

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

DARSTELLUNG VON PHOSPHONSÄUREDITHYLESTERN DURCH PHOSPHIT-KOPPLUNG VON 1,3-DITHIOL-2-THION-ANELLIERTEN KRONENVERBINDUNGEN

Michael Wagner^a; Maren Pink^a; Ruth-Maria Olk^a

^a Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig, Leipzig, Germany

To cite this Article Wagner, Michael , Pink, Maren and Olk, Ruth-Maria(1996) 'DARSTELLUNG VON PHOSPHONSÄUREDITHYLESTERN DURCH PHOSPHIT-KOPPLUNG VON 1,3-DITHIOL-2-THION-ANELLIERTEN KRONENVERBINDUNGEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 116: 1, 283 — 293

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608040489

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608040489>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

DARSTELLUNG VON PHOSPHONSÄUREDIETHYLESTERN DURCH PHOSPHIT-KOPPLUNG VON 1,3-DITHIOL-2-THION-ANELLIERTEN KRONENVERBINDUNGEN

MICHAEL WAGNER, MAREN PINK and RUTH-MARIA OLK*

*Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig Talstraße 35, D-04103
Leipzig, Germany*

(Received 10 April 1996; In final form 11 June 1996)

The reaction of the crowned 1,3-dithiole-2-thiones **1** and **2** with triethyl phosphite leads to the tetrathiafulvalenes **3** and **4**, as well as 1,3-dithiole-2-yl phosphonate esters **5** and **6**. The structure of the phosphonate **6** was confirmed by a single-crystal X-ray structure analysis. Using deuterated triethylphosphites ($\text{P}(\text{OCH}_2\text{CD}_3)_3$ **7**, $\text{P}(\text{OCD}_2\text{CH}_3)_3$ **8**) the intramolecular proton transfer yielding the phosphonates was studied.

Keywords: Tetrathiafulvalene; thiacycrown; phosphonate ester

EINLEITUNG

Die Umsetzung von 1,3-Dithiol-2-thion-Derivaten mit Trialkylphosphiten führt zu Tetrathiafulvalenen in moderaten bis guten Ausbeuten.^{1–5} Als Konkurrenzreaktion tritt die Bildung von Dialkylphosphonsäureestern auf.^{6,7} Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (Konzentration,⁶ Temperatur⁷) läßt sich der Reaktionsverlauf so steuern, daß entweder bevorzugt das Tetrathiafulvalen oder der entsprechende Dialkylphosphonsäureester entsteht.

Im folgenden wird über die Synthese und in einem repräsentativen Beispiel die röntgenographische Charakterisierung von Phosphonsäuredialkylestern 1,3-

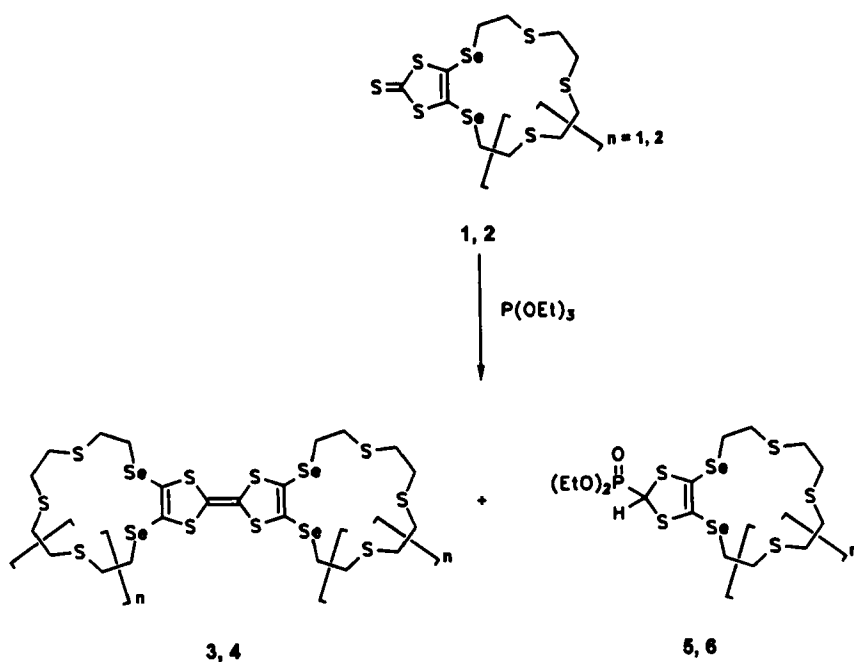
*Corresponding author. Synthese der Phosphonsäureester wird gezeigt, daß das zu deren Bildung notwendige Proton von einer CH_2 -Gruppe des $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ geliefert wird.

dithiol-anellierter Thiakronenverbindungen berichtet. Durch Verwendung von partiell deuteriertem Triethylphosphit ($\text{P}(\text{OCH}_2\text{CD}_3)_3$ bzw. $\text{P}(\text{OCD}_2\text{CH}_3)_3$) zur

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Umsetzung der 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-diselenolat-Derivate **1** bzw. **2** mit Triethylphosphit liefert die Tetrathiafulvalene **3** und **4** in 43%iger bzw. 32%iger Ausbeute.⁷ Neben diesen, in Triethylphosphit unlöslichen Reaktionsprodukten erhält man jeweils nach Abdestillieren des Phosphits ein gelbliches Öl, welches nach Zugabe von Methanol kristallisiert. Die analytische Charakterisierung (Elementaranalyse, IR-, MS-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie) zeigte, daß es sich bei den gebildeten farblosen Feststoffen **5** und **6** um Phosphonsäurediethylester handelt (Schema 1).

Farblose, plättchenförmige Kristalle von **6** wurden nach Zugabe von Methanol zum Reaktionsansatz erhalten. Die Kristallstruktur läßt eine Faltung des 18-gliedrigen Ringes entlang einer gedachten Geraden durch die beiden Selenatome erkennen (Abb. 1). Von den vier Schwefelatomen des Makrocyklus sind



SCHEMA 1

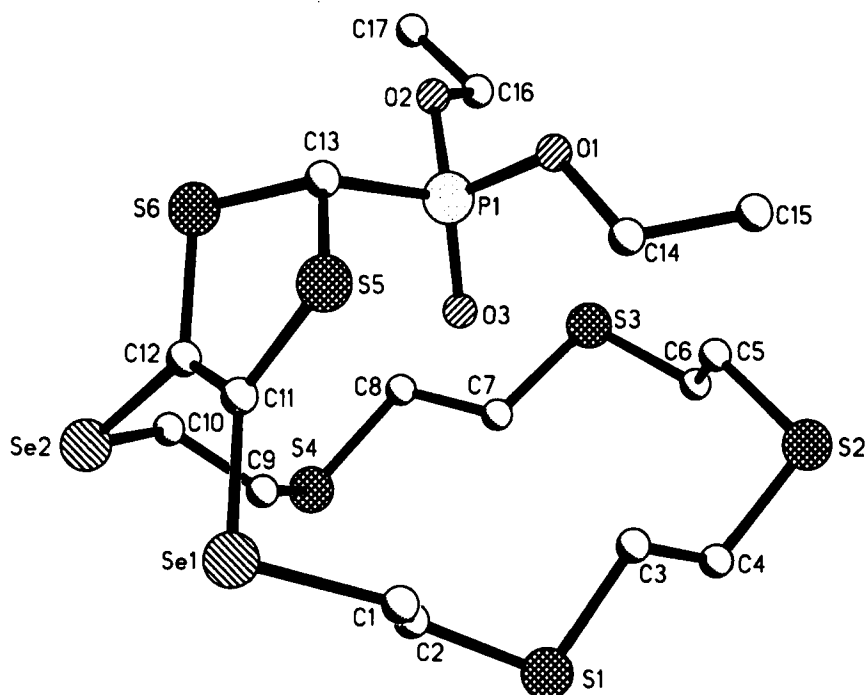


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von 6.

nur S(2) und S(3) eindeutig exodentat orientiert. Im 1,3-Dithiol-2-thion-Fragment verursacht die Substitution des Schwefels der Thiocarbonyl-Gruppe durch den $O = P(OC_2H_5)_2$ -Rest eine Faltung entlang der S(5)-S(6)-Achse. Durch den Hybridisierungswechsel des Carbonylkohlenstoffs wird die Planarität des Fünfrings aufgehoben,^{8,9} eine vollständige Konjugation ist folglich nicht mehr gegeben. Die entsprechenden S-C-Bindungen (S(5)-C(13) bzw. S(6)-C(13)) verlängern sich dadurch um ca. 0.1 Å auf 1.81 Å, einen für Thioether typischen Wert, siehe Tabellen I und II.

Dialkylphosphonate sind sowohl Nebenprodukte bei der Synthese symmetrischer als auch Ausgangsstoffe für unsymmetrische Tetrathiafulvalene. Daher ist es von Interesse, ihre Bildung durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen zu unterdrücken bzw. zu fördern.^{4,6-8} Entsprechende Versuche zur Darstellung von 3 zeigen, daß sich die Ausbeute an Phosphonsäureester 5 mit steigendem Überschuß an Triethylphosphit erhöht. Bei einer Konzentration von weniger als 5 mmol/l der Thionverbindung 1 wurde bei der Reaktion mit Triethylphosphit kein TTF 3, jedoch der entsprechende Phosphonsäurediethylester 5 in 64%iger Ausbeute isoliert. Demgegenüber wurde schon bei einer Konzen-

TABELLE I Bindungslängen [Å] und-winkel [°] für Verbindung 6

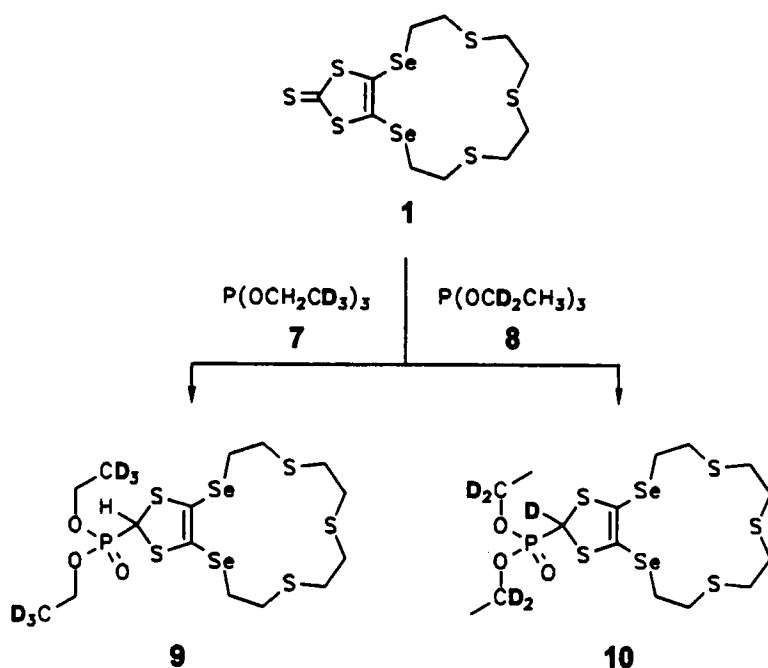
| | | | |
|--------------------|-----------|-------------------|----------|
| Se(1)-C(11) | 1.903(5) | Se(1)-C(1) | 1.964(6) |
| Se(2)-C(12) | 1.894(5) | Se(2)-C(10) | 1.941(7) |
| S(1)-C(3) | 1.812(6) | S(1)-C(2) | 1.813(7) |
| S(2)-C(5) | 1.779(11) | S(2)-C(4) | 1.803(8) |
| S(3)-C(6) | 1.81(1) | S(3)-C(7) | 1.86(1) |
| S(4)-C(8) | 1.81(1) | S(4)-C(9) | 1.813(8) |
| S(5)-C(11) | 1.763(6) | S(5)-C(13) | 1.809(6) |
| S(6)-C(12) | 1.766(6) | S(6)-C(13) | 1.814(6) |
| O(1)-C(14F) | 1.44(2) | O(1)-C(14) | 1.48(2) |
| O(1)-P(1) | 1.576(4) | O(2)-C(16) | 1.38(1) |
| O(2)-P(1) | 1.575(4) | O(2)-C(16F) | 1.58(3) |
| O(3)-P(1) | 1.469(4) | P(1)-C(13) | 1.809(6) |
| C(1)-C(2) | 1.481(9) | C(3)-C(4) | 1.48(1) |
| C(5)-C(6) | 1.503(14) | C(7)-C(8) | 1.42(1) |
| C(9)-C(10) | 1.44(1) | C(11)-C(12) | 1.317(8) |
| C(14)-C(15) | 1.47(2) | C(14F)-C(15F) | 1.48(4) |
| C(16)-C(17) | 1.48(2) | C(16F)-C(17) | 1.28(2) |
| C(11)-Se(1)-C(1) | 97.6(2) | C(12)-Se(2)-C(10) | 99.1(3) |
| C(3)-S(1)-C(2) | 101.5(3) | C(5)-S(2)-C(4) | 99.9(4) |
| C(6)-S(3)-C(7) | 94.4(5) | C(8)-S(4)-C(9) | 108.3(5) |
| C(11)-S(5)-C(13) | 94.4(3) | C(12)-S(6)-C(13) | 94.4(3) |
| C(14F)-O(1)-P(1) | 127(1) | C(14)-O(1)-P(1) | 122.2(6) |
| C(16)-O(2)-P(1) | 126.7(6) | P(1)-O(2)-C(16F) | 123(1) |
| O(3)-P(1)-O(2) | 116.5(2) | O(3)-P(1)-O(1) | 115.8(2) |
| O(2)-P(1)-O(1) | 102.1(3) | O(3)-P(1)-C(13) | 115.0(3) |
| O(2)-P(1)-C(13) | 101.7(3) | O(1)-P(1)-C(13) | 103.8(3) |
| C(2)-C(1)-Se(1) | 111.7(4) | C(1)-C(2)-S(1) | 115.8(5) |
| C(4)-C(3)-S(1) | 107.8(4) | C(3)-C(4)-S(2) | 113.6(5) |
| C(6)-C(5)-S(2) | 114.2(7) | C(5)-C(6)-S(3) | 113.6(7) |
| C(8)-C(7)-S(3) | 111.3(7) | C(7)-C(8)-S(4) | 113.4(6) |
| C(10)-C(9)-S(4) | 114.4(5) | C(9)-C(10)-Se(2) | 116.0(5) |
| C(12)-C(11)-S(5) | 117.4(4) | C(12)-C(11)-Se(1) | 127.4(4) |
| S(5)-C(11)-Se(1) | 114.8(3) | C(11)-C(12)-S(6) | 116.7(4) |
| C(11)-C(12)-Se(2) | 127.3(5) | S(6)-C(12)-Se(2) | 115.6(3) |
| S(5)-C(13)-P(1) | 111.2(3) | S(5)-C(13)-S(6) | 107.7(3) |
| P(1)-C(13)-S(6) | 112.2(3) | C(15)-C(14)-O(1) | 109(1) |
| O(1)-C(14F)-C(15F) | 108(2) | O(2)-C(16)-C(17) | 112(1) |
| C(17)-C(16F)-O(2) | 111(2) | | |

tration von 40 mmol/l (1) das TTF **3** in 43%iger Ausbeute isoliert. Diese Abhängigkeit der TTF-Ausbeute vom Konzentrationsverhältnis der Ausgangsstoffe korreliert mit entsprechenden Untersuchungen von Parg *et al.*⁶ Desweiteren werden Dialkylphosphonate sowohl bei Verwendung von Triethyl- als auch von Trimethylphosphit erhalten, während Triphenylphosphit nicht reagiert.⁶ Das für die Bildung des Phosphonats notwendige Proton muß demzufolge von einer CH-Gruppe des Phosphits stammen.

TABELLE II Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Äquivalente Isotrope Auslenkungs-parameter [$\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$] für Verbindung 6

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>U(eq)</i> |
|--------|----------|----------|-----------|--------------|
| Se(1) | 3101(1) | 2863(1) | 9775(1) | 81(1) |
| Se(2) | 2465(1) | −655(1) | 10434(1) | 92(1) |
| S(1) | 301(2) | 4986(2) | 11422(1) | 77(1) |
| S(2) | 2566(3) | 6806(3) | 13803(2) | 119(1) |
| S(3) | 1989(4) | 2517(4) | 14582(2) | 133(1) |
| S(4) | −309(2) | −282(2) | 12431(1) | 91(1) |
| S(5) | 6253(2) | 3269(2) | 11009(1) | 63(1) |
| S(6) | 5775(2) | 412(2) | 11524(1) | 68(1) |
| O(1) | 7121(5) | 4495(5) | 12909(3) | 77(1) |
| O(2) | 6787(5) | 2099(6) | 13342(3) | 89(1) |
| O(3) | 4282(4) | 2968(4) | 12586(2) | 67(1) |
| P(1) | 6030(2) | 2983(2) | 12686(1) | 59(1) |
| C(1) | 2404(7) | 4342(6) | 10427(4) | 69(2) |
| C(2) | 1210(8) | 3718(7) | 10884(4) | 76(2) |
| C(3) | 1893(7) | 5605(7) | 12266(4) | 74(2) |
| C(4) | 1137(9) | 6126(8) | 12914(5) | 89(2) |
| C(5) | 305(1) | 5173(12) | 14133(5) | 122(3) |
| C(6) | 179(1) | 4366(11) | 14509(5) | 119(3) |
| C(7) | 105(1) | 1927(11) | 13537(6) | 125(3) |
| C(8) | 998(12) | 436(10) | 13355(6) | 124(3) |
| C(9) | 756(10) | 160(8) | 11643(5) | 94(2) |
| C(10) | 1616(9) | −924(7) | 11389(5) | 89(2) |
| C(11) | 4423(6) | 2135(6) | 10597(3) | 58(1) |
| C(12) | 4195(6) | 853(6) | 10833(3) | 60(1) |
| C(13) | 6708(7) | 2253(6) | 11833(3) | 58(1) |
| C(14) | 6638(15) | 5795(15) | 12585(8) | 85(4) |
| C(14F) | 6616(26) | 5828(25) | 13120(15) | 90(8) |
| C(15) | 6938(18) | 6960(18) | 13224(9) | 109(6) |
| C(15F) | 6393(30) | 6586(29) | 12405(16) | 103(9) |
| C(16) | 6301(16) | 1897(16) | 14045(8) | 76(5) |
| C(16F) | 5743(34) | 1063(34) | 13798(16) | 121(10) |
| C(17) | 6638(18) | 524(15) | 14325(9) | 166(5) |

Durch den Einsatz von partiell deuteriertem Triethylphosphit sollte sich die Protonierung des Carbonylkohlenstoffs verfolgen lassen. Dazu wurde an Methyl- bzw. Methylen-Gruppe deuteriertes Triethylphosphit (**7** und **8**) dargestellt, mit der Thiakrone **1** umgesetzt (Schema 2) und die Reaktionsprodukte NMR-spektroskopisch charakterisiert. Um einen H/D-Austausch, der auch die Integralverhältnisse in den ^1H -NMR-Spektren in CDCl_3 verfälscht, zu vermeiden (Abb. 2), wurde nach Abdestillieren überschüssigen Phosphits das Rohprodukt in DMSO-d_6 charakterisiert.



SCHEMA 2

Abb. 2 zeigt Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren in DMSO-d_6 des reinen undeuterten Phosphorsäureesters **5** sowie des Rohprodukts **9** nach Einsatz von $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CD}_3)_3$ **7**. Im Spektrum von **5** erkennt man das Multiplett der Methylengruppen (Kopplung mit $-\text{CH}_3$ und ^{31}P) des Ethylesters bei 4.2 ppm und das Dublett der Methin-Protonen (Kopplung mit ^{31}P) bei 5.36 ppm. Bei Verwendung von $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CD}_3)_3$ **7** erscheint im Produkt **9** das Signal bei 4.2 ppm nur noch als Dublett (Kopplung mit ^{31}P). Da das CH-Signal bei 5.39 ppm wieder auftritt, ist von der CD_3 -Gruppe von **7** bei der Bildung von **9** kein Deuterium übertragen worden. Beim Einsatz von an der Methylengruppe deuteriertem Triethylphosphit **8** findet man in **10** bei 4.2 ppm nur noch ein kaum wahrnehmbares Signal der Methylen-Restprotonen, ein Methin-Protonensignal bei 5.36 ppm ist nicht nachweisbar. Folglich muß das zur Bildung der Dialkylphosphonsäureester notwendige Proton von einer dem Sauerstoff benachbarten Methylengruppe geliefert worden sein. Wie das dabei freigesetzte C_2H_4 -Fragment abreagiert, konnte bei diesen Untersuchungen nicht geklärt werden. Eine Vielzahl von phosphorhaltigen Nebenprodukten, die in den ^1H -NMR-Spektren der Rohprodukte erkennbar waren, zeigen jedoch, daß das C_2H_4 in der Reaktionslösung abreagiert

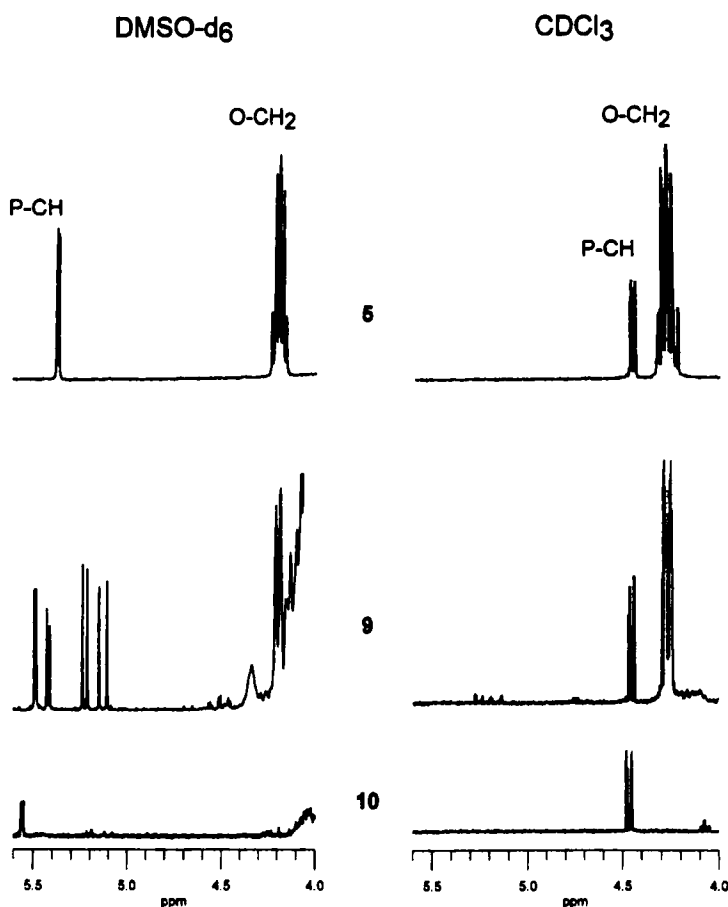


ABBILDUNG 2 Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren (4.0–5.6 ppm) von **5** in DMSO-d_6 bzw. CDCl_3 , sowie der Rohprodukte von **9** und **10** in DMSO-d_6 (links) und in CDCl_3 nach Aufarbeitung (rechts)

und nicht als freies Ethylen nachweisbar sein kann.⁶ Diese Ergebnisse sind sowohl im Einklang mit den Untersuchungen von Parg *et al.*⁶ als auch mit einer Reaktion nach Michaelis-Arbusow.^{7,10,11}

EXPERIMENTELLER TEIL

Verbindungen: 5,8,11,16,18-Pentathia-2,14-diselena-bicyclo[13.3.0]octadeca-1(15)-en-17-thion **1**,⁷ 5,8,11,14,19,21-Hexathia-2,17-diselena-bicyclo[16.3.0]heneicosa-1(18)-en-20-thion **2**,⁷ 17,17'-Bis(5,8,11,16,18-pentathia-2,14-diselena-

bicyclo-[13.3.0]octadeca-1(15)-enyliden **3**,⁷ 20,20'-Bis(5,8,11,14,19,21-hexathia-2,17-diselena-bicyclo[16.3.0]heneicosa-1(18)yliden **4**.⁷

Die Massenspektren wurden auf einem Masslab V6-12/250, die IR-Spektren (KBr-Preßling) auf einem Perkin Elmer 1725 aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden gegen TMS auf einem Varian Gemini 300-Gerät bei 300.1 MHz (¹H) und 75.46 MHz (¹³C) bzw. gegen Phosphorsäure (in DMSO-d₆, externer Standard) bei 121.5 MHz (³¹P) gemessen.

Darstellung der Phosphonsäurediethylester **5** und **6**

0.1 mmol der Kronenverbindung **1** bzw. **2** werden in 20 ml Triethylphosphit suspendiert und 4h unter Rühren auf 150 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Triethylphosphit im Vakuum vollständig abdestilliert und das resultierende gelb-braune Öl mit einigen Millilitern Methanol versetzt. Das ausgefallene farblose Produkt wird abfiltriert und aus Ether/Methanol umkristallisiert.

(5,8,11,16,18-Pentathia-2,14-diselena-bicyclo[13.3.0]octadeca-1(15)-en-17-yl)-phosphonsäurediethylester **5**

38 mg (64%), Fp. 158–160 °C. -¹H-NMR in CDCl₃ (300.1 MHz): δ = 1.38 (t, J = 7.1 Hz, CH₃), 2.50–2.70 (m, S-CH₂), 2.88–3.17 (m, S-CH₂), 3.27–3.46 (m, Se-CH₂), 4.27 (dq, J = 7.1 Hz, ³J(PH) = 8.6 Hz, 4H, O-CH₂), 4.45 (d, ²J(PH) = 6.6 Hz, 1H, P-CH). -¹³C-NMR in CDCl₃ (75.46 MHz): δ = 16.8 (d, ³J(PC) = 5.5 Hz, CH₃), 28.0 (Se-CH₂), 31.6, 33.5, 34.0 (S-CH₂), 44.7 (d, ¹J(PC) = 163.9 Hz, P-CH), 64.6 (d, ²J(PC) = 7.4 Hz, O-CH₂), 119.8 (C=C). ³¹P-NMR in DMSO-d₆ (121.5 MHz): 19.05 (P(O)(OEt)₂). -EI-MS (70eV), m/z (%): 606 (85) [M]⁺, 398 (80) [M-C₈H₁₆S₃]⁺, 261 (90) [M-C₈H₁₆S₃(PO₃C₄H₁₀)]⁺ -IR (KBr): ν = 2975, 2928 (CH), 1247 (P=O), 1016 (P-O-Et).

C₁₅H₂₇O₃PS₅Se₂ (604.6) Ber.: C 29.80 H 4.50 S 26.52

Gef.: C 30.21 H 4.88 S 25.63

(5,8,11,14,19,21-Hexathia-2,17-diselena-bicyclo-[16.3.0]heneicosa-1(18)-en-20-yl)-phosphonsäurediethylester **6**

18 mg (27%), Fp. 152 °C. -¹H-NMR in CDCl₃ (300.1 MHz): δ = 1.37 (t, J = 6.9 Hz, CH₃), 2.70–3.00 (m, S-CH₂), 3.20–3.35 (m, Se-CH₂), 4.35 (p, J = 6.9 Hz, ³J(PH) = 6.9 Hz, O-CH₂), 4.57 (d, ²J(PH) = 6.1 Hz, P-CH). -¹³C-NMR in CDCl₃ (75.46 MHz): δ = 16.7 (d, ³J(PC) = 5.7 Hz, CH₃), 28.8 (Se-CH₂), 32.2, 32.6, 32.8, 33.0 (S-CH₂), 44.7 (d, ¹J(PC) = 162.6 Hz, P-CH), 64.2 (d, ²J(PC) = 7.6 Hz, O-CH₂), 118.7 (C=C). -³¹P-NMR in DMSO-d₆ (121.5 MHz): 18.73 (P(O)(OEt)₂). -EI-MS (70eV), m/z (%): 666 (6) [M]⁺, 529 (1) [M-PO₃C₄H₁₀]⁺,

398 (10) $[\text{M-C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}_4]^+$. IR (KBr): $\nu = 2980, 2927$ (CH), 1242 (P=O), 1020 (P-O-Et).

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{PS}_6\text{Se}_2$ (664.7) Ber.: C 30.72 H 4.70 S 28.94
Gef.: C 31.12 H 4.86 S 29.11

Röntgenkristallstrukturanalyse von 6

Kristalldaten

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{PO}_3\text{S}_6\text{Se}_2$, $M_r = 664.7$ g/mol, triklin, P, $Z = 2$, $a = 8.528(2)$ Å, $b = 9.528(3)$ Å, $c = 17.382(4)$ Å, $\alpha = 94.45(1)^\circ$, $\beta = 99.96(2)^\circ$, $\gamma = 98.51(2)^\circ$, $V = 1368.0(6)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.468$ g/cm³, $\mu = 3.145$ mm⁻¹

Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung

Die Datensammlung erfolgte an einem farblosen Plättchen ($0.6 \times 0.3 \times 0.2$ mm³) auf einem Vierkreisdiffraktometer STADI4 (Fa. Stoe, Darmstadt, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, $T = 293(3)$ K, ω - θ -scans). Es wurden 7533 Reflexe, davon 6269 unabhängig, in einem 2θ -Bereich von 4.34° bis 55.96° gemessen. Die Struktur wurde mittels Patterson-Methode gelöst (Ref. SHELXS 86). Alle Nichtwasserstoffatome, bis auf C14, C15, C16 und C17, wurden anisotrop, alle Wasserstoffatome isotrop zu GooF = 1.03, $R_1 = 0.055$, $wR_2 = 0.164$ und $R_1 = 0.107$, $wR_2 = 0.196$ für alle Daten verfeinert (Ref SHELXL 93). Gewichtet wurde nach folgendem Schema:

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0.1060 P)^2 + 1.0979 P)^{-1} \text{ mit } P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3.$$

Die Ethylgruppen am Phosphitrest sind fehlgeordnet und wurden mit gesplitteter Platzbesetzung separat für jede Ethylgruppe berechnet (C14/C15 62.8 %, C16 55.9%). Die Wasserstoffatome des 18-gliedrigen C-S-Rings wurden auf berechneten Positionen mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. Die Position von H13 wurde aus der Differenzfourier ermittelt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405684, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Atomkoordinaten sind in Tabelle I, Bindungslängen und -winkel in Tabelle II zusammengestellt.

Darstellung der Deuterierten Phosphorigsäuretriethylester 7 und 8

In einem 250 ml Kolben mit Rührer, Tropftrichter und Calciumchloridrohr werden 3.7 g (27 mmol) Phosphortrichlorid (99.99%) in 20 ml wasserfreiem Petrolether (35–60) gelöst. Unter intensivem Rühren tropft man zu dieser Lösung innerhalb von 30 min 4.12 g (86 mmol) 1,1-Dideuteroethanol bzw. 4.21 g (86 mmol) 2,2,2-Trideuteroethanol und 25 ml N,N-Diethylanilin in 60 ml wasserfreiem Petrolether. Nach Beendigung der Zugabe wird weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und das ausgefallene Hydrochlorid mehrmals gründlich mit Petrolether gewaschen. Am Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und anschließend wird das Rohprodukt in einer Mikrodestille von überschüssigem N,N-Diethylanilin abdestilliert. Das Rohprodukt wird in 50 ml Diethylether gelöst und zweimal mit je 10 ml einer eiskalten 1%igen Kaliumcarbonatlösung im Scheidetrichter gewaschen. Nach dem Trocknen der etherischen Lösung über Kaliumcarbonat wird der Ether am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt im Vakuum fraktioniert (K_{p8-10} : 45–55°C), Ausbeute: 45–55%. Die dargestellten deuterierten Phosphorigsäureester 7 und 8 wurden vor ihrer Weiterverwendung NMR-spektroskopisch (in $CDCl_3$) charakterisiert.

Phosphorigsäuretris(2,2,2-trideuteroethyl)ester 7

1H -NMR in $CDCl_3$ (300.1 MHz): δ = 3.85 (d, $^3J(PH)$ = 8.0 Hz, CH_2). ^{13}C -NMR in $CDCl_3$ (75.46 MHz): δ = 15.5 (dh, $^1J(CD)$ = 19.5 Hz, $^3J(CP)$ = 4.8 Hz, CD_3), 57.1 (d, $^2J(CP)$ = 11.7 Hz, CH_2).

Phosphorigsäuretris(1,1-dideuteroethyl)ester 8

1H -NMR in $CDCl_3$ (300.1 MHz): δ = 1.25 ppm (s, CH_3). ^{13}C -NMR in $CDCl_3$ (75.46 MHz): δ = 16.3 (d, $^3J(CP)$ = 4.8 Hz, CH_3), 56.9 ppm (dq, $^1J(CD)$ = 21.9 Hz, $^2J(CP)$ = 11.6 Hz, CD_2).

Darstellung der deuterierten Phosphonsäurediethylester 9 und 10

Analog der Darstellung von 5 und 6, ausgehend von 20 mg der Kronenverbindung 1 und 2 ml deuteriertem Triethylphosphit 7 bzw. 8. Die Rohprodukte 9

bzw. **10** wurden in DMSO- d_6 und nach Umkristallisation in $CDCl_3$ NMR-spektroskopisch charakterisiert (s. auch Abb. 2).

(5,8,11,16,18-Pentathia-2,14-diselena-bicyclo[13.3.0]octadeca-1(15)-en-17-yl)-phosphonsäuredi(2,2,2-trideuteroethyl)ester 9

1H -NMR in $CDCl_3$ (300.1 MHz): δ = 2.55–3.15 (m, S- CH_2), 3.25–3.45 (m, Se- CH_2), 4.26 (d, $^3J(PH)$ = 8.6 Hz, O- CH_2), 4.45 (d, $^2J(PH)$ = 6,6 Hz, P-CH).

(17-Deutero-5,8,11,16,18-pentathia-2,14-diselena-bicyclo[13.3.0]-octadeca-1(15)-en-17-yl)-phosphonsäuredi(1,1-dideuteroethyl)ester 10

1H -NMR in $CDCl_3$ (300.1 MHz): δ = 1.37 (s, CH_3), 2.55–3.15 (m, S- CH_2), 3.25–3.45 (m, Se- CH_2), 4.45 (d, $^2J(PH)$ = 6,6 Hz, P-CH, durch D/H-Austausch in $CDCl_3$). ^{13}C -NMR in $CDCl_3$ (75.46 MHz): δ = 16.6 (d, $^3J(PC)$ = 5 Hz, CH_3), 28.0 (Se- CH_2), 31.6, 33.5, 34.0 (S- CH_2), 44.7 (d, $^2J(PC)$ = 164 Hz, P-CH), 119.8 (C=C).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] M. Narita und C. U. Pittman, Jr., *Synthesis*, **1976**, 489.
- [2] A. Krief, *Tetrahedron*, **42**, 1209 (1986).
- [3] G. Schukat, A. M. Richter und E. Fanghänel, *Sulfur Rep.*, **7**, 155 (1987).
- [4] G. Schukat und E. Fanghänel, *Sulfur Rep.*, **14**, 245 (1993).
- [5] T. Jørgensen, T. K. Hansen und J. Becher, *Chem. Soc. Rev.*, **23**, 41 (1994).
- [6] R. P. Parg, J. D. Kilburn und T. G. Ryan, *Synthesis*, **1994**, 195.
- [7] E. Fanghänel, K. Strunk und U. Gärtner, *J. prakt. Chem.*, **338**, 146 (1996).
- [8] M. Wagner, D. Madsen, J. Markussen, S. Larsen, K. Schaumburg, K.-H. Lubert, J. Becher und R.-M. Olk, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, Publikation angenommen.
- [9] S. Larsen, T. Thorsteinsson, S. Bowadt, T. K. Hansen, K. S. Varma, J. Becher und A. E. Underhill, *Acta Chim. Scand.*, **1991**, 709.
- [10] B. A. Arbusow, *Pure Appl. Chem.*, **9**, 307 (1964).
- [11] T. K. Hansen, T. Jørgensen, F. Jensen, P. H. Thygesen, K. Christiansen, M. B. Hursthouse, M. E. Harman, M. A. Malik, B. Girmay, A. E. Underhill, M. Begtrup, J. D. Kilburn, K. Belmore, P. Roepstorff und J. Becher, *J. Org. Chem.*, **58**, 1359 (1993).
- [12] G. M. Sheldrick, *Crystallographic Computing*, 3. Aufl., Oxford: University Press 1986, S. 175.
- [13] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1993.