

# Untersuchungen zur Darstellung von Phosphaporphyrinen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

**Dr.rer.nat.**

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg



vorgelegt von

**THOMAS STOIBER**

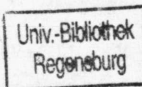
aus Regensburg

1996

*Di 96/0253*

86 / VK 5075

5873



109534883

Die Arbeit wurde angeleitet von

Herrn Prof.Dr. G. Märkl

Promotionsgesuch eingereicht am

14.06.1996

Promotionskolloquium

26.07.1996

Prüfungsausschuß

Vorsitz:

Prof.Dr. B. Dick

1. Gutachter:

Prof.Dr. G. Märkl

2. Gutachter:

Prof.Dr. A. Merz

3. Prüfer:

Prof.Dr. H. Brunner



## **Vorwort**

Der präparative Teil dieser Arbeit entstand in der Zeit von November 1992 bis Juni 1995 an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg.

Meinem sehr geschätzten Lehrer

**Herrn Prof. Dr. G. Märkl**

gilt mein aufrichtiger Dank für sein großes Engagement und zahlreiche wertvolle Anregungen, die entscheidend zum Gelingen der Arbeit beitrugen.



## ***Meinen Eltern***



THE clouds... NEVER EXPECT IT...

WHEN IT RAINS

BUT THE SEA CHANGES COLOURS...

BUT THE SEA...

DOES NOT CHANGE.

aus *Edge of Seventeen* von **Stevie Nicks**



### **Anmerkung:**

Hochgestellte Ziffern mit runder Klammer verweisen auf Literaturangaben (Kap. VIII), solche ohne Klammer beziehen sich auf Fußnoten auf der gleichen Seite. Unterstrichene Zahlen nach Verbindungsnamen verweisen auf abgebildete Strukturformeln und werden im Text auch anstelle der vollständigen Bezeichnung verwendet.

*Als Abkürzungen werden im Text verwendet:*

Abb.	Abbildung
abs.	absolut (wasserfrei)
aliph	aliphatisch
Ausb.	Ausbeute
Bz	Benzyl
chem.	chemisch
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	N,N-Dimethylformamid
$\Delta$	Umsetzung unter Erwärmen
Et	Ethyl
et. al.	Verweis auf weitere Coautoren im Literaturverzeichnis
Ether	Diethylether
Fur	Furyl
Gew.-%	Gewichtsprozent
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
Kap.	Kapitel
konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
Me	Methyl
u. Mitarb.	und Mitarbeiter (Namen siehe Literaturverzeichnis)
n-Bu	n-Butyl
n-Pn	n-Pentyl
n-Pr	n-Propyl

olef	olefinisch
PE	Petrolether (Siedebereich 40-60°C)
Ph	Phenyl
proz.	prozentig
quart.	quartär
rel. Int.	relative Intensität
R. T.	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
t-Bu	tertiär-Butyl
Temp.	Temperatur
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Vak.	Vakuum
Vers.	Versuch
Yosh	2,4,6-Tri(tertiärbutyl)phenyl
Zers.	Zersetzung



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>I.</b>	<b>Einleitung und Themenstellung</b>	<b>1</b>
<b>II.</b>	<b>Darstellung furylsubstituierter Verbindungen als Vorstufen für Makrocyclen</b>	<b>15</b>
II.1.	Synthesestrategien	15
II.2.	Synthese von Di(2-furyl)phosphanen ( <u>41</u> )	17
II.3.	Darstellung von Di(2-furyl)methan ( <u>44</u> )	21
II.4.	Darstellung von 1,2-Di(2-furyl)ethylen ( <u>45</u> )	23
<b>III.</b>	<b>Darstellung und Reaktionen der 5,5'-Dilithiumderivate von Di(2-furyl)methan (<u>44</u>), 1,2-Di(2-furyl)ethylen (<u>45</u>) und den Di(2-furyl)phosphanen <u>41</u></b>	<b>29</b>
III.1.	Metallierung der Di(2-furyl)phosphane <u>41</u>	29
III.2.	Untersuchung der Metallierung von Di(2-furyl)methan ( <u>44</u> ) zu 5,5'-Dilithium-di(2-furyl)methan ( <u>53</u> )	32
III.3.	Untersuchung der Metallierung von 1,2-Di(2-furyl)ethylen ( <u>45</u> ) mit n-Butyllithium	35
III.3.1.	Umsetzung des Metallierungsprodukts mit Chlortrimethylsilan	35
III.3.2.	Umsetzung des Bismetallierungsprodukts von <u>45</u> mit Chlordiphenylphosphan	39

III.3.3.	Umsetzung des bismetallierten 1,2-Di(2-furyl)ethylens ( <u>45</u> ) mit Chlorameisensäureethylester	40
III.3.4.	Umsetzung des 5,5'-Dilithiumderivats von <u>45</u> mit Tri(n-butyl)zinncchlorid	43
IV.	<b>Zur Chemie der Difurylverbindungen <u>51</u>, <u>61</u>, <u>63</u> und <u>69</u></b>	<b>49</b>
IV.1.	Umwandlung der Di(2-furyl)phosphane <u>51</u> in die Phosphanoxide <u>70</u>	49
IV.2.	Darstellung von Phosponiumsalzen der Difurylphosphane <u>51</u> und <u>61</u>	50
IV.3.	Reduktion von 5,5'-Dicarbethoxy-1,2-di(2-furyl)ethylen ( <u>63</u> ) mit Lithiumaluminiumhydrid	53
IV.4.	Umsetzung von 5,5'-Bis[tri(n-butyl)zinn]-1,2-di(2-furyl)ethylen ( <u>69</u> ) mit Chlordiphenylphosphan	55
V.	<b>Untersuchungen zur Darstellung porphyrinoider Makrocyclen</b>	<b>59</b>
V.1.	Phosphaporphyrinoide	59
V.1.1.	Allgemeine Überlegungen	59
V.1.2.	Umsetzung der 5,5'-dilithiierten Di(2-furyl)phosphane <u>41</u> mit Dichlorphosphanen <u>40</u>	61
V.1.2.1.	Umsetzung von Di(2-furyl)phenylphosphan ( <u>41a</u> ) mit n-BuLi / PhPCl <sub>2</sub>	61
V.1.2.2.	Umsetzung von Di(2-furyl)tert. butylphosphan ( <u>41c</u> ) mit n-BuLi / t-BuPCl <sub>2</sub>	67
V.1.3.	Umsetzung von 2,5-Dilithiothiophen ( <u>79b</u> ) mit Dichlorphosphanen <u>40</u>	68
V.2.	Diphospha[22]porphyrinoide(1.2.1.2)	74
V.2.1.	Allgemeine Überlegungen	74
V.2.2.	Semiempirische Berechnungen	75
V.2.2.1.	Dihydrodiphosphaporphyrinogene (1.2.1.2) <u>33</u> bzw. <u>35</u>	75

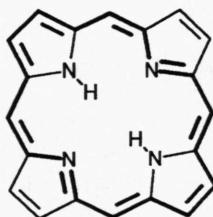
V.2.2.2.	Diphospha[22]porphyrin(1.2.1.2) <u>34</u>	78
V.2.2.3.	Schlußfolgerungen für die Synthesestrategie	80
V.2.3.	Umsetzung von 5,5'-Dilithio-1,2-di(2-furyl)ethylen mit Dichlorphosphanen <u>40</u>	81
V.2.4.	Darstellung und Reaktionen der Phosponigsäureester <u>99a-d</u>	84
V.2.4.1.	Darstellung von tert. Butylphosponigsäuredimethylester ( <u>99a</u> )	84
V.2.4.2.	Darstellung von tert. Butylphosponigsäurediphenylester ( <u>99b</u> )	85
V.2.4.3.	Darstellung von Benzylphosponigsäurediphenylester ( <u>99d</u> )	86
V.2.4.4.	Umsetzung von 2-Lithiofuran ( <u>39</u> ) mit tert. Butylphosponigsäure- diphenylester ( <u>99b</u> ) zu tert. Butyldi(2-furyl)phosphan ( <u>41c</u> )	87
V.2.5.	Umsetzung von 5,5'-Dilithio-1,2-di(2-furyl)ethylen mit Phosponigsäureestern <u>99</u>	88
V.2.5.1.	Allgemeine Beschreibung der Umsetzung und der Aufarbeitung	89
V.2.5.2.	Umsetzung von Dilithium- <i>E</i> -difurylethen mit t-BuP(OPh) <sub>2</sub> ( <u>99b</u> )	90
V.2.5.3.	Umsetzung von Dilithium- <i>E</i> -difurylethen mit BzP(OPh) <sub>2</sub> ( <u>99d</u> )	96
V.2.5.4.	Untersuchungen zur Optimierung der Umsetzungen von Dilithium- <i>E</i> -difurylethen mit den Phosponiten <u>99</u>	102
V.2.6.	Untersuchungen zur Chemie der ( <i>E,E</i> )-Dihydrodiphospha- [22]porphyrinogene(1.2.1.2) <u>35</u>	105
V.2.6.1.	Untersuchungen zur Darstellung der Bisphosphanoxide und Bisquartär- salze der ( <i>E,E</i> )-Dihydrodiphospha[22]porphyrinogene(1.2.1.2) <u>35</u>	105
V.2.6.2.	Untersuchungen zur thermolytischen Abspaltung von R = Bz	106
V.2.7.	Umsetzung von 5,5'-Dilithio-1,2-di(2-furyl)ethylen mit Di(n-butyl)zinndichlorid	108
V.3.	Untersuchungen zur Darstellung von Annulenoquinonen	112
V.3.1.	Überlegungen zur Synthesestrategie	112
V.3.2.	Umsetzung von 5,5'-Dilithio-1,2-di(2-furyl)ethylen mit Kohlensäurederivaten	115
V.3.3.	Umsetzung von 5,5'-Dilithio-1,2-di(2-furyl)ethylen mit 5,5'-Dicarbethoxy-1,2-di(2-furyl)ethylen ( <u>63</u> )	118
V.4.	Säurekatalysierte Kondensation von 1,2-Di(2-furyl)ethylen ( <u>45</u> ) mit Acetaldehyd	119

<b>VI.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>123</b>
<b>VII.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>133</b>
VII.1.	Allgemeine Arbeitstechniken	133
VII.2.	Spektren und Analysen	134
VII.3.	HPLC-Untersuchungen	136
VII.4.	Versuchsvorschriften	138
VII.5.	Semiempirische Berechnungen	171
<b>VIII.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>173</b>
<b>IX.</b>	<b>Danksagung</b>	<b>185</b>

## I. Einleitung und Themenstellung

Die Chemie der Porphyrine, die seit über hundert Jahren im Schnittpunkt interdisziplinärer Forschung steht, hat durch die Entdeckung einer Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten in den letzten Jahren einen außerordentlichen Aufschwung erfahren.

Als die Stammverbindung „Porphyrin“ wird nach den seit 1986 geltenden IUPAC-Nomenklaturregeln der abgebildete Porphinring 1 bezeichnet <sup>1)</sup>.



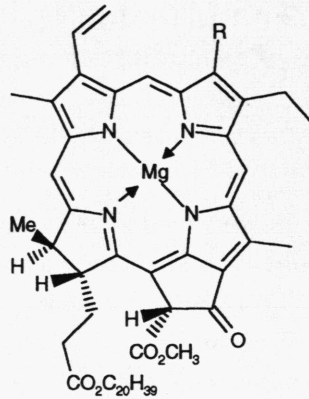
1

Abb. 1: Grundstruktur der Porphyrine

Die vier über Methinbrücken cyclisch verknüpften Pyrroleinheiten bilden ein  $22\pi$ -Elektronensystem, dessen Hauptkonjugationsweg (in der Abb. fett gedruckt) jedoch nur  $18\pi$ -Elektronen umfaßt, wodurch 1 gemäß der  $(4n+2)$ -Regel nach E. HÜCKEL <sup>2)</sup> als aromatisches System aufzufassen ist.

Während der Grundkörper 1 in der Natur nicht auftritt, spielen bestimmte hochsubstituierte Metalloporphyrine bei biochemischen Prozessen in der Pflanzen- und Tierwelt eine entscheidende Rolle <sup>3)</sup>.

Einer der am weitesten verbreiteten Naturstoffe ist der grüne Pflanzenfarbstoff Chlorophyll 2, der den Photosyntheseprozess durch Lichtabsorption einleitet.

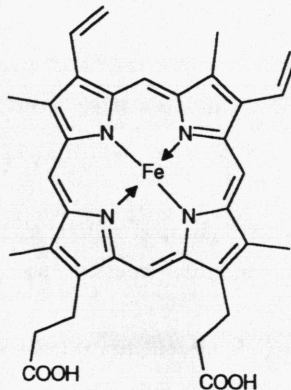


2

Abb. 2: Chlorophyll a:  $R = \text{Me}$ , Chlorophyll b:  $R = \text{CHO}$

Der aromatische Charakter der Verbindung 2 wird durch die Komplexierung mit Magnesium(II) als Zentralion sowie durch das Vorliegen der Dihydroform an einem der beiden peripheren Pyrrolringe nicht beeinträchtigt.

Mit dem Chlorophyll in struktureller Hinsicht verwandt ist das Häm 3, das die reaktiven Zentren im Protein Hämoglobin, dem roten Blutfarbstoff der Wirbeltiere, bildet.



3

Abb. 3: Häm, prosthetische Gruppe im Hämoglobin

Als Metallion fungiert hier Eisen(II), an das der Sauerstoff beim Transport im Blutkreislauf gebunden wird <sup>4)</sup>.

Erwartungsgemäß hat sich die medizinische Forschung intensiv mit der Wirkungsweise von Porphyrinen im menschlichen Organismus beschäftigt. Galt das Augenmerk zunächst vor allem der eine Störung des Hämoglobinstoffwechsels auslösenden Erbkrankheit Porphyrrie <sup>5)</sup>, so konzentriert sich heute das Interesse vornehmlich auf den Einsatz bestimmter Porphyrine in der photodynamischen Tumorthherapie (PDT) <sup>6)</sup>.

So läßt sich beispielsweise im Tumorgewebe das Hämatoporphyrin 4 anreichern, das bei Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von ca. 630 nm Singulett-Sauerstoff bildet, der die betroffenen Zellen abtötet <sup>7)</sup>. In neueren Arbeiten wird die photodynamische Wirkung von 4 mit der Cytotoxizität von *cis*-Platin kombiniert, indem der im malignen Gewebe angereicherte Komplex 5 bestrahlt wird <sup>8)</sup>.

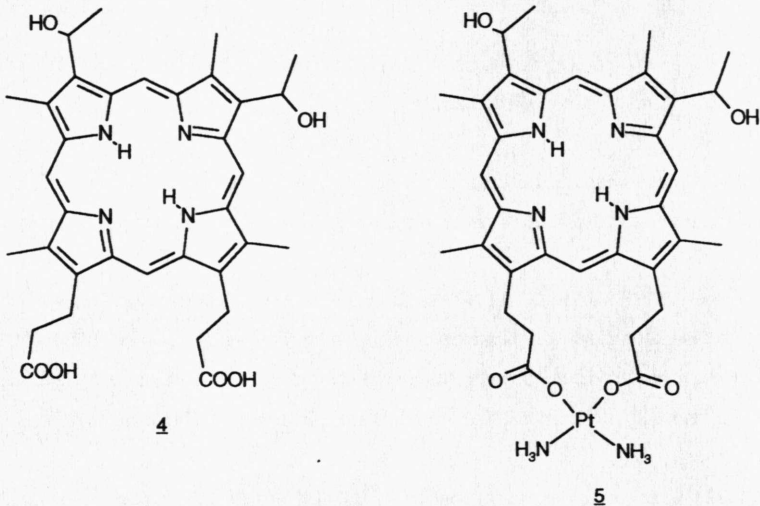
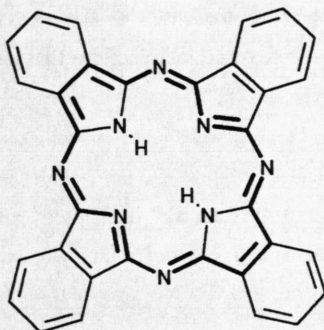


Abb. 4: Porphyrine und Porphyrinkomplexe für die photodynamische Therapie

Auch in der industriellen Forschung finden Porphyrine und verwandte Verbindungen in zunehmendem Maße Verwendung. Als Beispiele seien künstliche Rezeptoren auf der Basis von Metalloporphyrinen <sup>9)</sup> oder der Einsatz von Chiropteroporphyrinen als Katalysatoren <sup>10)</sup> genannt.



In diesem Zusammenhang sei besonders auf die mit den Porphyrinen strukturverwandten Phthalocyanine 6 hingewiesen, die als Farbstoffpigmente <sup>11)</sup> und als eindimensionale organische Leiter <sup>12, 13)</sup> eingesetzt werden.



6

Abb. 5:      *Struktur der Phthalocyanine*

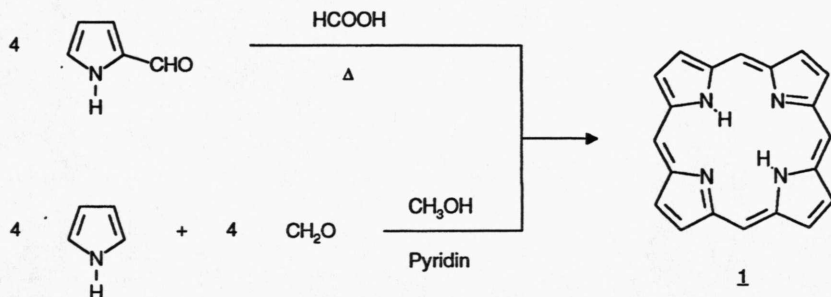
Obwohl es Untersuchungen auf dem Gebiet der Porphyrine bereits im frühen 19. Jahrhundert gab, gelang der Durchbruch bei Strukturaufklärung und Synthese erst etwa hundert Jahre später.

Nachdem bereits 1915 an R. WILLSTÄTTER für seine „Untersuchungen über Pflanzenfarbstoffe, besonders das Chlorophyll“ der Nobelpreis verliehen worden war, erhielt 1930 H. FISCHER, der als einer der bedeutendsten Pioniere auf dem Gebiet der Porphyrinforschung gilt, für seine „Arbeiten über die Struktur der Blut- und Blattfarbstoffe und Hämintotalsynthese“ <sup>14)</sup> die gleiche Auszeichnung.

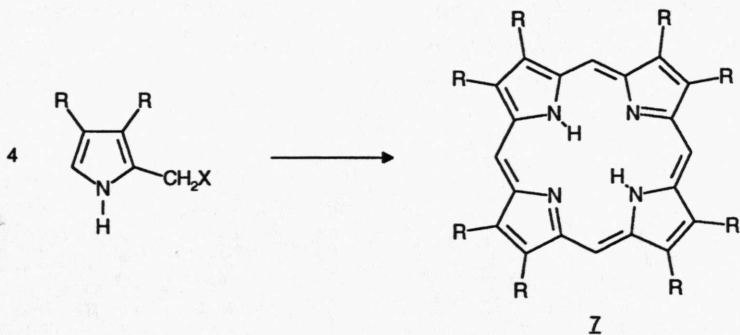
H. FISCHER war es auch, der zusammen mit W. GLEIM im Jahre 1935 über die erste Darstellung des unsubstituierten Porphyrins 1 berichtete <sup>15)</sup>. Durch Kondensation von 2-Formylpyrrol in siedender Ameisensäure erhielten sie 1 als dunkelrote Blättchen in einer Ausbeute von 0.026%.

Fast gleichzeitig veröffentlichte P. ROTHEMUND die Synthese von 1 ausgehend von Pyrrol und Formaldehyd in Methanol, Ausb. 0.021% <sup>16)</sup>.





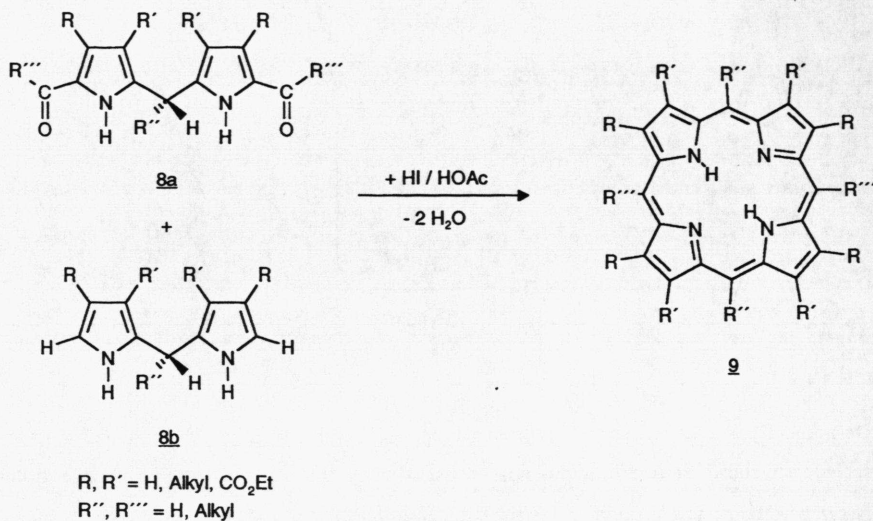
Derartige Cyclotetramerisationsverfahren wurden im Laufe der Zeit verbessert und auf verschiedenste substituierte Porphyrine ausgedehnt. Analog zum Aufbau von Porphyrinen in der Natur wird dabei von Monopyrrolen mit kondensationsfähigen  $\alpha$ -Substituenten ausgegangen, wobei sich die Cyclisierungsreaktion als thermodynamisch begünstigt erweist <sup>17)</sup>.



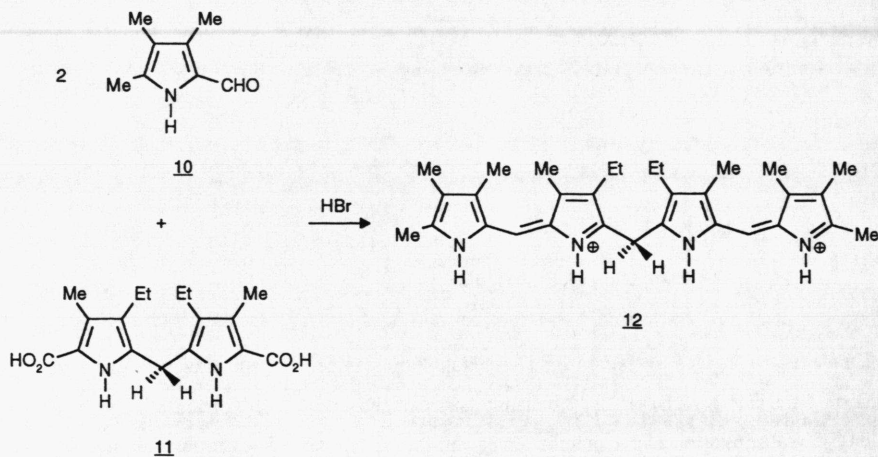
$\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}$

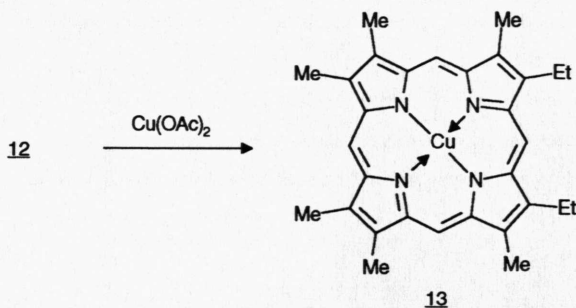
$\text{X} = \text{OH}, \text{OMe}, \text{OAc}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NR}_2 \text{ u.a.}$

Ein weiteres gängiges Verfahren zur Darstellung von symmetrisch substituierten Porphyrinen **9** ist die nach S.F. MACDONALD <sup>18)</sup> benannte säurekatalysierte (2+2)-Kondensation von speziellen 5,5'-substituierten Dipyrrromethanen **8a** mit den entsprechenden unsubstituierten Dipyrrromethanen **8b**.



Für die Synthese unsymmetrisch substituierter Porphyrine bietet sich der Aufbau von linearen Tetrapyrrolen an, die nach A.W. JOHNSON u. I.T. KAY<sup>19)</sup> intramolekular cyclisiert werden. Man macht sich dabei den Templateffekt von Kupfer(II)-Ionen zunutze und erhält das freie Porphyrin durch Ansäuern des Chelatkomplexes.





Bei allen bisher aufgeführten Porphyrinen blieb die Grundstruktur von 1, nämlich der 18  $\pi$ -Elektronen umfassende Hauptkonjugationsweg, erhalten. Entsprechend kann man 1 als Diaza[18]annulen auffassen, das durch je zwei NH- und Vinylgruppen überbrückt ist. Durch die im Vergleich zum [18]-Annulen 14 (dargestellt von F. SONDHEIMER<sup>20</sup>) stark eingeschränkte Beweglichkeit ist das Porphyrin 1 weit weniger reaktiv.

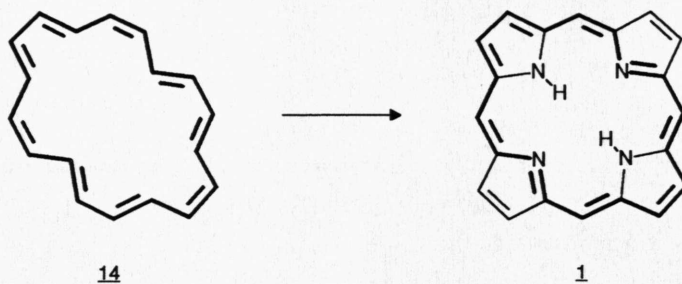


Abb. 6: Ableitung des Porphyrins 1 aus dem [18]-Annulen 14

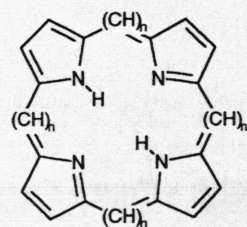
Durch Veränderung des Hauptkonjugationswegs von 1 gelangt man zu sogenannten porphyrinoiden Systemen, wobei jedoch zur Beibehaltung des aromatischen Charakters stets die Zahl von  $(4n+2)$   $\pi$ -Elektronen erreicht werden muß. Neben der entsprechenden Verlängerung des Kohlenstoffgerüsts - in Analogie zu den Annulenen - kann auch der Stickstoff beispielsweise durch die Heteroatome Sauerstoff oder Schwefel ersetzt werden.

Dabei sind folgende Bezeichnungen üblich:

Unter einem **Porphyrin-Homologen** versteht man einen um eine jeweils gleiche Anzahl von Methinbrücken erweiterten Porphinring 1.

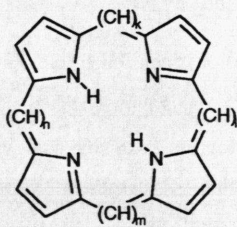
Dagegen müssen die **Porphyrin-Analogen** lediglich die Bedingung erfüllen, daß die Gesamtzahl der eingefügten Methineinheiten ein Vielfaches von vier beträgt.

Die **dikationischen Porphyrinoide** erhält man formal ausgehend von den Analogen, indem der Stickstoff protoniert, methyliert oder durch Heteroatome - bevorzugt aus der VI. Hauptgruppe - ersetzt wird.



$$n = 1, 2, 3, \dots$$

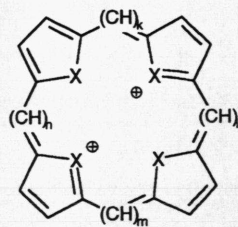
Homologe



$$k + l + m + n = 4N$$

$$N = 1, 2, 3, \dots$$

Analoge



$$k + l + m + n = 4N$$

$$N = 1, 2, 3, \dots$$

dikationische Porphyrinoide

X = NH, NMe, O, S, Se etc.

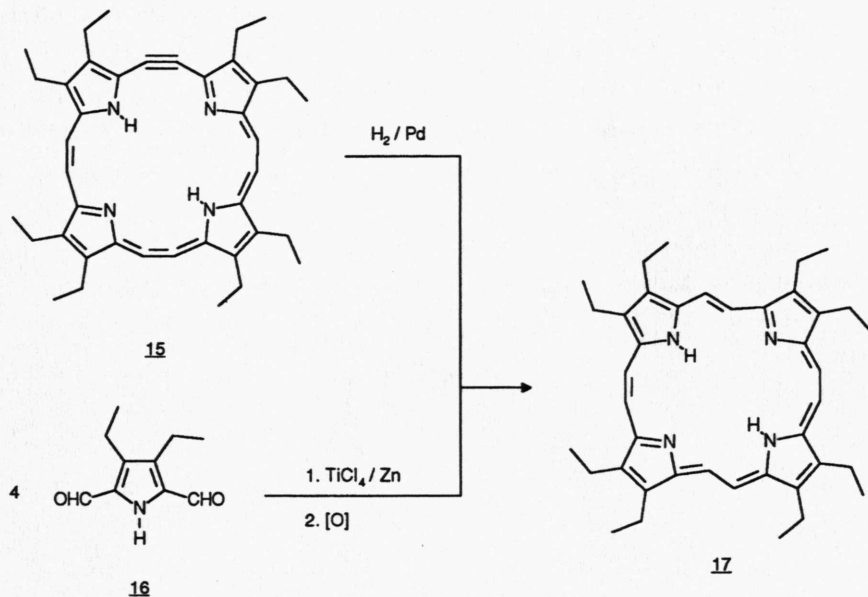
Abb. 7: Porphyrinoide Systeme

Nach einem Vorschlag von B. FRANCK<sup>21)</sup> verwendet man folgende Nomenklatur:

**[Anzahl der  $\pi$ -Elektronen]Porphyrin(k.l.m.n)**

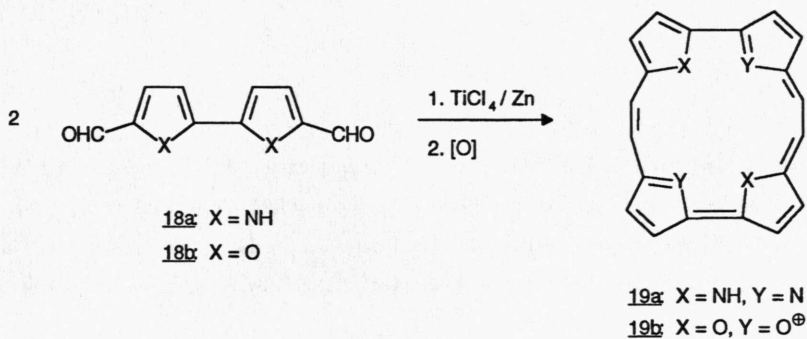
Das Porphyrin 1 stellt das kleinste Porphyrin-Homologe dar und ist daher als [18]Porphyrin(1.1.1.1) zu bezeichnen.

Das nächsthöhere Homologe, [22]Porphyrin(2.2.2.2), wurde 1990 von E. VOGEL u. Mitarb. auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. Sie synthetisierten die oktaethylsubstituierte Verbindung 17 durch Lindlar-Hydrierung des Acetylen-Kumulen-Porphyrinoids 15<sup>22)</sup> sowie durch reduktive Carbonylkupplung des Bisaldehyds 16 mit niedervalentem Titan (McMurry-Kupplung)<sup>23)</sup>, wobei in beiden Fällen die cis, trans, cis, trans - Konfiguration erhalten wurde.



Die höheren Homologen mit  $n = 3$  und  $n = 5$  waren schon einige Jahre zuvor von B. FRANCK et. al. dargestellt worden <sup>21, 24</sup>.

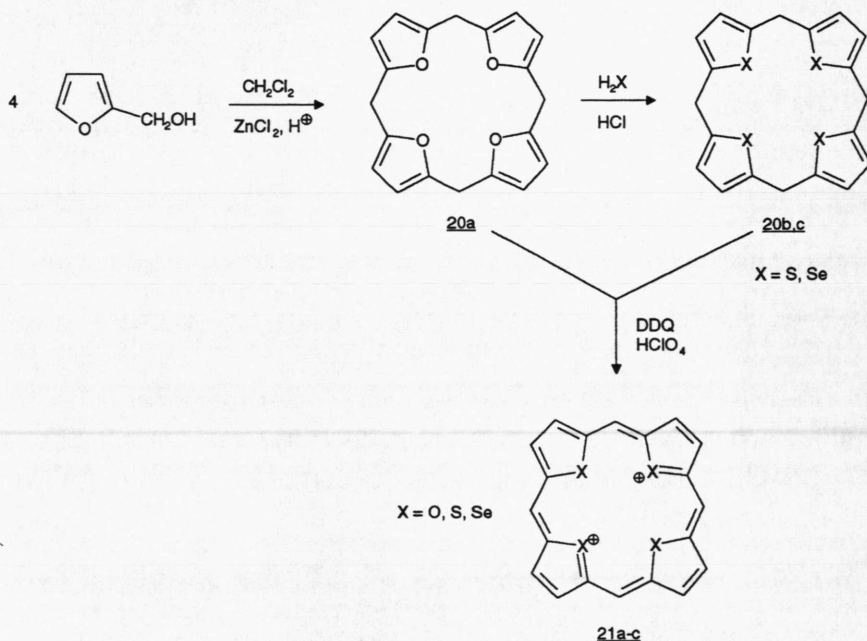
Über die Darstellung des einfachsten Porphyrin-Analogen berichtete 1986 ebenfalls E. VOGEL <sup>25</sup>. Das [18]Porphyrin(2.0.2.0) 19a, das Porphycen genannt wird, erhielt er wiederum durch McMurry-Kupplung des entsprechenden Bisaldehyds 18a und anschließende Oxidation.



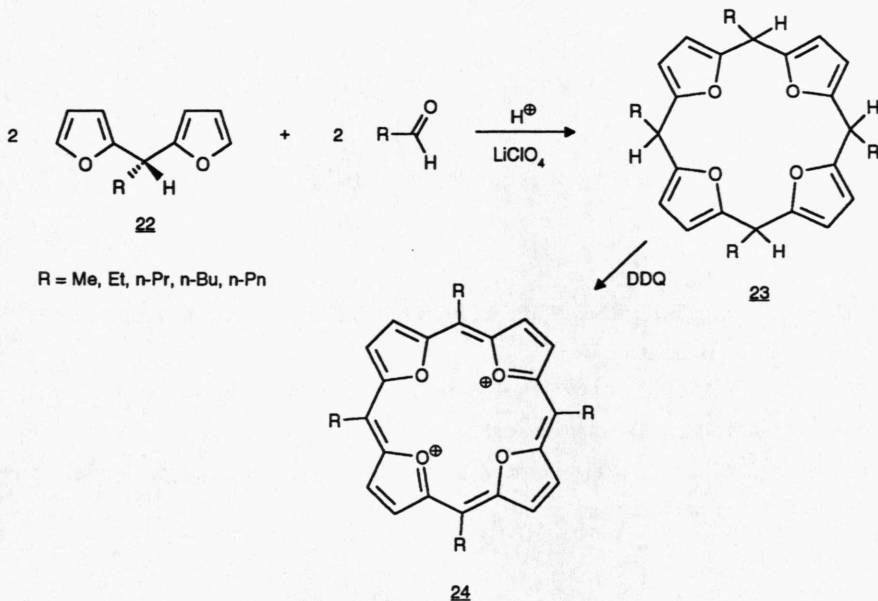
Den Zugang zu den einfachsten dikationischen Porphyrinoiden eröffneten 1988/89 wiederum E. VOGEL u. Mitarb.<sup>26)</sup> Der Weg führte dabei jeweils über das Tetraoxaporphyrinogen 20a, das am besten durch eine biomimetische Kondensation von Furfurylalkohol dargestellt wird.

Die entsprechenden Tetrathia- bzw. Tetraselenaverbindungen 20b u. 20c werden ausgehend von 20a durch Austauschreaktionen (Einleiten von Schwefel- bzw. Selenwasserstoff im sauren Milieu) erhalten.

Zum Tetrahetero[18]porphyrin(1.1.1.1)dikation 21a-c gelangt man dann in allen Fällen durch Oxidation des Porphyrinogens 20a-c mit DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon).



Einige Jahre später gelang E. VOGEL et. al.<sup>27)</sup> dann auch die Einführung von Alkylsubstituenten in die meso-Positionen des Tetraoxa[18]porphyrin(1.1.1.1)dikations 21a. Das entsprechende Porphyrinogen 23 wird durch säurekatalysierte Kondensation von 1,1'-Di(2-furyl)-alkanen 22 mit Aldehyden erhalten; Oxidation mit DDQ liefert wiederum die tetraalkylsubstituierten Porphyrindikationen 24.



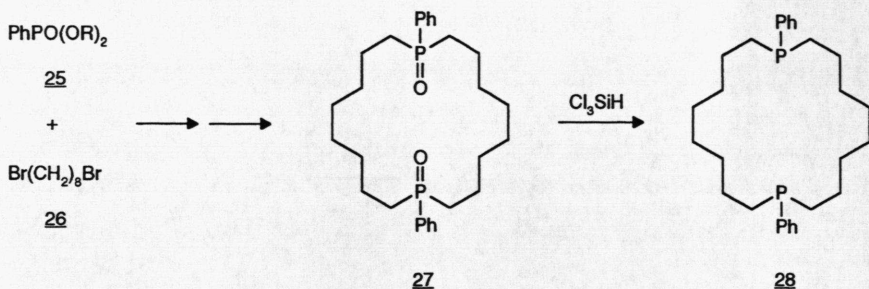
Obwohl auf dem Gebiet der porphyrinoiden Makrocyclen insbesondere in den letzten zehn Jahren gewaltige Fortschritte in der Synthese erzielt wurden, blieb noch manche interessante Variante unerforscht. So ist es bislang nicht gelungen, Phosphor in die porphyrinoiden Systeme einzubauen.

Prinzipiell muß dabei zwischen dem Ersatz von meso-C-Atomen durch P-Atome und dem Aufbau von Phospholstrukturen (Ersatz der gängigen Heteroatome an den Fünfring-Einheiten durch Phosphor, beispielsweise durch O/P-Austausch an dikationischen Tetraoxaporphyrinen) unterschieden werden.

Phosphamakrocyclen ohne aromatischen Charakter sind dagegen seit mehr als 20 Jahren bekannt.

Über die Darstellung des ersten (nicht komplexierten) Phosphamakrocyclus berichteten 1974 T.H. CHAN u. B.S. ONG<sup>28)</sup>. In einer zweistufigen Michaelis-Arbuzov-Reaktion setzten sie den Phenylphosphonsäuredialkylester **25** und 1,8-Dibromoctan (**26**) zum Makrocyclus **27** um. Reduktion der Bisphosphanoxidstruktur mit Trichlorsilan führte dann zum Bisphosphinomakrocyclus **28**.

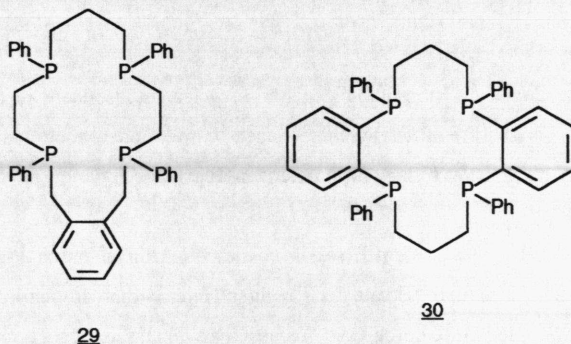




Nahezu gleichzeitig beschrieben 1977 zwei Arbeitsgruppen die Synthese der ersten, sehr ähnlichen Tetraphosphinomakrocyclen.

W. ROSEN u. T.A. DELDANNO<sup>29)</sup> erhielten den Makrocyclus 29 durch Dekomplexierung des entsprechenden Nickel(II)-Komplexes mit Natriumcyanid.

E.P. KYBA u. Mitarb.<sup>30)</sup> stellten ihren Makrocyclus 30 in einer mehrstufigen Synthese ohne Komplexierung eines Metallions dar.

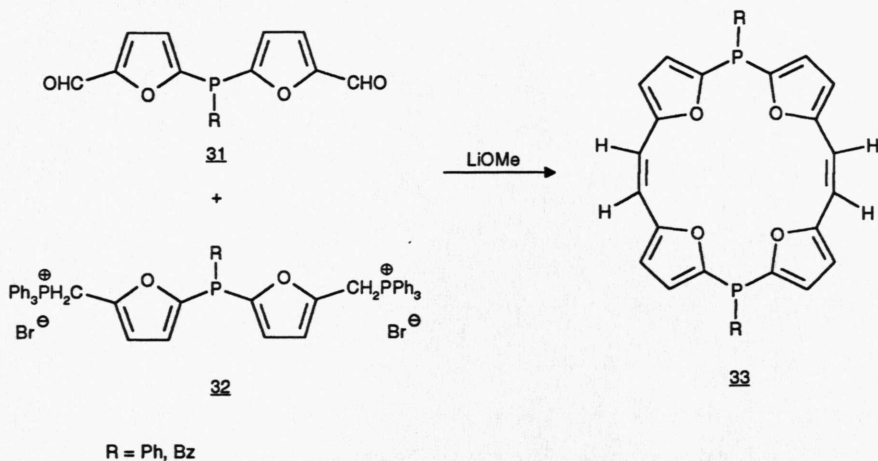


In den folgenden Jahren wuchs die Zahl makrocyclischer Oligophosphate rasch an, wobei vor allem der Arbeitskreis von E. KYBA einen großen Beitrag leistete<sup>31)</sup>. Von besonderem Interesse waren hierbei die Auswirkungen verschiedener Kombinationen von eingebauten Heteroatomen auf das Komplexierungsverhalten der Makrocyclen gegenüber Metallionen.

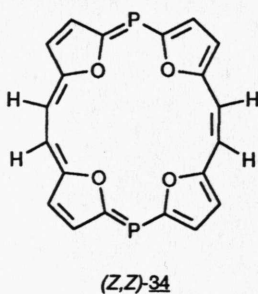
U. STRIEBL beschrieb 1993 in seiner Dissertation<sup>32)</sup> erstmals eine ganze Reihe von Phosphamakrocyclen mit porphyrinogener Struktur.

Insbesondere erhielt er in einer Bis-Wittig-Reaktion des Dialdehyds 31 mit dem Bisphosphoniumsalz 32 und Lithiummethanolat als Base das Dihyrodiphospha[22]porphyrin(1.2.1.2) 33 in der (Z,Z)-Konfiguration.



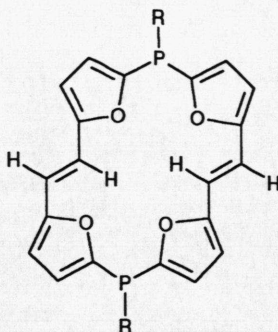


Eine Abspaltung der Reste R, die zum aromatischen (Z,Z)-Tetraoxa-5 $\lambda^3$ ,16 $\lambda^3$ -diphospha-[22]porphyrin(1.2.1.2) **34** führen würde, gelang jedoch bis jetzt nicht.



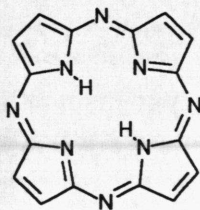
Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen weitere potentielle Wege zu Di- und Tetraphosphaporphyrinen zu untersuchen.

So sollte beispielsweise geklärt werden, ob das (E,E)-konfigurierte Isomer von **33**, das Dihydrodiphospha[22]porphyrin(1.2.1.2) **35**, aufgrund seiner räumlichen Struktur eine Aromatisierung unter Bildung von (E,E)-**34** (im Vergleich zu **33**) begünstigt.

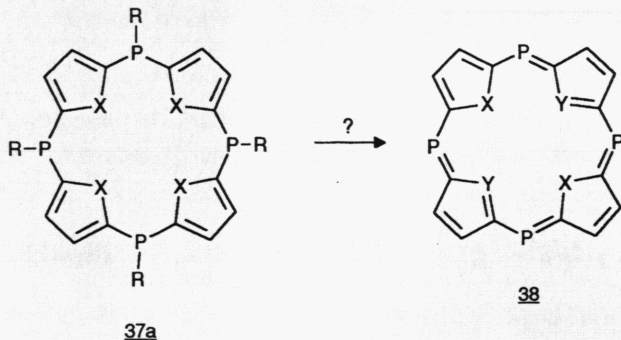


35

Weiterhin sollte die Synthese von Tetraphosphaporphyrinogenen vom Typ 37a untersucht werden, die durch geeignete weitere Umsetzungen möglicherweise einen Zugang zum Tetraphospha[18]porphyrin(1.1.1.1) 38, dem P-überbrückten Analogon des bereits seit längerer Zeit bekannten Porphyrzins 36<sup>17)</sup>, erschließen könnten.



36



37a

38

X = z.B. O, S, NH, NMe

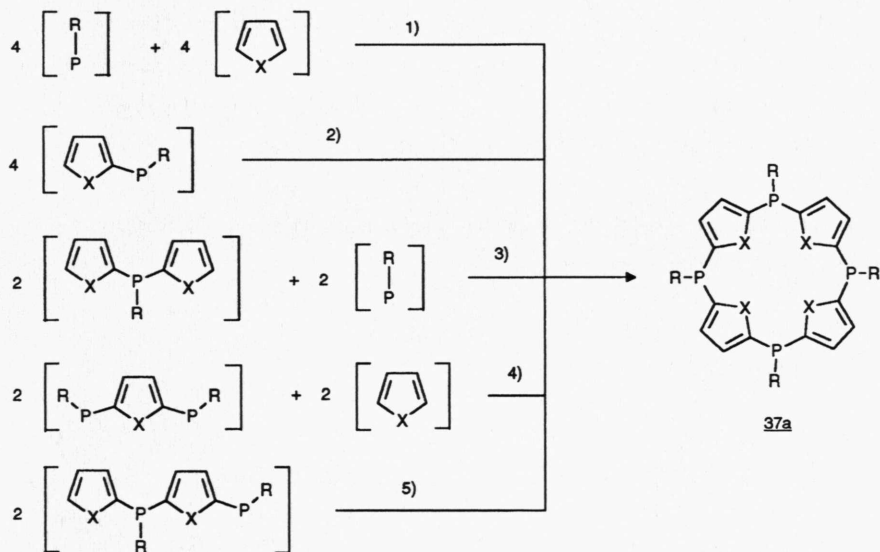
Y = z.B. O, S, N, NMe

## II. Darstellung furylsubstituierter Verbindungen als Vorstufen für Makrocyclen

### II.1. Synthesestrategien

Für den Aufbau von Makrocyclen mittlerer Ringgröße, wie in der Einführung als Ziel genannt, stehen grundsätzlich mehrere theoretische Möglichkeiten zur Verfügung, die sich zunächst einmal in der Größe und Anzahl der Ausgangsmoleküle, aus denen der Ring aufgebaut werden soll, unterscheiden.

Beispielsweise könnte man den symmetrisch aufgebauten Tetraphosphamakrocyclus 37a aus folgenden „Moleküleinheiten“ zusammensetzen:



In diesem Falle stehen also formal fünf verschiedene Wege zu 37a zur Verfügung, wobei an den Verknüpfungsstellen natürlich geeignete funktionelle Gruppen eingefügt werden müssen.

Der synthetisch am einfachsten zu beschreitende Weg ist zweifellos Methode 1), da die relativ kleinen Ausgangsmoleküle bereits zur Verfügung stehen bzw. leicht darzustellen sein sollten. Dem steht jedoch der Nachteil gegenüber, daß sich aus kleinen Einheiten eine größere Vielfalt an Ringstrukturen unterschiedlicher Größe aufbauen läßt, deren Bildung die Ausbeute an 37a beschränken sollte.

Weg 2) weist zusätzlich noch den Nachteil auf, daß hierzu zwei verschiedene geeignete funktionelle Gruppen in das eine Molekül eingeführt werden müßten.

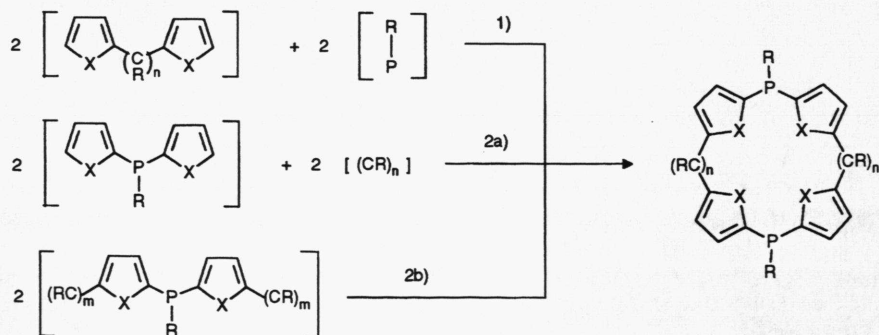
Die Wege 3) und 4) sind als prinzipiell gleichwertig zu betrachten, doch sollten sich für die Darstellung der jeweils größeren Einheit bei Weg 3) angesichts bereits in der Literatur beschriebener Verbindungen dieses Typs günstigere Perspektiven ergeben.

Dagegen wird Weg 5) wegen der schwer zu realisierenden Darstellung geeigneter Ausgangsverbindungen nicht in Betracht gezogen.

Hat man sich für den Syntheseweg entschieden (in diesem Falle Weg 3) und mit Einschränkungen Weg 1)), so bleibt noch die Frage nach einer geeigneten Verknüpfung der Moleküle. Aus später noch näher zu erläuternden Gründen wird hierbei eine rasch und quantitativ ablaufende Umsetzung benötigt.

Dafür kommen hier vor allem metallorganische Reagentien in Betracht, mit denen der heteroaromatische Fünfring jeweils in  $\alpha$ -Stellung zum Heteroatom metalliert werden kann. Anschließende Umsetzung mit geeigneten Phosphorverbindungen (z.B. tert. Dihalogenphosphanen) sollte dann die gewünschte Verknüpfung der „Bausteine“ liefern.

Das geschilderte Synthesekonzept sollte sich ebensogut auf Diphosphamakrocyclen des folgenden Typs anwenden lassen (Weg 1)):



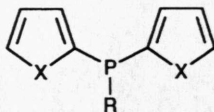
$(CR)_n$  steht dabei für eine Einheit mit einem oder mehreren Kohlenstoffatomen, z.B.  $-CH_2-$  oder  $-CH=CH-$ .

Daneben wäre als Alternative aber auch die Verknüpfung an der Stelle „ $(CR)_n$ “ durch Ausbildung einer „Brücke“ zwischen den 5,5'-Positionen der Heteroarylringe zu berücksichtigen. Dies könnte sowohl durch direkte Substitution am Heteroaromaten beim Ringschluß (Weg 2a)) als auch durch Einführung geeigneter funktioneller Gruppen  $(CR)_m$  (z.B. Aldehydfunktion) vor der Cyclisierungsreaktion geschehen (Weg 2b)).

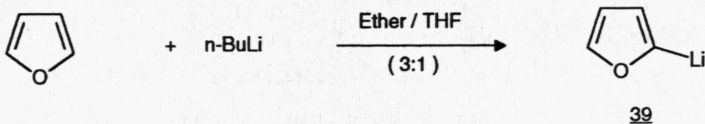
Im folgenden wird die Darstellung einiger für die genannten Synthesestrategien benötigter Di-heteroarylverbindungen beschrieben.

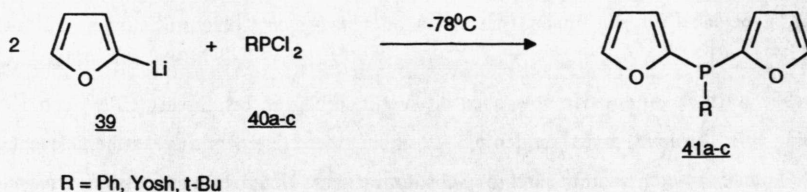
## II.2. Synthese von Di(2-furyl)phosphanen (41)

Einen möglichen Grundbaustein für die Synthese von Phosphaporphyrinoiden stellen die tert. Phosphate folgenden Typs dar:



R kann dabei ein Alkyl- oder Arylrest sein, X steht für ein Heteroatom (O, S, NMe). Wir beschränkten uns auf die Darstellung von Di(2-furyl)phosphanen mit drei verschiedenen Resten R nach einer von U. STRIEBL<sup>32)</sup> optimierten Methode:

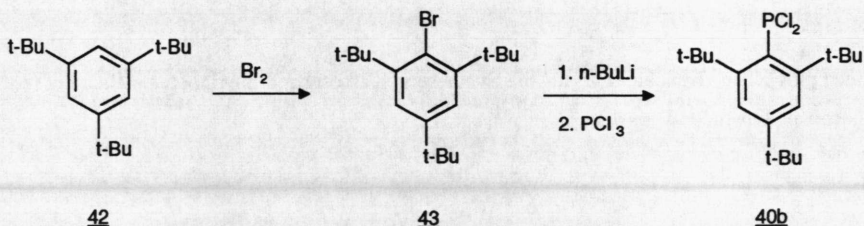




Von den zur Synthese benötigten Dichlorphosphanen ist nur 40a (R = Ph) käuflich, die Darstellung von 40b (R = Yosh) und 40c (R = t-Bu) wird nachfolgend beschrieben.

### 2,4,6-Tri(tert.butyl)phenyldichlorphosphan (40b)

Das Dichlorphosphan 40b wird in einer zweistufigen Synthese dargestellt. Ausgehend von 1,3,5-Tri(tert.butyl)benzol (42)<sup>33</sup> erhält man durch Bromierung in Trimethylphosphat 1-Brom-2,4,6-tri(tert.butyl)benzol (43)<sup>34</sup>. Metallierung von 43 mit n-Butyllithium bei  $-78^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran und Umsetzung mit Phosphortrichlorid<sup>35</sup> liefert 40b als farblose, kristalline Verbindung, Schmp.  $70\text{--}71^\circ\text{C}$ .



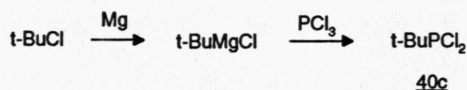
IR (KBr) 40b:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3050 (\text{CH}_{\text{arom}}, \text{w}), 2960, 2930, 2870 (\text{CH}_{\text{aliph}}, \text{s}), 1585, 1520 (\text{C}=\text{C}, \text{s})$

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) 40b:

$\delta[\text{ppm}] = 1.3 (\text{s}, 9\text{H}, \text{para-t-Bu-H}), 1.6 (\text{s}, 18\text{H}, \text{ortho-t-Bu-H}), 7.4 (\text{d}, {}^4J(\text{PH}) = 4 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{meta-H})$

### tert-Butyldichlorphosphan (40c)

Das Dichlorphosphan 40c wird in einer Grignard-Reaktion durch Umsetzung von tert.-Butylmagnesiumchlorid mit Phosphortrichlorid in Ether erhalten<sup>36, 37</sup>. Die fraktionierende Destillation bei Normaldruck liefert eine farblose Flüssigkeit, Sdp.  $149\text{--}156^\circ\text{C}$ , die in der Vorlage erstarrt, Ausb. 64% (Lit.: Ausb. 70%<sup>36</sup> bzw. 62.8%<sup>37</sup>), Sdp.  $145\text{--}150^\circ\text{C}$ <sup>36</sup> bzw.  $139^\circ\text{C}$ <sup>38</sup>, Schmp.  $49^\circ\text{C}$ <sup>36</sup> bzw.  $51.5\text{--}52.5^\circ\text{C}$ <sup>37</sup> bzw.  $44\text{--}48^\circ\text{C}$ <sup>38</sup>) (Versuch 1).



IR (Film) 40c:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2960, 2920, 2880 (\text{CH}, \text{s}), 805 (\text{P-tBu}, \text{m})$

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) 40c:  $\delta[\text{ppm}] = 1.2 (\text{d}, {}^3\text{J}(\text{PH}) = 14 \text{ Hz})$

Zur Darstellung der Di(2-furyl)phosphane 41a-c wird das in einer Ether/THF-Mischung (v/v = 3:1) vorgelegte Furan bei  $0^\circ\text{C}$  mit einem Moläquivalent n-Butyllithium metalliert. Die in der 2-Position erfolgende Lithiierung<sup>39)</sup> wird durch Erhitzen unter Rückfluß vervollständigt.

Anschließend wird auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und das in Ether gelöste Dichlorphosphan 40a-c zuge tropft. Man rührt noch zwei Stunden bei dieser Temperatur weiter und läßt über Nacht auf Raumtemperatur kommen.

Nach Hydrolyse mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und Abziehen des Lösungsmittels werden in allen Fällen rötliche Öle erhalten, wobei das Di(2-furyl)-2,4,6-tri(tert.butyl)phenylphosphan (41b) bereits beim Anreiben kristallisiert.

Zur weiteren Reinigung wird das Di(2-furyl)phenylphosphan (41a) im Ölpumpenvakuum, das Di(2-furyl)tert.butylphosphan (41c) im Wasserstrahlvakuum destilliert. 41b wird durch dreimalige Umkristallisation aus Ethanol gereinigt (Versuche 2a-c).

<i>Physikalische Daten der Phosphane <u>41a-c</u></i>			
Verbindung	Schmp. [ $^\circ\text{C}$ ]	Sdp. [ $^\circ\text{C}$ ]	Ausbeute
<u>41a</u> (R = Ph)	---	107-109 / 0.05 Torr (Lit. <sup>32)</sup> : 103-107 / 0.01 Torr)	64% (Lit. <sup>32)</sup> : 70%)
<u>41b</u> (R = Yosh)	105-106	---	68%
<u>41c</u> (R = t-Bu)	---	136-138 / 12 Torr (Lit: 78-82 / 0.6 Torr <sup>40)</sup> bzw. 53-54 / 0.27 mbar <sup>41)</sup> )	75% (Lit: 28% <sup>40)</sup> bzw. 58% <sup>41)</sup> )

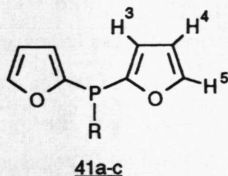
Die Ausbeute an 41c kann durch Anwendung des optimierten Syntheseverfahrens nach U. STRIEBL gegenüber den in der Literatur erzielten Werten beträchtlich gesteigert werden.



Das Vorliegen des in der Literatur noch nicht beschriebenen Phosphans **41b** wird durch das Massenspektrum bestätigt:

MS (EI, 70 eV):  $m/z = 410$  ( $M^+$ , 79%), 165 ( $M^+ - Y_{\text{osh}}$ , 100%), 57 ( $t\text{-Bu}^+$ , 44%)

*Spektroskopische Daten der Phosphane:*



#### Di(2-furyl)phenylphosphan (**41a**)

IR (Film):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3150$  ( $\text{CH}_{\text{Fur}}$ , w), 3080 ( $\text{CH}_{\text{Ph}}$ , w), 1590, 1550 ( $\text{C}=\text{C}$ , w),  
1435 ( $\text{P-Ph}$ , m)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 6.41$  (dd, 2H, 4-H), 6.76 (d,  $^3J(\text{HH}) = 3.3$  Hz, 2H, 3-H),

7.29-7.41 (m, 5H, Ph-H), 7.65 (d,  $^3J(\text{HH}) = 1.8$  Hz, 2H, 5-H)

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = -50.9$

#### Di(2-furyl)-2,4,6-tri(tert.butyl)phenylphosphan (**41b**)

IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3140$  ( $\text{CH}_{\text{Fur}}$ , w), 2960, 2870 ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ , s),  
1590, 1545, 1530 ( $\text{C}=\text{C}$ , m)

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 1.34$  (s, 27H, t-Bu-H), 6.21 (d,  $^3J(\text{HH}) = 3.3$  Hz, 2H, 3-H),

6.32 (dd, 2H, 4-H), 7.45 (d,  $^4J(\text{PH}) = 2.7$  Hz, 2H, Ph-H), 7.52 (d, 2H, 5-H)

$^{31}\text{P-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = -39.7$

#### Di(2-furyl)tert.butylphosphan (**41c**)

IR (Film):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3130$  ( $\text{CH}_{\text{Fur}}$ , w), 2970, 2910, 2880 ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ , s),  
1555 ( $\text{C}=\text{C}$ , w)



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 1.11$  (d,  $^3J(\text{PH}) = 14.0$  Hz, 9H, t-Bu-H), 6.41 (dd, 2H, 4-H),  
6.82 (d,  $^3J(\text{HH}) = 3.3$  Hz, 2H, 3-H), 7.68 (d,  $^3J(\text{HH}) = 1.8$  Hz, 2H, 5-H)

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta[\text{ppm}] = -29.1$

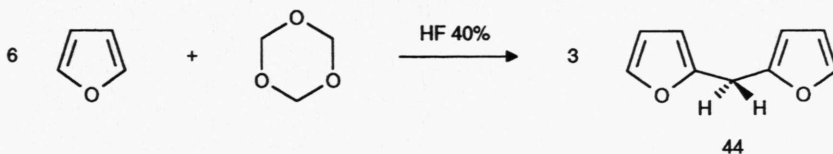
Bemerkenswert ist der  $\delta(^1\text{H})$ -Wert für das Proton in 3-Stellung am Furanring von 41b. Während das Arylphosphan 41a hier fast den gleichen  $\delta$ -Wert wie das Alkylphosphan 41c aufweist (auch für  $\text{R} = \text{Me}$  wird mit  $\delta = 6.70$  ppm ein ähnlicher Wert erhalten <sup>41)</sup>), zeigt 41b eine chem. Verschiebung um ca. 0.5 ppm zu höherem Feld, wodurch 3-H und 4-H in der  $\delta$ -Skala die Reihenfolge tauschen.

Als Ursache sind hier offensichtlich sterische Faktoren ausschlaggebend. Wie Untersuchungen an Molekülmodellen zeigen, sollte bei 41a und 41c eine Rotation um die PC-Einfachbindung zum Rest R zumindest eingeschränkt möglich sein, wohingegen dies im Falle von 41b u.a. wegen sterischer Hinderung zwischen 3-H am Furanring und den tert. Butylresten in 2- und 6-Stellung am Phenylring nicht mehr möglich erscheint.

### II.3. Darstellung von Di(2-furyl)methan (44)

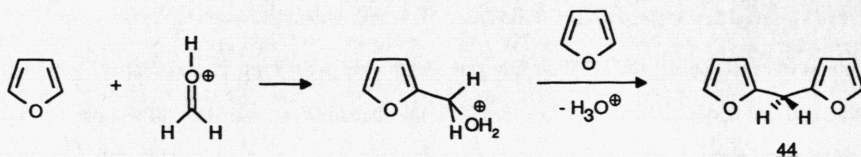
Eine mögliche Ausgangsverbindung für die Synthese von Diphosphaporphyrinoiden stellt das in der Literatur mehrfach beschriebene Di(2-furyl)methan (44) dar. Allen gängigen Synthesen ist der Nachteil gemeinsam, daß sie 44 in relativ niedrigen Ausbeuten liefern.

Am geeignetsten erschien uns die Methode von T.L. CAIRNS, B.C. MCKUSICK u. V. WEINMAYR <sup>42)</sup>.



Bei dieser Variante der säurekatalysierten Kondensation von Furan mit Formaldehyd wird Trioxan als Formaldehydquelle eingesetzt.

W.H. BROWN u. H. SAWATZKY <sup>43)</sup> schlagen für die Kondensation folgenden Mechanismus vor:



Die Umsetzung muß in Gefäßen z.B. aus Polyethylen stattfinden, da die 40%ige Flußsäure Glasgefäße rasch angreift.

Die eisgekühlte Lösung von Trioxan in Furan wird innerhalb von fünf Stunden portionsweise mit der Flußsäure versetzt. Nach weiteren drei Stunden im Eisbad und Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht liefert die Aufarbeitung ein dunkelgefärbtes Öl, das im Wasserstrahlvakuum fraktionierend destilliert wird.

Das Di(2-furyl)methan (**44**) wird als farblose Flüssigkeit erhalten, Sdp. 77-79°C / 12 Torr, Ausb. 19% (Lit. <sup>42)</sup>: Sdp. 82-84°C / 18 Torr, Ausb. 14%). Im Rückstand verbleiben oligomere und polymere Kondensationsprodukte (Versuch 3).

Die Ausbeute an **44** kann noch beträchtlich gesteigert werden, wenn man den Ansatz vor der Aufarbeitung mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen läßt (wobei allerdings das Gefäß aus Polyethylen allmählich zersetzt wird). So wurde nach fünf Tagen **44** in einer Ausbeute von 25% erhalten <sup>44)</sup>.

**IR** (Film) **44**:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3160, 3130 (\text{CH}_{\text{Fur}}, \text{w}), 2920 (\text{CH}_{\text{aliph}}, \text{w}),$   
 1600, 1505 (C=C, s)

**<sup>1</sup>H-NMR** (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS) **44**:

$\delta[\text{ppm}] = 4.0 (\text{s}, 2\text{H}, -\text{CH}_2-), 6.0 (\text{d}, {}^3\text{J}(\text{HH}) = 3 \text{ Hz}, 2\text{H}, 3\text{-H}),$   
 6.2 (dd, 2H, 4-H), 7.2 (d,  ${}^3\text{J}(\text{HH}) = 2 \text{ Hz}, 2\text{H}, 5\text{-H})$

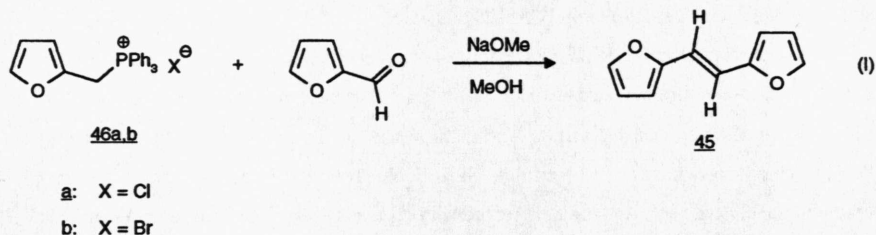
## II.4. Darstellung von 1,2-Di(2-furyl)ethylen (45)

1,2-Di(2-furyl)ethylen (45) stellt den wichtigsten Grundbaustein für die im Rahmen dieser Arbeit angestrebten Synthesen von Makrocyclen dar. Deshalb ist es angemessen, auf die Darstellung dieser Verbindung näher einzugehen.

Bereits im Jahre 1849 erhielt A. CAHOURS <sup>45)</sup> 45 als Zersetzungsprodukt beim Erhitzen von Polythiofurfural; es wurde aber nicht identifiziert.

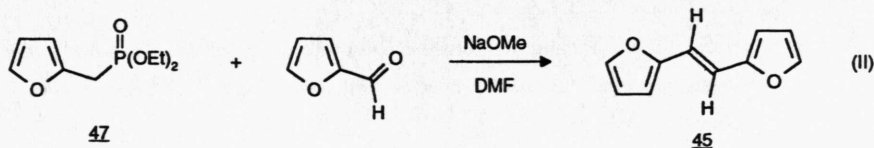
Dies gelang erst 1891 E. BAUMANN u. E. FROMM <sup>46)</sup>, die 45 als „Furfurostilben“ bezeichneten. Da es sich um eine Verbindung mit dem scharfen Schmelzpunkt von 101°C handelte, zogen die Autoren den Schluß, daß nur eines der beiden geometrischen Isomere gebildet worden war.

Ein in Bezug auf die erhaltene Ausbeute stark verbessertes Darstellungsverfahren für 45 beschrieben 1961 Y.K. YUR'EV u. D. EKKHARDT <sup>47)</sup>. Aus Furfural und (2-Furfuryl)triphenylphosphoniumchlorid (46a) erhielten sie in einer Wittig-Reaktion mit Natriummethanolat in Methanol 45 in einer Ausbeute von 49%, Schmp. 99.5-100°C.



Eine stereochemische Zuordnung des Produkts erfolgte nicht.

1965 veröffentlichten D.H. WADSWORTH et. al. <sup>48)</sup> eine Variante der Synthese nach Gleichung (II), indem sie anstelle von 46a den Phosphonsäureester 47 einsetzten:

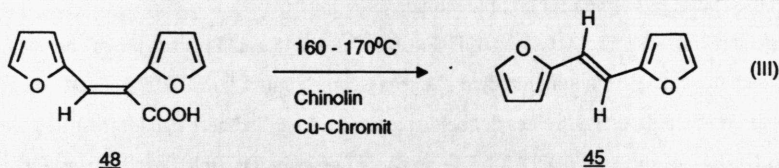


Dem dabei in einer Ausb. von 42% erhaltenen 45, Schmp. 96-98°C, ordneten sie (ohne Begründung) die *trans*-Konfiguration zu.

1967 erschienen zwei weitere Veröffentlichungen zur Darstellung von 45.

Bei dem von C.E. LOADER u. C.J. TIMMONS <sup>49)</sup> beschriebenen Verfahren handelt es sich im wesentlichen um die Synthese nach Gleichung (I), wobei Natriummethanolat durch Kalium-tert.butanolat und Methanol durch Ether ersetzt wurde. Man erhält 45 in einer Ausb. von 67%, Schmp. 98-99°C, Zuordnung zur *trans*-Konfiguration (IR-Spektrum).

Dagegen beschreiben G.M. BADGER et. al. <sup>50)</sup> eine völlig neue Methode, bei der *E*-45 durch Decarboxylierung der *E*-konfigurierten Carbonsäure 48 erhalten wird:



Obwohl der Schmelzpunkt des erhaltenen Produkts nur 90°C beträgt, ordnen die Autoren auch diesem Produkt die *trans*-Konfiguration (über UV-Spektrum) zu.

Die bislang einzige Veröffentlichung, in der auch die Darstellung des *cis*-Isomeren von 45 beschrieben wird, erschien 1969 von A.A. ZIMMERMAN et. al. <sup>51)</sup>.

45 wird auch hier gemäß Gleichung (I) dargestellt, wobei als Base zur Darstellung des Phosphinalkylens *n*-Butyllithium und als Lösungsmittel Ether eingesetzt wird. Der offenbar wichtigste Unterschied zu den bisherigen Verfahren besteht jedoch darin, daß die Umsetzung bei 80°C in einer Druckflasche (2 h) erfolgt. Nach Sublimation wird 45 in einer Ausb. von 44% erhalten; dabei liegt nach Angabe der Autoren ein *cis/trans*-Isomerengemisch im Verhältnis 3:7 vor.

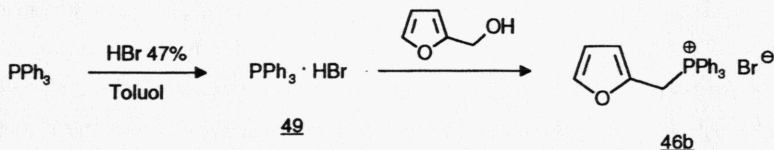
Das reine *trans*-Isomer wird durch Umkristallisation aus Hexan erhalten (Schmp. 100-101°C, keine weiteren Angaben). Der aus der Mutterlauge erhaltene Rückstand liefert nach fraktionierender Sublimation das *cis*-Isomer in 90%iger Reinheit (Schmp. 38.5-42.5°C).

Weitere Hinweise zur Darstellung von 45 waren der Chemical Abstracts-Recherche (1960 - 1992) nicht zu entnehmen.

Hiernach sollte also bei Anwendung der normalen Wittig-Reaktion gemäß Gleichung (I) das *cis*-Isomer entweder nicht gebildet werden oder es wird während der Aufarbeitung (Umkristallisation, Sublimation) entfernt.

Der von uns gewählte Syntheseweg für 45 basiert auf der Vorschrift von Y.K. YUR'EV u. D. EKKHARDT, wobei wir als Phosphoniumsalz 46b das Bromid anstelle des Chlorids einsetzten.

46b wird ausgehend von Triphenylphosphan durch folgende Umsetzungen erhalten:



Triphenylphosphoniumbromid (49) ist zwar handelsüblich, doch empfiehlt es sich, angesichts des relativ hohen Preises und der großen benötigten Menge auf die apparativ wenig aufwendige Darstellungsmethode von E. REIMANN u. E. HARGASSER<sup>52)</sup> zurückzugreifen.

Beim mehrstündigen Erhitzen von Triphenylphosphan und 47-prozentiger Bromwasserstoffsäure in Toluol am Wasserabscheider erhält man einen farblosen, kristallinen Niederschlag, der nach Absaugen, Nachwaschen mit Essigester und Trocknen 49 in 83% Ausb. liefert, Schmp. 190-195°C (Lit.<sup>52)</sup>: Ausb. 87-93%, Schmp. 202°C). Der Reinheitsgrad des Produkts ist für die folgende Umsetzung vollkommen ausreichend (Versuch 4).

Zur Darstellung von (2-Furfuryl)triphenylphosphoniumbromid (46b) nach M. KÖNIGSEDER<sup>53)</sup> wird Triphenylphosphoniumbromid (49) zusammen mit Furfurylalkohol in Acetonitril vier Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Trocknen im Ölpumpenvakuum liefert 46b als farblose, blättchenförmige Kristalle vom Schmp. 256°C (Zers.), Ausb. 82% (Lit.: Schmp. > 258°C (Zers.), Ausb. 95%) (Versuch 5).

IR (KBr) 46b:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3100 (\text{CH}_{\text{Fur}}, \text{w}), 3060, 3010 (\text{CH}_{\text{Ph}}, \text{m}),$   
 $2870, 2820, 2760 (\text{CH}_{\text{aliph}}, \text{m}), 1580 (\text{C}=\text{C}, \text{m}), 1435 (\text{P}-\text{Ph}, \text{s})$

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS) 46b:

$\delta[\text{ppm}] = 5.5 (\text{d}, {}^2J(\text{PH}) = 13 \text{ Hz}, 2\text{H}, -\text{CH}_2-), 6.1-6.3 (\text{m}, 1\text{H}, 3/4\text{-H}),$   
 $6.4-6.6 (\text{m}, 1\text{H}, 3/4\text{-H}), 7.1-7.2 (\text{m}, 1\text{H}, 5\text{-H}), 7.5-7.9 (\text{m}, 15\text{H}, \text{Ph-H})$

Zur Synthese von 1,2-Di(2-furyl)ethylen (45) in o.g. Wittig-Reaktion (Gl. I) legt man das Phosphoniumsalz 46 zusammen mit Furfural in Methanol vor und tropft unter Rückfluß innerhalb von 45 min eine Lösung von frisch dargestelltem Natriummethanolat in Methanol zu. Nach einer weiteren Stunde in der Siedehitze ist die Umsetzung noch nicht quantitativ, doch verbessert längeres Erhitzen die Ausbeute nicht mehr.

Man zieht das Lösungsmittel ab und extrahiert den Rückstand mehrmals mit Ether (unlöslich verbleibt der größte Teil des gebildeten Triphenylphosphanoxids). Nach Abziehen des Ethers wird der kristalline Rückstand zur Entfernung von nicht umgesetztem Furfural in einer Umkehrfritte mehrfach mit Wasser aufgeschlämmt. Man nimmt nochmals in Ether auf, trocknet über Natriumsulfat und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um.

Reines 45 wird schließlich durch Sublimation bei 65°C / 0.1 Torr in Form farbloser, luftempfindlicher Kristalle erhalten, Ausb. 69% (Lit. <sup>47</sup>): 49%).

Der erhaltene Schmelzpunkt ist schlecht reproduzierbar, liegt aber stets deutlich (bis zu 30°C) unter dem in der oben zitierten Literatur für das *trans*-Isomer angegebenen Wert von ca. 97-100°C. Die Erklärung dafür liefert das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, nach dem ein *E/Z*-Isomeren-gemisch vorliegt (Versuch 6).

#### Spektroskopische Daten von 45:

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS, Abb. 8):

Proton	δ[ppm], <i>trans</i> -Isomer	δ[ppm], <i>cis</i> -Isomer
1-H	6.81 (s, 2H) (Lit. <sup>51, 54</sup> ): 6.76)	6.20 (s, 2H) (Lit. <sup>51, 54</sup> ): 6.12)
3-H	6.31 (d, <sup>3</sup> J(HH) = 3.3 Hz, 2H) (Lit. <sup>51, 54</sup> ): 6.25)	6.82 (d, <sup>3</sup> J(HH) = 3.4 Hz, 2H) (Lit. <sup>51, 54</sup> ): 6.76)
4-H	6.40 (dd, 2H) (Lit. <sup>51</sup> ): 6.31)	6.45 (dd, 2H) (Lit. <sup>51</sup> ): 6.37)
5-H	7.37 (d, <sup>3</sup> J(HH) = 1.6 Hz, 2H) (Lit. <sup>51</sup> ): 7.28)	7.44 (d, <sup>3</sup> J(HH) = 1.5 Hz, 2H) (Lit. <sup>51</sup> ): 7.37)



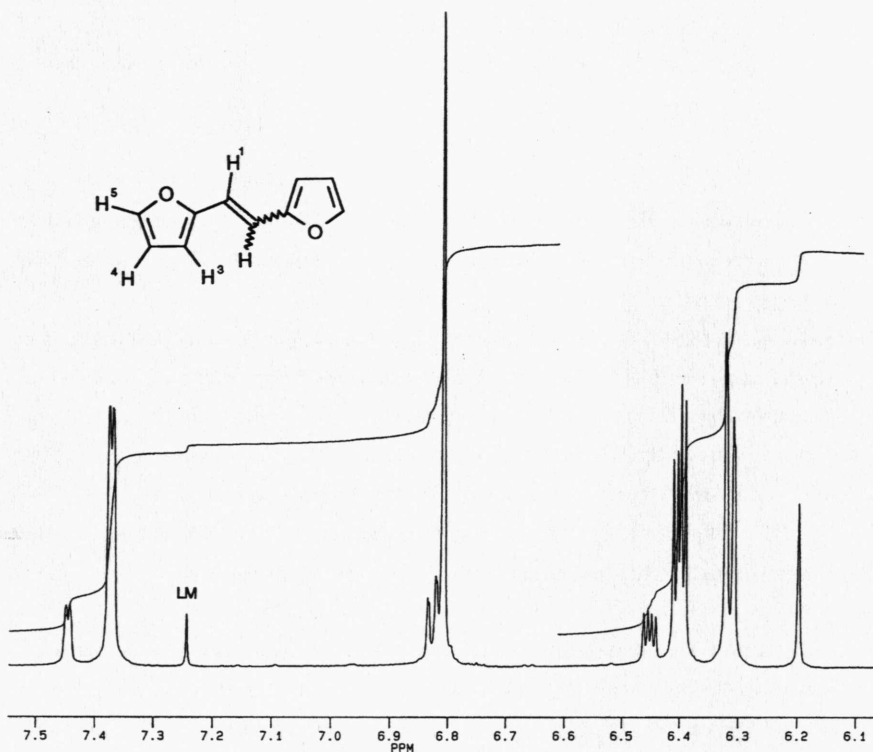


Abb. 8:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 45

Die Zuordnung der Konfiguration wurde außerdem durch die Messung der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum abgesichert. Als Werte für die Kopplungskonstanten werden erhalten:

$$^1J(\text{H}^{13}\text{C}, \text{trans}) = 159 \text{ Hz}$$

$$^1J(\text{H}^{13}\text{C}, \text{cis}) = 159 \text{ Hz}$$

$$^3J(\text{HH}, \text{trans}) = 15.9 \text{ Hz}$$

$$^3J(\text{HH}, \text{cis}) = 12.7 \text{ Hz}$$

Gemäß der Regel, daß  $^3J_{\text{trans}}$  stets größer als  $^3J_{\text{cis}}$  ist, muß die Zuordnung der Isomeren wie angegeben erfolgen.

Aus der Integration des Spektrums läßt sich das *cis/trans*-Verhältnis der Isomeren als 19 : 81 bestimmen.

IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3130 (\text{CH}_{\text{Fur}}, \text{w}), 3080 (\text{CH}_{\text{olef}}, \text{w}),$   
1610, 1590, 1555 ( $\text{C}=\text{C}$ , w)

UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\epsilon) = 318 (50\,800), 335 (43\,700)$

Die Maxima in den UV-Spektren sind nach Lit.<sup>51)</sup> für das *cis*- bzw. *trans*-Isomer nahezu identisch.

Zu der Bildung des *cis*-Isomeren zu einem Anteil von ca. 20% bleibt anzumerken, daß unter leicht abgewandelten Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen der Anteil an *Z*-45 größeren Schwankungen unterliegt.

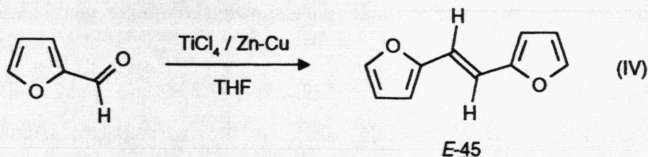
Die Gesamtausbeute (und möglicherweise auch das primäre Isomerenverhältnis) hängen stark vom Reinheitsgrad der Edukte ab. Für das *E/Z*-Verhältnis des Reinprodukts dürften außerdem die Bedingungen bei der Umkristallisation und Sublimation entscheidend sein.

Grundsätzlich wurde aber in keinem Fall die reine *trans*-Verbindung erhalten; eine genaue Bestimmung des *E/Z*-Verhältnisses wurde nicht für jeden Einzelversuch gemacht.

Bei den in den folgenden Kapiteln beschriebenen Umsetzungen mit 45 wurde stets von dem *E/Z*-Isomerengemisch nicht genau bekannter Zusammensetzung ausgegangen.<sup>1</sup>

Abschließend sollte noch darauf hingewiesen werden, daß mittlerweile von M. KÖNIGSEDER<sup>53)</sup> ein neues Darstellungsverfahren für *E*-45 beschrieben wurde, das wegen seiner deutlich weniger aufwendigen Versuchsdurchführung und der relativ hohen Ausbeute an isomerenreinem Produkt vermutlich allen bisher genannten Methoden vorzuziehen ist.

In dieser einstufigen Synthese erhält man durch McMurry-Kupplung<sup>56)</sup> von Furfural mit Titan-tetrachlorid / Zink-Kupfer-Paar in THF die isomerenreine *trans*-Verbindung, Schmp. 96-97°C, Ausb. 43%.



Das Ergebnis dieser Umsetzung erscheint insofern bemerkenswert, als die McMurry-Reaktion nicht generell stereoselektiv abläuft und durchaus auch die Bildung von *Z*-45 denkbar wäre. Die Reproduzierbarkeit der Vorschrift - auch für Ansätze im größeren Maßstab (Originalvorschrift nur 5 mmol) - muß allerdings noch überprüft werden.

<sup>1</sup> Die Beimischung unterschiedlicher Mengen von *Z*-45 wurde aus später zu erläuternden Gründen erst im Laufe der Arbeit entdeckt, da der zu niedrige Schmelzpunkt auf andere Faktoren zurückgeführt wurde.

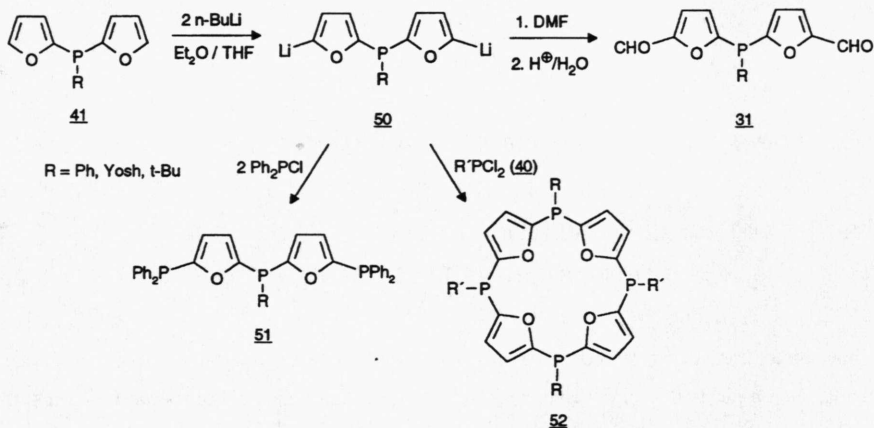


### III. Darstellung und Reaktionen der 5,5'-Dilithiumderivate von Di(2-furyl)methan (44), 1,2-Di(2-furyl)ethylen (45) und den Di(2-furyl)phosphanen 41

#### III.1. Metallierung der Di(2-furyl)phosphane 41

Wie bereits bei den Synthesestrategien (Kap. II.1) diskutiert wurde, sollten zum Aufbau von Makrocyclen in erster Linie metallorganische Reagentien als Zwischenstufen dienen.

Die Bismetallierung der Di(2-furyl)phosphane 41 mit n-Butyllithium wurde bereits von U. STRIEBL <sup>32)</sup> beschrieben. Danach gelingt die Darstellung des Dialdehyds 31a, ausgehend von 41a, durch Dilithiierung in 5,5'-Position mit n-Butyllithium in Ether/THF zu 50a, Umsetzung mit Dimethylformamid und hydrolysierende Aufarbeitung in einer Ausbeute von 50-60%.

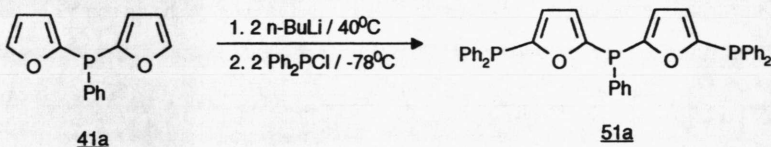


Bei unserer Zielsetzung bot sich die Umsetzung von 50 mit Dihalogensphosphanen 40 zu den Tetrahydro-meso-tetraphosphorophyrinogenen 52 an. Als Modellreaktion für die Synthese der Makrocyclen 52 sollte zunächst die Umsetzung von 50 mit Chlordiphenylphosphan zu den 5,5'-Bis(diphenylphosphino)derivaten 51 untersucht werden.

Zur Darstellung der Dilithioverbindungen 50a-c werden zu den Di(2-furyl)phosphanen 41a-c zwei Äquivalente n-Butyllithium in Ether/THF ( $v/v = 2:3$ ) bei  $0^{\circ}\text{C}$  zugetropft. Durch zweistündiges Rühren bei  $40^{\circ}\text{C}$  wird die Metallierung vervollständigt.

Um Halogen-/Metall-Austauschreaktionen zu vermeiden <sup>56)</sup>, erfolgt die Zugabe von Chlordi-phenylphosphan in Ether bei  $-78^{\circ}\text{C}$ . Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und hydrolysieren-der Aufarbeitung werden in allen Fällen dunkle Öle erhalten, die mit PE/Ether ( $v/v = 4:1$ ) an Kieselgel chromatographiert werden.

Eine Kristallisation der resultierenden farblosen bis gelblichen Öle gelingt nur bei 51a. Nach Anreiben mit Ether und Umkristallisation aus Ethanol wird das 5,5'-Bis(diphenylphosphin)-derivat in farblosen, mikrokristallinen Nadeln vom Schmp.  $90-91^{\circ}\text{C}$  erhalten. Die spektroskopischen Daten belegen die Bildung von 5,5'-Bis(diphenylphosphino)-di(2-furyl)phenylphosphan (51a), Ausb. 51% (Versuch 7a).



MS (EI, 70 eV) 51a:  $m/z = 610$  ( $\text{M}^{\oplus}$ , 46%), 425 ( $\text{M}^{\oplus} - \text{PPh}_2$ , 34%), 185 ( $\text{Ph}_2\text{P}^{\oplus}$ , 34%), 183 ( $185^{\oplus} - 2\text{H}$ , 100%)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) 51a:

$\delta[\text{ppm}] = 6.56$  (d,  $^3J(\text{HH}) = 3.3\text{Hz}$ , 2H, Fur-H), 6.59 (d, 2H, Fur-H),  
7.18-7.35 (m, 25H, Ph-H)

Eine exakte Zuordnung der Furanprotonen ist wegen ihrer sehr ähnlichen chemischen Umgebung, die im nicht  $^{31}\text{P}$ -entkoppelten Spektrum nahezu zum gleichen (komplizierten) Aufspaltungsmuster führt, nicht möglich.

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 51a:

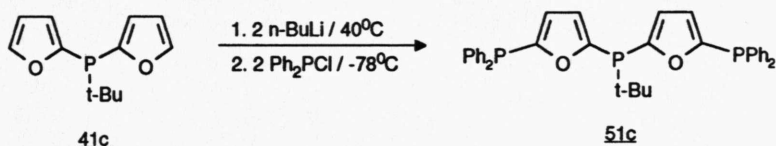
$\delta[\text{ppm}] = -48.3$  (s, 1P, zentrales P-Atom),  $-25.6$  (s, 2P,  $\text{PPh}_2$ )

IR (KBr) 51a:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3120$  ( $\text{CH}_{\text{Fur}}$ , w), 3040 ( $\text{CH}_{\text{Ph}}$ , w), 1580 ( $\text{C}=\text{C}$ , w),  
1430 (P-Ph, s)

Überraschenderweise wurden bei der Umsetzung von Di(2-furyl)-2,4,6-tri(tert.butyl)phenylphosphan (41b) mit n-BuLi/Ph<sub>2</sub>PCl keine definierten Produkte erhalten.

Das gelbliche, chromatographisch nicht aufzutrennende Öl zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwar die für 51b erwarteten chemischen Verschiebungen, die Intensitäten der Signale sind aber weder mit der Bildung von 51b noch anderer denkbarer Produkte (z.B. Monosubstitutionsprodukt) zu erklären. Die Signale der 3,3',4,4'-Furanprotonen sind im Vergleich zu den Signalen der Supermesitylreste viel zu intensitätsschwach. Man muß also annehmen, daß - vermutlich durch sterische Einflüsse bedingt - keine definierten, einheitlichen Reaktionen stattgefunden haben (Versuch 7b).

Das aus der Umsetzung von 41c über 50c erhaltene farblose Öl erweist sich dagegen als das erwartete 5,5'-Bis(diphenylphosphino)-di(2-furyl)tert.butylphosphan (51c), Ausb. 67% (Versuch 7c).



MS (EI, 70 eV) 51c:  $m/z = 590$  ( $M^+$ , 40%), 533 ( $M^+ - t\text{-Bu}$ , 67%), 185 ( $\text{Ph}_2\text{P}^+$ , 43%), 183 ( $185^+ - 2\text{H}$ , 100%)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS) 51c:

$\delta[\text{ppm}] = 0.90$  (d, <sup>3</sup>J(PH) = 14.0 Hz, 9H, t-Bu-H), 6.58 (d, <sup>3</sup>J(HH) = 3.2 Hz, 2H, Fur-H), 6.62 (d, 2H, Fur-H), 7.27-7.40 (m, 20H, Ph-H)

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 51c:

$\delta[\text{ppm}] = -25.9$  (s, 2P, PPh<sub>2</sub>), -25.5 (s, 1P, P- t-Bu)

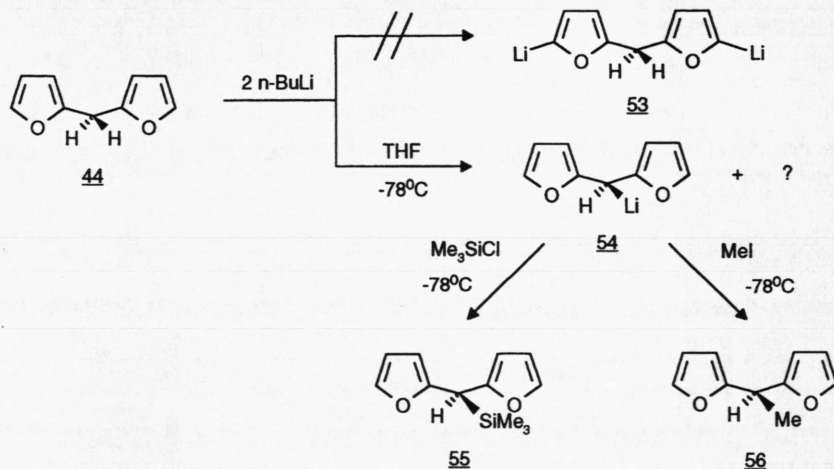
IR (Film) 51c:

$\nu[\text{cm}^{-1}] = 3130$  (CH<sub>Fur</sub>, w), 3060, 3040 (CH<sub>Ph</sub>, m), 2940, 2880, 2850 (CH<sub>aliph</sub>, s), 1570 (C=C, w), 1420 (P-Ph, s)

Die Darstellung der tert. Phosphane 51a,c in brauchbaren Ausbeuten durch Umsetzung der Dilithiumverbindungen 50a,c mit Chlordiphenylphosphan zeigt, daß die Metallierung 41 → 50 unter den angegebenen Bedingungen offenbar glatt verläuft, so daß die Dilithiumverbindungen auch zur Synthese von Makrocyclen geeignet sein sollten.

### III.2. Untersuchung der Metallierung von Di(2-furyl)methan (**44**) zu 5,5'-Dilithium-di(2-furyl)methan (**53**)

Nach der erfolgreichen Darstellung der tert. Phosphane **41a,c** über die Dilithiumverbindungen **50a,c** lag es nahe, die Metallierung des Di(2-furyl)methans (**44**) zu **53** zu untersuchen.



In einem ersten Versuch wurde Di(2-furyl)methan in THF vorgelegt und bei -78°C tropfenweise mit zwei Äquivalenten n-Butyllithium versetzt. Um die Stabilität der metallierten Spezies zu testen, wurde anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bereits ab ca. -50°C beginnen Zersetzungsreaktionen stattzufinden, da sich die Mischung dunkel färbt und ein brauner Niederschlag ausfällt. Die anschließende hydrolysierende Aufarbeitung liefert kein Edukt **44** mehr zurück, was für eine hohe Temperaturempfindlichkeit der metallierten Produkte spricht (Versuch 8).

Im nächsten Versuch wurde dementsprechend die gesamte Reaktion bei -78°C durchgeführt. Nach der Zugabe des n-Butyllithiums wird noch zwei Stunden bei -78°C gerührt und dann innerhalb von 15 Minuten mit zwei Äquivalenten Chlordiphenylphosphan versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur, Hydrolyse mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und Chromatographie mit Methylchlorid an Kieselgel wird ein oranges Öl erhalten, das nicht charakterisiert werden kann (Versuch 9).

Da das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsprodukts keine Protonensignale für die Methylenbrücke aufweist, muß man annehmen, daß die Metallierung an der  $\text{CH}_2$ -Brücke und nicht an den 5,5'-Positionen der Furanringe stattgefunden hat.

Im folgenden Versuch wurde das Metallierungsprodukt von 44 mit Chlortrimethylsilan gequenchet. Die Destillation des Rohprodukts im Kugelrohr bei 0.01 Torr liefert bei  $50^\circ\text{C}$  ein farbloses Öl, das anhand der spektroskopischen Daten eindeutig als das bisher nicht bekannte Di(2-furyl)trimethylsilylmethan (55) identifiziert werden kann, Ausb. 14%.

Eine höhersiedende gelbe, ölige Fraktion konnte nicht identifiziert werden (Versuch 10).

55 erweist sich als wenig stabil und sehr luftempfindlich, weshalb auf die Aufnahme eines Massenspektrums verzichtet wurde. Die unmittelbar nach der Destillation aufgenommenen Spektren ( $^1\text{H-NMR}$ , IR) bestätigen die Struktur von 55 aber.

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 55:

$\delta[\text{ppm}] = 0.1$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.8 (s, 1H,  $-\text{CHSiMe}_3$ ), 6.1 (d,  $^3J(\text{HH}) = 3$  Hz, 2H, 3-H), 6.4 (dd, 2H, 4-H), 7.4 (d,  $^3J(\text{HH}) = 2$  Hz, 2H, 5-H)

IR (Film) 55:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3130$  ( $\text{CH}_{\text{Fur}}$ , w), 2970, 2910 ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ , s), 1590, 1510 ( $\text{C}=\text{C}$ , s), 1255, 860 ( $\text{SiMe}_3$ , s)

Um die Bildung der monolithiierten Verbindung 54 zu sichern, wurde versucht, durch Umsetzung von 54 mit Methyljodid zu dem bekannten 1,1-Di(2-furyl)ethan (56)<sup>43)</sup> zu gelangen. Dazu wird unter gleichen Versuchsbedingungen das Metallierungsprodukt mit Methyljodid umgesetzt; die Aufarbeitung erfolgt durch Chromatographie des Rohprodukts mit PE/Ether ( $v/v = 10:1$ ) an Kieselgel.

In der Tat wird das erwartete 1,1-Di(2-furyl)ethan (56) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 39% erhalten. Zur weiteren Reinigung wird 56 im Kugelrohr bei  $50-60^\circ\text{C}$  / 0.01 Torr (Lit.<sup>43)</sup>:  $84-87^\circ\text{C}$  / 15 Torr) destilliert; 56 wird rein als farbloses Öl erhalten, aber unter Ausbeuteverlusten (Versuch 11).

Ein Vergleich der spektroskopischen Daten des Produkts mit einer nach Lit.<sup>43)</sup> dargestellten authentischen Probe von 56 zeigt völlige Übereinstimmung.

IR (Film) 56:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3160, 3130$  ( $\text{CH}_{\text{Fur}}$ , w), 2990, 2950, 2890 ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ , m), 1580, 1505 ( $\text{C}=\text{C}$ , m)

$^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) 56:

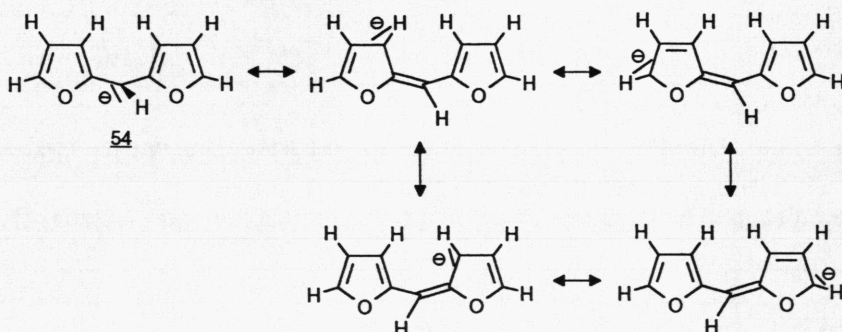
$\delta[\text{ppm}] = 1.54$  (d,  $^3J(\text{HH}) = 7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.15 (q, 1H,  $-\text{CHMe}-$ ),

6.02 (d,  $^3J(\text{HH}) = 3$  Hz, 2H, 3-H), 6.24 (dd, 2H, 4-H),

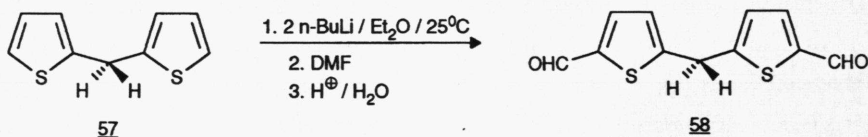
7.25 (d,  $^3J(\text{HH}) = 2$  Hz, 2H, 5-H)

Damit wurde nachgewiesen, daß Di(2-furyl)methan (44) mit *n*-Butyllithium nicht in den 5,5'-Positionen am Furanring, sondern an der Methylenbrücke metalliert wird.

Offenbar sind in 44 die Methylenprotonen deutlich acider als die Furanprotonen. Dies erscheint im Hinblick auf die Mesomeriestabilisierung von 54 plausibel:



Interessanterweise beschreiben M. AHMED u. O. METH-COHN<sup>57)</sup>, daß die Metallierung des Di(2-thienyl)methans (57) mit *n*-BuLi tatsächlich in den 5,5'-Positionen stattfindet. Die Autoren erhielten nach dem Quenchen mit Dimethylformamid den 5,5'-Dialdehyd 58 in 75-proz. Ausbeute:



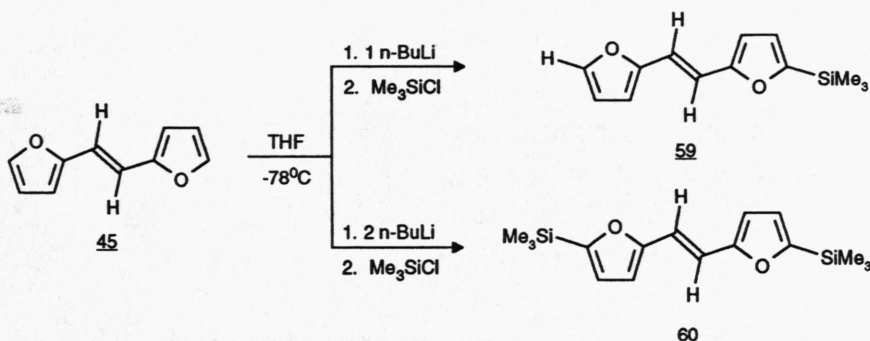
Das gegensätzliche Reaktionsverhalten der Difuryl- und der Dithienylverbindung 44 und 57 bei der Umsetzung mit *n*-Butyllithium kann mit der unterschiedlichen Reaktivität des Furan- bzw. Thiophenrings bei elektrophilen aromatischen Substitutionen begründet werden.

Die konkurrierende Substitution an der Methylenbrücke verläuft bei 44 schneller als die relativ langsame Substitution am Furanring. Dagegen liegen die Verhältnisse bei 57 genau umgekehrt, da der Thiophenring weitaus leichter in der 5-Position substituiert werden kann.

### III.3. Untersuchung der Metallierung von 1,2-Di(2-furyl)ethylen (45) mit n-Butyllithium

#### III.3.1. Umsetzung des Metallierungsprodukts mit Chlortrimethylsilan

Im Hinblick auf die Metallierung von 44 wurden zunächst Vorversuche zur Metallierung von 1,2-Di(2-furyl)ethylen (45) durchgeführt, bei denen die metallierte Spezies wiederum mit Chlortrimethylsilan umgesetzt wurde.



Im ersten Versuch wurden die Metallierung mit n-BuLi und die anschließende Umsetzung mit Chlortrimethylsilan in THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abziehen des Lösungsmittels wird im Kugelrohr bei 0.01 Torr fraktionierend destilliert.



Als erste Fraktion geht bei ca. 50°C ein farbloses Öl über, bei dem es sich nach den spektroskopischen Daten um 5-Trimethylsilyl-1,2-di(2-furyl)ethylen (59) handelt, Ausb. 54%. Die sehr luftempfindliche, in der Literatur bisher nicht beschriebene Verbindung wurde nur anhand des <sup>1</sup>H-NMR- bzw. IR-Spektrums charakterisiert.

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 59:

δ[ppm] = 0.2 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 6.2-6.7 (m, 4H, 3/3'/4/4'-H),

6.8 (s, 2H, CH=CH), 7.4 (d, <sup>3</sup>J(HH) = 2 Hz, 1H, 5-H)

IR (Film) 59: ν[cm<sup>-1</sup>] = 3120 (CH<sub>Fur</sub>, w), 3060 (CH<sub>olef</sub>, w), 2960, 2910 (CH<sub>aliph</sub>, s),  
1580, 1535 (C=C, w), 1250, 840 (SiMe<sub>3</sub>, s)

Wie ein Vergleich mit den Daten der weiteren in Kap. III.3 synthetisierten Verbindungen zeigt, liegt das *E*-Isomer von 59 vor.

Bei ca. 105°C geht ein weiteres farbloses Produkt über, das bereits in der Vorlage kristallisiert. Nach Umkristallisation aus Methanol erhält man Blättchen, Schmp. 102-103°C, die anhand der Spektren als das erstmals dargestellte 5,5'-Bis(trimethylsilyl)-1,2-di(2-furyl)ethylen (60) identifiziert werden können, Ausb. 17% (Versuch 12a).

MS (EI, 70 eV) 60: m/z = 304 (M<sup>•</sup>, 100%), 289 (M<sup>•</sup> - Me, 5%), 73 (Me<sub>3</sub>Si<sup>•</sup>, 57%)

IR (KBr) 60: ν[cm<sup>-1</sup>] = 3120 (CH<sub>Fur</sub>, w), 2960, 2900 (CH<sub>aliph</sub>, m),  
1245, 835 (SiMe<sub>3</sub>, s)

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS, Abb. 9) 60:

δ[ppm] = 0.30 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 6.33 (d, <sup>3</sup>J(HH) = 3.2 Hz, 2H, 3-H<sup>2</sup>),

6.62 (d, 2H, 4-H), 6.88 (s, 2H, 1-H)

Um sicherzustellen, daß tatsächlich das *trans*-Isomer von 60 vorliegt, wurden die <sup>13</sup>C-Satelliten des <sup>1</sup>H-Signals gemessen. Die erhaltenen Kopplungskonstanten stimmen nahezu mit den Werten für *E*-45 überein:

$$^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 159 \text{ Hz}$$

$$^3J(\text{HH}) = 16.1 \text{ Hz}$$

Dem erhaltenen 5,5'-Bis(trimethylsilyl)derivat 60 ist daher ausschließlich die *E*-Konfiguration zuzuordnen.<sup>3</sup>

<sup>2</sup> Eine explizite Zuordnung von 3-H und 4-H alleine aus dem Spektrum ist nicht möglich; sie erfolgte hier unter Berücksichtigung der δ-Werte von *E*-45.



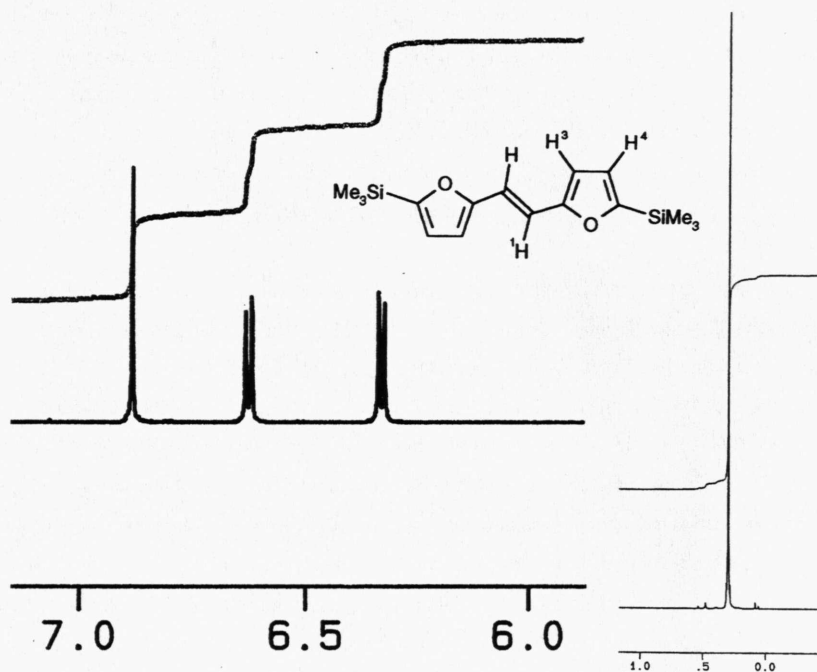


Abb. 9:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 60

Um die Bildung des Disubstitutionsprodukts 60 gegenüber dem Monosubstitutionsprodukt 59 zu begünstigen, wurde nun das n-Butyllithium bei  $0^\circ\text{C}$  zugetropft und noch zwei Stunden bei  $25^\circ\text{C}$  weitergerührt. Die weitere Umsetzung und Aufarbeitung erfolgt wie oben. Man erhält jetzt 60 in einer Ausbeute von 65%, daneben wird aber auch 59 (verunreinigt) in einer Ausbeute von ca. 25% erhalten (Versuch 12b).

Die besten Metallierungsbedingungen wurden schließlich nach Zugabe des n-BuLi bei  $0^\circ\text{C}$  durch zweistündiges Nachrühren bei  $45^\circ\text{C}$  erzielt. Jetzt erhält man das 5,5'-Bis(trimethylsilyl)-derivat 60 in 84% Ausbeute. Beim Destillieren ist nur noch ein geringfügiger Vorlauf zu verzeichnen; als Rückstand verbleibt lediglich Lithiumchlorid.

Eine weitere Steigerung der Temperatur bzw. der Reaktionszeit verbessern die Ausbeute an 60 nicht mehr (Versuch 12c).

<sup>3</sup> Dies wurde zunächst (fälschlicherweise) als Beleg dafür angesehen, daß auch das Ausgangsmaterial 45 vollständig *trans*-konfiguriert war. Tatsächlich dürfte jedoch das aus Z-45 entstandene Z-60 (möglicherweise nur geringe Mengen) beim Umkristallisieren quantitativ entfernt worden sein.

Unter der Annahme, daß die metallierte Spezies mit Chlortrimethylsilan quantitativ abreagiert - wie das Resultat von Versuch 12d (s.u.) nahelegt -, muß deshalb davon ausgegangen werden, daß 45 mit n-BuLi in THF nicht zu 100% in den 5,5'-Positionen metalliert werden kann.

Diese Befunde sind aber wichtig, da - wie in Kap. V noch näher erläutert wird - selbst ein geringer Restanteil an Monometallierungsprodukt sich bei Cyclisierungsreaktionen als sehr störend erweist, weil es damit zwangsläufig zur Bildung offenkettiger Oligomere kommt.

Obwohl die in Versuch 12c erreichten Ausbeuten als vollkommen ausreichend für einfache Syntheseschritte gelten können, wurde deshalb versucht, durch den Einsatz reaktiverer Metallierungsreagentien eine quantitative Bismetallierung von 45 zu erreichen.

Hierfür bot sich die Komplexierung von n-Butyllithium mit N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) an. Dieses Reagens wurde durch D.J. CHADWICK u. C. WILLBE <sup>58)</sup> erfolgreich zur Dilithiierung verschiedener einfacher Heterocyclen wie Furan, Thiophen u.a. eingesetzt, wobei jedoch selbst unter obigen Bedingungen nicht in allen Fällen eine quantitative Metallierung erreicht wurde.

Um einen brauchbaren Vergleich der Metallierungsreagentien anstellen zu können, wurde die Umsetzung von 45 mit n-BuLi/TMEDA und anschließendem Quenchen mit Chlortrimethylsilan soweit wie möglich unter den gleichen Bedingungen wie bei Versuch 12c durchgeführt. Als Lösungsmittel muß allerdings n-Hexan eingesetzt werden, da Tetrahydrofuran vom n-BuLi/TMEDA - Komplex bei Raumtemperatur rasch gespalten wird <sup>59)</sup>.

Der nach dem Abziehen des Solvens erhaltene Rückstand wird wieder im Kugelrohr destilliert. Nach Abtrennung einer TMEDA enthaltenden Fraktion wird bei ~145-155°C / 0.5 Torr 60 in Form eines gelblichen, leicht verunreinigten Öls erhalten, das beim Abkühlen kristallisiert, Ausb. 69%. Daneben verbleibt ein harziger Destillationsrückstand (Versuch 12d).

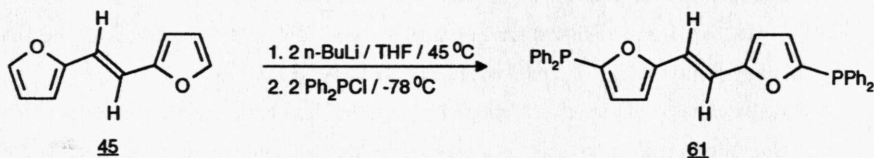
Das aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (60 MHz) belegt durch das Fehlen eines Signals für das 5-H am Furanring die quantitative Bismetallierung des Edukts, da das Monosubstitutionsprodukt 59 - im Gegensatz zu den Ergebnissen der Versuche 12a-c - nicht mehr nachweisbar ist. Dieser Befund läßt außerdem die Annahme zu, daß die Umsetzung der metallierten Spezies mit Chlortrimethylsilan - auch bei Versuch 12c (s.o.) - jeweils vollständig verläuft.

Die drastischeren Reaktionsbedingungen führen jedoch zur Bildung von Nebenprodukten bzw. zur teilweisen Zersetzung der Verbindungen, was sich in der gegenüber Versuch 12c niedrigeren Ausbeute und geringeren Reinheit des Produkts bemerkbar macht.

Als Fazit aus der Versuchsreihe 12a-d kann festgestellt werden, daß bei leichter Abtrennbarkeit von Nebenprodukten, die z.B. aus dem Monometallierungsprodukt stammen, die milderen Reaktionsbedingungen entsprechend Versuch 12c (n-BuLi/THF) bessere Resultate liefern. In den Fällen, in denen diese Abtrennung jedoch Schwierigkeiten bereitet, wäre auch die Metallierung mit n-BuLi/TMEDA/n-Hexan in Betracht zu ziehen.

### III.3.2. Umsetzung des Bismetallierungsprodukts von 45 mit Chlordiphenylphosphan

In Anlehnung an die Darstellung der tert. Phosphane 41a-c wurde nunmehr die Synthese von 5,5'-Bis(diphenylphosphino)-1,2-di(2-furyl)ethylen (61) untersucht.



Die Darstellung erfolgt bis zur Aufarbeitung des Rohprodukts in völliger Analogie zu Versuch 12c. Man erhält einen braunen Feststoff, der mit PE/Methylenchlorid (v/v = 1:1) an Kieselgel chromatographiert wird. Dabei wird eine gelbe Fraktion eluiert, die beim Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert. Nach den spektroskopischen Daten liegt das erwartete Bis-Phosphan 61 vor (Ausbeute Rohprodukt 25%).

Zum Erhalt eines analysenreinen Produkts mußte unter erheblichen Ausbeuteverlusten viermal aus Essigester umkristallisiert werden. Es wurden blaßgelbe, feine Nadeln, Schmp. 166-167°C, erhalten, Reinausbeute 11% (Versuch 13).

MS (EI, 70 eV) 61:

m/z = 528 (M<sup>+</sup>, 100%), 451 (M<sup>+</sup> - Ph, 2%),

343 (M<sup>+</sup> - PPh<sub>2</sub>, 7%), 185 (Ph<sub>2</sub>P<sup>+</sup>, 6%), 183 (185<sup>+</sup> - 2 H, 23%),

108 (PhP<sup>+</sup>, 33%), 77 (Ph<sup>+</sup>, 5%)

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS) 61:

δ[ppm] = 6.3 (d, <sup>3</sup>J(HH) = 3 Hz, 2H, 3-H), 6.6 (d, 2H, 4-H), 6.8 (s, 2H, 1-H),

7.2-7.5 (m, 20H, Ph-H)

IR (KBr) 61: ν[cm<sup>-1</sup>] = 3120 (CH<sub>Fur</sub>, w), 3060 (CH<sub>Ph</sub>, m), 1585 (C=C, m),

1480, 1435 (PPh<sub>2</sub>, s)

Die erhaltene Ausbeute erscheint im Vergleich mit den Ergebnissen der Versuche 7a,c und 12c sehr niedrig. Dafür gibt es mehrere Erklärungsmöglichkeiten:

- \* Bereits die Chromatographie lieferte mit ca. 25% Rohausbeute ein wenig befriedigendes Ergebnis. Eine Erklärung wäre eine teilweise Oxidation des Produkts zum Phosphanoxid, das nicht eluiert wird.
- \* Eine Oxidation während der Aufarbeitung ist wegen des Arbeitens unter sorgfältigem Luftausschluß wenig wahrscheinlich; es könnte aber bereits das Chlordiphenylphosphan mit Diphenylphosphinsäurechlorid verunreinigt gewesen sein.<sup>4</sup>
- \* 61 war mit dem Monosubstitutionsprodukt verunreinigt. Darauf weist auch der im Massenspektrum des Rohprodukts beobachtete Peak bei m/z = 344 hin.
- \* 61 lag vor der Umkristallisation möglicherweise zum Teil in der *cis*-Konfiguration vor. Beim Reinprodukt kann man das Vorliegen der *trans*-Konfiguration annehmen, da der Schmelzpunkt scharf ist und der Wert für die chem. Verschiebung der Olefinprotonen mit 6.8 ppm den Erwartungen für *E*-61 entspricht.

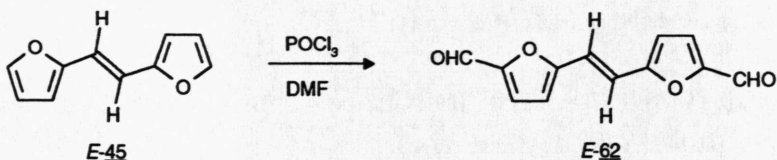
### III.3.3. Umsetzung des bismetallierten 1,2-Di(2-furyl)ethylens (45) mit Chlorameisensäureethylester

Wie in Kap. II.1 skizziert, sollten für die Synthese von Phosphamakrocyclen Ringschlußreaktionen auch durch Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in Betracht gezogen werden. Daher erschien es naheliegend, 5,5'-disubstituierte Derivate des 1,2-Di(2-furyl)ethylens (45) darzustellen, deren funktionelle Gruppen vielfältige Weiterreaktionen erlauben, wie z.B. die Bis-Wittig-Reaktion (vgl. die STRIEBL'sche Synthese der Diphosphadihydroporphyrinogene 33, s. S. 10) oder die McMurry-Kupplung (s. S. 28).

<sup>4</sup> Dies ist trotz vorheriger Destillation nicht auszuschließen, da die Siedepunkte der beiden Verbindungen nur um ca. 40°C differieren.

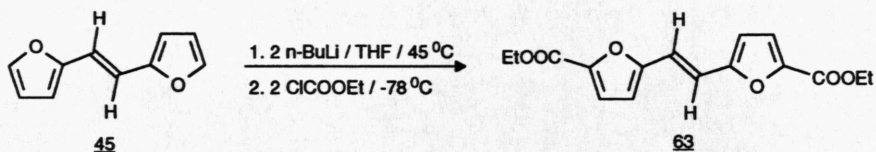
In der Literatur beschrieben ist das 5,5'-Diformyl-1,2-di(2-furyl)ethylen (62). Diese Verbindung wurde erstmals 1971 von H. SAKACHI et. al. <sup>60)</sup> in einer relativ aufwendigen, mehrstufigen Synthese in Form des (nach Literaturangabe trennbaren) *cis/trans*-Isomerengemisches erhalten.

Für *E-62* wurde jedoch mittlerweile von H. SAUER <sup>61)</sup> eine wesentlich einfachere Darstellungsmethode durch Vilsmeier-Formylierung von *E-45* entwickelt:



Man erhält *E-62* als orangerotes, schwerlösliches, mikrokristallines Pulver, Schmp. 256-257°C, Ausb. 72%.

Um die Chemie der 5,5'-Dilithiumverbindung des 1,2-Di(2-furyl)ethylens (**45**) weiter zu studieren, untersuchten wir die Synthese von 5,5'-Dicarboethoxy-1,2-di(2-furyl)ethylen (**63**), das analog zu den bisherigen Umsetzungen durch Reaktion von 5,5'-dilithiiertem **45** mit Chlorameisensäureethylester zugänglich sein sollte.



Zur Darstellung von **63** wird nach der wie in Versuch 12c durchgeführten Bismetallierung von **45** die Mischung auf  $-78^{\circ}\text{C}^5$  abgekühlt und der in THF gelöste Chlorameisensäureethylester zugetropft.

Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen festen Rückstand, der mit Methylenchlorid an Kieselgel chromatographiert wird. Die chromatographische Aufarbeitung liefert nacheinander vier unterschiedlich gefärbte Fraktionen.

<sup>5</sup> Zugabe bei höherer Temperatur (-20°C) führt zu erheblichen Ausbeuteverlusten und schlecht abzutrennenden Verunreinigungen.

Die zweite und dritte Fraktion enthalten, wie die Spektren (s.u.) zeigen, den erwarteten Diester 63. Das Dicarbethoxyderivat 63 fluoresziert in Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) selbst bei großer Verdünnung intensiv violett.

Die dritte Fraktion liefert 63 bereits in analysenreiner Form als blaßgelbes, mikrokristallines Pulver vom Schmp.  $136\text{--}137^\circ\text{C}$ ; die zweite Fraktion kann durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt werden, Gesamtausbe. 51%.

Die erste Fraktion enthält Spuren an Monosubstitutionsprodukt, die vierte eine grünliche Verunreinigung des Rohprodukts (Versuch 14).

MS (EI, 70 eV) 63:  $m/z = 304$  ( $\text{M}^\bullet$ , 100%), 276 ( $\text{M}^\bullet - \text{C}_2\text{H}_4$ , 24%), 259 ( $\text{M}^\bullet - \text{OEt}$ , 7%)

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ , Abb. 10) 63:

$\delta[\text{ppm}] = 1.4$  (t,  $^3J(\text{HH}) = 7$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.4 (q, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ),

6.5 (d,  $^3J(\text{HH}) = 3$  Hz, 2H, 3-H), 7.0 (s, 2H, 1-H), 7.2 (d, 2H, 4-H)

IR (KBr) 63:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3120$  ( $\text{CH}_{\text{Fur}}$ , m), 2980, 2930, 2910 ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ , m), 1705 (CO, s), 1520 (C=C, s)

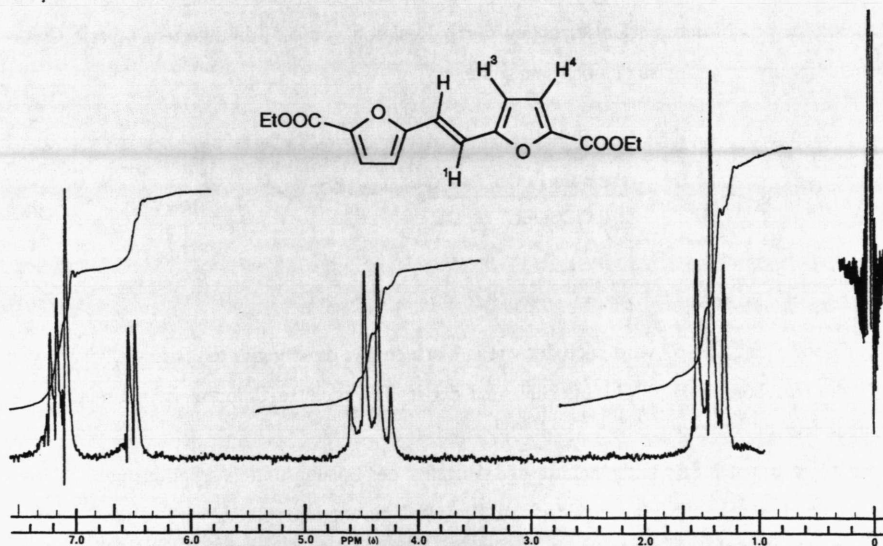


Abb. 10:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 63

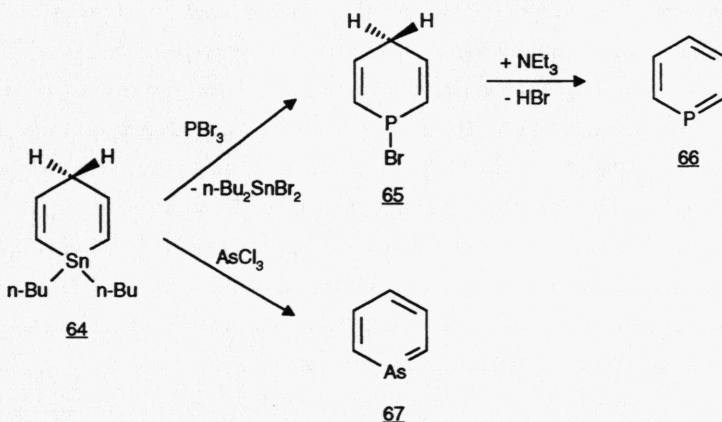
Der scharfe Schmelzpunkt, die relativ hohe Ausbeute und der bei tiefem Feld liegende  $\delta$ -Wert für 1-H lassen auf das ausschließliche Vorliegen des *trans*-konfigurierten Produkts schließen.



III.3.4. Umsetzung des 5,5'-Dilithiumderivats von 45 mit Tri(n-butyl)zinchlorid

Zum Abschluß der Untersuchungen über die Reaktionen der 5,5'-Dilithioverbindung von 45 beschäftigten wir uns mit Ummetallierungsreaktionen. Angestrebt wurde der Austausch von Lithium durch ein Metall, das zu Ringschlußreaktionen befähigt ist und durch Phosphor ausgetauscht werden kann.

Organische Zinnverbindungen nehmen hier eine Sonderstellung ein; so konnte A.J. ASHE <sup>62)</sup> durch Sn/P- und Sn/As-Austauschreaktionen das unsubstituierte  $\lambda^3$ -Phosphinin 66 und  $\lambda^3$ -Arsinin 67 darstellen:



Die Umsetzung des 1,4-Dihydrostannabenzols 64 mit Phosphortribromid bzw. Arsenrichlorid liefert das Phosphabenzol 66 bzw. Arsabenzol 67. Während 66 nach A.J. ASHE erst nach Dehydrobromierung des primär gebildeten 1-Brom-1,4-dihydrophosphabenzols 65 durch Triethylamin erhalten wird, läßt sich 67 destillativ direkt aus der Reaktionsmischung gewinnen.

Organische Zinnverbindungen sind schon lange bekannt und z.B. auch in Ummetallierungsreaktionen eingesetzt worden. So ist die beste Darstellungsmethode für die Synthese von Vinylolithium die Umsetzung von Tetravinylzinn mit Phenyllithium <sup>63)</sup>:



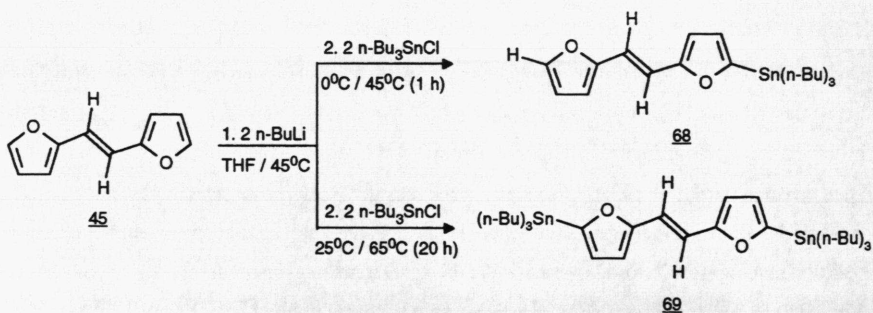
Der C-Sn-Bindung kommt fast ausschließlich kovalenter Charakter zu; die Umsetzungen mit Zinnorganen verlaufen wegen der geringen Polarität der Sn-C-Bindung daher meist radikalisch.<sup>64)</sup>

Die Reaktion von lithiorganischen oder Grignard-Verbindungen mit Triorganylzinnchloriden stellt eine Standardmethode zur Synthese von Tetraorganylzinnverbindungen dar. Wir entschieden uns für die Umsetzung mit Tri(n-butyl)zinnchlorid, da dieses Edukt billig und einfach zu handhaben ist. Die Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen wurden entsprechend der Literatur<sup>65, 66, 67)</sup> für Monoaryltrialkylzinnverbindungen gewählt.

Die Darstellung der bismetallierten Verbindung des 1,2-Di(2-furyl)ethylens (**45**) erfolgt wie üblich in Tetrahydrofuran (siehe Versuch 12c). Anschließend wird das Tri(n-butyl)zinnchlorid bei 0°C zugetropft und noch eine Stunde auf 45°C erwärmt. Nach Abziehen des THF wird in Ether aufgenommen und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen.

Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein braunes, etwas viskoses Öl, das mit Methylenchlorid an Kieselgel chromatographiert wird. Da nach den spektroskopischen Daten die Chromatographie nicht zur vollständigen Reinigung des Produkts führt, wird anschließend noch im Kugelrohr bei 0.05 Torr destilliert.

Bei ca. 240°C Badtemperatur geht ein schwach gelbliches, sehr luftempfindliches Öl über, bei dem es sich, wie die Spektren belegen, um das Monosubstitutionsprodukt 5-Tri(n-butyl)zinn-1,2-di(2-furyl)ethylen (**68**) handelt, Ausb. 35%. Neben dem nicht zur Kristallisation zu bringenden Destillat verbleibt nur wenig Rückstand (Versuch 15a).





MS (EI, 70 eV, Abb. 11) 68:

(genannt werden nur die Massenzahlen des häufigsten Isotops  $^{120}\text{Sn}$ )

$m/z = 450$  ( $\text{M}^+$ , 40%), 393 ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ , 100%), 337 ( $393^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ , 70%),

279 ( $\text{M}^+ - 3 \text{C}_4\text{H}_9$ , 82%), 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 29%), 41 ( $\text{C}_3\text{H}_5^+$ , 74%)

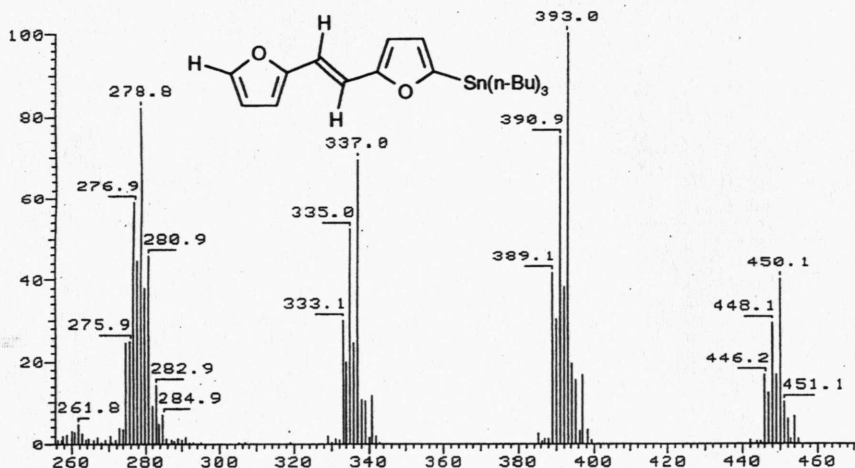


Abb. 11: Massenspektrum (Ausschnitt  $m/z = 260$  bis  $470$ ) von 68

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ , Abb. 12) 68:

Proton	$\delta[\text{ppm}]$ , <i>trans</i> -Isomer	$\delta[\text{ppm}]$ , <i>cis</i> -Isomer
1-H	6.79 (d, $^3J(\text{HH}) = 16.0$ Hz, 1H)	6.16 (d, $^3J(\text{HH}) = 13.6$ Hz, 1H)
1'-H	6.85 (d, 1H)	6.25 (d, 1H)
3-H	6.30 (d, $^3J(\text{HH}) = 3.3$ Hz, 1H)	6.77 (d, $^3J(\text{HH}) = 3.3$ Hz, 1H)
3'-H	6.34 (d, $^3J(\text{HH}) = 3.2$ Hz, 1H)	6.90 (d, $^3J(\text{HH}) = 3.4$ Hz, 1H)
4-H	6.40 (dd, 1H)	6.44 (dd, 1H)
4'-H	6.56 (d, 1H)	6.60 (d, 1H)
5-H	7.37 (d, $^3J(\text{HH}) = 1.7$ Hz, 1H)	7.43 (d, $^3J(\text{HH}) = 1.6$ Hz, 1H)
$\text{CH}_3$	0.91 (t, $^3J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 9H)	
$\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.08-1.13 (m, 6H)	
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	1.31-1.40 (m, 6H)	
$\text{SnCH}_2$	1.53-1.63 (m, 6H)	

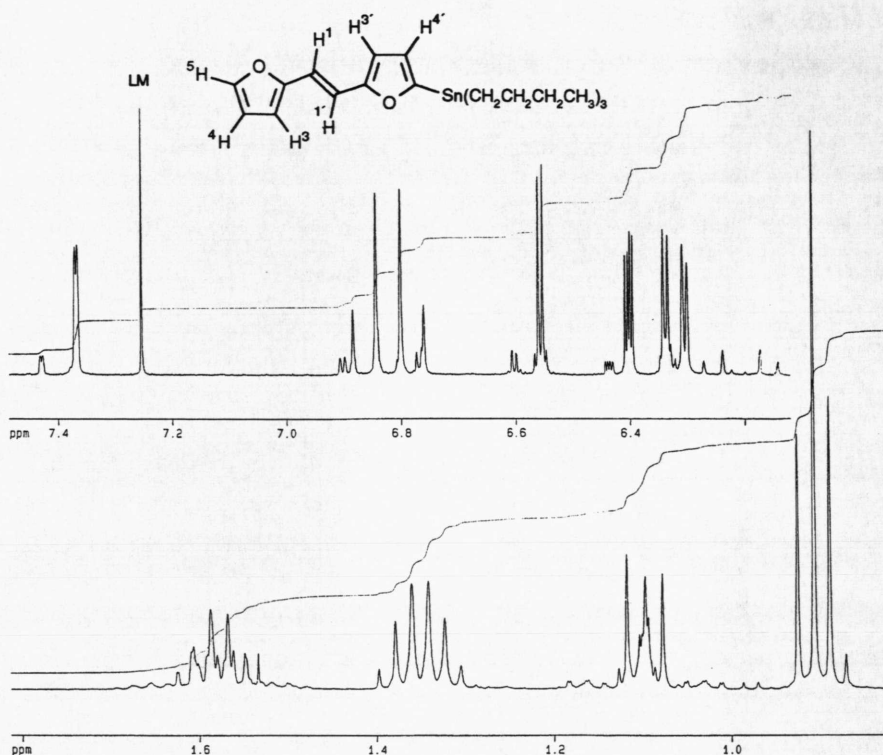


Abb. 12:  $^1H$ -NMR-Spektrum von **68**

Aus dem Spektrum läßt sich das *cis/trans*-Verhältnis zu 12:88 bestimmen.

Wenn man davon ausgeht, daß bei der Reaktion keine Präferenz für die Umsetzung mit einem der beiden Isomere von **45** gegeben ist, so liegt der Anteil an *Z*-**45** im eingesetzten Edukt deutlich niedriger als in Versuch 6.

Der Umstand, daß bei **68** ein Isomerengemisch isoliert wurde, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß nicht durch Umkristallisation gereinigt wurde.

IR (Film) **68**:  $\nu[cm^{-1}] = 3120 (CH_{\text{Fur}}, w), 2960, 2920, 2880, 2860 (CH_{\text{aliph}}, s), 1535 (C=C, w)$

Da die Reaktionsbedingungen zur Darstellung des Disubstitutionsprodukts 69 offenbar zu mild waren, wurden sie im folgenden entsprechend abgeändert. Abweichend von der obigen Vorschrift wird das Tri(n-butyl)zinnchlorid bei Raumtemperatur zugetropft; danach wird noch 20 Stunden zum Sieden erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie oben.

Da kein einheitliches Produkt vorliegt, wird mit einer PE/Essigester-Mischung (v/v = 10:1) an Kieselgel chromatographiert. Aus der ersten Fraktion erhält man ein gelbes Öl, bei dem es sich nach den spektroskopischen Daten um geringfügig mit dem Monosubstitutionsprodukt 68 verunreinigtes 5,5'-Bis[tri(n-butyl)zinn]-1,2-di(2-furyl)-ethylen (69) handelt, Ausb. 36%.

Die zweite Fraktion enthält überwiegend 68 (Ausb. ca. 4%). Als dritte Fraktion (mit Essigester eluiert) wird schließlich wenig Tri(n-butyl)zinnchlorid zurückerhalten.

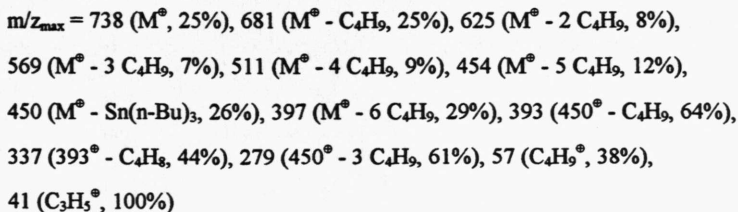
Um analysenreines 69 zu erhalten, wurde das aus der ersten Fraktion isolierte Öl zur Entfernung von 68 zehn Minuten lang im Kugelrohr bei 0.05 Torr auf  $\sim 250^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Da bei dieser hohen thermischen Belastung eine teilweise Zersetzung von 69 unvermeidlich ist, wird anschließend nochmals mit Methylenchlorid über eine kurze Kieselgel-Säule abgefrittet.

Bei der reinen Verbindung 69, die wie 68 nicht zur Kristallisation gebracht werden kann, handelt es sich um ein gelbliches, trotz der hohen Molmasse wenig viskoses Öl mit einem für zinnorganische Verbindungen typischen Geruch; es erweist sich gegenüber Luft als etwas stabiler als 68 (Versuch 15b).

MS (EI, 70 eV, Abb. 13) 69:

Durch die zwei Zinn-Atome im Molekül, die jeweils unterschiedliche Isotope sein können, entsteht eine vom einfachen Sn-Isotopen-Verteilungsmuster abweichende, komplizierte Massenverteilung, die exemplarisch anhand der abgebildeten Signale für das Molekülion ( $m/z_{\text{max}} = 738$ ) und das nächstgrößte Fragment ( $m/z_{\text{max}} = 681$ ) dargestellt wird.

In der Auswertung wird zu jedem Fragment jeweils das intensivste Signal ( $m/z_{\text{max}}$ ) genannt. Teilweise treten jedoch Peaküberlagerungen auf, da vom Element Zinn zehn Isotope existieren.



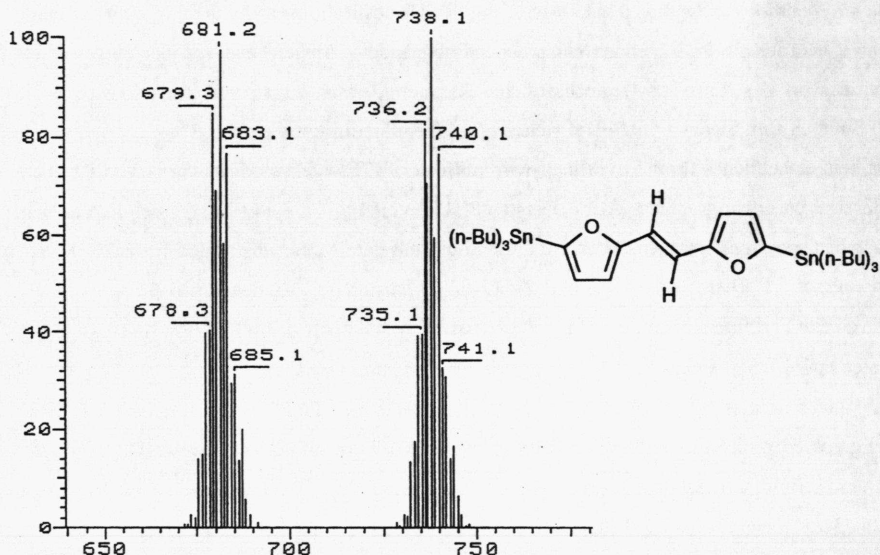


Abb. 13: Massenspektrum (Ausschnitt  $m/z = 650$  bis  $800$ ) von 69

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) 69:

Proton	$\delta[\text{ppm}]$ , <i>trans</i> -Isomer	$\delta[\text{ppm}]$ , <i>cis</i> -Isomer
1-H	6.84 (s, 2H)	6.32 (s, 2H)
3-H	6.32 (d, $^3J(\text{HH}) = 3.2$ Hz, 2H)	6.85 (d, $^3J(\text{HH}) = 3.2$ Hz, 2H)
4-H	6.55 (d, 2H)	6.68 (d, 2H)
$\text{CH}_3$	0.91 (t, $^3J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 18H)	
$\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.06-1.13 (m, 12H)	
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	1.31-1.42 (m, 12H)	
$\text{SnCH}_2$	1.53-1.62 (m, 12H)	

Das *cis/trans*-Verhältnis beträgt 13:87, ist also mit dem bei 68 gefundenen identisch.<sup>6</sup>

IR (Film) 69:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3120$  ( $\text{CH}_{\text{Fur}}$ , w), 2960, 2930, 2880, 2860 ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ , s), 1585, 1555 ( $\text{C}=\text{C}$ , w)

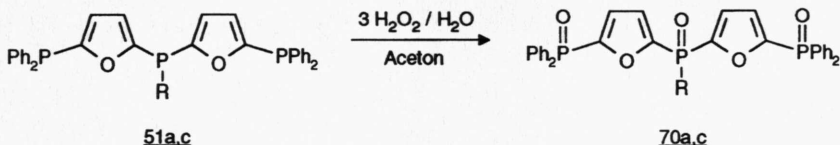
<sup>6</sup> Dies war auch zu erwarten, da in Versuch 15a und 15b die gleiche Charge des Edukts 45 eingesetzt wurde.

## IV. Zur Chemie der Difurylverbindungen 51, 61, 63 und 69

### IV.1. Umwandlung der Di(2-furyl)phosphane 51 in die Phosphanoxide 70

Da die Kristallisation der Difurylphosphane 51a und 51c (Kap. III.1) Schwierigkeiten bereitete (sie gelang schließlich nur bei 51a), wurde versucht, von diesen Verbindungen besser kristallisierende Derivate darzustellen.

Die einfachste Möglichkeit ist die Oxidation der tert. Phosphane zu den entsprechenden Phosphanoxiden, da die Oxide meist höhere Schmelzpunkte besitzen. Die Oxidation wird üblicherweise mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von Wasserstoffperoxid durchgeführt <sup>56)</sup>.



a: R = Ph  
c: R = t-Bu

Dazu werden die Difurylphosphane 51 in Aceton bei 0°C mit einer 5-proz. wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid versetzt. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird über Nacht bei 25°C weitergerührt.

Anschließend wird die klare Lösung zur Zersetzung von überschüssigem Wasserstoffperoxid mit Aktivkohle gekocht; die Aufarbeitung liefert farblose Öle.

Bei 51a kann das Rohprodukt durch Suspendieren in siedendem Essigester, Auflösen von 51a durch Zugabe von wenig Methanol und Ausfällen mit wenig n-Hexan zur Kristallisation gebracht werden. Die Umkristallisation aus Essigester/MeOH/n-Hexan liefert farblose Kristalle vom Schmp. 189-190°C, die als das erwartete Trisphosphantrioxid 70a identifiziert werden, Ausb. 62% (Versuch 16a).

MS (EI, 70 eV) 70a:  $m/z = 658$  ( $M^+$ , 47%), 201 ( $\text{Ph}_2\text{PO}^+$ , 31%), 185 ( $\text{Ph}_2\text{P}^+$ , 100%),  
183 ( $185^+ - 2\text{H}$ , 70%), 77 ( $\text{Ph}^+$ , 29%)

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) 70a:

$\delta[\text{ppm}] = 7.05$  (d,  $^3J(\text{HH}) = 3.5$  Hz, 2H, Fur-H), 7.16 (d, 2H, Fur-H),  
7.37-7.65 (m, 25H, Ph-H)

$^{31}\text{P-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 70a:

$\delta[\text{ppm}] = 1.4$  (s, 1P, zentrales P-Atom), 16.4 (s, 2P,  $\text{POPh}_2$ )

Abgesehen von der durch den  $\text{P}=\text{O}$ -Sauerstoff bewirkten Tieffeldverschiebung gleichen die NMR-Spektren denen des Phosphans 51a.

IR (KBr) 70a:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3120$  ( $\text{CH}_{\text{Fur}}$ , w), 3060 ( $\text{CH}_{\text{Ph}}$ , w), 1585, 1545 ( $\text{C}=\text{C}$ , w),  
1480, 1435 ( $\text{P-Ph}$ , s), 1205 ( $\text{P}=\text{O}$ , s)

Bei der Oxidation des Phosphans 51c gelingt es nicht, definierte Produkte zu isolieren (zu viele Signale im aliphatischen  $\delta$ -Bereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums); auch gelingt hier die Kristallisation nicht (Versuch 16b).

## IV.2. Darstellung von Phosphoniumsalzen der Difurylphosphane 51 und 61

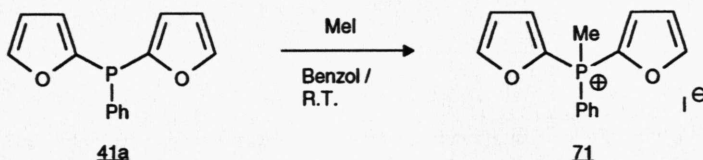
Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von kristallinen Derivaten tert. Phosphane besteht in der Umsetzung mit Alkylhalogeniden zu quartären Phosphoniumsalzen <sup>56</sup>.

Üblicherweise wird die Phosphoniumsalzbildung bei Raumtemperatur in einem Solvens (z.B. Benzol) durchgeführt, in dem zwar das tert. Phosphan, nicht jedoch das entstehende Phosphoniumsalz löslich ist. Hierbei kristallisiert das Phosphoniumsalz einfach aus.

Etwas komplexer verhält es sich bei Molekülen mit mehreren tert. Phosphoratomen, wie sie in den tert. Phosphanen 51 und 61 vorliegen. Da die Reaktion meist relativ langsam verläuft, entsteht zunächst das Monophosphoniumsalz, das dann weiter reagiert.

Wenn das Monophosphoniumsalz jedoch bereits vor der Weiterreaktion aus der Lösung ausfällt, ist es dem weiteren Angriff des Methyljodids entzogen. In der Folge bilden sich oft schwer zu trennende Gemische aus mehreren Phosphoniumsalzen.

Um die erforderlichen Reaktionsbedingungen zunächst an einem einfacheren Beispiel zu studieren, wurde das Di(2-furyl)phosphan 41a zum bereits von D.W. ALLEN et. al. <sup>68)</sup> beschriebenen Di(2-furyl)methylphenylphosphoniumiodid (71) umgesetzt.



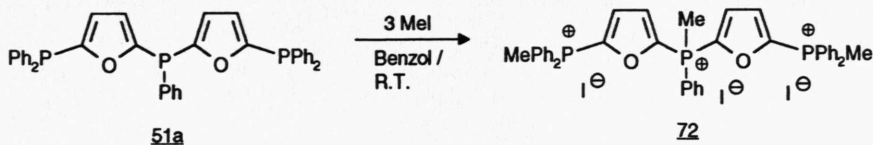
Man legt 41a in Benzol vor, versetzt mit einem Überschuß an Methyljodid und läßt bei Raumtemperatur stehen. Bis zur vollständigen Umsetzung des Edukts vergehen mehrere Tage.

Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und aus Ethanol/Essigester umkristallisiert. Man erhält 71 als farblose, pentaederförmige Kristalle, Schmp. 148-149°C (Lit.: 151-152°C), Ausb. 62% (Lit.: keine Angabe) (Versuch 17).

IR (KBr) 71:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3150 (\text{CH}_{\text{Fur}}, \text{w}), 3080 (\text{CH}_{\text{Ph}}, \text{m}), 2930, 2870 (\text{CH}_{\text{aliph}}, \text{m}), 1550 (\text{C}=\text{C}, \text{m}), 1450, 1435 (\text{P}-\text{Ph}, \text{s})$

<sup>1</sup>H-NMR 71: siehe Lit. <sup>68)</sup>

Versuche, das 5,5'-Bis(diphenylphosphino)-di(2-furyl)phenylphosphan (51a) in das Trisphosphoniumsalz 72 zu überführen, waren weniger eindeutig.

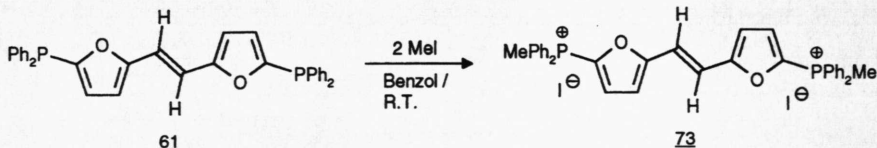




Nach einwöchigem Stehen erhält man einen farblosen, nicht kristallinen Niederschlag, der auch durch Behandeln mit Acetonitril/Ether nicht kristallisiert (öliges Ausfallen) (Versuch 18).

Nach dem IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegt ein nicht identifizierbares und nicht trennbares Gemisch aus (verunreinigten) Phosphoniumsalzen vor.

Die Darstellung des Bisphosphoniumsalzes 73 von 5,5'-Bis(diphenylphosphino)-1,2-di(2-furyl)ethylen (61) sollte weniger problematisch sein.



Nach dreitägigem Stehen bei Raumtemperatur mit Methyljodid ist der amorphe, gelbliche Niederschlag nahezu quantitativ ausgefallen.

Man kristallisiert zunächst aus Methanol/Essigester/PE und dann noch zweimal aus Acetonitril/Ether um. Schließlich werden blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 268-270°C (Zers.) erhalten, die anhand der Spektren als das Bisphosphoniumsalz 73 identifiziert werden, Ausb. 30% (Versuch 19).

MS (FAB, MeOH/Glycerin) 73:

$m/z$  = 685 ( $[\text{M} - \text{I}]^+$ , 78%), 558 ( $[\text{M} - 2 \text{I}]^+$ , 86%), 543 ( $558^+ - \text{Me}$ , 100%),  
481 ( $558^+ - \text{Ph}$ , 93%), 359 ( $558^+ - \text{PPh}_2\text{CH}_2$ , 51%), 279 ( $[\text{M} - 2 \text{I}]^{2+}$ , 46%)

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD/TMS}$ , Abb. 14) 73:

$\delta[\text{ppm}]$  = 2.95 (d,  $^2\text{J}(\text{PH})$  = 13.8 Hz, 6H, Me), 6.88 (dd,  $^3\text{J}(\text{HH})$  = 3.8 Hz,  
 $^4\text{J}(\text{PH})$  = 1.8 Hz, 2H, 3-H), 7.16 (s, 2H, 1-H), 7.33 (dd,  $^3\text{J}(\text{HH})$  = 3.8 Hz,  
 $^3\text{J}(\text{PH})$  = 1.9 Hz, 2H, 4-H), 7.71-7.89 (m, 20H, Ph-H)

$^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$ ) 73:

$\delta[\text{ppm}]$  = 10.3

IR (KBr) 73:

$\nu[\text{cm}^{-1}]$  = 3120 ( $\text{CH}_{\text{Fur}}$ , w), 3060, 3030 ( $\text{CH}_{\text{Ph}}$ , m),  
2970, 2940, 2890 ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ , m), 1580 (C=C, m), 1490, 1440 (P-Ph, s)



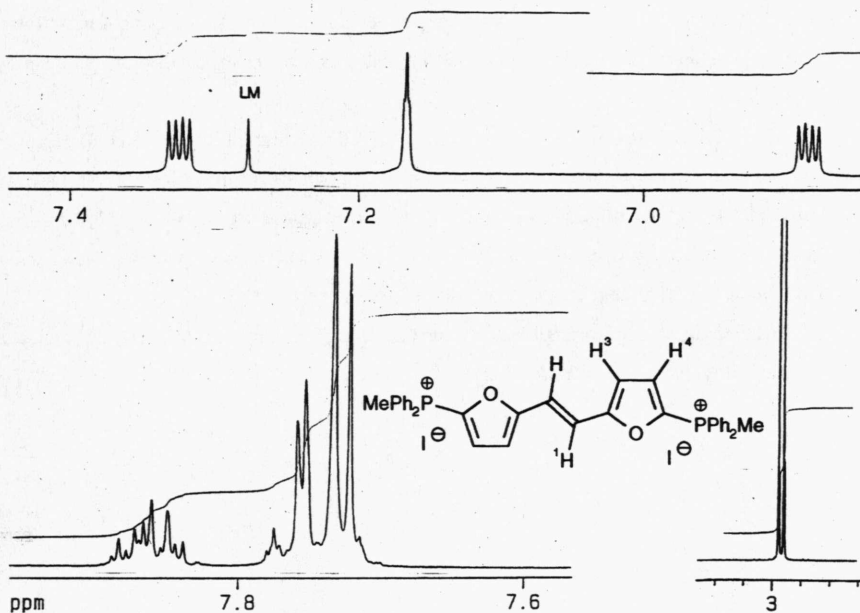
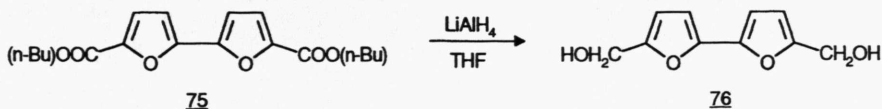


Abb. 14:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **73**

### IV.3. Reduktion von 5,5'-Dicarbethoxy-1,2-di(2-furyl)ethylen (**63**) mit Lithiumaluminiumhydrid

Im folgenden wurde die Reduktion des 5,5'-Dicarbethoxy-1,2-di(2-furyl)ethylen (**63**) (s. Kap. III.3.3) zum 5,5'-Di(hydroxymethyl)-1,2-di(2-furyl)ethylen (**74**) als Baustein für den Aufbau porphyrinoider Makrocyclen untersucht.

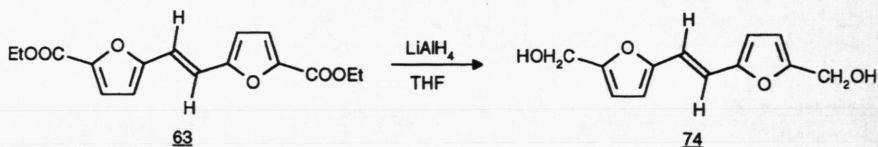
T.M. CRESP und M.V. SARGENT <sup>69)</sup> beschrieben 1973 die Reduktion des Di(n-butyl)esters **75** mit Lithiumaluminiumhydrid:



Hiernach war der Bisalkohol **76** sehr instabil gegenüber Luft und Licht; es gelang den Autoren nicht, den grauweißen, nur durch ein IR-Spektrum charakterisierten Alkohol ohne Zersetzung umzukristallisieren.

Diese Vorschrift wurde mittlerweile von M. HAFNER <sup>70)</sup> am Lehrstuhl überarbeitet. Danach ist die hohe Instabilität von **76** in erster Linie auf die Empfindlichkeit gegenüber Säuren zurückzuführen. Verzichtet man auf die Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure, so läßt sich **76** beim Arbeiten unter strengem Luft- und Lichtausschluß in hoher Ausbeute als kristalline, vollständig charakterisierbare Verbindung vom Schmp. 142-143°C darstellen.

Bei der Darstellung von **74** orientierten wir uns an den Angaben von M. HAFNER, d.h. es wurde ohne saure Hydrolyse aufgearbeitet.



Die gesamte Umsetzung und Aufarbeitung werden unter strengem Luftausschluß und soweit möglich auch unter Lichtausschluß durchgeführt.

Zur Suspension von Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran wird die Lösung von **63** in THF bei Raumtemperatur innerhalb von 45 Minuten zugetropft. Man refluxiert noch eine Stunde und rührt über Nacht bei 25°C weiter.

Zur Zersetzung von überschüssigem LiAlH<sub>4</sub> wird unter Eiskühlung tropfenweise mit Wasser versetzt. Dann wird das THF weitgehend abgezogen und der verbliebene Rückstand dreimal mit Ether (je 30 Minuten Rückfluß) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet.

Der erwartete Alkohol konnte jedoch nicht unzersetzt aus der Lösung isoliert werden. Beim vorsichtigen Abziehen des Ethers (ohne Erwärmen) scheiden sich anfangs farblose Kristalle ab, die sich augenblicklich braun verfärben und bereits unmittelbar nach der Isolierung kaum noch in organischen Solventien löslich sind.

In der etherischen Lösung ist das Produkt ebenfalls nur einige Tage haltbar; insbesondere bei Lichtzutritt erfolgt auch hier Braunfärbung (Versuch 20).

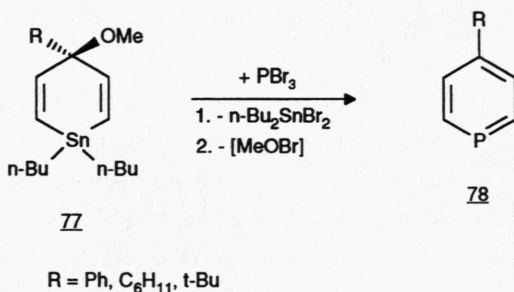
Das vom Zersetzungsprodukt aufgenommene IR-Spektrum (KBr) zeigt eine breite, intensive OH-Valenzschwingungsbande bei  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ ; die C=O-Absorption ist dagegen verschwunden. Ein von den in  $\text{CDCl}_3$  löslichen Anteilen aufgenommenes  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz) liefert keine verwertbaren Informationen.

Auf die Darstellung dieses offensichtlich extrem empfindlichen Bisalkohols wurde schließlich verzichtet.

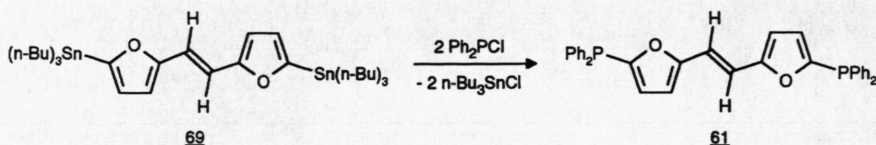
#### IV.4. Umsetzung von 5,5'-Bis[tri(n-butyl)zinn]-1,2-di(2-furyl)-ethylen (69) mit Chlordiphenylphosphan

Wie bereits in Kap. III.3.4 diskutiert wurde, sollten die zinnorganischen Derivate des 1,2-Di(2-furyl)ethylens (45) im Hinblick auf einen möglichen Sn/P-Austausch untersucht werden.

Neben der Darstellung des unsubstituierten Phosphabenzols 66 durch A.J. ASHE (s. S. 43) wurden weitere vergleichbare Austauschreaktionen u.a. von F. KNEIDL <sup>71)</sup> beschrieben. So erhält man 4-monosubstituierte  $\lambda^3$ -Phosphorine 78 direkt durch Umsetzung der 1,4-Dihydrostannane 77 mit Phosphortribromid:



In unserem Fall sollten die Reaktionsbedingungen für einen Sn/P-Austausch zunächst an einem einfachen Beispiel studiert werden. Dazu bot es sich an, das 5,5'-Bis[tri(n-butyl)zinn]-1,2-di(2-furyl)ethylen (69) mit Chlordiphenylphosphan in das bereits auf anderem Wege dargestellte 5,5'-Bis(diphenylphosphino)-1,2-di(2-furyl)ethylen (61) zu überführen.



Da die  $R_F$ -Werte für 69 und 61 bereits bekannt sind, läßt sich der Fortgang der Umsetzung anhand von Dünnschicht-Chromatogrammen (DC) mit PE/Methylenchlorid (v/v = 1:1) an Kieselgel leicht verfolgen.

In Anlehnung an die von F. KNEIDL angewandten Reaktionsbedingungen wird 69 zunächst in Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur portionsweise mit zwei Äquivalenten Chlordiphenylphosphan versetzt. Auch nach zehnmütigem Rühren weist das DC nur auf die nicht umgesetzten Edukte hin.

Anschließend wird 17 Stunden zum Rückfluß erhitzt; ein weiteres DC zeigt wiederum keine Veränderung.

Daraufhin wird das THF abgezogen und der flüssige Rückstand unter Rühren in Substanz erhitzt. Nach einstündigem Erwärmen auf 130°C kann das Bisphosphan 61 bereits spurenweise nachgewiesen werden.

Nach weiteren zwei Stunden bei 150°C liegt 61 zu etwa 5% vor; daneben verbleiben ca. 75% unumgesetztes Edukt 69 sowie ein weiteres, unbekanntes Produkt (vermutlich durch Monosubstitution entstanden).

Nach weiteren 15 h bei 130°C ist 69 nahezu verschwunden; die beiden Reaktionsprodukte auf dem DC verhalten sich wie ~ 6 (61) : 4. Außerdem wird am Kolbenrand die Abscheidung einer farblosen Flüssigkeit beobachtet, bei der es sich nach IR-Spektrum um ein Gemisch aus Tri(n-butyl)zinnchlorid und Chlordiphenylphosphan handelt.

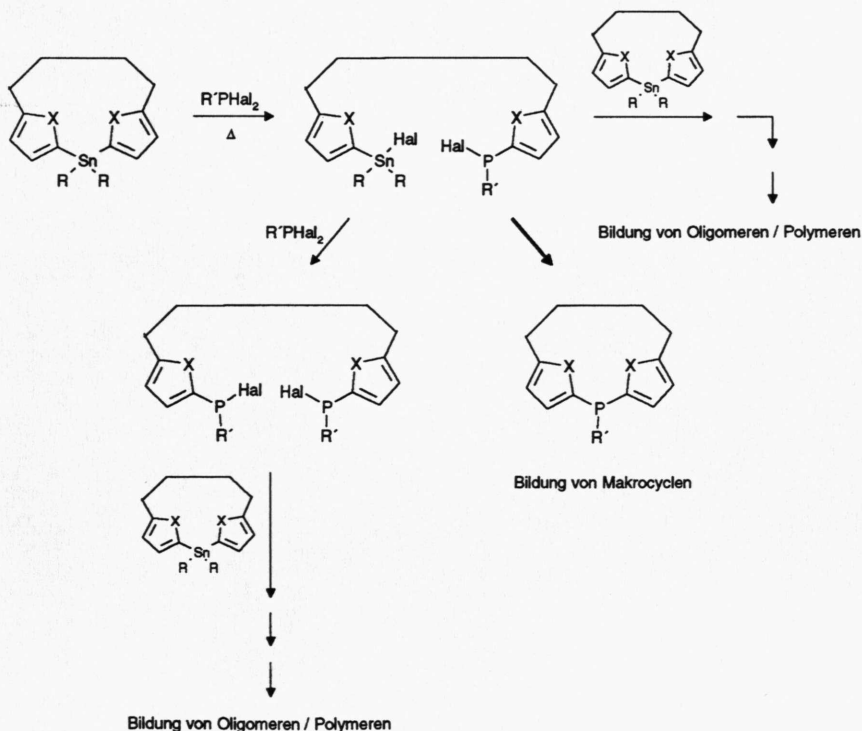
Zur Vervollständigung der Reaktion wird nochmals etwas Chlordiphenylphosphan zugegeben und weitere 19 h auf 130°C erwärmt. Das zuletzt aufgenommene DC belegt die vollständige Umsetzung von 69. Neben Zersetzungsprodukten liegt jetzt im wesentlichen 61 vor.

Die Aufarbeitung liefert nach der Chromatographie gelbliche Kristalle, die nach dem IR-Spektrum und dem Schmp. (135-145°C) als verunreinigtes 61 identifiziert werden, Rohausb. 81%. Auf die weitere Reinigung wird wegen des relativ hohen Aufwands (vgl. Vers. 13) verzichtet (Versuch 21).

Der Versuch belegt die prinzipielle Möglichkeit, 5,5'-disubstituierte Zinnderivate des 1,2-Di(2-furyl)ethylens (45) mit Halogenphosphanen in die entsprechenden Phosphorverbindungen zu überführen. Der Ersatz von Zinn durch Phosphor erfolgt offenbar aber weniger leicht als im Fall des 1,4-Dihydrostannabenzols 77.

Eine Übertragbarkeit der Umsetzung auf Makrocyclen mit Zinn-Atomen im Ring hängt jedoch noch von weiteren Faktoren ab.

Da hier die Umsetzung mit Dihalogenphosphanen zu einer intermediären Öffnung des Rings führt, besteht die Gefahr, daß anstelle eines erneuten Ringschlusses im zweiten Schritt die Reaktion mit einem zweiten Molekül Dihalogenphosphan oder Makrocyclen unter Bildung von Oligomeren erfolgt. Dies ist nachfolgend schematisch dargestellt:



Um die unerwünschten Nebenreaktionen zu unterdrücken, müßte unter hoher Verdünnung gearbeitet werden, doch scheint unter diesen Bedingungen - sofern man die Ergebnisse von Versuch 21 zugrundelegt - überhaupt keine Umsetzung mehr stattzufinden.<sup>7</sup>

Insofern müssen die Aussichten auf die Möglichkeit eines Sn/P-Austausches an derartigen Makrocyclen eher skeptisch beurteilt werden.

---

<sup>7</sup> Eventuell könnte der Einsatz eines hochsiedenden Lösungsmittels Abhilfe schaffen, doch wäre bei längerem Refluxieren wohl mit erheblichen Verlusten durch Zersetzung zu rechnen.

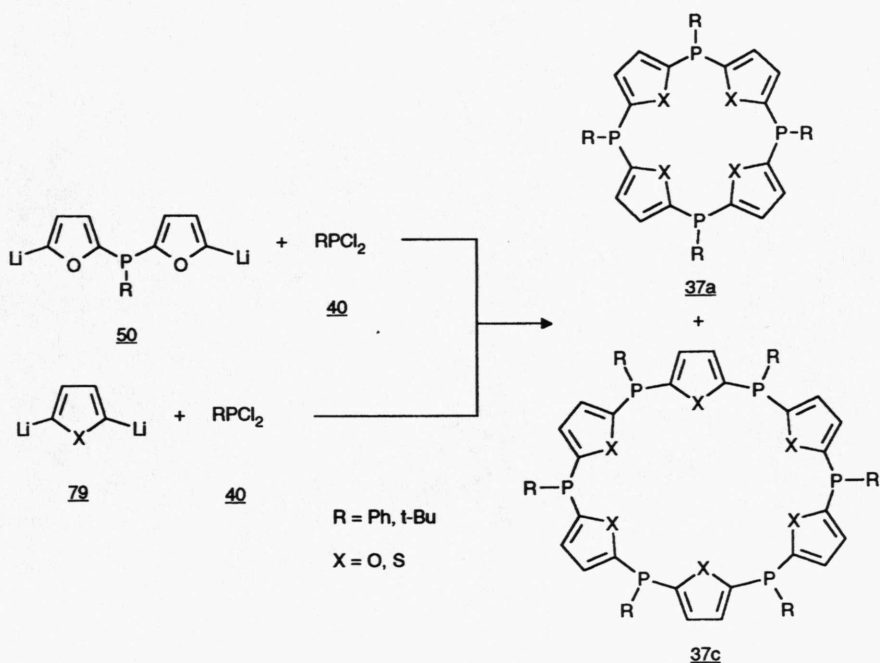
## V. Untersuchungen zur Darstellung porphyrinoider Makrocyclen

### V.1. Phosphaporphyrinoide

#### V.1.1. Allgemeine Überlegungen

Im folgenden wurden Untersuchungen zur Umsetzung der Dilithiumverbindungen 50 der Difurylphosphate 41 mit Dichlorphosphanen 40 durchgeführt.

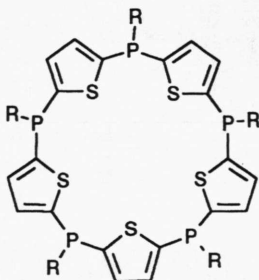
Als weitere Variante sollte die direkte Umsetzung 2,5-dilithierter Fünfringheterocyklen 79 mit den Dichlorphosphanen 40 untersucht werden.





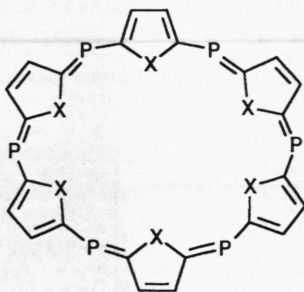
Aus 50 konnten bevorzugt die Tetrafuryltetra- und die Hexafurylhexaphosphane 37a und 37c erwartet werden.

Bei der Umsetzung des 2,5-Dilithiothiophens 79b mit  $\text{RPhCl}_2$  konnten neben 37a und 37c noch die Makrocyclen mit 5 Thiopheneinheiten (37b) erwartet werden.



37b

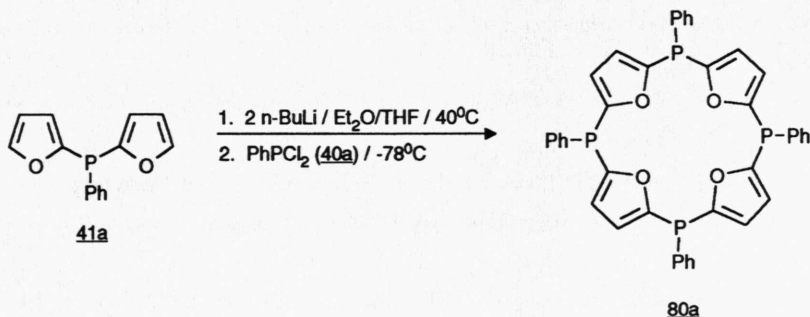
Die thermolytische Abspaltung der Tert.butylreste von den Ring-Phosphanen würde im Falle von 37a zu einem antiaromatischen  $20\pi$ -, im Fall von 37c aber zu einem aromatischen  $30\pi$ -System führen:



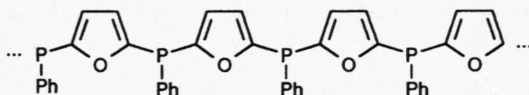
### V.1.2. Umsetzung der 5,5'-dilithiierten Di(2-furyl)phosphane 41 mit Dichlorphosphanen 40

#### V.1.2.1. Umsetzung von Di(2-furyl)phenylphosphan (41a) mit *n*-BuLi / PhPCl<sub>2</sub>

Als geeignete Difurylphosphane wurden 41a und 41c eingesetzt, wobei wegen der größeren Stabilität gegenüber Luftsauerstoff zunächst mit dem Difurylphenylphosphan 41a gearbeitet wurde:



Hierbei ist offensichtlich, daß unter den normalen Reaktionsbedingungen, wie sie zur Darstellung des Bis(diphenylphosphino)-difurylphosphans 51 angewandt wurden (siehe Kap. III.1), die Bildung des Makrocyclus 80a gegenüber der Knüpfung oligomerer Ketten wenig wahrscheinlich ist:



Setzt man die Edukte 41a und 40a unter den Reaktionsbedingungen von Versuch 7a um, so wird nach der üblichen Aufarbeitung ein gelbliches, zähes Öl erhalten, das an Kieselgel nicht chromatographierbar ist (Versuch 22a).

Ein Vergleich der IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit den später erhaltenen Ergebnissen führt zu dem Schluß, daß ausschließlich polymere Produkte gebildet wurden.

Wie bereits oben diskutiert wurde, kann die Bildung cyclischer Produkte durch Anwendung des sog. „Ruggli - Ziegler'schen Verdünnungsprinzips“<sup>72, 73)</sup> begünstigt werden.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Verdünnungsprinzips ist eine relativ schnelle Umsetzung der Reaktionspartner, da nur so die Konzentration der Edukte niedrig bleibt. Die Edukte dürfen nicht langsamer abreagieren als sie zusammengegeben werden, da ansonsten durch die allmähliche Erhöhung der Eduktkonzentrationen in der Reaktionsmischung die Oligomerisation wieder begünstigt wird.

Die in der Reaktionsmischung vorliegende niedrige Konzentration wenigstens eines Edukts sollte dazu führen, daß eine Reaktion der beiden reaktiven Zentren des zu cyclisierenden Makromoleküls wahrscheinlicher wird als die Reaktion mit einem zweiten Molekül unter Bildung von Oligomeren.

Technisch gibt es mehrere Möglichkeiten, Umsetzungen unter Beachtung des Verdünnungsprinzips durchzuführen.

Im Normalfall (gut lösliche, rasch abreagierende Edukte) wird ein Reaktionspartner sehr langsam zu dem in einem großen Lösungsmittelvolumen vorgelegten zweiten Partner zuge-  
tropft.

Wichtig ist die Ermittlung geeigneter Reaktionsparameter (Konzentration der vorgelegten bzw. zutropften Edukte, Zutropfgeschwindigkeit und Reaktionstemperatur). Zwar gibt es Versuche, mathematische Ansätze zur Berechnung optimaler Bedingungen zu formulieren (z.B. „Theorie der effektiven Molarität“<sup>74)</sup>, „Monte Carlo - Methode“<sup>75)</sup> oder „Methode nach Fastrez“<sup>76)</sup>). In der Praxis sind diese jedoch wegen zu unterschiedlicher Problemstellungen oft nur bedingt zu gebrauchen. Meist helfen nur empirische Methoden, d.h. man orientiert sich an analogen, bereits optimierten Synthesen bzw. variiert die Reaktionsbedingungen.

Für die beabsichtigte Synthese ist eine Orientierung an bekannten Vorschriften schwierig, da für die Darstellung porphyrinoider Makrocyclen in der Regel andere Wege beschritten werden (z.B. Bis-Wittig-Reaktion, McMurry-Reaktion).<sup>8</sup>

Erschwerend wirkt auch die begrenzte Haltbarkeit der Dilithiumverbindung 50, so daß eine sehr langsame Zugabe mit Reaktionszeiten von mehreren Tagen nicht sinnvoll ist.

Um auch bei einer Reaktionstemperatur von  $-78^{\circ}\text{C}$  und relativ raschem Zutropfen der Komponenten eine ausreichende Verdünnung zu gewährleisten, haben wir mit der nachstehend abgebildeten Reaktionsapparatur (Abb. 15) gearbeitet.

---

<sup>8</sup> Diese Vorschriften beinhalten in der Regel die Umsetzung der Edukte bei der Siedetemperatur des Solvens. Das Arbeiten unter Rückfluß ist insofern vorteilhaft, als durch den Einbau eines sog. Verdünnungsknies in die Apparatur die Zugabe der Komponenten wesentlich gleichmäßiger erfolgen kann.

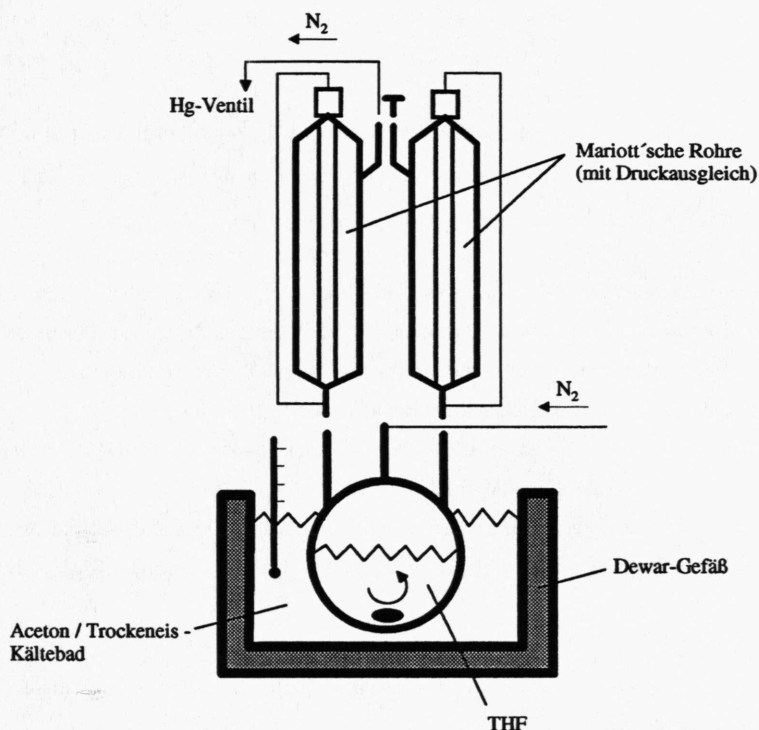


Abb. 15: Apparatur für Reaktionen nach dem Verdünnungsprinzip bei tiefer Temperatur

Der bereits etwa zur Hälfte mit Tetrahydrofuran gefüllte Dreihalskolben taucht in ein Aceton/Trockeneis-Kältebad ein. Nun werden unter kräftigem Rühren gleiche Volumina der Lösungen der Dilithiumverbindung 50a in Ether/THF ( $v/v = 2:3$ ) sowie des Dichlorphosphans 40a in Ether kontinuierlich und mit der gleichen Tropfgeschwindigkeit zum vorgelegten Lösungsmittel zugegeben.

Um eine gleichmäßige Zutropfgeschwindigkeit zu erreichen, bedient man sich spezieller Dosiertrichter (sog. Mariott'sche Rohre). Dabei ist darauf zu achten, daß beide Lösungen direkt in das Lösungsmittel tropfen; anderenfalls scheidet sich die Lithiumverbindung 50a in harziger Form an der Glaswand ab.

Die Apparatur muß im Kolben wie in den Tropftrichtern unter gleichem Stickstoffdruck stehen, was durch Druckausgleichverbindungen an den Tropftrichtern sowie das Verschließen mit einem Quecksilberventil erreicht wird.

Die Umsetzung sollte wegen der Instabilität der Dilithiumverbindung 50a möglichst an einem Tag durchgeführt werden; die klare, hellbraune Lösung<sup>9</sup> von 50a wird mit Hilfe eines Ausgießers unter Ausschluß von Luft in den Tropftrichter überführt.

Die Reaktionsdauer wurde durch die Zutropfgeschwindigkeit auf 6 h festgelegt (bei je 120 ml Lösungsvolumen bedeutet dies eine Zutropfgeschwindigkeit von 0.33 ml oder ca. 10-12 Tropfen pro Minute).

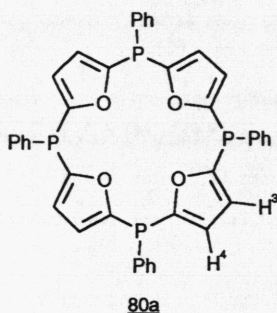
Nach Beendigung der Zugabe läßt man über Nacht auf Raumtemperatur kommen. Das Solvens wird am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Toluol aufgenommen und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Trocknen über Natriumsulfat und erneutes Abziehen des Lösungsmittels liefert ein rotbraunes, zähes Öl, das zur Entfernung der Polymeranteile mit Toluol an Kieselgel chromatographiert wird.

Schließlich erhält man in geringer Menge ein schwach gelbliches Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann (Versuch 22b).

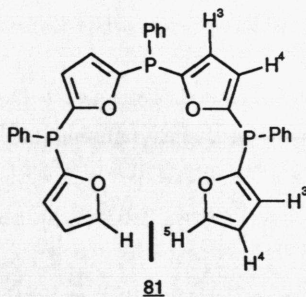
Die spektroskopische Untersuchung weist auf das Vorliegen eines aus zahlreichen Komponenten bestehenden Produktgemisches hin, das auch den erwarteten Makrocyclus 80a<sup>10</sup> enthält:

MS (EI, 70 eV):

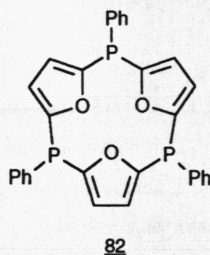
Die folgenden Fragmente können den nachstehend aufgeführten cyclischen und offenkettigen Phosphanen zugeordnet werden:



$m/z = 696$  ( $M_1^+$ , 28%)



$m/z = 590$  ( $M_2^+$ , 44%)

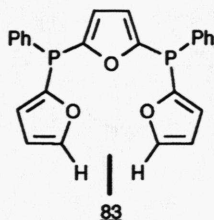


$m/z = 522$  ( $M_3^+$ , 18%)

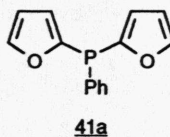
<sup>9</sup> Der noch nicht umgesetzte Teil der Lösung färbt sich im Laufe mehrerer Stunden zunehmend dunkel.

<sup>10</sup> Mögliche Nomenklatur für 80a:

nach B. FRANCK<sup>21)</sup>: 2,7,12,17-Tetraphenyl-21,22,23,24-tetraoxa-tetraphospha-(1.1.1.1)porphyrinogen  
nach B. KÖNIG<sup>77)</sup>: [1,4]Phenylphosphina-2,5-furanocalixaren



$m/z = 416$  ( $M_4^+$ , 22%)



$m/z = 242$  ( $M_5^+$ , 23%)

Weitere beobachtete Fragmente:

$m/z = 183$  ( $Ph_2P^+ - 2 H$ , 45%), 175 ( $FurPhP^+$ , 100%), 77 ( $Ph^+$ , 57%)

$^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ /TMS):

$\delta$ [ppm] = 6.35-6.78 (3/4-H), 7.20-7.65 (Ph-H, 5-H)

Für 80a und 82 beträgt das Protonenverhältnis 3/4-H zu Ph-H = 8:20 (1:2.5), für 81 beträgt das Verhältnis 3/4-H zu Ph-H/5-H = 8:17 (1:2.1). Beobachtet wird ein Protonenverhältnis von 1:2.5. Hiernach könnte man auf einen nur geringfügigen Anteil offenkettiger Oligomere schließen. Beide Signalgruppen sind komplex und nicht auswertbar.

$^{31}P$ -NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta$ [ppm] = -52.3, -51.3, -50.1, -48.3, -47.8

Das intensivste Signal ist das Singulett bei -48.3 ppm; neben den genannten übrigen Signalen weist das Spektrum in diesem Bereich noch weitere schwache Signale auf.

Die chemische Verschiebung von -48.3 ppm entspricht dem für das zentrale P-Atom der offenkettigen Verbindung 51a (Kap. III.1) gemessenen Wert (41a weist dagegen einen Wert von -50.9 ppm auf).

IR (Film):

$\nu$ [ $cm^{-1}$ ] = 3120 ( $CH_{Fur}$ , w), 3060 ( $CH_{Ph}$ , m), 1580, 1550 ( $C=C$ , w),  
1480, 1430 (P-Ph, s)

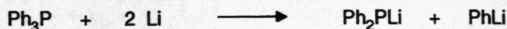
Die Bildung der Produkte 81 - 83 ist überraschend.

Das offenkettige Phosphan 81 wird gebildet, wenn das Edukt 41a nicht quantitativ bismetalliert oder die Dilithiumverbindung 50a durch Säurespuren (z.B. aus 40a) partiell hydrolysiert wurde.

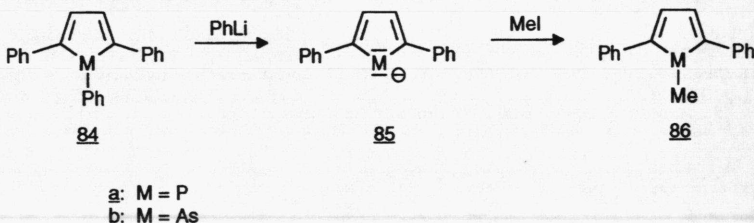


Die Bildung von 82 und 83 ist schwer zu deuten. Um aus 41a zu 82, 83 mit einer ungeraden Zahl von Furanringen zu gelangen, muß eine Phosphor-Furan-Bindung im Edukt 41a durch  $n\text{-BuLi}$  gespalten werden.

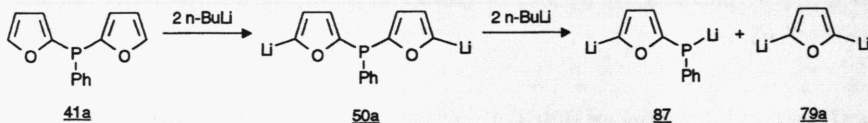
Diese Reaktion ist nicht auszuschließen. So wird im Triphenylphosphan durch Lithium eine P-C-Bindung gespalten <sup>78)</sup>:



In Phospholen und Arsolen werden die P-C-, As-C-Bindungen durch Phenyllithium bzw.  $t\text{-BuLi}$  gespalten <sup>79)</sup>. So können beispielsweise das 1,2,5-Triphenylphosphol 84a und das 1,2,5-Triphenylarsol 84b durch  $\text{PhLi}$  zum Anion 85a,b gespalten werden, das dann mit Methyljodid zum 1-methylsubstituierten Phosphol 86a <sup>80)</sup> bzw. Arsol 86b <sup>79)</sup> umgesetzt werden kann.



Die Spaltung einer P-Furylbindung in 41a ist also durchaus denkbar:



Man kann überdies annehmen, daß im Produktgemisch noch höhere Oligomere vorliegen, die im EI-Massenspektrum nicht mehr beobachtet werden (das nächstgrößere Oligomer hat die Masse 938).

Da die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolglos war, wurde die Auftrennung mit Hilfe der HPLC-Technik versucht (siehe Kap. VII.3). Aus der HPLC (Eluent: PE/Methylenchlorid, v/v = 1:1) wurden insgesamt fünf Fraktionen erhalten:



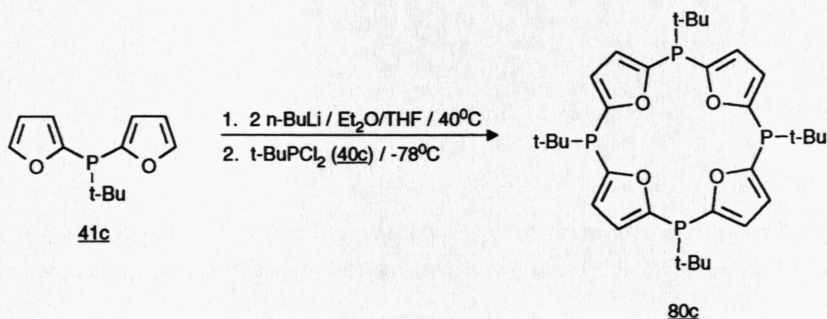
- Fraktion 1 liefert wenig Edukt 41a.
- Fraktion 2 ist ölig, sie macht den Hauptanteil der Rohproduktmenge aus und enthält vermutlich höhermolekulare Oligomere.
- Fraktion 3 ist kristallin, sie besteht im wesentlichen aus dem Makrocyclus 80a (Basispeak im EI-Massenspektrum) und dem offenkettigen Phosphan 81.
- Fraktion 4 ist ebenfalls kristallin, sie zeigt im EI-MS den Peak für die cyclische Verbindung 82 (Basispeak).
- Fraktion 5 ist ebenfalls kristallin, sie enthält hauptsächlich 82 neben wenig 81 und 80a.

Die Umsetzung wurde schließlich nochmals mit etwas veränderten Parametern durchgeführt (Lösungsmittel ausschließlich THF, Zutropfdauer 5 h). Die hydrolysierende Aufarbeitung liefert ein oranges Öl, das (gemäß DC) zwar einen deutlich niedrigeren Polymeranteil aufweist, ansonsten jedoch offenbar aus etwa dem gleichen komplexen Gemisch besteht.

Dementsprechend erschien der erneute Versuch einer HPLC-Trennung nicht sinnvoll; Versuche zur Kristallisation des Rohprodukts (Ethanol, Acetonitril und Essigester/PE) waren ohne Erfolg (Versuch 22c).

#### V.1.2.2. Umsetzung von Di(2-furyl)tert.butylphosphan (41c) mit n-BuLi / t-BuPCl<sub>2</sub>

Im folgenden wurde die Umsetzung von Di(2-furyl)tert.butylphosphan (41c) mit Tert.butyl-dichlorphosphan 40c analog Versuch 22c untersucht.



Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung wird ein dunkles Öl erhalten, das mit Methylenchlorid an Kieselgel chromatographiert wird. Das erhaltene gelbliche Öl weist gemäß DC eine ähnlich große Produktvielfalt wie bei Versuch 22b,c auf.

Dennoch wurde versucht, säulenchromatographisch mit PE/Methylenchlorid (in Analogie zur HPLC bei Versuch 22b) eine Fraktion abzutrennen, in der der Makrocyclus 80c angereichert ist. Es gelingt aber lediglich eine Auftrennung in zwei Fraktionen (Versuch 23).

Die Hauptfraktion liefert ein (nach IR-,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren) nicht identifizierbares Produktgemisch.

Die Spektren der zweiten, ebenfalls nicht kristallinen Fraktion sind mit der Bildung von 80c und weiterer cyclischer Verbindungen zu vereinbaren:

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 1.2$  (d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 16$  Hz, rel. Int. 4.9, t-Bu-H),

6.7-7.2 (m, rel. Int. 1.0, 3/4-H), 7.6 (m, rel. Int. 0.07, 5-H)

IR (Film):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3120$  ( $\text{CH}_{\text{Fur}}$ , w), 2960, 2900, 2870 ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ , s),  
1540 ( $\text{C}=\text{C}$ , w)

Angesichts der zusätzlichen (wenn auch vermutlich geringfügigen) Verunreinigung mit Oligomeren wurde auf die Aufnahme eines Massenspektrums verzichtet.

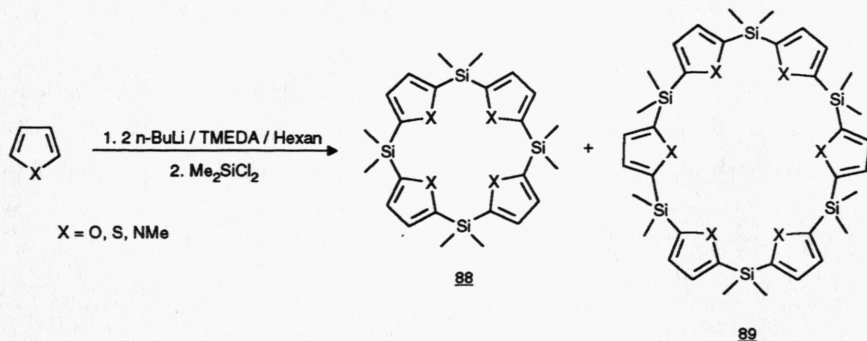
Da das Synthesekonzept nicht zur Reindarstellung des gewünschten Makrocyclus 80 führt, wurde nun die bereits in der Synthesestrategie genannte alternative Darstellungsmethode untersucht.

### V.1.3. Umsetzung von 2,5-Dilithiothiophen (79b) mit Dichlorphosphanen 40

Nach der zweiten Synthesemethode soll die Darstellung des Tetraphosphaporphyrinogens 37a durch Umsetzung 5,5'-dilithiierter Fünfringheterocyclen 79 mit Dichlorphosphanen 40 erfolgen.

Eine vergleichbare Synthese wurde erst vor kurzem von B. KÖNIG et. al. <sup>81)</sup> veröffentlicht.

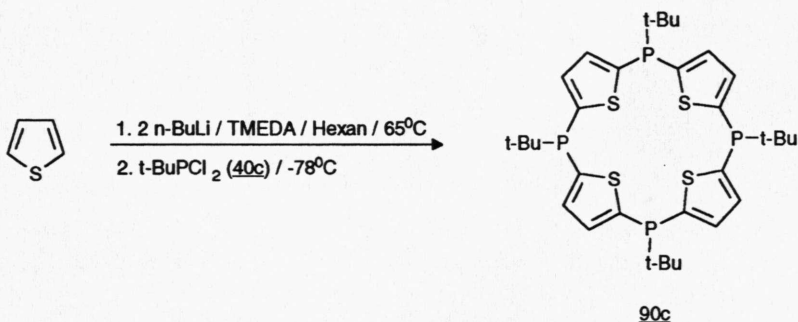
Die Autoren beschreiben die Synthese der siliciumverbrückten Makrocyclen 88 und 89 durch Bismetallierung der Heteroarylverbindungen mit n-Butyllithium/TMEDA und anschließende Umsetzung mit Dimethyldichlorsilan:



Es werden Produktgemische erhalten, aus denen das Tetramer **88** und das Hexamer **89** (nicht für  $\text{X} = \text{NMe}$ ) in 10-18% Ausbeute isoliert werden konnten (Trennung von **88** und **89** durch Säulenchromatographie). Makrocyclen anderer Ringgröße konnten nur spurenweise massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Im folgenden wurde die analoge Synthese der Phosphamakrocyclen des Typs **37** untersucht.

Furan als Ausgangsverbindung war weniger günstig, da es laut Literaturangaben<sup>58, 59)</sup> auch mit dem  $n\text{-BuLi/TMEDA}$ -Komplex nur zu etwas über 90% dilithiiert wird.<sup>11</sup> Wir setzten daher Thiophen mit zwei Äquivalenten  $n\text{-BuLi/TMEDA}$  und anschließend mit tert. Butyldichlorphosphan (**40c**)<sup>12</sup> nach folgendem Syntheschema um:



<sup>11</sup> B. KÖNIG et. al. beschreiben in ihrer Veröffentlichung nur die Umsetzung von Thiophen mit experimentellen Angaben. Wie das Problem der Oligomerenbildung beim Einsatz von Furan gelöst werden konnte, wird nicht erwähnt.

<sup>12</sup> Die Verwendung von **40a** erschien in diesem Falle ungünstig, da im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die zu erwartende Überlagerung von Phenyl- und Thiophensignalen die Auswertung erschweren sollte.

Es war zu erwarten, daß neben 90c weitere Makrocyclen gebildet werden; die Brauchbarkeit der Synthese hängt letztlich von der Zahl der gebildeten Produkte und deren Trennbarkeit ab.

Selbstverständlich muß zum Zurückdrängen der Polymerisation wieder unter Verdünnungsbedingungen gearbeitet werden. Allerdings ist die Reaktionsapparatur aus Versuch 22b,c für die Umsetzung etwas zu modifizieren, da die dilithiierte Spezies in diesem Fall nicht vollständig gelöst vorliegt und daher nicht zugetropft werden kann. Folgender Versuchsaufbau wurde gewählt:

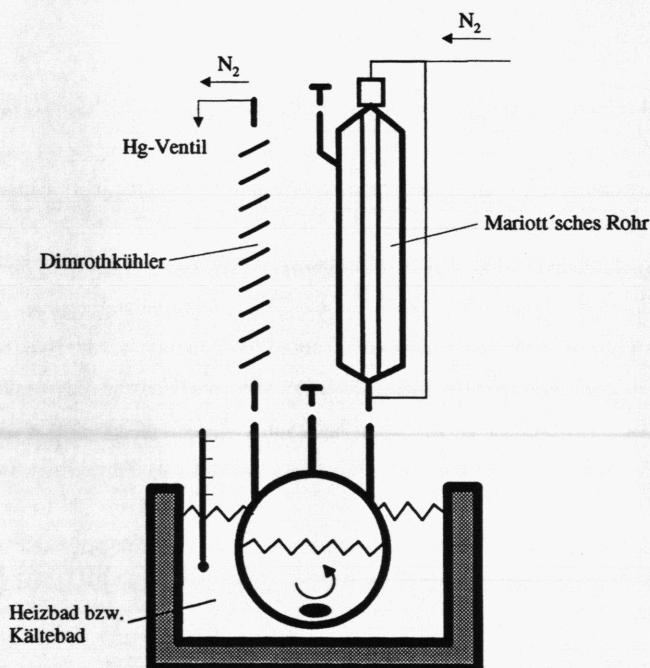


Abb. 16: Apparatur für Verdünnungsreaktionen mit einer schwerlöslichen Komponente

In dem mit n-Hexan gefüllten Reaktionskolben werden TMEDA und Thiophen vorgelegt. Anschließend wird bei Raumtemperatur das n-Butyllithium durch die freie Schlifföffnung zugespritzt. Man rührt noch 30 min bei 25°C und 45 min unter Rückfluß weiter; nach dieser Zeit hat sich eine gelbe Lösung mit farblosem Niederschlag gebildet.

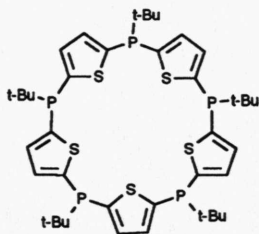
Nun wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und das in Hexan gelöste Dichlorphosphan 40c innerhalb von sechs Stunden mit Hilfe des Mariott'schen Rohrs zugetropft.

Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur kommen, refluxiert noch eine Stunde und engt die Mischung weitgehend ein. Im Scheidetrichter wird nach Zugabe von Wasser von einem braunen, flockigen Niederschlag weitgehend abgetrennt. Man wäscht die organische Phase nochmals mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und erhält nach Abziehen des Solvens ein braunes Öl.

DC-Vorproben an Kieselgel weisen zwar darauf hin, daß das Produkt nicht einheitlich ist, doch wurde kein Lösungsmittelgemisch gefunden, das eine Trennung der eng benachbarten Produktflecken erlaubte. Deshalb wurde zur Abtrennung polymerer Anteile lediglich mit Methylchlorid chromatographiert. Die Spektroskopie des orangen Öls zeigt folgende Befunde (Versuch 24):

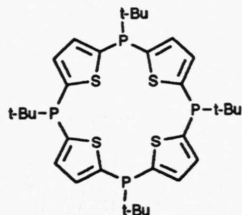
MS (EI, 70 eV):

Zuordnung der Molekülionenpeaks:<sup>13</sup>



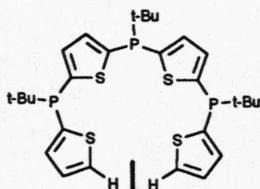
91

$m/z = 850$  ( $M_1^+$ , 1%)



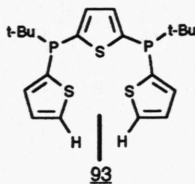
90c

$m/z = 680$  ( $M_2^+$ , 33%)



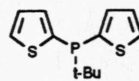
92

$m/z = 594$  ( $M_3^+$ , 6%)



93

$m/z = 424$  ( $M_4^+$ , 3%)



94

$m/z = 254$  ( $M_5^+$ , -)

<sup>13</sup> Anwesenheit von 94 nur in einem frühen Meßzyklus nachweisbar.

Weitere beobachtete Fragmente:

$m/z = 794$  ( $M_1^+ - C_4H_8$ , 1%),  $737$  ( $794^+ - C_4H_9$ , 1%),  $707$  ( $794^+ - PC_4H_8$ , 3%),  
 $623$  ( $M_2^+ - C_4H_9$ , 65%),  $567$  ( $623^+ - C_4H_8$ , 47%),  $537$  ( $M_3^+ - C_4H_9$ , 9%),  
 $511$  ( $623^+ - 2 C_4H_8$ , 47%),  $481$  ( $537^+ - C_4H_8$ , 6%),  $455$  ( $623^+ - 3 C_4H_8$ , 49%),  
 $453$  ( $455^+ - 2 H$ , 48%),  $425$  ( $481^+ - C_4H_8$ , 6%),  $423$  ( $M_3^+ - 3 C_4H_9$ , 6%),  
 $57$  ( $C_4H_9^+$ , 63%),  $41$  ( $C_3H_5^+$ , 100%)

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ /TMS):

$\delta$ [ppm] = 1.08 (d,  $^3J(PH) = 14.0$  Hz, t-Bu-H) sowie schwächere Signale (meist gleiche Kopplungskonstante) im Bereich 0.81-1.23,  
 7.04-7.56 (Thiophenprotonen)

Verhältnis der Signale 4.3 : 1

Die (geringfügige) Abweichung vom theoretischen Signalverhältnis für alle Makrocyclen (4.5 : 1) ist auf die Anwesenheit von Oligomeren zurückzuführen.

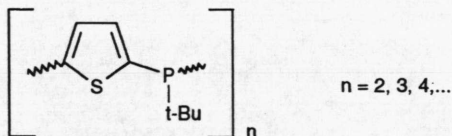
$^{31}P$ -NMR (162 MHz,  $CDCl_3$ ):

zahlreiche, nicht mehr auflösbare Signale im Bereich  $-9.5 \text{ ppm} < \delta < -2.1 \text{ ppm}$

IR (KBr):

$\nu[\text{cm}^{-1}] = 3070$  ( $CH_{\text{Thiophen}}$ , w), 2960, 2900, 2860 ( $CH_{\text{aliph}}$ , s),  
 805 (P - t-Bu, s)

Die Spektren bestätigen, daß im Produktgemisch überwiegend Makrocyclen vorliegen, die aus folgender Grundeinheit zusammgebaut sind:



Im Massenspektrum des Rohprodukts kann jedoch nur das Tetramer 90c und das Pentamer 91 nachgewiesen werden.



Die Tatsache, daß im Gegensatz zu obigen Ergebnissen (Kap. V.1.2) das Trimer nicht gebildet wurde, ist möglicherweise auf die größere Raumauffüllung der Schwefelatome zurückzuführen, die die Bildung des kleinen Ringes behindert.

Dagegen ist die Bildung des Hexameren und größerer Ringe (im EI-MS nicht nachweisbar) sehr wahrscheinlich, da anderenfalls die NMR-Spektren weit weniger kompliziert sein sollten.

Die im Massenspektrum beobachteten offenkettigen Produkte 92, 93 und 94 dürften nur in geringen Mengen vorliegen; das nächsthöhere offenkettige Phosphan ( $M = 764$ ) wird nicht mehr beobachtet.

Eine präparative Trennung auch dieses komplexen Reaktionsgemisches war ebenfalls nicht möglich.

Nach Abschluß unserer eigenen experimentellen Arbeiten erschien eine weitere Veröffentlichung von B. KÖNIG et. al. <sup>77)</sup>, die die Reindarstellung des Makrocyclus 90 mit Phenylsubstituenten (= 90a) beschreibt.

Die König'sche Synthese entspricht der von uns beschriebenen. Die Metallierung wurde mit  $n\text{-BuLi/TMEDA/Kaliumtert.butanolat}$  anstelle  $n\text{-BuLi/TMEDA}$  durchgeführt. Die Umsetzung mit Phenylchlorphosphan (40a) erfolgte bei Raumtemperatur (anstatt  $-78^\circ\text{C}$ ). Nach Angabe der Autoren erhält man nach einfacher säulenchromatographischer Aufarbeitung 90a als farblosen Feststoff vom Schmp.  $296^\circ\text{C}$ , Ausb. 17%.

Leider wird in der Publikation nicht erwähnt, ob neben dem Tetrameren 90a auch noch Ringe anderer Größe im Rohprodukt gefunden werden (deren Abtrennung nach unserer Erfahrung erhebliche Probleme bereitet). Sollte tatsächlich ausschließlich das Tetramer entstanden sein, so müßte unseres Erachtens ein besonderer Umstand, wie z.B. ein möglicher Templat-Effekt der in der Mischung vorhandenen Kaliumionen, zu diesem Ergebnis geführt haben.



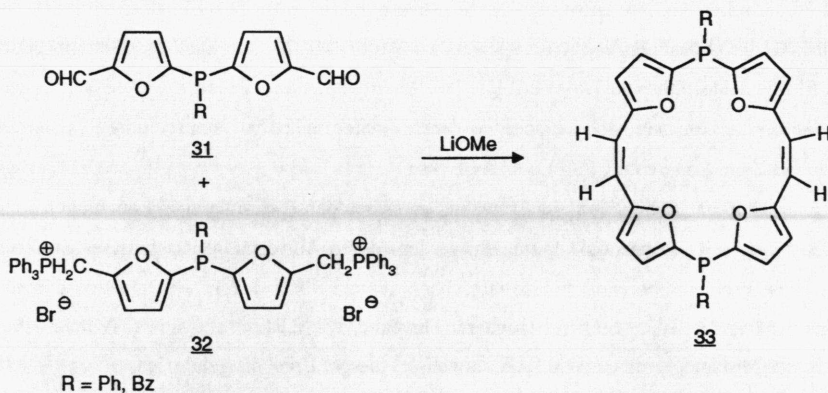
## V.2. Diphospha[22]porphyrinoide(1.2.1.2)

### V.2.1. Allgemeine Überlegungen

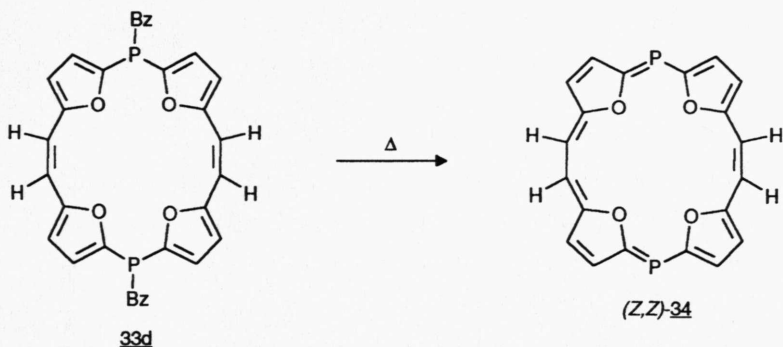
Im letzten Kapitel wurde gezeigt, daß die Umsetzung der Dilithiumverbindungen 50 und 79b mit  $\text{RPCl}_2$  zu einem großen, nicht trennbaren Produktspektrum führt, das für die weiteren Syntheseziele nicht brauchbar war.

Im folgenden wurde deshalb die Synthese und die Chemie der bereits von U. STRIEBL <sup>32)</sup> synthetisierten Dihydrodiphospha[22]tetraoxaporphyrine(1.2.1.2) 33 wieder aufgegriffen.

Striebl hatte zeigen können, daß bei der Bis-Wittig-Reaktion der Dialdehyde 31 mit den Bis-phosphoniumsalzen 32 die (Z,Z)-Isomeren 33 gebildet werden:



Im EI-Massenspektrum des Diphosphans 33d ( $\text{R} = \text{Bz}$ ), das von U. STRIEBL in 16-proz. Ausbeute dargestellt werden konnte, kann dem zum beobachteten Basepeak bei  $m/z = 378$  gehörenden Fragment die Struktur des Tetraoxa- $5\lambda^3,16\lambda^3$ -diphospha[22]porphyrins(1.2.1.2) 34 zugeordnet werden. Diesem Befund zufolge sollten sich die Benzylreste relativ leicht aus 33d abspalten lassen.



Entsprechende von U. STRIEBL durchgeführte Versuche zur thermischen Dibenzylabspaltung führten jedoch nicht zur Isolierung des [22]Porphyrins **34**, da beim Erhitzen von **33d** zunächst keine Reaktion und bei Temperaturen oberhalb 280°C Zersetzung eintrat.

Da wir als Erklärung für das Scheitern dieser Thermolyseversuche eine für die Aromatisierung ungünstige räumliche Struktur (starke Abweichung von der Planarität) bei (Z,Z)-**34** in Betracht zogen, führten wir neue semiempirische Berechnungen durch, die Aussagen über Molekülgeometrie und Standardbildungswärmen von (Z,Z)- und (E,E)-**34** liefern sollten. Zu Vergleichszwecken wurden die Berechnungen auch für die Diphosphaporphyrinogene **33** (Z,Z) und **35** (E,E) durchgeführt.

## V.2.2. Semiempirische Berechnungen

### V.2.2.1. Dihydrodiphosphaporphyrinogene(1.2.1.2) **33** bzw. **35**

Es wurden verschiedene Isomere des Dihydrodiphospha[22]porphyrinogens(1.2.1.2) **33** bzw. **35** berechnet. Zur Vereinfachung des Rechenaufwands wurde die (experimentell nicht dargestellte) Dimethylverbindung (= **33e** bzw. **35e**) zugrundegelegt.

Neben der E/Z-Isomerie wurden insbesondere auch Stellungsisomere an den P-Brücken (*syn/anti*) berücksichtigt. Die angewandte Rechenmethode ist in Kap. VII.5 beschrieben.

Als Ergebnis wurden je drei Minimumstrukturen für (*E,E*)-Dimethyldiphospha-porphyrinogen(1.2.1.2) 35e in der  $C_{2h}$ - bzw.  $C_{2v}$ -analogen Form gefunden, die durch die unterschiedliche Stellung der Methylgruppen unterschieden werden (*axial/axial*, *axial/equatorial*, *equatorial/equatorial*).

Es sei angemerkt, daß sich die *axial/axial*-Formen in die entsprechenden *equatorial/equatorial*-Formen durch Umklappen der „Dachstruktur“ umwandeln können, ebenso die entsprechenden  $C_{2h}$ - bzw.  $C_{2v}$ -analogen Strukturen durch Rotation einer C=C-Brücke. Auf die Bestimmung der Übergangszustände wurde verzichtet.

Für das isomere (*Z,Z*)-Dimethyldiphospha-porphyrinogen(1.2.1.2) 33e wurde eine Reihe ähnlicher Strukturen ermittelt. Die gefundenen Strukturen unterscheiden sich im wesentlichen durch die relative Anordnung der Furanringe im Perimeter (*syn*- und *anti*-Stellung).

Bemerkenswert ist, daß alle gefundenen *cis,cis*-Strukturen sehr ähnliche Standardbildungswärmen besitzen und ausnahmslos energetisch höher liegen als die gefundenen *trans,trans*-Strukturen. Im Falle einer thermodynamisch kontrollierten Ringschlußreaktion an der C=C-Bindung können die *cis,cis*-Isomeren deshalb ausgeschlossen werden.

Im folgenden werden die aus den Berechnungen abgeleiteten Minimumstrukturen und die zugehörigen Standardbildungswärmen explizit aufgeführt. Einige ausgewählte Strukturen werden zur Veranschaulichung abgebildet. Die in der Tabelle aufgeführten Standardbildungswärmen  $\Delta\Delta H_f^{PM3}$  [kcal/mol] geben die jeweilige Differenz zur Standardbildungswärme der thermodynamisch günstigsten Molekülstruktur ((*E,E*),  $C_{2h}$ -analog, aa) an, für die ein Wert von 34.0 kcal/mol ermittelt wurde.

Konfiguration	Symmetrie analog zu	Stellung der Methylreste	$\Delta\Delta H_f^{PM3}$ [kcal/mol]	Abb.-Nr.
( <i>E,E</i> )	$C_{2h}$	ae ( <i>anti</i> )	0.4	17
( <i>E,E</i> )	$C_{2v}$	ae ( <i>anti</i> )	2.7	-
( <i>E,E</i> )	$C_{2h}$	aa ( <i>syn</i> )	0	18
( <i>E,E</i> )	$C_{2v}$	aa ( <i>syn</i> )	2.1	19
( <i>E,E</i> )	$C_{2h}$	ee ( <i>syn</i> )	0.8	-
( <i>E,E</i> )	$C_{2v}$	ee ( <i>syn</i> )	3.1	-
( <i>Z,Z</i> )	-	<i>syn</i>	4.5	20

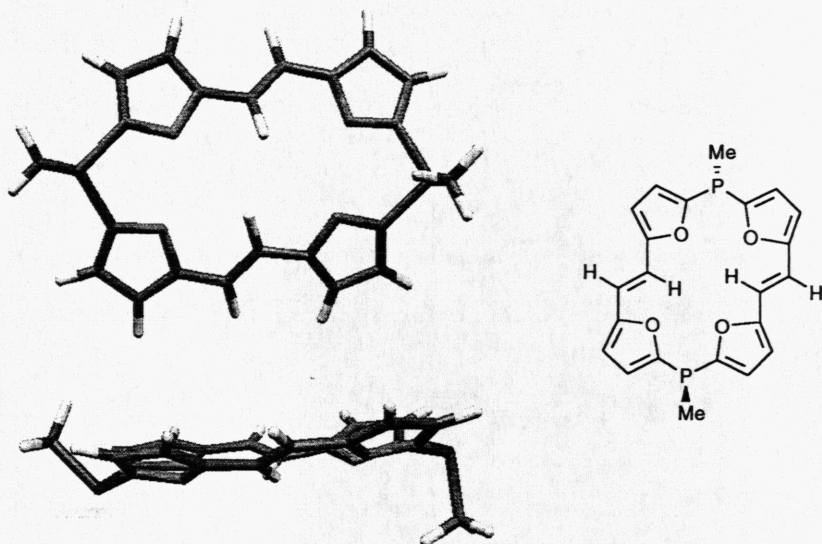


Abb. 17: Berechnete Molekülstruktur für 35e, (E,E),  $C_{2h}$ -analog, ae

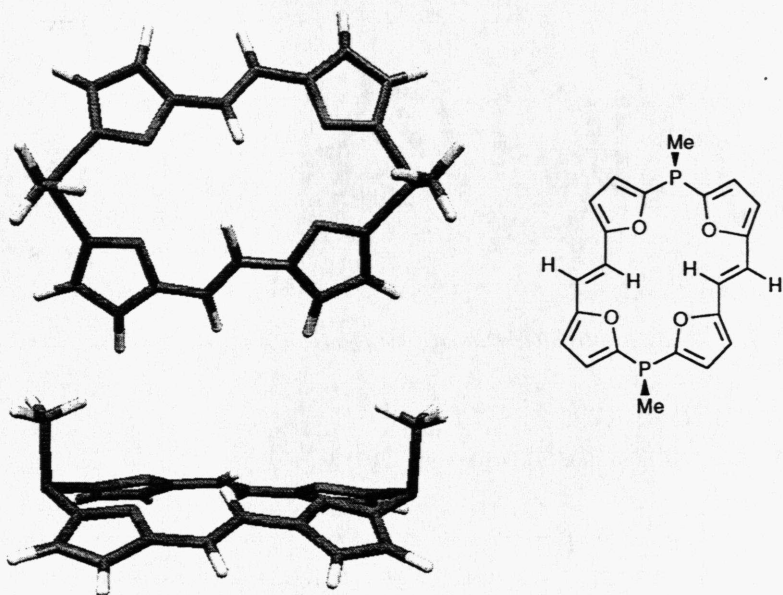


Abb. 18: Berechnete Molekülstruktur für 35e, (E,E),  $C_{2h}$ -analog, aa

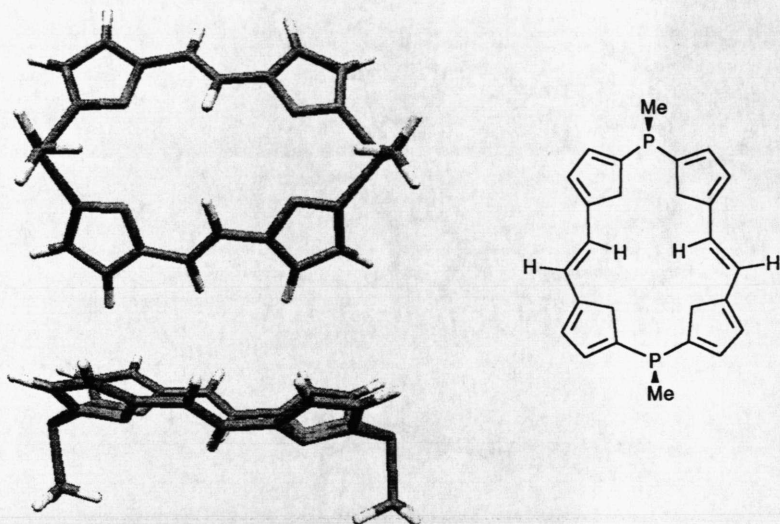


Abb. 19: Berechnete Molekülstruktur für 35e,  $(E,E)$ ,  $C_{2v}$ -Analog, aa

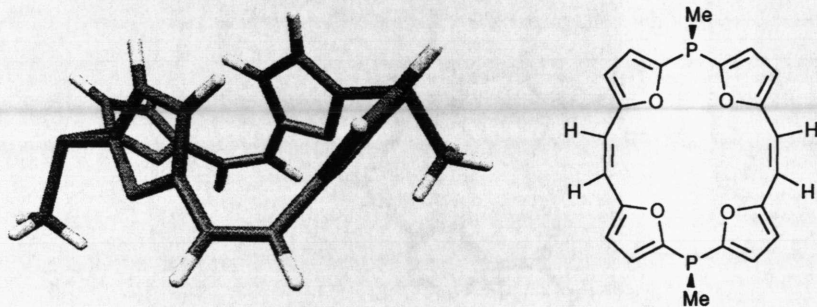


Abb. 20: Berechnete Molekülstruktur für 33e,  $(Z,Z)$ , anti (ausgewähltes Beispiel)

#### V.2.2.2. Diphospha[22]porphyrin(1.2.1.2) 34

Zur Ermittlung der Minimumstrukturen für das  $(E,E)$ - bzw.  $(Z,Z)$ -Isomere des Diphospha[22]porphyrins(1.2.1.2) 34 wurde die oben genannte Rechenmethode angewandt.

Dabei wurden für (*E,E*)-**34** zwei energetisch nahezu gleichwertige, planare Strukturen gefunden, die sich in der Molekülsymmetrie ( $C_{2h}$  bzw.  $C_{2v}$ ) unterscheiden. Die für (*Z,Z*)-**34** ermittelte Minimumstruktur weicht dagegen stark von der Planarität ab und liegt energetisch deutlich höher als die (*E,E*)-Strukturen.

Die explizite Beschreibung der Ergebnisse erfolgt wie in Kap. V.2.2.1. Für die thermodynamisch günstigste Struktur (*E,E*),  $C_{2h}$ -Symmetrie) wurde eine Standardbildungswärme von 104.7 kcal/mol berechnet.

Konfiguration	Symmetrie	$\Delta\Delta H_f^{PM3}$ [kcal/mol]	Abb. Nr.
( <i>E,E</i> )	$C_{2h}$	0	21
( <i>E,E</i> )	$C_{2v}$	0.2	-
( <i>Z,Z</i> )	-	7.4	22

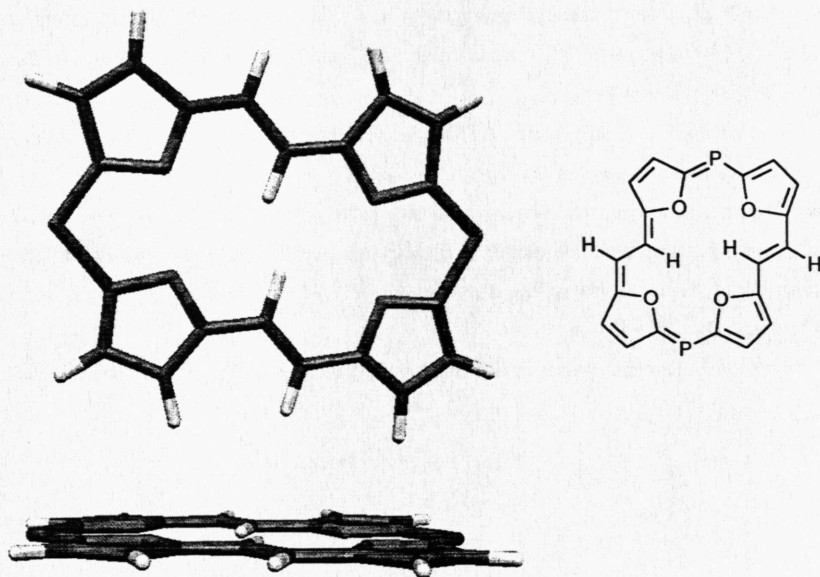


Abb. 21: Berechnete Molekülstruktur für **34**, (*E,E*),  $C_{2h}$



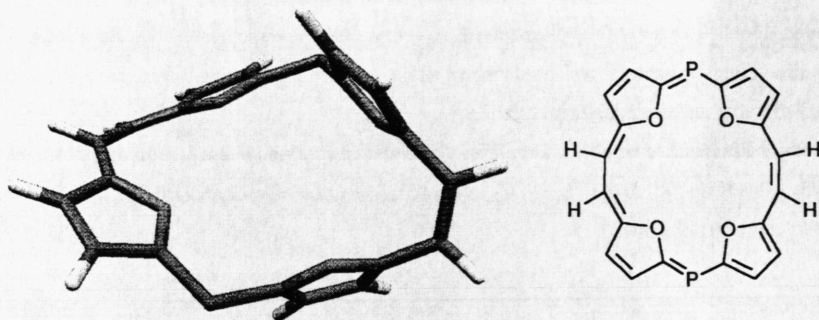


Abb. 22: Berechnete Molekülstruktur für 34, (Z,Z)

#### V.2.2.3. Schlußfolgerungen für die Synthesestrategie

Nach den Ergebnissen unserer Berechnungen sollte nur das (*E,E*)-Diphospha[22]porphyrin(1.2.1.2) 34 eine planare Struktur aufweisen, die Voraussetzung für aromatischen Charakter im Sinne der Hückel-Regel ist.

Dagegen muß für das nicht planare (*Z,Z*)-Isomer von 34 eine weitaus geringere Stabilität des Moleküls angenommen werden.

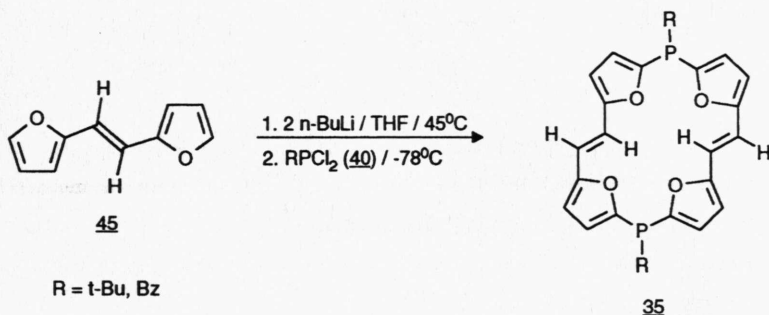
Unsere Syntheseüberlegungen konzentrierten sich daher auf das (*E,E*)-[22]Porphyrin 34. Läßt man eine im Rahmen der thermischen Radikalspaltung (vgl. Kap. V.2.1) mögliche Isomerisierung außer Betracht, so sollte der Weg zu (*E,E*)-34 über das (*E,E*)-Diphosphaporphyrinogen(1.2.1.2) 35 führen.

Die folgenden Untersuchungen zur Darstellung von 35 werden in Kap. V.3-V.5 beschrieben.

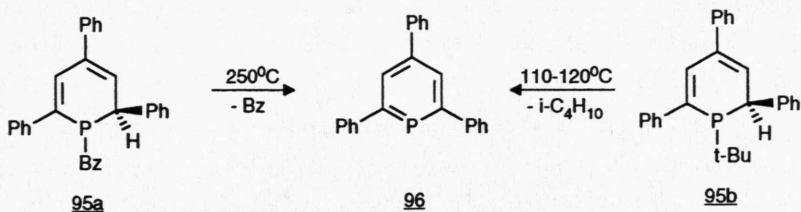


### V.2.3. Umsetzung von 5,5'-Dilithio-1,2-di(2-furyl)ethylen mit Dichlorphosphanen 40

Nach den in Kap. III.3 beschriebenen Untersuchungen sollte die Dilithiierung von *E*-45 und anschließende Umsetzung mit Dichlorphosphanen den einfachsten Zugang zum (*E,E*)-Dihydrodiphosphaporphyrinogen(1.2.1.2) 35 ermöglichen. Die Versuchsbedingungen wurden entsprechend der Darstellung von 61 (Kap. III.3.2) gewählt.



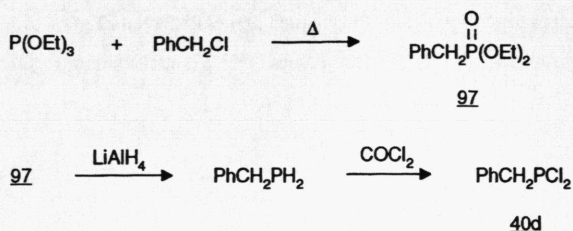
Die Wahl der Dichlorphosphate 40 (R = t-Bu, Bz) erfolgte nach folgenden Überlegungen: Sowohl die tert. Butyl- wie die Benzylreste sollten sich thermisch relativ leicht abspalten lassen. Analog konnte ja das  $\lambda^3$ -Phosphinin 96 aus den entsprechenden Vorstufen 95a,b dargestellt werden<sup>82, 83).</sup>



Beim Übergang von Phenylphosphanen zu tert. Butylphosphanen nimmt die  $\text{O}_2$ -Empfindlichkeit nicht wesentlich zu. Zwar ist 40c ein Alkylphosphan, doch bewirkt der relativ sperrige t-Bu-Rest eine sterische Abschirmung des Phosphors. Der Vorteil beim Einsatz des tert. Butylrests liegt, wie schon erwähnt wurde, auch in der besseren Auswertbarkeit der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.

Im Gegensatz hierzu sind Benzylphosphane rel. luftempfindliche Verbindungen, die unter strengem Luftausschluß gehandhabt werden müssen.

Zur Darstellung von Benzylchlorphosphan (40d) bietet sich - neben einem einstufigen Autoklavenverfahren <sup>84)</sup> - eine von J. REINDL <sup>85)</sup> beschriebene dreistufige Synthese an:



Den Phosphonsäureester 97 erhält man in einer Michaelis-Arbuzov-Reaktion ausgehend von Triethylphosphit und Benzylchlorid. Die Reduktion von 97 mit Lithiumaluminiumhydrid liefert Benzylphosphan, das mit Phosgen zu 40d umgesetzt wird.

Benzylchlorphosphan (40d) ist eine farblose, äußerst luftempfindliche Flüssigkeit mit durchdringendem Geruch, Sdp. 57°C / 0.01 Torr <sup>85)</sup>.

Für die Untersuchungen zur Synthese des Makrocyclus 35 wird die in Vers. 24 eingesetzte Apparatur (siehe Abb. 16) durch einen kleinen Tropftrichter (mit Druckausgleich) auf dem mittleren Hals des Reaktionskolbens ergänzt.

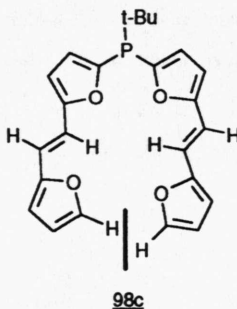
Die Darstellung der Dilithiumverbindung erfolgt wie bei Vers. 12c, wobei das n-Butyllithium durch den kleinen Tropftrichter zugegeben wird.

Anschließend kühlt man auf -78°C und tropft innerhalb von fünf Stunden das in THF gelöste Dichlorphosphan 40 aus dem Mariott'schen Rohr zu. Über Nacht wird auf Raumtemperatur erwärmt.

Das THF wird abrotiert und der Rückstand in Ether aufgenommen. Die wässrige Aufarbeitung liefert ein dunkles Öl, das zunächst mit Methylenchlorid an Kieselgel chromatographiert wird. Anschließend wurde eine fraktionierende Chromatographie mit PE/Methylenchlorid versucht (Versuche 25a,b).

Die Umsetzung mit tert. Butyldichlorphosphan (40c) (Vers. 25a) liefert bei der Chromatographie mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (v/v = 4:1) als erste Fraktion ein gelbes Öl, das hauptsächlich aus dem Difurylethen 45 besteht. Mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (v/v = 1:1) wird als zweite Fraktion ein ebenfalls gelbliches Öl erhalten, das nach DC-Tests mehrere Produkte mit ähnlichen R<sub>F</sub>-Werten enthält. Mit reinem Methylenchlorid läßt sich noch eine dritte Fraktion in geringer Menge erhalten. Bei dem aus der Umsetzung mit 40d (Vers. 25b) erhaltenen Produktgemisch liegen die Verhältnisse ähnlich. Zur Eluierung der zweiten Fraktion muß hier die Polarität des Solvens stärker erhöht werden (v/v = 1:2).

Die MS-Untersuchung bei Vers. 25a zeigt, daß hauptsächlich offenkettige Produkte gebildet werden. Als Hauptprodukt wird das Phosphan 98c, m/z = 406, beobachtet; in Spuren tritt auch das Signal des Dihydrodiphosphaporphyrinogens 35c auf.



Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestätigen bei beiden Versuchen das überwiegende Vorliegen offenkettiger Produkte.

Wir vermuteten, daß die überwiegende Bildung der offenkettigen Produkte nicht auf monometalliertes Difurylethen 45 zurückzuführen ist. Es besteht vielmehr der Verdacht, daß unvermeidbare Feuchtigkeitsspuren aus t-BuPCl<sub>2</sub> Chlorwasserstoff in Freiheit setzen, der die Lithiumverbindung hydrolysiert.

An Stelle von Dichlorphosphanen sollten im folgenden deshalb die Umsetzungen der Dilithiumverbindung mit Phosponiten R-P(OR')<sub>2</sub> (99) untersucht werden.

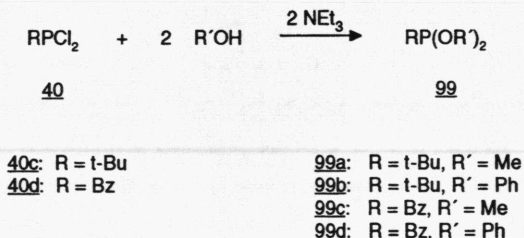
### V.2.4. Darstellung der Phosphonigsäureester 99a-d

Phosphonite <sup>86, 87)</sup> weisen die gleiche Oxidationsstufe des Phosphors wie die Dihalogenphosphane auf. Über ihre Umsetzung mit Grignardverbindungen zu tert. Phosphanen wurde in der Literatur berichtet <sup>88, 89)</sup>.

Die Reste R in R-P(OR')<sub>2</sub> sollten tert. Butyl und Benzyl sein; die Frage war, ob Di-O-Alkyl- oder Di-O-Aryl-Ester geeigneter sind.

Im allgemeinen weisen die Phosphonigsäuredialkylester eine größere Reaktivität als die entsprechenden Diarylester auf. Wir planten deshalb, sowohl von der tert. Butyl- wie von der Benzylphosphonigsäure sowohl die Methyl- als auch die Phenylester zu synthetisieren.

Für die Synthese von Phosphonigsäureestern stehen zahlreiche Methoden zur Auswahl <sup>87)</sup>. Eine einfache Methode besteht in der Umsetzung von t-BuPCl<sub>2</sub> bzw. PhCH<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub> mit Alkoholen bzw. Phenolen in Gegenwart z.B. von Triethylamin. Das tert. Amin dient als Säureakzeptor für den gebildeten Chlorwasserstoff, da zumindest die Alkylester säureempfindlich sind.



Von den aufgeführten Phosphonigsäurediestern 99 ist lediglich 99a literaturbekannt <sup>90)</sup>. Für die Synthese von 99a-d orientierten wir uns an bekannten Vorschriften für die Darstellung von Phosphonigsäureestern <sup>38, 91)</sup>.

#### V.2.4.1. Darstellung von tert. Butylphosphonigsäuredimethylester (99a)

Zu der Lösung von Methanol und Triethylamin in Ether wird das in Ether gelöste tert. Butyl-dichlorphosphan (40c) bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Minuten zuge tropft. Dabei bildet sich sofort ein farbloser, voluminöser Niederschlag von Triethylaminhydrochlorid.

Man refluxiert noch 30 min, frittet dann vom Niederschlag ab und wäscht mit Ether nach. Abziehen des Solvens liefert ein farbloses Öl, das noch Reste an Salz enthält.<sup>14</sup>

Da sich der Dimethylester als äußerst feuchtigkeitsempfindlich erweist, wird trotz des relativ niedrigen Siedepunkts (Lit.<sup>90</sup>: Sdp. 100-105°C / 230 Torr) im Ölpumpenvakuum<sup>15</sup> destilliert; die Vorlage muß mit Aceton/Trockeneis auf -78°C gekühlt werden.

Unter vorsichtigem Anlegen von Vakuum werden zunächst leichterflüchtige Anteile (hauptsächlich überschüssiges Triethylamin) abgezogen. Nach Wechsel des Vorlagekolbens geht bei 25°C / 0.1 Torr eine farblose, klare Flüssigkeit über, bei der nach den Spektren der tert.-Butylphosphonigsäuredimethylester (99a) vorliegt, Ausb. 48% (Lit.<sup>90</sup>: keine Angabe).

99a erweist sich überraschenderweise als unangenehm riechende, extrem luftempfindliche Verbindung. Bei ausreichendem Kontakt der Flüssigkeitsoberfläche mit Luft reagiert sie spontan und unter Wärmeentwicklung zu einem farblosen, festen Produkt ab; selbst am geöffneten Stickstoffkolben beobachtet man - auch im Schutzgasstrom - am Schliff eine eintretende Oxidation (Versuch 26a).

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS) 99a:

δ[ppm] = 1.0 (d, <sup>3</sup>J(PH) = 13 Hz, 9H, t-Bu-H),

3.8 (d, <sup>3</sup>J(PH) = 12 Hz, 6H, Me-H)

IR (Film) 99a: ν[cm<sup>-1</sup>] = 2970, 2860 (CH<sub>aliph</sub>, s), 830 (P - t-Bu, s)

Nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegt 99a in reiner Form vor; ein Vergleich mit Literaturdaten ist wegen fehlender Angaben nicht möglich.

#### V.2.4.2. Darstellung von tert.-Butylphosphonigsäurediphenylester (99b)

Die Darstellung von 99b erfolgt durch eine analoge Umsetzung von t-BuPCl<sub>2</sub> mit Phenol. Als Rohprodukt wird ein farbloses Öl erhalten, das beim Anreiben kristallisiert.

Zur Reinigung wird im Ölpumpenvakuum über eine kurze Brücke destilliert. Nach Abtrennung eines Vorlaufs aus Triethylamin und Phenol erhält man 99b als farbloses Öl, Sdp. 123-125°C / 0.1 Torr, das rasch kristallisiert.

Die erhaltenen Kristalle vom Schmp. 56-58°C werden nach den Spektren als reiner tert.-Butylphosphonigsäurediphenylester (99b) identifiziert, Ausb. 86% (Versuch 26b).

<sup>14</sup> Triethylaminhydrochlorid löst sich geringfügig in Ether.

<sup>15</sup> Destillation im Wasserstrahlvakuum führt zur Zersetzung.

MS (EI, 70 eV) 99b:  $m/z = 274$  ( $M^+$ , 41%), 217 ( $M^+$  - t-Bu, 100%),  
77 ( $Ph^+$ , 35%), 57 (t-Bu $^+$ , 20%)

$^1H$ -NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ /TMS) 99b:

$\delta$ [ppm] = 1.2 (d,  $^3J(PH) = 13$  Hz, 9H, t-Bu-H), 6.8-7.4 (m, 10H, Ph-H)

IR (KBr) 99b:  $\nu[cm^{-1}] = 3050$  ( $CH_{Ph}$ , w), 2950, 2900, 2860 ( $CH_{aliph}$ , m), 1580 (C=C, s)

Im Gegensatz zu 99a ist die Verbindung 99b stabil, einfach zu handhaben und nur mäßig luftempfindlich.

Im Hinblick auf die Eigenschaften von 99a wurde auf die Darstellung des Benzylphosphonigsäuredimethylesters (99c) verzichtet.

#### V.2.4.3. Darstellung von Benzylphosphonigsäurediphenylester (99d)

Den Diphenylester 99d erhält man aus Benzylchlorphosphan (40d) und Phenol auf analoge Weise.

Das ölige Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum destilliert; bei  $\sim 170$ - $175^\circ C$  / 0.1 Torr geht ein farbloses Öl über, das anhand der spektroskopischen Daten als Benzylphosphonigsäurediphenylester (99d) charakterisiert wird, Ausb. 81%.

Der Schmelzpunkt von 99d, das erst nach längerem Stehenlassen im Kühlschrank kristallisiert, liegt etwa bei Raumtemperatur (Versuch 26c).

MS (EI, 70 eV) 99d:  $m/z = 308$  ( $M^+$ , 6%), 232 ( $M^+$  -  $C_6H_4$ , 61%),  
217 ( $M^+$  - Bz, 20%), 91 (Bz $^+$ , 100%), 77 ( $Ph^+$ , 23%)

$^1H$ -NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ /TMS) 99d:

$\delta$ [ppm] = 3.3 (d,  $^2J(PH) = 7$  Hz, 2H,  $-CH_2-$ ), 6.8-7.3 (m, 15H, Ph-H)

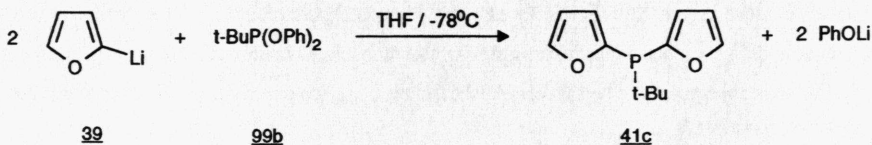
IR (Film) 99d:  $\nu[cm^{-1}] = 3060, 3030$  ( $CH_{Ph}$ , m), 2940, 2900 ( $CH_{aliph}$ , w), 1585 (C=C, s)

99d ist wie 99b eine relativ stabile, aber gegenüber 99b stärker luftempfindliche Verbindung.



#### V.2.4.4. Umsetzung von 2-Lithiofuran (39) mit tert. Butylphosphonigsäurediphenylester (99b) zu tert. Butyldi(2-furyl)phosphan (41c)

Vor der Umsetzung der Phosphonigsäurediester 99b und 99d mit 5,5'-dilithiiertem Difuryl-ethen 45 wurde im Modellversuch die Umsetzung mit 2-Lithiofuran (39) untersucht. Die Umsetzung von 39 mit dem Diphenylester 99b sollte Di(2-furyl)tert. butylphosphan (41c) liefern.



Zum besseren Vergleich wurde die Umsetzung entsprechend der mit t-BuPCl<sub>2</sub> (40c) durchgeführt.

2-Lithiofuran (39) wird wie in Vers. 2 (S. 19) dargestellt (als Solvens wurde reines THF eingesetzt).

Anschließend wird auf -78°C abgekühlt und der in THF gelöste Phosphonigsäurediester 99b (0.5 Äquivalente) innerhalb von 10 min zugetropft. Man rührt noch zwei Stunden nach und läßt über Nacht auf Raumtemperatur kommen.

Da sich die Edukte möglicherweise noch nicht vollständig umgesetzt haben, wird noch eine Stunde auf 60°C erwärmt. Dann wird das THF abgezogen, der Rückstand in Ether aufgenommen und hydrolysierend aufgearbeitet.

Das nach dem Abziehen des Solvens verbleibende dunkelrote Öl ist nach dem IR-Spektrum das erwartete Phosphan 41c neben dem bei der Reaktion gebildeten Phenol.

Im Hinblick auf die Umsetzungen mit Difuryl-ethen 45 wurden zwei verschiedene Aufarbeitungsverfahren untersucht.

Einmal wird aus der etherischen Lösung des Rohprodukts das Phenol durch Ausschütteln mit 1N NaOH quantitativ entfernt; anschließend wird das erhaltene Öl im Kugelrohr bei max. 130°C / 0.1 Torr destilliert. Man erhält ein farbloses Öl, das durch Vergleich der IR-Spektren als das Di(2-furyl)tert. butylphosphan (41c) identifiziert wird, Ausb. 41%. Im Rückstand verbleibt ein Rest an nicht umgesetztem Ester 99b (14% bez. auf die eingesetzte Eduktmenge).



Anschließend wurde das Rohprodukt ohne vorherige Entfernung des Phenols im Kugelrohr bei 0.1 Torr fraktionierend destilliert.

Bis zu einer Temperatur  $< 90^{\circ}\text{C}$  geht in der Kälte kristallisierendes Phenol über (Ausb. 73%). Bei  $\sim 120\text{--}130^{\circ}\text{C}$  geht das tert. Phosphan 41c über, das noch mit Spuren von Phenol und Ester 99b verunreinigt ist. Die Ausbeute an 41c beträgt hier 71%, was mit der isolierten Menge an Phenol übereinstimmt.

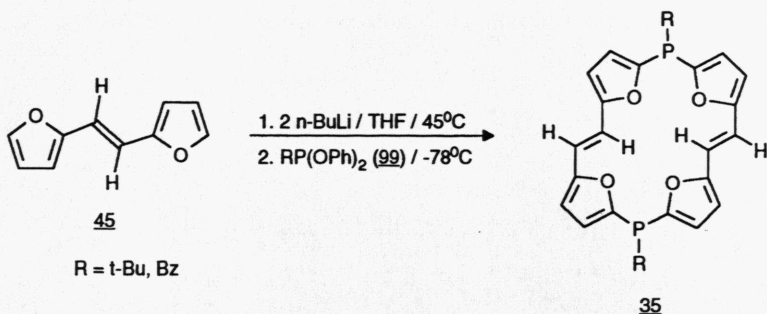
Als Rückstand verbleibt ein dunkles, zähes Öl, das u.a. den Ester 99b enthält (Versuch 27).

Diese Versuche zeigen, daß die Umsetzung der Phosphonigsäurediester 99 mit lithiierten Verbindungen als weitgehend gleichwertig der Umsetzung mit Dihalogenphosphanen gelten können (bei dem Phosphan 41c beträgt die Ausbeute mit der Dichlorverbindung 40c 75%, mit dem Ester 99b 71%).

Freilich ist die Reaktivität (zumindest des Arylesters 99b) geringer, so daß selbst nach dem Erwärmen der Reaktionsmischung noch unumgesetzter Ester vorliegt. Dies führt im Fall der einfachen Phosphansynthese nicht zu geringeren Ausbeuten, beim Arbeiten unter Beachtung des Ruggli-Ziegler'schen Verdünnungsprinzips ergeben sich allerdings spezifische Probleme. Wenn die Umsetzungen der Phosphonigsäureester 99 mit der 5,5'-Dilithiumverbindung von 45 zu langsam sind, sammeln sich die Edukte im Reaktionsgemisch an und das Verdünnungsprinzip ist nicht mehr gewährleistet.

#### V.2.5.      Umsetzung von 5,5'-Dilithio-1,2-di(2-furyl)ethylen mit Phosphonigsäureestern 99

Nach der Synthese von Di(2-furyl)tert.butylphosphan (41c) durch Umsetzung von tert. Butylphosphonigsäurediphenylester (99b) mit 2-Lithiofuran (39) sollte nun die Umsetzung der Phosphonite 99b,d mit 5,5'-dilithiiertem *E*-Difurylethen 45 untersucht werden.



### V.2.5.1. Allgemeine Beschreibung der Umsetzung und der Aufarbeitung (Versuche 28a,b)

Zur Gewährleistung des Ruggli-Ziegler'schen Verdünnungsprinzips wird mit der bei Vers. 25 skizzierten Reaktionsapparatur (S. 82) gearbeitet. Die dort genannten Reaktionsparameter einschließlich der Darstellung der Dilithiumverbindung werden übernommen.

Die Umsetzung der Dilithiumverbindung mit dem Phosphonit 99, das an Stelle des Dichlorphosphans 40 eingesetzt wird, wird bei  $-78^\circ\text{C}$  durchgeführt. Wenn die Reaktion bei dieser Temperatur nur unvollständig abläuft, sollte sich dies in einem hohen Polymeranteil bemerkbar machen, da beim späteren Erwärmen der Reaktionsmischung das Verdünnungsprinzip nicht mehr gewährleistet ist.

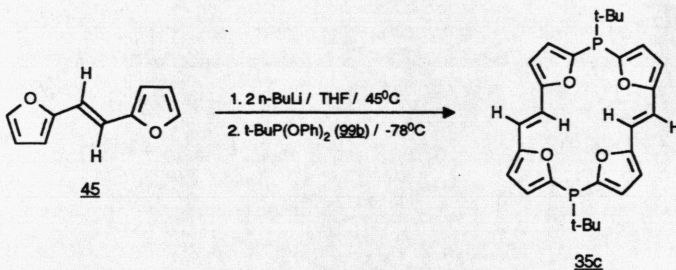
Zur Vervollständigung der Umsetzung wird nach dem Erwärmen von  $-78^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur noch eine Stunde refluxiert. Die hydrolysierende Aufarbeitung liefert ein dunkles, zähes Öl, das mit Methylchlorid an Kieselgel chromatographiert wird.

Das in relativ hoher Ausbeute erhaltene gelbe Öl wird mit PE/Methylchlorid-Mischungen an Kieselgel chromatographiert. Die zunächst eluierten Anteile (v/v = 4:1 bis 1.5:1) enthalten die Edukte 45 und 99.

Die anschließend erhaltenen Fraktionen (v/v = 1:1 bis 1:2) sind intensiv gelb gefärbt. Da auf der Säule keine Auftrennung zu beobachten ist, werden drei Fraktionen entsprechend der Intensität der gelben Farbe aufgefangen. Man erhält gelbliche, luftempfindliche Öle.

Die Chromatographie muß vollständig unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden; ausserdem muß schnell chromatographiert werden, da sonst Zersetzungen (Braunfärbung) auf der Säule auftreten. Die einzelnen Fraktionen müssen sofort aufgearbeitet werden, da die Produkte in Lösung besonders empfindlich sind.

V.2.5.2. Umsetzung von Dilithium-*E*-difurylethen mit  $t\text{-BuP(OPh)}_2$  (99b)  
(Versuch 28a)



Aus der oben beschriebenen Chromatographie werden folgende Fraktionen erhalten:

- Fraktion 1 enthält nach den analytischen Daten (IR, MS, DC) überwiegend das offenkettige Phosphan 98c (Formelbild siehe unten).
- Fraktion 2 enthält u.a. das (*E,E*)-Dihydrodiphosphaporphyrinogen(1.2.1.2) 35c (weitere Untersuchungen siehe unten).
- Fraktion 3 enthält neben 35c mindestens acht offenkettige bzw. cyclische Produkte höherer Molmasse (Massenspektrum siehe unten).

Eine weitergehende Reinigung von 35c durch Säulenchromatographie gelingt nicht; auch läßt sich das Produktgemisch (trotz diverser Versuche, z.B. mit Methanol bzw. Methanol/Essigester) nicht zur Kristallisation bringen. Erschwerend kommt hier die erhebliche Luftempfindlichkeit im gelösten Zustand hinzu.

Generell sind die Produkte nur begrenzt lagerfähig und färben sich allmählich (unter teilweisem Verlust der Löslichkeit in den gängigen Solventien) braun.

Da der Versuch einer Reinigung mittels HPLC bei dem bei der Darstellung von 35d (s. Kap. V.2.5.3) erhaltenen Produktgemisch u.a. wegen dessen großer Empfindlichkeit scheiterte, verzichteten wir im vorliegenden Fall auf weitergehende Untersuchungen.

### Spektroskopische und analytische Untersuchung von Fraktion 2

MS (EI, 70 eV) von Fraktion 2:

Beim Aufheizen der Substanzprobe wird zunächst das offenkettige Phosphan 98c ( $M_1$ ) beobachtet (Scan 20); danach erhält man das folgende saubere Spektrum für das Diphosphan 35c ( $M_2$ ) (Scan 28):

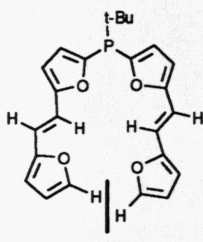
$m/z = 492$  ( $M_2^+$ , 26%), 435 ( $M_2^+ - C_4H_9$ , 100%), 379 ( $435^+ - C_4H_8$ , 64%),  
 378 ( $M_2^+ - 2 C_4H_9$ , 91%), 57 ( $C_4H_9^+$ , 27%), 41 ( $C_3H_5^+$ , 39%)

Im weiteren Verlauf der Messung können noch weitere Verbindungen nachgewiesen werden (Scan 32):

$m/z = 738$  ( $M_4^+$ , 3%), 681 ( $M_4^+ - C_4H_9$ , 26%), 652 ( $M_3^+$ , 13%),  
 624 ( $M_4^+ - 2 C_4H_9$ , 7%), 595 ( $M_3^+ - C_4H_9$ , 41%), 567 ( $M_4^+ - C_4H_9$ , 7%),  
 539 ( $595^+ - C_4H_8$ , 10%), 492 ( $M_2^+$ , 7%), 435 ( $M_2^+ - C_4H_9$ , 19%),  
 378 ( $M_2^+ - 2 C_4H_9$ , 21%), 57 ( $C_4H_9^+$ , 94%), 41 ( $C_3H_5^+$ , 100%)

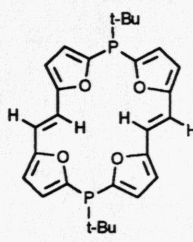
Verbindungen höherer Molmasse können im EI-Spektrum nicht mehr zweifelsfrei identifiziert werden.

Zuordnung der Molekülionenpeaks:



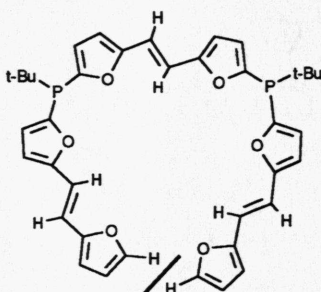
98c

$m/z = 406$  ( $M_1^+$ )



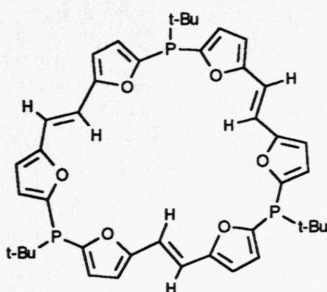
35c

$m/z = 492$  ( $M_2^+$ )



100c

$m/z = 652$  ( $M_3^+$ )



101c

$m/z = 738$  ( $M_4^+$ )

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ , Abb. 23) von Fraktion 2:

In Fraktion 2 liegt ein Gemisch aus mindestens je zwei offenkettigen bzw. cyclischen Verbindungen vor. Da sich die Signale von Makrocyclen und offenkettigen Phosphanen teilweise überlagern oder identisch sind, ist eine vollständige Auswertung des Spektrums nicht möglich. Insbesondere können die Furanprotonen je nach Lage im Molekül nur zu einzelnen Gruppen zusammengefaßt werden (Unterscheidung durch Buchstaben, siehe Abb. 23). Diejenigen Signale, die den offenkettigen Verbindungen zugerechnet werden, sind mit \* gekennzeichnet.

$\delta[\text{ppm}] = 1.17$  (d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 14.3 \text{ Hz}$ , t-Bu-H\*),  $1.19$  (d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 14.1 \text{ Hz}$ , t-Bu-H),  $6.34\text{--}6.35$  ( $\beta$ -Furyl-H),  $6.40\text{--}6.41$  ( $\beta$ -Furyl-H\*),  $6.81\text{--}6.83$  ( $\alpha$ -Furyl-H),  $6.85\text{--}6.87$  ( $\alpha$ -Furyl-H\*),  $6.91$  (sb, Olefin-H\*),  $6.92$  (sb, Olefin-H),  $7.38$  (sb,  $\gamma$ -Furyl-H\*)

Intensitätsverhältnis: Makrocyclen-Signale : Oligomeren-Signale  $\sim 4 : 1$   
 $\alpha/\beta$ -Furyl-H\* :  $\gamma$ -Fur-H\*  $\sim 5 : 1$

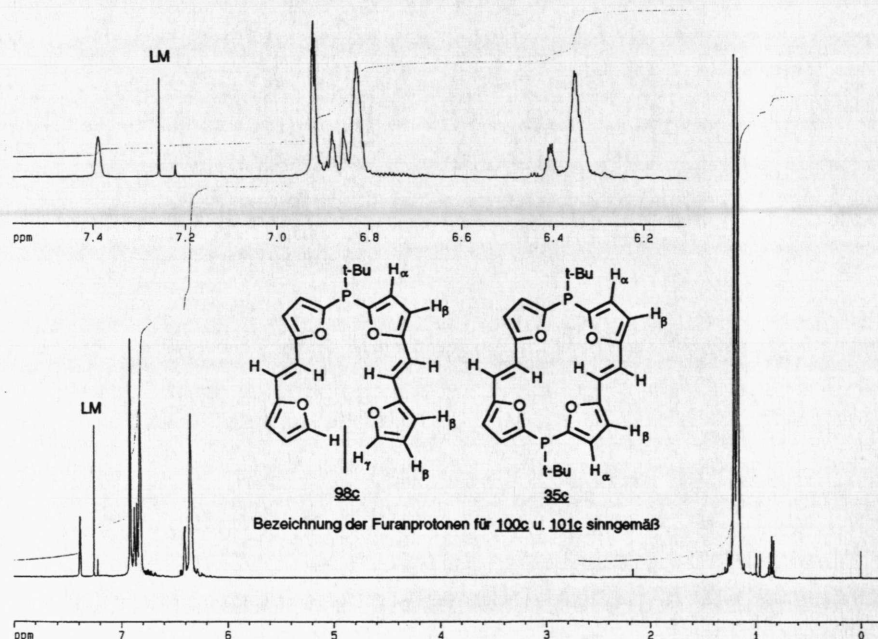


Abb. 23:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Vers. 28a, Fraktion 2

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Fraktion 2:

Das Spektrum zeigt ein intensives Signal bei -27.4 ppm sowie mehrere schwächere Signale im Bereich zwischen -32 ppm und -21 ppm.

Bei höherer Auflösung kann die Aufspaltung des intensiven Signals, das nach der weiter unten getroffenen Interpretation dem Diphosphan 35c zuzuordnen ist, in zwei Singulets bei -27.5 und -27.3 ppm (ähnliche Intensität) erkannt werden.

Das intensive (Doppel-)Signal verhält sich in der Intensität zu der Gesamtheit der übrigen Signale wie  $\sim 4 : 1$ .

**IR** (KBr) von Fraktion 2:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3120 (\text{CH}_{\text{Far}}, \text{w}), 3050 (\text{CH}_{\text{olef}}, \text{w}),$

2960, 2900, 2870 ( $\text{CH}_{\text{aliph}}, \text{s}$ ), 1580 ( $\text{C}=\text{C}$ , w), 790 (P - t-Bu, s)

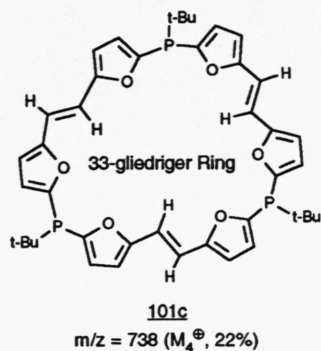
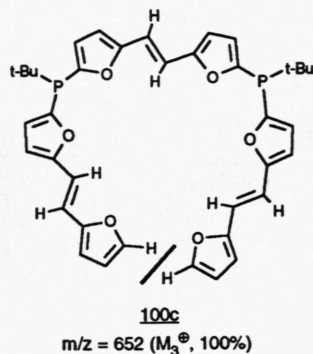
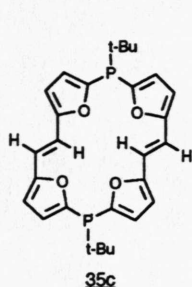
**UV** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) von Fraktion 2:  $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\epsilon) = 335 (38\,000)$

Die durchgeführte CH-Elementaranalyse von Fraktion 2 liefert korrekte Werte für das Diphosphan 35c (die theor. Werte sind für alle Makrocyclen obigen Typs gleich). Sie paßt dagegen nicht (Abweichung für C > 0.3) für die entsprechenden offenkettigen Phosphate bis zu  $M = 5331$ .

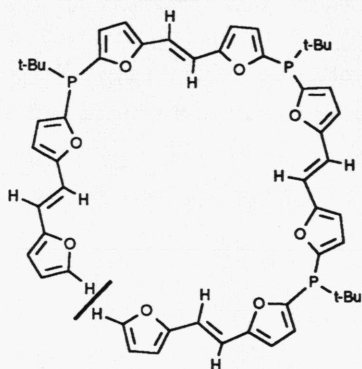
### Massenspektrometrische Untersuchung von Fraktion 3

Das **FD-Massenspektrum** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) von Fraktion 3 zeigt ein überaus komplexes Bild. Es werden offenkettige und cyclische Produkte nachgewiesen, die durch Verknüpfung von bis zu 7 Difuryltheneinheiten entstanden sein müssen.

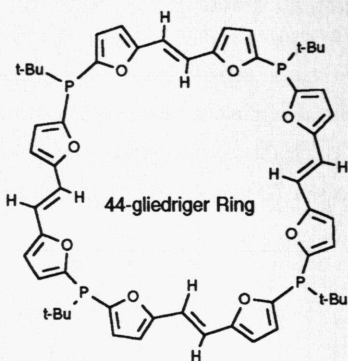
Zuordnung der Molekulationenpeaks:



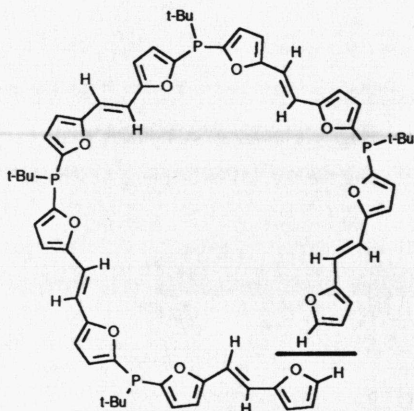




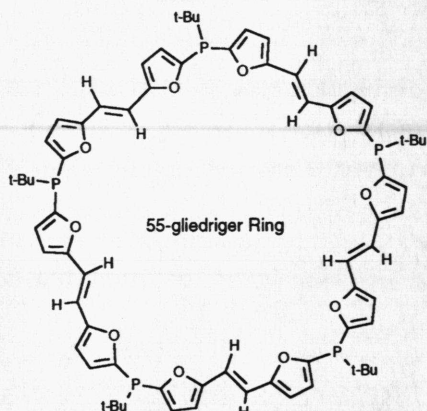
**102**  
 $m/z = 898$  ( $M_5^+$ , 21%)



**103**  
 44-gliedriger Ring  
 $m/z = 985$  ( $M_6^+$ , 6%)

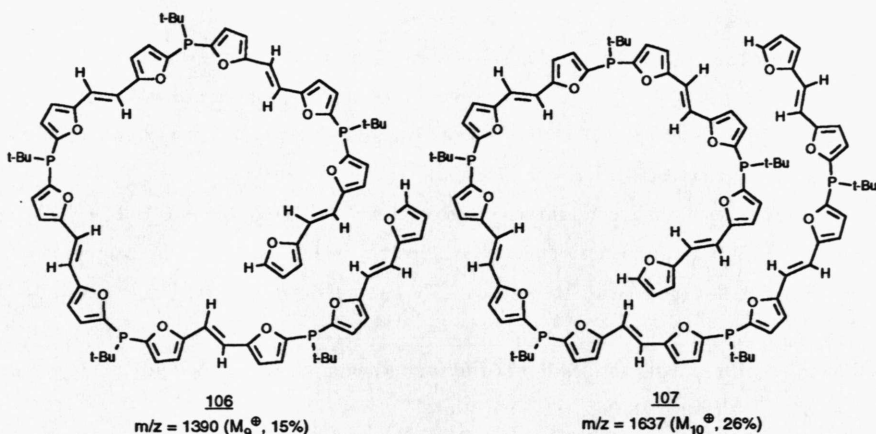


**104**  
 $m/z = 1145$  ( $M_7^+$ , 28%)



**105**  
 55-gliedriger Ring  
 $m/z = 1230$  ( $M_8^+$ , 13%)





Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß selbst solch große Ringe wie 105, bei denen das Zusammentreffen der beiden reaktiven Zentren zum Ringschluß bereits relativ unwahrscheinlich sein sollte, noch in der Produktmischung nachweisbar sind.

Bei den Oligomeren ist als längstkettiges Produkt 107 nachweisbar. Offenbar werden noch länger-kettige Verbindungen (denen man bereits polymeren Charakter zuschreiben kann) unter den angewandten Chromatographiebedingungen nicht mehr eluiert.

### Interpretation der Ergebnisse von Versuch 28a

Im folgenden soll versucht werden, auf Grund der spektroskopischen und analytischen Daten Aussagen über die Zusammensetzung der Produktmischung aus Fraktion 2 zu treffen.

Sowohl die NMR-Spektren als auch das Ergebnis der Elementaranalyse sprechen dafür, daß der Oligomerenanteil (Gew.-%) in der Probe bei etwa 20% liegt.

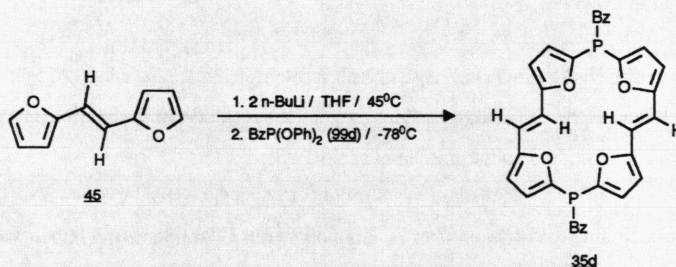
Bei dieser Annahme wird davon ausgegangen, daß im wesentlichen die im EI-MS auftretenden Verbindungen vorliegen und Produkte höherer Molmasse nur einen geringfügigen Anteil ausmachen. Da auch im FD-MS von Fraktion 3 keine Signale oberhalb einer Masse von ~1650 gefunden wurden, erscheint diese Vorgehensweise berechtigt. Ebenfalls gegen höhermolekulare Verbindungen spricht das Intensitätsverhältnis der Oligomer-Furanprotonen ( $\alpha/\beta : \gamma$ ) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, das nur für die offenkettigen Phosphane 98c und 100c annähernd erfüllt ist.

Obwohl in den Massenspektren (Fraktionen 2 und 3) auch die nächstgrößeren Makrocyclen nachweisbar sind, kann man davon ausgehen, daß das Diphosphan 35c in Fraktion 2 das Hauptprodukt ist.

Dafür spricht insbesondere das eine, intensive Doppel-Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Die beiden eng benachbarten Singulets sind möglicherweise den *syn/anti*-Diastereomeren (räumliche Darstellung siehe Kap. V.2.2.1) von 35c zuzuordnen, die damit im Verhältnis 1:1 vorliegen würden. Dagegen sollte man für die größeren Makrocyclen wegen der unterschiedlichen Molekülgeometrie nicht nahezu gleiche  $^{31}\text{P}$ -Signale wie für 35c erwarten.

Prinzipiell sprechen also die erhaltenen Ergebnisse für das Vorliegen von 5,16-Dihydro-di(tert.butyl)-23,24,25,26-tetraoxa-diphospha-[22]porphyrin(1.2.1.2) (35c) als Hauptprodukt der zweiten Fraktion (geschätzte Ausbeute ca. 20%, bez. auf das eingesetzte Difurylen 45).

#### V.2.5.3. Umsetzung von Dilithium-*E*-difurylen mit $\text{BzP}(\text{OPh})_2$ (99d) (Versuch 28b)



Die Chromatographie mit PE/Methylenchlorid (Kap. V.2.5.1) liefert auch hier drei Fraktionen eines gelblichen Öls, zu deren Elution das Mischungsverhältnis allmählich bis auf v/v = 1 : 3 verändert wird.

Die erhaltenen Rohproduktgemische erweisen sich erwartungsgemäß als noch luftempfindlicher als bei Vers. 28a. Dies dürfte auch der Grund für die niedrigere Gesamtausbeute sein, da bereits bei der Aufarbeitung Verluste durch teilweise Zersetzung kaum vermeidbar sind (selbst das Arbeiten unter Argon bringt keine Verbesserung). Die Chromatographie sollte deshalb so rasch durchgeführt werden, daß die Substanzen nicht länger als 30 Minuten auf der Säule verweilen.

- Fraktion 1 enthält das offenkettige Phosphan 98d (siehe MS).
- Fraktion 2 enthält u.a. das (*E,E*)-Dihydrodiphosphaporphyrinogen(1.2.1.2) 35d (weitere Untersuchungen siehe unten).
- Fraktion 3 sollte eine ähnliche Zusammensetzung wie bei Vers. 28a aufweisen und wurde daher nicht näher untersucht.

### Massenspektrometrische Untersuchung von Fraktion 1

MS (EI, 70 eV):  $m/z = 440$  ( $M_1^+$ , 14%),  $349$  ( $M_1^+ - \text{Bz}$ , 100%),  
 $282$  ( $349^+ - \text{Fur}$ , 16%),  $91$  ( $\text{Bz}^+$ , 9%)

Das Massenspektrum belegt das Vorliegen des offenkettigen Phosphans **98d** ( $M_1$ , Formelbild siehe unten).

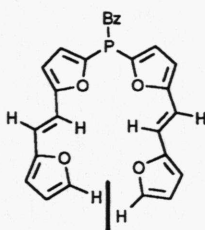
### Spektroskopische und analytische Untersuchung von Fraktion 2

Fraktion 2 weist eine ähnliche Zusammensetzung wie bei Vers. 28a auf, doch kann hier kein sauberes Einzelspektrum des Diphosphans **35d** ( $M_2$ ) erhalten werden:

MS (EI, 70 eV) von Fraktion 2:

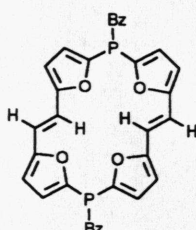
$m/z = 720$  ( $M_3^+$ , 3%),  $629$  ( $M_3^+ - \text{Bz}$ , 5%),  $560$  ( $M_2^+$ , 8%),  
 $469$  ( $M_2^+ - \text{Bz}$ , 54%),  $378$  ( $M_2^+ - \text{Bz}$ , 100%)

Zuordnung der Molekülionenpeaks:



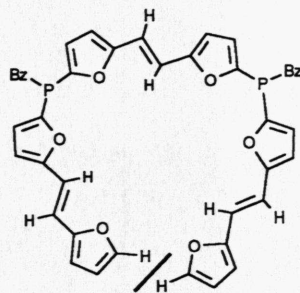
**98d**

$m/z = 440$  ( $M_1^+$ )



**35d**

$m/z = 560$  ( $M_2^+$ )



**100d**

$m/z = 720$  ( $M_3^+$ )

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ , Abb. 24) von Fraktion 2:

(Auswertung wie bei Vers. 28a)

$\delta[\text{ppm}] = 3.57$  (s,  $-\text{CH}_2-$ ),  $3.61$ - $3.62$  ( $-\text{CH}_2-$ ),  $6.25$ - $6.35$  ( $\beta$ -Furyl-H),  
 $6.38$ - $6.43$  ( $\beta$ -Furyl-H $^+$ ),  $6.63$ - $6.73$  ( $\alpha$ -Furyl-H),  $6.81$ - $6.85$  ( $\alpha$ -Furyl-H $^+$ ),  
 $6.92$  (sb, Olefin-H $^+$ ),  $6.95$  (sb, Olefin-H),  $7.05$ - $7.25$  (m, Ph-H/Ph-H $^+$ ),  
 $7.39$  (sb,  $\gamma$ -Furyl-H $^+$ )

Intensitätsverhältnis: Makrocyclen-Signale : Oligomeren-Signale  $\sim 4 : 1$   
 $\alpha/\beta$ -Fur-H<sup>\*</sup> :  $\gamma$ -Fur-H<sup>\*</sup>  $\sim 4 : 1$   
 Phenylprotonen : Methylenprotonen  $\sim 5 : 2$

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Fraktion 2:

Das Spektrum ist schwieriger zu interpretieren als bei Vers. 28a, da kein besonders intensives Einzelsignal auftritt.

Die drei intensivstärksten Signale (etwa gleich intensive Singuletts) erscheinen eng benachbart bei -54.5, -54.4 und -54.2 ppm (Anteil an der Gesamtintensität ca. 65%).

Weitere schwächere Signale treten im Bereich  $-57 < \delta < -49$  ppm auf.

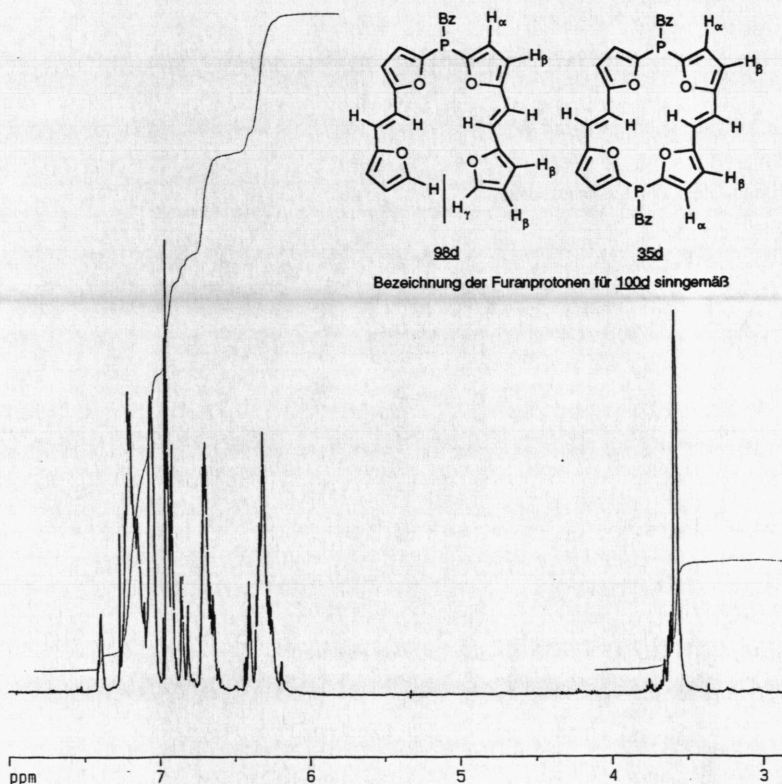


Abb. 24: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Vers. 28b, Fraktion 2

IR (KBr) von Fraktion 2:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3120 (\text{CH}_{\text{Fur}}, \text{w}), 3060, 3030 (\text{CH}_{\text{Ph}}, \text{w}),$   
 $1600, 1585 (\text{C}=\text{C}, \text{m})$

UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) von Fraktion 2:  $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\epsilon) = 336 (39\,000)$

Die CH-Elementaranalyse liefert im Gegensatz zum Ergebnis bei Vers. 28a weder für die Makrocyclen noch für die Oligomeren korrekte Werte (die Abweichung für C ist größer als 5.3!).

Die unerwarteten Resultate können vermutlich mit der extremen Empfindlichkeit des Produktgemisches erklärt werden, die keine vernünftige Analyse mehr gestattet.

### Interpretation der Ergebnisse von Versuch 28b

Auch hier soll wieder eine Interpretation der spektroskopischen Daten versucht werden. Zum Vergleich werden neben den Daten von 35c ( $\text{R} = \text{t-Bu}$ ) auch die Angaben von U. STRIEBL <sup>32)</sup> über das entsprechende (*Z,Z*)-Isomer 33d ( $\text{R} = \text{Bz}$ , s. S. 74) herangezogen.<sup>16</sup>

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum spricht dafür, daß der Oligomerenanteil (Gew.-%) in Fraktion 2 wie bei 35c in der Größenordnung von etwa 20% liegt. Das Intensitätsverhältnis der Oligomer-Furanprotonen ( $\alpha/\beta : \gamma$ ) weist darauf hin, daß sich dieser überwiegend aus Produkten niedriger Molmasse (hier v.a. 98d und 100d) zusammensetzt.

Die Lage der Furanprotonen auf der  $\delta$ -Skala ist mit der bei 35c erhaltenen vergleichbar, doch sind sämtliche Signale (für Makrocyclen und Oligomeren) breiter.

Bemerkenswert erscheint die Feststellung, daß das Signal für die Methylenprotonen der Makrocyclen trotz Kopplung mit dem benachbarten Phosphoratom als Singulett ( $\delta = 3.57 \text{ ppm}$ ) auftritt. Offenbar ist  $^2\text{J}(\text{PH})$  so klein, daß im Spektrum keine Aufspaltung mehr erfolgt; das gleiche Phänomen wurde von U. STRIEBL u.a. bei 33d ( $\delta = 3.62 \text{ ppm}$ ) beobachtet.

Das  $^{31}\text{P}$ -Spektrum läßt im Gegensatz zu dem für 35c erhaltenen keine eindeutige Interpretation zu. Zwar ist zu vermuten, daß die genannten intensiveren Signale zumindest zum Teil dem Diphosphan 35d zuzuordnen sind, doch kann das insgesamt kompliziertere Signalmuster nicht befriedigend gedeutet werden. Auf das Abschätzen der erhaltenen Ausbeute an 35d wird daher verzichtet.

Das IR-Spektrum ist (mit Ausnahme einer zusätzlichen Bande bei  $1260 \text{ cm}^{-1}$ ) mit dem von U. STRIEBL für 33d erhaltenen identisch.

Auch die UV-Spektren zeigen große Ähnlichkeit (33d:  $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\epsilon) = 335 (42\,000)$ ).

<sup>16</sup> Zusätzlich wurden die in der Dissertation nicht abgebildeten Originalspektren von U. STRIEBL ausgewertet.

### HPLC-Untersuchungen

Als Ergebnis der Versuche 28a,b bleibt festzuhalten, daß die angewandte Darstellungsmethode das Diphosphan 35 in akzeptablen Ausbeuten liefert. Jedoch ist der mit der herkömmlichen Aufarbeitung erreichbare Reinheitsgrad noch unbefriedigend.

Als störend erweist sich insbesondere der durch die Anwendung der Phosphonigsäureester zwar deutlich reduzierte, aber immer noch zu hohe Anteil offenkettiger Produkte, die nicht abgetrennt werden können.

Daneben zeigt sich aber, daß selbst bei einer Eliminierung der Oligomerenbildung mit einer Verunreinigung durch die Entstehung größerer Ringe zu rechnen ist.

Dementsprechend untersuchten wir nun, ob sich durch Anwendung der HPLC-Technik auf das aus Fraktion 2 erhaltene Öl ein besseres Ergebnis erzielen läßt. Wir wählten dazu das Produktgemisch aus Vers. 28b aus.

Zunächst wurde der Versuch einer semipräparativen Trennung mit massenspektrometrischer Untersuchung der erhaltenen Fraktionen unternommen. Wegen der großen Luftempfindlichkeit der Produkte wurde unter Argon-Schutzgasatmosphäre gearbeitet. Als Eluent diente eine Mischung aus Hexan(Isomerenmischung) / Methylenchlorid(inkl. 0.05% Acetonitril) (v/v = 1:1); weitere Daten können dem experimentellen Teil (Kap. VII.3) entnommen werden.

Das vom UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 337 nm (Absorptionsmaximum der Probe) während der Elution aufgenommene, zeitabhängige Absorptionsdiagramm (Angaben in min) zeigt insgesamt vier Maxima, die jedoch nicht scharf getrennt werden können:

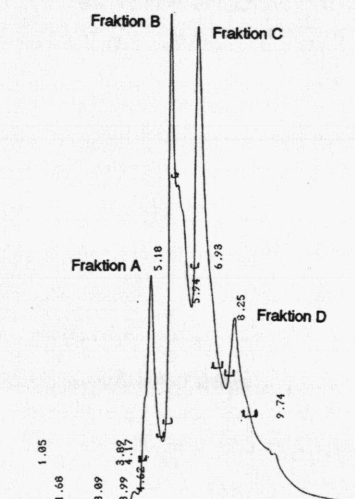


Abb. 25: UV-Absorptionsdiagramm bei der semipräparativen HPLC



Die Fraktionen wurden wie in der Abbildung gekennzeichnet geschnitten. Die massenspektrometrische Untersuchung (EI) der vier erhaltenen Proben ergibt jedoch keine eindeutige Zuordnung der gemessenen Absorptionspeaks zu einem bestimmten Produkt. Bzgl. Formelbildern der Verbindungen vgl. S. 91 bzw. 97.

In **Fraktion A** können der Makrocyclus 35d sowie das offenkettige Phosphan 100d nachgewiesen werden. Beim allmählichen Aufheizen der Probe erhält man für beide Verbindungen getrennte Massenspektren:

MS (EI, 70 eV) von 35d:  $m/z = 560 (M^{\oplus}, 9\%), 469 (M^{\oplus} - Bz, 58\%),$   
 $378 (M^{\oplus} - 2 Bz, 100\%), 91 (Bz^{\oplus}, 35\%)$

Das Spektrum entspricht dem von U. STRIEBL für 33d (vgl. S. 99) gemessenen, zeigt jedoch für Massenzahlen größer 300 weniger (Fremdsubstanzen-)Signale.

MS (EI, 70eV) von 100d:  $m/z = 720 (M^{\oplus}, 19\%), 629 (M^{\oplus} - Bz, 89\%),$   
 $538 (M^{\oplus} - 2 Bz, 10\%), 91 (Bz^{\oplus}, 100\%)$

In **Fraktion B** ist neben 35d und 100d auch das kleinste offenkettige Phosphan 98d ( $M_1$ ) nachweisbar; Spektren der reinen Verbindungen sind nicht zu erhalten:

MS (EI, 70 eV):  $m/z = 720 (M_3^{\oplus}, 8\%), 629 (M_3^{\oplus} - Bz, 10\%), 560 (M_2^{\oplus}, 1\%),$   
 $469 (M_2^{\oplus} - Bz, 25\%), 440 (M_1^{\oplus}, 2\%), 378 (M_2^{\oplus} - 2 Bz, 42\%),$   
 $349 (M_1^{\oplus} - Bz, 100\%), 91 (Bz^{\oplus}, 60\%)$

In **Fraktion C** tritt zusätzlich der Makrocyclus 101d ( $M_4$ ) auf:

MS (EI, 70 eV):  $m/z = 840 (M_4^{\oplus}, 4\%), 749 (M_4^{\oplus} - Bz, 9\%), 720 (M_3^{\oplus}, 2\%),$   
 $629 (M_3^{\oplus} - Bz, 15\%), 560 (M_2^{\oplus}, 1\%), 538 (M_3^{\oplus} - 2 Bz, 2\%),$   
 $469 (M_2^{\oplus} - Bz, 43\%), 378 (M_2^{\oplus} - 2 Bz, 64\%),$   
 $349 (M_1^{\oplus} - Bz, 24\%), 91 (Bz^{\oplus}, 100\%)$

**Fraktion D** läßt keinen signifikanten Unterschied gegenüber Fraktion C erkennen.



Die Auswertung der massenspektroskopischen Untersuchung der Fraktionen läßt erkennen, daß offenbar wiederum wenig Aussichten auf eine saubere Trennung des vorliegenden Produktgemisches bestehen.

Dennoch wurde versucht, die Trennung nach gleichem Schema auch im präparativen Maßstab durchzuführen (experimentelle Angaben siehe Kap. VII.3).

Obwohl das bei der semipräparativen Trennung erhaltene Elutionsdiagramm in etwa reproduziert werden konnte, wurde dabei keine brauchbare Fraktionierung des Produktgemisches erzielt.

Bereits die zur Kontrolle nochmals aufgenommenen Massenspektren stimmen nicht mehr mit den vorher erhaltenen überein, sondern sprechen für das Vorliegen wechselnder Mengen der einzelnen Oligomeren/Makrocyclen neben nicht näher erfaßbaren Zersetzungsprodukten.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung gelingt überhaupt nicht mehr, da sich der noch in Deuterochloroform lösliche Anteil der Proben als Verunreinigung (Weichmacher) erweist.

Es ist deshalb davon auszugehen, daß das äußerst empfindliche Produktgemisch die im präparativen Maßstab deutlich längere Chromatographiedauer trotz des vollständigen Arbeitens unter Argon-Schutzgas nicht ohne Zersetzung übersteht.

Auf weitere HPLC-Untersuchungen mit der weniger empfindlichen Verbindung 35c verzichten wir, da nach den vorliegenden Voruntersuchungen der Trenneffekt zu schlecht sein sollte.

#### V.2.5.4. Untersuchungen zur Optimierung der Umsetzungen von Dilithium-*E*-difurylethen mit den Phosphoniten 99

Nachdem die HPLC-Untersuchungen nicht zu einem verbesserten Ergebnis geführt hatten, versuchten wir noch zu klären, inwieweit eine Veränderung bestimmter Reaktionsparameter sich auf die Zusammensetzung des erhaltenen Rohprodukts auswirkt.

Da nicht feststand, ob die bislang angewandte Reaktionstemperatur von  $-78^\circ\text{C}$  bei der Zugabe des Phosponigsäureesters 99 bereits das Optimum darstellt, wurden alternativ zwei Umsetzungen zur Darstellung des Diphosphans 35d bei höheren Temperaturen vorgenommen.

Bei Vers. 29a erfolgt die Zugabe des Phosponits 99d bei  $40^\circ\text{C}$ ; alle übrigen Bedingungen entsprechen Vers. 28b. Es wird anschließend noch 1 h bei  $40^\circ\text{C}$  nachgerührt und dann zunächst wie bei Vers. 28b aufgearbeitet.

Bei der Hydrolyse mit Wasser fällt im Gegensatz zu Vers. 28 ein voluminöser, hellbrauner Niederschlag aus, der in allen gängigen Solventien unlöslich ist. Die folgende Aufarbeitung wird durch dieses schlammige Nebenprodukt, das nicht abgefrittet werden kann (Verstopfen der Poren), erheblich behindert.

Schließlich erhält man wesentlich weniger Rohprodukt als bei Vers. 28b. Das aufgenommene DC-Chromatogramm entspricht dem bei Vers. 28b erhaltenen, doch ist der auf dem Startpunkt verbleibende Produktanteil stark erhöht. Eine Aufarbeitung lohnt daher nicht (Versuch 29a).

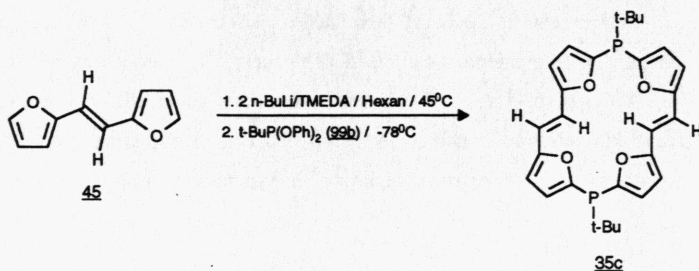
Bei Vers. 29b erfolgt die Zugabe abweichend bei Raumtemperatur innerhalb von 8 h. Über Nacht wird bei 25°C gerührt und dann wie üblich aufgearbeitet.

Die oben beschriebenen Probleme treten hier nicht auf, doch die nach zweimaliger Chromatographie erhaltene Ausbeute an Fraktion 2 (die 35d enthält) beträgt nur ca. 60% der bei Vers. 28b erhaltenen. Die Zusammensetzung der Fraktionen bleibt weitgehend unverändert (Versuch 29b).

Wird unter ansonsten unveränderten Bedingungen (25°C) die Zutropfdauer auf 16 h erhöht, so geht die Ausbeute weiter zurück, und es tritt wieder der bei Vers. 29a beobachtete Schlamm auf (Versuch 29c).

Es zeigt sich also, daß die Umsetzung bei höheren Temperaturen offenbar nicht zu einer Erhöhung der Ausbeute an Makrocyclen führt. Vielmehr entstehen unter diesen Bedingungen Zersetzungsprodukte, die die Aufarbeitung zusätzlich erschweren.

Abschließend wurde noch ein Versuchsansatz (mit R = t-Bu) nach der in Kap. III.3.1 beschriebenen Methode mit n-BuLi/TMEDA/n-Hexan und dem Phosphonigsäureester 99b durchgeführt. Bei dieser Metallierungsvariante sollte eine quantitative Bismetallierung des Difuryl-ethens 45 erreichbar sein, wodurch die Oligomerenbildung unterdrückt werden könnte.



In der üblichen Reaktionsapparatur werden Difurylethen 45 und TMEDA in Hexan gelöst und bei Raumtemperatur mit *n*-Butyllithium versetzt. Man erwärmt noch eineinhalb Stunden auf 45°C, kühlt dann auf -78°C ab und tropft das in Hexan kolloid gelösten Phosphonit 99b wie bisher innerhalb von 5 h zur Reaktionsmischung.

Über Nacht wird auf 25°C erwärmt, dann noch eine Stunde refluxiert und eingeengt. Da sich die Produktmischung schlecht in Hexan löst, wird Ether zugegeben und dann wie üblich hydrolysiert. Wiederum fällt dabei ein brauner, flockiger Niederschlag aus, der in allen Solventien unlöslich ist und hier durch mehrfaches Abdekantieren weitgehend abgetrennt werden kann. Die weitere Aufarbeitung liefert ein braunes Öl, das zuerst mit Methylenchlorid und dann mit PE/Methylenchlorid (v/v = 1:1) an Kieselgel chromatographiert wird.

Bei der Chromatographie wird kein Difurylethen 45 zurückerhalten. Als Hauptfraktion erhält man ein gelbliches Öl, das in der Kälte kristallisiert und nach Sublimation farblose Kristalle vom Schmp. 55-58°C bildet. Durch IR-Spektrenvergleich kann die Substanz als der Ester 99b identifiziert werden (76% der eingesetzten Menge).

Beim weiteren Eluieren erhält man nur eine geringe Menge eines gelben Öls, das nach DC-Test uneinheitlich ist und spektroskopisch nicht charakterisiert werden kann (Versuch 30).

Das Ergebnis dieses Versuchs zeigt, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keine definierte Umsetzung der Edukte erfolgt. Als Ursache dafür kann vor allem die schlechte Löslichkeit des Esters 99b sowie der Reaktionsprodukte in Hexan angenommen werden. Hierin besteht auch ein (möglicherweise entscheidender) Unterschied zur Makrocyclen-Synthese von B. KÖNIG et. al. (siehe Kap. V.1.3), bei der sowohl die Edukte als auch die Produkte in Hexan löslich sind.

Die Tatsache, daß zwar kein Edukt 45, aber große Mengen an Edukt 99b zurückgewonnen werden, zeigt, daß die metallierte Spezies sich im Laufe der Umsetzung überwiegend zersetzt, anstatt mit 99b zu reagieren.

Als Resümee der Versuche 28-30 bleibt festzustellen, daß die in Versuch 28 angewandten Reaktionsbedingungen (Metallierung mit *n*-BuLi/THF bei 45°C, Umsetzung mit dem Phosphonit 99 bei -78°C innerhalb von 5 h) die besten Resultate liefern. Solange allerdings kein befriedigendes Verfahren zur Trennung der erhaltenen Produktmischung gefunden werden kann, ist der synthetische Wert derartiger Makrocyclen-Synthesen als eher gering einzustufen.

**V.2.6. Untersuchungen zur Chemie der (*E,E*)-Dihydrodiphospha-[22]porphyrinogene(1.2.1.2) 35**

**V.2.6.1. Untersuchungen zur Darstellung der Bisphosphanoxide und Bisquartär-salze der (*E,E*)-Dihydrodiphospha[22]porphyrinogene(1.2.1.2) 35**

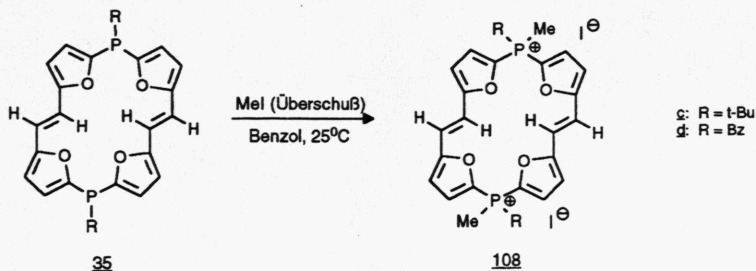
Obwohl die (*E,E*)-Dihydrodiphospha[22]porphyrinogene(1.2.1.2) 35c und 35d auch bei den in Kap. V.2.5 beschriebenen Synthesen nicht in reiner Form dargestellt werden konnten, versuchten wir durch die Darstellung von Phosphanderivaten zu rein erhältlichen Produkten zu gelangen.

Bereits bei der Darstellung und Reinigung der Diphosphane 35 fällt deren hohe Luftempfindlichkeit auf, die ganz offensichtlich nicht allein durch die Anwesenheit eines Alkylrestes am Phosphor erklärt werden kann.

Löst man die Produkte z.B. in Methylenchlorid und läßt an Luft stehen, so färbt sich die anfangs schwach gelbe Lösung bei 35c (R = t-Bu) ziemlich, bei 35d (R = Bz) äußerst rasch (innerhalb weniger Minuten) dunkel. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels werden jedoch keine definierten Phosphanoxide erhalten, sondern ein braunes, zähes Zersetzungsprodukt, das nicht mehr charakterisiert werden kann (Versuche 31a,b).

In diesem Zusammenhang müssen auch die Berichte von U. STRIEBL<sup>32)</sup> über die glatte Oxidation des (*Z,Z*)-konfigurierten Diphosphans 33d (R = Bz, s. S. 74) zum Bisphosphanoxid durch einstündiges Rühren in luftgesättigtem Benzol in Frage gestellt werden. Das Produkt wurde bezeichnenderweise nur durch die Aufnahme eines Massenspektrums charakterisiert. Die Reinheit des erhaltenen Bisphosphanoxids ist dadurch keinesfalls belegt.

Da eine kontrollierte Oxidation der Diphosphane 35c,d offenbar nicht möglich ist, wurde die Quarternisierung der Phosphane zum Bisphosphoniumsalz 108 mit Methyljodid in Benzol untersucht.



Eine Probe des Diphosphans 35c bzw. 35d (Reinheitsgrad entsprechend Vers. 28) wurde in stickstoffgesättigtem Benzol gelöst, mit einem großen Überschuß an Methylodid versetzt und im Dunkeln zehn Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt.

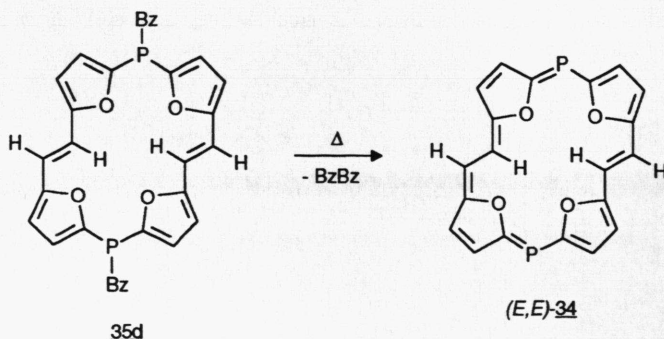
Nach dieser Zeit ist ein intensiv gelber Niederschlag ausgefallen; die Lösung ist nahezu farblos. Die durch Abfritten, Nachwaschen mit Benzol und Trocknen im Ölpumpenvakuum isolierten Phosphoniumsalze waren sowohl bei der Umsetzung von 35c wie 35d nicht charakterisierbar. Auffällig ist die Beobachtung, daß die Ausbeuten der Phosphoniumsalze (die nach den IR-Spektren vorliegen) stets höher sind, als es theoretisch zu erwarten war. Bei nennenswerten Verunreinigungen mit offenkettigen Phosphanen sollten die Ausbeuten wegen des geringeren Phosphorgehalts eher niedriger sein. Wahrscheinlich liegen Einschlußverbindungen vor, die auch die Reinigung der Salze verhindern.

Die von den Phosphoniumsalzen erwartete Luftstabilität wird ebenfalls nicht beobachtet, d.h. in Lösung erfolgt bei Luftzutritt rasche Zersetzung unter Braunfärbung (Versuche 32a,b).

#### V.2.6.2. Untersuchungen zur thermolytischen Abspaltung von R = Bz

Ein entscheidender Aspekt des Reaktionsverhaltens der (*E,E*)-Dihydrodiphospha[22]porphyrinogene(1.2.1.2) 35 betrifft die Frage nach der Möglichkeit einer kontrollierten Abspaltung der beiden Reste R. Hierin liegt, wie bereits in Kap. V.2.2. erläutert wurde, in erster Linie das Interesse an 35 begründet, da auf diese Weise das aromatische (*E,E*)-Tetraoxa-5 $\lambda^3$ ,16 $\lambda^3$ -diphospha[22]porphyrin(1.2.1.2) 34 zugänglich werden könnte.

Wir führten die Thermolysereaktion in Analogie zu den Untersuchungen von U. STRIEBL<sup>32)</sup> (s. S. 74f) mit dem Dibenzoldiphosphan 35d durch.





Der Benzylrest sollte aus derartigen Verbindungen, wie vergleichbare Beispiele aus der Literatur<sup>82, 92)</sup> zeigen (vgl. S. 81), wesentlich leichter als ein herkömmlicher Alkyl- oder Arylrest eliminiert werden können.

Die relativ einfache Spaltbarkeit der Bindung zum Phosphor ist hauptsächlich auf die besonders große Resonanzstabilisierung des entstehenden Benzylradikals<sup>93)</sup> zurückzuführen. Um die Abspaltung des Radikals auszulösen, genügt es in solchen Fällen i.a., die Verbindung unter Schutzgas auf Temperaturen oberhalb von ~200-250°C zu erhitzen, wobei sich (durch Rekombination entstandenes) Dibenzyl (1,2-Diphenylethan) abscheidet.

Die Thermolyse des Dibenzyldiphosphans 35d (Reinheitsgrad entsprechend Vers. 28b) wurde im Mikromaßstab in einem zur Messung von NMR-Spektren benutzten Proberöhrchen durchgeführt. Die in deuteriertem Chloroform gelöste Probe wird in das Röhrchen gefüllt und mittels Durchblasens von Argon vom Solvens befreit. Dann wird das Röhrchen mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der über eine Schlauchverbindung mit einem Quecksilberventil bzw. der Argonbombe verbunden ist.

Man erhitzt nun im Metallbad einige Minuten auf 250-290°C, wobei sich die Substanzprobe dunkel färbt; die Kondensation leichtflüchtiger Verbindungen (z.B. Dibenzyl) im kälteren Bereich des Röhrchens wird nicht beobachtet.

Man läßt unter Argon auf Raumtemperatur abkühlen und nimmt die noch löslichen Bestandteile des Rückstands in Deuterochloroform auf (Versuch 33).

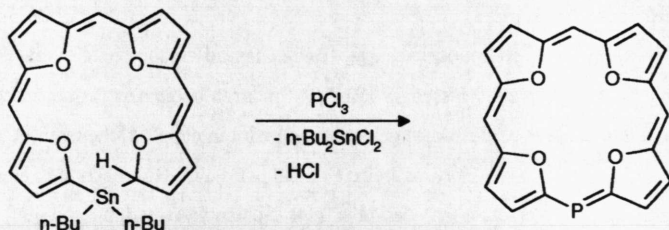
Das von der Probe aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz) liefert keinen Hinweis auf die Bildung des Diphosphaporphyrins 34. Es zeigt neben den bereits vor der Umsetzung zu beobachtenden Signalen (auch das intensive Signal für die Benzylprotonen bei 3.57 ppm ist noch vorhanden) neue, intensive Signale bei 1.0 ppm <  $\delta$  < 2.5 ppm.

Daß die Bildung des Diphosphaporphyrins 34 nicht erfolgt, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß sich 35 beim Erhitzen schneller zersetzt, als es zur Aromatisierung kommt. Dafür spricht auch die verschiedentliche<sup>78, 94)</sup> Feststellung, daß auch die Phosphor-Furan-Bindung vergleichsweise leicht homolytisch gespalten werden kann.<sup>17</sup> Eine solche Spaltung würde bei Verbindung 35 aber eine Öffnung des Makrocyclus bedeuten.

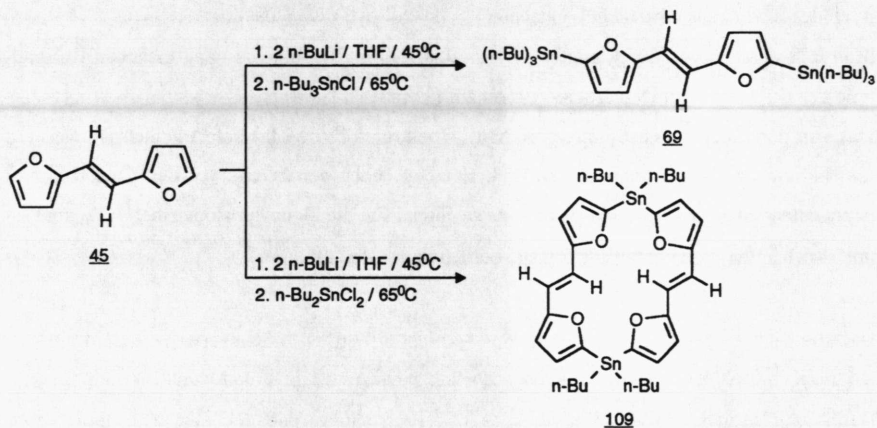
<sup>17</sup> Bei asymmetrischen tert. Phosphanen werden die Reste bevorzugt in folgender Reihenfolge abgespalten: Furyl > Thienyl > Phenyl > Alkyl

### V.2.7. Umsetzung von 5,5'-Dilithio-1,2-di(2-furyl)ethylen mit Di(n-butyl)zinndichlorid

Wie bereits in Kap. III.3.4 und IV.4 diskutiert wurde, sollte als Möglichkeit für die Synthese von Phosphaporphyrinen auch die Sn/P-Austauschreaktion in den entsprechenden Sn-Makrocyclen untersucht werden, z.B.



Daher lag es nahe, die Synthese der porphyrinoiden Zinnverbindung 109 zu untersuchen.



Nachdem wir gezeigt hatten (Kap. III.3.4), daß das Dilithiodifurylethen in 36-proz. Ausbeute mit n-Bu<sub>3</sub>SnCl zur Bis-tributylzinnverbindung 69 umgesetzt werden kann, sollte die Umsetzung von 5,5'-dilithiiertem 1,2-Di(2-furyl)ethylen (45) mit Di(n-butyl)zinndichlorid einen Zugang zu 109 eröffnen können.



Die Umsetzung wurde wiederum - wie in Vers. 28 - unter Beachtung des Verdünnungsprinzips durchgeführt. Im Hinblick auf die offenbar geringere Reaktivität der Zinnchloride (vgl. Vers. 15a,b) erfolgte die Zugabe nicht bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , sondern in der Siedehitze des Tetrahydrofurans ( $65^{\circ}\text{C}$ ).

Man tropft das in THF gelöste Di(n-butyl)zinndichlorid innerhalb von 5h zu und hält noch über Nacht bei Siedetemperatur. Die Aufarbeitung liefert ein braunes Öl; DC-Vorproben mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen geben keinen eindeutigen Hinweis auf die Bildung definierter Produkte. Das Rohprodukt wird mit PE/Ether ( $v/v = 2:1$ ) zunächst an Kieselgel chromatographiert, wobei die tieffarbigsten Anteile entfernt werden; man erhält in guter Ausbeute ein dunkelgelbes, wenig viskoses Öl.

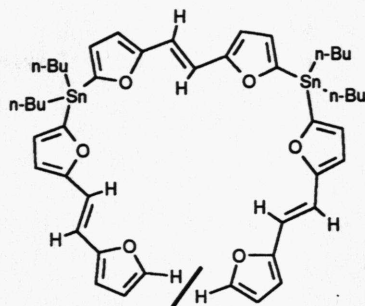
Eine Probe davon wird im Kugelrohr (0.05 Torr) erhitzt. Bis  $250^{\circ}\text{C}$  gehen keine flüchtigen Anteile über; das Produkt(gemisch) erweist sich jedoch als weit weniger temperaturbeständig als die zinnorganischen Verbindungen 68 und 69 (siehe Kap. III.3.4), was sich in einer ab  $\sim 150^{\circ}\text{C}$  einsetzenden raschen Dunkelfärbung bemerkbar macht.

Das chromatographisch erhaltene Öl wurde spektroskopisch untersucht (Versuch 34).

MS (FD,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

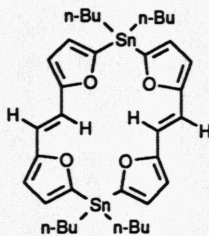
Die Auswertung des Spektrums erfolgt wie bei 69.

Zuordnung der Molekülionenpeaks:



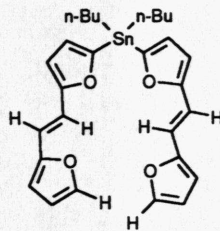
110

$m/z = 942 (\text{M}_1^{\oplus}, 11\%)$



109

$m/z = 782 (\text{M}_2^{\oplus}, 100\%)$



111

$m/z = 552 (\text{M}_3^{\oplus}, 35\%)$

Weitere intensive Signale werden nicht registriert.

Für das Molekölion des Distanna[22]tetraoxaporphyrinogens(1.2.1.2) 109 wurde eine Isotopenmustersimulation durchgeführt. Wie Abb. 26 zeigt, stimmen das gemessene und das berechnete Muster überein, so daß das Vorliegen von 109 mit der Summenformel  $C_{36}H_{48}O_4Sn_2$  als gesichert gelten kann.

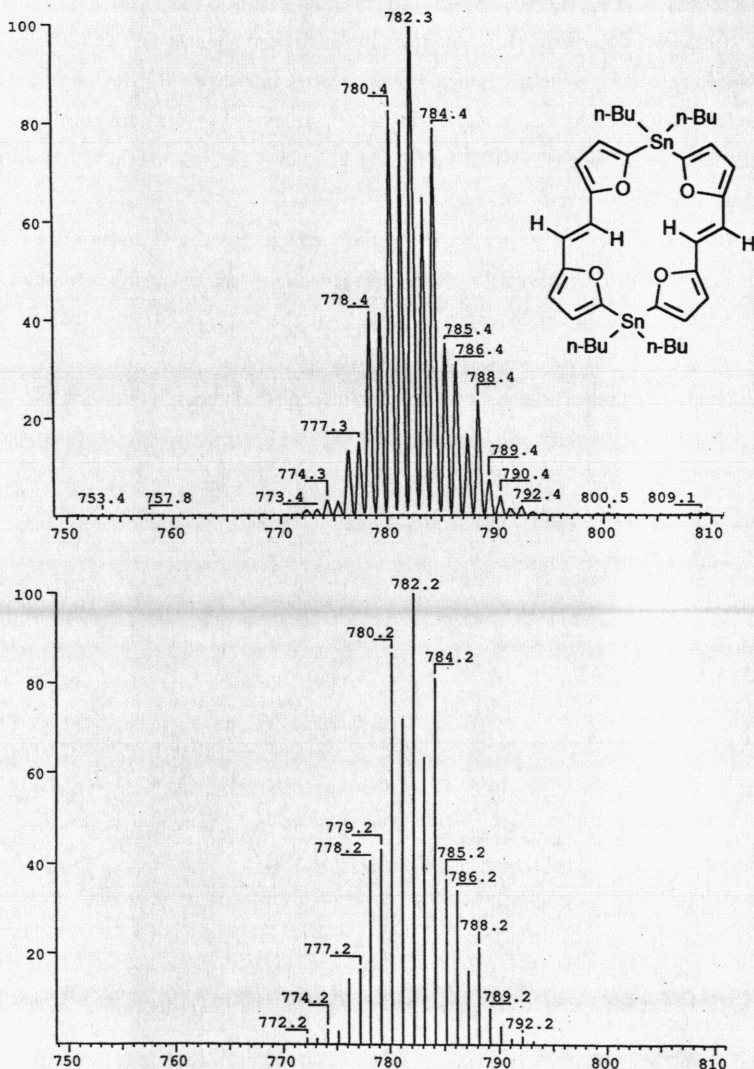


Abb. 26: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Isotopenmuster des Moleküls von 109

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS):

$$\delta[\text{ppm}] = 0.8\text{--}1.7 \text{ (n-Butylprotonen)}, 6.2\text{--}7.4 \text{ (Furan- u. Olefinprotonen)}$$

Da bereits das 60 MHz-Spektrum zeigt, daß die Vielzahl der Signale keine Auswertung zuläßt, wurde kein Spektrum mit höherer Meßfrequenz aufgenommen.

Obwohl das Intensitätsverhältnis der Signalgruppen etwa dem erwarteten Wert für 109 entspricht, zeigt bereits die Ausdehnung der zweiten Signalgruppe in den Bereich > 6.9 ppm, daß auch nennenswerte Anteile offenkettiger Verbindungen vorliegen.

IR (Film):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3120 \text{ (CH}_{\text{Fur}}, \text{ w}), 3060 \text{ (CH}_{\text{olef}}, \text{ w}),$   
 $2960, 2930, 2880, 2860 \text{ (CH}_{\text{aliph}}, \text{ s}), 1580, 1540 \text{ (C=C, w)}$

Die erhaltenen spektroskopischen Daten können folgendermaßen interpretiert werden:

Das Massenspektrum belegt die Bildung des 5,16-Distanna-5,16-dihydro-bis[di(n-butyl)]-23,24,25,26-tetraoxa[22]porphyrinogens(1.2.1.2) (109). Im Gegensatz zur Produktvielfalt bei den durchgeführten Phosphaporphyrinogen-Synthesen sind hier nur die offenkettigen Oligomeren 110 und 111 als Nebenprodukte entstanden.

Der Anteil der Oligomeren ist zwar schwer abzuschätzen (siehe <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum), doch dürfte das erwartete Distannaporphyrinogen 109 das Hauptprodukt sein.

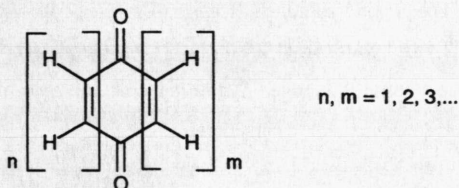
Die Gesamtausbeute 109–111 liegt mit 80% wesentlich höher als bei den vorangegangenen Umsetzungen. Die Tatsache, daß im Gegensatz zu den obigen Untersuchungen (Kap. V.1–V.2.5) ein rel. enges Produktspektrum entstanden ist, könnte auf die Umsetzung in siedendem THF zurückzuführen sein. Nur wenn die Umsetzung der Reaktanden sofort erfolgt, sind bei langsamem Zutropfen die Bedingungen des Verdünnungsprinzips gewährleistet; möglicherweise sind erst in siedendem THF diese Voraussetzungen erfüllt.

Die Reindarstellung der makrocyclischen Zinnverbindung 109 ist wahrscheinlich mit aufwendigeren chromatographischen Methoden (HPLC) möglich; aus Zeitgründen wurde darauf verzichtet.

### V.3. Untersuchungen zur Darstellung von Annulenoquinonen

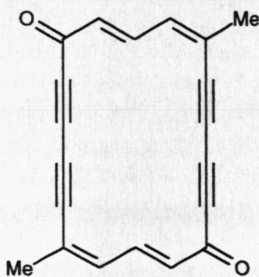
#### V.3.1. Überlegungen zur Synthesestrategie

Obwohl diese Untersuchungen nicht zu der ursprünglichen Aufgabenstellung gehören, erschien es plausibel, das entwickelte Synthesekonzept zur Darstellung von porphyrinoiden Makrocyclen auch auf die Annulenoquinone zu übertragen. Als *para*-Annulenoquinone werden allgemein Verbindungen mit folgender Grundstruktur bezeichnet, wobei der Grundkörper ( $n, m = 1$ ) das *p*-Benzochinon ist:

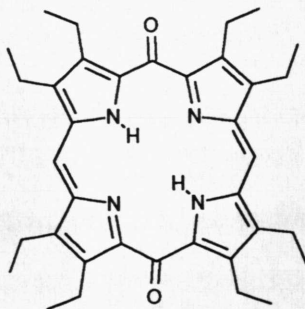


Von den vinylog erweiterten Annulenoquinonen sind bislang nur einige Vertreter bekannt.

Hier sind das von F. SONDHEIMER et. al.<sup>95)</sup> dargestellte 5,14-Dimethyl-cyclooctadeca-2,4,11,13-tetraen-6,8,15,17-tetraen-1,10-dion (112) und das vom [18]-Porphyrin sich ableitende *meso*-Dioxoporphomethen 113<sup>96)</sup> zu nennen.

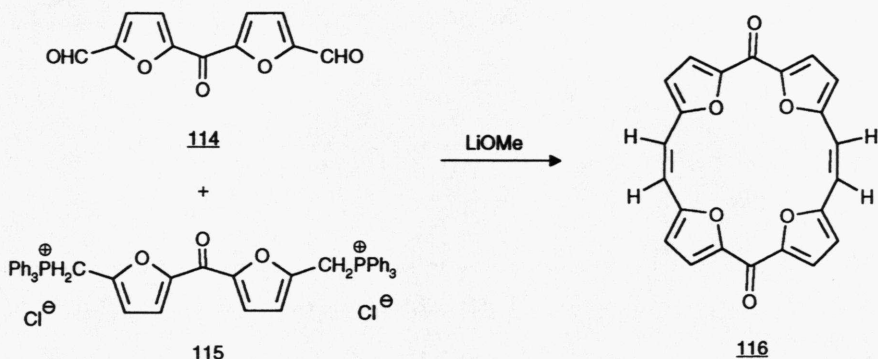


112



113

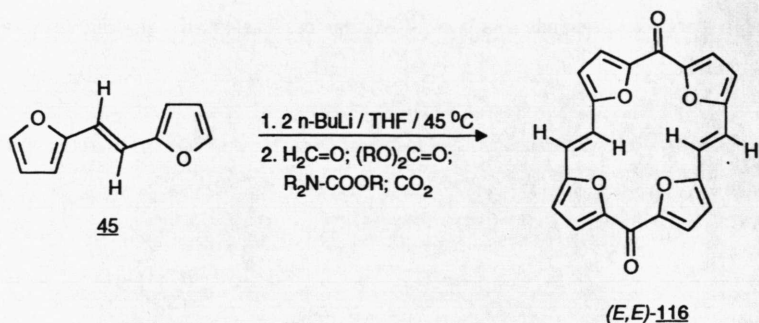
U. STRIEBL<sup>32)</sup> beschrieb 1993 die Synthese des *(Z,Z)*-Tetraoxa[22]annuleno(2.1.2.1)chins 116 durch cyclisierende Bis-Wittig-Reaktion des Dialdehyds 114 mit dem Bisphosphoniumsalz 115:



Dem erhaltenen roten, feinkristallinen Produkt (Schmp.  $>300^{\circ}\text{C}$ ), das in allen organischen Solventien schwerlöslich ist, ordnete U. STRIEBL aufgrund der spektroskopischen Daten die *(Z,Z)*-Struktur zu. Die Annahme des *(Z,Z)*-konfigurierten Produkts erfolgte in Analogie zum Dioxadithia[22]annulenoquinon, für das die *(Z,Z)*-Struktur durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurde.

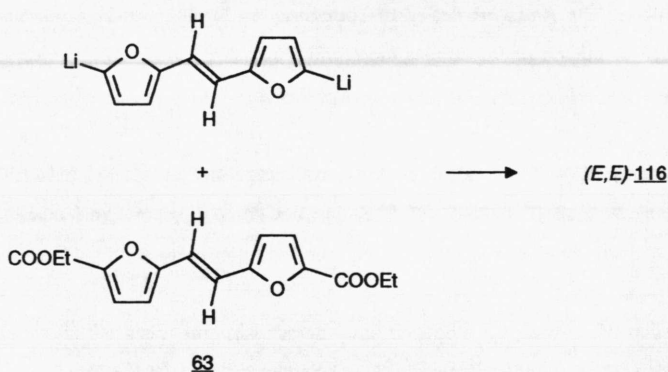
Später konnte H. DIETL<sup>97)</sup> zeigen, daß bei der Umsetzung von 114 und 115 mit Lithiummethanolat ein Isomerengemisch entsteht, das *(Z,Z)*-116 und *(E,E)*-116 etwa im Verhältnis 3:1 enthält. Das nicht analysenreine Isomerengemisch konnte aber nicht getrennt werden.

Unsere eigenen Untersuchungen zielten nun darauf ab, aus dem dilithiierten *E*-1,2-Di-(2-furyl)ethylen (45) durch Umsetzung mit C=O-Synthons zu den *(E,E)*-Annulenoquinonen zu gelangen.



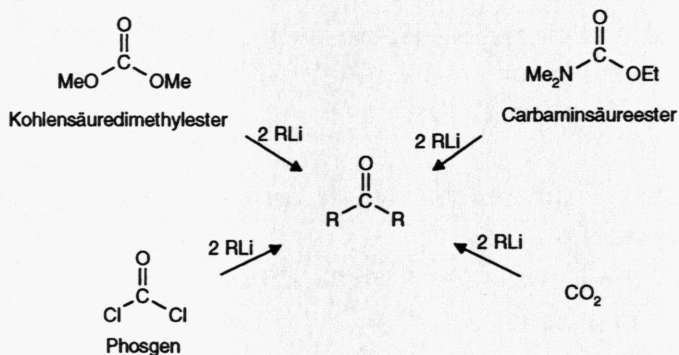
Für die Darstellung von symmetrischen Ketonen aus lithiierten Verbindungen bieten sich eine Vielzahl von Reagentien an <sup>98)</sup>. Neben Kohlendioxid handelt es sich dabei i.a. um Derivate der Kohlensäure.

Eine Alternative wäre die Umsetzung des metallierten *E*-Difurylethens mit dem von uns bereits beschriebenen (Kap. III.3.3) Diethylester 63 der 5,5'-Dicarbonsäure des *E*-Difurylethens:



### V.3.2. Umsetzung von 5,5'-Dilithio-1,2-di(2-furyl)ethylen mit Kohlensäurederivaten

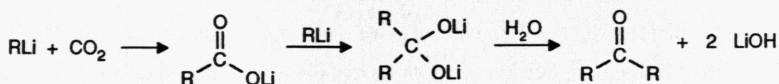
Von den zahlreichen in der Literatur <sup>98)</sup> beschriebenen Varianten zur Synthese symmetrischer Ketone bieten sich die im folgenden Schema aufgelisteten Edukte an, die in zwei Reaktionsschritten mit zwei Mol RLi zu den Ketonen abreagieren:



Bei einem Unterschuß der lithiumorganischen Verbindung bleiben die Umsetzungen auf der ersten Stufe (Säurechlorid, Ester, Amid, Carbonsäure) stehen; überschüssiges RLi reagiert mit den gebildeten Ketonen natürlich zu den Carbinolen ab.

Als gängigste Methode wird in der Literatur die Umsetzung mit Kohlendioxid genannt <sup>99)</sup>. Wir zogen sie jedoch aus zwei Gründen nicht in Betracht:

- Beim Einsatz von gasförmigem  $\text{CO}_2$  besteht das Problem der Dosierung, da Ketone als Hauptprodukt nur mit einem Überschuß an lithiumorganischer Verbindung erhalten werden:

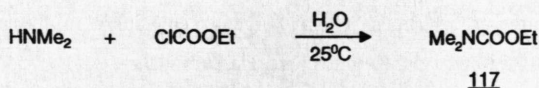


- Käufliches Trockeneis schien uns ebenfalls ungeeignet, da es an der Luft sofort Feuchtigkeit aufnimmt, die durch teilweise Reaktion mit der dilithiierten Verbindung die Oligomerenbildung begünstigen sollte.



Wir setzten stattdessen die Kohlensäurederivate Phosgen, Dimethylcarbonat sowie Ethyl-N,N-dimethylcarbammat (117) ein.

117 erhält man durch Umsetzung einer wässrigen Lösung von Dimethylamin mit Chlorameisensäureethylester <sup>100)</sup>:



Extraktion mit Ether und Fraktionierung über eine kleine Kolonne liefert 117 als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 45–48°C / 12 Torr (Lit. <sup>100)</sup>: 145°C),  $n_D^{20} = 1.4140$  (Lit. <sup>32)</sup>: 1.4148), Ausb. 61% (Lit. <sup>100)</sup>: 88%) (Versuch 35).

IR (Film) 117:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2990, 2950 (\text{CH}_{\text{aliph}}, \text{m}), 1710 (\text{C=O}, \text{s})$

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS) 117:

$\delta[\text{ppm}] = 1.1 (\text{t}, {}^3\text{J}(\text{HH}) = 6 \text{ Hz}, 3\text{H}, -\text{CH}_3), 2.6 (\text{s}, 6\text{H}, \text{N}(\text{CH}_3)_2),$   
 $3.7 (\text{q}, 2\text{H}, -\text{CH}_2-)$

Die Umsetzung von dilithiertem *E*-Difurylethen 45 mit Phosgen wurde unter den Bedingungen des Verdünnungsprinzips bei -78°C durchgeführt.

Zur Durchführung der Umsetzung wird das in Tetrahydrofuran gelöste Phosgen (Sdp. = 8°C) aus einem mit Aceton/Trockeneis gekühlten Mariott'schen Rohr zur Lösung des dilithiierten 45 in THF im Zeitraum von 5h zugetropft.

Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen braunen, festen Rückstand, der sich in THF oder Dimethylformamid relativ gut löst. Die Chromatographie an Kieselgel mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen liefert mehrere Fraktionen, aus denen kein definiertes Reaktionsprodukt isoliert werden konnte (Versuch 36).

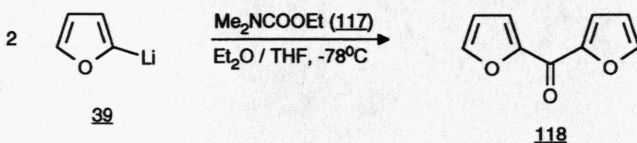
Die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren deuten auf die Bildung von Carbinolen und Ketonen hin; die Bildung eines Annulenoquinons 116 muß aufgrund der Vergleichsdaten von H. DIETL <sup>97)</sup> aber definitiv ausgeschlossen werden (in dem Produktgemisch sind auch keine extrem schwerlöslichen Produkte enthalten).

In Folge wurde die gleiche Umsetzung mit Dimethylcarbonat anstelle von Phosgen durchgeführt. Dabei wurden die Reaktionsbedingungen ( $-78^{\circ}\text{C}$ , 5h) beibehalten.

Der nach der Aufarbeitung erhaltene Rückstand zeigt ähnliche Eigenschaften wie bei der Umsetzung mit Phosgen, enthält jedoch auch in THF unlösliche Anteile.

Die löslichen Anteile werden durch mehrfaches Aufschlännen mit THF abgetrennt. Der unlösliche Anteil ist ein braunrotes Pulver, in dem nach dem IR-Spektrum ein Annulenoquinon nicht enthalten ist (Versuch 37).

Ethyl-N,N-dimethylcarbamat (117) ist das am häufigsten eingesetzte Edukt für die Synthese von Ketonen. So beschrieben U. MICHAEL und A.B. HÖRNFELDT<sup>101)</sup> die Synthese des 2,2'-Difurylketons (118) in 71-proz. Ausbeute:



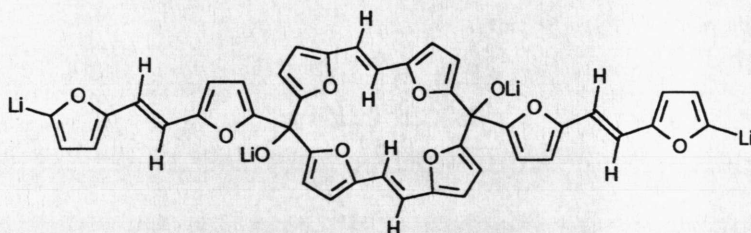
In Anlehnung an diese Vorschrift führten wir die Umsetzung mit je einem Äquivalent dilithiertem 45 und 117 unter unveränderten Reaktionsbedingungen durch. Man erhält wiederum einen dunklen Feststoff, der sich in polaren Solventien nur teilweise (mit intensiv gelber Farbe) löst.

Beim mehrfachen Aufschlännen mit THF verbleibt ein schwarzer, harziger Rückstand, der nicht charakterisiert werden kann (ca. 70 Gew.-% des Rohprodukts). Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß hierin auch das Annulenoquinon 116 enthalten ist; seine Schwerlöslichkeit macht aber dessen Abtrennung von den ebenfalls schwer löslichen Verunreinigungen unmöglich (Versuch 38).

### V.3.3. Umsetzung von 5,5'-Dilithio-1,2-di(2-furyl)ethylen mit 5,5'-Dicarbethoxy-1,2-di(2-furyl)ethylen (63)

Nach den obigen Überlegungen (Kap. V.3.1) sollte die unter Verdünnungsbedingungen ausgeführte Umsetzung von dilithiiertem 45 mit 5,5'-Dicarbethoxy-1,2-di(2-furyl)ethylen (63) ebenfalls einen Zugang zum Annulenoquinon 116 eröffnen.

Als Nebenreaktion wäre hier (neben der ohnehin zu erwartenden Oligomerenbildung) auch mit der Bildung polymerer carbinolartiger Systeme (vernetzter Polymere) zu rechnen, z.B:



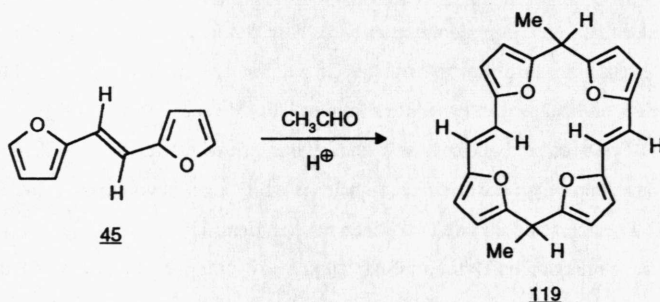
Die Durchführung erfolgte unter den oben beschriebenen Bedingungen (vgl. Vers. 36); zur Vervollständigung der Umsetzung wird noch eine Stunde refluxiert. Der nach Abziehen des THF erhaltene Rückstand wird in Essigester/THF (v/v = 2:1) aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Ein in der Wasserphase suspendierter Feststoff (geringe Menge) kann nicht charakterisiert werden.

Die klare, dunkel gefärbte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und anschließend vom Solvens befreit. Man erhält ein harziges Produkt, das mit Methylenchlorid/THF (v/v = 20:1) und dann nochmals mit Methylenchlorid an Kieselgel chromatographiert wird. Dabei werden mehrere Fraktionen aufgefangen, die überwiegend grünlich-braune, nicht charakterisierbare Öle enthalten.

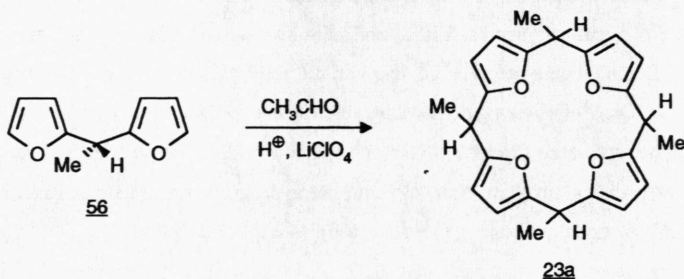
Im Gegensatz zu den Versuchen 36-38 erhält man aber auch größere Mengen der Edukte 45 (38%) und 63 (29%) zurück (Versuch 39). Offenbar sind die Reaktionsbedingungen zu milde oder die Dilithiumverbindung wurde durch eingeschleppte Feuchtigkeit hydrolysiert.

#### V.4. Säurekatalysierte Kondensation von 1,2-Di(2-furyl)ethylen (45) mit Acetaldehyd

Nachdem das *E*-2,2'-Difurylethen 45 vorlag, untersuchten wir schließlich noch die Hydroxyalkylierung von 45 mit Acetaldehyd; hierbei konnte das noch unbekannte 8,19-Dimethyl-tetraoxaporphyrinogen(2.1.2.1) 119 erwartet werden.



1983 hatten A.G. SVERKER HÖGBERG und M. WEBER<sup>102)</sup> die Umsetzung von 1,1-Di-(2-furyl)ethan (56) mit Acetaldehyd in einer Mischung aus 70-proz. Perchlorsäure, Wasser und Ethanol ( $v/v = 1:4:16$ ), in der ein großer Überschuß an Lithiumperchlorat gelöst wird, beschrieben. Man erhält das Tetraoxaporphyrinogen 23a als Stereoisomerengemisch in 31-proz. Ausbeute.



### Umsetzung von Difurylethen **45** mit Acetaldehyd/HClO<sub>4</sub>/Wasser/Ethanol

Wir setzten das Difurylethen **45** in obiger Reaktionsmischung bei 0°C mit Acetaldehyd um. Bei 0°C wird keine Reaktion beobachtet; das Edukt löst sich nur teilweise.<sup>18</sup> Beim anschließenden Erwärmen auf Raumtemperatur geht **45** in Lösung, die sich leicht dunkel färbt.

Nach 18-stdg. Rühren bei 25°C ist aus der Mischung ein rosa gefärbter, voluminöser Niederschlag ausgefallen. Man läßt noch weitere 24 h stehen und isoliert das Festprodukt (im Filtrat ist kein Produkt mehr enthalten).

Das Festprodukt wird in Ether aufgenommen und von unlöslichen Anteilen abgetrennt. Nach Abziehen des Ethers erhält man ein rotes Öl, das mit PE/Methylenchlorid-Mischungen an Kieselgel fraktionierend chromatographiert wird. Aus den insgesamt fünf verschiedenfarbenen Fraktionen erhält man farblose bis rötliche Öle, deren IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung keine definierten Produkte erkennen läßt (Versuch 40a).

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind einander sehr ähnlich und zeigen die für die -CH<sub>3</sub>CH-Brücken der Kondensationsprodukte zu erwartenden Signale (je ein Dublett bzw. Quartett bei 1.6 bzw. 4.2 ppm); die IR-Spektren sind für alle Fraktionen nahezu identisch.

Angesichts der vorliegenden Daten muß angenommen werden, daß es bei der Umsetzung zu einer sehr komplexen Mischung makrocyclischer, oligomerer und polymerer Produkte kommt.

### Umsetzung von **45** mit Acetaldehyd/HClO<sub>4</sub>/THF

Im folgenden wurde der Versuch mit Tetrahydrofuran als Solvens (anstelle von Wasser/Ethanol) wiederholt.

Hierzu wird das Lithiumperchlorat in 70-proz. Perchlorsäure/THF (v/v = 1:20) gelöst und dann unter Eiskühlung mit dem Acetaldehyd versetzt; hierauf tropft man bei 0°C die Lösung von **45** in THF innerhalb von 10 min zu. Die Lösung färbt sich dabei intensiv gelb, später dunkel. Nach 25 min entfernt man das Eisbad und rührt zwei Tage bei Raumtemperatur weiter.

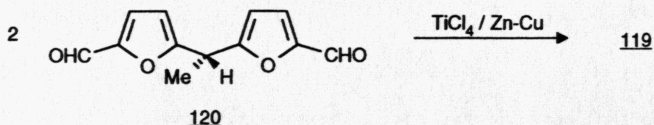
Nach dieser Zeit liegt eine tiefgrüne Lösung vor, die einen klumpig erstarrten, harzigen Niederschlag enthält. Die Aufarbeitung der Lösung liefert kein Produkt mehr.

Der unlösliche, schwarze Rückstand war gegenüber fast allen Reagentien vollkommen inert; erst in einer Mischung aus konz. Schwefelsäure/Perhydrol (v/v = 1:1, heftige Reaktion) geht er unter oxidativem Abbau in Lösung (Versuch 40b).

Das Ergebnis dieses Versuchs zeigt, daß bei Durchführung der Reaktion in THF die Edukte offenbar quantitativ „durchpolymerisieren“.

<sup>18</sup> Die Reaktionsbedingungen der Originalvorschrift können nicht genau reproduziert werden, da es sich bei den von den Autoren eingesetzten Edukten um Flüssigkeiten handelt.

Hierüber sollten Versuche mit anderen Alkali- oder Erdalkalimetallionen mit größerem Ionenradius (z.B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) Auskunft geben. Diese wurden indes nicht mehr durchgeführt, da mittlerweile R. EHRL<sup>103)</sup> die Synthese von 119 durch Anwendung der McMurry-Reaktion<sup>55)</sup> gelungen war:



Aus der unter Verdünnungsbedingungen durchgeführten Umsetzung des Dialdehyds 120 mit Titantetrachlorid/Zink-Kupfer-Paar erhält man 119 in Form eines chromatographisch trennbaren (*E,E*)/(*Z,Z*)-Isomerengemisches, Ausb. 16% bzw. 10%.

(*E,E*)-119 (Diastereomerengemisch) bildet hellgrüne Plättchen vom Schmp. 205-207<sup>0</sup>C. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten mit den bei Versuch 40a erhaltenen Ergebnissen bestätigt die Vermutung, daß bei den durchgeführten Kondensationsreaktionen 119 nicht entstanden war.



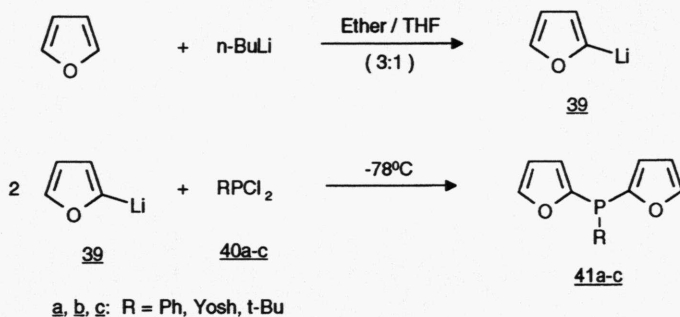




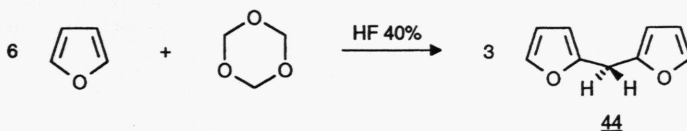
## VI. Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit (Kap. II-IV) beschreibt die Darstellung einiger zur Synthese von porphyrinoiden Phosphamakrocyclen potentiell geeigneter Bausteine. Die zum Aufbau der Makrocyclen geeigneten Reaktionstypen werden an einfachen „Modellreaktionen“ studiert. Im zweiten Teil der Arbeit (Kap. V) wird untersucht, inwieweit sich diese Ergebnisse für die Synthese von Makrocyclen eignen.

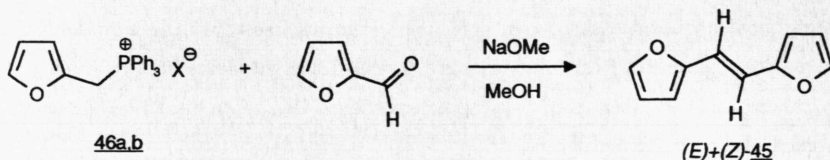
- \* Die Di(2-furyl)phosphane 41 werden aus 2-Lithiofuran (39) und den entsprechenden Dichlorphosphanen 40 dargestellt. Die Ausbeuten für 41a-c werden optimiert; 41b wird erstmals beschrieben (S. 17-21).



- \* Di(2-furyl)methan (44) wird durch säurekatalysierte Kondensation von Furan mit in situ aus Trioxan erzeugtem Formaldehyd dargestellt; diese Synthese wird optimiert (S. 21-22).

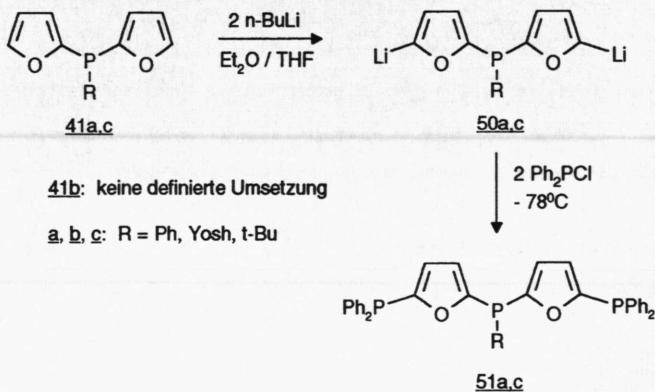


- \* *E*-1,2-Di(2-furyl)ethylen (45) wird in einer Wittig-Reaktion aus Furfural und (2-Furfuryl)triphenylphosphoniumhalogenid (46) mit Natriummethanolat dargestellt. Neben *E*-45 wird *Z*-45 als Nebenprodukt nachgewiesen; die Ausbeute wird deutlich verbessert (S. 23-28).

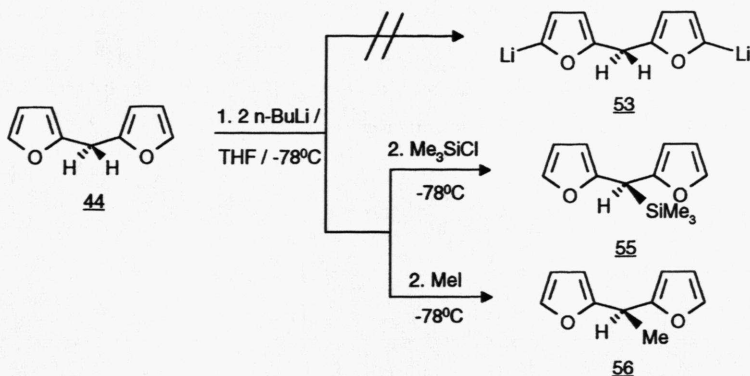


a, b: X = Cl, Br

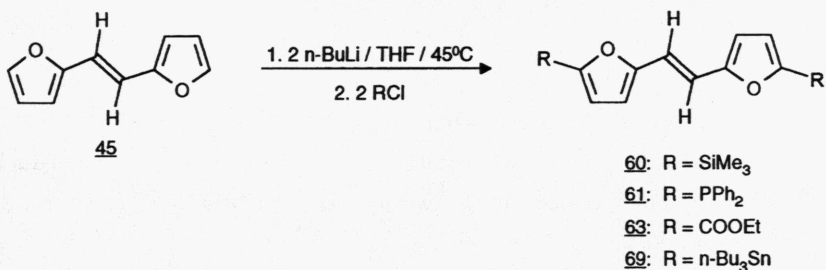
- \* Die Di(2-furyl)phosphate 41a,c werden mit *n*-Butyllithium in 5,5'-Position bismetalliert und mit Chlordiphenylphosphan zu den Bis(diphenylphosphino)-Verbindungen 51a,c umgesetzt (S. 29-31).



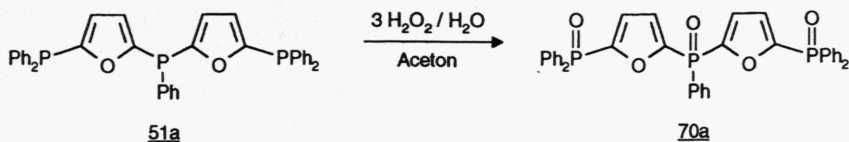
- \* Di(2-furyl)methan (44) kann im Gegensatz zu Di(2-thienyl)methan mit *n*-Butyllithium nicht in den 5,5'-Positionen metalliert werden. Beim Quenchen mit Chlortrimethylsilan bzw. Methyljodid werden die an der Methylenbrücke monosubstituierten Produkte 55 und 56 erhalten (S. 32-35):



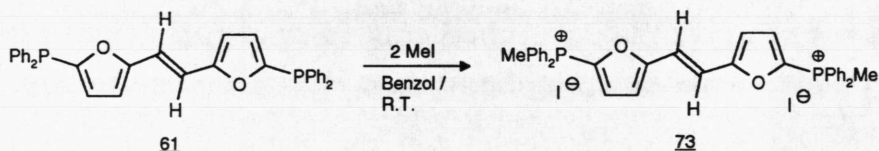
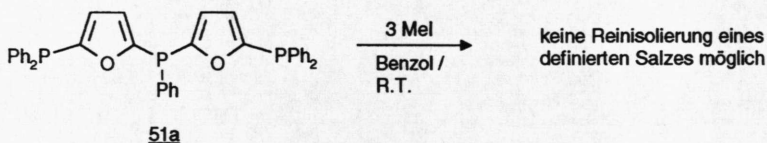
- \* 1,2-Di(2-furyl)ethylen (**45**) wird mit n-Butyllithium/THF in hohen Ausbeuten in 5,5'-Position bismetalliert. Durch Umsetzung mit Me<sub>3</sub>SiCl, Ph<sub>2</sub>PCl, ClCOOEt und n-Bu<sub>3</sub>SnCl werden die bislang noch nicht beschriebenen 5,5'-elementorganisch substituierten Derivate dargestellt (S. 35-48).



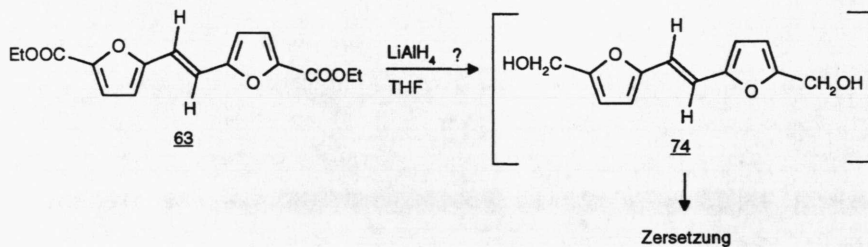
- \* Das Bis(diphenylphosphino)phosphan **51a** wird durch Wasserstoffperoxid zum Trisphosphantrioxid **70a** oxidiert (S. 49-50).



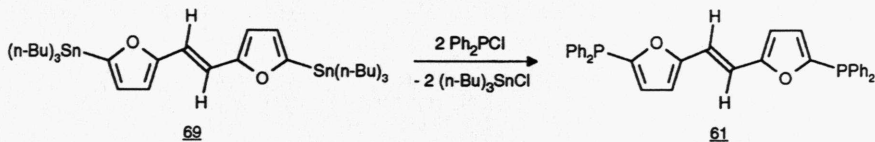
- \* Das tert. Phosphan 41a liefert mit Methyljodid in Benzol bei Raumtemperatur das quart. Phosphoniumsalz 71. Bei den Di- bzw. Triphosphanen 51a und 61 entstehen mit MeI Gemische von Phosphoniumsalzen. Aus 61 läßt sich das reine Bisphosphoniumsalz 73 in akzeptabler Ausbeute darstellen (S. 50-53).



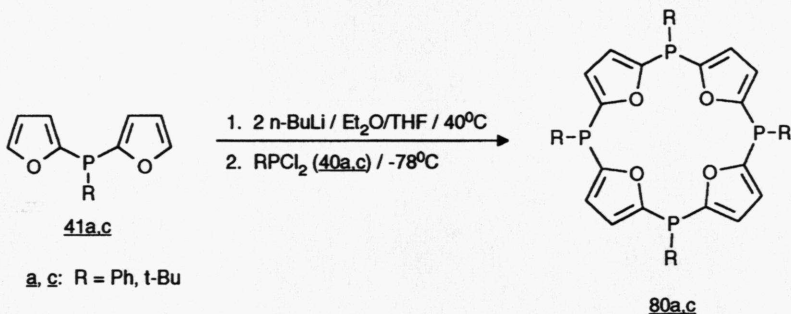
- \* Die Reduktion der Dicarboethoxyverbindung 63 mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran liefert ein nur in Lösung einigermaßen stabiles Produkt, vermutlich den Di-alkohol 74. Alle Versuche einer Isolierung führen unter Normalbedingungen zur Zersetzung (S. 53-55).



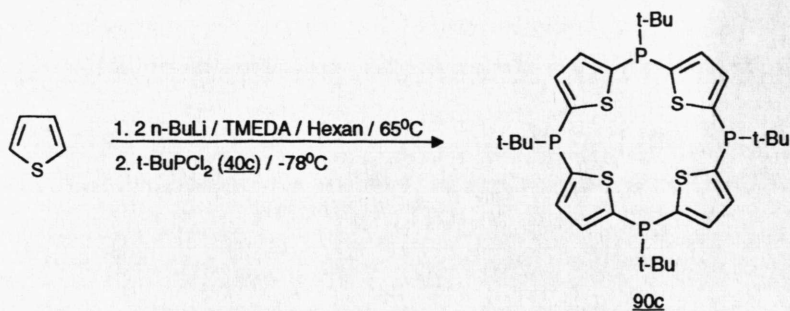
- \* Die Bis[tri(n-butyl)zinn]verbindung 69 reagiert mit Chlordiphenylphosphan in Substanz fast quantitativ zu dem bekannten Bis(diphenylphosphino)derivat 61 (S. 56-57).



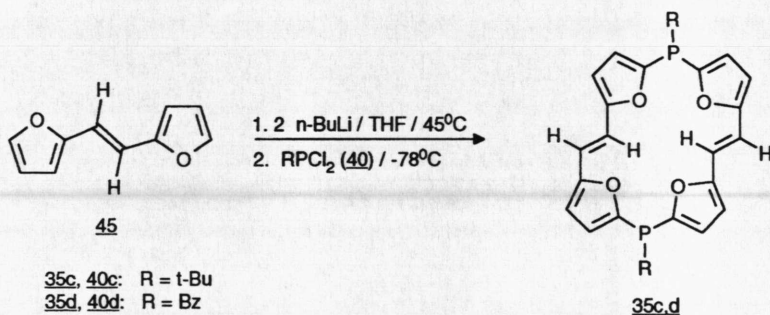
- \* Die Metallierung der Di(2-furyl)phosphane 41a,c mit n-Butyllithium und Umsetzung mit den Dichlorphosphanen 40a,c unter Beachtung des Verdünnungsprinzips liefert ein kompliziertes Produktgemisch, das aus 15- bzw. 20-gliedrigen Makrocyclen sowie offenkettigen Oligomeren besteht. Die Reindarstellung des Tetrahydro-meso-tetra-phospha-[18]tetraoxaporphyrins(1.1.1.1) 80a,c gelingt auch mit Hilfe der HPLC-Technik nicht (S. 61-68).



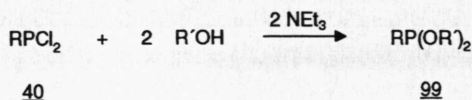
- \* Dilithiothiophen reagiert mit tert. Butyldichlorphosphan (40c) bei  $-78^\circ\text{C}$  nach dem Verdünnungsprinzip zu einem ebenfalls nicht trennbaren Produktgemisch, das nach den spektroskopischen Daten u.a. die 20- bzw. 25-gliedrigen Phosphamakrocyclen enthält. Die bevorzugte Bildung einer bestimmten Ringgröße (z.B. von 90c) wird nicht beobachtet (S. 69-73).



- \* Die Umsetzung von 5,5'-dilithiiertem 1,2-Di(2-furyl)ethylen (45) mit den Dichlorphosphanen 40c,d nach dem Verdünnungsprinzip liefert - vermutlich hauptsächlich wegen Säurespuren in den Phosphanen - neben makrocyclischen Phosphanen (u.a. 35) offenkettige Oligomere und polymere Produkte (S. 81-83).



- \* Die Dichlorphosphate 40c,d werden zu den Phosphonigsäurediestern 99 umgesetzt (S. 84-86):

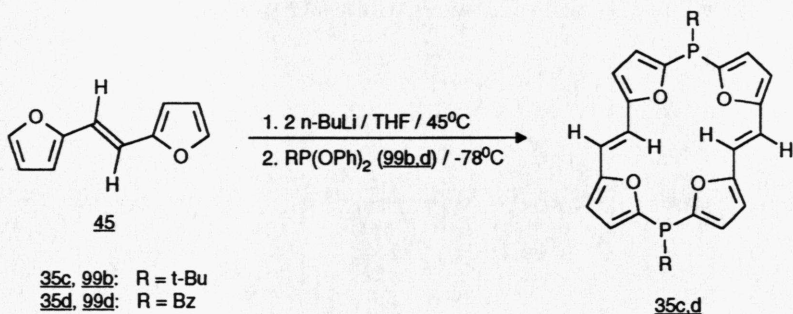


40c, 99a: R = t-Bu, R' = Me  
40c, 99b: R = t-Bu, R' = Ph  
40d, 99d: R = Bz, R' = Ph

Die in hoher Ausbeute erhaltenen Diphenylester 99b,d sind gut handhabbare, stabile Verbindungen. Der Dimethylester 99a erweist sich als äußerst empfindlich gegenüber Spuren von Luft.

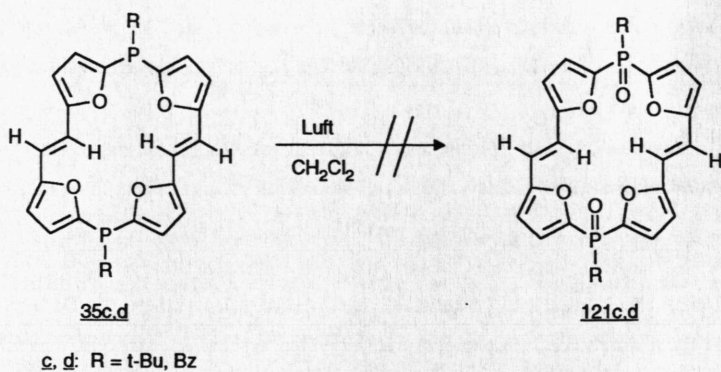
Mit lithiumorganischen Verbindungen zeigt 99b ein mit 40c vergleichbares Reaktionsverhalten (S. 87-88).

- \* Werden bei der auf S. 128 beschriebenen Makrocyclensynthese die Dichlorophosphane 40c,d durch die Phosphonigsäureester 99b,d ersetzt, so wird ein wesentlich verbessertes Ergebnis erhalten. Nach mehrfacher Chromatographie der jeweiligen Rohprodukte (die nach den MS-Daten 22-, 33-, 44- und 55-gliedrige Phosphamakrocyclen neben Oligomeren aus bis zu 7 Difuryltheneinheiten enthalten) kann je eine Fraktion isoliert werden, die den spektroskopischen und analytischen Daten zufolge überwiegend aus dem Dihydrodiphospha[22]porphyrin(1.2.1.2) 35c bzw. 35d besteht. Indes gelingt auch hier weder eine Kristallisation noch die vollständige Reinigung der Produkte durch HPLC (S. 88-104).



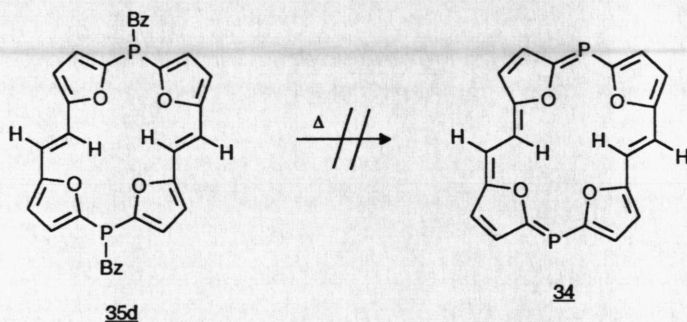
- \* Die Produkte 35c,d erweisen sich in Lösung als äußerst luftempfindlich. Eine kontrollierte Oxidation zum Bisphosphanoxid 121c,d ist nicht möglich (S. 105).



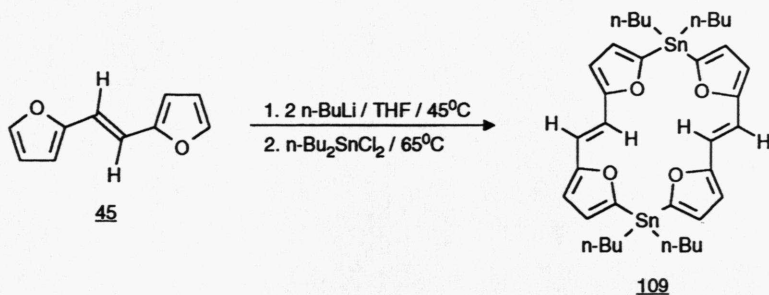


Mit Methyljodid erhält man ein immer noch sehr luftempfindliches, nicht charakterisierbares Produktgemisch (S. 105-106).

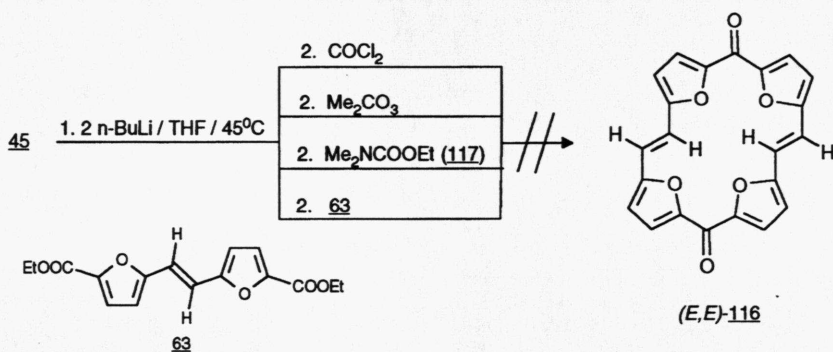
- \* Bei der Thermolyse von 35d bei 290°C unter Argonatmosphäre kann das in den EI-Massenspektren von 35c und 35d detektierte Tetraoxa-5 $\lambda^3$ ,16 $\lambda^3$ -diphospha[22]porphyrin(1.2.1.2) 34 nicht nachgewiesen werden (S. 106-107).



- \* Bei der Umsetzung von 5,5'-dilithiertem 45 mit Di(n-butyl)zinndichlorid unter Verdünnungsbedingungen erhält man das Dihydrodistanna[22]porphyrin(1.2.1.2) 109. Daneben können zwei Oligomere (aus zwei bzw. drei Difuryltheneinheiten) massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Eine Reinisolierung von 109 gelang nicht (S. 108-111).



- \* Die Darstellung des (*E,E*)-konfigurierten Annulenchinons 116 aus 5,5'-dilithiertem 45 gelingt weder mit Phosgen noch mit Dimethylcarbonat, Ethyl-N,N-dimethylcarbammat (117) oder dem 5,5'-Dicarbethoxy-1,2-di(2-furyl)ethylen (63) (S. 113-118).





## VII. Experimenteller Teil

### VII.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten wurden, da es sich bei Edukten und Produkten nahezu ausschließlich um in verschieden starkem Maße luftempfindliche Verbindungen handelt, unter einer Atmosphäre von Reinststickstoff durchgeführt. Der verwendete Stickstoff wurde dazu mit Hilfe eines BTS-Katalysators (Betriebstemperatur 140-160°C) der BASF AG von Sauerstoffspuren befreit; Wasserspuren wurden an  $P_2O_5$  gebunden.

Als Reaktionsgefäße dienten, wenn nicht anders vermerkt, mit Quecksilberventilen verschlossene Stickstoffkolben (Kolben mit seitlichem Kapillarahhn), die vor Benutzung mehrfach evakuiert (bei Umsetzungen mit metallorganischen Reagentien zusätzlich ausgeheizt) und mit Stickstoff gesättigt wurden. Die Aufarbeitung wurde ebenfalls so weit wie möglich unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt; darüberhinaus erforderliche Maßnahmen werden bei den Versuchen explizit beschrieben.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden<sup>104)</sup> sorgfältig gereinigt und getrocknet. Auf eine teilweise erforderliche Sättigung mit Stickstoff wird im Text hingewiesen. Das für metallorganische Umsetzungen verwendete Tetrahydrofuran wurde grundsätzlich vor Versuchsbeginn in einer Umlaufapparatur 2 h über Kalium refluxiert und auch nach dem Abdestillieren ausschließlich unter Luftausschluß gehandhabt.

Flüssige Edukte wurden stets vor Verwendung frisch destilliert. Tieftemperaturreaktionen wurden in einem Aceton/Trockeneis-Kältebad durchgeführt.

Die chromatographische Aufarbeitung der Rohprodukte erfolgte an - wenn notwendig wassergekühlten (10-15°C) - Glassäulen unter Stickstoffatmosphäre. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60, Akt. II-III (Merck 7734; 0.063-0.200 mm) verwendet, das ca. 16 h bei 120°C und 0.01 Torr entwässert und mit Stickstoff gesättigt wurde. Zur Dünnschichtchromatographie wurden DC-Aluminiumfolien (Fa. Merck, Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 0.2 mm) eingesetzt.

Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in offenen Kapillarröhrchen mit einer Schmelzpunktapparatur Büchi SMP-20 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von  $1^{\circ}\text{C} / \text{min}$  bestimmt; sie sind sämtlich unkorrigiert. Schmelzpunkte über  $220^{\circ}\text{C}$  wurden am Kupferblock Bühler SP 5 gemessen. Zur Ermittlung von Brechungsindices diente ein Refraktometer des VEB Carl Zeiss Jena.

## VII.2. Spektren und Analysen

### *Kernresonanzspektroskopie (NMR)*

Zur Messung der  $^1\text{H}$ -Routinespektren dienten folgende Geräte:

60 MHz: Varian T 60

80 MHz: Bruker AW 80

Alle übrigen Spektren wurden von den Herren Dr. T. Burgemeister, F. Kastner sowie Frau N. Pustet in der Zentralen Analytik der Universität Regensburg an folgenden Geräten aufgenommen:

$^1\text{H}$  (250 MHz) und  $^{31}\text{P}$  (101 MHz): Bruker WH 250

$^1\text{H}$  (400 MHz) und  $^{31}\text{P}$  (162 MHz): Bruker ARX 400

Als Lösungsmittel wurde, wenn nicht anders angegeben, Deuteriochloroform (Uvasol, Fa. Merck) eingesetzt, Meßtemperatur  $20^{\circ}\text{C}$ . Bei der Messung der  $^1\text{H}$ -Spektren diente dabei Tetramethylsilan (TMS) als interner oder externer Standard, bei den  $^{31}\text{P}$ -Spektren  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) als externer Standard.

Die Auswertung der Spektren erfolgte, soweit möglich, nach erster Ordnung. Die Multiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt:

Singulett s, breites Singulett sb, Dublett d, Dublett v. Dubletts dd, Triplett t,

Quartett q, Multiplett m

### ***Massenspektrometrie (MS)***

Die Spektren wurden von den Herren Dr. K.K. Mayer, J. Kiermeier, E. Fischer und W. Söllner an folgenden Geräten der Fa. Finnigan aufgenommen:

EI-Spektren: MAT 112 S, MAT 311 A

FD-, FAB-Spektren: MAT 95

Meßmethode und Beschleunigungsspannung bzw. Matrix werden für jede Messung gesondert angegeben.

### ***Infrarotspektroskopie (IR)***

Alle Spektren wurden am Acculab 1 der Fa. Beckman gemessen; die Aufnahmemethode (Film oder KBr-Preßling) wird jeweils angegeben.

Die Signalintensitäten werden wie folgt abgekürzt:

stark s, mittel m, schwach w

### ***UV/VIS-Spektroskopie (UV)***

Die Spektren wurden von Frau B. Paulus am Spektrophotometer Hitachi U-2000 aufgenommen. Es erfolgte Online-Meßwerterfassung mit SpectraCalc Arithmetik A 2.12 (1988) auf PC ACER 910.

Verwendet wurden 1 mm- bzw. 1 cm-Quarzküvetten der Fa. Hellma und Uvasol-Lösungsmittel der Fa. Merck.

### ***Elementaranalysen***

Die CH-Bestimmungen wurden von Frau I. Esprester, Herrn G. Wandinger und Herrn H. Schüller in der mikroanalytischen Abteilung der Universität Regensburg ausgeführt. Dabei wurde das Gerät CHN-Rapid der Fa. Heraeus verwendet.

### VII.3. HPLC-Untersuchungen

Entsprechende Trennungsversuche wurden bei den in den Versuchen 22b und 28b erhaltenen Produktgemischen unternommen. Bei der Durchführung waren die Herren Dr. E. Eibler, R. Vasold sowie Dr. P. Kreitmeier behilflich.

Für die semipräparative bzw. präparative Trennung sind folgende technischen Daten zu nennen:

#### *Semipräparative Trennung*

Gerät:	SP 8700 Solvent Delivery System (Fa. Spectra Physics, Santa Clara, CA, USA) inkl. Pumpenmodul (Part. Nr. A 1687-010) HPLC-Injektor (Typ 7120, Rheodyne Inc., Cotati, CA, USA) inkl. 220 µl-Schleife
UV-Detektor:	VWD-Detektor Typ 1050 (Fa. Hewlett-Packard, Analytical Division, Waldbronn) Detektionswellenlänge: 337 nm
Säule:	HPLC-Säule 250 x 4 mm (Gynkotheek GmbH, Germering)
Säulenmaterial:	Kieselgel, Inertsil, 5µm
Fluß:	1 ml/min
Druck:	42 bar
Injektionsvolumen:	5 µl
Probenkonzentration:	ca. 40 mg/ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>



**Präparative Trennung**

Gerät:	HPLC-Membranpumpe MfS 30/10 (Orlita GmbH, Düren) mit Pulsationsdämpfer und nachgeschaltetem HP Inline-Filter (Typ 05-0105, 0.5 µm, Scientific Systems Inc., State College, PA, USA) HPLC-Injektor (s.o.) inkl. 2000 µl-Schleife
UV-Detektor:	Uvicord II (LKB Produkter AB, Bromma, Schweden) Detektionswellenlänge: 254 nm
Säule:	HPLC-Säule 250 x 16 mm (Bischoff Analysentechnik GmbH, Leonberg)
Säulenmaterial:	Polygosil 60, 7 µm (Fa. Macherey-Nagel, Düren)
Fluß:	9 ml/min
Druck:	40 bar
Injektionsvolumen:	60-200 µl
Probenkonzentration:	ca. 20 mg/ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

Die Eluentenmischungen wurden aus speziellen HPLC-Solventien hergestellt:

Präpsolv (Fa. Merck) bzw.

Baker Analyzed HPLC Reagent (Fa. J.T. Baker, Deventer, Holland)

Die gesamte präparative Trennung erfolgte unter Argon-Schutzgasatmosphäre. Die erhaltenen Fraktionen wurden durch Abblasen mit Argon vom Solvens befreit.

## VII.4. Versuchsvorschriften

<b>Versuch 1:</b>	<b>Darstellung von tert. Butyldichlorphosphan (40c)</b>
-------------------	---

In einem 1l-Dreihalskolben mit Kühler, KPG-Rührer, Anschützaufsatz und Tropftrichter werden 24.4 g (1.00 mmol) Magnesiumspäne unter Schutzgas mit 100 ml Ether überschichtet und mit einigen Tropfen Brom versetzt (Vorsicht!). In den Tropftrichter werden 92.6 g (1.00 mmol, 110 ml) tert. Butylchlorid gefüllt. Man tropft zunächst ca. 25 ml davon in einer solchen Weise zu, daß die Reaktion eben anspringt und dann am schwachen Rückfluß gehalten wird. Sobald die angegebene Menge zugegeben ist, füllt man den Tropftrichter unter Umrühren mit 200 ml Ether auf und tropft diese Lösung derart zu, daß der schwache Rückfluß aufrechterhalten wird (Dauer: ca. 3 h). Anschließend wird noch 2 h refluxiert.

In einer 2l-Reaktionsapparatur werden unter Schutzgas 91.6 g (0.667 mol, 58.3 ml)  $\text{PCl}_3$  in 400 ml Ether vorgelegt. Die erkaltete Grignardlösung wird vom nicht umgesetzten Magnesium abdekantiert und innerhalb von ca. 1 h zuge tropft. Die Reaktionsmischung sollte nur schwach sieden; u.U. ist Eiskühlung erforderlich. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird anschließend noch 1 h zum Rückfluß erhitzt.

Man frittet über eine große Glasfritte vom ausgefallenen  $\text{MgCl}_2$  ab und destilliert den Ether bei Normaldruck (unter  $\text{N}_2$ !) ab. Der Rückstand wird in einen kleineren Kolben überführt und bei Normaldruck über eine kurze Brücke destilliert. Als Vorlauf werden niedriger siedende Anteile bis zu einer Badtemperatur von ca.  $165^\circ\text{C}$  aufgefangen und verworfen. Bei einer Badtemperatur von ca.  $170\text{--}190^\circ\text{C}$  erhält man 40c als farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $149\text{--}156^\circ\text{C}$ , die in der Kälte kristallisiert, Ausb. 67.7 g (64%).

<b>Versuch 2:</b>	<b>Darstellung der Di(2-furyl)phosphane 41</b>
-------------------	--

### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In der aus einem 250 ml-Dreihalskolben mit Dimrothkühler, Tropftrichter und Stickstoffhahn bestehenden Apparatur werden 6.81 g (100 mmol, 7.25 ml) Furan in 15 ml Ether und 5 ml THF vorgelegt. Unter Eiskühlung werden dann 56.5 ml (90.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von n-BuLi in Hexan zuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 1 h zum Rückfluß

erhitzt. Anschließend kühlt man den Reaktionsansatz auf  $-78^{\circ}\text{C}$  ab und tropft das jeweilige Dichlorphosphan 40, das in 15 ml Ether gelöst wird, innerhalb von 30 min zu. Es wird noch 2 h bei dieser Temperatur weitergerührt und über Nacht auf  $25^{\circ}\text{C}$  erwärmt.

Die Reaktionsmischung wird in einen Scheidetrichter überführt und mit 50 ml ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung unter Eiskühlung hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt, die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein rötliches Öl, dessen weitere Reinigung für jedes der Produkte 41a-c separat beschrieben wird.

Versuch 2a:	Di(2-furyl)phenylphosphan ( <u>41a</u> )
-------------	--

Eingesetzt werden 8.06 g (45.0 mmol, 6.20 ml) Phenyldichlorphosphan (40a).

Die Destillation des Rohprodukts im Ölpumpenvak. liefert 41a in Form eines farblosen Öls vom Sdp.  $107\text{--}109^{\circ}\text{C}$  / 0.05 Torr, Ausb. 6.95 g (64%).

Versuch 2b:	Di(2-furyl)-2,4,6-tri(tert.butyl)phenylphosphan ( <u>41b</u> )
-------------	--

Eingesetzt werden 15.7 g (45.0 mmol) 2,4,6-Tri(tert.butyl)phenyldichlorphosphan (40b).

Das Rohprodukt kristallisiert beim Anreiben und wird dreimal aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 12.5 g (68%) 41b in Form farbloser Nadeln, Schmp.  $105\text{--}106^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{P}$	ber.	C 76.07	H 8.59
(410.5)	gef.	C 75.76	H 8.53

Versuch 2c:	Di(2-furyl)tert.butylphosphan ( <u>41c</u> )
-------------	--

Eingesetzt werden 7.16 g (45.0 mmol) tert.Butyldichlorphosphan (40c).

Die Destillation des Rohprodukts im Wasserstrahlvakuum liefert 41c als farbloses Öl vom Sdp.  $136\text{--}138^{\circ}\text{C}$  / 12 Torr, Ausb. 7.52 g (75%).

**Versuch 3: Darstellung von Di(2-furyl)methan (44)**

Die gesamte Umsetzung wird in einer im Eisbad gekühlten Spritzflasche (1 l) aus Polyethylen mit Magnetrührfisch durchgeführt. Zunächst werden 45.0 g (0.500 mol) Trioxan in 204 g (3.00 mol, 217 ml) Furan gelöst. Die Zugabe der 40-proz. Flußsäure erfolgt dann in der Weise, daß zu Beginn der Reaktion 12.5 g, nach 1.5 h 25.0 g und nach 3 h weitere 62.5 g auf einmal zur Reaktionsmischung gegeben werden. Anschließend wird noch 3 h im Eisbad und über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt.

Die dunkel gefärbte Mischung wird in einem 2 l-Scheidetrichter auf 1 l Wasser gegossen. Man trennt die Phasen (leichtes Umschwenken) und nimmt die ölige Schicht (unten!) in 200 ml Ether auf. Nach Abtrennen von Resten der wässrigen Phase wird zunächst mit 100 ml 10-proz. NaOH und dann mit 100 ml Wasser gewaschen. Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abziehen des Solvens liefert eine dunkle Flüssigkeit, die im Wasserstrahlvak. (unter  $\text{N}_2$ ) fraktionierend destilliert wird. Zunächst wird ein Vorlauf abgenommen, der u.a. noch etwas Trioxan enthält, das zum Teil im Kühler auskristallisiert (Sdp.  $74\text{--}77^\circ\text{C}$  / 12 Torr, 3.23 g). Der Hauptlauf wird bis zum Ansteigen des Siedepunkts aufgefangen, Sdp.  $77\text{--}79^\circ\text{C}$  / 12 Torr. Man erhält **44** als farblose, schwach luftempfindliche Flüssigkeit, Ausb. 43.2 g (19%).

**Versuch 4: Darstellung von Triphenylphosphoniumbromid (49)**

Eine Mischung aus 393 g (1.50 mol) Triphenylphosphan und 173 ml (1.50 mol) 47-proz. Bromwasserstoffsäure in 1 l Toluol wird in einem 2 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Wasserabscheider und Rückflußkühler mit aufgesetztem Blasenähler zum Sieden erhitzt. Im Laufe der nächsten Stunden fällt ein voluminöser, kristalliner Niederschlag aus, und gleichzeitig wird das aus der Bromwasserstoffsäure stammende Wasser abgeschieden. Die Umsetzung wird beendet, sobald sich eine starke HBr-Entwicklung bemerkbar macht. Bis zu diesem Zeitpunkt (nach ca. 5 h) haben sich etwa 140 ml Wasser abgeschieden (Theorie: 136 ml).

Man läßt auf Raumtemp. abkühlen und dekantiert die flüssige Phase ab. Der Niederschlag wird dreimal mit je 250 ml Essigester nachgewaschen und dann 4 h im Ölpumpenvak. bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet<sup>19</sup>. Man erhält **49** als farblose Kristalle vom Schmp.  $190\text{--}195^\circ\text{C}$ , Ausb. 424 g (83%).

<sup>19</sup> Die in der Originalvorschrift genannte Lufttrocknung erscheint wenig vorteilhaft, da zumindest bei dem von uns durchgeführten Versuchsansatz das Produkt dabei durch noch vorhandene Spuren von HBr bräunlich verfärbt wurde.

**Versuch 5: Darstellung von (2-Furfuryl)triphenylphosphoniumbromid (46b)**

Die Mischung aus 49.1 g (500 mmol, 43.3 ml) Furfurylalkohol und 172 g (500mmol) Triphenylphosphoniumbromid (49) in 1 l Acetonitril wird 4 h zum Rückfluß erhitzt. Beim Erwärmen geht 49 in Lösung, und kurz darauf beginnt das Produkt als voluminöser Niederschlag auszufallen.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird die orange gefärbte flüssige Phase abdekantiert und der kristalline Niederschlag solange mit Essigester (ca. 300 ml) nachgewaschen, bis die Waschflüssigkeit keine Färbung mehr aufweist. Man trocknet im Ölpumpenvak. (8 h bei 80°C) und erhält 46b in Form farbloser, blättchenförmiger Kristalle vom Schmp. 256°C (Zers.), Ausb. 174 g (82%). Einengen des abdekantierten Acetonitrils liefert weiteres Phosphoniumsalz, allerdings von geringerer Reinheit.

**Versuch 6: Darstellung von 1,2-Di(2-furyl)ethylen (45)**

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Dimrothkühler, KPG-Rührer, Anschützaufsatz und Tropftrichter werden unter Schutzgas 48.1 g (500 mmol, 41.4 ml) Furfural und 190 g (450 mmol) (2-Furfuryl)triphenylphosphoniumbromid (46b) in 700 ml Methanol vorgelegt und zum Sieden erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht. Nun tropft man unter Rückfluß eine frisch dargestellte Lösung von 11.4 g (500 mmol) Natrium in 300 ml Methanol innerhalb von 45 min zu.

Man refluxiert noch 1 h, zieht das Methanol ab und extrahiert den Rückstand in der Siedehitze (jeweils 30 min) zunächst mit 400 ml und dann noch einmal mit 200 ml Ether. Anschließend wird der Ether abrotiert und der Rückstand zur Entfernung von Furfural mit insgesamt ca. 500 ml N<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser in einer Umkehrfritte mehrfach aufgeschlämmt. Dann wird nochmals in Ether aufgenommen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Solvens abgezogen. Noch vorhandene Reste an Furfural werden nun durch eine Umkristallisation aus wenig Ethanol entfernt. Durch Sublimation bei 65°C / 0.1 Torr erhält man reines 45 in einer Ausb. von 49.7 g (69%). Das E/Z-Isomerengemisch beginnt bereits oberhalb von 70°C zu schmelzen.

**Versuch 7:**                    **Darstellung der 5,5'-Bis(diphenylphosphino)-  
di(2-furyl)phosphane 51**

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:*

Reaktionsapparatur: siehe Vers. 2.

Zu der Lösung des Di(2-furyl)phosphans 41 in 35 ml Ether und 25 ml THF werden unter Eiskühlung 6.3 ml (10.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von n-BuLi in Hexan zugetropft. Man erwärmt noch 2 h auf 40°C, kühlt dann auf -78°C ab und tropft eine Lösung von 2.20 g (10.0 mmol) Chlordiphenylphosphan in 10 ml Ether innerhalb von 15 min zu. Nach 2 h Nachrühren bei -78°C läßt man über Nacht auf Raumtemp. kommen.

Die Mischung wird im Scheidetrichter mit 25 ml ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung hydrolysiert. Man trennt die Phasen, extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 25 ml Ether und wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abziehen des Solvens wird ein dunkles Öl erhalten, das mit PE/Ether (v/v = 4:1) an Kieselgel chromatographiert wird. Die weitere Aufarbeitung wird im Anschluß für jedes Produkt einzeln beschrieben.

**Versuch 7a:**                    **5,5'-Bis(diphenylphosphino)-di(2-furyl)phenylphosphan (51a)**

Es werden 1.21 g (5.00 mmol) Di(2-furyl)phenylphosphan (41a) eingesetzt.

Das aus der Chromatographie erhaltene gelbliche Öl kristallisiert beim Anreiben mit Ether. Umkristallisation aus Ethanol liefert 1.56 g (51%) 51a in Form von farblosen, mikrokristallinen Nadeln, Schmp. 90-91°C.

C <sub>38</sub> H <sub>29</sub> O <sub>2</sub> P <sub>3</sub>	ber.	C 74.75	H 4.79
(610.6)	gef.	C 74.28	H 4.88

**Versuch 7b:**                    **5,5'-Bis(diphenylphosphino)-di(2-furyl)-  
-2,4,6-tri(tert.butyl)phenylphosphan (51b)**

Eingesetzt werden 2.05 g (5.00 mmol) Di(2-furyl)-2,4,6-tri(tert.butyl)phenylphosphan (41b).

Das aus der Chromatographie erhaltene, nicht zur Kristallisation zu bringende Öl (2.02 g) kann nicht charakterisiert werden.

**Versuch 7c: 5,5'-Bis(diphenylphosphino)-di(2-furyl)tert.butylphosphan (51c)**

Hier werden 1.11 g (5.00 mmol) Di(2-furyl)tert.butylphosphan (41c) eingesetzt.

Aus der Chromatographie erhält man 51c in Form eines farblosen Öls, das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann, Ausb. 1.97 g (67%).

**Versuch 8: Umsetzung von Di(2-furyl)methan (44) mit n-BuLi**

Zu einer Lösung von 1.48 g (10.0 mmol) Di(2-furyl)methan (44) in 100 ml THF werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  12.6 ml (20.0 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zugetropft. Man rührt noch 2 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  weiter und läßt die Apparatur dann allmählich auf höhere Temperaturen kommen. Ab ca.  $-50^{\circ}\text{C}$  färbt sich die Mischung dunkel und es beginnt ein brauner Niederschlag auszufallen.

Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird unter Eiskühlung mit 20 ml Wasser versetzt, wobei sich die Mischung rot verfärbt. Man gibt 250 ml Ether zu und dekantiert vom festen Rückstand. Die organische Phase wird abgetrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen, bis keine nennenswerte Rotfärbung mehr auftritt. Die nur noch schwach gefärbte Lösung wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Beim Abziehen des Solvens erhält man lediglich 0.13 g eines nicht weiter charakterisierten Öls, das kein Edukt 44 mehr enthält.

**Versuch 9: Umsetzung von Di(2-furyl)methan (44) mit n-BuLi und  $\text{Ph}_2\text{PCl}$** 

Die Metallierungsreaktion erfolgt wie bei Vers. 8. Anschließend wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 4.40 g (20.0 mmol) Chlordiphenylphosphan in 20 ml THF innerhalb von 15 min zugetropft. Dabei wird ein Farbumschlag von tiefgelb/braun nach dunkelrot beobachtet. Man rührt noch 2 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  weiter und läßt über Nacht auf Raumtemp. kommen.

Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit 25 ml ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und dann mit 25 ml Wasser gewaschen. Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abziehen des Solvens liefert ein braunes Öl, das mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an Kieselgel chromatographiert wird. Man erhält 2.52 g eines orangen Öls, das nicht vollständig charakterisiert werden kann.



**Versuch 10: Umsetzung von Di(2-furyl)methan (44) mit n-BuLi und Me<sub>3</sub>SiCl**

Die Durchführung erfolgt wie bei Vers. 9; zum Quenchen werden anstelle von Ph<sub>2</sub>PCl 2.17 g (20.0 mmol) Chlortrimethylsilan eingesetzt.

Auch die Aufarbeitung bis zum Rohprodukt entspricht der in Vers. 9, wobei in Ether anstatt CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen wird. Das dunkle Öl wird im rotierenden Kugelrohr bei 0.01 Torr destilliert. Bei ~50°C Luftbadtemperatur geht ein farbloses Öl über, das als Di(2-furyl)trimethylsilylmethan (55) identifiziert wird, Ausb. 314 mg (14%). 55 ist auch bei Lagerung im gekühlten N<sub>2</sub>-Kolben nur begrenzt haltbar (rasche Dunkelfärbung). Heizt man die Apparatur noch weiter (bis ~125°C) auf, so gehen 83 mg eines gelben Öls über, das nicht identifiziert werden kann.

**Versuch 11: Darstellung von 1,1-Di(2-furyl)ethan (56)**

Versuchsdurchführung bis zum Abziehen des THF wie bei Vers. 9. Anstelle von Ph<sub>2</sub>PCl werden 2.84 g (20.0 mmol) Methyljodid eingesetzt.

Nach dem Abziehen des Solvens verbleibt ein Gemisch aus flüssigen und festen Bestandteilen, das mit PE/Ether (v/v = 10:1) an Kieselgel chromatographiert wird. Man erhält 56 in Form eines gelblichen Öls, Ausb. 629 mg (39%). Ein farbloses Produkt erhält man erst durch eine anschließende Destillation im Kugelrohr bei 50–60°C / 0.01 Torr, die aber wegen der Empfindlichkeit der Verbindung (vgl. Vers. 10) mit deutlichen Ausbeuteverlusten verbunden ist<sup>20</sup>. Wechselt man bei der Chromatographie nach dem Eluieren von 56 auf Ether als Laufmittel, so erhält man 383 mg eines dunklen Öls, das nicht charakterisiert werden kann.

<sup>20</sup> Wegen der hohen Luftempfindlichkeit des Produkts muß das Befüllen der Apparatur sehr rasch erfolgen! Nach Beendigung der Destillation abkühlen lassen, mit N<sub>2</sub> belüften und Produkt sofort in N<sub>2</sub>-Kolben umfüllen; im Kühlschrank aufbewahren.

**Versuch 12: Darstellung von 5,5'-Bis(trimethylsilyl)-1,2-di(2-furyl)ethylen (60)**

Versuch 12a: Umsetzung von 1,2-Di(2-furyl)ethylen (45) mit n-BuLi und Me<sub>3</sub>SiCl in THF bei -78°C

Zu der Lösung von 401 mg (2.50 mmol) 1,2-Di(2-furyl)ethylen (45) in 25 ml THF werden bei -78°C 3.2 ml (5.0 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zugetropft. Die Lösung färbt sich dabei intensiv blau. Beim darauffolgenden zweistündigen Weiterrühren bei -78°C hellt sich der Farbton allmählich wieder auf. Anschließend werden ebenfalls bei -78°C 543 mg (5.00 mmol) Chlortrimethylsilan in 10 ml THF innerhalb von 15 min zugetropft. Nach zwei Stunden läßt man die klare, schwachgelbe Lösung langsam auf Raumtemp. kommen.

Der nach dem Abziehen des Solvens erhaltene Rückstand kristallisiert z.T. beim Stehenlassen. Man überführt möglichst rasch (Luftempfindlichkeit!) in eine Kugelrohrdestillationsapparatur und destilliert fraktionierend bei 0.01 Torr. Bei etwa 50°C (Luftbadtemp.) geht ein farbloses, äußerst luftempfindliches Öl über, das als 5-Trimethylsilyl-1,2-di(2-furyl)ethylen (59) identifiziert wird, Ausb. 312 mg (54%).

Beim weiteren Aufheizen auf ungefähr 105°C erhält man eine zweite Fraktion, die aus 5,5'-Bis(trimethylsilyl)-1,2-di(2-furyl)ethylen (60) besteht, das beim Abkühlen in der Vorlage kristallisiert. Umkristallisation aus Methanol liefert 60 als farblose, ziemlich luftempfindliche Blättchen vom Schmp. 102-103°C, Ausb. 128 mg (17%).

*Elementaranalyse von 60:*

C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	ber.	C 63.11	H 7.94
(304.5)	gef.	C 62.62	H 7.86

Versuch 12b: Metallierung bei 25°C mit n-BuLi in THF

Man löst 160 mg (1.00 mmol) 45 in 10 ml THF und tropft bei 0°C langsam 1.4 ml (2.2 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan) zu. Die Lösung färbt sich dabei zunächst blau, dann grün und später braun; allmählich fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Man rührt 2 h bei 25°C weiter und tropft dann bei -78°C eine Lösung von 272 mg (2.50 mmol) Chlortrimethylsilan in 5 ml THF innerhalb von 15 min zu. Es wird noch 2 h bei -78°C weitergerührt und dann langsam auf Raumtemp. erwärmt; dabei erhält man eine klare, orange gefärbte Lösung.

Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Vers. 12a. Als erste Fraktion werden 65 mg (ca. 25%) 59 (verunreinigt) erhalten. Die zweite Fraktion liefert 199 mg (65%) 60, Schmp. 99-102°C.

Versuch 12c:	Metallierung bei 45°C mit n-BuLi in THF
--------------	---

Ansatzgröße, Durchführung und Aufarbeitung wie bei Vers. 12b. Nach dem Zutropfen des n-BuLi wird abweichend 2 h auf 45°C erwärmt. Die destillative Aufarbeitung liefert neben geringfügigen (ca. 35 mg) leichterflüchtigen Bestandteilen 60 in einer Ausb. von 257 mg (84%), Schmp. 100-102°C. Im Rückstand verbleibt Lithiumchlorid (ca. 40 mg).

Versuch 12d:	Metallierung bei 45°C mit n-BuLi/TMEDA in Hexan
--------------	---

801 mg (5.00 mmol) 45 und 1.28 g (11.0 mmol) TMEDA werden in 75 ml Hexan<sup>21</sup> gelöst. Dann tropft man bei Raumtemp. 6.9 ml (11.0 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan) innerhalb von 10 min zu. Die Lösung färbt sich dabei zunächst grün, dann braun; gegen Ende der Zugabe fällt ein farbloser Niederschlag aus. Beim anschließenden zweistündigen Erwärmen auf 45°C geht der Niederschlag wieder weitgehend in Lösung. Man kühlt auf -78°C ab und tropft die Lösung von 1.63 g (15.0 mmol) Chlortrimethylsilan in 20 ml Hexan innerhalb von 15 min zu. Es wird noch 2 h bei -78°C nachgerührt und über Nacht auf Raumtemp. erwärmt.

Von der dunkel gefärbten Lösung mit farblosem Niederschlag (LiCl) zieht man das Hexan ab und destilliert den Rückstand im Kugelrohr. Als erste Fraktion erhält man eine nicht näher bestimmte Menge an TMEDA zurück. Bei ~145-155°C / 0.5 Torr geht eine zweite, gelbliche Fraktion über, die in der Kälte kristallisiert. Dieses Produkt wird als leicht verunreinigtes 60 identifiziert, Ausb. 1.05 g (69%). Es verbleibt ein dunkler, harziger Destillationsrückstand (0.34 g).

<sup>21</sup> Wegen der schlechten Löslichkeit von 45 in Hexan muß soviel Solvens verwendet werden.

**Versuch 13:      Darstellung von 5,5'-Bis(diphenylphosphino)-  
-1,2-di(2-furyl)ethylen (61)**

Zu einer Lösung von 1.20 g (7.50 mmol) 45 in 75 ml THF werden unter Eiskühlung 9.4 ml (15.0 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zugetropft. Man erwärmt 2 h auf 45°C, kühlt dann auf -78°C ab und tropft eine Lösung von 3.31 g (15.0 mmol) Chlordiphenylphosphan in 15 ml THF innerhalb von 30 min zu. Es wird noch 2 h bei -78°C gerührt und über Nacht auf Raumtemp. erwärmt.

Man zieht das THF ab, nimmt in 50 ml Toluol auf und wäscht zweimal mit je 25 ml Wasser. Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abziehen des Solvens liefert einen braunen Feststoff, der mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (v/v = 1:1) an SiO<sub>2</sub> chromatographiert wird. Es wird nur eine gelb gefärbte Fraktion eluiert, aus der man beim Abziehen des Solvens einen kristallinen Feststoff erhält, Schmp. 135-147°C. Analysenreines 61, Schmp. 166-167°C, wird daraus erst nach viermaliger Umkristallisation aus Essigester in Form blaßgelber, feiner Nadeln erhalten, Ausb. 451 mg (11%).

C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	ber.	C 77.27	H 4.96
(528.5)	gef.	C 76.74	H 5.14

**Versuch 14:      Darstellung von 5,5'-Dicarbethoxy-1,2-di(2-furyl)ethylen (63)**

Die Reaktionsführung erfolgt wie bei Vers. 13; Ph<sub>2</sub>PCl wird durch ClCOOEt ersetzt.

*Ansatzgröße:*

801 mg (5.00 mmol) 45 in 50 ml THF

6.3 ml (10.0 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan)

1.09 g (10.0 mmol) Chlorameisensäureethylester in 10 ml THF

Nach dem Abziehen des THF verbleibt ein brauner, fester Rückstand, der mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Gesamtverbrauch: ca. 1.5 l) an Kieselgel chromatographiert wird. Man erhält nacheinander vier unterschiedlich gefärbte Fraktionen:

- Die gelb gefärbte erste Fraktion liefert 81 mg eines gelblichen Öls (verunreinigtes Monosubstitutionsprodukt).

- Das Auftreten von 63 macht sich selbst bei hoher Verdünnung durch eine intensive violette Fluoreszenz des Eluats bemerkbar. 63 ist dabei zunächst noch gelblich verunreinigt. Man beendet die Abnahme der zweiten Fraktion, sobald das Eluat nicht mehr nennenswert gelb gefärbt ist. Abziehen des Solvens liefert bräunlich-gelbe Kristalle, Schmp. 105-122°C, die aus Ethanol umkristallisiert werden. Die Reinausbeute aus dieser Fraktion beträgt 242 mg, Schmp. 136-137°C.
- Anschließend wird weiter bis zum völligen Verschwinden der violetten Fluoreszenz eluiert. Aus dieser Fraktion erhält man nochmals 540 mg 63, wobei bereits ein analysenreines Produkt vorliegt, Schmp. 136-137°C.
- Wird weiter eluiert, so erhält man noch eine grünlich gefärbte Fraktion, die aber nur eine ölige Verunreinigung enthält.

Die Gesamtausbeute an 63, das in Form eines blaßgelben, mikrokristallinen Pulvers erhalten wird, beträgt 782 mg (51%).

$C_{16}H_{16}O_6$	ber.	C 63.15	H 5.30
(304.3)	gef.	C 63.07	H 5.28

<b>Versuch 15:</b>	<b>Umsetzung von 1,2-Di(2-furyl)ethylen (<u>45</u>) mit n-BuLi und Tri(n-butyl)zinnchlorid</b>
--------------------	--

<b>Versuch 15a:</b>	<b>Darstellung von 5-Tri(n-butyl)zinn-1,2-di(2-furyl)ethylen (<u>68</u>)</b>
---------------------	--

Zu der Lösung von 801 mg (5.00 mmol) 45 in 50 ml THF werden 6.3 ml (10.0 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan) bei 0°C zugetropft. Man erwärmt 2 h auf 45°C, kühlt dann auf 0°C ab und tropft eine Lösung von 3.26 g (10.0 mmol) Tri(n-butyl)zinnchlorid in 20 ml THF innerhalb von 30 min zu. Es bildet sich dabei eine klare, dunkle Lösung. Man läßt auf Raumtemp. kommen und erwärmt anschließend noch 2 h auf 45°C.

Dann wird das THF abgezogen, der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen und mit 20 ml ges.  $NH_4Cl$ -Lösung hydrolysiert. Man wäscht zweimal mit je 20 ml Wasser, trocknet über  $Na_2SO_4$  und zieht das Solvens ab. Dabei erhält man ein braunes, wenig viskoses Öl, das zur Grobreinigung mit  $CH_2Cl_2$  an Kieselgel chromatographiert wird. Das resultierende gelbliche Öl wird nun im Kugelrohr bei 0.05 Torr fraktionierend destilliert. Zunächst werden Reste an un-

umgesetztem 45 (ca. 100 mg) abgetrennt. Erst bei einer Luftbadtemperatur von ca. 240°C destilliert ein schwach gelbliches Öl, das als 68 identifiziert werden kann, Ausb. 793 mg (35%). Das als *E/Z*-Isomerengemisch erhaltene, sehr luftempfindliche Produkt ist analysenrein, kann aber nicht zur Kristallisation gebracht werden. Im Destillationskolben verbleiben 115 mg eines bräunlichen Öls, das nicht näher untersucht wird.

$C_{22}H_{34}O_2Sn$	ber.	C 58.83	H 7.63
(449.2)	gef.	C 58.41	H 7.59

Versuch 15b: Darstellung von 5,5'-Bis[tri(n-butyl)zinn]-1,2-di(2-furyl)ethylen (69)

Zur Lösung von 801 mg (5.00 mmol) 45 in 50 ml THF werden 6.9 ml (11.0 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan) bei 0°C zugetropft. Man erwärmt 2 h auf 45°C und tropft dann bei Raumtemp. 3.91 g (12.0 mmol) Tri(n-butyl)zinnchlorid in 20 ml THF innerhalb von 20 min zu. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird nun 20 h zum Rückfluß erhitzt.

Die Aufarbeitung erfolgt zunächst wie bei Vers. 15a. Das Rohprodukt wird mit PE/Essigester (v/v = 10:1) fraktionierend an Kieselgel chromatographiert. Die auf der Säule wandernde gelbe Zone wird bis zur Abschwächung der Farbe aufgefangen. Hieraus erhält man geringfügig mit 68 verunreinigtes 69, Ausb. 1.34 g (36%), in Form eines gelben Öls. Weiteres Eluieren liefert dann bis zum vollständigen Verschwinden der gelben Farbe hauptsächlich 68, Ausb. 0.10 g (ca. 4%). Mit Essigester erhält man schließlich als dritte Fraktion 0.26 g verunreinigtes Tri(n-butyl)zinnchlorid zurück.

Zur vollständigen Reinigung wird das erhaltene 69 im rotierenden Kugelrohr bei 0.05 Torr erhitzt. Flüchtige Anteile (hauptsächlich 68) werden durch zehnmütiges Erhitzen auf 250°C abgetrennt. Der teilweise zersetzte Rückstand wird nun nochmals mit  $CH_2Cl_2$  über eine kurze Kieselgel-Säule abgefrittet. Man erhält 69 in Form eines *E/Z*-Isomerengemisches als gelbliches, wenig viskoses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann.

$C_{34}H_{60}O_2Sn_2$	ber.	C 55.32	H 8.19
(738.2)	gef.	C 55.50	H 7.88



<b>Versuch 16:</b>	<b>Umsetzung von <u>51</u> mit Wasserstoffperoxid</b>
--------------------	---

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:*

Man löst die Verbindung 51 in Aceton und tropft bei 0°C eine 30-proz. Perhydrollösung, die zuvor mit Wasser verdünnt wurde, langsam zu. Anschließend wird das Eisbad entfernt und über Nacht bei 25°C gerührt.

Die klare Lösung wird 30 min mit einer Spatelspitze Aktivkohle gekocht und dann heiß filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein farbloses Öl.

<b>Versuch 16a:</b>	<b>Darstellung des Trisphosphantrioxids <u>70a</u></b>
---------------------	--

*Ansatzgröße:*

611 mg (1.00 mmol) 51a in 15 ml Aceton

353 mg (3.10 mmol) 30-proz. Perhydrol in 8 ml Wasser

Zur Kristallisation wird das Rohprodukt in siedendem Essigester suspendiert, durch Zugabe von wenig Methanol gelöst und mit wenig n-Hexan wieder ausgefällt. Diese Umkristallisation wird einmal wiederholt. Man erhält 70a als farblose Kristalle vom Schmp. 189-190°C, Ausb. 414 mg (62%).

$C_{38}H_{29}O_3P_3$	ber.	C 69.30	H 4.44
(658.6)	gef.	C 68.83	H 4.53

<b>Versuch 16b:</b>	<b>Umsetzung von <u>51c</u></b>
---------------------	---------------------------------

*Ansatzgröße:*

354 mg (0.600 mmol) 51c in 10 ml Aceton

228 mg (2.00 mmol) 30-proz. Perhydrol in 5 ml Wasser

Das Rohprodukt kann weder zur Kristallisation gebracht noch zweifelsfrei charakterisiert werden.



**Versuch 17: Darstellung von Di(2-furyl)methylphenylphosphoniumiodid (71)**

242 mg (1.00 mmol) Di(2-furyl)phenylphosphan (41a) werden in 5 ml Benzol gelöst und bei Raumtemp. mit 0.21 g (1.5 mmol) Methyliodid versetzt. Im Laufe der nächsten Tage fällt ein farbloser Niederschlag aus.

Man saugt ab, trocknet im Ölpumpenvak. und kristallisiert aus Ethanol/Essigester um. 71 wird in Form von pentaederförmigen Kristallen, Schmp. 148-149°C, erhalten, Ausb. 241 mg (62%).

**Versuch 18: Umsetzung von 51a mit Methyliodid**

Man löst 611 mg (1.00 mmol) 51a in 15 ml Benzol und versetzt bei Raumtemp. mit 0.71 g (5.0 mmol) Methyliodid.

Nach einer Woche wird der ausgefallene, schwach gelbliche Niederschlag durch Abdekantieren des Benzols, Nachwaschen mit Ether und Trocknen im Ölpumpenvak. isoliert. Eine Kristallisation aus Acetonitril/Ether gelingt nicht, da das Produktgemisch stets ölig ausfällt. Der im Bereich von 120-190°C sich verflüssigende Niederschlag dürfte aus einem Gemisch verschiedener Phosphoniumsalze bestehen, das nicht getrennt werden kann.

**Versuch 19: Darstellung des Bisphosphoniumsalzes 73**

264 mg (0.500 mmol) 61 werden in 15 ml Benzol gelöst<sup>22</sup> und mit 0.21 g (1.5 mmol) Methyliodid versetzt. Anschließend läßt man den Ansatz (unter N<sub>2</sub> und Lichtausschluß) drei Tage bei Raumtemp. stehen.

Der nach dieser Zeit nahezu quantitativ ausgefallene amorphe Niederschlag wird durch Abdekantieren der farblosen Lösung und Trocknen im Ölpumpenvak. isoliert. Man suspendiert in siedendem Essigester, löst durch Zugabe von wenig Methanol und gibt dann gerade so viel PE zu, daß eine in der Siedehitze bleibende Trübung entsteht. Dann läßt man auf Raumtemp. abkühlen und stellt die Lösung zur Kristallisation in den Kühlschrank.

<sup>22</sup> 61 ist in Benzol nur mäßig löslich.

Aus der Lösung werden nach zwei Tagen durch Abdekantieren gelbliche Nadeln (136 mg, Schmp. 267-269°C (Zers.)) isoliert, die im Gegensatz zum Rohprodukt in kaltem Chloroform bzw. Acetonitril kaum noch löslich sind. Da die aufgenommenen Spektren noch Verunreinigungen aufweisen, wird ein zweites Mal umkristallisiert. Dazu wird das Produkt zunächst in 25 ml siedendem Acetonitril gelöst. Man kühlt auf ca. 30°C ab und versetzt bis zur bleibenden Trübung mit Ether. Zur Vervollständigung der Kristallisation läßt man mehrere Tage im Kühlschrank stehen.

Die so erhaltenen blaßgelben Nadelchen erweisen sich als das reine Bisphosphoniumsalz 73, Ausb. 122 mg (30%), Schmp. 268-270°C (Zers.). Läßt man die Mutterlauge der ersten Umkristallisation für längere Zeit im Kühlschrank stehen, so erhält man zwar noch größere Mengen an Phosphoniumsalz, doch liegt der Zers.punkt deutlich unter 265°C, was für die Reingewinnung von 73 einen erhöhten Aufwand bedeutet bzw. diese ganz unmöglich macht.

$C_{36}H_{32}I_2O_2P_2$	ber.	C 53.23	H 3.97
(812.3)	gef.	C 53.04	H 4.08

**Versuch 20: Reduktion von 5,5'-Dicarbethoxy-1,2-di(2-furyl)ethylen (63) mit  $LiAlH_4$**

In einem mit Alufolie abgedunkelten 100 ml-Dreihalskolben mit Dimrothkühler, Tropftrichter und Anschützaufsatz mit Stickstoffhahn werden 417 mg (11.0 mmol) pulverisiertes  $LiAlH_4$  in 10 ml THF suspendiert. Dazu tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 45 min eine Lösung von 1.52 g (5.00 mmol) 63 in 25 ml THF (geringe Wärmeentwicklung). Beim Zutropfen färbt sich die Mischung anfangs blau, später tieforange (mit Niederschlag). Anschließend refluxiert man 1 h und rührt über Nacht bei Raumtemp. weiter.

Die Mischung wird unter Eiskühlung tropfenweise mit 15 ml  $N_2$ -gesättigtem Wasser versetzt (starke  $H_2$ -Entwicklung). Man zieht das THF weitgehend (nicht vollständig!) ab und extrahiert den Rückstand dreimal mit je 25 ml Ether (je 30 min Rückfluß). Die vereinigten Extrakte (klare, gelbe Lösung) werden über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Der Versuch, das Produkt unzersetzt aus der etherischen Lösung zu isolieren, scheitert. Selbst beim vorsichtigen Abrotieren des Ethers (kein Erwärmen, Luft- und Lichtausschluß) bilden sich zunächst farblose Kristalle, die sich innerhalb weniger Minuten braun verfärben und dann in organischen Solventien kaum noch löslich sind. In Lösung ist das lichtempfindliche Produkt maximal einige Tage haltbar.

<b>Versuch 21:</b>	<b>Umsetzung von 5,5'-Bis[tri(n-butyl)zinn]-1,2-di(2-furyl)ethylen (69) mit Chlordiphenylphosphan</b>
--------------------	---

369 mg (0.500 mmol) 69 werden in 3 ml THF gelöst und bei Raumtemp. portionsweise mit 221 mg (1.00 mmol) Chlordiphenylphosphan versetzt (keine Reaktion). Man erhitzt die Lösung 17 h zum Rückfluß (wiederum keine Veränderungen), zieht dann das THF wieder ab und erwärmt die Edukte in Substanz unter Rühren 1 h lang auf 130°C. Da das gewünschte Produkt 61 nun spurenweise nachgewiesen werden kann, erhitzt man weitere 2 h auf 150°C (Produktanteil von 61 ca. 5%) und dann 15 h auf 130°C (ca. 60%). Nach dieser Zeit hat sich am Kolbenrand ein Gemisch aus Tri(n-butyl)zinchlorid und Chlordiphenylphosphan abgeschieden. Um diese Verluste auszugleichen, werden nochmals einige Tropfen Ph<sub>2</sub>PCl zugegeben. Abschließend erhitzt man weitere 19 h auf 130°C.

Da DC-Tests die vollständige Umsetzung von 69 belegen, erfolgt nun eine chromatographische Aufarbeitung mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (v/v = 1:1) an SiO<sub>2</sub> (vgl. Vers. 13). Als einzige Fraktion (erkennbar an der gelben Färbung mit violetter Fluoreszenz) isoliert man 212 mg eines gelblichen Öls, das beim Anreiben kristallisiert, Schmp. 135-145°C. Durch Vergleich mit den Daten aus Vers. 13 kann das Produkt als verunreinigtes 61 identifiziert werden (Rohausb. 81%). Eine weitere Reinigung durch mehrfache Umkristallisation wäre, wie bei Vers. 13 beschrieben, möglich, wird jedoch wegen des vergleichsweise hohen Aufwands bei diesem nur einen Modellzweck erfüllenden Versuch nicht durchgeführt.

<b>Versuch 22:</b>	<b>Umsetzung von Di(2-furyl)phenylphosphan (41a) mit n-BuLi und Phenyldichlorphosphan (40a)</b>
--------------------	---

<b>Versuch 22a:</b>	<b>Umsetzung ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips</b>
---------------------	---

Zu der Lösung von 2.42 g (10.0 mmol) 41a in 70 ml Ether und 50 ml THF werden bei 0°C 12.6 ml (20.0 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zutropft. Anschließend refluxiert man 2 h und tropft dann nach Abkühlen auf -78°C die Lösung von 1.79 g (10.0 mmol) Phenyldichlorphosphan (40a) in 15 ml Ether innerhalb von 15 min zu. Man rührt noch 2 h bei dieser Temp. weiter und läßt über Nacht auf Raumtemp. kommen.

Die Mischung wird nun unter Eiskühlung mit 50 ml ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert. Man trennt die Phasen, extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml Ether und wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abziehen des Solvens erhält man 2.10 g eines gelblichen, beim Trocknen im Ölpumpenvak. aufschäumenden Öls. Das Produktgemisch, das nach der spektroskopischen Untersuchung aus polymeren Verbindungen besteht, kann an Kieselgel mit keinem gängigen Lösungsmittel chromatographiert werden.

Versuch 22b:	Umsetzung nach dem Verdünnungsprinzip in Ether/THF
--------------	--

Die Cyclisierungsreaktion erfolgt in der beschriebenen Reaktionsapparatur (Abb. 15, S. 63), bestehend aus einem 1 l-Dreihalskolben mit zwei Mariott'schen Röhren mit Druckausgleich (Volumen jeweils 250 ml) und Stickstoffhahn.

Zunächst erfolgt aber die Darstellung der metallierten Verbindung wie bei Vers. 22a beschrieben in einer einfachen 250 ml-Dreihalskolbenapparatur. Nach dem Refluxieren nimmt man Tropftrichter und Kühler ab und setzt auf den äußeren Schliff einen Glasausgießer auf. Nun wird im Stickstoffstrom die klare, hellbraune Lösung in einen der beiden Mariott'schen Tropftrichter überführt. In den zweiten Trichter füllt man eine Lösung von 1.79 g (10.0 mmol) Phenyldichlorphosphan (40a) in 120 ml THF; im Reaktionskolben werden 200 ml THF vorgelegt. Man kühlt das Reaktionsgefäß auf  $-78^\circ\text{C}$  ab und läßt aus beiden Tropftrichtern die Lösungen gleichmäßig innerhalb von 6 h zutropfen (ca. 10-12 Tropfen pro min). Nach Beendigung der Zugabe wird über Nacht auf Raumtemp. erwärmt.

Man zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab, nimmt den Rückstand in 50 ml Toluol auf und hydrolysiert mit 50 ml ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Waschen mit Wasser, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und erneutes Abziehen des Solvens liefert ein zähes, rotbraunes Öl, das mit Toluol an Kieselgel chromatographiert wird. Dabei erhält man 885 mg eines schwach gelblichen Öls, das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann.

Charakterisierung und HPLC-Untersuchungen siehe Kap. V.1.2.1 bzw. VII.3.

**Versuch 22c:            Umsetzung nach dem Verdünnungsprinzip in THF**

Ansatzgröße und Durchführung wie Vers. 22b.

Die Darstellung der metallierten Verbindung erfolgt abweichend in 100 ml THF mit zweistündigem Nachrühren bei 40°C. Aus den beiden Tropftrichtern werden jeweils 100 ml Lösung innerhalb von 5 h zugetropft; nach Beendigung der Umsetzung wird noch 1 h bei -78°C nachgeführt.

Rohprodukt nach hydrolysierender Aufarbeitung: 2.67 g (oranges Öl)

Charakterisierung: siehe Kap. V.1.2.1.

**Versuch 23:            Umsetzung von Di(2-furyl)tert.butylphosphan (41c)  
mit n-BuLi und tert.Butyldichlorphosphan (40c)**

Die Durchführung erfolgt wie bei Vers. 22c.

*Ansatzgröße:*

2.22 g (10.0 mmol) Di(2-furyl)tert.butylphosphan (41c)

13.8 ml (22.0 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan)

1.75 g (11.0 mmol) tert.Butyldichlorphosphan (40c)

Das aus der hydrolysierenden Aufarbeitung erhaltene dunkle Öl wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an SiO<sub>2</sub> chromatographiert. Man erhält 2.68 g eines gelblichen Öls, das nochmals mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (v/v = 1:1) an Kieselgel chromatographiert wird. Es gelingt lediglich eine Auftrennung in zwei Fraktionen, von denen die zweite vermutlich den Makrocyclus 80c neben weiteren Verbindungen enthält.

Charakterisierung: siehe Kap. V.1.2.2.

**Versuch 24:            Umsetzung von Thiophen mit n-BuLi/TMEDA  
und tert.Butyldichlorphosphan (40c)**

Die Cyclisierungsreaktion erfolgt in der skizzierten Versuchsanordnung (Abb. 16, S. 70), bestehend aus einem 1 l-Dreihalskolben mit Mariott'schem Rohr (mit Druckausgleich; Volumen 250 ml), Dimrothkühler und Stickstoffhahn.

In den Reaktionskolben werden 841 mg (10.0 mmol) Thiophen und 2.44 g (21.0 mmol) TMEDA in 300 ml n-Hexan eingewogen. Dann werden bei Raumtemperatur 13.2 ml (21.0 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan) auf einmal durch die freie Schlifföffnung zur Reaktionsmischung gespritzt. Beim Weiterrühren bei 25°C (30 min) und anschließend unter Rückfluß (45 min) entsteht allmählich ein farbloser Niederschlag sowie eine schwache Gelbfärbung der Lösung. Man kühlt das Gemisch auf -78°C ab und tropft eine Lösung von 1.75 g (11.0 mmol) tert. Butyldichlorphosphan (40c) in 120 ml Hexan innerhalb von 6 h mit gleichmäßiger Geschwindigkeit zu. Nach Beendigung der Zugabe läßt man über Nacht auf Raumtemp. kommen.

Die bräunliche Lösung mit farblosem Niederschlag wird noch 1 h zum Rückfluß erhitzt, auf ein Volumen von 100 ml eingengt und in einen Scheidetrichter überführt. Bei der Zugabe von 25 ml Wasser fällt ein flockiger, brauner Niederschlag aus, der soweit möglich abgetrennt und verworfen wird. Man trennt die Phasen, wäscht die organische Phase noch einmal mit 25 ml Wasser und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Abziehen des Solvens liefert 744 mg eines braunen Öls, das mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an Kieselgel chromatographiert wird. Als nicht mehr weiter zu trennendes Produktgemisch erhält man schließlich 412 mg eines orangen Öls.

Charakterisierung: siehe Kap. V.1.3.

**Versuch 25:**            **Umsetzung von 1,2-Di(2-furyl)ethylen (45)**  
                              **mit n-BuLi und Dichlorphosphanen 40**

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:*

Die Cyclisierungsreaktion wird in der bei Vers. 24 beschriebenen Apparatur, die durch einen 25 ml-Tropftrichter mit Druckausgleich auf dem mittleren Hals des Reaktionskolbens ergänzt wird, durchgeführt.

Man legt eine Lösung von 801 mg (5.00 mmol) 1,2-Di(2-furyl)ethylen (45) in 50 ml THF vor und tropft bei 0°C 6.9 ml (11.0 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan) innerhalb von 10 min aus dem kleinen Tropftrichter zu. Anschließend erwärmt man 2 h auf 40°C, läßt die Apparatur abkühlen und verdünnt mit 150 ml THF. Dann wird auf -78°C abgekühlt und die Lösung des Dichlorphosphans 40 in 200 ml THF mit Hilfe des Mariott'schen Rohrs innerhalb von 5 h zugeotropft. Es wird noch 1 h bei -78°C nachgerührt und über Nacht auf Raumtemp. erwärmt.



Man rotiert das THF ab und nimmt den Rückstand in 50 ml Ether auf. Im Scheidetrichter wird zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das nach dem Abziehen des Solvens erhaltene dunkle Öl wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an Kieselgel chromatographiert; man erhält ein gelbliches Öl. Die weitere Aufarbeitung ist bei den Einzelversuchen beschrieben.

Versuch 25a:	Umsetzung mit tert. Butyldichlorphosphan (40c)
--------------	--

Es werden 875 mg (5.50 mmol) tert. Butyldichlorphosphan (40c) eingesetzt.

Das vorgereinigte Rohprodukt wird zunächst mit  $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $v/v = 4:1$ ) an Kieselgel chromatographiert. Dabei erhält man als erste Fraktion 34 mg eines gelben Öls, das hauptsächlich 45 enthält. Man verändert das Mischungsverhältnis des Eluens ( $v/v = 1:1$ ) und erhält als zweite Fraktion 256 mg eines ebenfalls gelblichen Öls, das überwiegend Oligomere enthält. Mit reinem Methylenchlorid läßt sich eine dritte Fraktion eluieren, aus der nur noch 28 mg bräunlich-gelber Produkte gewonnen werden.

Versuch 25b:	Umsetzung mit Benzylchlorphosphan (40d)
--------------	---

Es werden 1.06 g (5.50 mmol) Benzylchlorphosphan (40d) eingesetzt.

Chromatographie wie oben liefert wiederum als erste Fraktion 25 mg eines hauptsächlich 45 enthaltenden Öls. Man erhöht die Polarität des Eluens ( $v/v = 1:2$ ) und erhält eine Vers. 25a entsprechende Hauptfraktion in Form von 125 mg eines gelben Öls. Auf die weitere Elution wird verzichtet.

Versuch 26:	Darstellung der Phosphonigsäurediester 99
-------------	---

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:*

Zu einer Lösung von Methanol bzw. Phenol und 10.1 g (100 mmol, 13.8 ml) Triethylamin in 100 ml abs. Ether wird das in 30 ml Ether gelöste Dichlorphosphan 40 bei Raumtemp. innerhalb von 15 min unter kräftigem Rühren zugetropft. Während der Zugabe fällt sofort ein farblos, voluminöser Niederschlag von Triethylaminhydrochlorid aus.



Anschließend erhitzt man 30 min zum Rückfluß, frittet dann vom ausgefallenen Salz ab und wäscht gründlich mit Ether nach. Beim Abziehen des Solvens erhält man ein farbloses Öl, das teilweise beim Stehenlassen kristallisiert. Die destillative Aufarbeitung ist bei den einzelnen Verbindungen beschrieben.

Versuch 26a:	Darstellung von tert. Butylphosphonigsäuredimethylester (99a)
--------------	---

*Hinweis:* Da das Produkt extrem luftempfindlich ist, müssen Umsetzung und Aufarbeitung unter striktem Luftausschluß durchgeführt werden! Wegen des üblen, durchdringenden Geruchs sollten alle benutzten Geräte bis zur Reinigung ausschließlich im Abzug gehandhabt werden.

*Ansatzgröße:*

7.95 g (50.0 mmol) tert. Butyldichlorphosphan (40c)

4.81 g (150 mmol) abs. Methanol

Das Rohprodukt wird unter Kühlung der Vorlage mit Aceton/Trockeneis im Ölpumpenvak. destilliert. Man legt zum Abziehen leichterflüchtiger Anteile ( $\text{NEt}_3$ , MeOH) vorsichtig bei Raumtemp. Vakuum an. Wenn kaum noch Produkt übergeht, wechselt man den Vorlagekolben, legt volles Vakuum (0.1 Torr) an und treibt ohne Erwärmen des Destillationskolbens die noch flüchtigen Anteile des Rohprodukts über. Dabei erhält man 3.58 g (48%) 99a in Form einer farblosen, klaren(!) Flüssigkeit. Den spektroskopischen Daten zufolge liegt ein reines Produkt vor. Es kann bei gekühlter Aufbewahrung unter  $\text{N}_2$  längere Zeit gelagert werden, doch empfiehlt es sich, wegen Verunreinigungsgefahr den Kolben bei der Entnahme von Teilmengen nicht länger als unbedingt notwendig zu öffnen.

Versuch 26b:	Darstellung von tert. Butylphosphonigsäurediphenylester (99b)
--------------	---

*Ansatzgröße:*

7.95 g (50.0 mmol) tert. Butyldichlorphosphan (40c)

9.41 g (100 mmol) Phenol

Das beim Anreiben kristallisierende Rohprodukt wird im Ölpumpenvak. über eine kurze Brücke destilliert. Unter leichtem Erhitzen des Destillationskolbens werden zunächst die leichterflüchtigen Anteile ( $\text{NEt}_3$ , Phenol) abdestilliert; in der Brücke kristallisierendes Phenol wird durch Erwärmen mit einem Fön entfernt. Nach Wechsel des Vorlagekolbens wird das Ölbad stärker aufgeheizt. Während der Aufheizphase zu beobachtende kristalline Abscheidungen in

Man rotiert das THF ab und nimmt den Rückstand in 50 ml Ether auf. Im Scheidetrichter wird zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das nach dem Abziehen des Solvens erhaltene dunkle Öl wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an Kieselgel chromatographiert; man erhält ein gelbliches Öl. Die weitere Aufarbeitung ist bei den Einzelversuchen beschrieben.

Versuch 25a:	Umsetzung mit tert. Butyldichlorphosphan (40c)
--------------	--

Es werden 875 mg (5.50 mmol) tert. Butyldichlorphosphan (40c) eingesetzt.

Das vorgereinigte Rohprodukt wird zunächst mit  $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $v/v = 4:1$ ) an Kieselgel chromatographiert. Dabei erhält man als erste Fraktion 34 mg eines gelben Öls, das hauptsächlich 45 enthält. Man verändert das Mischungsverhältnis des Eluens ( $v/v = 1:1$ ) und erhält als zweite Fraktion 256 mg eines ebenfalls gelblichen Öls, das überwiegend Oligomere enthält. Mit reinem Methylenchlorid läßt sich eine dritte Fraktion eluieren, aus der nur noch 28 mg bräunlich-gelber Produkte gewonnen werden.

Versuch 25b:	Umsetzung mit Benzylchlorphosphan (40d)
--------------	---

Es werden 1.06 g (5.50 mmol) Benzylchlorphosphan (40d) eingesetzt.

Chromatographie wie oben liefert wiederum als erste Fraktion 25 mg eines hauptsächlich 45 enthaltenden Öls. Man erhöht die Polarität des Eluens ( $v/v = 1:2$ ) und erhält eine Vers. 25a entsprechende Hauptfraktion in Form von 125 mg eines gelben Öls. Auf die weitere Elution wird verzichtet.

Versuch 26:	Darstellung der Phosphonigsäurediester 99
-------------	---

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:*

Zu einer Lösung von Methanol bzw. Phenol und 10.1 g (100 mmol, 13.8 ml) Triethylamin in 100 ml abs. Ether wird das in 30 ml Ether gelöste Dichlorphosphan 40 bei Raumtemp. innerhalb von 15 min unter kräftigem Rühren zugetropft. Während der Zugabe fällt sofort ein farblos, voluminöser Niederschlag von Triethylaminhydrochlorid aus.

Anschließend erhitzt man 30 min zum Rückfluß, frittet dann vom ausgefallenen Salz ab und wäscht gründlich mit Ether nach. Beim Abziehen des Solvens erhält man ein farbloses Öl, das teilweise beim Stehenlassen kristallisiert. Die destillative Aufarbeitung ist bei den einzelnen Verbindungen beschrieben.

Versuch 26a:	Darstellung von tert. Butylphosphonigsäuredimethylester (99a)
--------------	---

*Hinweis:* Da das Produkt extrem luftempfindlich ist, müssen Umsetzung und Aufarbeitung unter striktem Luftausschluß durchgeführt werden! Wegen des üblen, durchdringenden Geruchs sollten alle benutzten Geräte bis zur Reinigung ausschließlich im Abzug gehandhabt werden.

*Ansatzgröße:*

7.95 g (50.0 mmol) tert. Butyldichlorphosphan (40c)

4.81 g (150 mmol) abs. Methanol

Das Rohprodukt wird unter Kühlung der Vorlage mit Aceton/Trockeneis im Ölpumpenvak. destilliert. Man legt zum Abziehen leichterflüchtiger Anteile ( $\text{NEt}_3$ , MeOH) vorsichtig bei Raumtemp. Vakuum an. Wenn kaum noch Produkt übergeht, wechselt man den Vorlagekolben, legt volles Vakuum (0.1 Torr) an und treibt ohne Erwärmen des Destillationskolbens die noch flüchtigen Anteile des Rohprodukts über. Dabei erhält man 3.58 g (48%) 99a in Form einer farblosen, klaren(!) Flüssigkeit. Den spektroskopischen Daten zufolge liegt ein reines Produkt vor. Es kann bei gekühlter Aufbewahrung unter  $\text{N}_2$  längere Zeit gelagert werden, doch empfiehlt es sich, wegen Verunreinigungsgefahr den Kolben bei der Entnahme von Teilmengen nicht länger als unbedingt notwendig zu öffnen.

Versuch 26b:	Darstellung von tert. Butylphosphonigsäurediphenylester (99b)
--------------	---

*Ansatzgröße:*

7.95 g (50.0 mmol) tert. Butyldichlorphosphan (40c)

9.41 g (100 mmol) Phenol

Das beim Anreiben kristallisierende Rohprodukt wird im Ölpumpenvak. über eine kurze Brücke destilliert. Unter leichtem Erhitzen des Destillationskolbens werden zunächst die leichterflüchtigen Anteile ( $\text{NEt}_3$ , Phenol) abdestilliert; in der Brücke kristallisierendes Phenol wird durch Erwärmen mit einem Fön entfernt. Nach Wechsel des Vorlagekolbens wird das Ölbad stärker aufgeheizt. Während der Aufheizphase zu beobachtende kristalline Abscheidungen in

der Brücke (99b ist leicht sublimierbar) werden mit dem Fön verflüssigt, um ein Verstopfen der Apparatur zu verhindern. Schließlich geht bei 123-125°C / 0.1 Torr ein rasch kristallisierendes Öl über; gegen Ende der Destillation muß erneut mit dem Fön erwärmt werden. Man erhält 99b als farblose Kristalle vom Schmp. 56-58°C, Ausb. 11.8 g (86%).

$C_{16}H_{19}O_2P$	ber.	C 70.06	H 6.98
(274.3)	gef.	C 69.76	H 6.81

Versuch 26c:	Darstellung von Benzylphosphonigsäurediphenylester ( <u>99d</u> )
--------------	---

*Ansatzgröße:*

9.66 g (50.0 mmol) Benzylchlorphosphan (40d)

9.41 g (100 mmol) Phenol

Man destilliert das ölige Rohprodukt im Ölpumpenvak. über einen Bogen, wobei zur Abtrennung der leichtflüchtigen Anteile wie bei Vers. 26b vorgegangen wird. Das Ölbad wird stark erhitzt (max. 210°C), bis bei einem Sdp. von ~170-175°C / 0.1 Torr 99d als farbloses Öl übergeht, Ausb. 12.5 g (81%). Das Produkt kristallisiert beim längeren Aufbewahren im Kühlschrank, schmilzt jedoch bereits wieder beim Erwärmen auf Raumtemperatur.

$C_{19}H_{17}O_2P$	ber.	C 74.02	H 5.56
(308.3)	gef.	C 73.47	H 5.60

Versuch 27:	Umsetzung von 2-Lithiofuran ( <u>39</u> ) mit tert. Butylphosphonigsäurediphenylester ( <u>99b</u> )
-------------	---

Durchführung der Umsetzung: siehe Vers. 2.

*Ansatzgröße:*

749 mg (11.0 mmol, 0.80 ml) Furan in 10 ml THF

6.3 ml (10.0 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan)

1.37 g (5.00 mmol) 99b in 10 ml THF

Vor der Aufarbeitung wird die klare, orange Lösung noch 1 h auf 60°C erwärmt. Dann zieht man das THF ab und nimmt in 50 ml Ether auf. Die organische Phase wird mit 15 ml ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung ausgeschüttelt, zweimal mit 20 ml Wasser gewaschen und über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet. Nach dem Abziehen des Solvens erhält man 2.00 g eines dunkelroten Öls.

Für die weitere Aufarbeitung wurden zwei Varianten untersucht:

#### *Variante 1:*

Das Rohprodukt wird in 50 ml Ether aufgenommen und dreimal mit je 10 ml 1N NaOH ( $\text{N}_2$ -ges.) kräftig ausgeschüttelt. Anschließend wäscht man noch zweimal mit je 20 ml Wasser ( $\text{N}_2$ -ges.), trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und zieht den Ether ab. Das erhaltene Öl (697 mg) wird bis zu einer Luftbadtemp. von  $\sim 130^\circ\text{C}$  im rotierenden Kugelrohr bei 0.1 Torr destilliert. Man erhält 459 mg (41%) Di(2-furyl)tert.butylphosphan (41c) als farbloses Öl.

#### *Variante 2:*

Das Rohprodukt wird ohne vorheriges Entfernen des Phenols direkt im Kugelrohr (0.1 Torr) fraktionierend destilliert. Dabei erhält man folgende Fraktionen:

- Fraktion 1 (Sdp.  $< 90^\circ\text{C}$ ) liefert 860 mg (73% d. Th.) Phenol.
- Fraktion 2 (Sdp.  $< 130^\circ\text{C}$ ) enthält 374 mg 41c (leichte Verunreinigung mit Phenol).
- Fraktion 3 (Sdp.  $< 170^\circ\text{C}$ ) liefert nochmals 418 mg 41c (deutlich mit 99b verunreinigt).

Als Rückstand verbleiben 242 mg eines dunklen, zähen Öls. Unter Vernachlässigung der Verunreinigungen beträgt die Gesamtausbeute an 41c 792 mg (71%).

<b>Versuch 28:</b>	<b>Darstellung der Dihydrodiphospha-[22]porphyrine <u>35</u></b>
--------------------	--

#### *Allgemeine Arbeitsvorschrift:*

Siehe Vers. 25. Anstelle der Dichlorphosphane 40 werden die Phosphonigsäureester 99 eingesetzt. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemp. wird abweichend noch 1 h refluxiert.

<b>Versuch 28a:</b>	<b>Umsetzung mit tert. Butylphosphonigsäurediphenylester (<u>99b</u>)</b>
---------------------	---

Es werden 1.65 g (6.00 mmol) 99b eingesetzt.

Das erhaltene gelbliche Öl (1.18 g) wird fraktionierend mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an Kieselgel chromatographiert. Bei einem Mischungsverhältnis von v/v = 4:1 bis 1.5:1 werden nacheinander die Edukte 45 und 99b eluiert; diese Fraktionen werden verworfen. Man erhöht den CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Anteil allmählich auf v/v = 1:1 bis 1:2. Die nun eluierten Fraktionen weisen eine intensiv gelbe Färbung auf. Man schneidet insgesamt drei Fraktionen nach dem Intensitätsgrad der gelben Farbe. Auch ein DC-Test kann als Orientierung dienen, doch erscheint eine gesicherte Zuordnung einzelner Flecken zu bestimmten Produkten (nach den Ergebnissen der HPLC-Untersuchungen) nicht ohne weiteres möglich zu sein; i.a. werden jedoch die Produkte mit höherer Molmasse langsamer eluiert. Nach Beendigung der möglichst rasch und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführten Chromatographie muß bei allen Fraktionen sofort das Solvens abgezogen werden.

- Fraktion 1 (120 mg) enthält überwiegend das Oligomer 98c.
- Fraktion 2 (375 mg) enthält den Makrocyclus 35c neben weiteren Produkten (Charakterisierung siehe Kap. V.2.5.2).
- Fraktion 3 (126 mg) enthält hauptsächlich Produkte höherer Molmasse.

Für die weiteren Untersuchungen wird nur noch Fraktion 2 verwendet. Das blaßgelbe, beim Trocknen im Ölpumpenvak. zu einem feinen Pulver aufschäumende Öl kann nicht zur Kristallisation gebracht werden (Versuche u.a. mit MeOH bzw. Essigester/MeOH).

Die durchgeführte Elementaranalyse liefert korrekte Werte für die Makrocyclen:

C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	ber.	C 68.29	H 6.14
(492.5)	gef.	C 68.18	H 6.39

Versuch 28b:                      Umsetzung mit Benzylphosphonigsäurediphenylester (99d)

Es werden 1.85 g (6.00 mmol) 99d eingesetzt.

Die chromatographische Aufarbeitung (Verweildauer auf der Säule: max. 30 min) des erhaltenen Öls (478 mg) erfolgt wie bei Vers. 28a, wobei die Polarität des Solvensgemisches etwas größer sein muß (gegen Ende v/v = 1:3).

Es werden wiederum drei Fraktionen geschnitten:

- Fraktion 1 (72 mg) enthält im wesentlichen das Oligomer 98d.
- Fraktion 2 (187 mg) enthält den Makrocyclus 35d neben weiteren Produkten.
- Fraktion 3 (63 mg) wurde nicht weiter untersucht.



Das in Fraktion 2 erhaltene Produktgemisch zeigt ähnliche Eigenschaften wie bei Vers. 28a.

Die Elementaranalyse liefert folgende Werte:

$C_{34}H_{26}O_4P_2$	ber.	C 72.86	H 4.68
(560.5)	gef.	C 67.55	H 4.86

HPLC-Untersuchung siehe Kap. VII.3.

**Versuch 29:**            wie Vers. 28b, jedoch Zugabe von 99d bei höheren Temperaturen  
und teilweise mit verlängerten Zutropfzeiten

Versuch 29a:            Umsetzung bei 40°C innerhalb von 5 h

Die Durchführung der Reaktion erfolgt wie bei Vers. 28b, wobei 99d bei 40°C zugetropft wird. Man rührt 1 h bei 40°C und über Nacht bei Raumtemp. weiter.

Die hydrolysierende Aufarbeitung wie oben wird nach Zugabe des Wassers durch das Ausfallen eines schlammig-voluminösen hellbraunen Niederschlags, der in allen gängigen Solventien unlöslich ist, erheblich erschwert. Zur Abtrennung dieser Verunreinigung wird die organische Phase inkl. Niederschlag in eine Glasfritte überführt. Man schlämmt mehrmals mit Ether auf und saugt das Filtrat ab; wenn die Poren der Fritte verstopft sind, wird der Vorgang mit einer zweiten wiederholt. Nach Trocknen über  $Na_2SO_4$  und Abziehen des Ethers wird nur wenig Rohprodukt (209 mg) erhalten, dessen weitere Aufarbeitung nicht lohnend erscheint.

Versuch 29b:            Umsetzung bei 25°C innerhalb von 8 h

Die Durchführung der Reaktion erfolgt wieder wie bei Vers. 28b; jedoch wird 99d bei 25°C innerhalb von 8 h zugetropft.

Nach Rühren bei Raumtemp. über Nacht wird wie bei Vers. 28b aufgearbeitet. Die erhaltene Ausbeute an Fraktion 2 beträgt 110 mg; Charakterisierung wie oben.



Versuch 29c:	Umsetzung bei 25°C innerhalb von 16 h
--------------	---------------------------------------

Durchführung der Reaktion wie bei Vers. 28b.

Nachdem 99d innerhalb von 16 h zugetropft worden ist, wird noch 1 h refluxiert. Da im vorliegenden Fall bei der Hydrolyse wieder ein feiner, brauner Schlamm ausfällt, wird wie bei Vers. 29a aufgearbeitet.

Das so erhaltene Rohprodukt wird dann wie bei Vers. 28b chromatographiert. Die Ausbeute an Fraktion 2 beträgt 56 mg; Charakterisierung wie oben.

Versuch 30:	Umsetzung von <u>45</u> mit n-BuLi/TMEDA und <u>99b</u>
-------------	---

In der bei Vers. 25 beschriebenen Reaktionsapparatur werden zu einer Lösung von 801 mg (5.00 mmol) 45 und 1.28 g (11.0 mmol) TMEDA in 150 ml n-Hexan 6.9 ml (11.0 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan) bei 25°C innerhalb von 15 min zugetropft. Man rührt 15 min bei Raumtemp. weiter und erwärmt dann 1.5 h auf 45°C. Anschließend wird auf -78°C abgekühlt und die Lösung von 1.65 g (6.00 mmol) 99b in 200 ml Hexan innerhalb von 5 h zur Reaktionsmischung getropft.

Man läßt über Nacht auf Raumtemp. kommen, erhitzt noch 1 h zum Rückfluß und engt die Mischung auf 50 ml ein. Wegen der schlechten Löslichkeit der Produkte werden 100 ml Ether zugegeben, bevor mit 20 ml Wasser versetzt wird. Es fallen größere Mengen eines braunen, unlöslichen Niederschlags aus, von dem soweit möglich abdekantiert wird. Nach nochmaligem Waschen mit 20 ml Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abziehen des Solvens werden 1.89 g eines braunen Öls erhalten. Das Rohprodukt wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und dann nochmals mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (v/v = 1:1) an Kieselgel chromatographiert. Aus der zweiten Chromatographie erhält man als erste Fraktion 1.26 g eines gelblichen, in der Kälte kristallisierenden Öls, das nach Sublimation farblose Kristalle vom Schmp. 55-58°C liefert und als Edukt 99b identifiziert wird (rückgewonnene Menge 76%). Die zweite Fraktion enthält 0.28 g eines bräunlich-gelben Öls, das nicht charakterisiert werden kann.

**Versuch 31:            Oxidation der Produkte 35 an Luft***Allgemeine Versuchsdurchführung:*

Man löst eine Probe des aus Vers. 28, 2. Fraktion, erhaltenen Produktgemisches in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und läßt an Luft stehen. Die anfangs schwach gelbe Lösung färbt sich rasch dunkelgelb und später braun. Zieht man danach das Lösungsmittel ab, so werden keine charakterisierbaren Produkte erhalten.

**Versuch 31a:            Oxidation von 35c**

Edukt:                50 mg 35c (Reinheit entsprechend Vers. 28a)

Reaktionszeit:       2h

Produkt:             58 mg eines braunen, zähen Öls

**Versuch 31b:            Oxidation von 35d**

Edukt:                20 mg 35d (Reinheitsgrad entsprechend Vers. 28b)

Reaktionszeit:       30 min

Produkt:             24 mg eines braunen, zähen Öls

**Versuch 32:            Umsetzung der Produkte 35 mit Methyljodid***Allgemeine Versuchsdurchführung:*

In einem mit Alufolie abgedunkelten Stickstoffkolben wird die Probe des aus Vers. 28, 2. Fraktion, erhaltenen Produktgemisches in 5 ml Benzol ( $\text{N}_2$ -ges.) gelöst und mit einem gro-ßen Überschuß (ca. 100 mg) Methyljodid versetzt. Man läßt den Ansatz 10 d bei Raumtemp. stehen.

Der nach dieser Zeit ausgefallene gelbe Niederschlag wird von der nahezu farblosen Lösung abgefrittet, mit Benzol nachgewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet. Die erhaltene Ausbeute an nicht kristallinem Produkt (Zers.  $> 200^\circ\text{C}$ ) liegt jeweils über der theoretisch zu erwartenden. In nicht sauerstofffreien Solventien erfolgt rasche Braunfärbung.

Charakterisierung: siehe Kap. V.2.6.1.

**Versuch 32a:      Umsetzung von 35c**

Edukt:            40 mg 35c (Reinheitsgrad entsprechend Vers. 28a)

Produkt:        80 mg eines gelben, nicht kristallinen Feststoffs

Das Produktgemisch löst sich gut in Methanol, schlecht in Chloroform.

**Versuch 32b:      Umsetzung von 35d**

Edukt:            40 mg 35d (Reinheitsgrad entsprechend Vers. 28b)

Produkt:        78 mg eines gelben, nicht kristallinen Feststoffs.

Das Produktgemisch löst sich kaum in reinem Methanol oder Chloroform, aber gut in einer Mischung (v/v = 1:1) aus beiden Solventien.

**Versuch 33:            Thermolyse des Produkts 35d**

7.4 mg einer Probe von 35d (Reinheitsgrad entsprechend Vers. 28b) werden in 0.7 ml  $\text{CDCl}_3$  gelöst und in ein zur NMR-Messung bestimmtes Glasröhrchen gefüllt. Man befreit mittels Durchblasens von Argon vom Solvens und verschließt das Röhrchen mit einem durchbohrten Gummistopfen, der über eine PVC-Schlauchverbindung mit einem Quecksilberventil bzw. der Argonbombe verbunden ist. Nun wird das Röhrchen in ein Metallbad eingetaucht und vorsichtig mit dem Bunsenbrenner auf eine Temp. von 250-290°C erwärmt (der maximale Temperaturbereich soll nur wenige Minuten erreicht werden). Man beobachtet während des Aufheizens eine Dunkelfärbung der Probe, aber keine Abscheidung leichterflüchtiger Produkte im kälteren Bereich des Röhrchens.

Anschließend läßt man (unter wiederholtem Druckausgleich durch die Argonbombe) auf Raumtemp. abkühlen und nimmt die noch löslichen Anteile in 0.7 ml  $\text{CDCl}_3$  auf. Das so vorbereitete Meßröhrchen wird dann zur Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums verwendet.

Charakterisierung: siehe Kap. V.2.6.2.

**Versuch 34:            Umsetzung von 45 mit n-BuLi und Di(n-butyl)zinndichlorid**

Reaktionsapparatur und Darstellung der metallierten Verbindung: siehe Vers. 25.

Nach dem Verdünnen mit 150 ml THF wird zum schwachen Rückfluß erhitzt und die Lösung von 1.82 g (6.00 mmol) Di(n-butyl)zinndichlorid in 200 ml THF innerhalb von 5 h zur Reaktionsmischung getropft. Die Reaktionstemp. wird anschließend noch 15 h beibehalten.

Man zieht das THF ab, löst den Rückstand in 50 ml Ether und arbeitet wie bei Vers. 15a beschrieben auf. Als Rohprodukt erhält man 1.35 g eines braunen Öls, das mit PE/Ether (v/v = 2:1) an Kieselgel chromatographiert wird. Man eluiert nur eine gelb gefärbte Fraktion, aus der 1.04 g eines dunkelgelben, leicht beweglichen Öls erhalten werden.

Charakterisierung: siehe Kap. V.2.7.

**Versuch 35:            Darstellung von Ethyl-N,N-dimethylcarbamat (117)**

50.8 ml (400 mmol) einer 40-proz. wässrigen Lösung von Dimethylamin werden mit 25 ml Wasser verdünnt. Dazu tropft man unter Eiskühlung innerhalb von 30 min 21.7 g (200 mmol, 19.0 ml) Chlorameisensäureethylester. Anschließend wird noch 1 h im Eisbad und 18 h bei Raumtemp. weitergerührt.

Die Mischung wird zweimal mit je 15 ml Ether extrahiert und die Etherphase mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Wasserstrahlvak. fraktionierend über eine kleine Kolonne destilliert. Nach Wegnahme eines niedrigersiedenden Vorlaufs (ca. 1 g) erhält man 117 als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 45–48°C / 12 Torr,  $n_D^{20} = 1.4140$ , Ausb. 14.3 g (61%).

**Versuch 36:            Umsetzung von 45 mit n-BuLi und Phosgen**

Reaktionsapparatur und Darstellung der metallierten Verbindung: siehe Vers. 25.

Nach dem Auffüllen des Reaktionskolbens mit 150 ml THF wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Man verdünnt 0.59 g (6.00 mmol) einer 3.8 M Lösung von Phosgen in Toluol mit 200 ml THF und tropft diese Lösung innerhalb von 5 h zur Reaktionsmischung. Um Verluste an Phosgen zu vermeiden, wird das Mariott'sche Rohr zusätzlich mit Aceton/Trockeneis gekühlt. Man rührt 1 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  weiter und läßt über Nacht auf Raumtemp. kommen.

Nach Abziehen des THF erhält man 1.28 g eines braunen, festen Rückstands, der in THF und DMF gut, in Ether, Toluol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wenig und in den meisten übrigen Solventien nicht löslich ist. Man nimmt in THF auf und chromatographiert entsprechend DC-Test an Kieselgel.

Dabei werden folgende Fraktionen erhalten:

- Fraktion 1 (eluiert mit Ether): 230 mg eines dunklen Öls, nicht einheitlich
- Fraktion 2 (eluiert mit THF): 319 mg eines braunroten Öls, nicht charakterisierbar

Das aus Fraktion 1 erhaltene Gemisch wird nochmals mit  $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  chromatographiert:

- Fraktion 1' (v/v = 4:1): 24 mg eines gelben Öls; enthält neben 45 weitere, nicht charakterisierbare Bestandteile (temperaturempfindlich).
- Fraktion 2' (v/v = 1:1): 10 mg eines gelben Rückstands (verworfen).
- Fraktion 3' (v/v = 0:1): 130 mg eines braunen Öls, nicht charakterisierbar.
- Fraktion 4' (Ether): 20 mg eines zähen, dunklen Harzes

<b>Versuch 37:</b> <b>Umsetzung von <u>45</u> mit n-BuLi und Dimethylcarbonat</b>
---

Durchführung der Reaktion wie bei Vers. 28.

Statt der Phosphonigsäureester werden 540 mg (6.00 mmol) Dimethylcarbonat eingesetzt.

Nach Abziehen des THF erhält man einen bräunlichen, festen Rückstand, der sich auch in polaren Solventien nur teilweise löst. Man extrahiert die löslichen Anteile durch mehrfaches Aufschlännen mit THF (bis der Extrakt kaum noch gefärbt ist) und chromatographiert nach weitgehendem Einengen der Probe an Kieselgel. Dabei wird nur eine Fraktion erhalten, die 193 mg eines dunklen, nicht einheitlichen Öls enthält. Eine erneute Chromatographie dieses Gemisches liefert drei Fraktionen:

- Fraktion 1 (eluiert mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 20 mg eines gelben, temperaturempfindlichen (Zers. ab  $60^{\circ}\text{C}$ ) Öls; kann durch IR/ $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht identifiziert werden.
- Fraktion 2 (eluiert mit Ether): 28 mg eines braunen Öls; nicht charakterisierbar.
- Auf das Eluieren von Fraktion 3 mit THF wird verzichtet.

**Versuch 38:**            **Umsetzung von 45 mit n-BuLi**  
                              **und Ethyl-N,N-dimethylcarbamat (117)**

Durchführung der Reaktion wie bei Vers. 28.

Anstelle der Phosphonigsäureester werden 703 mg (6.00 mmol) 117 eingesetzt.

Nach Abziehen des THF erhält man 1.51 g eines dunklen Feststoffs, der sich auch in polaren Solventien nur teilweise (mit intensiv gelber Farbe) löst. Es wird nochmals in 100 ml THF aufgenommen und weitgehend vom unlöslichen Rückstand (nach Trocknen im Ölpumpenvak. 1.00 g) abdekantiert. Die Chromatographie der in THF löslichen Anteile an Kieselgel wird durch den extrem hohen Lösungsmittelbedarf erschwert. Man trägt das Produktgemisch mit THF unter wiederholtem Abblasen des Solvens im N<sub>2</sub>-Strom auf die Säule auf. Dann wird zunächst mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eluiert. Als erste Fraktion erhält man 50 mg gelber Nadeln, die als verunreinigtes 45 identifiziert werden. Die zweite Fraktion enthält 24 mg eines dunklen, in Lösung gelb fluoreszierenden Öls, das sich als eine nicht charakterisierbare Mischung im IR-Spektrum nur schwach absorbierender Produkte erweist. Mit THF als Eluens wird schließlich eine dritte Fraktion erhalten, die 30 mg eines dunkelroten, in Lösung gelb fluoreszierenden Öls enthält, das nicht charakterisiert werden kann.

**Versuch 39:**            **Umsetzung von 45 mit n-BuLi**  
                              **und 5,5'-Dicarbethoxy-1,2-di(2-furyl)ethylen (63)**

Durchführung der Reaktion wie bei Vers. 28.

*Ansatzgröße:*

401 mg (2.50 mmol) 45 in 25 ml THF

3.5 ml (5.5 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan)

837 mg (2.75 mmol) 63 in 200 ml THF

Im Anschluß an die Metallierungsreaktion wird der Reaktionskolben mit THF auf 200 ml Lösung aufgefüllt; anstelle der Phosphonigsäureester wird 63 zugetropft.

Nach Abschluß der Umsetzung wird das THF abgezogen und der Rückstand in 75 ml Essigester/THF (v/v = 2:1) aufgenommen. Man wäscht dreimal mit je 25 ml Wasser und trocknet die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ein in der Wasserphase suspendierter Feststoff (geringe Menge, nicht charakterisierbar) wird abgesaugt und im Ölpumpenvak. getrocknet.

Abziehen des organischen Solvens liefert 724 mg eines dunklen, harzigen Rückstands. Dieser wird zunächst mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$  (v/v = 20:1) an Kieselgel chromatographiert. Man erhält als erste Fraktion 539 mg eines bräunlichen, nicht einheitlichen Öls, dessen weitere Fraktionierung im Anschluß beschrieben wird. Die zweite und dritte Fraktion (letztere mit THF eluiert) enthalten 49 mg bzw. 88 mg eines grünlichen bzw. rötlich-braunen Öls und können nicht charakterisiert werden.

Das aus der ersten Fraktion erhaltene Produktgemisch wird nochmals mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  chromatographiert. Dabei werden nacheinander folgende Produkte erhalten:

- Fraktion 1 liefert 150 mg des Edukts 45 zurück.
- Fraktion 2 enthält 22 mg eines grünlichen, nicht charakterisierbaren Öls.
- Fraktion 3 liefert 153 mg des Edukts 63 zurück.
- Fraktion 4 enthält 92 mg eines grünlichen Feststoffs, der als geringfügig verunreinigtes Edukt 63 identifiziert wird.

Demnach wurden insgesamt 38% bzw. 29% der eingesetzten Menge der Edukte 45 bzw. 63 zurückgewonnen.

<b>Versuch 40:</b>	<b>Säurekatalysierte Kondensation von <u>45</u> mit Acetaldehyd</b>
--------------------	---

<b>Versuch 40a:</b>	<b>Umsetzung in Ethanol/Wasser</b>
---------------------	------------------------------------

In einer Mischung aus 2.5 ml 70-proz.  $\text{HClO}_4$ , 10 ml Wasser und 40 ml Ethanol werden 16.0 g (100 mmol)  $\text{LiClO}_4$  gelöst. Dann kühlt man auf  $0^\circ\text{C}$  ab und versetzt mit einer Lösung von 1.76 g (40.0 mmol, 2.25 ml) Acetaldehyd in 0.25 ml Wasser. Anschließend werden 2.40 g (15.0 mmol) 45 portionsweise zur Mischung gegeben, wobei keine Reaktion beobachtet wird. Man rührt noch 25 min bei  $0^\circ\text{C}$  weiter und läßt dann auf Raumtemp. kommen. Die Lösung färbt sich dabei etwas dunkel, ohne daß 45 vollständig in Lösung geht. Nach 18 h enthält die Mischung einen rosafarbenen, voluminösen Niederschlag, der sich beim weiteren Stehenlassen (24 h) äußerlich nicht mehr verändert.

Man frittet vom Niederschlag ab und gießt das Filtrat auf 75 ml 10-proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, gibt 100 ml Ether und 10 ml PE zu und schüttelt aus. Die organische Phase wird noch zweimal mit je 50 ml Wasser und einmal mit 50 ml ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Beim Abziehen des Solvens erhält man praktisch keinen Rückstand.



Der abgefrittete Niederschlag wird im Ölpumpenvak. getrocknet. Dann nimmt man in 50 ml Ether auf und frittet von den unlöslichen Anteilen (brauner, in allen Solventien unlöslicher, nicht charakterisierbarer Feststoff, 1.20 g) ab. Die rot gefärbte etherische Lösung wird zweimal mit je 25 ml Wasser und einmal mit 25 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Beim Abziehen des Lösungsmittels erhält man 2.25 g eines tiefroten, zähen Öls, das beim Trocknen im Ölpumpenvak. aufschäumt.

Man chromatographiert das Öl unter Luftausschluß mit  $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an Kieselgel, wobei insgesamt fünf farblich unterscheidbare Fraktionen erhalten werden:

- Fraktion 1 ( $v/v = 3:1$ ) liefert 550 mg eines farblosen bis gelblichen Öls, in dem als Bestandteil das Edukt 45 nachgewiesen werden kann.
- Fraktion 2 ( $v/v = 2:1$ ) enthält 629 mg eines farblosen Öls.
- Fraktion 3 ( $v/v = 1:1$ ) liefert 168 mg eines rötlichen Öls.
- Fraktion 4 ( $v/v = 0:1$ ) enthält nochmals 262 mg eines rötlichen Öls.
- Fraktion 5 (THF) liefert schließlich noch 300 mg eines rotbraunen Öls.

Charakterisierung der relativ instabilen Öle: siehe Kap. V.4.

Versuch 40b:	Umsetzung in THF
--------------	------------------

In einer Mischung aus 2.1 g 70-proz.  $\text{HClO}_4$  und 25 ml THF werden 8.00 g (50.0 mmol)  $\text{LiClO}_4$  gelöst. Man kühlt auf  $0^\circ\text{C}$  ab und versetzt mit 880 mg (20.0 mmol) Acetaldehyd. Dann werden 1.20 g (7.50 mmol) 45 in 5 ml THF innerhalb von 10 min zugetropft, wobei sich die Lösung zunächst gelb, später dunkel verfärbt. Nach 25 min wird das Eisbad entfernt und 2 d bei Raumtemp. weitergerührt.

Man dekantiert die tiefgrüne Lösung vom schwarzen Niederschlag ab und gießt auf 40 ml 10-proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung. Nach Beendigung der Gasentwicklung gibt man 50 ml Ether und 5 ml PE zu und trennt die wäßrige Phase ab. Die grün gefärbte organische Phase wird noch zweimal mit je 25 ml Wasser und einmal mit 25 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel und unlöslichen Rückständen (Nachwaschen mit THF) wird eine gelbliche, klare Lösung erhalten. Abziehen des Solvens liefert 139 mg eines bräunlichen, harzigen, weitgehend unlöslichen Rückstands. Ebenso kann der o.g. harte, klumpenförmige Niederschlag nicht charakterisiert werden. Um diesen aus dem Reaktionsgefäß zu entfernen, muß er vorsichtig mit wenigen ml einer Mischung aus konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Perhydrol ( $v/v = 1:1$ ) bis zur Auflösung versetzt werden.

## VII.5. Semiempirische Berechnungen

Die Berechnungen wurden von Dr. P. Kreitmeier mit der semiempirischen PM3-Methode und dem Programm VAMP 4.5<sup>23</sup> mit Standardeinstellungen (closed shell, RHF-Methode, EF-Optimierung) durchgeführt.

Die PM3-Methode (Parameter wurden Lit.<sup>105)</sup> entnommen) wurde wegen der im allgemeinen besseren Parametrisierung des Phosphors gewählt. Alle Startstrukturen wurden mit dem Programm Hyperchem im MM2-Kraftfeld voroptimiert; die gefundenen Minimumstrukturen wurden durch Schwingungsanalysen charakterisiert.

---

<sup>23</sup> entwickelt von T. CLARK, Erlangen



## VIII. Literaturverzeichnis

- 1) G.P. Moss  
*Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 779
- 2) E. Hückel  
*Z. Physik* **1931**, 70, 204  
*Z. Physik* **1932**, 76, 628
- 3) A.R. Battersby, C.J.R. Fookes, G.W.J. Matcham, E. McDonald  
*Nature (London)* **1980**, 285, 17
- 4) P. Karlson  
*Kurzes Lehrbuch der Biochemie*, 14. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart **1990**, S. 37
- 5) A.M. Del C. Battle (Hrsg.)  
*Porphyrins and Porphyrias. Ethioopathogenesis, Clinics and Treatment*,  
Pergamon Press, Oxford **1980**
- 6) T.J. Dougherty  
*Photochem. Photobiol.* **1987**, 45, 879
- 7) C. Tanielian, G. Heinrich, A. Entezami  
*J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1988**, 1197
- 8) H. Brunner, H. Obermeier  
*Angew. Chem.* **1994**, 106, 2305 [*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2214]
- 9) A.P. Hamilton. J.-M. Lehn, J.L. Sessler  
*J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1984**, 311  
*J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5158

- 10) M. Veyrat, O. Maury, F. Faverjon, D.E. Over, R. Ramasseul, J.C. Marchon,  
J. Turowska-Tyrk, W.R. Scheidt  
*Angew. Chem.* **1994**, 106, 200 [*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 220]
- 11) J. Simon, P. Bassoul in  
*Phthalocyanines, Properties and Applications, Vol. 2*, VCH, New York **1993**, S. 223  
(Hrsg.: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever)
- 12) M. Hanack  
*Chimia* **1983**, 37, 238
- 13) R.J.M. Nolte, S.J. Picken, C.F. van Nostrum  
*Angew. Chem.* **1994**, 106, 2298 [*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2173]
- 14) H. Fischer, K. Zeile  
*Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 468, 98
- 15) H. Fischer, W. Gleim  
*Liebigs Ann. Chem.* **1935**, 521, 157
- 16) P. Rothmund  
*J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2010  
*J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 625
- 17) D. Dolphin (Hrsg.)  
*The Porphyrins, Vol. I-VII*, Academic Press, New York **1978-1979**
- 18) G.B. Arsenault, E. Bullock, S.F. MacDonald  
*J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4384
- 19) A.W. Johnson, I.T. Kay  
*J. Chem. Soc.* **1961**, 2418

- 20) J.M. Gilles, J.F.M. Oth, F. Sondheimer, E.P. Woo  
*J. Chem. Soc. B* **1971**, 2177
- 21) M. Gosmann, B. Franck  
*Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1107 [*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1100]
- 22) N. Jux, P. Koch, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel  
*Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1429 [*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1385]
- 23) E. Vogel, N. Jux, E. Rodriguez-Val, J. Lex, H. Schmickler  
*Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1431 [*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1387]
- 24) B. Franck, G. Knübel  
*Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1203 [*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1170]
- 25) E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex  
*Angew. Chem.* **1986**, *98*, 262 [*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 257]
- 26) E. Vogel, P. Röhrig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex  
*Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1683 [*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1651]
- 27) E. Vogel, J. Dörr, A. Herrmann, J. Lex, H. Schmickler, P. Walgenbach, J.P. Gisselbrecht, M. Grass  
*Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1667 [*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1597]
- 28) T.H. Chan, B.S. Ong  
*J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1748
- 29) W. Rosen, T.A. Del Danno  
*J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8051
- 30) E.P. Kyba, C.W. Hudson, M.J. McPhaul, A.M. John  
*J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8053

- 31) E.P. Kyba, R.E. Davis, M.A. Fox, C.N. Clubb, S.T. Liu, G.A. Reitz, V.J. Scheuler,  
R.P. Kashyap  
*Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1647
- 32) U. Striebl  
*Dissertation*, Universität Regensburg **1993**
- 33) S.R. Ditto, R.J. Card, P.D. Davis, D.C. Neckers  
*J. Org. Chem.* **1979**, 44, 894
- 34) D.E. Pearson, M.G. Frazer, V.S. Frazer, L.C. Washburn  
*Synthesis* **1976**, 621
- 35) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto  
*J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4587
- 36) W. Voskuil, J.F. Arens  
*Rec. Trav. chim.* **1963**, 82, 302
- 37) S.H. Metzger, O.H. Basedow, A.F. Isbell  
*J. Org. Chem.* **1964**, 29, 627
- 38) P.C. Crofts, D.M. Parker  
*J. Chem. Soc. C* **1970**, 332
- 39) V. Ramanathan, R. Levine  
*J. Org. Chem.* **1962**, 27, 1216
- 40) D.W. Allen, P. Heatley, B.G. Hutley, M.T.J. Mellor  
*J. Chem. Soc., Perkin Trans I* **1976**, 2529
- 41) E. Lindner, H. Rauleder, C. Scheytt, H.A. Mayer, W. Hiller, R. Fawzi, P. Wegner  
*Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 632



- 42) T.L. Cairns, B.C. McKusick, V. Weinmayr  
*J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1270
- 43) W.H. Brown, H. Sawatzky  
*Canad. J. Chem.* **1956**, *34*, 1147
- 44) E. Meier  
*persönliche Mitteilung*
- 45) A. Cahours  
*Liebigs Ann. Chem.* **1849**, *69*, 87
- 46) E. Baumann, E. Fromm  
*Chem. Ber.* **1891**, *24*, 3598
- 47) Y.K. Yur'ev, D. Ekkhardt  
*Zh. Obshch. Khim.* **1961**, *31*, 3536
- 48) D.H. Wadsworth, O.E. Schupp, E.J. Seus, J.A. Ford  
*J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 680
- 49) C.E. Loader, C.J. Timmons  
*J. Chem. Soc. C* **1967**, 1677
- 50) G.M. Badger, J.H. Bowie, J.A. Elix, G.E. Lewis, U.P. Singh  
*Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 2669
- 51) A.A. Zimmerman, C.M. Orlando, M.H. Gianni, K. Weiss  
*J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 73
- 52) E. Reimann, E. Hargasser  
*Arch. Pharm.* **1989**, *322*, 159

- 53) M. Königseder  
*Diplomarbeit, Universität Regensburg 1994*
- 54) M.H. Gianni, E.L. Strogyn, C.M. Orlando  
*J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 1385
- 55) J.E. McMurry  
*Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513
- 56) T. Stoiber  
*Diplomarbeit, Universität Regensburg 1992*
- 57) M. Ahmed, O. Meth-Cohn  
*J. Chem. Soc. C* **1971**, 2104
- 58) D.J. Chadwick, C. Willbe  
*J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1977**, 887
- 59) L. Brandsma, H. Verkuijsse  
*Preparative Polar Organometallic Chemistry I*, Springer Verlag, Berlin **1987**
- 60) H. Saikachi, H. Ogawa, K. Sato  
*Chem Pharm. Bull.* **1971**, 19, 97
- 61) H. Sauer  
*Laborjournal*
- 62) A.J. Ashe  
*J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3293
- 63) D. Seyferth, M.A. Weiner  
*J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3538

- 64) G. Bähr, S. Pawlenko in  
*Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, 4. Auflage, Bd. XIII/6,  
Thieme Verlag, Stuttgart 1978
- 65) H. Gilman, S.D. Rosenberg  
*J. Org. Chem.* **1953**, 18, 680
- 66) O. Buchman, M. Grosjean, J. Nasielskii  
*Bl. Soc. Chim. Belg.* **1962**, 71, 467
- 67) D. Seyferth, C. Sarafidis, A.B. Evnin  
*J. Organometal. Chem.* **1964**, 2, 417
- 68) D.W. Allen, B.G. Hutley, T.C. Rich  
*J. Chem. Soc., Perkin Trans II* **1973**, 820
- 69) T.M. Cresp, M.V. Sargent  
*J. Chem. Soc., Perkin Trans I* **1973**, 1786
- 70) M. Hafner  
*Diplomarbeit*, Universität Regensburg **1995**
- 71) F. Kneidl  
*Dissertation*, Universität Regensburg **1975**
- 72) P. Ruggli  
*Liebigs Ann. Chem.* **1912**, 92, 392
- 73) F. Vögtle  
*Chem. Ztg.* **1972**, 96, 396
- 74) C. Galli, L. Mandolini  
*J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1982**, 251

- 75) E. Hammerschmidt, H. Schlüter, F. Vögtle  
*J. Chem. Res. (S)* **1980**, 86
- 76) F. Fastrez  
*Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 419
- 77) B. König, M. Rödel, P. Bubenitschek, P.G. Jones, I. Thondorf  
*J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7406
- 78) D. Wittenberg, H. Gilman  
*J. Org. Chem.* **1958**, 23, 1063
- 79) G. Märkl, H. Hauptmann, A. Merz  
*J. Organomet. Chem.* **1983**, 249, 335
- 80) C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, D. Neibecker  
*J. Organomet. Chem.* **1982**, 231, 361
- 81) B. König, M. Rödel, P. Bubenitschek, P.G. Jones  
*Angew. Chem.* **1995**, 107, 752 [*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 661]
- 82) G. Märkl, A. Merz  
*Tetrahedron Lett.* **1971**, 12, 1215
- 83) K.H. Heier  
*Dissertation*, Universität Würzburg **1974**
- 84) N.K. Bliznyuk, Z.N. Kvasha, A.F. Kolomiets  
*Zh. Obshch. Khim.* **1967**, 37, 840
- 85) J. Reindl  
*Dissertation*, Universität Regensburg **1991**

- 86) K. Sasse in  
*Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. XII/1,*  
Thieme Verlag, Stuttgart 1963
- 87) G.M. Kosolapoff, L. Maier  
*Organic Phosphorus Compounds, Vol. 4, Wiley, New York 1972*
- 88) M. Sander  
*Chem. Ber. 1960, 93, 1220*
- 89) M.J. Kabachnik, E.N. Tsvetkov, C.-Y. Chang  
*Zh. Obshch. Khim. 1962, 32, 3340*
- 90) P.A. Stewart, S. Trippett  
*J. Chem. Soc. D 1970, 1279*
- 91) B.A. Arbuzov, N.I. Rispoloshenskij  
*Izv. Akad. S.S.S.R. 1952, 854 [C. A. 1953, 47, 9903]*
- 92) G. Märkl, D.E. Fischer, H. Olbrich  
*Tetrahedron Lett. 1970, 11, 645*
- 93) J.E. Hodgkins, E.O. Megarity  
*J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 5322*
- 94) W. Kuchen, H. Buchwald  
*Angew. Chem. 1957, 69, 307*
- 95) I.N. Darby, K. Yamamoto, F. Sondheimer  
*J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 248*
- 96) J.-H. Fuhrhop, S. Besecke, J. Subramanian, C. Mengersen, D. Riesner  
*J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 7141*

- 97) H. Dietl  
*Dissertation, Universität Regensburg 1995*
- 98) F. Wingle in  
*Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. VII/2a,*  
*Thieme Verlag, Stuttgart 1973*
- 99) M.J. Jorgenson  
*Org. Reactions 1971, 18, 2*
- 100) T.M. Cresp, M.V. Sargent  
*J. Chem. Soc., Perkin Trans I 1973, 2961*
- 101) U. Michael, A.B. Hörnfeldt  
*Tetrahedron Lett. 1970, 60, 5219*
- 102) A.G. Sverker Högberg, M. Weber  
*Acta Chem. Scand. B 1983, 37, 55*
- 103) R. Ehrl  
*Diplomarbeit, Universität Regensburg 1995*
- 104) D.D. Perrin, W.L.I. Armago, D.R. Perrin  
*Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press, New York 1980*
- 105) J.J.P. Stewart  
*J. Comput. Chem. 1989, 10, 209 u. 221*  
*J. Comput. Chem. 1991, 12, 320*







## IX. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für das angenehme Arbeitsklima bedanken.

### *Insbesondere gilt mein Dank*

den Herren G. Adolin und O. Gietl (†) für die gewissenhafte Darstellung wichtiger Ausgangsverbindungen und die Beratung in labortechnischen Fragen

Herrn K. Döring für die zuverlässige Versorgung mit Laborchemikalien, Glasgeräten und Getränken

Frau B. Paulus für die Aufnahme der UV-Spektren

Herrn Dr. T. Burgemeister und seinen Mitarbeitern für Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren

den Herren Dr. K.K. Mayer, J. Kiermeier, E. Fischer und W. Söllner für Aufnahme und Diskussion der Massenspektren

Frau I. Esprester und den Herren G. Wandering und H. Schüller für die Durchführung der Elementaranalysen

den Herren Dr. E. Eibler und R. Vasold für die Unterstützung bei der Durchführung von HPLC-Untersuchungen

Herrn Dr. P. Kreitmeier für die Durchführung von HPLC-Untersuchungen und der semi-empirischen Berechnungen sowie fachliche Diskussionen

Frau H. Kratochwil für ihre stete Hilfsbereitschaft in organisatorischen Fragen

sowie ganz besonders meinen Labor- und BürokollegInnen M. Reiß, E. Meier (inkl. Cosima), U. Schairer, H. Sauer (auch für fachliche Diskussionen sowie das Korrekturlesen der Arbeit), T. Zollitsch, A. Ibrahim sowie D. Jordan, A. Baur und A. Pöll.

Sie trugen wesentlich zu dem meist heiteren, bisweilen auch etwas turbulenten Arbeitsklima bei, das im Laboralltag für die nötige Zerstreuung sorgte.

