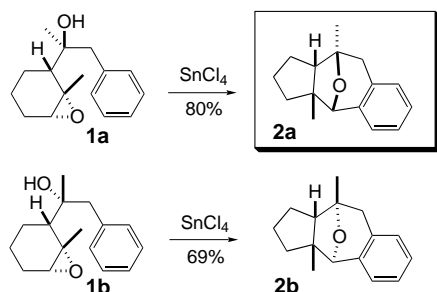


# Stereokontrollierte Synthesen von verbrückten Ethern durch Dominocyclisierungen

Charles M. Marson,\* Jon Campbell,  
Michael B. Hursthouse und K. M. Abdul Malik

Der Aufbau von carbocyclischen siebengliedrigen Ringen stellt nach wie vor eine lohnende Herausforderung dar, insbesondere, wenn eine Vielzahl von chiralen Zentren stereokontrolliert erzeugt werden sollen.<sup>[1, 2]</sup> Das 8-Oxabicyclo[3.2.1]octansystem und seine kondensierten Analoga bilden eine grundlegende Verbindungsklasse, der die natürlich vorkommenden hydroazulenoiden Diterpene angehören.<sup>[3]</sup> Die allgemeinsten Zugangswege zum Oxabicyclo[3.2.1]octansystem sind gegenwärtig [3+4]-Cycloadditionen<sup>[4]</sup> und Anellierungsreaktionen.<sup>[5]</sup> Wir stellen hier die ersten Beispiele von Cyclisierungen von 3,4-Epoxyalkoholen über eine neuartige Dominocyclisierungssequenz aus Ringkontraktion, Lactolisierung und Angriff an einem  $\pi$ -System vor (Schema 1). Aus



Schema 1. Cyclisierungen zu anellierten 8-Oxabicyclo[3.2.1]octansystemen.

dieser Reaktionssequenz entwickelten wir Lactocyclisierungen und damit einen allgemeinen Zugang zu verbrückten Bicycloethern.

Epoxide sind – insbesondere bei Aktivierung durch Lewis-säuren – wirksame Initiatoren für Cyclisierungen, die unter Beteiligung von  $\pi$ -Nucleophilen ablaufen.<sup>[6]</sup> Die Stereokontrolle kann dabei durch eine Hydroxygruppe in Nachbarstellung zur Epoxidfunktion verstärkt werden;<sup>[2]</sup> solche 2,3-Epoxyalkohole können zweizählige Chelate bilden, die bei der Cyclisierung für eine hohe Stereo- und Regiokontrolle

sorgen.<sup>[2]</sup> Im Gegensatz dazu scheinen Cyclisierungen unter Beteiligung von Epoxiden aus Homoallylalkoholen (3,4-Epoxyalkohole) ohne Vorbild zu sein. Da die Epoxidierung von acyclischen Homoallylalkoholen normalerweise nicht diastereoselektiv verläuft,<sup>[7]</sup> setzten wir eine Cycloalkenylverbindung ein. Wegen Konformationseinschränkungen durch den Ring sollte die Epoxidierung hier seitenselektiv ablaufen. Dies war in der Tat der Fall, und die 3,4-Epoxyalkohole **1a** und **1b** waren die einzigen Isomere, die durch die Epoxidierung von 2-(2-Methylcyclohex-2-enyl)-1-phenylpropan-2-ol mit *tert*-Butylhydroperoxid in Gegenwart von [VO(acac)<sub>2</sub>] (acac = Acetylacetonat) erhalten wurden. Die Epoxide **1a** und **1b** wurden chromatographisch getrennt und jeweils bei  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{SnCl}_4$  (2 Äquivalente) umgesetzt. In einer bemerkenswerten Reaktionsfolge aus Gerüstumlagerung und Cyclisierungen entstanden dabei die cyclischen Ether **2a** bzw. **2b**. Eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> von **2a** enthüllte die relative Konfiguration, in der die Etherbrücke *trans* zum Cyclopentanring angeordnet ist (Abbildung 1). Der

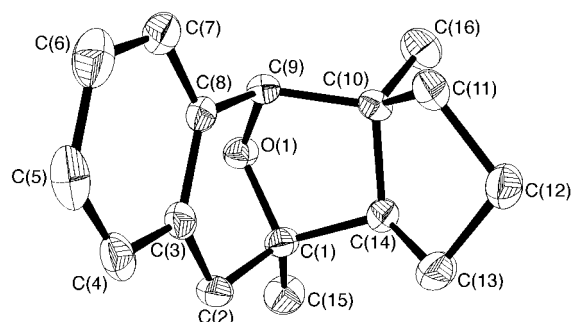
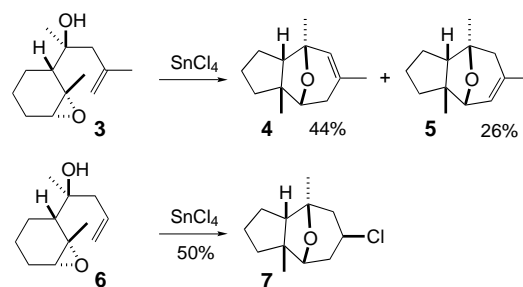


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall.

zu **1a** epimere Alkohol **1b** ergab durch die epimere Konfiguration am Carbinolzentrum ein Produkt (**2b**), in dem die Etherbrücke *syn* zum Cyclopentanring angeordnet ist. In beiden Fällen wurde nur ein Cyclisierungsprodukt isoliert.

Wir untersuchten die neue Dominocyclisierung auch mit anderen  $\pi$ -Nucleophilen. Die Umsetzung von 1-Acetyl-2-methylcyclohex-2-en mit 2-Methylprop-2-enylmagnesiumchlorid statt dem Benzyl-Grignardreagens ergab ein 1:1-Gemisch von Homoallylalkoholen, die mit *m*-Chlorperbenzoesäure epoxidiert und anschließend chromatographisch getrennt wurden. Die Reaktion des Epoxyalkohols **3** mit  $\text{SnCl}_4$  (2.0 Äquivalente) bei  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 min) ergab die bicyclischen Ether **4** und **5** (Schema 2). Daß hier zwei



Schema 2. Cyclisierungen mit Alkenen.

[\*] Dr. C. M. Marson,<sup>[+]</sup> Dr. J. Campbell  
Department of Chemistry  
University of Sheffield  
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Prof. M. B. Hursthouse, Dr. K. M. A. Malik  
School of Chemistry and Applied Chemistry  
University of Wales  
PO Box 912  
Cardiff, Wales, CF1 3TB (Großbritannien)

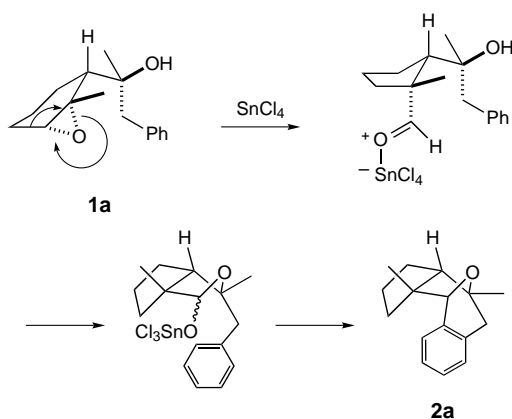
[+] Neue Adresse:  
Department of Chemistry  
Queen Mary and Westfield College  
University of London  
London, E1 4NS (Großbritannien)  
Fax: (+44) 981-8745

[\*\*] Diese Untersuchung wurde von der EPSRC durch ein QUOTA-Stipendium (J.C.) gefördert.

Konstitutionsisomere entstehen, ist eine Folge der fehlenden Stereokontrolle während der Deprotonierung des mutmaßlichen tertiären Carbokations. Das Carbinolepimer von **3** lieferte keine nachweisbaren Cyclisierungsprodukte.

Durch Addition von Allylmagnesiumchlorid an 1-Acetyl-2-methylcyclohex-2-en stellten wir eine 1:1-Mischung von 2-(2-Methylcyclohex-2-enyl)-pent-4-en-2-olen (67%) her. Die Epoxidierung und chromatographische Trennung lieferte daraus **6** und sein Carbinolepimer. Die Umsetzung von **6** mit  $\text{SnCl}_4$  (2.0 Äquivalente) bei  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 min) ergab **7** (50%). Diese Verbindung enthält keine Doppelbindung. Stattdessen wurde im letzten Schritt Chlorid addiert, was mit der Reaktivität des sich im Verlauf der Reaktion bildenden sekundären Carbokations im Einklang ist. Diese führt zu einem raschen Reaktionsabbruch, indem ein Nucleophil addiert wird. Die Reaktionspartner können sich dabei entlang eines Weges nähern, der mit einem sesselförmigen Übergangszustand, in dem die C-C-Bindung des sich bildenden Rings und die entstehende äquatoriale C-Cl-Bindung parallel sind, konsistent ist (das  $\alpha$ -Chlorepimer von **7** würde dagegen einen bootförmigen Übergangszustand voraussetzen). Der Chlorether **7** war das einzige isolierte Cyclisierungsprodukt. Die  $\text{CHCl}$ -Einheit von **7** zeigte im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 4.38$  ppm) ein Triplet von Triplets ( $J = 11.5$  und  $5.5$  Hz), was nur bei *trans*-diaxialer Kopplung und einem äquatorialen Chlorsubstituenten möglich ist. Analog zum Epimer von **3** ergab auch das zu **6** epimere Carbinol keine identifizierbaren Cyclisierungsprodukte.

Die beschriebenen Cyclisierungen können folgendermaßen interpretiert werden: Zunächst finden, durch die Lewisäure vermittelt, Epoxidringöffnung und Ringkontraktion statt (Schema 3).<sup>[9]</sup> Die Konfiguration der Endprodukte legt eine



Schema 3. Möglicher Mechanismus zu **2a**.

stereoselektive Kontraktion nahe, die unter Inversion am neuen quartären Zentrum abläuft. Das Carbinol-O-Atom greift dann intramolekular am aktivierten Carbonyl-Elektrophil an, wodurch ein Lactol-Intermediat entsteht. Durch Einwirkung des  $\text{SnCl}_4$  auf die Lactolspezies entsteht schließlich ein Elektrophil – vermutlich ein Oxonium-Kation – das durch das Aryl- bzw. Alkenyl- $\pi$ -Nucleophil angegriffen wird.

Gemäß diesen Überlegungen sollte es möglich sein, auf andere Arten hergestellte Lactole ebenfalls zu entsprechen-

den verbrückten Ethern zu cyclisieren. Dies konnten wir für die beiden Lactole **8** und **10** zeigen (Schema 4), die wie folgt hergestellt wurden: Zunächst gaben wir Benzylmagnesiumchlorid bzw. 2-Methyl-2-propenylmagnesiumchlorid zu Lävulinsäureethylester und hydrolysierten die Estergruppen mit wässriger  $\text{NaOH}$ . Das anschließende Ansäuern ergab die  $\gamma$ -Hydroxysäuren. Diese wurden durch Erhitzen in Benzol zu den  $\gamma$ -Lactonen cyclodehydratisiert, die schließlich mit Diisobutylaluminiumhydrid (1.5 Äquivalente) bei  $-78^\circ\text{C}$  in Toluol zu den Lactolen **8** bzw. **10** reduziert wurden. Die Umsetzung mit  $\text{SnCl}_4$  (2.8 Äquiv., 1 h für **8**; 2.0 Äquiv., 2 h für **10**) bei  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lieferte jeweils nur ein diastereomeres Produkt (**9** bzw. **11**). Die *syn*-Anordnung des Chlorsubstituenten zur Etherbrücke in **11** kann wie bei der Bildung von **7** über einen sesselförmigen Übergangszustand vor der Chloridaddition erklärt werden.

Mit der vorgestellten, durch Lewis-Säuren induzierten Cyclisierung können verbrückte Ether unter stereokontrolliertem Einbau von Funktionalitäten hergestellt werden. Eine Reaktionssequenz aus Ringverengung und Dominocyclisierung ermöglicht dabei den Aufbau des 8-Oxabicyclo[3.2.1]octansystems mit einem oder zwei anellierten Ringen. Die Ringöffnung derartiger 8-Oxabicyclo[3.2.1]octansysteme wird in stereoselektiven Synthesen von *cis*-2,5-disubstituierten Tetrahydrofuranen genutzt,<sup>[5b]</sup> nützlichen Vorstufen für Ionophor-Antibiotika. Wir untersuchen gegenwärtig das Potential dieser neuen Methode zum Aufbau von Ringsystemen für Totalsynthesen.

### Experimentelles

**2-(2-Methylcyclohex-2-enyl)-1-phenylpropan-2-ol:** Zu einer Lösung von 1-Acetyl-(2-methylcyclohex-2-en)<sup>[10]</sup> (6.0 g, 43.0 mmol) in wasserfreiem THF (100 ml) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  unter Stickstoff Benzylmagnesiumchlorid (32.6 ml, 2.5 M) in THF gegeben. Nach 16 h Rühren bei  $20^\circ\text{C}$  wurde die Reaktion durch Zugabe gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (10 ml) beendet. Nach Extraktion mit Diethylether ( $2 \times 150$  ml) wurden die vereinigten organischen Phasen getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedunstet. Die säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat 95/5) ergab ein 1:1-Gemisch der zwei epimeren 2-(2-Methylcyclohex-2-enyl)-1-phenylpropan-2-ole als farbloses Öl (6.0 g, 60%). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3400, 2900, 1600, 1500$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.40\text{--}7.15$  (5H, m), 5.60 (1H, m), 2.80 (1H, m), 1.10–2.40 (15H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR (68.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 137.9$  (s), 137.5 (s), 135.1 (s), 135.0 (s), 131.0 (d), 131.0 (d), 128.2 (d), 128.2 (d), 127.1 (d), 127.0 (d), 126.5 (d), 126.4 (d), 75.4 (s), 49.3 (d), 48.4 (d), 47.5 (t), 43.1 (t), 27.8 (q), 26.8 (t), 26.6 (t), 26.4 (q), 26.3 (q), 25.6 (t), 25.5 (t), 23.2 (q), 21.5 (t), 21.0 (t); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 213 (9), 181 (10), 135 (65), 123 (35), 95 (100), 81 (20), 43 (30); ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$ : 230.1671; gef.: 230.1669.

**2-(2-Methyl-2,3-epoxycyclohexyl)-1-phenylpropan-2-ol **1a** und **1b**:** Eine Lösung von 2-(2-Methylcyclohex-2-enyl)-1-phenylpropan-2-ol (5.5 g, 24 mmol) in Benzol (150 ml) wurde mit  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  (10 mg) und einer wässrigen Lösung von *tert*-Butylhydroperoxid (4.0 g, 70%) versetzt und danach für 3 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in eine gesättigte wässrige  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung geschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und einge-

engt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat 94/6) des Rückstandes ergab **1a** (1.65 g, 29%) als kleine prismenförmige Kristalle und **1b** (1.65 g, 29%) als Öl. **1a**: Schmp.: 76.5°C; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3480, 2950, 1600, 1500  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.40–7.15 (5H, m), 3.05–2.80 (2H, AB-Quartett,  $J$  = 18 Hz), 2.85 (1H, m), 2.10–1.00 (14H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  (68.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 138.0 (s), 130.7 (d), 128.1 (d), 126.3 (d), 77.1 (s), 60.2 (t), 59.9 (q), 45.5 (t), 43.7 (d), 28.4 (q), 26.5 (q), 24.4 (t), 23.0 (t), 18.2 (t); Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$ : C 78.01, H 9.00; gef.: C 77.96, H 9.02. **1b**: IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3500, 2950, 1500  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.40–7.20 (5H, m), 3.10–2.70 (2H, AB-Quartett,  $J$  = 18 Hz), 2.80 (1H, m), 2.30 (1H, s), 2.00–1.10 (13H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  (68.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 137.5 (s), 131.0 (d), 128.0 (d), 126.4 (d), 76.7 (s), 60.3 (d), 59.6 (s), 48.2 (t), 46.4 (d), 26.5 (q), 25.6 (t), 24.4 (q), 22.9 (t), 18.9 (t); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 246 (3), 228 (20), 185 (10), 155 (36), 135 (28), 112 (29), 95 (100), 91 (52); ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$ : 246.1620; gef.: 246.1621.

**1,2,3,3a,4,9,10,10a-Octahydro-3a,10-dimethyl-4,10-epoxy-benz[f]azulen**  
**2a**: Eine Lösung von **1a** (0.30 g, 1.22 mmol) in Dichlormethan (50 ml) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{SnCl}_4$  (0.29 ml, 2.44 mmol) versetzt und dann 105 min bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis (10 g) gegeben und die erhaltene wässrige Phase mit Dichlormethan ( $3 \times 50$  ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung (50 ml) gewaschen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein Öl, das säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat 94/6) gereinigt wurde und dabei **2a** (0.22 g, 80%) als weißen Feststoff lieferte. Schmp.:  $37^\circ\text{C}$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3950, 1450, 1000  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.18–7.07 (2H, m), 7.02 (1H, t,  $J$  = 8 Hz), 6.92 (1H, d,  $J$  = 8 Hz), 4.46 (1H, s), 2.93 (1H, d,  $J$  = 17 Hz), 2.78 (1H, d,  $J$  = 17 Hz), 2.10 (1H, m), 1.65–0.90 (6H, m), 1.48 (3H, s), 1.38 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  (68.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 138.5 (s), 134.2 (s), 127.9 (d), 127.0 (d), 126.1 (d), 125.0 (d), 86.6 (d), 83.0 (s), 63.8 (d), 59.7 (s), 36.9 (t), 35.5 (t), 30.8 (q), 29.0 (t), 29.0 (q), 27.9 (t); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 228 (10) [ $M^+$ ], 145 (100), 131 (27), 109 (55); ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$ : 228.3370; gef.: 228.3365.

**1,2,3,3a,4,9,10,10a-Octahydro-3a,10-dimethyl-4,10-epoxy-benz[f]azulen**  
**2b**: Eine Lösung von **1b** (0.30 g, 1.22 mmol) in Dichlormethan (50 ml) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{SnCl}_4$  (0.29 ml, 2.44 mmol) versetzt und dann bei dieser Temperatur 75 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis (10 g) gegeben und dann wie für **2a** beschrieben aufgearbeitet und gereinigt. Man erhielt **2b** (0.19 g, 69%) als Öl; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3950, 1450, 1370, 1000  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.15–7.05 (2H, m), 7.00 (1H, t,  $J$  = 8 Hz), 6.88 (1H, d,  $J$  = 8 Hz), 4.47 (1H, s), 2.96 (1H, d,  $J$  = 17 Hz), 2.54 (1H, d,  $J$  = 17 Hz), 1.90–1.45 (7H, m), 1.32 (3H, s), 0.63 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  (68.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 138.9 (s), 132.6 (s), 128.8 (d), 126.8 (d), 125.6 (d), 125.0 (d), 86.2 (d), 81.6 (s), 59.3 (s), 58.5 (d), 43.7 (t), 41.7 (t), 29.7 (t), 27.3 (t), 24.6 (q), 23.0 (q); ber. für:  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$  228.3370; gef.: 228.3377.

Eingegangen am 3. November 1997 [Z11112]

**Stichwörter:** Cyclisierungen • Dominoreaktionen • Ether • Umlagerungen • Zinn

- [1] a) P. T. Lansbury, A. K. Serelis, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1909; b) D. Wang, T. H. Chan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1273; c) C. H. Heathcock in *The Total Synthesis of Natural Products*, Vol. 2, (Hrsg.: J. ApSimon), Wiley, New York, **1973**, S. 197–558.
- [2] a) C. M. Marson, A. Khan, J. McGregor, T. J. Grinter, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7145; b) C. M. Marson, D. W. M. Benzie, A. D. Hobson, H. Adams, N. A. Bailey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1516.
- [3] K. M. König, A. D. Wright, O. Sticher, *Tetrahedron* **1991**, 47, 1399.
- [4] a) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 29; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 1; b) H. M. R. Hoffmann in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 7 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, New York, **1995**, S. 4591; c) R. Noyori, Y. Hayakawa, *Org. React.* **1983**, 29, 163.
- [5] a) G. A. Molander, P. R. Eastwood, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 8382; b) G. A. Molander, S. Swallow, *ibid.* **1994**, 59, 7148.
- [6] J. K. Sutherland in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 341.

- [7] P. A. Bartlett, K. K. Jernstedt, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4829.
- [8] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-101002“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] B. Rickborn in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 733.
- [10] T. Hudlicky, T. Srnak, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3351.

## Eine kationische, makrocyclische Phosphor(v)-Verbindung mit einer linearen $\text{P}^{\text{III}}\text{-P}^{\text{V}}\text{-P}^{\text{III}}$ -Kette und sechsfach koordiniertem Phosphor(v)\*\*

Hongyan Luo, Robert McDonald und Ronald G. Cavell\*

Viele Arten von Phosphor-Phosphor-Bindungen sind bekannt,<sup>[1]</sup> es gibt aber nur wenige neutrale Verbindungen mit derartigen Bindungen unter Beteiligung von Phosphorzentren, die sowohl sechsfach koordiniert ( $\sigma^6$ ) als auch fünfwertig sind ( $\lambda^5$ ).<sup>[2, 3]</sup> Kationische Spezies mit sechsfach koordinierten, fünfwertigen Phosphorzentren sind sogar noch seltener. Die meisten Verbindungen dieses Typs sind Porphyrinderivate.<sup>[4–7]</sup> Bislang waren keine derartigen Verbindungen mit Phosphor-Phosphor-Bindungen bekannt,<sup>[2, 3]</sup> und nur eine  $\sigma^6$ -Phosphorverbindung, die kein Porphyrinderivat ist, wurde strukturell charakterisiert.<sup>[8]</sup> Eine frühere Publikation über  $[\text{PCl}_4(\text{bpy})]^+$  ( $\text{bpy}$  = 2,2'-Bipyridin) enthielt dagegen keine Strukturdetails.<sup>[9]</sup>

Typischerweise bilden sich sechsfach koordinierte Phosphor(v)-Zentren durch starke Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zwischen dem sauren Phosphorzentrum und einer Base. Die Acidität des Phosphor(v)-Zentrums wird durch den Substituenten bestimmt, und im allgemeinen sind stark elektronegative Substituenten erforderlich. Viele derartige Verbindungen sind Chelate, die durch die Wechselwirkung zwischen einer basischen Gruppe eines kovalent gebundenen Substituenten und dem Phosphor(v)-Zentrum entstehen.<sup>[2]</sup> Neueren Untersuchungen von Phosphor(v)-Verbindungen mit dianionischen  $o,o'$ -Thiodiphenolato-Liganden zufolge variieren die bindenden Wechselwirkungen zwischen dem zentralen Schwefelatom und dem Phosphor(v)-Zentrum stark.<sup>[2, 10–12]</sup> So gibt es Verbindungen ohne zentrale P-S-Bindung, aber mit sehr großen P-S-Abständen in der Größenordnung von van-der-Waals-Kontakten, in denen die gebundenen dianionischen Substituenten große, offene (häufig achtgliedrige) Makrocyclen bilden. Auch wurden Verbindun-

[\*] Prof. Dr. R. G. Cavell, Dr. H. Luo, Dr. R. McDonald  
 Department of Chemistry, University of Alberta  
 Edmonton, AB T6G 2G2 (Kanada)  
 Fax: (+1) 403-492-8231  
 E-mail: Ron.Cavell@ualberta.ca

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council gefördert.