

[18]-1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diphosphino-Kronenether ¹⁾
[18]-1,4,10,13-Tetrathia-7,16-diphosphino-Kronenether

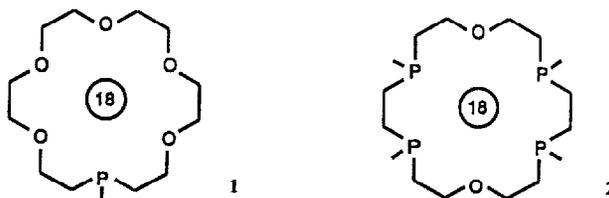
G. Märkl* und M. Hoferer

Institut für Organische Chemie der Universität, Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg.

Summary: The title compounds are accessible in a one-step synthesis by reaction of dilithiophosphides with 1,2-bis-(2-chloroethoxy)-ethane resp. 1,2-bis-(2-chloroethylthio)-ethane. A multistep-synthesis starts out from tribenzylphosphine.

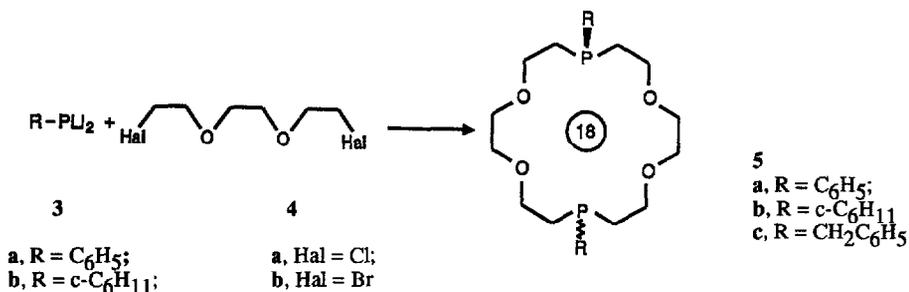
Während eine ganze Reihe von Polyphosphino-Makrocyclen (z.B. 9- bzw. 11-gliedrige Trisphosphino- und 12- bzw. 14-gliedrige Tetrakisphosphino-Ringsysteme) bekannt sind, wurden bislang nur wenige Kronenether und Thiakronenether, in denen ein bzw. mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome durch Phosphinreste ersetzt sind, beschrieben.

Im wesentlichen sind dies die vom [18]-Kronenether-6 sich ableitenden Mono- bzw. Tetraphosphakronenether **1** ³⁾ bzw. **2** ^{4,5)} als bisbenzanellierte Derivate:



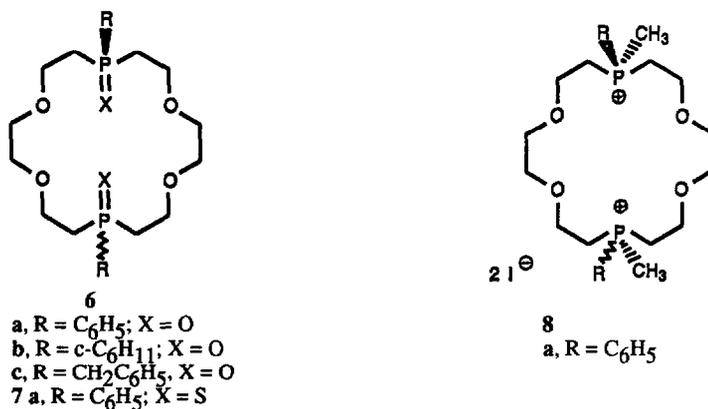
Wir berichten hier über einfache Einstufensynthesen ("one pot" Synthesen) von nichtanellierten [18]-Kronenethern-6, in denen zwei Sauerstoff- bzw. Schwefelatome (in den [18]-Thiakronenethern-6) durch Phosphinphosphoratome ersetzt sind.

Das aus Phenylphosphin mit *n*-BuLi leicht zugängliche Dilithiumphosphid **3a** reagiert mit dem Dichlorid des Triethylenglykols (1,2-Bis-(2-chlorethoxy)-ethan) **4a** bei 0 °C in THF unter Beachtung des Verdünnungsprinzips zur P,P'-Diphenyl-[18]-krone[OOPOOP] **5a** ¹⁾.



5a, Ausb. 8-13%, farblose Blättchen, Fp = 113-114 °C (Ethylacetat); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃), δ = 2.01-2.11 (m, 4H, P-CH₂); 2.28-2.40 (m, 4H, P-CH₂); 3.49-3.72 (m, 16H, -CH₂O-); EI-MS (70 eV), m/z = 448.5, M⁺, ³¹P-NMR, δ = -27.9 (s);

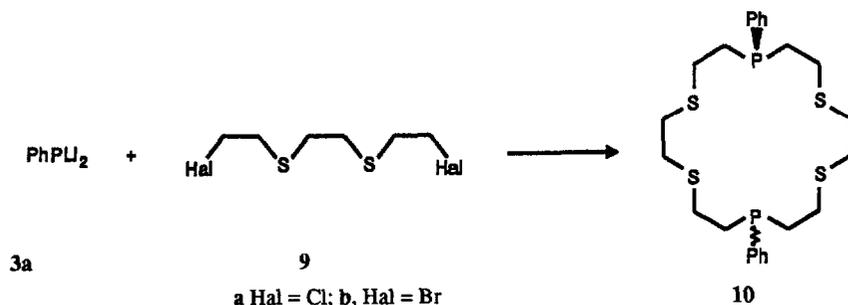
Wegen der Inversionsstabilität des pyramidalen Phosphors sind für diese Diphosphakrone syn- und anti-Isomere zu erwarten; welche Diastereomeren in **5** vorliegen, kann generell noch nicht entschieden werden. Der Diphosphakrone **5a** läßt sich durch H₂O₂/Aceton glatt in das Bisoxid **6a**, durch Schwefel in Benzol in das Bissulfid **7a** und mit Methyljodid in das Bismethylphosphoniumsalz **8a** überführen ⁶⁾



Für die Phosphin-oxide, -sulfide wie für die Phosphoniumsalze sind ebenso wie für **5** diastereomere syn-/anti-Isomere möglich, die z.T. auch beobachtet werden; eine Trennung und Zuordnung war auch hier noch nicht möglich.

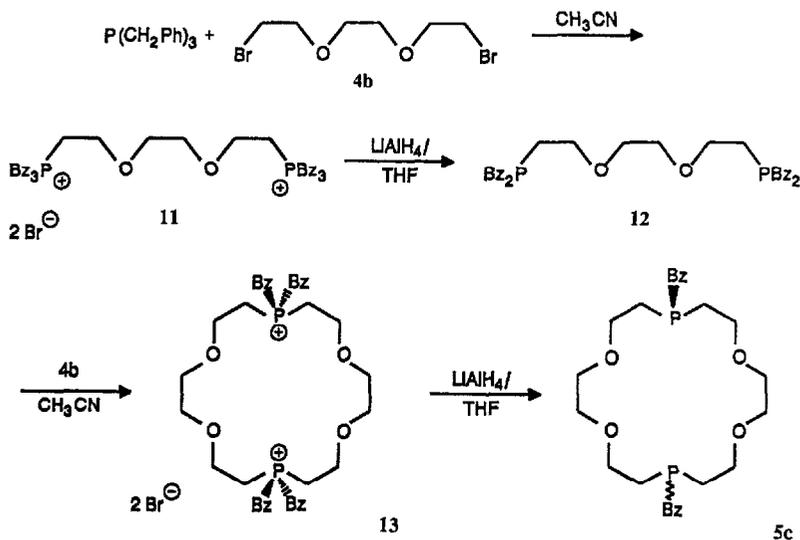
Cyclohexylphosphin reagiert als Dilithiophosphid **3b** mit dem 1,2-Bis-(2-chlorethoxy)-ethan **4a**, wenn auch in geringer Ausbeute, zur Diphosphatetraoxakrone **5b**, die als Bis-phosphinoxid **6b** isoliert wurde ⁷⁾.

Mit dem 1,2-Bis-(2-chlorethylthio)-ethan **9a** reagiert PhPLi₂ (**3a**) in THF bei 0 °C unter Beachtung des Verdünnungsprinzips zur Diphosphatetrathiakrone **10** (P,P'-Diphenyl-[18]-krone[SSPSSP]):



α -**10**, Ausb. 4 %, Fp = 108-109 °C, farblose Nadeln (Benzol/Cyclohexan); **FD-MS** (CH_2Cl_2), 512.5, (M^+); $^1\text{H-NMR}$, $\delta = 2.07\text{-}2.14$ (m, 8H, P- CH_2 -); 2.61-2.68 (m, 8H, - CH_2 -S-); 2.74-2.80 (m, 8H, -S- CH_2 - CH_2 -S-); $^{31}\text{P-NMR}$, $\delta = -24.64$ (s); β -**10**, Ausb. 6 %, Fp = 75-76 °C (Benzol/Cyclohexan), **FD-MS** (CH_2Cl_2), 513.5, ($[\text{MH}]^+$);

Eine interessante, verallgemeinerungsfähige mehrstufige Synthese für Diphospha-[18]-kronenether ist nachstehend formuliert.



Tribenzylphosphin reagiert mit 1,2-Bis-(2-bromethoxy)-ethan (**4b**) in siedendem Acetonitril zum Bisphosphoniumsalz **11**¹⁵⁾ (Hexa-P-benzyl-P,P'-(3,6-dioxa-octan-1,8-diyl)-bis-phosphonium-dibromid), das sich mit LiAlH_4 in siedendem THF praktisch quantitativ zum Tetra-P-benzyl-bisphosphan **12**¹⁵⁾ reduzieren läßt. Das Bisphosphan **12** reagiert mit einem zweiten Mol **4b**, bei Beachtung des Verdünnungsprinzips, zum 7,7,16,16-Tetrabenzyl-[18]-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diphosphoniumdibromid-kronenether **13**¹⁵⁾, der sich durch LiAlH_4 zum P,P'-Dibenzyl-[18]-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diphosphino-kronenether **5c** debenzilyeren läßt.

5c, Ausb. 20 %, Fp 107-108 °C (Ethanol), farblose Nadeln; EI-MS (70 eV), $m/z = 385$ ($[M^+ - C_7H_7]$); 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$), $\delta = 1.67-1.78$ (m, 8H, P- CH_2-CH_2); 1.88-2.00 (m, 4H, P- CH_2Ph); 3.50-3.74 (m, 16H, $-CH_2O-$).

Die Diphospha-[18]-kronenether **5** wie auch **10** bilden mit $FeCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ stabile Komplexe (z.B. **5a**· $FeCl_2$, gelbes Pulver, Fp 196 °C; **5a**· $CoCl_2$, blaue Kristalle, Fp 206 °C; **5a**· $NiCl_2$, rotes Pulver, Fp 214 °C). Die Umsetzung mit Übergangsmetallcarbonylen bieten kein einheitliches Bild, **5a** reagiert z.B. mit $Mo(CO)_5$ THF zu einem Gemisch von **5a**· $Mo(CO)_5$ (Fp 122-124 °C) und **5a**· $Mo(CO)_3$ (Fp ~ 136 °C).

Die photometrische Bestimmung der Assoziationskonstanten K_a der Bisphosphinoxide **6a** - **6c** mit Alkalimetallpikraten⁸⁾ zeigt, daß die stabilsten Komplexe mit Li^{\oplus} und Na^{\oplus} gebildet werden.

Literaturverzeichnis

- 1) Rationelle Nomenklatur: 7,16-Di-R-1,4,10,13-tetra-oxa-7,16-diphospha-cyclooctadecan, entsprechend der von L. Wei [2] vorgeschlagenen Trivialnomenklatur lautet die Bezeichnung [18]-Krone (P_2O_4), hier wird allerdings keine Aussage über die Reihenfolge der Heteroatome gemacht; Herr Dr. G. Penzlin, Beilstein-Institut, Frankfurt, dem wir für die Nomenklatur-Diskussion danken, schlägt deshalb als Kurzform vor. P,P'-Di-R-[18]-krone(OOPOOP).
- 2) L. Wei, A. Bell, S. Warner, I.D. Williams, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8302.
- 3) A. Van Zon, G.J. Torny, J.H.G. Frijs, *J. Royal Neth. Chem. Soc.* **1983**, *102*, 326; C.A. **1983**, *99*, 122552 w.
- 4) M. Ciampolini et al, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1980**, 177; *Inorganica Chimica Acta* **1980**, *45*, L 239; *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 489; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 575, 2265.
- 5) M. Ciampolini, *Pure & Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1429.
- 6) **6a**, Ausb. 78 %, Fp = 145-147 °C farblose Kristalle (Aceton), 1H -NMR, $\delta = 2.32-2.82$ (m, 8H, P- CH_2); 3.40-3.96 (m, 16H, $-CH_2-O-$); ^{31}P -NMR, $\delta = +40.30$ (s), +40.14 (s), aus der Integration ergibt sich ein Isomerenverhältnis von 8:1.
7a, Ausb. 87 %, Fp = 193-195 °C, farblose Kristalle (Toluol/Cyclohexan), 1H -NMR, $\delta = 2.35-2.79$ (m, 8H, P- CH_2); 3.38-3.57 (m, 4H, $-CH_2-O-$), 3.86-4.01 (m, 12H, $-CH_2-O-$); ^{31}P -NMR, $\delta = +43.57$ (s).
8a Ausb. 89 %, Fp = 218-220 °C, farblose Blättchen (Ethanol/Ether), 1H -NMR, $\delta = 2.46$ (d, $^2J(P/H) = 14.6$ Hz, $P^{\oplus}-CH_3$), 2.47 (d, $^2J(P/H) = 14.6$ Hz, $P^{\oplus}-CH_3$); ^{31}P -NMR, $\delta = +29.61$ (s), +29.86 (s), aus der Integration ergibt sich ein Isomerenverhältnis von 4:1.
- 7) **6b**, Ausb. 4 %, Fp = 189-190 °C (Benzol); FD-MS ($CHCl_3$), 493.5, ($[MH]^+$); 1H -NMR, $\delta = 1.23-1.91$ (m, 22H, $c-C_6H_{11}$); 2.05-2.25 (m, 8H, P- CH_2); 3.58-3.92 (m, 16H, $-CH_2-O-$); ^{31}P -NMR, $\delta = +48.78$ (s).
- 8) L.J. Kaplan, G.R. Weisma, D.J. Cram, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2226.

(Received in Germany 9 April 1992)