

Diese ersten Versuche zur Darstellung des chromatographischen Prozesses durch NMR-Bildgebung zeigen, daß hier neue Möglichkeiten für grundlegende Untersuchungen bestehen. Strömungseffekte, die bisher nur theoretisch oder experimentell durch Eingriffe in den Prozeß untersucht werden konnten, lassen sich ohne Störung laufend verfolgen. Die Optimierung von Säulenpackungen wird besonders bei der präparativen Chromatographie neue Anwendungen erschließen.

Die bildliche Darstellung von Strömungssystemen in gepackten und offenen Säulen ist über die Chromatographie hinaus bei vielen Prozessen interessant. Mit der Bildgebung ist die Beobachtung des chromatographischen Prozesses unabhängig von einer Farbe des Eluenten möglich, und dem Wort „Farbschreiben“ von Tswett wird wieder ein allgemeiner Sinngehalt gegeben.

Bisher ist eine Volumenauflösung noch nicht in dem Bereich der für die Chromatographie benutzten Partikelgrößen möglich, so daß sich die Diffusionsvorgänge in einzelnen Partikeln nicht abbilden lassen. Modellstudien mit größeren Partikeln können mit den Mikro-Imaging-Geräten^[12, 13] jedoch bereits durchgeführt werden. Abbildung 5

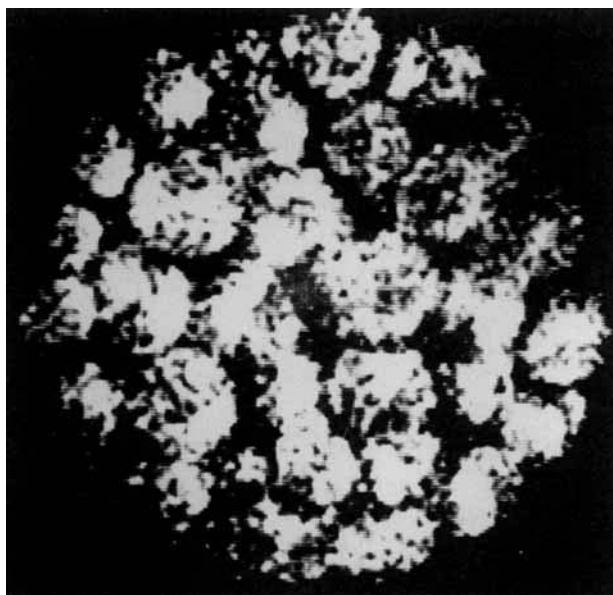


Abb. 5. Mikro-Image von Polystyrol-Beads in Benzol. Pixel-Auflösung 20 μm , Objektdicke 200 μm (Spin-Echo-Sequenz, Gerät Bruker AM 300 WB). Wir danken Herrn W. Kuhn, Bruker Analytische Meßtechnik, Karlsruhe-Forchheim, für diese Aufnahme.

zeigt Polystyrolkugeln von ca. 500 μm Durchmesser mit einer planaren Auflösung von 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ nach der Quellung in Benzol. Die Verteilung des Lösungsmittels in den Polymerkugeln geht aus den Helligkeitskontrasten hervor. Die Weiterentwicklung der NMR-Bildgebung in nahezu mikroskopische Auflösungsbereiche erschließt in der Polymerchemie und zellulären Biologie eine Fülle von Anwendungsmöglichkeiten.

Eingegangen am 17. März 1989 [Z 3235]

[1] P. C. Lauterbur, *Nature (London)* 242 (1973) 190.

[2] F. W. Wehrli, D. Shaw, J. B. Kneel (Hrsg.): *Biochemical Resonance Imaging*. VCH Publishers, New York 1988.

[3] B. Blümich, *Angew. Chem. Adv. Mater.* 100 (1988) 1460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 27 (1988) 1406.

[4] L. A. Weisenberger, J. L. König, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 29 (1988) 98.

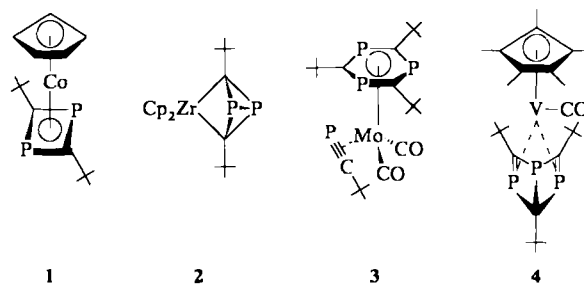
- [5] A. Haase, J. Frahm, D. Matthaei, K. D. Merboldt, W. Hänicke, *J. Magn. Reson.* 67 (1986) 217.
 [6] E. Bayer, E. Koch, G. Anderegg, *Angew. Chem.* 99 (1987) 570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 545.
 [7] H. Kneifel, E. Bayer, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3075.
 [8] W. Grodd, R. C. Brasch, *Roe Fo Fortschr. Geb. Roentgenstr. Nuklearmed.* 145 (1986) 130.
 [9] E. Bayer, Vortrag und Filmvorführung beim 12th Symposium on Column Liquid Chromatography, Washington, 19. – 24. Juni 1988.
 [10] E. Bayer, *Chimia* 17 (1963) 414.
 [11] G. Guichon, S. Ghodbane, S. Golshan-Shirazi, L. Bingcheng, Vortrag beim 17th International Symposium on Chromatography, Wien, 25. – 30. Sept. 1988.
 [12] J. Aguayo, S. Blackband, J. Schoeniger, M. Mattingly, M. Hintermann, *Nature (London)* 322 (1986) 190.
 [13] W. Kuhn, *Bruker Rep.* 1987 (1) 40. Übersicht über NMR-Mikroskopie: W. Kuhn, *Angew. Chem.* 101 (1989), im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989), im Druck.

Tetra-tert-butyl-tetraphosphacuban – die erste thermische Cyclooligomerisierung eines Phosphaalkins**

Von Thomas Wettling, Jürgen Schneider, Oliver Wagner, Cornelius G. Kreiter und Manfred Regitz*

Professor Gottfried Märkl zum 60. Geburtstag gewidmet

Die sich ungemein schnell entwickelnde Chemie der Phosphaalkine stand bisher vor allem im Zeichen der Cycloadditionsreaktivität sowie der Ligandeneigenschaften^[1]. Gerade in diesem Zusammenhang ist dem Cyclodimerisierungs- und Cyclotrimerisierungsverhalten in der Koordinationssphäre von Metallen viel Aufmerksamkeit entgegengebracht worden. So kann tert-Butylphosphaacetylen 5 z. B. an Cobaltkomplexen zu Diphosphacyclobutadien- (1^[2, 3]) und Diphosphabicyclo[1.1.0]butan-Einheiten (2^[4]) dimerisiert werden. Auch Cyclotrimerkomplexe, die sich vom 1,3,5-Triphosphaenzol (3^[5]) und dessen Dewar-Derivat ableiten (4^[6]), sind bekannt geworden.



Daß man auch auf die Mithilfe von Metallkomplexen bei Cyclooligomerisierungsreaktionen verzichten kann, zeigt die thermische Cyclotetramerisierung von 5. Zwar weiß man, daß die meisten Phosphaalkine thermisch nicht sonderlich belastbar sind^[1], doch gibt es keine Untersuchungen über Vorgänge, die sich beim Erwärmen abspielen.

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. T. Wettling,

Dipl.-Chem. J. Schneider, Dipl.-Chem. O. Wagner, Prof. Dr. C. G. Kreiter
 Fachbereich Chemie der Universität
 Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Ungewöhnlich koordinierte Phosphorverbindungen, 37. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 36. Mitteilung: W. Schnurr, M. Regitz, *Synthesis* 1989, im Druck.

Erhitzt man unverdünntes Phosphaalkin **5** längere Zeit auf 130 °C, so erhält man nach destillativer Aufarbeitung blaßgelbe, hochschmelzende und luftstabile Kristalle, die durch Elementaranalyse und Massenspektrum als Tetramer von **5** ausgewiesen sind. Die elektronenstoßinduzierte Fragmentierung läßt übrigens auch einen sukzessiven Abbau des Tetramers bis zum Monomer erkennen^[7].

Für eine Tetraphosphacuban-Struktur mit alternierenden C- und P-Atomen sprechen auch die NMR-Spektren von **7**. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (100.62 MHz, C_6D_6) zeigt drei Multipletts bei $\delta = -29.07, 21.57, 30.64$ (Abb. 1). Diese

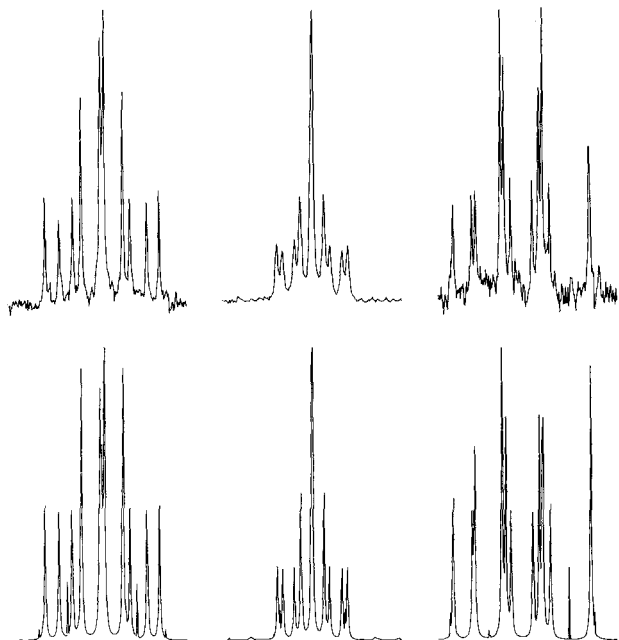


Abb. 1. Gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ^{13}C -NMR-Spektrum von **7** (Reihenfolge der Signale von links nach rechts: $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, Käfig-C; siehe Text).

repräsentieren die A-Teile von AX_3Y -Spinsystemen, die jeweils von einem ^{13}C - und vier ^{31}P -Atomen aufgebaut sind. Bei der Berechnung der Signale^[8] sind unterschiedliche, durch den ^{13}C -Kern induzierte Verschiebungen der beiden Sorten von Phosphoratomen zu berücksichtigen. Besonders deutlich ist die isotoneninduzierte Verschiebung für das Spinsystem, welches das Käfig- ^{13}C -Atom enthält, was aus dem unsymmetrischen Erscheinungsbild des Signals folgt. Für die Spinsysteme, die das quartäre ^{13}C -Atom einer *tert*-Butylgruppe oder einer Methylgruppe enthalten, ist die Verschiebung zwischen den P-Atomen geringer. Die $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ - sowie die $^nJ(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten ($n = 1-5$) liegen in einem engen Bereich (Tabelle 1).

Tabelle 1. Berechnete ^{31}P -NMR-chemische Verschiebungen der AX_3Y -Spinsysteme sowie $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ - und $^nJ(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von **7** in Hz.

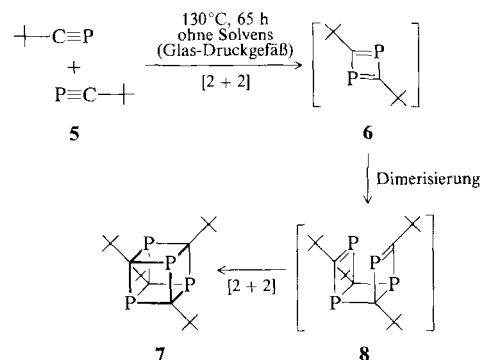
$\delta(\text{X})-\delta(\text{Y})$	$^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$	$^nJ(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$	$n+^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$	n [a]
7.8	8.52	13.43	- 2.05	1
1.3	8.52	10.10	1.49	2
0.3	8.52	6.58	- 0.17	3

[a] n = 1: Käfig-C; n = 2: $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; n = 3: $\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Ungewöhnlich ist sowohl die starke Tieffeldverschiebung des Phosphor-Signals von **7** ($\delta = 257.4$, CDCl_3) als auch

die Hochfeldverschiebung des Käfig- ^{13}C -Signals ($\delta = -29.07$). Möglicherweise spiegeln diese eine Verlagerung der Elektronendichte vom Phosphor auf den Kohlenstoff wider.

Der Aufbau des pentacyclischen Systems muß wohl mit einer Kopf-Schwanz-Dimerisierung (**5** \rightarrow **6**) des Phosphaalkins beginnen, der dann entweder Dimerisierung zum Tricyclus **8** oder aber die sterisch kontrollierte Cycloaddition von zwei Molekülen **5** an **6** folgt^[9], die zum gleichen Ergebnis führt. Der abschließende Schritt **8** \rightarrow **7** überrascht nicht,



da es zumindest Analogien für intermolekulare Phosphaalken-Dimerisierungen des gleichen Typs gibt^[10].

Die endgültige Absicherung des Phosphaalkin-Tetramers als Tetraphosphacuban **7** gelang durch Kristallstrukturanalyse; sie weist diesem eine verzerrte Würfelstruktur zu (Abb. 2).

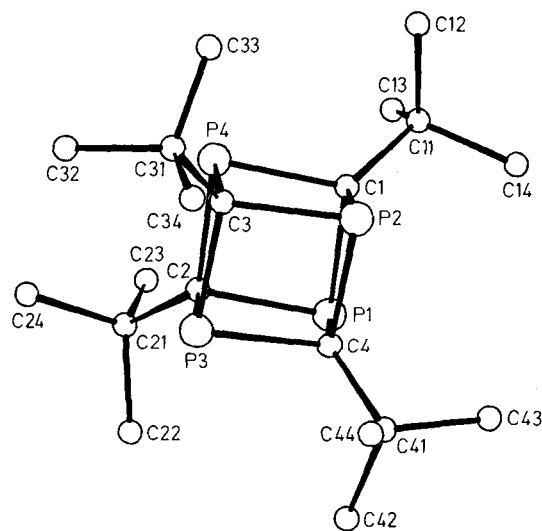


Abb. 2. Struktur von **7** im Kristall. $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{P}_4$; $P2_1/c$, $a = 9.678(3)$, $b = 14.365(4)$, $c = 17.019(5)$ Å, $\beta = 92.24(2)^\circ$, $T = 20^\circ\text{C}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.12$ g cm^{-3} . Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4, monochromatisierte MoK_α -Strahlung, 3089 unabhängige Reflexe mit $2.0 \leq \theta \leq 22.5^\circ$, Absorptionskorrektur ($\mu = 3.14$ cm^{-1}), Vollmatrix-Verfeinerung mit 2645 Reflexen [$I > 2\sigma(I)$] und 217 Variablen. $R = 0.042$, $R_w = 0.037$ [11]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: P1-C1 1.880(3), P1-C2 1.886(3), P1-C4 1.877(3), P2-C1 1.883(3), P2-C3 1.891(3), P2-C4 1.882(4), P3-C2 1.881(3), P3-C3 1.875(4), P3-C4 1.886(3), P4-C1 1.885(3), P4-C2 1.876(3), P4-C3 1.875(4); C1-P1-C2 85.4(1), C1-P1-C4 85.7(1), C2-P1-C4 85.6(1), C1-P2-C3 85.5(2), C1-P2-C4 85.5(1), C3-P2-C4 85.7(2), C2-P3-C3 85.0(2), C2-P3-C4 85.5(1), C3-P3-C4 86.1(2), C1-P4-C2 85.6(1), C1-P4-C3 85.9(1), C2-P4-C3 85.2(2), P1-C1-P2 94.2(2), P1-C1-P4 94.3(2), P2-C1-P4 94.1(1), P1-C2-P3 94.2(2), P1-C2-P4 94.3(2), P3-C2-P4 94.7(1), P2-C3-P3 93.9(2), P2-C3-P4 94.2(2), P3-C3-P4 94.9(2), P1-C4-P2 94.3(2), P1-C4-P3 94.4(2), P2-C4-P3 93.9(2).

Vergleicht man die innercyclischen Bindungswinkel mit denen von unsubstituiertem Cuban, die sich um 90° bewe-

gen^[12], so sind die C-P-C-Winkel von **7** um durchschnittlich 4.4° auf 85.6° verkleinert, was eine Aufweitung der P-C-P-Winkel auf 94.4° zur Folge hat; die exocyclischen P-C-C-Bindungswinkel betragen 122.2°. Die mittlere P-C-Bindungslänge im Würfel beträgt 1.881 Å und hat die gleiche Größenordnung wie in 1,3-Diphosphacyclobutanen^[10].

Arbeitsvorschrift

7: 3.50 g (35.0 mmol) **5** [13] werden unverdünnt in einem zuvor ausgeheizten Druck-Schlenkrohr unter Argon-Atmosphäre 65 h bei 130 °C magnetisch gerührt. Das rote, zähflüssige Reaktionsgemisch wird in 10 mL Pentan gelöst, in einen Rundkolben pipettiert und bei 25 °C/10⁻² Torr eingedampft. Bei der Kugelrohrdestillation des Rückstands (10 h bei 155 °C (Ofentemperatur)/10⁻² Torr) fällt **7** bereits kristallin an; von einem öligen Begleitprodukt [14] wird es durch Umkristallisieren aus *n*-Pentan abgetrennt. Ausbeute 280 mg (8%) blaßgelbe, würfelförmige Kristalle vom Fp = 241 °C [15].

Eingegangen am 14. März,
ergänzte Fassung am 5. Mai 1989 [Z 3232]

CAS-Registry-Nummern:

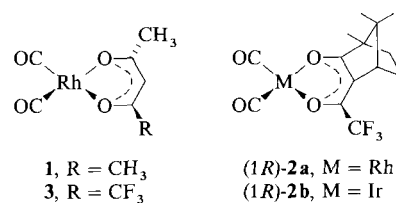
5, 78129-68-7; **7**, 121097-72-1; Begleitprodukt 121124-85-4.

- [1] Zusammenfassung: M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1485.
- [2] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737.
- [3] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644; P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, Y.-H. Tsai, E. Raabe, C. Krüger, M. Regitz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 637.
- [4] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 764.
- [5] A. R. Barron, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* 99 (1987) 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 907.
- [6] R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 907.
- [7] 7: MS(70 eV): *m/z* [%] 400 [*M*⁺, 71], 331 [*M*⁺ - (H₃C)₃CC, 5%], 300 [*M*⁺ - (H₃C)₃CCP, 7], 262 [*M*⁺ - 2(H₃C)₃CC, 76], 231 [*M*⁺ - (H₃C)₃CCP, - (H₃C)₃CC, 10], 200 [*M*⁺ - 2(H₃C)₃CCP, 11], 169 [*M*⁺ - 2(H₃C)₃CCP, - P, 100], 162 [*M*⁺ - (H₃C)₃CCP, - 2(H₃C)₃CC, 12], 131 [*M*⁺ - 2(H₃C)₃CCP, - (H₃C)₃CC, 24], 100 [*M*⁺ - 3(H₃C)₃CCP, 25]. Herrn Dr. R. Graf, Fachrichtung Organische Chemie der Universität Saarbrücken, danken wir für die Aufnahme.
- [8] PANIC-Simulationsprogramm, Firma Bruker, Karlsruhe.
- [9] Bekannt ist z. B. die Cycloaddition von **5** an Cyclobutadiene und Azete: J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 280; U.-J. Vogelbacher, M. Ledermann, T. Schach, G. Michels, U. Hees, M. Regitz, *ibid.* 100 (1988) 304 bzw. 27 (1988) 272.
- [10] G. Becker, W. Massa, O. Mundt, R. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 485 (1982) 23, zit. Lit.; R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2693.
- [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 724, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3889; Synthese: P. Eaton, T. Cole, *ibid.* 86 (1964) 3157.
- [13] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B.* 36 (1981) 16; zur Herstellung größerer Mengen eignet sich die verbesserte Vorschrift von W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645.
- [14] Hierbei handelt es sich vermutlich ebenfalls um ein Tetramer von **5** (korrekte Elementaranalyse), wie die Zahl der jeweiligen NMR-Resonanzen erkennen läßt: ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.83, 1.14, 1.41, 1.45 (tBu); ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 32.9, 55.4, 173.3, 177.8 (Ring-C); ³¹P-NMR (80.8 MHz, CDCl₃): δ = -242.5, -155.7, 82.4, 87.7.
- [15] Anmerkung bei der Korrektur (5. Mai 1989): Zur Cyclooligomerisierung von **5** mit (η⁴-1-Methylnaphthalin)(η⁶-toluol)eisen siehe auch die Arbeit von D. Hu, H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* 101 (1989) 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 900. Mittlerweile ist auch ein Tetraphospha-tetrasilacuban bekannt geworden: M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe, M. Fehér, *ibid.* 101 (1989) 352 bzw. 28 (1989) 339.

Eindimensionale Metallketten in chiraler Umgebung – Kristallstruktur von helicaalem Bis(dicarbonylrhodium(i))-3,3'-hexafluorglutaryl-bis-(1*R*)-campherat**

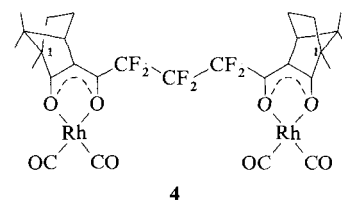
Von Volker Schurig*, Hans Gaus, Peter Scheer, Leonhard Walz und Hans Georg von Schnering

Vierfach-koordinierte quadratisch-planare d⁸-Übergangsmetallverbindungen, z. B. Dicarbonylrhodium(i)-2,4-pentandionat **1**^[1] oder K₂[Pt(CN)₄]Cl_{0.32}(H₂O)_{2.6}^[2], sind im festen Zustand zur Bildung eindimensionaler Metallketten befähigt^[2]. Wie schon früher gezeigt, können *chirale* β-Diketone als Liganden der inneren Koordinationssphäre der d⁸-Metall-Ionen Rh^I oder Ir^I das Ausmaß und die Art der molekularen Stapelung bestimmen. So kristallisiert enantiomerenreines Dicarbonylrhodium(i)-3-(trifluoracetyl)-(1*R*)-campherat (**1*R***)-**2a** ohne molekulare Stapelung als gelber Festkörper, während das entsprechende Racemat (**1*R***/**1*S***)-**2a** dunkle dichroitische Kristalle bildet, in denen die Rhodiumatome in einer eindimensionalen Metallkette paarweise alternierend an -[(**1*R***-**1*R***-**1*S***-**1*S***)]_∞-konfigurierte Liganden gebunden sind^[3, 4].



Das Konzept der Strukturkontrolle durch chirale Liganden wurde später zur Konstruktion einer hochgeordneten Kolumnarstruktur mit eindimensionaler -[Rh-Rh-Ir-Ir]_∞-Metallkette im Festzustand durch einfaches Vermischen der Quasi-Enantiomere des gelben (**1*S***)-**2a** und des gelben (**1*R***)-**2b** zum schwarzen Quasi-Racemat angewendet^[5, 6].

Wir haben nunmehr zweikerniges Bis(dicarbonylrhodium(i))-3,3'-hexafluorglutaryl-bis-(1*R*)-campherat **4** synthetisiert. In dieser Verbindung sind zwei quadratisch-planare Rhodium(i)-Einheiten über eine kurze Perfluoralkylbrücke verknüpft.



Im Gegensatz zu den gelben Enantiomeren **2a** und **2b** sind die Kristalle von homochiralem **4** (mit jeweils gleichem Chiralitätssinn der Campherateinheiten) dunkel, was auf die Bildung einer Kolumnarstruktur hindeutet. Eine Röntgenstrukturanalyse von **4**^[7] zeigte unerwartete Ergebnisse

[*] Prof. Dr. V. Schurig, H. Gaus, Dipl.-Chem. P. Scheer
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen
Dr. L. Walz, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
D-7000 Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk gefördert.