

und engt sukzessive ein (2 h). Neben einem gelben, mikrokristallinen Feststoff kristallisiert **4** in Form gelber Kristalle. Ausbeute: 350 mg (28%). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Toluol}$, TMS): $\delta = -1.38$ (d), -0.95 (s), -0.72 (d), -0.52 (s), -0.51 (s), -0.30 (m), -0.171 (s), -0.167 (s), 1.91 (s), 1.94 (s); EI-MS (70 eV): m/z (%): 1040 (**4**) [$M^+ - \text{Me} - 2\text{H}$], 965 (100) [$M^+ - 6\text{Me} - 2\text{H}$]. Die Elementaranalyse ergibt etwas niedrigere Werte für C und H als berechnet. Fluorid läßt sich nicht nachweisen.

Eingegangen am 16. August 1993,
veränderte Fassung am 19. Januar 1994 [Z 6288]

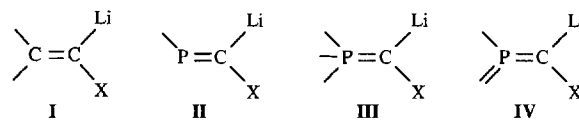
- [1] A. Herzog, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer, F. Pauer, *Organometallics* **1994**, im Druck.
[2] A. Herzog, H. W. Roesky, J. Schimkowiak, unveröffentlicht.
[3] a) W. Kaminsky, A. Ahlers, O. Rabe, W. König in *Organic Synthesis via Organometallics* (Hrsg.: D. Enders, H.-J. Gais, W. Keim), Vieweg, Braunschweig, **1993**, S. 151–163; b) H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woltd, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390; c) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99; d) W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.
[4] Struktur von $[(\text{Me}_2\text{AlF})_4]$: G. Gundersen, T. Haugen, A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, 77.
[5] Kristallstrukturanalyse von **3**: $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{Al}_2\text{Zr}_2 \cdot 0.5$ Toluol, monoklin, $P2_1/c$, $a = 2801.5(4)$, $b = 2393.4(4)$, $c = 2302.2(2)$ pm, $\beta = 108.80(1)^\circ$, $Z = 16$, $V = 14.613(4)$ nm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.377$ Mg m $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 71.073$ pm, 19236 unabhängige Reflexe zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet. $R = 0.0476$, $wR = 0.1002$ [10b].
[6] W. E. Hunter, D. C. Hrcir, R. Vann Bynum, R. A. Penttilä, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, *2*, 750.
[7] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623.
[8] A. Herzog, H. W. Roesky, unveröffentlicht.
[9] Im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum des öligen, ungereinigten Filtrats dominiert ein Singulett bei $\delta = -145.5$, die der $^{19}\text{F-NMR}$ -Verschiebung des Signals von $[(\text{Me}_2\text{AlF})_4]$ entspricht. Die entstandene Menge Methan wurde pneumatisch zu 3.5 mol pro mol **1** bestimmt.
[10] a) Kristallstrukturanalyse von **4**: $\text{C}_{45}\text{H}_{78}\text{Al}_6\text{Zr}_3 \cdot 2.5$ Toluol, monoklin, $P2_1/n$, $a = 1275.6(10)$, $b = 3343(4)$, $c = 1553(2)$ pm, $\beta = 96.90(10)^\circ$, $Z = 4$, $V = 6.575(13)$ nm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.298$ Mg m $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 71.073$ pm, 8581 unabhängige Reflexe zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet. $R = 0.0535$, $wR = 0.1205$. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57683 angefordert werden.
[11] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1984**, S. 984.
[12] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.
[13] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
[14] M. D. Fryzuk, S. S. H. Mao, M. J. Zaworotko, L. R. Maygillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5336.
[15] G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* **1991**, *10*, 3791.
[16] Die hier diskutierte Zusammensetzung von **4** ist bezüglich der Methin- und Methyleneinheiten unter Annahme der Elektroneutralität chemisch plausibel.

Reaktionen eines Iminophosphoranylidencarbenoids**

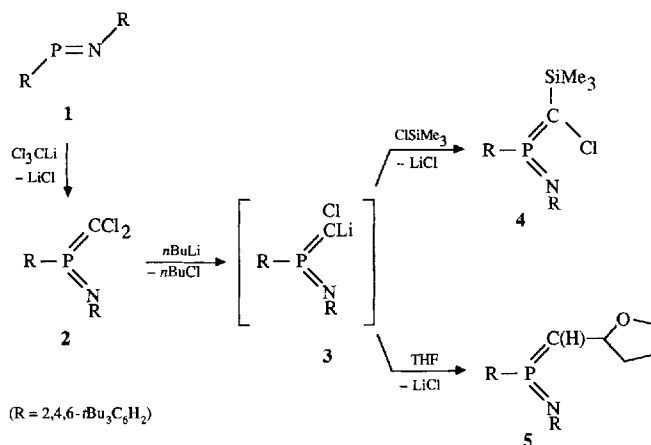
Wolfgang Schilbach, Volker von der Gönna,
Dietrich Gudat, Martin Nieger und Edgar Niecke*

Vinylidencarbenoide **I** sind als Synthesebausteine in der Organoelementchemie von großer Bedeutung^[1]. Über Carbenoide dieses Typs mit Phosphor als Heteroatom (**II–IV**) ist hingegen wenig bekannt. Einzig zum Phosphanylidencarbenoid-System **II** liegen einige experimentelle Untersuchungen vor^[2]. Wir be-

richten hier über die Synthese und Reaktionen eines Iminophosphoranylidencarbenoids vom Typ **IV** mit trigonal-planar koordiniertem Phosphoratom.

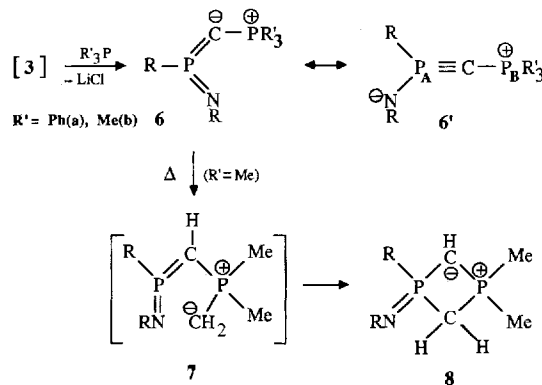


Das Bis(aryl)iminophosphan^[3] **1** reagiert mit Trichlormethyl-lithium^[4] leicht zum Imino(dichlormethylen)phosphoran **2**; bei der Folgereaktion mit *n*-Butyllithium in THF bei -105°C vertieft sich die Farbe der Lösung zu rot, was die Bildung eines Carbenoids **3** als Intermediat ($^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 83.2$, $J_{\text{PLi}} = 25$ Hz) nahelegt. Durch anschließende Zugabe von Chlortrimethylsilan kann dieses Intermediat in Form des thermostabilen, C-silylierten Substitutionsprodukts **4** abgefangen werden. In Abwesenheit eines Elektrophils reagiert **3** mit dem Lösungsmittel zum Imino-(tetrahydrofuran-2-yl-methylen)phosphoran **5**, das formal als Insertionsprodukt eines Iminophosphorylidencarbens und Tetrahydrofuran angesehen werden kann.



($R = 2,4,6\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$)

Die Umsetzung von Intermediat **3** mit Triphenylphosphan liefert das „Phosphan-Addukt“ Phosphonio(iminophosphoranylidencarbenid) **6a** als stabiles Endprodukt. Das auf entsprechendem Wege mit Trimethylphosphan zugängliche **6b** ist hingegen in Lösung nicht stabil, sondern isomerisiert^[5] unter 1,3-H-Verschiebung (**7**) und anschließendem Ringschluß zum 1,2-Dihydro-1,3-diphosphet **8**. Die zu **6** und **8** isoelektronischen Stickstoffderivate, ein *N*-silyliertes Bis(imino)phosphoran^[6] bzw. 1,2-Dihydro-1,3,2,2',4',4'-diazadiphosphet^[7] sind bekannt.



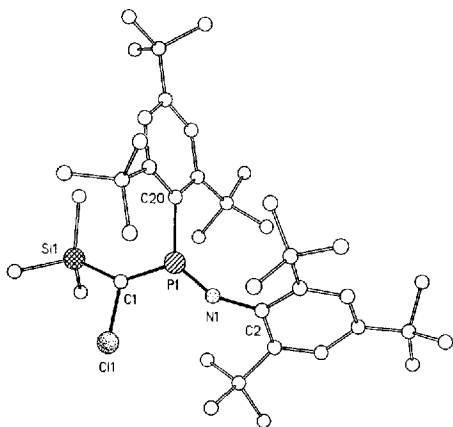
[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. W. Schilbach, Dr. V. von der Gönna, Dr. D. Gudat, Dr. M. Nieger
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-5327

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Zusammensetzungen der Verbindungen **2**, **4**, **5**, **6a** und **8** sind durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. Ihre Konstitution in Lösung wird durch NMR-Spektren und zusätzlich im Fall der Verbindungen **2** und **4** durch eine Röntgenstrukturanalyse^[8] belegt. Die Imino(methylen)phosphorane **2**, **4** und **5** zeigen die für das P=C-Strukturelement typischen Resonanzen im Tieffeldbereich^[8b] ($\delta(^{31}\text{P}) = 70.1$ (**2**), 86.2 (**4**), 75.0 (**5**); $\delta(^{13}\text{C}) = 99.9$ ($J_{\text{CP}} = 245.9$ Hz) (**2**), 93.7 ($J_{\text{CP}} = 119.8$ Hz) (**4**), 93.9 ($J_{\text{CP}} = 184.0$ Hz) (**5**). In den Phosphoranen **6a**, **b** wird das durch die Phosphoniogruppe aufgespaltene Signal des dreifach koordinierten Phosphoratoms drastisch hochfeldverschoben ($\delta = 20.4$ (**6a**), 36.8 (**6b**)); die Verschiebung liegt im Erwartungsbereich von Bis(imino)phosphoranen^[9c, 10]. Die Lage des Signals der Phosphoniogruppe sowie der Betrag von $^2J_{\text{PP}}$ entsprechen den Werten von Carbodiphosphoranen^[11] ($\delta = -12.4$, $^2J_{\text{PP}} = 111.8$ Hz (**6a**); $\delta = -21.0$, $^2J_{\text{PP}} = 63.3$ Hz (**6b**)). Die Tieffeldlage des Signals des zweifach koordinierten Kohlenstoffatoms ($\delta = 90.8$ (**6a**)) gegenüber der von Carbodiphosphoranen^[12] sowie die relativ großen Kopplungskonstanten $^1J_{\text{CP}}$ (219.7 Hz [P_A], 162.1 Hz [P_B] (**6a**)) lassen sich im Sinne einer Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur **6'** interpretieren und zeigen damit die formale Verwandtschaft mit den Alkylidiphosphoranen^[9a], insbesondere mit dem Phosphoniumsalz $[(\text{iPr}_2\text{N})_2\text{P}=\text{C}=\text{PH}(\text{iPr}_2\text{N})_2]^+ [\text{F}_3\text{CSO}_3]^-$ ^[13], auf.

Die Zusammensetzung und Konstitution von **8** folgen aus dem hochaufgelösten Massenspektrum (Molekülpeak) und den Ergebnissen der NMR-Messungen. Die Vierringstruktur wird durch die Resonanzsignale für eine CH- und eine CH₂-Einheit belegt, deren Kohlenstoffatome (CH: $\delta = 41.7$, $^1J_{\text{CP}} = 89$, 84 Hz; CH₂: $\delta = 40.3$, $^1J_{\text{CP}} = 60$, 51 Hz) jeweils direkte Kopplungen zu beiden Phosphoratomen aufweisen. Im Gegensatz zu den Werten von **6a** entsprechen die chemischen Verschiebungen des ylidischen Kohlenstoffatoms und des daran gebundenen Protons sowie der Betrag der $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante (25.8 Hz) durchaus typischen Werten. Die außergewöhnliche sterische Belastung des Moleküls führt zu einer Rotationshinderung beider Arylliganden, die sich im Auftreten von temperaturabhängigen Koaleszenzphänomenen der den jeweiligen benachbarten oder nichtbenachbarten Substituenten entsprechenden Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren äußert. Der statische Tieftemperaturfall, der ein vollständiges Einfrieren des Rotationsvorgangs auf der NMR-Zeitskala anzeigt, kann bei Temperaturen unterhalb von -50°C beobachtet werden.

Abbildung 1 zeigt die Struktur der Verbindung **4** im Kristall. Wie in allen strukturell untersuchten Bis(ylen)phosphoranen ist

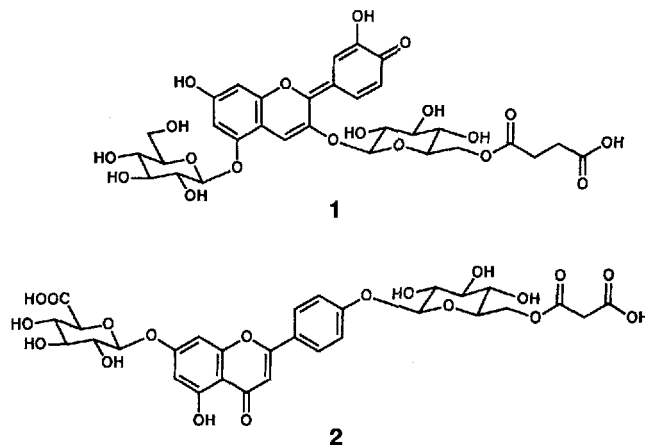


- 3473 [6158] Reflexe mit $F > p\sigma(F)$ ($p = 3$ [4]) zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (368 [434] Parameter) verwendet, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit einem „riding“-Modell verfeinert; $R = 0.067$ [0.062] ($R_w = 0.068$ [0.071], $w^{-1} = \sigma^2(F) + g F^2$, $g = 0.0008$ [0.0001]). Bei **4** wurde eine Extinktionskorrektur, bei **2** eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS durchgeführt. In **2** ist eine *p*-tert-Butylgruppe fehlgeordnet (s.o.f._{C31, C32, C33} = 0.62(1)). In **4** ist ein Toluolmolekül über ein Inversionszentrum fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58059 angefordert werden. b) N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1993**, *39*, 158–166.
- [9] a) *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**; b) H. Heydt in [9a], S. 375–390; c) E. Niecke, D. Gudat in [9a], S. 392–403; d) G. Bertrand in [9a], S. 443–454.
- [10] Das in der *endo/endo*-Form vorliegende, zu **6** isoelektronische Bis(imino)phosphoran, $R-P(=NR)=NSiMe_3$ ($R = 2,4,6\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) zeigt eine ^{31}P -Verschiebung von $\delta = 66$ [6].
- [11] S. O. Grim in *Phosphorus-31-NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH, Deerfield Beach, FL, **1987**, S. 645–664.
- [12] H. Schmidbaur, O. Gasser, M. Sakhawat Hussain, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3501–3507.
- [13] $\delta^{13}\text{C}$ (99, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 157.9$ (CP_A), 143.4 (CP_B) Hz); $\delta^{31}\text{P}$ (27.2 (P_A), 3.1 (P_B) $^2\text{J}_{\text{PP}} = 120.8$ Hz). M. Soleilhavoup, A. Baccaredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Niegler, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10959–10961.

Zusammensetzung von Protocyanin, einem selbstorganisierten supramolekularen Pigment aus der Kornblume *Centaurea cyanus***

Tadao Kondo*, Minoru Ueda, Hirotohi Tamura, Kumi Yoshida, Minoru Isobe und Toshio Goto†

Aus der blauen Kornblume, *Centaurea cyanus*, gewannen Willstätter et al. anfang dieses Jahrhunderts das Cyanin^[1,2]. 1958 isolierten Bayer et al. aus der gleichen Pflanze ein blaues Pigment, das Protocyanin^[3,4], das Hayashi et al.^[5] und Asen et al.^[6–8] später kristallin erhielten. Diese drei Arbeitsgruppen schlugen für Protocyanin Metallkomplexstrukturen vor; die Berichte über Teilstrukturen widersprachen jedoch einander, was angesichts der komplexen Eigenschaften von Protocyanin und dem damaligen Stand der Technik nicht verwundert. Protocyanin wurde analog einem weiteren blauen Pigment, dem Commelinin^[9], als ein Metalloanthocyanin formuliert. Es ist nicht dialysierbar, wandert bei der Elektrophorese zur Anode, dissoziiert bei Verdünnung mit Wasser und entfärbt sich dabei rasch. Die Struktur von Commelinin haben wir vollständig aufklären können^[10]; zur Strukturbestimmung geeignetes, reines Protocyanin konnte aus den Blütenblättern der Kornblume nicht erhalten werden, da es weit weniger stabil als Commelinin ist. Die saure Dissoziation von rohem Protocyanin ergab als Bausteine das Anthocyanin Succinylcyanin **1** (Succy) und das Malonylfla-



von **2** (Mafl)^[11]. Wir berichten nun über die Synthese des blauen Pigments der Kornblume aus diesen Bausteinen unter Zusatz von Metall-Ionen sowie über seine genaue Zusammensetzung.

Protocyanin wurde sorgfältig aus dem Extrakt aus blauen Blütenblättern der Kornblume durch Fällung und Gelpermeationschromatographie (GPC) isoliert. Das Pigment ist in Pufferlösungen bei pH 5 blau^[12], so wie es auch unter den physiologischen Bedingungen im Blütenblatt gefunden wird, und hat einen großen negativen Cotton-Effekt im Bereich des sichtbaren Lichts (Abb. 1)^[13]. Die Bausteine des Pigments wurden durch

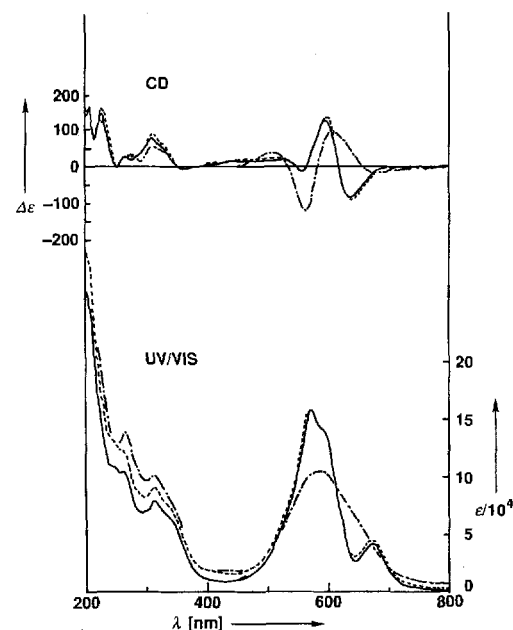


Abb. 1. UV/VIS- und CD-Spektren von natürlichem (—), rekonstituiertem (---) und Fe_2 -Protocyanin (—) (5×10^{-5} M in 0.1 M Acetatpuffer (pH 5.0)).

[*] Prof. Dr. T. Kondo
Chemical Instrument Center, Nagoya University
Chikusa, Nagoya 464-01 (Japan)
Telefax: Int. + 52/781-9404

M. Ueda, Dr. H. Tamura, Prof. Dr. M. Isobe, Prof. Dr. T. Goto†
School of Agriculture, Nagoya University
Dr. K. Yoshida
School of Life Studies, Sugiyama Jogakuen University

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert (Grant 02250103). Wir danken Prof. Dr. Y. Kuroda, Nagoya City University, für ESR-spektroskopische Messungen und Prof. Dr. K. Endo, Showa College of Pharmaceutical Sciences, für die Messung der Mößbauer-Spektren.

HPLC, Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie und ICP-Messungen (ICP = Anregung mit induktiv gekoppeltem Plasma) untersucht. **1** und **2** sowie Eisen- und Magnesium-Ionen wurden stets gefunden, wobei nur das Verhältnis von **1** zu **2** mit 1:1 annähernd konstant war. Um reines Protocyanin zu erhalten und dessen genaue Zusammensetzung zu bestimmen, versuchten wir es aus dem Anthocyanin- und den Flavonbaustein in Gegenwart von Metall-Ionen zu rekonstituieren. Zu der Lösung eines äquimolaren Gemisches von **1** und **2** wurden 10 Äquivalente Mg^{2+} gegeben: Die Farbe der Lösung war purpur und unterschied