

und ein vorgeschaltetes Sterifilter (0.2 µm, Sartorius, Göttingen) werden im Autoklaven 0.3 h bei 120 °C sterilisiert (der Versuchsaufbau entspricht dem in [4] und [5] beschriebenen). Anschließend werden mit der Pufferlösung (100 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 2 mM MgCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, 5 mM Dithiothreitol, pH 6.8) 10 mg Rinderserumalbumin und 30 mg β-Galactosidase (150 Units) aus *Bacillus circulans* (Daiwa Kasei K. K., Osaka, Japan) in den Reaktor eingespült. 2.6 L sterile Substratlösung (120 mM Lactose 1, 300 mM N-Acetylglucosamin 2 in Pufferlösung) werden nachfolgend mit Verweilzeiten zwischen  $\tau = 0.25$  h und  $\tau = 0.5$  h durch den Reaktor gepumpt. Dies entspricht Volumenströmen von 40 mL h<sup>-1</sup> bis 20 mL h<sup>-1</sup>. Am Reaktorauslauf werden regelmäßige Proben entnommen und chromatographisch analysiert (HPLC, Säule: ET 250/8/4 Nucleosil 5 NH<sub>2</sub> (Macherey-Nagel, Düren), 250 nm × 4 mm, Laufmittel: 75/25 (v/v) Acetonitril/Wasser, Fließgeschwindigkeit: 1 mL min<sup>-1</sup>, RI-Detektion, Kapazitätsfaktoren  $k'$ : N-Acetylglucosamin 0.84, Galactose 1.26, 3 2.09, Lactose 3.09). Zur Produktisolierung wurde die Lösung (Gehalt an 3: 11.3 g) auf 0.68 L eingeeengt. Zur Charakterisierung des Produkts wurde ein kleiner Teil dieser Lösung (0.02 L) an 2/1 (w/w) Aktivkohle (Darco, 20–40 mesh)/Celite AFA (38 cm × 3.5 cm, Eluent: H<sub>2</sub>O mit 0%–10% (v/v) Ethanol, 0.5 bar) chromatographiert. Die Fraktionen von 3 wurden gesammelt und lyophilisiert. 0.19 g 3 wurden isoliert. Die gaschromatographische Analyse (Säule: OV1 (Machery-Nagel, Düren), 25 m × 0.25 mm, He, Temperatur: 275 °C, Silylierung analog [18]) zeigt als Nebenprodukt 4.7% N-Acetylallo-lactosamin (Galβ(1,6)GlcNAc) (Kapazitätsfaktoren  $k'$ : 3 5.00/5.35, Allo-3 3.65/4.24). Korrekte Elementaranalyse:  $[\alpha]_{D}^{20,5^{\circ}\text{C}} = 25.38$  ( $c = 0.1$  in H<sub>2</sub>O). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, D<sub>2</sub>O, [D<sub>4</sub>]DSS [3-(Trimethylsilyl)-1-propansulfonsäure],  $\delta = 2.04$  (3 H, s, NHAc, GlcNAc), 4.47 (1 H, d,  $J_{1,2} = 7.5$  Hz, H1, Gal), 5.2 (1 H, s, H1, GlcNAc)) und das 50 MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum für 3 stimmen mit den Literaturdaten [8a, 10d] überein.

Eingegangen am 14. April 1993 [Z 5946]

- [1] a) L. A. Lasky, *Science* **1992**, *258*, 964–969; b) A. Kobata, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *209*, 483–501; c) T. Feizi, *Nature* **1985**, *314*, 53–57.
- [2] a) Y. Ichikawa, G. C. Look, C.-H. Wong, *Anal. Biochem.* **1992**, *202*, 215–238, zit. Lit.; b) H. Waldmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 828–834, zit. Lit.
- [3] S. Bormann, *Chem. Eng. News* **1992**, *70* (49), 25–28.
- [4] a) U. Kragl, D. Vasic-Racki, C. Wandrey, *Chem. Ing. Tech.* **1992**, *64* (6), 499–509, zit. Lit.; b) G. Herrmann, A. Schwarz, C. Wandrey, M.-R. Kula, G. Knaup, K. H. Drauz, H. Berndt, *Biotechnol. Appl. Biochem.* **1991**, *13*, 346–353.
- [5] U. Kragl, D. Gygax, O. Ghisalba, C. Wandrey, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 854–855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 827–828.
- [6] a) R. Kuhn, W. Kirschenhofer, *Liebigs Ann. Chem.* **1956**, *600*, 135–143; b) E. Lattová, L. Petrus, *Carbohydr. Res.* **1992**, *235*, 289–293.
- [7] a) A. Kameyama, H. Ishida, M. Kiso, A. Hasegawa, *Carbohydr. Res.* **1991**, *209*, c1–c4; b) K. C. Nicolaou, C. W. Hummel, Y. Iwabuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3126–3128; c) A. Toepfer, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5161–5164; d) Y. Matsuzaki, Y. Ito, Y. Nakahara, T. Ogawa, *ibid.* **1993**, *34*, 1061–1064.
- [8] a) C.-H. Wong, S. L. Haynie, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5416–5418; b) H. Yuasa, O. Hindsgaul, M. M. Palcic, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5891–5892; c) J. Thiem, T. Wiemann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 827–828.
- [9] 25 Units der Galactosyltransferase aus Kuhmilch werden zum Preis von 637 \$ angeboten (Sigma Chemie).
- [10] a) K. Sakai, R. Katsumi, H. Ohi, T. Usui, Y. Ishido, *J. Carbohydr. Chem.* **1992**, *11*, 553–565; b) L. Hedbys, E. Johansson, K. Mosbach, P.-O. Larsson, A. Gunnarsson, S. Svensson, H. Lönn, *Glycoconjugate J.* **1989**, *6*, 161–168; c) F. Zilliken, P. N. Smith, C. S. Rose, P. György, *J. Biol. Chem.* **1955**, *217*, 79–82; d) K. Ajisaka, H. Fujimoto, H. Nishida, *Carbohydr. Res.* **1988**, *180*, 35–42; e) K. G. I. Nilsson, *Trends Biotechnol.* **1988**, *6*, 256–264, zit. Lit.
- [11] Halbwertszeit der Enzymaktivität:  $t_{1/2} = 262$  h bei pH 7 und 22 °C (McIlvaine-Puffer, 5 mM Dithiothreitol, 2 mM MgCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O).
- [12] Die β-Galactosidase aus *B. circulans* wird zu einem Preis von 350 \$ für 1 kg (dies entspricht  $5 \times 10^6$  Units) angeboten (Daiwa Kasei, Osaka, Japan).
- [13] Die Selektivität ist definiert als der Quotient aus Produktkonzentration (LacNAc 3) und Konzentration des umgesetzten Substrats (Lactose 1).
- [14] Bei  $\tau = 0.5$  h beträgt die Konzentration von 3 5.4 g L<sup>-1</sup> (13.85 mmol L<sup>-1</sup>). Dies entspricht einer Ausbeute von 11.5%. Die Allo-LacNAc-Konzentration beträgt 0.25 g L<sup>-1</sup>.
- [15] In einem 0.2 L-Enzym-Membran-Reaktor konnten 3.5 kg N-Acetylneuraminsäure hergestellt werden (unveröffentlichte Ergebnisse).
- [16] Unter Einsatz von 1 g der β-Galactosidase aus *B. circulans* sind mit der hier vorgestellten Technik 376 g 3 zugänglich.
- [17] G. F. Herrmann, Y. Ichikawa, C. Wandrey, F. C. A. Gaeta, J. C. Paulson, C.-H. Wong, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3091–3094.
- [18] C. C. Sweeley, R. Bentley, W. W. Wels, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2497–2507.

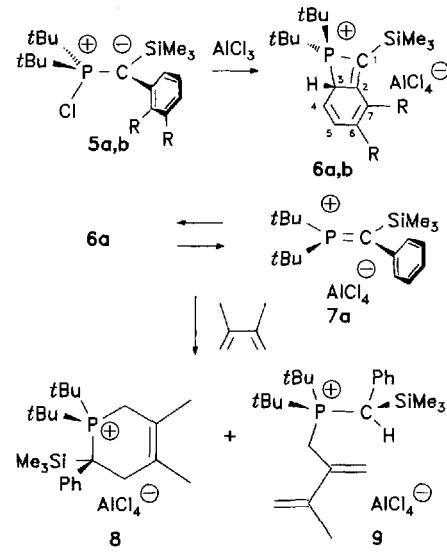
## Benzokondensierte Phosphor-Kohlenstoff-Vierringe \*\*

Von Udo Heim, Hans Pritzkow, Ulrich Fleischer und Hansjörg Grützmacher \*

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Der polarisierende Effekt von Silylsubstituenten<sup>[11]</sup> auf Mehrfachbindungssysteme ist stark ausgeprägt und experimentell gut belegt<sup>[12]</sup>. Wir haben den Einfluß einer Trimethylsilylgruppe auf die Doppelbindung von Methylenphosphonium-Salzen<sup>[3]</sup> untersucht. Populationsanalysen der berechneten Moleküle H<sub>2</sub>P=CH<sub>2</sub><sup>+</sup> 1 [ $q(P)$ : +0.7,  $q(C)$ : -0.2], H<sub>2</sub>P=C(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> 2 [ $q(P)$ : +0.7,  $q(C)$ : -0.7]<sup>[4]</sup>, Me<sub>2</sub>P=CH<sub>2</sub><sup>+</sup> 3 [ $q(P)$ : +1.0,  $q(C)$ : -0.2] und Me<sub>2</sub>P=CH(SiH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> 4 [ $q(P)$ : +1.0,  $q(C)$ : -0.5]<sup>[5]</sup> ergeben eine Zunahme der Ladungsdifferenz zwischen dem Phosphor- und dem Kohlenstoffatom der Doppelbindung von etwa 0.2–0.3 e pro Silylgruppe, die als π-Acceptor wirkt<sup>[6]</sup>. Diese Differenz wird durch den Austausch der Wasserstoffatome am Phosphoratom gegen Methylgruppen noch verstärkt. Die polarisierende Wirkung der Silylgruppe kann für eine einfache und ergiebige Synthese von neuartigen, viergliedrigen Phosphor-Kohlenstoff-Heterocyclen genutzt werden<sup>[7]</sup>.

Die halogenierten Ylide 5 reagieren mit AlCl<sub>3</sub> nahezu quantitativ zu den bisher unbekannten Dihydrophosphonium-Salzen (Schema 1)<sup>[8]</sup>. Ihr Entstehen läßt sich aus intermediär gebildeten Methylenphosphonium-Ionen 7 (7a: Aryl = Phenyl, 7b: Aryl = Naphthyl) durch einen intramolekularen elektrocyclischen Ringschluß erklären. Der energetisch günstige Wechsel der Koordinationsgeometrie von trigonal-planar am elektrophilen Phosphoratom in 7 zu tetraedrisch in 6 gleicht den Verlust der Konjugationsenergie



Schema 1.

\* Prof. Dr. H. Grützmacher

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg

Telefax: Int. +761/203-2815

Dipl.-Chem. U. Heim, Dr. H. Pritzkow

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Dr. U. Fleischer

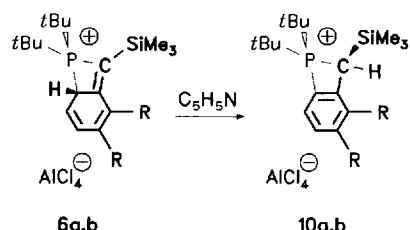
Fakultät für Chemie, Lehrstuhl für Theoretische Chemie an der  
Universität Bochum

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Den Gutachtern danken wir für Anregungen.

des Arylrings und die durch Bildung des Vierrings verursachte Spannungsenergie aus. Der zu **6a** führende Ringschluß ist reversibel und das im Gleichgewicht in geringer Menge vorliegende Methylenphosphonium-Ion **7a** reagiert mit 2,3-Dimethylbutadien (DMB) zum [2+4]-Cycloaddukt **8** und En-Reaktionsprodukt **9** [Verhältnis **8**:**9** ca. 2:1;  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 45.3$  (**8**),  $\delta = 53.6$  (**9**); vgl. Lit.<sup>[13]</sup>]. Spektroskopisch konnten wir **7a** jedoch nicht nachweisen.

Während sich Lösungen von **6a** innerhalb von 24 h zu noch unbekannten Produkten zersetzen (nicht jedoch zu **10a**), ist **6b** stabil und reagiert auch nicht mit DMB. Mit der hier beschriebenen Cyclisierungsreaktion von Methylenphosphonium-Ionen kann die als Bischler-Napieralski-Reaktion bezeichnete Cyclisierung von Iminium-Ionen  $\text{R}_2\text{N}=\text{CR}'_2^+$  verglichen werden, bei der allerdings der C-Terminus als elektrophiles Zentrum wirkt<sup>[14]</sup>. Eine intermolekulare Phosphorylierung von Arenen (Toluol, Anisol) mit Methylenphosphonium-Ionen gelang bisher nicht.

Sowohl **6a** als auch **6b** werden durch Zusatz einer tertiären Aminbase (vorzugsweise Pyridin) irreversibel und quantitativ zu den stabilen, isomeren Phosphetanen **10a, b** umgelagert<sup>[10]</sup>. Mit Säure (z.B.  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ ) reagiert **6b** nicht, aus **6a** entsteht im wesentlichen  $t\text{Bu}_2\text{PCl}-\text{CHPh}(\text{SiMe}_3)^+\text{X}^-$  ( $\text{X}: \text{BF}_4^-, \text{Cl}^-$ ) **11**, in geringen Mengen **10a** und ein weiteres nicht charakterisiertes Produkt ( $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 158.3$ ).



Die Molekülstrukturen der Heterocyclen **6b** und **10b** (Abb. 1) wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt<sup>[11]</sup>. Innerhalb der planaren Vierringe von **6b** und **10b** ist der Bindungswinkel am Phosphoratom am kleinsten und in beiden Heterocyclen nahezu gleich groß ( $79.1^\circ$  bzw.  $78.7^\circ$ ). P-C-Bindungen im Vierring entsprechen normalen P-C(sp<sup>3</sup>)- und P-C(sp<sup>2</sup>)-Abständen. Durch den Wechsel der Koordinationszahlen an den Kohlenstoffatomen C1 und C3 im Verlauf der De- und Reprotonierung treten die erwarteten Änderungen der Molekülgeometrien auf: Die C1-C2-Doppelbindung in **6b** [ $1.366(4)$  Å] wird in **10b** auf  $1.549(5)$  Å verlängert, was einer Einfachbindung entspricht, während sich der C2-C3-Abstand in **6b** [ $1.514(4)$  Å] auf  $1.360(5)$  Å in **10b** verkürzt. Entsprechend wird eine wechselseitige Verkürzung/Verlängerung der P1-C1- [6b:  $1.798(3)$  Å, **10b**:  $1.859(3)$  Å] und P1-C3-Abstände [6b:  $1.856(3)$  Å, **10b**:  $1.781(2)$  Å] beobachtet. Das Bindungssystem von **6** wird durch die in Schema 1 gezeigte Valenzstrichformel gut wiedergegeben, wie eine Betrachtung der C-C-Abstände in **6b** zeigt (Abb. 1 oben). Die C-C-Bindungslängen in **10b** weichen nur wenig von denen in Naphthalin ab<sup>[12]</sup>, lediglich der C6-C7-Abstand ist mit  $1.429(4)$  Å länger als im Kohlenwasserstoff ( $1.393$  Å). Vergleichbar mit **6a** und **10a** sind 3-Methylen-1,4-cyclohexadien **12** (*ortho*-Isotoluol) und Toluol **13**, das  $24 \pm 1.8$  kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als sein Isomer **12** ist<sup>[13]</sup>. Benzoanellierung verringert die Energiedifferenz zwischen konjugiertem Polyen und Aren (vgl.  $\Delta(\Delta H_f) = 15.8 \pm 1.8$  kcal mol<sup>-1</sup> von 1-Methylen-1,4-dihydronaphthalin **14** und 1-Methylnaphthalin **15**) und erklärt die hohe Stabilität von **6b**. Das im Vergleich zu **12** und **14** bemerkenswerte Widerstreben der Verbindungen **6a, b**, sich

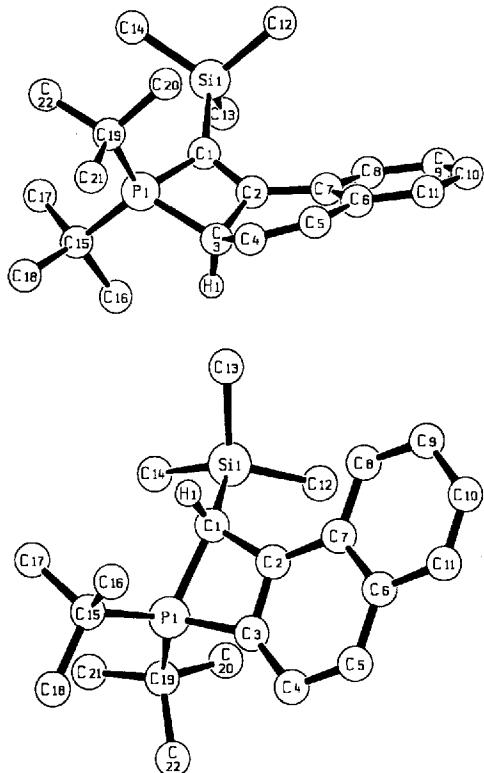
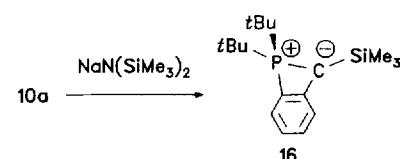


Abb. 1. oben: Molekülstruktur des Kations von **6b** im Kristall: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1-C1 1.798(3), C1-C2 1.366(4), C2-C3 1.514(4), C3-P1 1.856(3), C3-C4 1.495(5), C4-C5 1.317(5), C5-C6 1.458(5), C6-C7 1.408(4), C7-C8 1.385(4), C8-C9 1.384(5), C9-C10 1.372(5), C10-C11 1.370(5), C11-C6 1.398(4), C2-C7 1.463(4); C3-P1-C1 79.1(1), P1-C1-C2 89.7(2), C1-C2-C3 107.7(2), C2-C3-P1 83.2(1), C2-C3-C4 111.7(3), C4-C3-P1 128.0(2), P1-C1-Si1 137.3(1), Si1-C1-C2 132.2(2), C1-C2-C7 132.9(2), C7-C2-C3 118.6(2). Unten: Molekülstruktur des Kations von **10b** im Kristall: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1-C1 1.859(3), C1-C2 1.549(5), C2-C3 1.360(5), C3-P1 1.781(3), C3-C4 1.420(5), C4-C5 1.350(6), C5-C6 1.409(6), C6-C7 1.438(5), C7-C8 1.402(6), C8-C9 1.360(6), C9-C10 1.401(8), C10-C11 1.328(8), C11-C6 1.421(6), C2-C7 1.424(4); C3-P1-C1 78.7(1), P1-C1-C2 83.3(2), C1-C2-C3 105.0(3), C2-C3-P1 92.5(2), C2-C3-C4 123.7(3), C4-C3-P1 143.8(3), P1-C1-Si1 129.8(2), Si1-C1-C2 123.7(2), C1-C2-C7 133.7(3), C7-C2-C3 121.2(2).

säurekatalysiert in cyclisch konjugierte Elektronensysteme umzulagern, ist auf die  $\pi$ -elektronenziehende Wirkung der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe und in stärkerem Maß auf den  $\pi$ -Elektronenzug der Phosphoniogruppe zurückzuführen<sup>[14]</sup>. Die dadurch herabgesetzte Basizität der C1=C2-Bindung in  $\alpha$ -Position zu den Heterosubstituenten und die positive Ladung des Kations (Coulomb-Barriere) verhindern die Umlagerung.

Von einer starken Base wie Natriumbis(trimethylsilyl)amid wird das cyclische Phosphoniumsalz **10a** erwartungsgemäß in glatter Reaktion zum neutralen  $\lambda^5$ -Phosphet **16** deprotoniert<sup>[7b, 15]</sup>. Unseres Wissens war dieses Ringsy-



stem bisher unbekannt und konnte hier erstmals auf klassischem Weg<sup>[16]</sup> hergestellt werden.

#### Arbeitsvorschriften

Die Reaktionen werden in wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

**6a, b:** 3 mmol des Phosphorylids **5a** (1.03 g) bzw. **5b** (1.25 g) werden in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 0.53 g gepulvertem  $\text{AlCl}_3$  (4 mmol) getropft. Die Reaktionslösung wird 10 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt und unterhalb von  $-30^\circ\text{C}$  schnell filtriert. Nach Entfernen aller bei 0.01 Torr flüchtigen Bestandteile werden **6a, b** spektroskopisch rein als schwach gelbe Pulver erhalten, die aus wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Überschichten mit *n*-Hexan umkristallisiert werden können. Ausb. 80–85%.

**10a, b:** Eine Lösung von **6a, b** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit einer äquimolaren Menge Pyridin versetzt. Nach Entfernen aller bei 0.01 Torr flüchtigen Bestandteile der klaren Reaktionslösung wird der zurückbleibende, farblose Feststoff aus wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /*n*-Hexan wie oben beschrieben umkristallisiert. Ausb. > 90%.

**16:** Zu 1.0 g **10a** (2.1 mmol) in 20 mL Toluol werden mit einer Spritze bei  $0^\circ\text{C}$  0.38 g  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  in 10 mL Toluol getropft. Nach 30 min röhren bei  $0^\circ\text{C}$  wird die leuchtend orange gefärbte Reaktionslösung filtriert, im Vakuum (0.01 Torr) stark eingeeignet, mit *n*-Hexan bis zur beginnenden Fällung von **16** versetzt und 24 h bei  $-30^\circ\text{C}$  belassen. Ausb. 64%. Ausbeuteverluste treten durch langsame Zersetzung von **16** in der Reaktionslösung ein, die wir auf Reaktion von  $\text{NaAlCl}_4$  mit  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  zurückführen. Ein Erwärmen der Reaktionslösung oder lange Reaktionszeiten sollten daher ebenfalls vermieden werden.

Eingegangen am 27. März 1993 [Z 5953]

- [1] a) H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1627; b) Y. Apeloig in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 57.
- [2] Beispieldweise Untersuchungen an Methylenphosphanen,  $\text{RP}=\text{CR}_2$ , und Iminophosphanen,  $\text{RP}=\text{NR}$ : a) W. W. Schoeller, J. Niemann, R. Thiele, W. Haug, *Chem. Ber.* **1990**, *124*, 417, zit. Lit.; b) E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217, zit. Lit.
- [3] a) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 709; b) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *ibid.* **1992**, *104*, 92 bzw. **1992**, *31*, 99; c) U. Heim, H. Pritzkow, H. Schönberg, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 673.
- [4] M. Ehrig, H. Horn, C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3701.
- [5] U. Fleischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 414, zit. Lit.
- [7] Phosphetane: a) O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1987; b) E. Fluck, B. Neumüller in *Rings, Clusters, and Polymers of Main Group and Transition Metals* (Hrsg.: H. W. Roesky), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 201.
- [8] **5a:** Schmp. 82–83 °C;  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 98.3$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 45.6$  [ $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 67$  Hz, PCSi];  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.34$  (s,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ), 1.32 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 6.91–7.63 [aromat. CH];  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -0.9$  [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{Si}) = 6.2$  Hz]. **–5b,b'** (zwei Rotamere, die durch Rotation des Naphthyrlings um  $90^\circ\text{C}$  um die Bindung zum ylidischen Kohlenstoffatom ineinander überführt werden, und die nur in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren unterscheiden werden können. Andere Angaben beziehen sich auf das Gemisch): Schmp. 106–107 °C;  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 101.9$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 47.8$  [ $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 61$  Hz, PCSi];  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -0.05$  (s,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ), 1.26 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 1.52 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 7.33–8.46 [aromat. CH];  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -3.7$  [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{Si}) = 4.3$  Hz]. **–5b':**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -0.04$  (s,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ), 1.27 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 1.53 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 7.33–8.46 [aromat. CH]. **–6a:** Schmp. 102–103 °C;  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 82.3$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (Numerierung vgl. Schema 1):  $\delta = 43.8$  [d,  $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 44$  Hz, C3], 132.6 [d,  $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 26$  Hz, C1], 172.9 [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 29$  Hz, C2];  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.33$  (s,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ), 1.47 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 1.52 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 4.34 [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 26.6$  Hz, CH], 6.44–6.64 [aromat. CH];  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -9.4$  [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{Si}) = 5.8$  Hz]. **–6b:** Schmp. 135–136 °C;  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 81.7$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  (Numerierung vgl. Schema 1):  $\delta = 42.4$  [d,  $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 46$  Hz, C3], 131.4 [d,  $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 11$  Hz, C1], 172.7 [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 26$  Hz, C2];  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.39$  (s,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ), 1.55 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 1.60 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 4.43 [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 20.8$  Hz, CH], 6.30–7.59 [aromat. CH];  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -10.6$  [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{Si}) = 5.8$  Hz].
- [9] G. Fodor, S. Nagubandi, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1279.
- [10] **13a:** Schmp. 122 °C;  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 89.5$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 34.1$  [d,  $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 32.5$  Hz, PCSi];  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.42$  (s,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ), 1.49 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 1.68 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 17.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 3.71 [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.1$  Hz, CH], 7.20–7.90 [aromat. CH]. **–13b:** Schmp. 142 °C;  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 84.5$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 35.4$  [d,  $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 30.8$  Hz, PCSi];  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.54$  (s,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ), 1.55 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 11.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 1.73 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 12.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 4.04 [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.1$  Hz, CH], 7.47–8.19 [aromat. CH].
- [11] **6b:**  $P_{21/c}$ ,  $a = 13.981(7)$ ,  $b = 12.632(6)$ ,  $c = 17.302(9)$  Å,  $\beta = 113.48(4)^\circ$ ,  $V = 2803$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . 3646 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $R = 0.051$  (320 Parameter); **10b:**  $Pcab$ ,  $a = 15.437(8)$ ,  $b = 17.987(9)$ ,  $c = 20.256(10)$  Å,  $V = 5624$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ . 3042 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $R = 0.052$  (320 Parameter). Intensitätsmessung: Vierkreisdiffraktometer ( $\text{MoK}_{\alpha}$ -Strahlung,  $\omega$ -scan); Verfeinerung: Nichtwasserstoffatome anisotrop. Methylgruppen-Wasserstoffatome als Teil einer starren Gruppe mit

gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren, restliche H-Atome in gefundenen Lagen isotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturer untersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57361, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

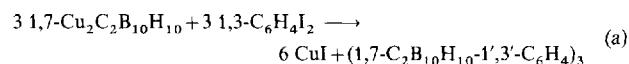
- [12] J. M. Robertson, *Organic Crystals and Molecules*, Cornell University Press, New York, **1953**, Kap. 8.
- [13] J. E. Bartmess, S. S. Griffith, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2931.
- [14] W. Kaim, U. Lechner-Knoblauch, P. Hänel, H. Bock, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4206; H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, P. Hänel, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3759.
- [15] **16:**  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 78.3$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.19$  (s,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ), 1.47 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 14.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 5.82–7.17 [m, aromat. CH].
- [16] H. J. Bestmann, R. Zimmermann in *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. E1 (Hrsg.: Houben-Weyl-Müller), Thieme, Stuttgart, **1982**, S. 616.

## (1,7-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-1',3'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, ein cyclisches Trimer aus meta-Carborandiyl- und meta-Phenylen-einheiten: eine neue Art von Makrocyclus\*\*

Von William Clegg, Wendy R. Gill, J. A. Hugh MacBride und Kenneth Wade\*

Ikosaedrische Carborane  $\text{R}'\text{R}''\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  mit geeignet funktionalisierten Arylgruppen R an einem oder beiden Kohlenstoffatomen sind in mehrerer Hinsicht von beträchtlichem Interesse: z.B. in der Therapie durch Bor-Neutroneneinfang (BNCT)<sup>[11]</sup>, in Polymeren für Hochtemperaturanwendungen<sup>[12]</sup>, als Ausgangsmaterial für Borcarbid-Keramiken<sup>[13]</sup> und im Zusammenhang mit ihren nicht-linearen optischen (NLO) Eigenschaften<sup>[14]</sup>. Hier beschreiben wir das cyclische Trimer **1**, ein neuartiges Arylcarboran, das nicht nur die chemische Basis für die zuvor genannten Anwendungen erweitert, sondern auch das erste Beispiel einer neuen Klasse von Cyclophanen<sup>[15]</sup> ist, die sich zu multifunktionalen Liganden umsetzen lassen sollten, die mit Calixarenen<sup>[16]</sup>, Makrocyclen und Sphäranden<sup>[17]</sup> verwandt sind.

**1** wurde zunächst in einer Ausbeute von 5 % aus der Reaktion zwischen 1,7-C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, dem Dikupfer(I)-Derivat des *meta*-Carborans, und *meta*-Diiodbenzol in 1,2-Dimethoxyethan in Gegenwart von Pyridin [Gl. (a)] isoliert (eine



Reaktionsfolge, die wir für die Arylierung von *ortho*- und *meta*-Carboranen entwickelt haben<sup>[18]</sup>.

**1** kristallisiert in Form gut ausgebildeter Prismen aus Benzol. Seine Struktur als cyclisches Trimer mit nahezu dreizähligiger Symmetrie (Abb. 1) wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die B-B-, B-C- und C-C-Bindungslängen und -winkel im Molekülgerüst liegen im erwarteten Bereich für ikosaedrische Carborane und für Benzolringe<sup>[19]</sup>. Zwar stimmen die in Lösung gemessenen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von **1** (nachstehend) mit der  $D_{3h}$ -Symmetrie überein, die man für eine coplanare Anordnung aller drei Benzolringe, deren Ebene die Carboran-Ikosaeder halbiert, erwarten würde; im Kristall jedoch nehmen die Moleküle

[\*] Prof. K. Wade, Dr. W. R. Gill, Dr. J. A. H. MacBride  
Chemistry Department, Durham University  
South Road, GB-Durham DH1 3LE (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 91/374-3745

Prof. W. Clegg  
Chemistry Department, Newcastle University (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert.