

- [1] G. A. Jeffrey in *Inclusion Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, **1984**, S. 135.
  - [2] a) D. Schwarzenbach, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 4134; b) H. S. Kim, G. A. Jeffrey, *ibid.* **1970**, *53*, 3610; c) G. A. Jeffrey, M. S. Shen, *ibid.* **1972**, *57*, 56; d) G. A. Jeffrey, D. Mastropaulo, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 552.
  - [3] J. Lipkowski, R. Luboradzki, K. Udachin, Y. Dyadin, *J. Inclusion Phenom.* **1992**, *13*, 295.
  - [4] B. Kamenar, D. Grdenic, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3945.
  - [5] K.-M. Park, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 72.
  - [6] Kristallstrukturdaten für  $\text{CdNiC}_4\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$ ,  $M = 383.27$  (korrekte Elementaranalyse), orthorhombisch, Raumgruppe *Pma*,  $a = 12.415(1)$ ,  $b = 14.296(1)$ ,  $c = 7.435(1)$  Å,  $V = 1319.6(1)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{exp.}} = 1.92(1)$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.93$  g cm $^{-3}$ ; Röntgendiffraktometer Rigaku-AFC5S, Mo-K $\alpha$ -Strahlung,  $2\theta - \omega$ -Scan ( $4^\circ \leq \theta \leq 260^\circ$ ), anisotrope Verfeinerung der Nicht-H-Atome mit dem Kleinstfehlerquadrat-Verfahren (blockdiagonalisierte Matrix) mit 1600 Reflexen für 92 verfeinerte Parameter,  $R = 0.0447$ ,  $R_w = 0.0591$ , GOF = 3.2536. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57044, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
  - [7] T. Iwamoto in *Inclusion Compounds*, Vol. 5 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Oxford University Press, Oxford, **1991**, S. 177.
  - [8] T. Kitazawa, Toho University, persönliche Mitteilung.
  - [9] Y. Mathey, C. Mazieres, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 3637.

# Synthese, Struktur und Thermolyse eines 3-Methoxycarbonyl-1,2λ<sup>5</sup>-oxaphosphetans\*\*

Von *Takayuki Kawashima\**, *Katsuhiro Kato*  
und *Renji Okazaki\**

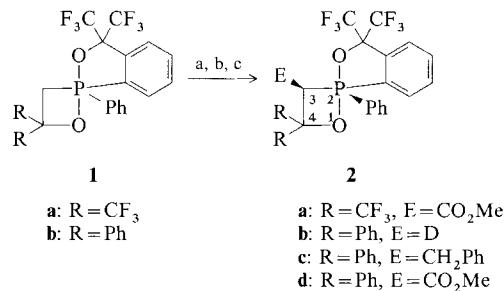
Die NMR-spektroskopische Untersuchung von 1,2-Oxaphosphetanen bei tiefer Temperatur spielte eine wichtige Rolle bei der Aufklärung der Faktoren, die die Stereochemie von Wittig-Reaktionen beeinflussen<sup>[1]</sup>. Solche Studien wurden – abgesehen von einigen wenigen an semi-stabilisierten Yliden – vorwiegend an nicht-stabilisierten durchgeführt<sup>[2]</sup>. 1,2-Oxaphosphetane, die sich von stabilisierten Yliden ableiten, konnten bislang nicht beobachtet werden<sup>[1d, 3]</sup>. Kürzlich gelang uns die Synthese isolierbarer 1,2-Oxaphosphetane mit fünfbändigem P-Atom und Martin-Liganden<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese, Struktur und thermische Reaktivität eines 3-Methoxycarbonyl-1,2λ<sup>5</sup>-oxaphosphetans, dem ersten, das sich formal von einem stabilisierten Ylid ableiten lässt.

4,4-Bis(trifluormethyl)-1,2λ<sup>5</sup>-oxaphosphoran **1a** wurde in 93 % Ausbeute nach der bekannten Synthesemethode für **1b** hergestellt<sup>[4]</sup>, **1a** reagiert mit *n*BuLi und anschließend mit einem Überschuß an CICO<sub>2</sub>Me in THF zu 3-Methoxycarbonyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1,2λ<sup>5</sup>-oxaphosphoran **2a** in Form von farblosen Nadeln in 54 % Ausbeute (Schema 1). Die Struktur von **2a** wurde maßgeblich durch die <sup>31</sup>P-(δ = -36.7) und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren (zwei Datensätze von Dublett von Quartetts) aufgeklärt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet man ein Dublett bei δ = 5.25 (<sup>2</sup>J(H,P) = 25.8 Hz), das dem Methinproton zugeordnet werden kann. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erscheint das Signal für das quartäre C4-Atom bei δ = 74.31 (Dublett von Septetts, <sup>2</sup>J(C,P) = 13.8 Hz, <sup>2</sup>J(C,F) = 32.4 Hz) und das für das C-Atom der Carbonylgruppe bei δ = 162.92 (d, <sup>2</sup>J(C,P) =

[\*] Assoc. Prof. Dr. T. Kawashima, Prof. Dr. R. Okazaki, K. Kato  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
The University of Tokyo  
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Area of Organic Unusual Valency (Nr. 04217205, T. K.) und ein Grant-in-Aid for Scientific Research (A) (Nr. 04403005, R. O.) des Ministry of Education, Science and Culture, Japan, gefördert. Wir danken Dr. N. Tokitoh, The University of Tokyo, für die Röntgenstrukturanalyse von **2a** sowie der Central Glass and Tosoh Akzo Co. Ltd. für die Überlassung von Fluor- und Alkyllithiumverbindungen.

6.5 Hz). Somit konnte hier zum ersten Mal ein 1,2-Oxaphosphetan mit einer Carbonylgruppe am C3-Atom isoliert und spektroskopisch untersucht werden.



Schema 1. a) Äquiv.  $n$ BuLi, THF,  $-40^{\circ}\text{C}$ , 2 h; b)  $\text{E}^+$ ,  $-40^{\circ}\text{C} \leq T \leq -30^{\circ}\text{C}$ , 3 h; c) wäßrige  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung,  $-30^{\circ}\text{C}$ .

In der Struktur von **2a** ist das P-Atom verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben, wobei zwei Sauerstoffatome die apikalen Positionen einnehmen (Abb. 1)<sup>[5]</sup>. Der Bindungswinkel O1-P1-O2 weicht um 14.1(3)° von der Linearität ab; die P1-O1-Bindung (1.781(6) Å) ist länger als die P1-O2-Bindung (1.716(6) Å). Die Längen der drei äquatorialen Bindungen P1-C1, P1-C8 und P1-C16 unterscheiden sich dagegen nur unwesentlich. Die Diederwinkel O1-P1-C8-C7 und C7-O1-P1-C8 betragen – 3.7(5)° bzw. 4.2(5)° und belegen die leichte Faltung des viergliedrigen Rings. Dies ist eines der allgemeinen Strukturmerkmale von 1,2-Oxaphosphetanen<sup>[4, 6]</sup>.

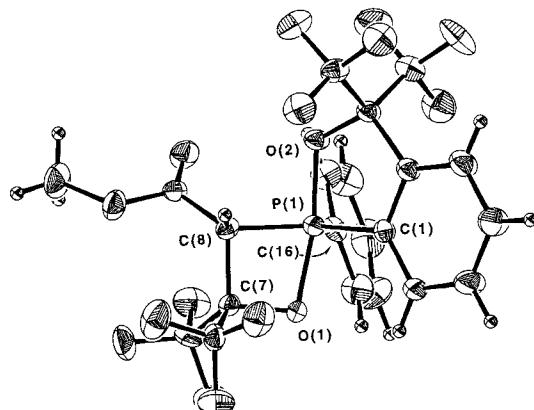
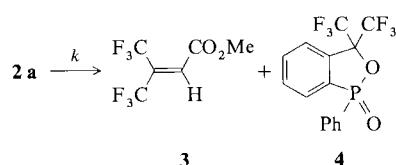


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall (ORTEP, das Kristallsolvens  $\text{CHCl}_3$  wurde nicht mitabgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [°]: P1-O1 1.781(6), P1-O2 1.716(6), P1-C1 1.805(9), P1-C8 1.823(9), P1-C16 1.823(9), C7-C8 1.55(1), O1-C7 1.41(0); O1-P1-O2 165.9(3), O1-P1-C8 75.5(3), P1-O1-C7 97.0(5), O1-C7-C8 97.0(7), P1-C8-C7 90.2(5), C1-P1-C8 125.0(4), C1-P1-C16 114.7(4), C8-P1-C16 119.8(4).

Die Phenylgruppe am P-Atom in **2a** steht *cis* zur Methoxy-carbonylgruppe, was darauf hinweist, daß die Methoxycarbonylierung am C3-Atom stereoselektiv von der Seite der Phenylgruppe erfolgt. Eine solche Selektivität wurde ebenfalls bei der Reaktion des Lithiumderivats **1b-Li<sup>77</sup>** mit AcOD und PhCH<sub>2</sub>Br beobachtet, bei der **2b** (zu 86 % deuteriert) bzw. **2c<sup>18</sup>** (55 %) entsteht.

Beim Erhitzen von **2a** (ca. 70 °C) unter Argon bildet sich quantitativ das Olefin **3** und das cyclische Phosphinat **4**. Kinetische  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Olefinbildung aus **2a** zeigten, daß die Reaktion bezüglich **2a** erster Ordnung ist. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Reaktionen bei 69.0 °C in den deuterierten Lösungsmitteln [ $\text{D}_8$ ]Toluol ( $\varepsilon^{19} = 2.38$ ), [ $\text{D}_3$ ]Acetonitril ( $\varepsilon = 36.2$ ) und

[D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid ( $\epsilon = 49$ ) betragen  $8.36 \times 10^{-6}$ ,  $1.22 \times 10^{-4}$  bzw.  $2.93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Verglichen mit dem Verhältnis  $k$  (Acetonitril)/ $k$  (Toluol) = 1.28 von **1b**<sup>[4]</sup> zeigt sich bei **2a** ein beträchtlicher Lösungsmitteleffekt.



Die Parameter  $\Delta H^\ddagger = 24.4 \pm 0.31 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $\Delta S^\ddagger = -10.6 \pm 0.84 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Zersetzung von **2a** in [D<sub>6</sub>]Toluol abgeschätzt<sup>[10]</sup>. Die Geschwindigkeitskonstante bei 200 °C für die Olefinbildung aus **1a** im gleichen Lösungsmittel ergab einen Wert von  $1.12 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , die der Zersetzung von **2a** (aus den oben erwähnten thermodynamischen Parametern berechnet)  $2.50 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dies zeigt, daß sich **2a** ca. 22 000 mal schneller zersetzt als **1a**.

Das Einführen einer Methoxycarbonylgruppe an der C3-Position von **1a** führt zu keiner nennenswerten strukturellen Veränderung. Beim Zerfall von **2a** unter Bildung eines Olefins zeigt sich jedoch ein beträchtlicher Lösungsmitteleffekt und eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum Zerfall von **1a** oder **1b**. Das deutet darauf hin, daß der Übergangszustand des Zerfalls von **2a** polarer ist, die am C3-Atom erzeugte negative Ladung durch den elektronischen Effekt der Methoxycarbonylgruppe stabilisiert und somit die Aktivierungsenergie für die Olefinbildung herabgesetzt wird<sup>[11]</sup>.

### Experimentelles

Zu einer Lösung von **1a** [12] (0.797 g, 1.50 mmol) in 7 mL THF wurde unter Argon bei – 40 °C nBuLi (1.68 M in Hexan, 3.6 mL, 4.4 Äquivalente) und nach 2 h ein Überschuß an ClCO<sub>2</sub>Me (0.6 mL, 4.4 Äquivalente) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h im Temperaturbereich – 40 bis – 30 °C gerichtet. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt aus CHCl<sub>3</sub> umkristallisiert; **2a** entsteht in 54.1 % Ausbeute als farblose Nadeln.

**2a:** Fp = 114–115 °C (Zers.); korrekte Elementaranalyse für C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>F<sub>12</sub>O<sub>4</sub>P · H<sub>2</sub>O; IR (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 1751 (C = O); hochauflösendes MS (70 eV): ber. für C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>F<sub>12</sub>O<sub>4</sub>P: m/z 588.0360, gef.: 588.0357; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C, TMS): δ = 3.79 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 5.25 (d, <sup>2</sup>J(H,P) = 25.8 Hz, 1H; PCH), 7.42–7.49 (m, 3H; p-, m-H von P-Ph), 7.70–7.79 (m, 3H; CH), 8.16 (dd, <sup>3</sup>J(H,P) = 15.3 Hz, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.0 Hz, 2H; o-H von P-Ph), 8.42 (dd, <sup>3</sup>J(H,P) = 12.5 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 1H; CH); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C, TMS): δ = 53.01 (s; OCH<sub>3</sub>), 64.37 (d, <sup>1</sup>J(C,P) = 120.1 Hz; PCH), 74.31 (dsept, <sup>2</sup>J(C,P) = 13.8 Hz, <sup>2</sup>J(C,F) = 32.4 Hz; CH<sub>2</sub>C (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 82.72 (sept, <sup>2</sup>J(C,F) = 31.0 Hz; C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 121.82 (q, <sup>1</sup>J(C,F) = 287.5 Hz; C(CF<sub>3</sub>) (C'F<sub>3</sub>)), 122.24 (q, <sup>1</sup>J(C,F) = 286.4 Hz; C(CF<sub>3</sub>) (CF<sub>3</sub>)), 122.32 (q, <sup>1</sup>J(C,F) = 286.7 Hz; CH<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>) (C'F<sub>3</sub>)), 122.42 (q, <sup>1</sup>J(C,F) = 286.1 Hz; CH<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>) (C'F<sub>3</sub>)), 125.03 (d, <sup>3</sup>J(C,P) = 15.2 Hz; CH), 127.96 (d, <sup>3</sup>J(C,P) = 16.2 Hz; m-CH von P-Ph), 130.24 (d, <sup>1</sup>J(C,P) = 148.9 Hz; C), 130.66 (d, <sup>1</sup>J(C,P) = 147.7 Hz; C), 132.05 (d, <sup>3</sup>J(C,P) = 14.9 Hz; CH), 132.20 (d, <sup>4</sup>J(C,P) = 3.7 Hz, p-CH von P-Ph), 134.33 (d, <sup>4</sup>J(C,P) = 3.3 Hz; CH), 134.94 (d, <sup>2</sup>J(C,P) = 3.7 Hz; o-CH von PPh), 134.33 (d, <sup>4</sup>J(C,P) = 3.3 Hz; CH), 134.98 (d, <sup>2</sup>J(C,P) = 12.4 Hz; CH), 135.55 (d, <sup>2</sup>J(C,P) = 20.6 Hz; C), 162.92 (d, <sup>2</sup>J(C,P) = 6.5 Hz; C = O); <sup>19</sup>F-NMR (84.25 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C, FCCL<sub>3</sub>): δ = – 78.11, – 74.16 (q, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.4 Hz), – 76.54, – 72.71 (q, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.3 Hz); <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR (36.23 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C, 85 proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, externer Standard): δ = – 36.7.

Eingegangen am 4. Dezember 1992 [Z 5728]

[1] Neuere Beispiele: a) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863; b) E. Vedejs, C. F. Marth, R. Ruggeri, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3940; c) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Phosphorus Sulfur* **1986**, *27*, 167; d) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, M. S. Mutter, R. R. Inners, H. R. Almond, Jr., R. R. Whittle, R. A. Olofson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7664; e) A. B. Reitz, S. O. Nortey, A. D. Jordan, Jr., M. S. Mutter, B. E. Maryanoff, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3302.

- [2] Benzyliden-Ylide: W. J. Ward, Jr., W. E. McEwen, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 493; Lit. [1a] in Reaktion mit PhCOCl<sub>3</sub>; Vinylmethylen-Ylid: E. Vedejs, T. J. Fleck, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5861.
- [3] E. Vedejs, T. Fleck, S. Hara, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4637.
- [4] T. Kawashima, K. Kato, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4008.
- [5] C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>F<sub>12</sub>O<sub>4</sub>P · 0.5 CHCl<sub>3</sub>, M = 647.97, Kristallgröße 0.200 × 0.100 × 0.600 mm, monoklin, Raumgruppe C2/c, a = 20.883(6), b = 8.880(4), c = 27.210(8) Å, β = 93.86(2)°, V = 5035(5) Å<sup>3</sup>, Z = 8, ρ<sub>ber.</sub> = 1.710 g cm<sup>-3</sup>, R = 0.073, R<sub>w</sub> = 0.075. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [6] G. Chioccola, J. J. Daly, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 568; F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6726; H. J. Bestmann, K. Roth, E. Wilhelm, R. Böhme, H. Burzlaff, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 876.
- [7] Das Lithiumderivat **1b-Li** zeigt bei – 40 °C im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ein Signal bei δ = – 28.2; dies weist darauf hin, daß auch hier das P-Atom fünfbindig ist. Oberhalb von – 30 °C verschiebt sich das Signal zu δ = 36.7. Das 3-Methoxycarbonyl-Derivat **2d**, das aus **1b-Li** erhalten wurde, konnte <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch (δ = – 42.0) nachgewiesen werden. Bei der säulenchromatographischen Reinigung an SiO<sub>2</sub> zersetzt es sich allerdings unter Bildung des entsprechenden Olefins.
- [8] Neben **2c** wurde als Nebenprodukt das 3-Butylderivat (**2**: R = Ph; E = nBu) in 14% Ausbeute erhalten.
- [9] Dielektrizitätskonstanten bei 25 °C: C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, S. 408.
- [10] Geschwindigkeitskonstanten:  $8.36 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (69.0 °C),  $2.61 \times 10^{-5}$  (80.0),  $7.82 \times 10^{-5}$  (90.0),  $1.76 \times 10^{-4}$  (100.0) und  $4.96 \times 10^{-4}$  (111.3).
- [11] Der vorhandene Lösungsmitteleffekt ist zu klein im Vergleich zu denen, die bei den Reaktionen mit zwitterionischen Zwischenstufen beobachtet werden (Lit. [9]), S. 153). Pseudorotation konnte experimentell nicht nachgewiesen werden. Wir sind daher der Ansicht, daß die vorliegenden Ergebnisse eher für einen konzertierte, jedoch nicht-synchronen Mechanismus sprechen, als für einen mit heterolytischer P-C-Bindungsspaltung. H. J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 771.
- [12] **1a:** Fp = 70–75 °C (Zers.) (EtOH); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.02 (dd, <sup>2</sup>J(H,P) = 23.6, <sup>2</sup>J(H,H) = 17.0 Hz, 1H; PCHH'), 4.32 (dd, <sup>2</sup>J(H,P) = 19.7, <sup>2</sup>J(H,H) = 17.0 Hz, 1H; PCH'), 7.40–7.48 (m, 3H; p, m-H von P-Ph), 7.70–7.79 (m, 3H; CH), 7.98 (dd, <sup>3</sup>J(H,P) = 15.3, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, 2H; o-H von P-Ph), 8.45 (dd, <sup>3</sup>J(H,P) = 13.0 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 1H; CH); <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = – 33.3; zufriedenstellende <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren sowie korrekte C,H,N-Analysen konnten erhalten werden.

### Synthese und Komplexierungsverhalten ungeladener Anionen-Rezeptoren

Von Suresh Valiyaveetil, Johan F. J. Engbersen, Willem Verboom und David N. Reinhoudt\*

Design und Synthese von Rezeptormolekülen, die selektiv Ionen komplexieren, haben in den letzten beiden Jahrzehnten großes Interesse erregt<sup>[1]</sup>. Allerdings gibt es – im Vergleich zu Kationen-selektiven Rezeptoren – viel weniger Wirtverbindungen, die selektiv Anionen binden. Die bisher bekannten Wirtverbindungen für Anionen haben entweder positiv geladene Bindungsstellen<sup>[2]</sup> oder Lewis-saure Metallzentren<sup>[3]</sup> zu deren Bindung<sup>[4]</sup>.

In der Natur wird der selektive Ionenfluß in die und aus der Zelle durch ionenbindende Proteine reguliert, die als Ionen-Carrier oder -kanäle durch die Zellmembran fungieren. Quiocho et al.<sup>[5]</sup> zeigten, daß Proteine hochspezifisch Phosphat transportieren durch Bildung mehrerer, in alle Raumrichtungen weisenden Wasserstoffbrücken an der Bindungsstelle. Die Bindungsstelle für das Phosphat besteht aus zwei ähnlich gefalteten globulären Proteindomänen und befindet sich in einer Spalte, ungefähr 8 Å von der Proteinober-

[\*] Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt, Dr. S. Valiyaveetil, Dr. J. F. J. Engbersen, Dr. W. Verboom  
Laboratory of Organic Chemistry  
University of Twente  
P.O. Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)