

ArH), 6.52 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H, NH), 6.30 (dd, $J = 6.0$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1H, Glucal-H1), 5.35–5.32 (m, 2H), 5.25 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 5.15 (m, 2H), 4.99–4.92 (m, 3H), 4.86–4.52 (m, 14H), 4.45 (dd, $J = 7.91$ Hz, $J = 2.4$ Hz, 1H), 4.32–4.23 (m, 3H), 4.22 (m, 1H), 4.17 (d, $J = 10.1$ Hz, 1H), 4.08–3.84 (m, 18H), 3.79–3.73 (m, 2H), 3.66 (m, 1H), 3.55 (t, $J = 6$ Hz, 1H), 3.50 (dd, $J = 9.7$ Hz, $J = 2.8$ Hz, 1H), 1.33 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, Fucose-CH₃), 1.31 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H, Fucose-CH₃), 1.20–0.98 (m, 84H, 4 × Si(iPr)₃); ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 145.66$ (C=O), 132.72, 131.48, 131.45, 131.28, 131.16, 130.77, 130.48, 121.31, 120.11, 119.86, 119.78, 119.25, 95.63, 94.70, 91.37, 89.64, 89.31, 86.52, 73.38, 72.24, 71.00, 70.71, 70.37, 69.80, 69.59, 69.06, 68.23, 67.92, 67.38, 67.10, 66.49, 65.67, 65.33, 64.60, 64.34, 64.03, 63.45, 63.30, 59.46, 58.83, 58.37, 54.45, 53.32, 49.86, 19.67 (Fucose-C6), 18.42 (Fucose-C6), 9.55, 9.48, 9.45, 9.31, 9.23, 3.82, 3.70, 3.64; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3491.9$ (OH), 3030.1, 2941.2, 2865.5, 1835.8, 1819.5, 1649.8, 1496.2, 1462.3, 1349.9, 1245.5, 1155.2, 1095.1, 1049.4, 882.2, 734.8, 692.0 cm⁻¹; [α]_D²⁵ = -33.8 ($c = 2.0$ in CH₂Cl₂); FAB-HRMS (¹²C₁₂₀¹³CH₁₇₉NNaO₂₉SSi₄): ber.: 2278.1292; gef.: 2278.1296.

17: ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): $\delta = 6.00$ (m, 1H, CH₂CH=CH₂), 5.37 (dd, $J = 1.6$ Hz, $J = 7.3$ Hz, 1H, CH₂CH=CH₂), 5.20 (dd, $J = 1.6$ Hz, $J = 9.5$ Hz, 1H, CH₂CH=CH₂), 5.18 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H, Fucose-H1), 5.10 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H, Fucose-H1), 4.64 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 4.45 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 4.43–4.23 (m, 2H), 4.27 (dd, $J = 9.3$ Hz, $J = 10.6$ Hz, 1H), 4.23–4.11 (m, 2H), 4.02–3.29 (m, 31H), 2.06 (s, 3H, NAc), 1.31 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, Fucose-CH₃), 1.29 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, Fucose-CH₃); ¹³C-NMR (CD₃OD): $\delta = 173.20$ (C=O), 135.73 (CH₂CH=CH₂), 117.51 (CH₂CH=CH₂), 105.13, 103.30, 102.49, 101.62, 99.63, 96.86, 80.79, 80.67, 78.44, 76.67, 76.49, 75.89, 74.80, 74.59, 73.94, 73.61, 73.40, 71.55, 71.38, 71.16, 70.96, 70.42, 70.26, 70.14, 67.77, 67.30, 67.21, 62.79, 62.34, 61.99, 55.54, 22.97 (NCOCH₃), 16.65 (2 × Fucose-C₆); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3376.6$ (OH), 2924.2, 1652.5 (C=O), 1383.1, 1032.4 cm⁻¹; [α]_D²⁵ = -12.8 ($c = 0.25$ in MeOH); FAB-HRMS (C₄₁H₆₉NNaO₂₉): ber.: 1062.3853; gef.: 1062.3837.

Eingegangen am 9. März 1994 [Z 6745]

- [1] V. Behar, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 14.
- [2] Alternative Methoden für die Synthese von Le^b-Oligosacchariden: a) S. S. Rana, J. J. Barlow, K. L. Matta, *Carbohydr. Res.* **1981**, *96*, 231; b) U. Spohr, R. U. Lemieux, *Carbohydr. Res.* **1988**, *174*, 211.
- [3] T. Borén, P. Falk, K. A. Roth, G. Larson, S. Normark, *Science*, **1993**, *262*, 1892.
- [4] J. Alper, *Science* **1993**, *260*, 159.
- [5] a) D. Y. Graham, G. M. Lew, P. D. Klein, D. G. Evans, D. J. Evans, Z. A. Saeed, H. M. Malaty, *Ann. Intern. Med.* **1992**, *116*, 705; b) E. Hentschel, G. Brandstatter, B. Dragosics, A. M. Hirschl, H. Nemeq, K. Schutze, M. Tauffer, H. Wurzer, *N. Engl. J. Med.* **1993**, *328*, 308.
- [6] N. Sharon in *The Lectins: Properties, Functions and Applications in Biology and Medicine* (Hrsg.: I. E. Liener, N. Sharon, I. J. Goldstein), Academic Press, New York, **1986**, S. 494–525.
- [7] a) S. J. Danishefsky, K. F. McClure, J. T. Randolph, R. B. Ruggeri, *Science* **1993**, *260*, 1307. Weitere Literatur zu polymeren Trägern in der Oligosaccharidsynthese: b) G. H. Veenman, S. Noterman, R. M. J. Liskamp, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6695; c) A. Malik, H. Bauer, J. Tschakert, W. Voelter, *Chem. Ztg.* **1990**, *114*, 371; d) J. M. J. Fréchet in *Polymer-Supported Reactions in Organic Synthesis* (Hrsg.: P. Hodge, D. C. Sherrington), Wiley, Chichester, **1980**, Kapitel 8.
- [8] Kürzlich fanden van Boom et al. (C. M. Timmers, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1993**, *112*, 609), daß die Glycosylierung eines bestimmten Acceptors mit dem α -Epoxid von 3,4,6-Tri-*O*-benzyl-D-glucal nur ein 4:1-Gemisch von β - und α -verbrückten Disacchariden gibt. Das Nebenprodukt war zuvor nicht gefunden worden [12], da es sich bei der chromatographischen Analyse wie der Ausgangsglycosylacceptor verhält. Nach den Ergebnissen von van Boom et al. ist mit einem komplizierteren Acceptor das β -Glycosid deutlich bevorzugt. Erst nach unserer ersten Veröffentlichung zu diesem Thema wurde klar, daß das Epoxid von 3,4,6-Tri-*O*-benzyl-D-glucal ein sehr problematischer Glycosyldonor ist. Wir hatten ihn gelegentlich eingesetzt und dabei geringe Ausbeuten an α -Glycosid erhalten. Die Schlussfolgerung, daß das Auftreten von α -Glycosiden bei einigen Synthesen in Lösung den Wert der Festphasenmethode, bei der ganz andere Schutzgruppen verwendet werden, mindert, ist voreilig, wie wir an anderer Stelle zeigen werden.
- [9] Anwendung dieser Strategie bei der Synthese eines komplexen Saponins: J. T. Randolph, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8473.
- [10] Das verwendete Trägermaterial war mit 1% Divinylbenzol vernetztes Polystyrol. Es wurde nach bekannten Methoden funktionalisiert: T.-H. Chan, W.-Q. Huang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 909; M. J. Farrall, J. M. J. Fréchet, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3877.
- [11] R. W. Murray, R. Jayaraman, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2847.
- [12] R. L. Halcomb, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6661.
- [13] K. C. Nicolau, C. W. Hummel, Y. Iwabuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3126.
- [14] Da wir die Azaglycosylierung mit komplexen Acceptoren noch nicht im Festphasenmodus durchführen können, gehen wir an diesem Punkt zur Synthese in Lösung über.

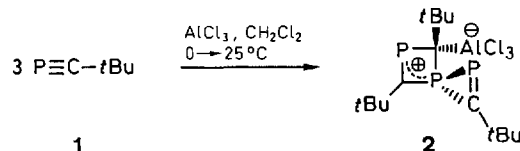
- [15] D. A. Griffith, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5811.
- [16] S. J. Danishefsky, K. Koseki, D. A. Griffith, J. Gervay, J. M. Peterson, F. E. McDonald, T. Oriyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8331.
- [17] M. A. Bernstein, L. D. Hall, *Carbohydr. Res.* **1980**, *78*, C1.
- [18] Vgl. A. Giannini, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 178.
- [19] Neure Veröffentlichung zur chemoenzymatischen Synthese eines Glycopeptids auf einem festen Träger: M. Schuster, P. Wang, J. C. Paulson, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1135.

Erste Kohlenstoff-Phosphor-Aluminium-Käfige; Cyclooligomerisierung von Phosphaalkinen mit Trialkylaluminium-Verbindungen**

Bernhard Breit, Andreas Hoffmann, Uwe Bergsträßer, Louis Ricard, François Mathey und Manfred Regitz*

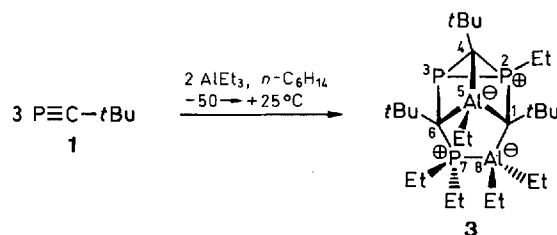
Professor Reinhard Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich haben wir gefunden, daß sich das Phosphaalkin **1** mit Aluminiumtrichlorid im Molverhältnis 3:1 unter Einbau der Lewis-Säure zum stabilen Komplex **2** spirocyclotrimerisieren läßt. Entfernt man das Metallhalogenid durch Zugabe von Dimethylsulfoxid in Gegenwart eines weiteren Äquivalents **1**, so gelingt der gezielte Aufbau von käfigartigen Phosphaalkincyclotetrameren^[1].



In der vorliegenden Mitteilung informieren wir über völlig andersartige Cyclooligomerisierungsprozesse von **1** mit Triethylaluminium: Unter Einbau der Lewis-Säure werden überraschenderweise hochselektiv Polycyclen erhalten, deren Zusammensetzung vom gewählten Solvens abhängt.

Läßt man das Reaktionsgemisch aus dem Phosphaalkin **1** und Triethylaluminium (Molverhältnis 3:2) in *n*-Hexan von -50 °C auf Raumtemperatur kommen, so kann man in 91proz. Ausbeute die Kohlenstoff-Phosphor-Aluminium-Verbindung **3**



[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dr. B. Breit, Dipl.-Chem. A. Hoffmann, Dr. U. Bergsträßer
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern
Telefax: Int. + 631/205-2187
Dr. L. Ricard, Prof. Dr. F. Mathey
Ecole Polytechnique, Département de Chimie, D.C.F.G.
F-91128 Palaiseau (Frankreich)

[**] Phosphorverbindungen, 77. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 76. Mitteilung: W. Eisfeld, U. Bergsträßer, M. Slany, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1527–1530.

isolieren; Polycyclen dieser Elementkombination waren bisher unbekannt^[2].

Die Zusammensetzung von **3** geht schon aus dem ¹H-NMR-Spektrum hervor: Drei *tert*-Butylgruppen stehen sechs Ethylgruppen gegenüber, die magnetisch nicht äquivalent sind (Tabelle 1). In Einklang mit der Struktur von **3** ist auch das ³¹P-NMR-Spektrum mit drei Hochfeldabsorptionen^[3], die λ³σ³- sowie λ⁴σ⁴-Phosphor anzeigen mit den gegenseitigen Kopplungen (Tabelle 1). Im ¹³C-NMR-Spektrum der gleichen Verbindung findet man Absorptionen für die Gerüstkohlenstoffatome zwischen δ = 32.8 und 68.3, wobei das Hochfeldsignal mit seinen beiden

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Käfigverbindungen **3** und **4** [a].

3: ¹H-NMR (400.1 MHz): δ = 0.47–0.66 (m, 6H, AlCH₂CH₃), 1.02–2.30 (m, 24H, AlCH₂CH₃/PCH₂CH₃), 1.41, 1.54 (jeweils s, jeweils 9H, C(CH₃)₃), 1.66 (d, ⁴J(P,H) = 0.6 Hz, 9H, C(CH₃)₃); ¹³C-NMR: δ = 4.2 (m, breit, 2 × AlCH₂CH₃), 8.2 (s, breit, AlCH₂CH₃), 8.8 (dd, ²J(P,C) = 13.2, ³J(P,C) = 7.6 Hz, PCH₂CH₃), 10.0, 10.2 (jeweils s, AlCH₂CH₃), 10.9 (d, ²J(P,C) = 5.1 Hz, PCH₂CH₃), 11.1 (d, ²J(P,C) = 4.9 Hz, PCH₂CH₃), 11.3 (s, AlCH₂CH₃), 20.3 (d, ¹J(P,C) = 17.6 Hz, PCH₂CH₃), 20.8 (d, ¹J(P,C) = 8.3 Hz, PCH₂CH₃), 24.2 (pseudo-t, ¹J(P,C) = 12.3 Hz, PCH₂CH₃), 32.8 (dd, ¹J(P,C) = 51.8 und 23.4 Hz, C4), 34.6 (dd, ³J(P,C) = 8.3, ⁴J(P,C) = 3.8 Hz, C(CH₃)₃), 34.8 (dd, ³J(P,C) = 8.4 und 5.0 Hz, C(CH₃)₃), 35.2 (d, ²J(P,C) = 6.1 Hz, C(CH₃)₃), 36.6 (d, ³J(P,C) = 13.7 Hz, C(CH₃)₃), 37.0 (dd, ²J(P,C) = 9.7 und 3.3 Hz, C(CH₃)₃), 40.3 (d, ²J(P,C) = 7.9 Hz, C(CH₃)₃), 45.8 (m, C1), 68.3 (m, C6); ³¹P-NMR: δ = -147.3 (dd, ¹J(P,P) = 162.9, ²J(P,P) = 21.7 Hz, P3), -61.6 (d, ¹J(P,P) = 162.9 Hz, P2), -1.2 (d, ²J(P,P) = 21.7 Hz, P7).

4: ¹H-NMR (400.1 MHz): δ = 0.55 (q, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2H, AlCH₂CH₃), 0.97–1.06 (m, 6H, 2 × PCH₂CH₃), 1.22 (s, 18H, 2 × C(CH₃)₃), 1.40 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.43 (t, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 3H, AlCH₂CH₃), 1.47 (d, ⁴J(P,H) = 0.9 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.69–1.78 (m, 4H, 2 × PCH₂CH₃); ¹³C-NMR: δ = 0.8 (m, breit, AlCH₂CH₃), 10.3 (d, ³J(P,C) = 2.6 Hz, AlCH₂CH₃), 12.8 (d, ²J(P,C) = 4.1 Hz, 2 × PCH₂CH₃), 26.6 (dd, ¹J(P,C) = 22.0, ³J(P,C) = 2.2 Hz, 2 × PCH₂CH₃), 32.4 (dd, ³J(P,C) = 11.4 und 7.2 Hz, C(CH₃)₃), 33.4 (d, ²J(P,C) = 4.8 Hz, C(CH₃)₃), 35.2–35.4 (m, 3 × C(CH₃)₃), 35.6 (d, ²J(P,C) = 12.1 Hz, C(CH₃)₃), 36.4 (dd, ²J(P,C) = 8.8 und 3.8 Hz, 2 × C(CH₃)₃), 44.0–44.6 (m, breit, C5/C9), 59.3 (d, breit, ¹J(P,C) = 39.8 Hz, C2), 108.0 (d, breit, ¹J(P,C) = 40.9 Hz, C7); ³¹P-NMR: δ = -32.8 (m, P6), -1.0 (d, breit, ²J(P,P) = 122.0 Hz, P3), +87.1 (ddd, ¹J(P,P) = 320.6, ²J(P,P) = 122.0 und 14.4 Hz, P1), +208.0 (dd, ¹J(P,P) = 320.6, ²J(P,P) = 10.8 Hz, P8).

[a] ¹H- (TMS), ¹³C- (100.6 MHz, TMS) und ³¹P-NMR-Spektren (80.8 MHz, 85proz. H₃PO₄) in C₆D₆. Numerierung der Atome wie in den Formeln.

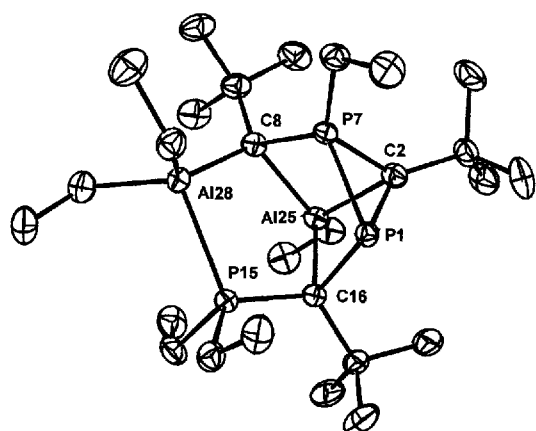
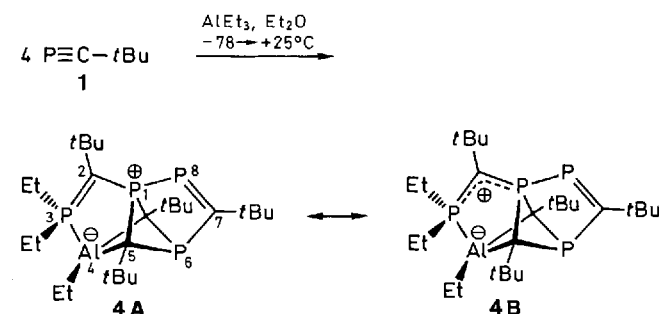


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P7 2.1672(6), P1-C2 1.905(2), P1-C16 1.903(2), P7-C2 1.770(2), P7-C8 1.757(2), P15-Al28 2.4538(7), P15-C16 1.816(2), Al25-C2 2.115(2), Al25-C8 2.105(2), Al25-C16 2.075(2), Al28-C8 2.035(2); P7-P1-C2 51.04(6), P7-P1-C16 102.26(6), C2-P1-C16 97.71(8), P1-P7-C2 56.79(6), P1-P7-C8 111.05(6), C2-P7-C8 108.95(8), Al28-P15-C16 107.60(6), C2-Al25-C8 85.76(7), C2-Al25-C16 86.37(7), P1-C2-P7 72.17(7), P1-C2-Al25 84.83(7), P7-C2-Al25 80.65(7), P7-C8-Al25 81.22(7), P7-C8-Al28 103.18(8), Al25-C8-Al28 114.29(8), P1-C16-P15 107.66(9), C8-Al25-C16 100.91(7), P15-Al28-C8 94.67(5), P1-C16-Al25 85.98(7), P15-C16-Al25 108.59(8).

¹J(P,C)-Kopplungen (51.8 und 23.4 Hz) eindeutig C4 zuzuordnen ist. Die Wanderung von drei Al-Ethylgruppen zu Phosphoratomen äußert sich durch deutliche Tieffeldverschiebungen sowie das Auftreten von ¹J(P,C)-Kopplungen für die betroffenen Methylenkohlenstoffatome.

Die endgültige Absicherung der Struktur der Käfigverbindung **3** gelang durch Kristallstrukturanalyse (Abb. 1)^[4,5]. Nahezu alle Strukturdaten einschließlich des P15-Al28-Abstandes (2.4538 Å) liegen im Erwartungsbereich^[6]. Ausnahmen sind nur die Bindungslängen P7-C8 (1.757 Å) und P7-C2 (1.770 Å), die vergleichsweise kurz sind^[7]. (Man beachte die unterschiedliche Numerierung der Atome in Formeln und Abbildungen.)

Setzt man **1** mit AlEt₃ in Diethylether anstatt in *n*-Hexan um, so erhält man den Kohlenstoff-Phosphor-Aluminium-Polycyclus **4** in 74proz. Ausbeute, wenn man die Reaktanten im Molverhältnis 4:1 verwendet; es gibt keine ³¹P-NMR-Hinweise auf die Bildung von **3** als Nebenprodukt.



Das gleiche Verhältnis der Reaktionspartner ist auch dem ¹H-NMR-Spektrum von **4** zu entnehmen (Tabelle 1). Im Gegensatz zu **3** fällt auf, daß zumindest ein Phosphoratom λ³σ²-Konfiguration hat (δ = 208.0)^[8]; es ist sowohl durch ¹J(P,P)- als auch durch ²J(P,P)-Kopplung (320.6 bzw. 10.8 Hz) zum Doppeldublet aufgespalten. Hiermit korrespondiert die Resonanz von C7 bei δ = 108.0 mit einer typischen P-Kopplung von 40.9 Hz. Die zweite P-C-Doppelbindung von **4** hat Methylengphosphorcharakter; daß der ylidische Kohlenstoff bei δ = 59.3 in Resonanz tritt, ist akzeptabel^[9]. Eine relative Hochfeldlage von P3 (δ = -1.0) ist auf den abschirmenden Effekt des benachbarten Aluminatrestes zurückzuführen. Der Oniumphosphor P1 (δ = 87.1) weist die erwarteten Kopplungen zu P8 und P3^[10] (Tabelle 1) auf. Der λ³σ³-Phosphor P6 absorbiert erwartungsgemäß bei hohem Feld (δ = -32.8). Wie bei **3** deuten auch beim Tetracyclus **4** Tieffeldverschiebung und ¹J(P,C)-Kopplungen für die ursprünglich Al-gebundenen Methylenkohlenstoffatome auf die Ethylwanderung zum Phosphor hin.

Letztere und auch die Konstitution des Reaktionsproduktes wird durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt (Abb. 2)^[5,11]. Diese zeigt, daß Aluminium, alle Phosphoratome sowie die Kohlenstoffatome C1 und C4 in einer Ebene liegen^[12]. Mit 1.651 Å liegt der P3-C4-Abstand im P-C-Doppelbindungsbereich^[13]. Andererseits sprechen die etwa gleichgroßen Bindungslängen P4-C1 und P1-C1 mit 1.743 bzw. 1.713 Å für eine weitgehende Delokalisierung der positiven Ladung über die PCP-Einheit gemäß **4A** ↔ **4B**; sie liegen zwischen denen von P-C-Einfach-^[6] und -Doppelbindungen^[14].

Die Frage nach dem Bildungsmechanismus der beiden grundverschiedenen Produkte **3** und **4** kann nicht abschließend beantwortet werden. Wahrscheinlich greift zunächst die Lewis-Säure am Phosphaalkin-Kohlenstoff von **1** angriff^[11]. Durch [1,2]-Ethylverschiebung entsteht dann Et-P = C(*t*Bu)(AlEt₂).

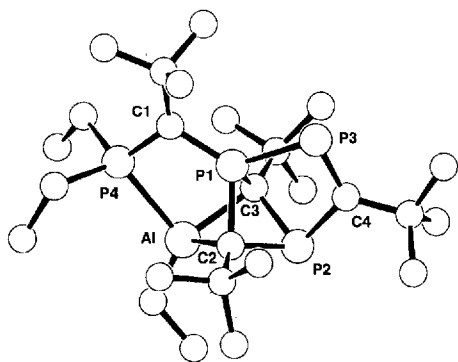


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall (SCHAKAL-Plot). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P4-A1 2.441(3), C3-A1 2.038(6), P1-C1 1.713(6), P2-C2 1.853(6), P1-C3 1.813(6), P3-C4 1.651(6), P3-P1 2.235(2), C2-A1 2.039(6), P4-C1 1.743(6), P1-C2 1.834(6), P2-C3 1.868(6), P2-C4 1.917(6); C1-P1-P3 122.2(2), C3-P2-C2 78.2(3), C4-P2-C3 98.8(3), C1-P4-A1 95.5(2), C3-A1-P4 95.5(2), P2-C2-P1 86.1(3), A1-C2-P2 89.5(3), P2-C3-P1 86.3(3), A1-C3-P2 89.1(3), P3-C4-P2 116.9(3), C2-P1-P3 103.5(2), C2-P1-C1 120.1(3), C3-P1-P3 103.1(2), C3-P1-C1 119.3(3), C4-P2-C2 100.2(3), C4-P3-P1 88.6(2), C2-A1-P4 96.7(2), C3-A1-C2 70.2(2), P4-C1-P1 105.0(3), A1-C2-P1 81.8(2), A1-C3-P1 82.3(2).

Spätestens nach dessen analoger 1,2-Addition an ein weiteres Äquivalent **1** muß sich die Reaktion verzweigen.

Daß **4** nur ein Äquivalent, **3** dagegen zwei Äquivalente Lewis-Säure enthält, muß man der blockierenden Wirkung der Lewis-Base Diethylether zuschreiben.

Arbeitsvorschriften

3: Zur Lösung von Triethylaluminium (0.23 g, 2.0 mmol) in *n*-Hexan (3 mL) tropft man unter Rühren bei -50°C (Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß) die Lösung des Phosphaalkins **1** [15] (0.35 g, 3.5 mmol) in *n*-Hexan (3 mL). Nach Auftauen auf 25°C während 12 h wird bei $25^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mbar eingedampft und der Rückstand bei -78°C in wenig *n*-Hexan zur Kristallisation belassen. Ausbeute: 0.48 g (91%) farblose Kristalle; Schmp. 175°C .

4: Zur Lösung von Triethylaluminium (0.11 g, 1.0 mmol) in Diethylether (3 mL) tropft man unter Rühren bei -78°C (Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß) die Lösung des Phosphaalkins **1** [15] (0.40 g, 4.0 mmol) in Diethylether (3 mL). Auftauen auf 25°C während 12 h und Eindampfen bei $25^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mbar nach weiteren 36 h liefert ein rötlich-braunes Öl. Ausbeute: 0.38 g (74%); aus wenig *n*-Hexan oder Diethylether rötlich-braune Kristalle vom Schmp. 168°C .

Eingegangen am 12. Februar 1994 [Z 6688]

- [1] B. Breit, U. Bergsträßer, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1043–1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1055–1058.
- [2] 2-(1-Adamantyl)-1-phosphaacetylen (**1**, 1-Ad statt *t*Bu) reagiert analog mit Triethylaluminium; dies gilt auch für Umsetzungen von **1** mit Trimethyl- und Tri-*n*-propylaluminium. – **3:** ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -151.0$ bis -136.8 (dd, $^1J(\text{P,P}) = 152.4$ – 162.8 , $^2J(\text{P,P}) = 21.9$ – 33.4 Hz, P3), -75.0 bis -59.9 (d, $^1J(\text{P,P}) = 152.4$ – 162.8 Hz, P2), -27.9 bis $+0.6$ (d, $^2J(\text{P,P}) = 21.9$ – 33.4 Hz, P7).
- [3] J. G. Verkade, L. D. Quin, *Phosphorus-31-NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH, Deerfield Beach, **1987**.
- [4] Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator; **3:** $\text{C}_{27}\text{H}_{57}\text{Al}_2\text{P}_3$, $M = 528.6$ (aus *n*-Hexan umkristallisiert): monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 11.433(1)$, $b = 17.290(2)$, $c = 15.830(2)$ Å; $\beta = 96.48(1)^{\circ}$; $V = 3109(1)$ Å 3 ; $Z = 4$; $\rho_{\text{ver.}} = 1.129$ g cm $^{-3}$; $\mu = 23.8$ cm $^{-1}$; $F(000) = 1088$; Meßtemperatur $T = -150^{\circ}\text{C}$; 4615 unabhängige Reflexe wurden gemessen, von denen 4152 mit $F^2 \geq 3.0 \sigma(F^2)$ beobachtet und zur Strukturverfeinerung herangezogen wurden. Anzahl der Parameter 289. Das endgültige Strukturmodell konvergiert bei $R = 0.033$ und $R_w = 0.061$ und zeigt in der Differenz-Fourier-Synthese ein Maximum von $0.31(5)$ eÅ $^{-3}$ und ein Minimum von $0.00(5)$ eÅ $^{-3}$. Die Lagen der H-Atome wurden geometrisch berechnet und im letzten Zyklus der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung berücksichtigt.
- [5] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58074 angefordert werden.
- [6] A. H. Cowley, R. A. Jonas, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. C. Bott, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1504–1505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1409–1410; J. F. Janik, E. N. Duebler, W. F. McNamara, M. Westerhausen, R. T. Paine, *Organometallics* **1989**, *8*, 506–514.

- [7] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1–19.
- [8] Zur NMR-Spektroskopie von Phosphaalkenen siehe K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 463 ff.
- [9] E. Breitmeier, W. Voelter, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, VCH, Weinheim, **1987**, S. 247 ff.
- [10] R. Appel, U. Baumeister, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2275–2284; H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, *ibid.* **1981**, *114*, 1428–1441.
- [11] Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Vollmatrix-Verfeinerung; **4:** $\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{AlP}_4$; $M = 514.8$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 10.10(1)$, $b = 16.58(1)$, $c = 18.31(3)$ Å; $\beta = 92.32(7)^{\circ}$; $V = 3063(6)$ Å 3 ; $\mu = 2.9$ cm $^{-1}$; $F(000) = 1216$; $\rho_{\text{ver.}} = 1.220$ g cm $^{-3}$; 5371 Reflexe wurden gemessen, von denen 3210 mit $I > 2\sigma(I)$ beobachtet und zur Strukturverfeinerung herangezogen wurden. Anzahl der Parameter 343. Das endgültige Strukturmodell konvergiert bei $R = 0.0852$ und $R_w = 0.0662$ und zeigt in der Differenz-Fourier-Synthese ein Maximum von 0.41 eÅ $^{-3}$ und ein Minimum von -0.37 eÅ $^{-3}$. Die Lagen der H-Atome wurden mit einem fixierten C-H-Abstand von 1.08 Å und gruppenweise gleichen Temperaturfaktoren berechnet. Die größte effektive Standardabweichung lag bei 0.206 .
- [12] Abweichungen von einer durch die zuvor genannten Atome definierten Kleinste-Quadrate-Ebene sind kleiner als 0.011 Å.
- [13] R. Hoffmann, D. B. Boyd, S. Z. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3929–3936.
- [14] R. Appel in Lit. [8], S. 160, zit. Lit.
- [15] Synthesen von **1** in Lit. [8], S. 59–63; optimale Ausbeuten liefert die Vorschrift von W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1645–1652.

Lumineszierende Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Komplexe eines verzweigten makrocyclischen Liganden mit 2,2'-Bipyridineinheiten im Makrocyclus und Phosphinsäureestereinheiten in den Seitengruppen**

Nanda Sabbatini*, Massimo Guardigli, Fabrizio Bolletta, Ilse Manet und Raymond Ziessel*

Lanthanoid-Ionen, insbesondere Eu^{3+} und Tb^{3+} , interessieren als lumineszierende Spezies für Fluoreszenz-Immunoassays (FIAs), denn die lange Lebensdauer ihrer emittierenden Zustände ermöglicht es, die Empfindlichkeit dieser Assays über zeitaufgelöste Messungen zu steigern^[1]. Die Ionen Eu^{3+} und Tb^{3+} haben jedoch niedrige Absorptionskoeffizienten^[2], so daß ihre direkte Anregung nur geringe Lumineszenzintensitäten ergibt. Zur Überwindung dieses Problems wurden Komplexe aus diesen Ionen und starken Chromophoren als Liganden hergestellt, bei denen ein Energietransfer vom angeregten Liganden zum Metall-Ion eine intensive Lumineszenz bewirkt.

Eu^{3+} -Chelatkomplexe waren die ersten im Hinblick auf Anwendung als Lumineszenzmarker untersuchten Lanthanoidkomplexe^[3]. Diese Verbindungen werden in großem Umfang in handelsüblichen FIA-Ausrüstungen verwendet, aber ihr praktischer Nutzen wird eingeschränkt durch a) die Benutzung zweier Chelatliganden, b) die Unlöslichkeit des lumineszierenden Chelatkomplexes in Wasser, dem für den FIA relevanten Lösungsmittel, und c) die Notwendigkeit, das chelatisierte Ion vor der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zu schützen^[3].

* Prof. Dr. N. Sabbatini, Dipl.-Chem. M. Guardigli, Prof. Dr. F. Bolletta, Dipl.-Chem. I. Manet
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“, Università degli Studi di Bologna
Via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)
Telefax: Int. + 51/259-456

Dr. R. Ziessel
Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg

** Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (Italien) und vom Centre National de la Recherche Scientifique (Frankreich) gefördert.