiji, 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<sup>[11]</sup> sind in erster Linie auf ihre Anwendung als Enzym-Modelle untersucht worden, da sie organische und anorganische Substrate binden können<sup>[2,3]</sup>.



Vor kurzem wurden wasserlösliche Calixarene 1, R = CO<sub>2</sub>H, NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, synthetisiert und erfolgreich für Transportstudien und selektive Komplexierungen angewendet, obwohl wenig über ihre Struktur bekannt ist<sup>[4]</sup>. 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<sup>[5]</sup>. 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<sup>+</sup> · 12 H<sub>2</sub>O vereinigt. Während sie auf den ersten Blick stark an eine bioorganische Doppelschichtmembran erinnert<sup>[6]</sup>, liegt in der Tat eine weit größere Ähnlichkeit mit Ton vor.

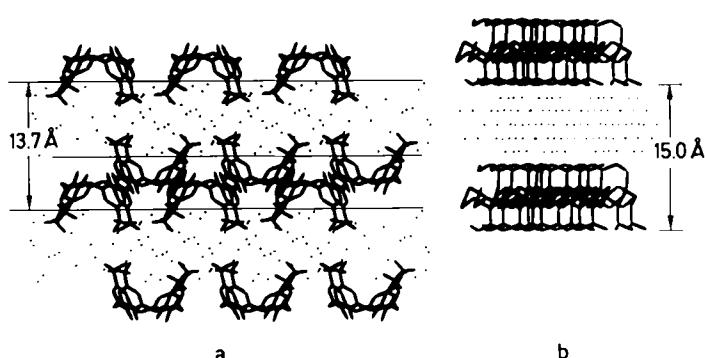


Abb. 1. a) Doppelschichtstruktur von 2 · 5 Na<sup>+</sup> · 12 H<sub>2</sub>O im Kristall; b) Schichtstruktur von hydratisiertem Natriumvermiculit.

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<sup>[7]</sup> 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<sup>+</sup> · 12 H<sub>2</sub>O aus Aceton/Wasser erhält man dünne Plättchen. Diese neigen zur Bildung von Schichtpaketen, die aber ähnlich wie Glimmer leicht aufgespalten werden können. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> 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<sup>+</sup> · 8 H<sub>2</sub>O · Me<sub>2</sub>CO 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<sup>[9]</sup> (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

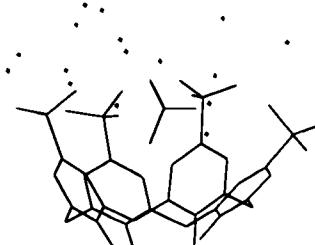


Abb. 2. Struktur von 2 · 5 Na<sup>+</sup> · 8 H<sub>2</sub>O · Me<sub>2</sub>CO im Kristall. Das Acetonmolekül ist ein Gast im Hohlraum von 2. Das Carbonylsauerstoffatom ist so angeordnet, daß es in die polare Schicht ragt. Die schwarzen Punkte repräsentieren Na<sup>+</sup>-Ionen und Wassermoleküle.

[\*] 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.