

Die polymere Struktur aus **1** und **2** ist für flüssigkristalline Polymere ziemlich ungewöhnlich, da die mesogenen Einheiten lateral verknüpft sind und die Struktur nicht einfach als Hauptketten- oder Nebenkettentyp klassifiziert werden kann. Außerdem ist die Gesamtstruktur des supramolekularen mesogenen Teils, der seitliche Amidgruppen enthält, nicht als einfach stäbchen- oder scheibenförmig zu bezeichnen. Bei einem niedermolekularen Komplex mit einer ähnlichen Struktur – die Biphenyleinheit ist durch einen Benzolring ersetzt – wurde nur bis etwa 100 °C eine monotrope smektische B-Phase beobachtet,^[7b] während der Komplex aus **1** und **2** bis 350 °C eine Mesophase aufweist. Die Bildung des Drei-Ring-Mesogens durch die supramolekulare Anordnung und der Einbau des Mesogens in das Polyamid-Rückgrat tragen somit offensichtlich besonders zur Stabilisierung der Mesophase bei. Aromatische Polyamide sind als Folge der Stapelung der aromatischen Ringe und der Bildung eines Netzwerks aus Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amideinheiten oft durch fehlende Schmelzübergänge oder hohe Schmelztemperaturen gekennzeichnet. Diese Wechselwirkungen könnten ebenfalls zur Stabilisierung der Mesophase beitragen. Vor kurzem wurde ein thermotroper mesogener Polyester mit seitlichen Pyridyl-Substituenten hergestellt, um wasserstoffbrückengebundene mesomorphe Polymer-Blends zu erhalten.^[9] In unserem Fall dagegen enthält das Polymer-Rückgrat Pyridineinheiten und wird somit direkt ein Teil des Mesogens. Der Komplex, den wir hier vorgestellt haben, gehört zu einer neuen Klasse supramolekularer mesogener Polymere, die von einem Polyamid abgeleitet und über Wasserstoffbrückenbindungen am Rückgrat zu molekularer Erkennung fähig sind.

Experimentelles

1: Eine Lösung von Sebacinäurechlorid (2.19 g, 9.16 mmol) in wasserfreiem Dimethylacetamid (DMAc) (5.0 mL) wurde tropfenweise unter Argon bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 2,6-Bis(amino)pyridin (1.00 g, 9.16 mmol) in einer Mischung aus DMAc (30 mL) und LiCl (1.5 g) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h gerührt und danach in 400 mL Aceton gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit 5proz. wäßriger Na₂CO₃-Lösung, Wasser und schließlich Aceton gewaschen. Das Produkt wurde bei 70 °C 24 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.30 g (52 %); Schmp. 222 °C; $[\eta] = 0.27$ (in DMF bei 30 °C). ¹H-NMR (270 MHz, [D₂]DMF, 60 °C): $\delta = 9.85$ (2H; NH), 7.83 (2H; ArH *meta* zu N), 7.72 (1H; ArH *para* zu N), 2.47 (4H; COCH₂), 1.67 (4H; COCH₂CH₂), 1.34 (8H; CO(CH₂)₂CH₂CH₂); ¹³C-NMR (67.5 MHz, [D₂]DMF, 60 °C): $\delta = 172.9$ (CO), 151.7, 140.3, 109.3 (Pyridin-C), 37.3, 25.9 (CH₂-Gruppen). Zwei Signale des Alkan-diylspacers überlappen mit den DMF-Signalen.

Komplexierung: Unter Argon wurden auf die Pyridineinheiten von **1** bezogen äquimolare Mengen **1** und **2** gemischt und zur Komplexbildung in den geschmolzenen, isotropen Zustand gebracht. Die Probe wurde schnell auf Raumtemperatur abgekühlt und für die Messungen verwendet.

Charakterisierung: Die DSC-Thermogramme wurden mit einem DSC-30-Gerät von Mettler bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K min⁻¹ unter Stickstoff aufgezeichnet. Als Übergangstemperaturen der Polymere wurden die Temperaturen der Maxima der Schmelzendothemen und der Mittelpunkt der Glasübergänge genommen. Ein Polarisationsmikroskop (Olympus BH2), das mit einer Mettler-FP82HT-Heizbank ausgestattet ist, wurde für die optische Untersuchung der Proben verwendet. Die Röntgenbeugungsmessungen wurden mit einem Rigaku-System (X-ray Rad 2B) durchgeführt, wobei Ni-gefilterte CuK α -Strahlung verwendet wurde und die Proben sich auf einer Mettler-FP-52-Heizbank befanden.

Eingegangen am 31. Januar 1997 [Z10060]

Stichworte: Flüssigkristalle · Polyamide · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken

[1] a) T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Macromol. Symp.* **1995**, *98*, 311–326; b) M. Paleos, D. Tsiourvas, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1839–1855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1696–1711; c) J.-M. Lehn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *69*, 1–17.

[2] T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3818–3819; *ibid.* **1990**, *23*, 360.

[3] C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 254–257.
[4] a) T. Kato, H. Kihara, T. Uryu, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6836–6841; b) U. Kumar, T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6630–6639; c) U. Kumar, J. M. J. Fréchet, T. Kato, S. Ujiie, K. Imura, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1545–1547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1531–1533; d) T. Kato, H. Kihara, U. Kumar, T. Uryu, J. M. J. Fréchet, *ibid.* **1994**, *106*, 1728–1730 bzw. **1994**, *33*, 1644–1645; e) T. Kato, N. Hirota, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1996**, *34*, 57–62; f) C. G. Bazuin, F. A. Brandys, T. M. Eve, M. Plante, *Macromol. Symp.* **1994**, *84*, 183–196; g) S. Malik, P. K. Dahl, R. A. Mashelkar, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2159–2164; h) R. V. Tal'roze, S. A. Kuptsov, T. I. Sycheva, V. S. Bezborodov, N. A. Platé, *ibid.* **1995**, *28*, 8689–8691.
[5] a) H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 934–938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 914–918; b) H. Bengs, R. Renkel, H. Ringsdorf, C. Baehr, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 439–446.
[6] a) S. Ujiie, K. Imura, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3174–3178; b) C. G. Bazuin, A. Tork, *ibid.* **1995**, *28*, 8877–8880.
[7] a) T. Kato, M. Nakano, T. Moteki, T. Uryu, S. Ujiie, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8875–8876; b) T. Kato, Y. Kubota, M. Nakano, T. Uryu, *Chem. Lett.* **1995**, 1127–1128.
[8] a) E. Fan, C. Vincent, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1113–1117; b) C. Vincent, S. C. Hirst, F. Garcia-Tellado, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5466–5467.
[9] A. Sato, T. Kato, T. Uryu, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1996**, *34*, 503–505.

Hinweise auf eine schrittweise Addition von Carbenen an gespannte Doppelbindungen: Reaktionen von Dihalogencarbenen mit Cyclopropenen**

Jürgen Weber und Udo H. Brinker*

Professor William von Eggers Doering
zum 80. Geburtstag gewidmet

Der am gründlichsten untersuchte Weg der Carben-Stabilisierung ist wohl die Addition an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Schon in frühen Studien erwägen Skell und Woodward,^[1] daß die Singulett-Carben-Addition ein Einstufenprozeß ist, bei dem gleichzeitig zwei neue Bindungen gebildet werden. Obwohl die Addition von Singulett-Carbenen konzertiert ist, kann sie aus Gründen der Orbitalsymmetrie nicht synchron erfolgen.^[2] Jones et al.^[3] schlugen vor, daß das Konzept von Nucleophilie und Elektrophilie im Rahmen der unterschiedlichen Beiträge der höchsten besetzten und der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (HOMOs bzw. LUMOs) interpretiert werden kann, wenn es auf intermolekulare Additionen von Carbenen an Alkene angewendet wird. Zum Beispiel wird während des elektrophilen Angriffs eines Dihalogencarbens Ladung vom HOMO des Olefins in das unbesetzte p-Orbital des Carbens (LUMO) übertragen. Diese Richtung des Ladungstransfers, die während der Addition von Dihalogencarbenen an einfache Alkene auftritt, wird durch Berechnungen der Übergangszustände^[4] bestätigt. Diese Berechnungen zeigen überdies auch eine kürzere Entfernung vom Carbenkohlenstoffatom zu einem der

[*] Prof. U. H. Brinker
Institut für Organische Chemie der Universität
Währinger Straße 38, A-1090 Wien (Österreich)
Telefax: Int. +1/31367/2240
E-mail: Udo.Brinker@univie.ac.at

Dr. J. Weber
Department of Chemistry
State University of New York at Binghamton
Binghamton, NY 13902-6016 (USA)

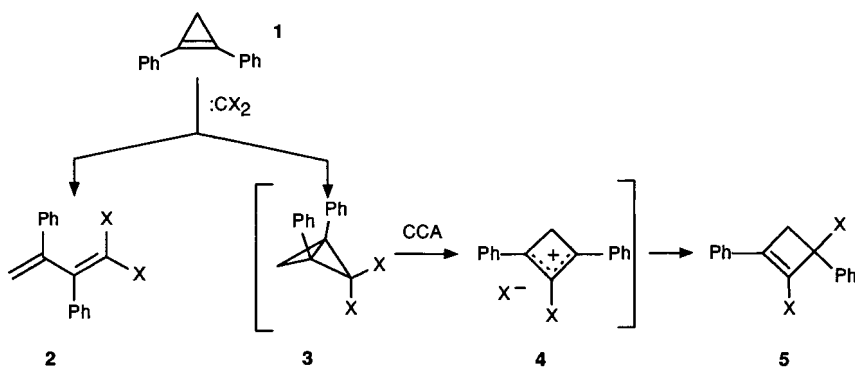
[**] Carbenumlagerungen, 47. Mitteilung. Wir danken Prof. W. M. Jones, University of Florida, und Dr. L. Xu für hilfreiche Diskussionen. – 46. Mitteilung: J. Weber, U. H. Brinker, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 14641.

beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung auf. Obwohl postuliert wurde, daß Additionen von photochemisch erzeugten Monohalogencarbenen an 1,2-Dimethylcyclobuten über zwitterionische Zwischenstufen^[5] erfolgen, wurde bisher kein überzeugender Beweis für deren intermediäres Auftreten^[6] erbracht.^[7]

Wir präsentieren hier Hinweise, daß während der Reaktionen von Dihalogencarbenen mit unterschiedlich substituierten Cyclopropenen ein Ladungstransfer zu einer Polarisierung des Übergangszustandes oder gar zu einer intermediären dipolaren Spezies mit vollständiger Ladungstrennung führt.

Nur wenige Beispiele von Dihalogencarbenreaktionen mit Cyclopropenen sind bekannt.^[8] Tatsächlich wurden bisher, abgesehen von Perfluor-1,3-dimethylbicyclo[1.1.0]butan,^[9] geminale Dihalogencyclobutane, die Additionsprodukte von Dihalogencarbenen, niemals isoliert oder spektroskopisch zweifelsfrei nachgewiesen. Stattdessen wurden Cyclobutene, die wahrscheinlich aus kationischen Cyclopropyl-Allyl-Umlagerungen (CCA)^[10] stammen, als einzige Produkte gefunden.

In unserer ursprünglichen Mitteilung berichteten wir, daß in den Reaktionen von Dihalogencarbenen (:CF₂, :CCl₂, :CBr₂, :CFCl, :CFBr) mit 1,2-Diarylcyclopropenen, zum ersten Mal 2,3-Diaryl-1,1-dihalogen-1,3-butadiene neben 1,3-Diaryl-2,3-dihalogen-1,3-butadienen gebildet wurden (Schema 1).^[11] Jetzt werden Hinweise für eine schrittwei-



Schema 1. Dihalogencarbenaddition an Cyclopropen 1: Bildung von 1,3-Butadien 2 und Cyclobuten 5.

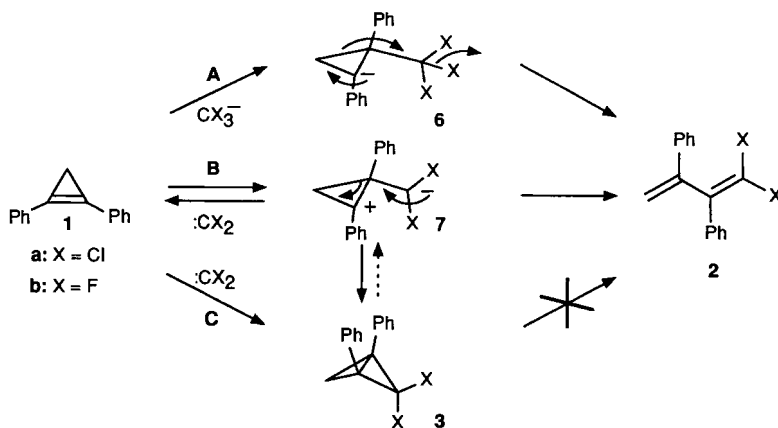
se Addition von Dihalogencarbenen an gespannte Doppelbindungen von Cyclopropenen präsentiert. Für die mechanistischen Untersuchungen der Reaktionswege, die zur Bildung von Butadienen und Cyclobutenen führen, wurden drei unterschiedliche Arylsubstituenten verwendet. Die Produktverhältnisse der Reaktionen von 1,2-Diphenylcyclopropen (1) mit Dichlorcarben, d.h. von Butadien 2^[12] und Cyclobuten 5,^[12] waren nahezu unabhängig von der Methode der Carbenerzeugung (Tabelle 1^[13]). Dies weist darauf hin, daß dieselbe reaktive Zwischenstufe, d.h. ein Dichlorcarben(oid), bei der Bildung beider Produkte durchlaufen wurde.

Die Cyclobutene 5 könnten von intermediären Bicyclobutanen 3 herrühren. Bruch der zentralen Bindung und Abspaltung eines Halogenidions aus 3 führen zum stabilisierten homoaromatischen Cyclobutenylkation 4. Abfangen von 4 mit dem Halogenidion ergibt das Cyclobuten 5 (Schema 1). Im Gegensatz dazu können drei verschiedene Reaktionswege für die Bildung der Butadiene 2 vorgeschlagen werden (Schema 2).

Tabelle 1. Produktverhältnisse von Cyclobuten 5a und Butadien 2a der Reaktionen des Cyclopropens 1 mit Dichlorcarben aus unterschiedlichen Carbenvorstufen.

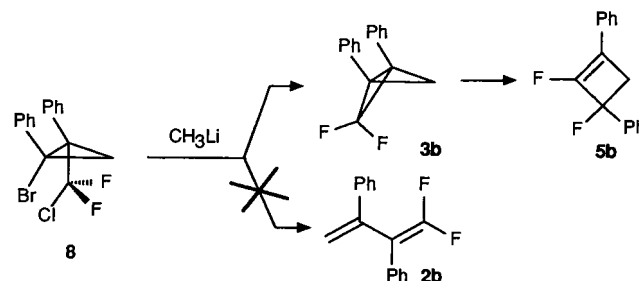
Methode	T	5a:2a	Ausb. [%] [c]
Doering-Hoffmann [13a]	-45 °C → 0 °C	79:21	20
Ultraschall [a] [13b]	20 °C → 40 °C	87:13	70
Seyferth [b] [13c]	80 °C	80:20	79

[a] Katalytische Phasentransfer-Methode unter Ultraschallbedingungen. [b] PhHgCCl₂Br. [c] 2-Chlor-1,3-diphenylcyclobut-1-en-3-ol, das Hydrolyseprodukt von 5a, wurde isoliert.



Schema 2. Drei Reaktionswege für die Bildung der Dihalogenbutadiene 2.

Die Butadiene 2 wurden auch dann gebildet, wenn unterschiedliche Bedingungen für die Carbenerzeugung verwendet wurden, sogar bei einer Temperatur von -45 °C. Diese Tatsache macht Reaktionsweg C unwahrscheinlich, da unterschiedlich substituierte Bicyclobutane,^[14] einschließlich einiger 1,3-Diphenylbicyclobutane,^[15] bei Raumtemperatur thermisch stabil sind. Weiterhin schließen die Versuche einer unabhängigen Synthese des Bicyclobutans 3b den Reaktionspfad C aus. *cis*-1-Brom-2-chlordifluormethyl-1,2-diphenylcyclopropan 8^[12, 16-18] wurde als Vorstufe für die Synthese von 3b ausgewählt. Nach der Reaktion des Tetrahalogenocyclopropans 8 mit Methyllithium wurde nur das Difluorcyclobuten 5b, das formale Umlagerungsprodukt der CCA-Umlagerung des Bicyclobutans 3b, gefunden (Schema 3). Es gab keinen Hinweis auf eine Bildung des Difluorbutadiens 2b. Tatsächlich führt die einzige plausible Erklärung für die Bildung von 5b über das Bicyclobutan 3b. Im Gegensatz dazu lieferte die Reaktion von Difluorcarben mit Cyclopropen 1 ausschließlich das

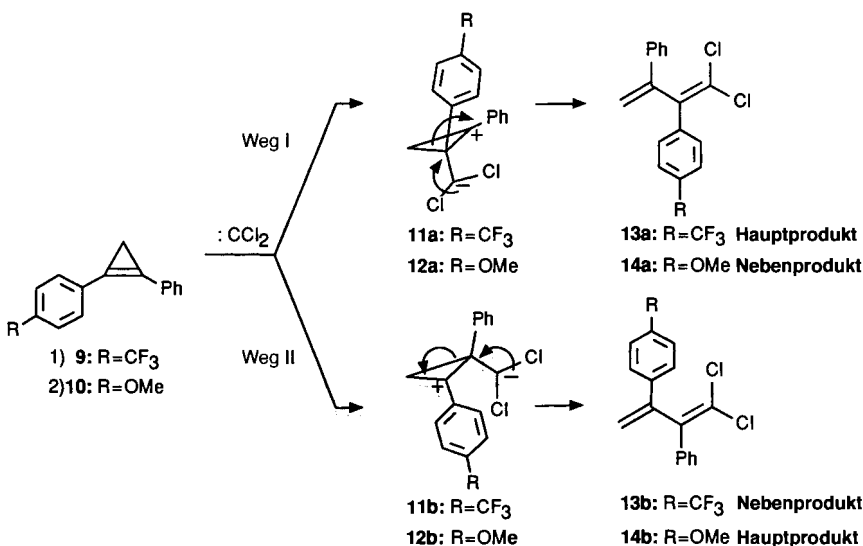


Schema 3. Bildung von Cyclobuten 5b durch Ringschlußreaktion aus 8.

Butadien **2b** und kein Cyclobuten **5b**, d. h. wenn das Bicyclobutan **3b** ein Zwischenprodukt wäre, dann würde man auch die Bildung von **5b** erwarten.

Die Zwischenstufen **6** und **7** (Schema 2) könnten aus den Reaktionen des Cyclopropens **1** mit einem Trihalogenmethylanion bzw. mit einem Dihalogencarben resultieren (Weg A bzw. Weg B). Die Produktverhältnisse der isomeren Butadiene **13a** zu **13b**^[12] und **14a** zu **14b**^[12] die von den Dichlorcarbenadditionen an die asymmetrisch substituierten Cyclopropene **9**^[12] und **10**^[12, 19] mit einem elektronenziehenden bzw. einem elektronenspendenden Substituenten in *para*-Position eines der Phenylringe erhalten wurden, unterstützen jedoch einen elektrophilen Angriff des Carbens (Schema 2, Weg B). Im Gegensatz dazu wurden die Butadiene **13b** und **14a**, die als Hauptprodukte des nucleophilen Angriffs des Trichlormethylanions (Weg A) aufgrund einer besseren Stabilisierung der negativen Ladung erwartet wurden, in kleineren Mengen gefunden. Außerdem ergab die Reaktion von **1** mit Dichlorcarben, das direkt aus Phenyl(bromdichlormethyl)quecksilber ohne Beteiligung des Trichlormethylanions erzeugt wurde, ein Verhältnis von Butadien zu Cyclobuten von 20:80. Dieses Ergebnis ist innerhalb der Fehlergrenzen nahezu identisch mit den Verhältnissen, die durch andere Erzeugungsmethoden der Carbene erhalten wurden (Tabelle 1). Weg A wird daher nicht durchlaufen.

Der elektrophile Angriff von Dichlorcarben auf die Doppelbindungen von **9** und **10** lieferte vorwiegend die Produkte **13a** bzw. **14b**, die sich aus den Zwischenstufen mit der besseren Ladungsstabilisierung, **11a** bzw. **12b**, ableiten (Schema 4).



Schema 4. Elektrophiler Angriff von Dihalogencarben auf die Cyclopropene **9** und **10** mit nachfolgender Umlagerung. Verhältnisse der Butadiene: a) Doering-Hoffmann-Methode: **13a**:**13b** = 74:26 und **14a**:**14b** = 29:71. b) Katalytische Phasentransfer-Methode unter Ultraschallbedingungen: **13a**:**13b** = 69:31 und **14a**:**14b** = 30:70.

Weg I repräsentiert den bevorzugten Reaktionsweg für das Cyclopropen **9**, mit dem elektronenziehenden Trifluormethylsubstituenten aufgrund der besseren Stabilisierung der positiven Ladung durch den unsubstituierten Phenylring. Im Gegensatz dazu bietet Weg II in der Reaktion von **10** eine bessere Stabilisierung der positiven Ladung in **12b** durch den elektronenspendenden Methoxysubstituenten. Ein direkter Vergleich der Produktverhältnisse der *p*-Methoxyphenyl- mit denen der *p*-Trifluormethylphenyl-substituierten Butadiene (Schema 4) zeigt eine vollständige Umkehrung der Verhältnisse. Diese Tatsache unterstützt den vorgeschlagenen Mechanismus unter Beteiligung von

dipolaren Zwischenstufen wie **7** (Schema 2), **11** und **12** (Schema 4).^[20, 21] Der Einfachheit halber haben wir jedoch voll ausgebildete getrennte Ladungen (Zwitterionen) dargestellt, um das Verhalten der Reaktanten zu erklären, obwohl das Ausmaß der Polarisierung noch nicht bekannt ist. Außerdem sollte erwähnt werden, daß das Verhältnis von Butadien **2** und Vierringprodukten^[22] bis zu einem Wert von 50:50 ansteigt, wenn die Reaktion von **1** mit Dichlorcarben in dem polareren Lösungsmittel Acetonitril durchgeführt wird. Dieses Ergebnis liefert einen weiteren starken Hinweis auf die Beteiligung einer polaren Zwischenstufe wie **7** (Schema 2) während der Addition von Dichlorcarben an die gespannte Doppelbindung von **1**.

Die Daten dieser Studie weisen darauf hin, daß die Butadiene in den Reaktionen der Cyclopropene **1**, **9** und **10** mit Dichlorcarben aus zwitterionischen Spezies stammen, während die Cyclobutene aus den intermediären geminalen Dihalogencyclobutanen durch CCA-Umlagerung entstehen.

Eingegangen am 6. Dezember 1996,
veränderte Fassung am 27. März 1997 [Z 9861]

Stichworte: Carbene · Cyclopropene · Gespannte Ringe · Umlagerungen

- [1] P. S. Skell, R. C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4496; *ibid.* **1959**, *81*, 3383.
- [2] a) R. Hoffmann, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395; b) *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 17.
- [3] a) W. M. Jones, R. A. LaBar, U. H. Brinker, P. H. Gebert, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6379, Fußnote 27; siehe auch W. M. Jones, U. H. Brinker in *Pericyclic Reactions*, Vol. 1 (Hrsg.: A. P. Marchand, R. E. Lehr), Academic Press, New York, **1977**, S. 109; b) R. A. Moss, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 15.
- [4] K. N. Houk, N. G. Rondan, J. Mareda, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1555; siehe auch B. Zurawski, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2654.
- [5] N. C. Yang, T. A. Marolewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5644.
- [6] M. Jones, Jr., V. J. Tortorelli, P. P. Gaspar, J. B. Lambert, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4257.
- [7] Kürzlich wurde ein Zwitterion für die Addition eines nucleophilen Carbens an eine C-C-Doppelbindung als Zwischenstufe vorgeschlagen: A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, D. S. Yufit, R. Boese, T. Haumann, D. L. Pole, P. K. Sharma, J. Warkentin, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 601.
- [8] a) B. M. Trost, R. C. Atkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1254; b) N. I. Yakushkina, L. I. Leonova, I. G. Bolesov, *Proceedings of the Second All Union Conference on the Chemistry of Carbenes and Their Analogs*, Izd. Nauka, Moskau, **1977**, S. 68; c) E. V. Dehmlov, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 203.
- [9] W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4600.
- [10] C. H. DePuy, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 33.
- [11] J. Weber, L. Xu, U. H. Brinker, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4537.
- [12] Ausgewählte spektroskopische Daten: **2a**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.44–7.51 (m, 4H, H-Ph), 7.25–7.37 (m, 6H, H-Ph), 5.87 (s, 1H, H-C4), 5.43 (s, 1H, H-C4); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 146.9 (s, C3), 140.2 (s, C2), 137.5 (s), 137.4 (s), 128.8 (d), 128.5 (d), 128.12 (d), 128.09 (d), 126.2 (d), 120.6 (s, Cl), 117.3 (t, C4); MS (70 eV): m/z (%) 279, 277, 275 ([M + 1]⁺, 0.5, 2, 5), 278, 276, 274 ([M]⁺, 2, 14, 21), 242, 240 ([M + 1]⁺ – Cl], 3, 11), 241, 239 ([M]⁺ – Cl], 15, 49), 240, 238 ([M]⁺ – HCl], 11, 9), 205 ([M + 1]⁺ – 2Cl], 15), 204 ([M]⁺ – 2Cl], 52), 203 ([M]⁺ – Cl – HCl], 100), 202 [M]⁺ – 2HCl], 55), 178 (12), 105 (16), 101 (41), 91 (C₆H₇⁺, 18), 77 (Ph⁺, 28), 51 (21); C₁₆H₁₃Cl₂ (275.18): (ber.) C 69.84%, H 4.40%, (gef.) C 69.96%, H 4.40%. – **2b**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.36–7.42 (m, 4H, H-Ph), 7.17–7.32 (m, 6H, H-Ph), 5.87 (t, 1H, ³J(H,F) = 1 Hz, H-C4), 5.40 (s, 1H, ³J(H,F) ≤ 0.5 Hz, H-C4); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 154.3 (t, ¹J(C,F) = –293 Hz, C1), 140.9 (t, ²J(C,F) = 10 Hz, C2), 138.7 (s, C3), 133.0 (s, ³J(C,F)-Feinkopplungsmuster, C_{Ph} an C2), 131.6 (s, C_{Ph} an C3), 128.6 (d), 128.3 (d), 127.9 (d), 127.3 (d), 126.4 (d), 118.9 (t, C4); MS (70 eV): m/z (%) 243 ([M + 1]⁺, 16), 242 ([M]⁺, 16, 100), 241 ([M]⁺ – H], 33), 223 ([M]⁺ – F], 6), 222 ([M]⁺ – HF], 34), 221

- ($[M^+ - HF - H]$, 36), 220 (21), 192 (9), 178 (30), 165 ($[M^+ - Ph]$, 19), 164 ($[M^+ - PhH]$, 18), 127 (64), 115 (15), 112 (10), 95 (13), 77 (Ph^+ , 21), 51 (16); $C_{16}H_{12}F_2$ (242.27): (ber.) C 79.32%, H 4.99%, (gef.) C 79.17%, H 4.84%. – **5a**: 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.66–7.75 (m, 4H, H-Ph), 7.36–7.50 (m, 6H, H-Ph), 3.58 (d, 1H, $^2J(H,H)$ = –11.5 Hz, H-C4), 3.44 (d, 1H, $^2J(H,H)$ = –11.5 Hz, H-C4); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 140.1 (s), 139.5 (s), 131.0 (s, Cl), 129.7 (d), 128.6 (d), 128.4 (d), 126.9 (d), 126.1 (d), 123.4 (s, C2), 71.8 (s, C3), 47.5 (t, C4); MS (70 eV): m/z (%) 278, 276, 274 ($[M^+]$, < 0.5, 2, 3), 242, 240 ($[M^+ + 1]^+ - Cl$), 6, 20), 241, 239 ($[M^+ - Cl]$, 33, 100), 240, 238 ($[M^+ - HCl]$, 20, 6), 205 ($[M^+ + 1]^+ - 2Cl$), 15), 204 ($[M^+ - 2Cl]$, 48), 203 ($[M^+ - Cl - HCl]$, 84), 202 ($[M^+ - 2HCl]$, 57), 105 (19), 101 (34), 89 (10), 77 (Ph^+ , 28), 65 (13), 51 (18), 39 (13), 36 (29); $C_{16}H_{12}Cl_2$ (275.18): (ber.) C 69.84%, H 4.40%, (gef.) C 69.90%, H 4.46%. – **5b**: 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.25–7.60 (m, 10H, H-Ph), 2.96 (ddd, 1H, $^2J(H,H)$ = –9.8 Hz, $^4J(H,F)$ = 11.2 Hz, $^3J(H,F)$ = 6.4 Hz, H-C4), 2.80 (ddd, 1H, $^2J(H,H)$ = –9.8 Hz, $^4J(H,F)$ = 15.6 Hz, $^3J(H,F)$ = 3.8 Hz, H-C4); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 144.8 (dd, $^1J(C,F)$ = –350 Hz, $^2J(C,F)$ = 20 Hz, C2), 121.3 (dd, $^2J(C,F)$ = 17 Hz und $^3J(C,F)$ = 8 Hz, Cl), 97.7 (dd, $^1J(C,F)$ = –212 Hz, $^2J(C,F)$ = 24 Hz, C3), 37.6 (t, $^3J(C,F)$ und $^4J(C,F)$ = 22 Hz, $J(C,H)$ = 145 Hz, C4); ^{19}F -NMR (282.4 MHz, $CDCl_3$ und $CFCl_3$): δ = –104.2 (ddd, 1F, $^3J(F,F)$ = 6.1 Hz, $^4J(H,F)$ = 15.6 Hz, $^3J(H,F)$ = 11.2 Hz, F-C2), –150.6 („dd“, 1F, $^3J(F,F)$ = 6.1 Hz, F-C3) (aus ^{19}F - 1H -Entkopplungsexperiment). – **8**: 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.27–7.24 (m, 4H), 7.13–7.00 (m, 6H), 2.58 (dd, 1H, $^2J(H,H)$ = –7.7 Hz, $^4J(H,F)$ = 3.4 Hz), 2.39 (d, 1H, $^2J(H,H)$ = –7.7 Hz); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 139.3 (s), 132.8 (s), 131.1 (d, breit), 128.7 (d), 128.2 (t, $^1J(C,F)$ = –295 Hz), 128.1 (d), 128.0 (d), 127.9 (d), 127.8 (d), 45.3 (t, $^2J(C,F)$ = 25 Hz), 38.4 (s), 23.5 (t, $^1J(C,H)$ = 164 Hz); ^{19}F -NMR (282.4 MHz, $CDCl_3$ und $CFCl_3$): δ = –51.1 (d, 1F, $^2J(F,F)$ = –160.4 Hz, $^4J(H,F)$ = 2.9 Hz), –44.3 (d, 1F, $^2J(F,F)$ = 160.0 Hz); MS (70 eV): m/z (%) 358, 356 ($[M^+]$, 3, 2), 279, 277 ($[M^+ - Br]$, 22, 36), 242 ($[M^+ - Br - Cl]$, 16), 241 ($[M^+ - HBr - Cl]$, 79), 222 ($[M^+ - HBr - Cl - F]$, 26), 221 ($[M^+ - HBr - HCl - F]$, 71), 220 (44), 202, 200 ($[M^+ - Br - Ph]$, 9, 11), 201, 199 ($[M^+ - HBr - Ph]$, 37, 100), 192 (36), 191 (41), 189 (20), 165 (22), 164 (76), 127 (31), 115 (10), 111 (10), 110 (22), 103 (14), 95 (12), 89 (16), 77 (23), 63 (13), 51 (15); $C_{16}H_{12}BrClF_2$ (357.62): (ber.) C 53.74%, H 3.38%, (gef.) C 53.80%, H 3.45%. – **9**: 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.67–7.80 (m, 6H), 7.51–7.45 (m, 2H), 7.41–7.35 (m, 1H), 1.57 (s, 2H); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 133.6 (s), 130.0 (d), 129.8 (s), 129.6 (d), 129.0 (d), 128.8 (d), 125.6 (d, „d“, $^3J(C,F)$ = 5 Hz), 115.2 (s), 110.3 (s), 6.6 (t, Trifluormethylkohlenstoffatom wurde nicht gefunden; MS (70 eV): m/z (%) 261 ($[M^+ + 1]^+$), 17), 260 (M^+ , 100), 259 ($[M^+ - H]$, 43), 192(16), 191 ($[M^+ - CF_3]$, 91), 190(22), 189(48), 173(18), 165(14), 115(14), 95(10). – **10**: 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.62–7.70 (m + „d“, 4H, 2H an (*p*-Methoxyphenyl) mit J = 8.8 Hz und 2H an Phenyl), 7.40–7.47 (m, 2H, H-Ph), 7.25–7.33 (m, 1H, H-Ph), 6.96–7.02 („d“, 2H, J = 8.8 Hz, andere 2H an (*p*-Methoxyphenyl), 3.83 (s, 3H, H_3C-O), 1.50 (s, 2H, H_2-C3); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 159.8 (s, $C_{Ar}-O$), 131.2 (d), 130.5 (s), 129.3 (d), 128.6 (d), 127.7 (d), 123.1 (s), 114.2 (d), 111.4 (s, Cl/C2), 108.7 (s, C2/C1), 55.3 (q, CH_3O), 6.3 (t, $^1J(C,H)$ = 165.7 Hz, C3); MS (70 eV): m/z (%) 223 ($[M^+ + 1]^+$), 19), 222 ($[M^+]$, 100), 221 ($[M^+ - H]$, 18), 207 ($[M^+ - Me]$, 47), 191 ($[M^+ - OMe]$, 15), 179 (29), 178 ($[M^+ - H-O-Me - CH_3]$, 79), 176 (14), 177 (13), 152 (18), 89 (13), 76 (13), 63 (11), 40 (46); HR-MS: (ber.) 222.1045, (gef.) 222.1025 für $C_{16}H_{14}O$. – **13a** und **13b**: Aus einer Mischung der Isomere angegeben: 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.15–7.70 (m, 18H, H-Ar), 5.89 (s, 1H, *cis*-H-C4 des Nebenisomers **13b**), 5.50 (s, 1H, *trans*-H-C4 des Nebenisomers **13b**), 5.84 (s, 1H, *cis*-H-C4 des Hauptisomers **13a**), 5.40 (s, 1H, *trans*-H-C4 des Hauptisomers **13a**); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 119.6 (t, C4 des Nebenisomers **13b**), 117.9 (t, C4 des Hauptisomers **13a**). – **14a** und **14b**: Als eine Mischung der Isomere angegeben: 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.20–7.60 (m, H-Ar), 6.80–7.00 (m, H-Ar) (nicht zugeordnet); 5.80 (s, 1H, H-C4 des Nebenisomers **14a**), 5.35 (s, 1H, H-C4 des Nebenisomers **14a**), 3.73 (s, 3H, H_3C-O); 5.70 (s, 1H, H-C4 des Hauptisomers **14b**), 5.26 (s, 1H, H-C4 des Hauptisomers **14b**), 3.75 (s, 3H, H_3C-O); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, $CDCl_3$): δ = (Signale aromatischer Kohlenstoffatome nicht zugeordnet); **14a**: 117.0 (t, C4), 113.9 (d, $C3'Cs'$ von Ar), 55.2 (q, CH_3); **14b**: 115.2 (t, C4), 113.5 (d, $C3' + Cs'$ von Ar), 55.2 (q, CH_3); MS (70 eV): m/z (%) 306, 304 ($[M^+]$, 16, 27), 271, 269 ($[M^+ - Cl]$, 19, 52), 270 (13), 258 (20), 234 ($[M^+ - 2Cl]$, 27), 233 (21), 224 (16), 223 (100), 219 (12), 208 (15), 203 (12), 192 (15), 190 (10), 189 (17), 178 (11), 145 (19), 122 (12), 116 (10), 115 (47), 91 (11); HR-MS: (gef.) 304.0429, (ber.) 304.0422 für $C_{17}H_{14}Cl_2O$. **14a** wurde zusätzlich auf unabhängigen Weg hergestellt.
- [13] a) W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162; b) L. Xu, F. Tao, *Synth. Commun.* **1988**, *21*, 17; c) D. Seyferth, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 65; d) D. Seyferth, R. Lambert, Jr., *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 21.
- [14] a) G. L. Closs, P. E. Pfeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2452; b) M. Christl, R. Stangl, H. Jelinek-Fink, *Chem. Ber.* **1992**, *123*, 485; c) K. A. Nguyen, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3835.
- [15] R. Jain, M. B. Sponsler, F. D. Cohn, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1356; siehe auch: F. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1984**, *40*, 306, zit. Lit.
- [16] Wir danken Professor R. Boese, Universität Essen, für die Röntgenstrukturbestimmung von **8**: Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-179“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [17] Tetrahalogenocyclopropan **8** wurde durch eine Reaktionssequenz ausgehend von käuflicher Chlordifluoressigsäure synthetisiert. Behandlung mit Natriumhydroxid ergab das entsprechende Natriumsalz, das mit Phenylmagnesiumbromid zur Reaktion gebracht wurde und Chlordifluormethylphenylketon [18] in 87 % Ausbeute lieferte. Eine Wittig-Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid ergab α -(Chlordifluormethyl)styrol (Ausbeute: 71 %). Die Addition von Bromphenylcarben, generiert durch Behandlung von Benzaldehyd mit Kalium-*tert*-butanolat, ergab **8** und das entsprechende *trans*-Isomer in sehr niedriger Ausbeute. Die Isomere wurden durch mehrere Schritte gereinigt und schließlich über HPLC getrennt.
- [18] T. Ando, F. Namigata, M. Kataoka, K. Yachida, W. Funasaka, *Bull. Chem. Soc.* **1967**, *40*, 1275.
- [19] Auch das Verhältnis von arylsubstituierten Butadienen zu den Cyclobutenen war ca. 20:80, in guter Übereinstimmung mit den zuvor bestimmten Verhältnissen von **2** und **5**.
- [20] Dipolare Resonanzformeln wurden schon als Zwischenstufen in Dihalogencarbenadditionen an Alkene vorgeschlagen: P. S. Skell, A. Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5430; W. von E. Doering, W. A. Henderson, Jr., *ibid.* **1958**, *80*, 5274.
- [21] Während der Reaktion von Dihalogencarben mit Cyclopropan **1** hat die Spannungsenergie vermutlich einen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Reaktion. Infolge der Freisetzung von Spannungsenergie sollte ein intermediäres Zwitterion energetisch niedriger liegen als das Cyclopropan **1**. Eine Stabilisierung des Übergangszustandes kann durch Ringöffnung und vollständiger Abgabe der Spannung des Cyclopropanrings unter gleichzeitiger Bildung von konjugierten Doppelbindungen erreicht werden. Im Gegensatz dazu führt der Ringschluß von **7** zu einem geminalen Dichlorbicyclobutan und einem anfänglichen Anstieg der Spannungsenergie. Sobald jedoch die bicyclische Verbindung **3** gebildet ist, tritt die unvermeidliche CCA-Umlagerung ein, wobei eine beträchtliche Menge der zuvor aufgebauten Spannungsenergie abgegeben wird.
- [22] Neben Cyclobuten **5** wurden die Kupplungsprodukte *meso*- und (*R,S*)-2,2'-Dichlor-1,1',3,3'-tetraphenylbicyclobut-1-en-3-yl isoliert.

Co₂(O₃PCH₂PO₃) · H₂O: ein neuartiges mikroporöses Diphosphonat mit anorganischem Gerüst und kohlenwasserstoffbedeckten, hydrophoben Kanälen**

Douglas L. Lohse und Slavi C. Sevov*

Mikroporöse Festkörper sind als Molekularsiebe, Katalysatoren, Ionenaustauscher und Sensormaterialien von großer Bedeutung.^[1] Die intensive Beschäftigung mit neuen Systemen und Synthesemethoden hat zur Entdeckung neuartiger Materialien geführt, deren Porengrößen sich einstellen lassen und die verbesserte Aciditäten sowie höhere thermische Stabilität aufweisen. Trotz der Vielzahl unterschiedlicher mikroporöser Festkörper haben alle außer zwei hydrophile Kanäle. Die beiden Ausnahmen sind die Methylphosphonate von Aluminium und Kupfer.^[2] Solche Phosphonate und Diphosphonate von Übergangs- und Hauptgruppenmetallen haben während der letzten Jahre ebenfalls viel Aufmerksamkeit erregt.^[3–6] Sie bestehen aus anorganischen Schichten oder Ketten, die entweder mit dem

[*] Prof. S. C. Sevov, D. L. Lohse
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Notre Dame
Notre Dame, IN 46556 (USA)
Telefax: Int. + 219/631-6652
E-mail: ssevov@nd.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (DMR-9701550).