

$J = 6.4$  Hz, 2H), 4.28 (t,  $J = 10.3$  Hz, 7H), 4.93 (d,  $J = 2.6$  Hz, 7H), 4.96 (t,  $J = 10.1$  Hz, 7H), 6.09 (s, 2H), 6.42 (d,  $J = 14.6$  Hz, 1H), 6.46 (d,  $J = 14.6$  Hz, 1H), 7.13–7.30 (m, 30H), 7.72 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.98 (m, 4H), 8.03 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 8.68 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 8.85 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 9.03 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 9.38 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H).

Eingegangen am 27. Dezember 1991 [Z 5094]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 138451-90-8; **1a · 5b**, 141172-86-3; **1b**, 120614-93-9; **1b · 5b**, 141197-79-7; **2a**, 896-32-2; **2b**, 141172-76-1; **3a**, 141172-77-2; **3b**, 141172-78-3; **4a**, 141172-79-4; **4b**, 141172-80-7; **5a**, 141172-81-8; **5b**, 141172-82-9; **6a**, 141172-83-0; **6b**, 141172-84-1; **7**, 141172-85-2; 6-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)hexylbromid, 129368-70-3; Triphenylmethan, 519-73-3; *p*-Toluylsäurechlorid, 874-60-2; 4,4'-Bipyridyl, 553-26-4; Heptakis-(2,6-di-*O*-pentyl)- $\beta$ -cyclodextrin, 121801-65-8; Heptakis-(2,6-di-*O*-butyl)- $\beta$ -cyclodextrin, 136781-90-3.

- [1] Überblick: J. Szejtli, *Cyclodextrin Technology in Topics in Inclusion Science* (Hrsg.: J. E. D. Davies), Kluwer, Dordrecht, 1988.
- [2] Erste Versuche: A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach, F. M. Henglein, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1958**, 613, 185, allgemeines über Catenane: E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4433; G. Schill, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 546; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 795; P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1396.
- [3] H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1303; allgemeines über Rotaxane: I. T. Harrison, S. Harrison, *ibid.* **1967**, 89, 5723; D. Phip, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445.
- [4] Hauptkettenpolyrotaxane: N. Ogata, K. Sanui, J. Wada, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **1976**, 14, 459; G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 197; Seitenkettenpolyrotaxane: M. Born, H. Ritter, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 471.
- [5] a) G. Wenz, E. von der Bey in *Proc. 4th Int. Cyclodextrins* (Hrsg.: O. Huber, J. Szejtli), Kluwer, Dordrecht, 1988, S. 133; b) E. von der Bey, M. Gottlieb, G. Wenz in *Min. 5th Int. Symp. Cyclodextrins* (Hrsg.: D. Duchene), Editions de Santé, Paris, 1990, S. 82; c) G. Wenz, P. Mischnick, R. Krebber, M. Richters, W. A. König, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1990**, 13, 724; d) G. Wenz, *Carbohydr. Res.* **1991**, 214, 257.
- [6] A. Hochgesand, G. Wenz in *Min. 5th Int. Symp. Cyclodextrins* (Hrsg.: D. Duchene), Editions de Santé, Paris, 1990, S. 322.
- [7] Es wurden die  $^{252}\text{Cf}$ -Plasmadesorptions-Massenspektren ( $^{252}\text{Cf}$ -PDMS) von Filmen aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  gemessen; siehe H. Jungclas, L. Schmidt, H.-W. Fritsch, P. Köhl, *Biotech.* **1990**, 2(2), 30.
- [8] Als weiteres Produkt wurde die Hantel **6b** durch  $^{252}\text{Cf}$ -PDMS bei  $m/z$  1079 nachgewiesen.
- [9] L. W. Jones, M. W. Seymour, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, 50, 1150.
- [10] Synthese analog zu E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6190.

## Eine neue, ergiebige Synthese von Tetraphosphacubanen\*\*

Von Thomas Wettling, Bernhard Geissler, Ronald Schneider, Stefan Barth, Paul Binger und Manfred Regitz\*

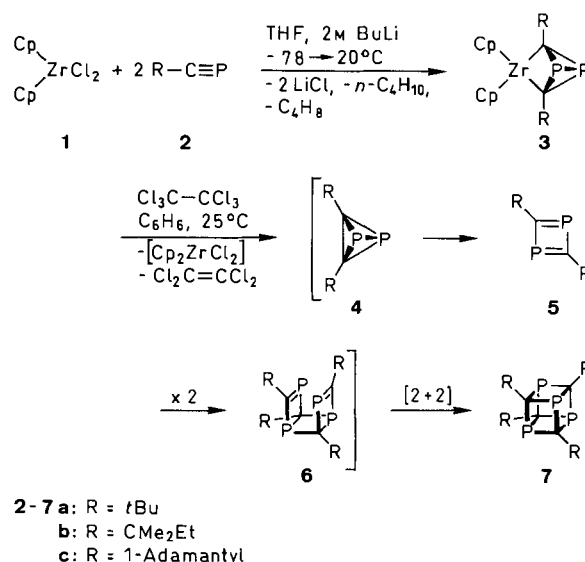
Professor Hans-Georg Kuball zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich haben wir beschrieben, daß sich *tert*-Butylphosphaacetylen **2a**<sup>[1]</sup> beim Erhitzen ohne Solvens auf 130 °C – wenn auch nur in einer Ausbeute von 8 % – zum Tetraphosphacuban **7a** cyclooligomerisieren läßt<sup>[2]</sup>. Unter den bisher bekannten Cyclooligomeren von **2a**<sup>[3,4]</sup> sowie Cubanen mit P/Si<sup>[5]</sup> und P/Al-Atomkombination<sup>[6]</sup> nimmt **7a** eine Sonderstellung ein: Eine starke Beteiligung des freien Elektronenpaares am Phosphor an der  $\sigma$ -Bindung zwischen den

[\*] Prof. Dr. M. Regitz, Dr. T. Wettling, Dipl.-Chem. B. Geissler, Dr. R. Schneider, Dipl.-Chem. S. Barth  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern  
Prof. Dr. P. Binger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr

[\*\*] Phosphorverbindungen, 55. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 54. Mitteilung: U. Bergsträßer, J. Hoffmann, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1049–1052.

Phosphor- und den Gerüstkohlenstoffatomen<sup>[7]</sup> führt zu Extremlagen der NMR-Resonanzsignale für beide Kerne ( $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = +257.4$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = -29.1$ )<sup>[2]</sup>. Um nun der Frage nachgehen zu können, ob sich dieser Effekt auch auf die Reaktivität am Phosphor auswirkt und ob sich die Phosphoratome noch funktionalisieren lassen, war ein selektiver, ergiebiger Zugang zum Pentacyclus **7a** erforderlich. Er beruht letztlich auf zwei getrennten Cyclodimerisierungsschritten, wobei der erste grundsätzlich bekannt ist<sup>[8]</sup> und der zweite im Mittelpunkt dieser Mitteilung steht.



Ausgangspunkt ist der aus Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid **1** und 2 Mol Phosphaalkin **2a** in Gegenwart von Magnesium zugängliche Dimerenkomplex **3a** (53 %)<sup>[8]</sup>. Er wird reproduzierbar in 70 % Ausbeute erhalten, wenn man Magnesium durch 2 Äquivalente *n*-Butyllithium ersetzt und die Reaktion bei –78 °C startet<sup>[9]</sup>.

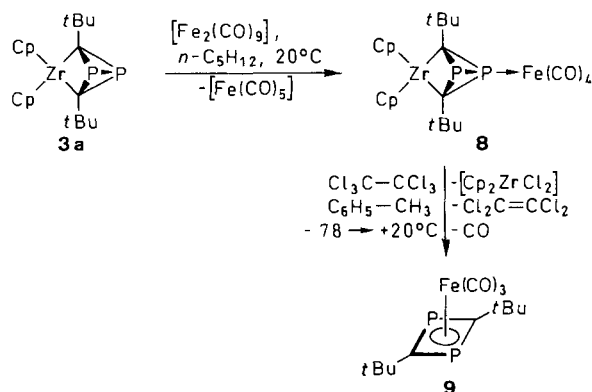
Aus vorhergehenden Untersuchungen ist bekannt, daß es bei Umsetzungen von **3a** mit Halogenen und Metall- oder Nichtmetallhalogeniden zum Austausch oder zur Eliminierung des [Cp<sub>2</sub>Zr]-Fragmentes sowie zum Einbau von Halogen in die Reaktionsprodukte kommt<sup>[10]</sup>. Wir berichten hier über das Entfernen des Metallrestes mit einem milden Halogenierungsreagens, dem der zweite Dimerisierungsschritt folgt.

Reagens der Wahl ist Hexachlorethan<sup>[11]</sup>, dessen Umsetzung mit **3a** in Benzol bei Raumtemperatur glatt zum Pentacyclus **7a** (70 %) führt; vergleichbare Reaktionen gibt es unseres Wissens nicht. Die Cyclotetramerisierung **2a** → **7a** kann somit in einer Gesamtausbeute von 50 % realisiert werden. Überträgt man die Reaktionsfolge auf das *tert*-Pentylphosphaacetylen **2b**, so sind **3b** [rote Kristalle, 70 %, Fp ≥ 300 °C (Zers.),  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -247.3$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 133.1$  (t,  $^1J_{\text{P,C}} = 70.5$  Hz, Gerüst-C)] und **7b** [blaßgelbe Kristalle, 75 %, Fp = 264 °C,  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = +248.3$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = -25.8$  (Gerüst-C)]<sup>[12]</sup> auf analogem Weg zugänglich. 1-Adamantylphosphaacetylen **2c** kann zwar noch glatt zum Zirkoniumkomplex **3c** [orangerote Kristalle, 65 %, Fp ≥ 300 °C (Zers.),  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -257.4$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 131.0$  (t,  $^1J_{\text{P,C}} = 62.6$  Hz, Gerüst-C)] umgesetzt werden, doch sinkt anschließend die Ausbeute an **7c** [30 %,  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = +245.3$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = -21.6$  (Gerüst-C)] durch die Bildung eines Isomers bisher noch nicht endgültig abgesicherter Struktur<sup>[13]</sup>.

Eine vernünftige Erklärung für die Reaktion **3** → **7** sieht die Zwischenstufen **4**–**6** vor, die nicht unmittelbar nachgewiesen werden konnten; **5** und **6** werden vermutlich auch bei

der thermischen Cyclotetramerisierung von **2a** zu **7a** durchlaufen<sup>[2]</sup>. In der Kohlenstoffchemie ist die thermische Isomerisierung von Tetra-*tert*-butyltetraederan zum entsprechenden Cyclobutadien bekannt<sup>[14]</sup>.

Daß der Zirkoniumkomplex **3a** grundsätzlich mit Hexachlorethan unter Eliminierung des  $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ -Fragmentes in das 2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphet **5a** umgewandelt werden kann, wird durch folgendes Experiment plausibel gemacht: Komplextiert man **3a** mit Nonacarbonyldieisen, so wird **8** gebildet [rotbraune Kristalle, 63%,  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -134.4, -272.5$  (jeweils d,  $^1J_{\text{P-P}} = 106.8$  Hz),  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 125.5$  (dd,  $^1J_{\text{P-C}} = 70.9$  und  $64.8$  Hz, Gerüst-C)]. Behan-



delt man nun den Eisenkomplex **8** mit dem Halogenierungsreagens, so entsteht in der Tat das komplexstabilisierte Diphosphet **9**<sup>[15]</sup>. Chancen, das freie Diphosphet **5a** unter vergleichbaren Bedingungen nachzuweisen, sehen wir nicht.

#### Arbeitsvorschriften

**3a:** Zu einer Lösung der Zirkoniumverbindung **1** (2.9 g, 10.2 mmol) in Tetrahydrofuran (40 mL) tropft man unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  (Luft- und Feuchtigkeitsausschluß) 1.6 M *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (12.5 mL, 20.4 mmol). Nach 1 h tropft man bei gleicher Temperatur das Phosphaalkin **2a**<sup>[1]</sup> (2.0 g, 20.0 mmol) zu, läßt auftauen und entfernt das Solvens bei  $30^\circ\text{C}/10^{-3}$  mbar. Aufnehmen in Ether (20 mL), Abtrennen des Rückstandes über eine D3-Fritte, Einengen und Kühlen bei  $-78^\circ\text{C}$  liefert **3a**. Ausbeute: 3.0 g (70%) orangefarbene Kristalle;  $\text{Fp} \geq 300^\circ\text{C}$  (Zers.). IR-,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Vergleich mit authentischer Probe<sup>[8]</sup>.

**7a:** Eine Lösung des Zirkoniumkomplexes **3a** (1.4 g, 3.3 mmol) in Benzol (10 mL) wird mit Hexachlorethan (0.79 g, 3.3 mmol) versetzt und 5 d bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt. Vom ausgefallenen  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  wird abpipettiert, bei  $25^\circ\text{C}/10^{-2}$  mbar eingedampft und der Rückstand der Kugelrohrdestillation [ $155^\circ\text{C}$  (Ofentemperatur)/ $10^{-2}$  mbar] unterworfen. Ausbeute: 0.47 g (70%) blaßgelbe Kristalle;  $\text{Fp} = 241^\circ\text{C}$  (aus *n*-Pentan). IR-,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Vergleich mit authentischer Probe<sup>[2]</sup>.

Eingegangen am 29. November 1991 [Z 5042]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 1291-32-3; **2a**, 78129-68-7; **2b**, 117972-60-8; **2c**, 101055-70-3; **3a**, 109613-89-0; **3b**, 140438-16-0; **3c**, 140438-17-1; **7a**, 121097-72-1; **7b**, 140438-14-8; **7c**, 140438-15-9; **8**, 140438-18-2; **9**, 126859-53-8;  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ , 15321-51-4;  $\text{Cl}_3\text{CCl}_3$ , 67-72-1.

- [1] Neueste Zusammenfassung über Phosphaalkine: M. Regitz sowie P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 58–111.
- [2] T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035–1037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1013–1014.
- [3]  $(\eta^4\text{-1-Methylnaphthalin})(\eta^6\text{-toluol})$ eisen katalysierte Cyclooligomerisierung: D. Hu, H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 929–931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 900–902.
- [4] Hochtemperatur-Cyclohexamerisierung unter Abspaltung von *t*Bu-C $\equiv$ C-*t*Bu: T. Wettling, U. Bergsträßer, M. Regitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, im Druck.
- [5] M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe, M. Feher, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 352–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 339–341.

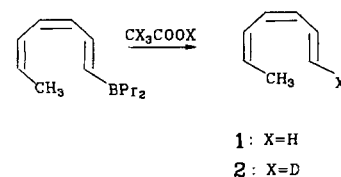
- [6] A. H. Cowley, R. A. Jones, P. R. Harris, D. A. Atwood, L. Contreras, C. J. Burek, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1164–1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1143–1145.
- [7] R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, M. Baudler, G. Scholz, T. Wettling, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 757–760.
- [8] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 798–799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 764–765.
- [9] R. Schneider, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1991**.
- [10] P. Binger, T. Wettling, R. Schneider, F. Zurmühlen, U. Bergsträßer, J. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 208–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 207–210.
- [11] Zur Anwendung in der Organophosphorchemie siehe R. Appel, K. Geissler, H. Schöler, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 376–378; R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 938–950.
- [12] Die thermische Cyclotetramerisierung bei  $180^\circ\text{C}$  liefert nur 2% **7b**.
- [13] Ca. 10% ( $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -236.7, -159.2, +77.8, +80.9$ . Bei der thermischen Reaktion von **2a** entsteht offenbar ein Produkt mit dem gleichen P/C-Gerüst; vgl. Fußnote 14 in Lit.[2].
- [14] Zusammenfassung: G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 309–332.
- [15] Es ist identisch (IR-,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Vergleich) mit dem aus **2a** und  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  erhaltenen Produkt: P. Binger, B. Biedenbach, R. Schneider, M. Regitz, *Synthesis* **1989**, 960–961.

## Untersuchung der sigmatropen [1,7]-Wasserstoffverschiebung in der Stammverbindung (Z,Z)-1,3,5-Heptatrien und im Monodeuterium-Analogon

Von Mikhail E. Gurskii, Ilya D. Gridnev, Yuri V. Il'ichev, Anatoly V. Ignatenko und Yuri N. Bubnov\*

Die sigmatrope [1,7]-Wasserstoffverschiebung wurde zum ersten Mal von Havinga und Schlattmann bei der Umwandlung von Vitamin D und Präcalciferol ineinander beobachtet<sup>[1]</sup>. Die von Woodward und Hoffmann vorhergesagte einfache antarafaciale [1,7]-Wasserstoffverschiebung<sup>[2]</sup> stimulierte die weitere Erforschung dieses Phänomens. Seitdem wurden die Kinetiken der [1,7]-Wasserstoffverschiebungen in Analoga des Provitamin-D<sub>3</sub>-Systems und verwandten Verbindungen vielfach untersucht<sup>[3]</sup>. Auch über [1,7]-Wasserstoffverschiebungen in aromatischen<sup>[4]</sup> und offenkettigen Kohlenwasserstoffen<sup>[5]</sup> gibt es einige Untersuchungen.

Über die Stammverbindung (Z,Z)-1,3,5-Heptatrien **1** wurde jedoch noch nicht berichtet. Die Kinetik ihrer [1,7]-Wasserstoffverschiebung ist für den Vergleich mit quantenmechanischen Berechnungen, die nur für **1** durchgeführt wurden<sup>[6]</sup>, von Bedeutung. Wir fanden nun einen einfachen Weg zur Herstellung von **1** und seinem Monodeuterium-Analogon **2**.



Schema 1. Synthese von **1** und **2** aus **4**.

Zur Untersuchung der sigmatropen [1,3]-Borverschiebungen in allylartigen Organoboranen synthetisierten wir 2,4,6-Heptatrienylboran **3**. Dessen ungewöhnliche dynamische Eigenschaften umfassen neben den [1,3]-Borverschiebungen,

\* Prof. Dr. Yu. N. Bubnov, Dr. M. E. Gurskii, Dr. I. D. Gridnev, Dr. A. V. Ignatenko  
N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry  
Leninsky prosp., 47, Moscow, 117913 (Rußland)  
Dr. Yu. V. Il'ichev  
Department of Chemistry, Moscow State University