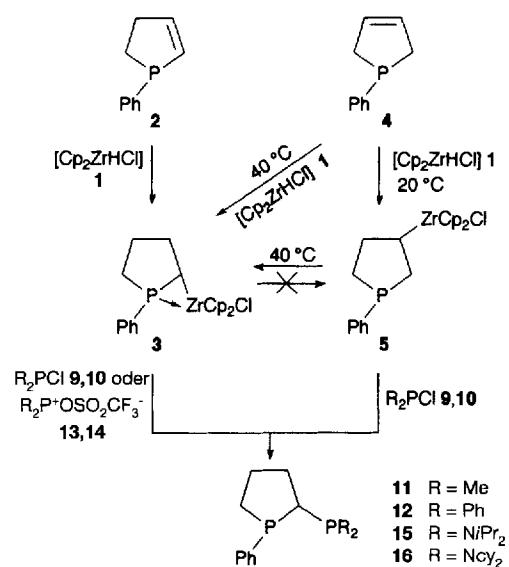


Inverse Hydrozirconierung – ein regio- und diastereospezifischer Weg zu neuen Diphosphanen**

Von Maria Zablocka, Florence Boutonnet,
Alain Igau, Françoise Dahan, Jean Pierre Majoral*
und K. Michal Pietrusiewicz*

Organozirconiumverbindungen, die aus Alkenen und Alkinen bei der Hydrozirconierung entstehen, sind nützliche Reagentien in der organischen Synthese^[1, 2]. Die Hydrozirconierung von Verbindungen mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrachbindungen führt stets zu *cis*-Additionsprodukten, in denen die Zirconoceneeinheit an das weniger gehinderte Kohlenstoffatom gebunden ist. Wir berichten hier erstmals über die direkte Hydrozirconierung von Dihydrophospholen, bei der sowohl α - als auch β -zirconierte Phospholane regio- und diastereospezifisch entstehen. Bemerkenswert ist, daß auch die Transmetallierung dieser α - oder β -substituierten Phospholane mit Chlorphosphanen diastereoselektiv verläuft, und in beiden Fällen das gleiche Diphosphan entsteht.

Die Hydrozirconierung des Dihydrophosphols **2** mit $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$ **1** liefert quantitativ das stabile α -substituierte Phospholan **3** (ein Diastereomer), das durch NMR-Spektroskopie (Tabelle 1), Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert wurde. Im ^1H -NMR-Spektrum von **3**



sind den Cp-Protonen zwei Dubletts bei $\delta = 6.37$ und 6.45 mit einer $^3J(\text{C},\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 0.6 Hz zuzuordnen, was auf das Vorliegen einer Cp-Zr-P-Einheit hindeutet^[3]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** werden für die Cp-Kohlenstoffatome zwei Dubletts ($^2J(\text{C},\text{P}) = 2.7$ und 2.8 Hz) beobachtet. Ein Dublett mit einer großen, für Dreiringe mit Phosphaneinheit typischen^[4] $^1J(\text{C},\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 51.7 Hz konnte dem α -Kohlenstoffatom, das Teil eines dreigliedrigen Chelattrings ist, zugeordnet werden. Entgegen anderen Untersuchungen^[1] wurde bei der Reaktion von **2**

das weniger gehinderte, β -zirconierte Produkt **5** nicht gebildet^[5]. Alle diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die beobachtete Umkehr der Regioselektivität höchstwahrscheinlich auf die zusätzliche Koordination des Zirconiumatoms an das Phosphoratom zurückzuführen ist, die das α -metallierte Phospholan stabilisiert.

Gibt man bei Raumtemperatur ein Äquivalent **1** zu einer Lösung von einem Äquivalent des zu **2** isomeren Dihydrophosphols **4** in THF, entsteht regiospezifisch das β -zirconierte Phospholan **5**, das isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte (Tabelle 1). Die Zugabe von **1** zu einer Lösung von **4** in THF bei $+40^\circ\text{C}$ führt jedoch zu dem thermodynamisch stabileren Produkt **3**. Die für „normal“ ablaufende Hydrozirconierungen als leicht beschriebene Wanderung des Metallatoms entlang der Kohlenstoffkette^[1b] wird auch

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **3, 5, 8, 11, 12, 15, 16** [a, b].

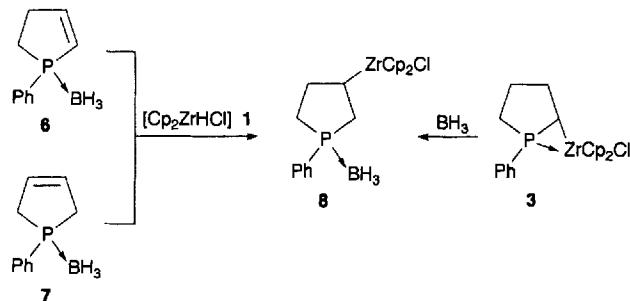
- 3:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 1.4$; ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 1.90$ (m, 2H ; CH_2), 2.09 (m, 2H ; CH_2), 2.36 (m, 2H ; CH_2), 2.64 (ddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.2$, $^3J(\text{H},\text{H}) = 10.5$, $^2J(\text{H},\text{P}) = 4.1 \text{ Hz}$, 1H ; CHZr), 6.37 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 0.6 \text{ Hz}$, 5H ; Cp), 6.45 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 0.6 \text{ Hz}$, 5H ; Cp), 7.31 – 7.57 , 7.70 – 7.76 (m, 5H ; Ph); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 30.77$ (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 1.2 \text{ Hz}$, $\gamma\text{-CH}_2$), 32.21 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 19.5 \text{ Hz}$, $\omega\text{-CH}_2$), 41.89 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 2.4 \text{ Hz}$, $\beta\text{-CH}_2$), 59.89 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 51.7 \text{ Hz}$, $\alpha\text{-CH}$), 114.42 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 2.8 \text{ Hz}$, Cp), 114.73 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 2.7 \text{ Hz}$, Cp), 128.94 (s, $p\text{-Ph}$), 129.36 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 5.5 \text{ Hz}$, $m\text{-Ph}$), 132.95 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 18.3 \text{ Hz}$, $o\text{-Ph}$), 147.26 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 37.3 \text{ Hz}$, *ipso*-Ph)
- 5:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = -10.3$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 30.68$ (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 11.8 \text{ Hz}$, $\omega\text{-CH}_2$), 39.16 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 1.3 \text{ Hz}$; $\gamma\text{-CH}_2$), 40.20 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 16.9 \text{ Hz}$, $\omega\text{-CH}_2$), 66.22 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 6.6 \text{ Hz}$; $\beta\text{-CH}$), 115.39 (s; Cp), 127.77 (s; $p\text{-Ph}$), 129.24 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 6.8 \text{ Hz}$; $m\text{-Ph}$), 131.54 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 14.8 \text{ Hz}$; $o\text{-Ph}$), 145.45 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 25.7 \text{ Hz}$; *ipso*-Ph)
- 8:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 37.5$ (q, $^1J(\text{P},\text{B}) = 48.3 \text{ Hz}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 30.63$ (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 6.9 \text{ Hz}$; $\omega\text{-CH}_2$), 32.22 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 32.4 \text{ Hz}$; $\alpha\text{-CH}_2$), 41.84 (s; $\gamma\text{-CH}_2$), 54.70 (s; $\beta\text{-CH}$), 115.59 (s; Cp), 130.05 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 7.6 \text{ Hz}$; $m\text{-Ph}$), 132.29 (s; $p\text{-Ph}$), 133.5 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 8.3 \text{ Hz}$; $o\text{-Ph}$), 137.72 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 39.1 \text{ Hz}$; *ipso*-Ph)
- 11:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -5.5$ (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 37.5 \text{ Hz}$; PPh), -47.8 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 37.5 \text{ Hz}$; PMe_2); ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 0.67$ (d, $^2J(\text{H},\text{P}) = 3.8 \text{ Hz}$, 3H ; PCH_3), 1.02 (dd, $^2J(\text{H},\text{P}) = 3.5$, $4^3J(\text{H},\text{P}) = 0.7 \text{ Hz}$, 3H ; PCH_3), 1.97 (m), 1.50 , 1.72 , 1.97 (m, 5H ; CH , CH_2), 7.16 (m, 3H ; Ph), 7.61 (m, 2H ; Ph); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 14.75$ (dd, $^1J(\text{C},\text{P}) = 18.3$, $^3J(\text{C},\text{P}) = 2.7 \text{ Hz}$; CH_3), 15.5 (dd, $^1J(\text{C},\text{P}) = 14.0$, $^3J(\text{C},\text{P}) = 5.3 \text{ Hz}$; CH_3), 27.00 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 14.4 \text{ Hz}$; $\gamma\text{-CH}_2$), 28.75 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 8.1 \text{ Hz}$; $\beta\text{-CH}_2$), 31.58 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 13.6$, $^3J(\text{C},\text{P}) = 2.0 \text{ Hz}$; $\omega\text{-CH}_2$), 44.42 (dd, $^1J(\text{C},\text{P}) = 21.5$, $^1J(\text{C},\text{P}) = 23.3 \text{ Hz}$; $\alpha\text{-CH}$), 129.34 (br. s, $p\text{-}/m\text{-Ph}$), 135.04 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 16.8 \text{ Hz}$; $o\text{-Ph}$), *ipso*-Ph nicht gefunden
- 12:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = -4.5$ (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 31.5 \text{ Hz}$; PPh), -13.5 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 31.5 \text{ Hz}$; PPN); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.34$ (m, 2H ; CH_2), 1.73 (m, 2H ; CH_2), 2.04 (m, 2H ; CH_2), 2.59 (ddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 11.4$, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$, $^2J(\text{H},\text{P}) = 3.8$, $^2J(\text{H},\text{P}) = 13.7 \text{ Hz}$, 1H ; PCH), 7.70 – 7.65 , 7.49 – 7.34 , 7.16 – 6.96 (m, 15H ; Ph); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 26.76$ (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 12.5 \text{ Hz}$; $\gamma\text{-CH}_2$), 28.37 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 13.4 \text{ Hz}$; $\beta\text{-CH}_2$), 33.08 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 22.2 \text{ Hz}$; $\omega\text{-CH}_2$), 38.88 (dd, $^1J(\text{C},\text{P}) = 24.6$, $^1J(\text{C},\text{P}) = 24.6 \text{ Hz}$; $\alpha\text{-CH}$)
- 15:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -5.3$ (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 40.1 \text{ Hz}$; PPh), 49.8 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 40.1 \text{ Hz}$; PNiPr_2); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.15$ (d, $^1J(\text{H},\text{P}) = 6.7 \text{ Hz}$, 12H ; CH_3), 1.20 (d, $^1J(\text{H},\text{P}) = 6.7 \text{ Hz}$, 12H ; CH_3), 2.06 (m, 6H ; CH_2), 2.65 (m, 1H ; HCP), 3.35 (m, 4H ; HCN), 7.15 (m, 3H ; Ph), 7.85 (m, 2H ; Ph); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 24.85$ (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 6.8 \text{ Hz}$; CH_3), 25.31 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 6.1 \text{ Hz}$; CH_3), 28.05 (dd, $^2J(\text{C},\text{P}) = 14.8$, $^3J(\text{C},\text{P}) = 2.0 \text{ Hz}$; $\gamma\text{-CH}_2$), 31.68 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 14.8 \text{ Hz}$; $\beta\text{-CH}_2$), 33.95 (dd, $^1J(\text{C},\text{P}) = 23.0$, $^3J(\text{C},\text{P}) = 3.5 \text{ Hz}$; $\omega\text{-CH}_2$), 40.28 (dd, $^1J(\text{C},\text{P}) = 23.6$, $^1J(\text{C},\text{P}) = 23.6 \text{ Hz}$; $\alpha\text{-CH}$), 46.18 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 46.18 \text{ Hz}$; HCN), 48.01 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 9.3 \text{ Hz}$; HCN), 134.99 (s; $p\text{-Ph}$), 135.35 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 18.7 \text{ Hz}$; $o\text{-Ph}$), 135.38 (s; $m\text{-Ph}$), 141.21 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 27.7 \text{ Hz}$; *ipso*-Ph)
- 16:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -5.9$ (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 33.7 \text{ Hz}$; PPh), 56.8 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 33.7 \text{ Hz}$; PN); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 25.60$, 26.23 , 26.44 , 27.45 , 27.62 , 27.75 , 27.96 (s; $\text{CH}_2\text{-cy}$), 30.71 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 16.5 \text{ Hz}$; $\omega\text{-CH}_2$), 31.92 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 13.0 \text{ Hz}$; $\beta\text{-CH}_2$), 41.0 (dd, $^1J(\text{C},\text{P}) = 24.8$, $^1J(\text{C},\text{P}) = 25.1 \text{ Hz}$; $\alpha\text{-CH}$), $\gamma\text{-CH}_2$ unklar, 54.10 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 63.6 \text{ Hz}$; CH-cy), 58.15 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 63.7 \text{ Hz}$; CH-cy), 134.85 (s; $p\text{-Ph}$), 135.36 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 18.4 \text{ Hz}$; $o\text{-Ph}$), 135.41 (s; $m\text{-Ph}$), 141.19 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 27.9 \text{ Hz}$; *ipso*-Ph)

[a] Alle NMR-Spektren wurden bei 25°C mit einem Bruker AC 80, AC 200 oder WM 250 aufgenommen: $\delta(^3\text{P})$: 85% H_3PO_4 extern; $\delta(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$: $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ extern. [b] Die Kohlenstoffatome des Phospholanrings werden so bezeichnet, daß das substituierte, dem P-Atom benachbarte C-Atom das α -C-Atom ist.

bei **5** beobachtet, doch hier kehrt sich die Richtung durch den Einfluß der P-Koordination um.

Bei der Hydrozirconierung von **2** wird weder die Bildung von **5**, noch die Umwandlung von **3** in **5** beobachtet. Die ^{31}P -NMR-Spektren einer Probe von **5** in THF, die drei Tage bei Raumtemperatur gehalten wurde, weisen kein Signal von **3** auf. Sie zeigen ein Signal bei $\delta = -10.3$ der Ausgangsverbindung **5** (90%) sowie ein Signal bei $\delta = -11.5$ (10%), das vermutlich dem zweiten möglichen Diastereomer von **5** zugeordnet werden kann.

Um die Schlüsselrolle des freien Elektronenpaares am Phosphoratom nachzuweisen, wurden **2** und **4** am Phosphoratom boriert und mit den dabei entstandenen Komplexen **6** bzw. **7** Hydrozirconierungen durchgeführt. Sowohl aus **6** als auch aus **7** entsteht das β -zirconierte Phospholan **8**. Interes-

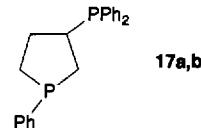


santerweise bildet sich auch bei der Umsetzung des α -substituierten Phospholans **3** mit $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ bei 0°C Verbindung **8**. Die Reaktion verläuft anscheinend über die Spaltung der dativen Phosphor-Zirconium-Bindung, gefolgt von der Komplexbildung des freien Elektronenpaares am Phosphoratom durch BH_3 und der Wanderung des ZrCp_2Cl -Rests an die weniger gehinderte β -Stellung. Verbindung **8** fällt als ein Diastereomer an, wie das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt (Tabelle 1).

Welchen synthetischen Nutzen hat der Organozirconiumkomplex **3**? Wird **3** mit den Chlorphosphanen **9** ($\text{R} = \text{Me}$) oder **10** ($\text{R} = \text{Ph}$) umgesetzt, so bildet sich jeweils quantitativ ein Diastereoisomer der neuen Diphosphane **11** bzw. **12** (Tabelle 1). Entsprechend führte die Zugabe der Salze $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ **13** oder $[(\text{Cyclohexyl})_2\text{N}]_2\text{P}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ **14** zu **3** in Ausbeuten größer 90% zu den bislang unbekannten α -Diphosphanen **15** bzw. **16**. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **12**^[6] (Abb. 1) belegt, daß die gebildeten Diphosphane *cis*-Konfiguration haben. Diese *cis*-

Anordnung scheint mit allen früheren Beobachtungen bezüglich der Stereochemie der Reaktionen mit Alkyl- und Alkenylzirconiumkomplexen (Protodezirconierung, Bindungsspaltung durch Halogene, Transmetallierung usw.), die unter vollständiger Retention der Konfiguration erfolgen^[1b], unvereinbar zu sein. Die Gründe für dieses unterschiedliche Verhalten sind noch nicht bekannt. Interessanterweise entstehen bei den Reaktionen des β -zirconierte Phospholans **5** mit **9** oder **10** bei -20°C ebenfalls die Diphosphane **11** bzw. **12**, und zwar die gleichen Isomere, die sich bei den Reaktionen von **3** bilden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sowohl die Hydrozirconierungen als auch die Transmetallierungen diastereo-spezifisch verlaufen und α -Diphosphane liefern, die sonst schwierig zugänglich sind. Die entsprechenden β -Diphosphane **17** konnten ebenfalls hergestellt werden, und zwar durch Zugabe von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ zu dem Oxid von **2**, gefolgt von Isomerentrennung und Reduktion mit PhSiH_3 unter Stereo-retention (**17a**: $\delta^{31}\text{P} = -4.0$ und 8.9 , $^3J(\text{P},\text{P}) = 8.9$ Hz (*trans*); **17b**: $\delta^{31}\text{P} = -2.3$ und -10.0 , $^3J(\text{P},\text{P}) \approx 0$ Hz (*cis*))^[7].



Zur Zeit arbeiten wir an der Synthese von optisch aktiven Diphosphanen^[8] sowie an der von Hauptgruppenelementverbindungen, die Phosphaneinheiten enthalten.

Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden in einer Argonatmosphäre durchgeführt.

3: Zu einer gerührten Lösung von **2** [10] (0.146 g, 0.9 mmol) in 5 mL THF wird bei -20°C eine Suspension von $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$ **1** (0.232 g, 0.9 mmol) in 5 mL THF gegeben. Die Mischung wird 15 min bei -20°C gerührt, anschließend langsam auf Raumtemperatur gebracht und weitere 3 h gerührt, wobei die Lösung dunkelbraun und homogen wird. Nach Verdampfen von THF erhält man quantitativ **3** als dunkelbraunes Pulver.

Transmetallierungen: Zu einer gerührten Lösung von **3** (0.9 mmol) in 10 mL THF werden bei -20°C **9** oder **10** (0.9 mmol) über eine Spritze [oder eine Lösung (0.9 mmol) von **13** oder **14** in 3 mL CH_2Cl_2] gegeben. Die Mischung wird 30 min auf -20°C gehalten und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die erhaltene farblose Lösung wird bis zur Trockne eingeengt, der Rückstand zweimal mit 20 mL Pentan extrahiert. Man erhält die Diphosphane **11**, **12**, **15** bzw. **16** als weiße Pulver in 68–90% Ausbeute.

Eingegangen am 28. Juni 1993 [Z 6171]

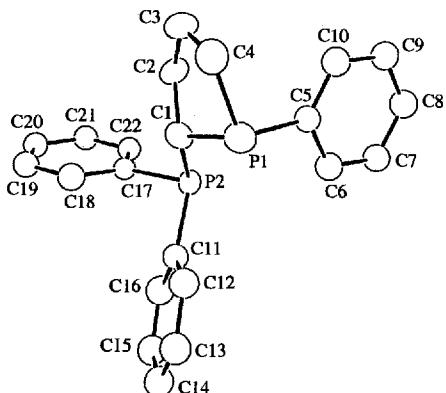


Abb. 1. Molekülstruktur von **12** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P(1)-C(1) 1.860(4), P(2)-C(1) 1.865(5), P(1)-C(4) 1.839(6); C(1)-P(1)-C(4) 88.8(2), C(1)-P(1)-C(5) 103.1(2), C(4)-P(1)-C(5) 103.8(2). Torsionswinkel [$^\circ$]: P(2)-C(1)-P(1)-C(5) 56.0(3).

[1] Übersichten: a) E. Negishi, T. Takahashi, *Synthesis* **1988**, 1; b) J. A. Labinger in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, **1991**, S. 667.

[2] I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, C. Krüger, R. Zwettler, G. Erker, *Organometallics* **1990**, *9*, 517; G. Erker, R. Zwettler, C. Krüger, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *ibid.* **1990**, *9*, 524, zit. Lit.

[3] H. H. Karsch, B. Denbelly, J. Hofmann, U. Pieper, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3654; J.-P. Majoral, N. Dufour, F. Meyer, A.-M. Caminade, R. Choukroun, D. Gervais, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 507; N. Dufour, J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, R. Choukroun, *Organometallics* **1991**, *10*, 45; N. Dufour, A.-M. Caminade, M. Bassobert, A. Igau, J.-P. Majoral, *ibid.* **1992**, *11*, 131; A. Igau, N. Dufour, A. Mahieu, J.-P. Majoral, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 95.

[4] G. A. Gray, S. E. Cremer, K. L. Marsi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2109.

[5] Die Hydrozirconierung von 2-Vinylfuran sollte das terminal substituierte Produkt liefern, das jedoch nicht gebildet wurde. Als Gründe für die Bildung des am sekundären C-Atom substituierten Produkts wurden O-Koordination, aromatische Stabilisierung oder geringere sterische Effekte des planaren Furanringes oder eine Kombination derselben vorgeschlagen [9].

[6] Kristalldaten von **12**: C₂₂H₂₂P₂, P2₁/c, monoklin, $a = 10.072(1)$, $b = 11.655(1)$, $c = 16.697(2)$ Å, $\beta = 102.99(2)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1909.9(7)$ Å³, $M = 348.4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.211 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.2 \text{ cm}^{-1}$; 2644 unabhängige Reflexe wurden gemessen, von denen 1736 mit $I > 3\sigma(I)$ zur Verfeinerung zu $R = 0.048$, $R_w = 0.023$ verwendet wurden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57481, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

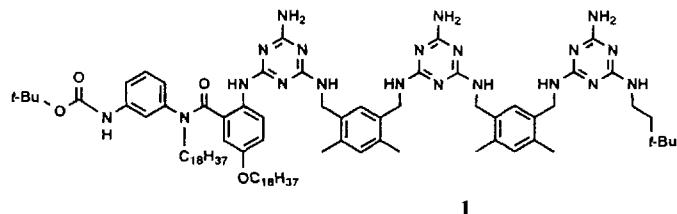
[7] M. Koprowski, K. M. Pietrusiewicz, unveröffentlicht.

[8] Phospholan-Liganden: M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518; M. J. Burk, J. E. Feaster, *ibid.* **1992**, *114*, 6266; J. C. Fiaud, J. Y. Legros, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *38*, 5089.

[9] S. L. Buchwald, S. J. LaMaire, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 295.

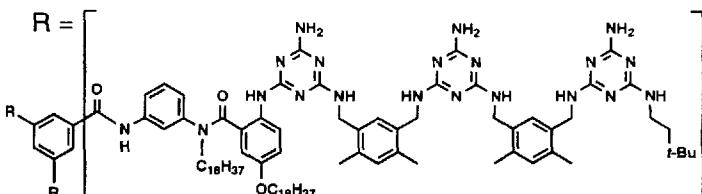
[10] Die eingesetzten 1-Phenyldihydrophosphole **2** ($\delta^{31}\text{P} = -2.0$) und **4** ($\delta^{31}\text{P} = -25.6$) wurden aus den korrespondierenden Oxiden [11] durch Reduktion mit PhSiH₃ in C₆H₆ bei 60°C hergestellt.

[11] L. D. Quin, *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, Wiley-Interscience, New York, **1981**.



1

1) CF₃CO₂H/CH₂Cl₂/0 → 25°C
2) 1,3,5-C₆H₃(COCl)₃
iPr₂NEt/CH₂Cl₂



Hub(MMM)₃ **2** (83%)

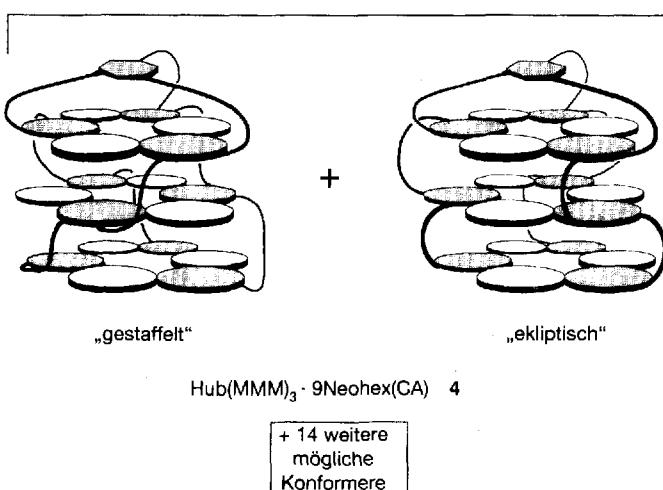
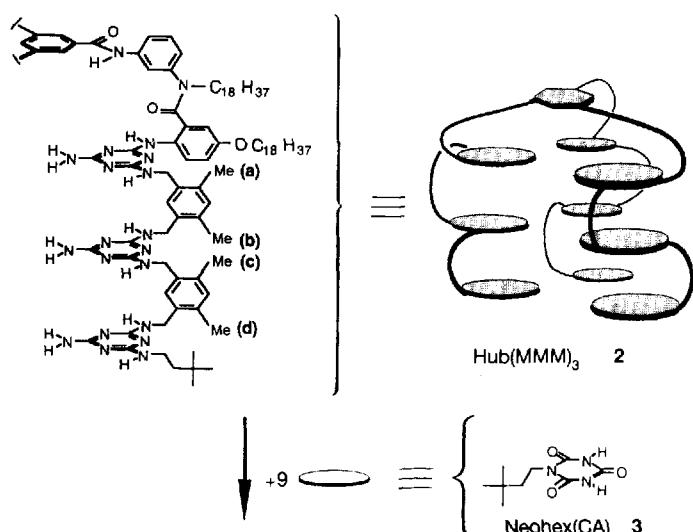
Schema 1. Synthese von Hub(MMM)₃ **2**.

Selbstorganisation durch Wasserstoffbrückenbindungen: Herstellung eines supramolekularen Aggregates aus zehn Molekülen **

Von John P. Mathias, Eric E. Simanek,
Christopher T. Seto und George M. Whitesides*

Ein aktuelles Ziel der Untersuchungen zur molekularen Selbstorganisation^[1–5] ist, zu verstehen, auf welche Weise die Assoziation von vielen Molekülen zu hochstrukturierten supramolekularen Aggregaten kontrolliert werden kann. Hier berichten wir über die Selbstorganisation eines supramolekularen Aggregates auf der Grundlage der Verbindung **2**, die neun Melaminringe (M) enthält und die wir Hub(MMM)₃ genannt haben („hub“ ist das englische Wort für Nabe, Mittelpunkt). Ein Molekül Hub(MMM)₃ **2** bindet über Wasserstoffbrücken neun Moleküle N-Neohexylcyanursäure (Neohex(CA) **3**), wodurch ein supramolekulares Aggregat der Zusammensetzung Hub(MMM)₃ · 9 Neohex(CA) **4** gebildet wird. Dieses Aggregat besteht aus zehn Molekülen, die in drei parallelen CA₃ · M₃-„Rosetten“^[6] angeordnet sind, und wird durch 54 Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert.

Das Nonamelamin-Derivat **2** wurde nach der in Schema 1 wiedergegebenen Reaktionsfolge synthetisiert, die eine Erweiterung einer von uns beschriebenen Strategie ist^[2, 7]. Die m-Xylyl-Abstandshalter zwischen benachbarten Melaminringen eines jeden Arms von **2** gleichen denen, die wir in Aggregaten mit nur zwei parallelen CA₃ · M₃-Rosetten genutzt haben^[3, 8]. Eine homogene Lösung von Hub(MMM)₃ · 9 Neohex(CA) **4** wurde durch Mischen von einem Äquivalent **2** und neun Äquivalenten **3** in Chloroform hergestellt (Schema 2). Nach unseren Überlegungen sind für **4** wenigstens 16 geometrische Konformere möglich^[9], und wir nehmen an, daß das Aggregat nach dem Mischen der



Schema 2. Selbstorganisation von Hub(MMM)₃ · 9Neohex(CA) **4**. Es sind nur zwei der mindestens 16 möglichen Konformere gezeigt.

[*] Prof. G. M. Whitesides, Dr. J. P. Mathias, E. E. Simanek, Dr. C. T. Seto
Department of Chemistry, Harvard University
12 Oxford Street, Cambridge, MA 02138 (USA)
Telefax: Int. + 617/495-9857

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (Grant CHE-91-22331 für G. M. W. und Grant DMR-89-20490 an das Harvard University Materials Research Laboratory). Die NMR-Geräte wurden von der National Science Foundation (Grant CHE-88-14019) und den National Institutes of Health (Grant 1 S10 RR 4870) finanziert. Die massenspektrometrischen Messungen wurden von Dr. A. Tyler durchgeführt. Die Harvard University Mass Spectrometry Facility wurde von der National Science Foundation (Grant CHE-90-20043) und den National Institutes of Health (Grant 1 S10 RR 06716-01) unterstützt. J. P. M. dankt für ein SERC/NATO-Postdoktorandenstipendium (1991–1993).