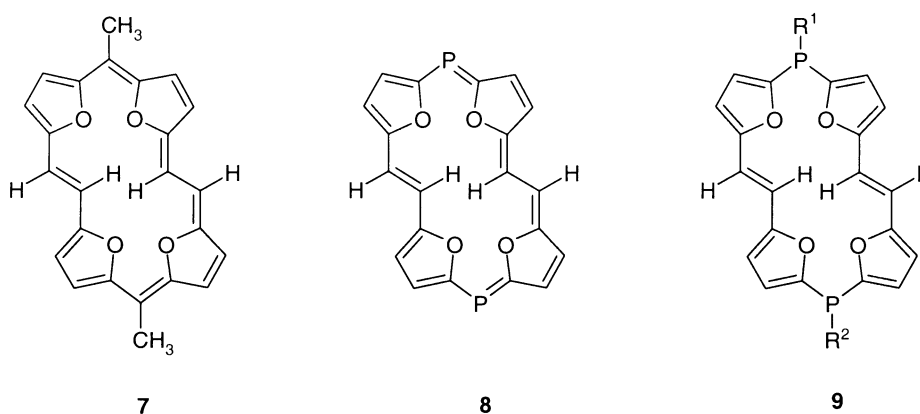


Abbildung 2.



**9a**, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Ph; **9b**, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = *t*Bu; **9c**, R<sup>1</sup> = *t*Bu, R<sup>2</sup> = Ph; **9d**, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = -CH<sub>2</sub>Ph;  
**9e**, R<sup>1</sup> = -CH<sub>2</sub>Ph, R<sup>2</sup> = Ph.

Abbildung 3.

sind u. W. bislang nicht bekannt. Formal können Phospha[20]annulene **1** und Phospha[18]porphyrine **2** diskutiert werden, bei denen der Pyrrolstickstoff durch  $\lambda^3\sigma^3$ - und  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor, die Pyrrol- also durch Phosphol-Bausteine ersetzt sind. Alternativ können auch Phospha[20]annulene **3**

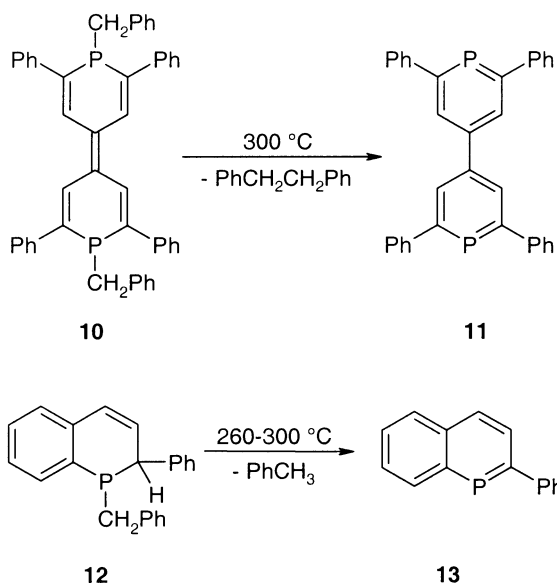
und Phospha[18]porphyrine **4** in Betracht gezogen werden, bei denen *meso*-Methin-C-Atome durch  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor ersetzt sind (Abb. 1).

Mathey<sup>13</sup> beschrieb mit den Silacalix[*n*]phosphinen **5** einen ersten Phosphamakrocyclus mit  $\lambda^3\sigma^2(sp^2)$ Phosphor, in dem vier  $\lambda^3$ -Phosphinin-Bausteine durch SiMe<sub>2</sub>-Brücken verknüpft sind (Abb. 2). Das Tetraphospha[28]annulene (6.0.6.0) (**6**) des Typs 1 wurde ebenfalls erstmals von Mathey et al.<sup>14</sup> dargestellt.

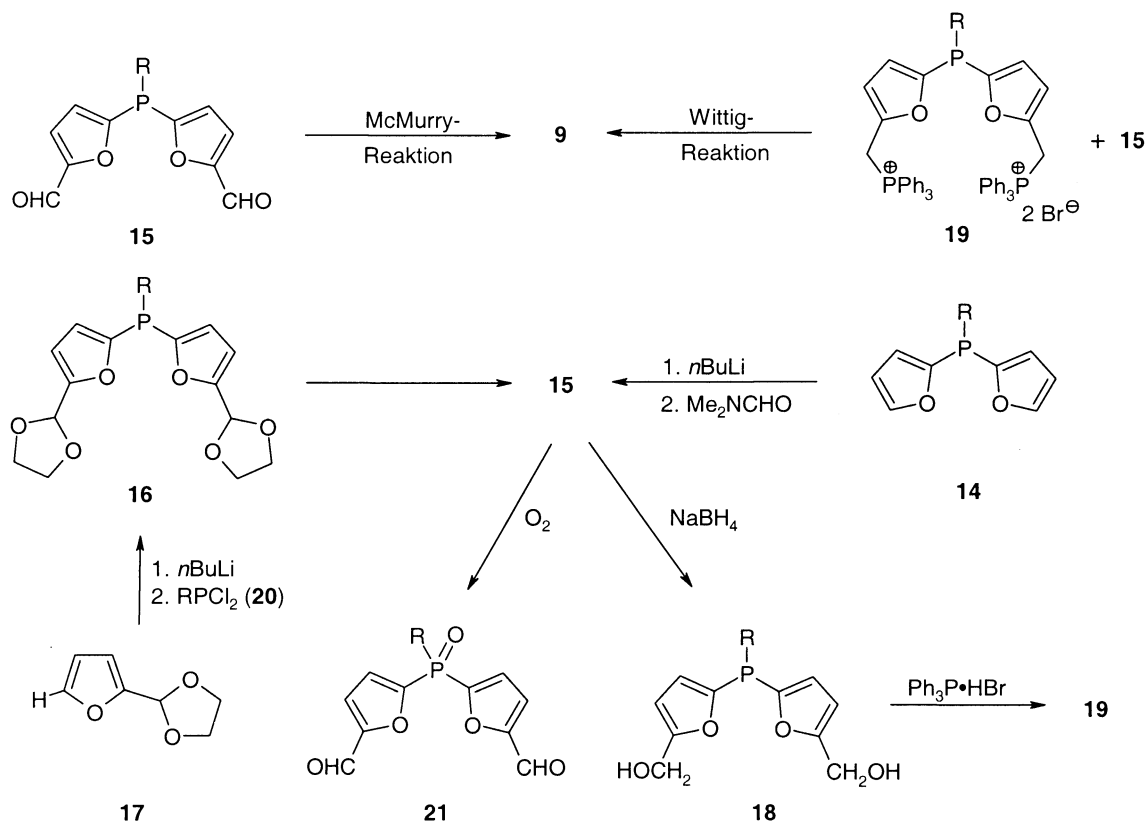
Semiempirische Rechnungen haben gezeigt, dass der Kovalenzradius des Phosphors in den Phospha[18]porphyrinen **2** bzw. **4** wahrscheinlich die Ausbildung planarer und damit aromatischer Systeme verhindert. Wir haben deshalb entschieden, die Synthese der aufgeweiteten Diphospha[22]porphyrine(2.1.2.1) zu untersuchen.

8,19-Dimethyl-tetraepoxy[22]annulene(2.1.2.1) (**7**)<sup>15</sup> ist ein planares, diatropes aromatisches System. Es konnte deshalb erwartet werden, dass das aufgeweitete 5,16- $\lambda^3\sigma^2, \lambda^3\sigma^2$ -Diphospha[22]porphyrin(2.1.2.1) (**8**) ebenfalls planar und ein 22  $\pi$ -aromatisches System ist (Abb. 3).

Die Strategie für die Synthese von **8** basiert auf den experimentellen Befunden in der  $\lambda^3$ -Phosphininchemie,<sup>16</sup> nach denen 1,4- und 1,2-Dihydrophosphinine, z. B. **10**<sup>17</sup> oder **12**<sup>18</sup> mit geeigneten radikalischen Abgangsgruppen



Schema 1.



Schema 2.

(Benzyl- oder *t*Butyl) bei Temperaturen zwischen 200 und 300°C zu den  $\lambda^3$ -Phosphiniden, **11** bzw. **13** thermolysiert werden können (Schema 1).

Die im folgenden beschriebenen 5,16-Dialkyl(diaryl)-5,16-dihydro-5,16-diphosphatetraepoxy[22]-annulene(2.1.2.1) **9** sollten demnach mögliche Vorstufen für den Zugang zu 5,16- $\lambda^3\sigma^2, \lambda^3\sigma^2$ -Diphosphatetraepoxy-[22]-annulenen(2.1.2.1) (**8**) sein.

Für die Synthese von **9** kamen die McMurry-Reaktion des Dialdehyds **15** bzw. die cyclisierende Wittig-Reaktion von **15** mit den Bisyliden aus den Bisphoniumsalzen **19** in Betracht (Schema 2).

## 2. Ergebnisse

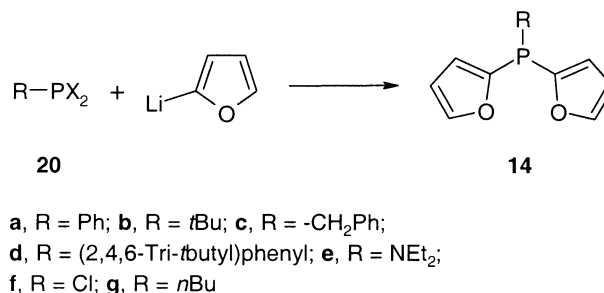
### 2.1. 5,5'-(Alkyl(aryl)phosphiniden)bis[2-furancarboxaldehyde] (**15**)

Die Dialdehyde **15** sind durch Formylierung der 2,2'-(Alkyl(aryl)phosphiniden)bisfurane **14** nach Metallierung mit *n*BuLi in 2,2'-Stellung und Reaktion mit Dimethylformamid sowie durch Umsetzung von Dichlorphosphanen **20** mit dem durch Metallierung von 2-Furanyl(1,3-dioxolan) **17** erhältlichen 5-Lithium-2-furanyl-(1,3-dioxolan) und anschließende Hydrolyse des Bisacetals **16** zugänglich. Eine effektive Synthese von **14** ist die Umsetzung von 2-Furyllithium mit Alkyl(aryl)dichlorphosphanen **20**. An Stelle der Halogenphosphane können auch entsprechende Phosphonigsäureester eingesetzt werden (Schema 3).

Von den eingesetzten Dichlorphosphanen ist **20b** durch Umsetzung von *t*Butyl-MgBr mit  $\text{PCl}_3$ <sup>20</sup>, **20c** durch Chlorierung von Benzylphosphan mit Phosgen, **20d** durch Umsetzung von (2,4,6-Tri-*t*butyl)phenyl-Li mit  $\text{PCl}_3$ <sup>21</sup> und **20e** durch Reaktion von Diethylamin mit  $\text{PCl}_3$ <sup>22</sup> zugänglich.

Zur Synthese von **14** wird zu der durch Metallierung von frisch destilliertem Furan mit *n*BuLi bei 0°C in Diethylether/THF (v/v=3:1) dargestellten Lösung von 2-Furyl-Li bei -60°C das frisch destillierte Dichlorphosphan in Ether zugetropft. Man rührt noch 2 h bei Raumtemperatur, zieht die Solventien ab und reinigt die tiefroten Rohöle durch Vakuumdestillation. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Daten zur Charakterisierung von **14** aufgeführt.

Das *N,N*-Diethylamino-di(2-furyl)phosphan **14e** kann durch Einwirkung von Chlorwasserstoff<sup>23</sup> in das Chlorphosphan **14f**, bei der Umsetzung mit *n*BuLi in das *n*Butyl-di(2-furyl)phosphan **14h** überführt werden. Die nicht kristallisierenden,



Schema 3.

Tabelle 1.

Verb.	R	Ausb. (%)	Sdp. (°C) 0.01 Torr	<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm)
<b>14a</b>	Ph <sup>19</sup>	77–80	105–109	–50.8
<b>14b</b>	<i>t</i> Bu <sup>19</sup>	71	62–66	–28.1
<b>14c</b>	CH <sub>2</sub> Ph <sup>a</sup>	63–80	57–60, Schmp. 49–51°C	–56.5
<b>14d</b>	(2,4,6-Tri- <i>t</i> butyl)phenyl	68	Schmp. 70–71°C	–39.7
<b>14e</b>	NEt <sub>2</sub> <sup>b</sup>	46	124–127	+10.5
<b>14f</b>	Cl <sup>b</sup> <sup>33</sup>	14	102–104/14 Torr	+87.7
<b>14 g</b>	<i>n</i> Bu	85	72–74; Schmp. ~35°C	–61.5

<sup>a</sup> Extrem luftempfindlich.

<sup>b</sup> Extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Tabelle 2.

Verb.	R	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Methode	<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} NMR δ (ppm)
<b>15a</b>	Ph	55	69–70	A	–43.4
<b>15b</b>	<i>t</i> Bu	64	91–93	A	–22.3
		67	89–90	B	
<b>15c</b>	CH <sub>2</sub> Ph	55–65	101–106	A	–49.5
<b>15g</b>	<i>n</i> Bu	71	112–114	A	–55.7
<b>16b</b>	<i>t</i> Bu	50	Gelbes, viskoses Öl	B	–24.4
<b>16e</b>	NEt <sub>2</sub>	33	Gelbes, viskoses Öl	B	–15.7

viskosen Öle können durch Oxidation (3-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Aceton) in die kristallinen Phosphanoxide **21** überführt werden (z. B. **21a**, R=Ph, Schmp. 124–125°C, Ausb. 70%; **21b**, R=*t*Bu, Schmp. 89–93°C, Ausb. 89%). In der Literatur wurde die Darstellung von **14f** kürzlich durch Umsetzung von PCl<sub>3</sub> mit Furyl-Li beschrieben.<sup>33</sup>

Zur Darstellung der 5,5'-(Alkyl(aryl)phosphiniden)bis-[2-furancarboxaldehyde] (**15**), werden die Phosphane **14** in Ether/THF (v/v=1:1) bei 0°C mit 2.5 Moläquivalenten *n*BuLi zu den 2,2'-Dilithiumverbindungen metalliert (Methode A). Zur Vervollständigung der Metallierung wird noch 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend tropft man bei 0°C 2.5 Moläquivalente Dimethylformamid in Ether zu. Die hydrolysierende Aufarbeitung liefert die Dialdehyde **15** als tiefrote, viskose Öle, die an Kieselgel mit Essigester/Petrolether (40–60°C) chromatographisch gereinigt werden. Man erhält **15** als hellgelbe Öle, die in der Kälte langsam kristallisieren. Nach Methode B wird 2-Furanyl-(1,3-dioxolan) **17** in Diethylether bei –78°C mit *n*BuLi metalliert, nach 1-stündiger Reaktionszeit gibt man das Dichlorphosphan **20** in Ether bei –78°C zu. Man lässt auf Raumtemperatur kommen und arbeitet hydrolysierend im basischen Milieu auf. Die roten, viskosen Öle der Bis-dioxolane **16** werden nach der sauren Hydrolyse zu **15** wie oben angegeben chromatographisch gereinigt. In Tabelle 2 sind die dargestellten Dialdehyde **15** sowie die nach Methode B zunächst erhaltenen 1,3-Dioxolanylderivate **16** aufgelistet.

Tabelle 3.

19	R	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	<sup>31</sup> P NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)	
				Phosphan-P	Phosphonium-P
<b>19a</b>	Ph	60	>150 (Zers.)	–47.4	+22.3
<b>19b</b>	<i>t</i> Bu	74	216–220 (Zers.)	–25.6	+21.8
<b>19c</b>	CH <sub>2</sub> Ph	61	236–238 (Zers.)	–54.9	+22.0

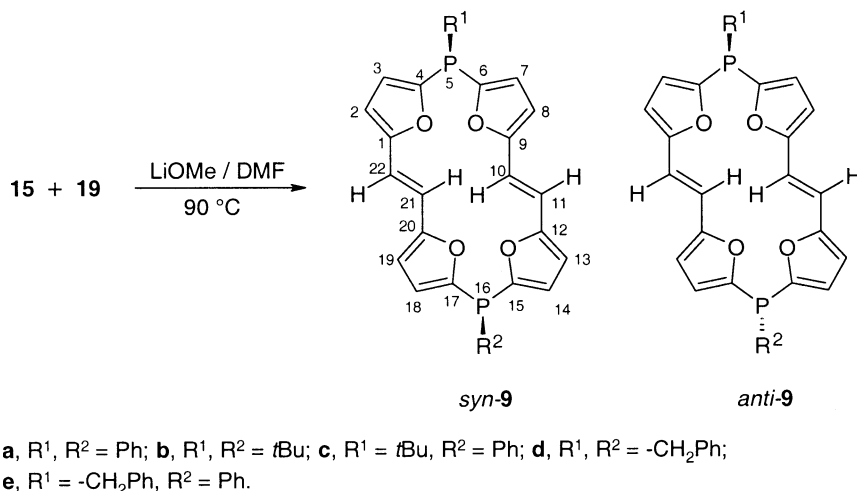
## 2.2. P,P'-[(Alkyl(aryl)phosphandiyl)bis(5,5'-furandiylmethyl)-bis(triphenylphosphoniumbromide)] (**19**)

Die Synthese der Bisphosphoniumsalze **19** gelingt über die aus den Dialdehyden **15** durch Reduktion mit NaBH<sub>4</sub> in Ethanol zugänglichen Bisalkohole **18** ((a) R=Ph; (b) R=*t*Bu; (c) R=–CH<sub>2</sub>Ph). Die Alkohole werden in 80–90-proz. Ausb. als hellgelbe Öle erhalten, deren weitere Reinigung sich für die Darstellung der Phosphoniumsalze als nicht notwendig erweist.

Die Darstellung von **19** erfolgt durch direkte 48–72 stdg. Umsetzung der Alkohole **18** mit Ph<sub>3</sub>P·HBr<sup>24,25</sup> bei 110°C in Sauerstoff-freiem Dimethylformamid. Nach dem Abziehen des DMF bei 0.1 Torr wird der Rückstand zunächst über wenig Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Ethylacetat abgefrittet. Die anfallenden roten Öle werden solange mit Diethylether/Ethanol (v/v=95:5) digeriert (24–48 h), bis die Salze als pulverförmige Produkte vorliegen (Tabelle 3).

## 2.3. Synthese der 5,16-Dialkyl(diaryl)-5,16-dihydro-5,16-diphospha-tetraepoxy[22]annulene(2.1.2.1) (**9**) durch cyclisierende Bis-Wittig-Reaktion der Dialdehyde **15** mit den Yliden aus den Bis-phosphoniumsalzen **19**

Zu äquimolaren Mengen der Dialdehyde **15** (2.5 mMol) und der Bisphosphoniumsalze **19** (2.5 mMol) in 1000 ml abs. DMF wird unter Reinststickstoff bei 90°C die frisch bereitete LiOMe-Lösung (aus 5.5 mMol Li-Pulver und



Schema 4.

250 ml abs. MeOH) innerhalb von 4 h zugetropft. Mit der über die Zeit von 4 h erzeugten Ylidlösung wird das Verdünnungsprinzip realisiert. Man rührt noch 48 h bei 90°C, lässt auf Raumtemperatur abkühlen und gießt auf 500 ml Eiswasser und 250 ml gesättigte wässrige NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Nach dem Versetzen mit 100 g NaCl wird 5mal mit jeweils 100 ml Ether extrahiert. Die Aufarbeitung liefert rote Öle, die bei der Chromatographie an Kieselgel mit Toluol nach der Abtrennung des Triphenylphosphinoxids die Dihydrotetraoxadiphosphorphyrine **9** als gelbe bis rote Pulver liefern (Schema 4).

(*E*-10,*E*-21)-5,16-Diphenyl-5,16-dihydro-5,16-diphosphatetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) (**9a**): Das durch Umsetzung des Dialdehyds **15a** mit dem Bisphosphoniumsalz **19a** als gelbes Pulver erhältliche **9a** wird aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH umkristallisiert, orangegelbe Kristalle, Schmp. 260–261°C, Ausb. 158 mg (11%).

Das Massenspektrum (EI, 70 eV), *m/z*=532 (100%, M<sup>+</sup>) bestätigt die Bildung von **9a**.

Die Farbe resultiert aus einer Endabsorption (UV (CH<sub>3</sub>CN)), λ<sub>max</sub> (ε): 264 (sh, 16000), 322 (45000), 336 (50000), 376 (sh, 10000) (siehe Abb. 7). Im <sup>31</sup>P NMR-Spek-

trum (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) treten zwei Signale im Verhältnis 5:1 auf, δ=-53.8 ppm und δ=-46.7 ppm, die auf das Vorliegen eines *syn/anti*-**9** Isomerengemisches schließen lassen.

Auf Grund von semiempirischen Rechnungen (siehe unten) wird das Hauptprodukt dem *syn*-Isomeren (*syn*-**9a**), das Nebenprodukt dem *anti*-Isomeren (*anti*-**9a**) zugeordnet.

*syn*-**9a**: 5.96 ppm (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub>=3.0 Hz, 4H, H-2, H-8, H-13, H-19), 6.80 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=3.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>=3.3 Hz, 4H, H-3, H-7, H-14, H-18), 6.91–7.02 (m, 4H, Phenyl-H), 7.52–7.57 (m, 6H, Phenyl-H); 7.09 (breites s, H-10, H-11, H-21, H-22).

Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) zeigt ein interessantes Phänomen. Der Befund, dass die Protonen der 1,2-Ethendiyl-Brücken als breites Singulett auftreten, muss auf Grund der temperaturabhängigen <sup>1</sup>H NMR-Spektren (siehe unten) so interpretiert werden, dass die *E*-Ethen-1,2-diyl-Brücken um die benachbarten σ-Bindungen an den Furanringen rotieren.

Wie wir mehrfach zeigen konnten, wird das Phänomen der Rotationsdynamik von *E*-Ethen-1,2-diylbrücken in makrocyclischen Ringsystemen bei entsprechender Stereochemie generell beobachtet. So rotieren im Tetraepoxy[24]annulen(2.2.2.2) **22** die *E*-Ethen-1,2-diylbrücken, die Dynamik ist erst bei -80°C eingefroren<sup>26</sup>. Auch im nicht cyclisch konjugierten 5,16-Dimethyl-5,16-dihydrotetraepoxy-[22]annulen(2.1.2.1) **23**<sup>15</sup> rotieren die *E*-Ethen-1,2-diyl-Brücken in Analogie zu **9** ebenfalls bis -80°C (Abb. 4).

(*E*-10,*E*-21)5,16-Di-*t*butyl-5,16-dihydro-5,16-diphosphatetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) (**9b**), R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=*t*Bu): Der Dialdehyd **15b** (2.0 mMol) und das Bisphosphoniumsalz **19b** (2.0 mMol) werden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Die Aufarbeitung liefert orangefarbene, tetragonale Blättchen (aus CHCl<sub>3</sub>/EtOH) Schmp. >250°C (Zers.), Ausb. 80 mg (80%). Das Diphosphan **9b** ist wesentlich sauerstoffempfindlicher als **9a**, die angegebenen Ausbeuten lassen sich nur erreichen, wenn sorgfältig unter Argon gearbeitet wird.

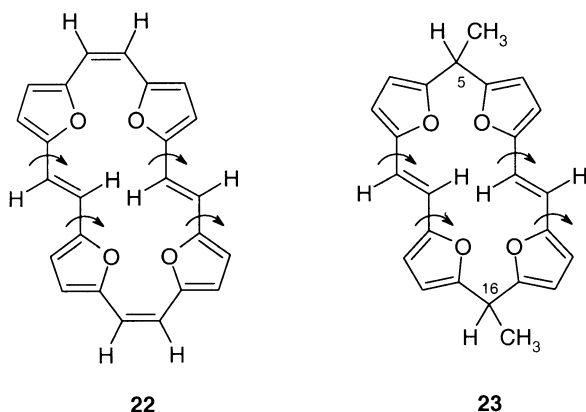


Abbildung 4.

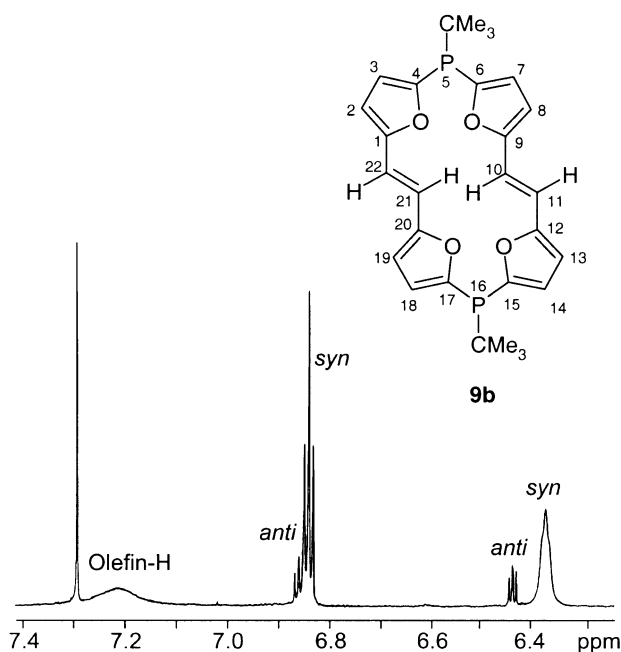


Abbildung 5.  $^1\text{H}$  NMR-Spektren von *syn-anti-9b* (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) bei  $20^\circ\text{C}$ .

Wie die glatte Thermolyse von 1-Benzyl-1,2-dihydro-1-phosphanaphthalin zum  $1\lambda^3$ -Phosphanaphthalin<sup>17,18</sup> und von 1-*n*-Butyl-2,4,6-triphenyl-1,2-dihydrophosphinin zum 2,4,6-Triphenyl- $\lambda^3$ -phosphinin<sup>27</sup> schon bei etwa  $150^\circ\text{C}$  zeigt, sollte sich **9b** unter Abspaltung von  $\cdot\text{C}_4\text{H}_9$  ( $\rightarrow\text{C}_4\text{H}_8 + (1/2)\text{H}_2$ ) zum 5,16-Diphospha-tetraepoxy[22]-annulen(2.1.2.1) **8** thermolysieren lassen. Das Massenspektrum von **9b** unterstützt diese Erwartung, da das Fragment  $m/z=378$  hoher relativer Intensität dem Kation  $8^+$  entspricht.

MS (EI, 70 eV):  $m/z=492$  (27,  $\text{M}^+$ ), 436 (29,  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ ), 435 (100,  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ), 380 (13,  $[\text{M}-2\text{C}_4\text{H}_8]^+$ ), 379 (60,  $[435-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ ), **378** (65,  $[435-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ).

Entsprechend der schlechten Abgangsgruppenqualität des Phenylrestes wird im Massenspektrum der Diphenylverbindung **9a** das Fragment  $m/z=378$  nicht beobachtet.

Das UV-Spektrum von **9b** ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $[\epsilon]=262$  (26500), 325 (sh, 28500), 338 (37000), 362 (sh, 8500), 382 (sh, 6000) (Abb. 7) zeigt eine relativ gute Übereinstimmung mit dem von *E,E*-5,16-Dihydro-5,16-dimethyl-tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) (**23**). Das  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) spricht auch hierfür das Vorliegen des *syn*-Isomeren,  $\delta=-31.1$  ppm und des *anti*-Isomeren,  $\delta=-28.1$  ppm im Verhältnis 6:1.

Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **9b** bei Raumtemperatur (Abb. 5) wird wie bei **9a** durch die Rotationsdynamik der *E,E*-1,2-Ethendiyl-Brücken bestimmt.

*syn-9b* 1.16 (d,  $^3J_{\text{PH}}=14.3$  Hz, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 6.37 (pt,  $^3J_{\text{HH}}=4$  Hz, H-2, H-8, H-13, H-19), 6.82 (pt,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=3.1$  Hz, 4H, H-3, H-7, H-14, H-18), 7.21 (breites s, 4H, H-10, H-11, H-21, H-22).

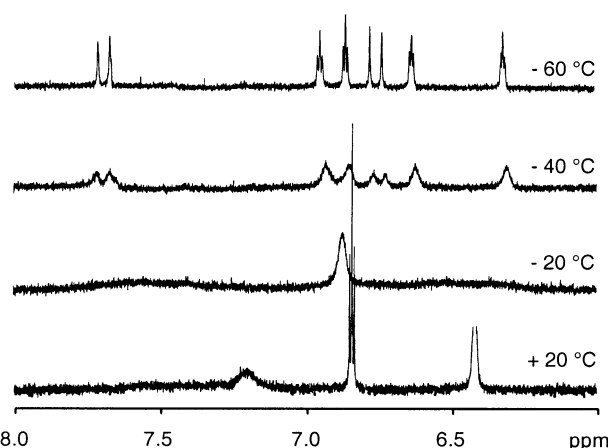


Abbildung 6.  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von *syn-9b* bei  $+20$ ,  $-20$ ,  $-40$  und  $-60^\circ\text{C}$ .

Die Protonen der Ethendiylbrücken H-10, H-11, H-21 und H-22 treten im *syn-9b* (86%) als breites Singulett bei 7.21 ppm auf, die Ethen-Protonensignale des *anti*-Isomeren (14%) werden von denen des *syn*-Isomeren verdeckt. Die den rotierenden Ethenbrücken benachbarten Furylprotonen H-2, H-8, H-13 und H-19 bei 6.37 ppm bilden ebenfalls ein stark verbreitertes Signal. Dass für die Protonen des *syn*-Isomeren nur ein Signalsatz beobachtet wird, spricht entweder für das ausschließliche Vorliegen des *syn(a,a)*-Isomeren oder für eine schnelle Äquilibrierung von *syn(a,a)* und *syn(e,e)*.

Bei kurzzeitiger Belichtung von *syn/anti-9b* mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{max}}=330$  nm) verschwinden im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum innerhalb weniger Minuten die Signale für das *anti*-Isomere durch Umwandlung in *syn-9b*.

Die Rotation der *E,E*-Ethendiyl-Brücken in **9b** wird durch Tieftemperatur- $^1\text{H}$  NMR-Messungen des reinen *syn*-Isomeren belegt. Abb. 6 zeigt die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren bei  $+20$ ,  $-20$ ,  $-40$  und  $-60^\circ\text{C}$ . Bei  $-20^\circ\text{C}$  verschwinden zunächst alle Signale bis auf ein breites Singulett bei 6.88 ppm, bei  $-60^\circ\text{C}$  ist die Rotation eingefroren. Für die Ethendiylprotonen tritt ein AB-System auf (Abb. 6, Tabelle 4), die Furylprotonen bilden paarweise 4 Pseudotriplets. Bei einer Koaleszenztemperatur  $T_c$  von  $253 \pm 20$  K ergibt sich für die 1,2-Ethendiyl-Brücke eine Rotationsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  von  $11 \pm 1$  kcal mol $^{-1}$ .

Die cyclisierende Bis-Wittig-Reaktion der Dialdehyd **15** mit den Yliden aus den Bisphosphoniumsalzen **19** erlaubt auch die Darstellung unsymmetrischer *5R^1,16R^2*-5,16-Dihydro-5,16-diphosphatetraepoxy[22]annulene(2.1.2.1).

Tabelle 4.  $^1\text{H}$  NMR-Daten (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von *syn-9b* bei  $-60^\circ\text{C}$

$\delta$	Mult.	Integral	$^3J(\text{H,H})$	$^3J(\text{P,H})$ , $^4J(\text{P,H})$	Zuordnung
1.16	d	9H	–	14.6	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
6.34	pt	2H	2.9	2.6	H-2, H-13
6.65	pt	2H	3.2	2.6	H-8, H-19
6.88	pt	2H	2.9	2.9	H-3, H-14
6.97	pt	2H	3.2	3.0	H-7, H-18
6.77	AB	2H	16.5	–	H-10, H-21
7.69		2H	16.5		H-11, H-22

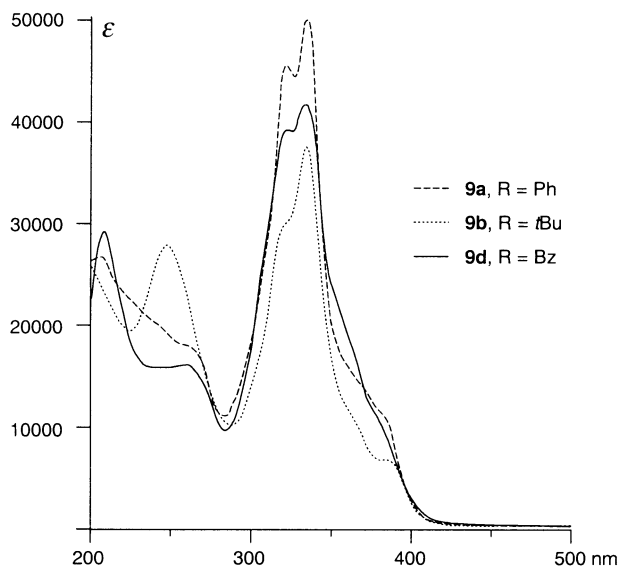


Abbildung 7. UV-Spektrum von **9a** (CH<sub>3</sub>CN), **9b** (CHCl<sub>3</sub>) und **9d** (CHCl<sub>3</sub>), ( $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 208 (29000), 259 (sh, 16000), 322 (39000), 335 (42000)).

(*E*-10,*E*-21)-5-*t*Butyl-16-phenyl-5,16-dihydro-5,16-diphospha-tetraepoxy[22]-annulen(2.1.2.1) (**9c**): Die Umsetzung des Dialdehyds **15b** (2.00 mMol) mit dem Bisphosphoniumsalz **19b** (2.00 mMol) liefert das unsymmetrisch substituierte Diphosphaannulen **9c**, rotes, feinkristallines Pulver, Ausb. 60 mg (5.0%), Schmp. 200–204°C (aus CHCl<sub>3</sub>/EtOH). Das <sup>31</sup>P NMR-Spektrum bestätigt wiederum das Vorliegen eines Gemisches von *syn*-**9c** ( $\delta = -33.2$  ppm (*P*-*t*Bu),  $-55.0$  ppm (*P*-Ph)) und *anti*-**9c** ( $\delta = -29.6$  ppm (*P*-*t*Bu),  $-48.1$  ppm (*P*-Ph)). Entsprechend der schlechten Abgangsgruppenqualität des Phenylrestes wird das Signal des Diphospha[22]annulens **8** im Massenspektrum praktisch nicht beobachtet. (MS (EI, 70 eV):  $m/z = 512$  (8, M<sup>+</sup>), 455 (100, [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 378 (1, [455-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>). Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von **9c** bestätigt die Rotationsdynamik der 1,2-Ethendiyl-Brücken (H-10, H-11, H-21, H-22,  $\delta = 7.16$ , breites s).

(*E*-10,*E*-21)-5,16-Dibenzyl-5,16-dihydro-5,16-diphospha-tetraepoxy[22]annulen-(2.1.2.1) (**9d**)-5,16-Diphospha-tetraepoxy(22)annulen(2.1.2.1) (**8**): Die Umsetzung des Benzylphosphin-dialdehyds **15c** (2 mMol) mit dem Benzylphosphin-phosphoniumsalz **19c** (2 mMol) liefert **9d** als gelborange Verbindung in 16-proz. Ausb., Schmp. 215–220°C (aus Benzol/Petrolether (40–60°C)). Die hohe Sauerstoffempfindlichkeit von **9d** setzt das Arbeiten unter Reinstargon mit sorgfältig entgasten, mit Argon gesättigten Solventien voraus.

Nach dem <sup>31</sup>P NMR-Spektrum liegt **9b** ebenfalls als *syn*/*anti*-Isomerengemisch ( $\delta = -59.9$  und  $-47.6$  ppm) im Verhältnis 5:1 vor. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum bestätigt wiederum die Rotationsdynamik der *E*-1,2-Ethendiyl-Brücken. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) **9d**: 3.62 (s, 4H, PhCH<sub>2</sub>-), 5.94 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=3.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub>=2.2 Hz, 4H, H-2, H-8, H-13, H-19), 6.56 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=3.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>=3.0 Hz, 4H, H-3, H-7, H-14, H-18), 7.10 (breites s, 4H, H-10, H-11, H-21, H-22). Abb. 7 zeigt die UV-Spektren von **9a**, **9b** und **9d**.

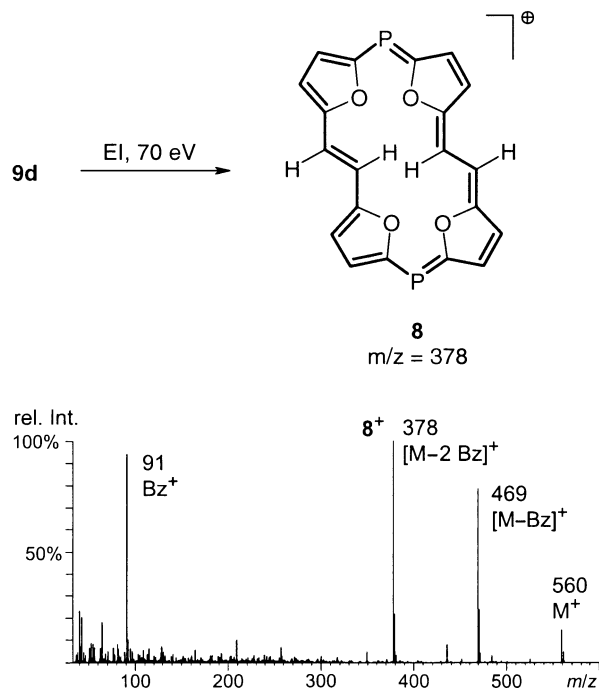


Abbildung 8. Massenspektrum von **9d** (EI, 70 eV):  $m/z = 560$  (18, M<sup>+</sup>), 469 (79, [M-Bz]<sup>+</sup>), 378 (100, [M-2Bz]<sup>+</sup>).

In Übereinstimmung mit der guten Abgangsgruppenqualität der Benzylgruppe am Phosphor ist der Basepeak im Massenspektrum von **9d** (EI, 70 eV) das 5,16-Diphospha-tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1)ion (**8**<sup>+</sup>) (Abb. 8).

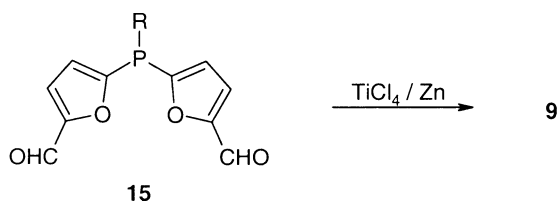
5-Benzyl-16-phenyl-5,16-dihydro-5,16-diphospha-tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) (**9e**): Die Umsetzung des Benzylphosphin-dialdehyds **15e** mit dem Phenylphosphin-bisphosphoniumsalz **19a** liefert **7e** als weiteres unsymmetrisches 5,16-Dihydro-5,6-diphospha-tetraepoxy[22]-annulen(2.1.2.1) **9e** in 6-proz. Ausb., gelbe feinkristalline Verbindung, Schmp. 210–213°C (aus CHCl<sub>3</sub>/EtOH). Im Massenspektrum tritt wegen der schlechten Abgangsgruppenqualität von Phenyl wie bei **9a** und **9c** das Diphospha-porphyrinfragment **8** nur in Spuren auf, MS (EI 70 eV):  $m/z = 546$  (9, M<sup>+</sup>), 455 (100, [M-Bz]<sup>+</sup>), 378 (2, [M-Bz-Ph]<sup>+</sup>), 91 (15, Bz<sup>+</sup>).

Das *syn*- und das *anti*-Isomere liegen im Verhältnis 3:1 vor (*syn*-**9e**,  $\delta = -60.3$  (P-Ph),  $-55.2$  (P-Bz), *anti*-**9e**,  $\delta = -56.8$  (P-Ph),  $-47.7$  (P-Bz)).

Das UV-Spektrum entspricht denen der übrigen Dihydro-diphospha-tetraepoxy[22]annulene **9** (UV (CH<sub>3</sub>CN) **9e**,  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 265 nm (23000), 323 (60300), 337 (78300), 381 (sh, 10500)). Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum treten die Signalsätze von *syn*- und *anti*-**9e** mit einem Intensitätsverhältnis 3:1 nebeneinander auf. Das für die rotierenden *E*-1,2-Ethendiyl-Brücken zu erwartende breite Singulett liegt im Bereich der Phenylprotonen (7.10–7.50 ppm, 14H).

#### 2.4. Cyclisierende McMurry-Reaktion der 5,5'-(Alkyl-(aryl)phosphiniden)bis[2-furan-carboxaldehyde] (**15**)

Die McMurry-Reaktion<sup>28</sup> ist die am häufigsten eingesetzte



Schema 5.

Methode zur Darstellung symmetrischer, aufgeweiteter Porphyrine und Tetraepoxyannulene aus den entsprechenden Dialdehyden.<sup>29</sup>

Zur Untersuchung der McMurry-Cyclisierung der Dialdehyde **15** werden die in THF gelösten Aldehyde mit Hilfe eines Mariott'schen Rohres innerhalb von 24 h zur aktiven Titanspezies (aus  $\text{TiCl}_4$  und Zn/Cu-Paar in THF) in der Siedehitze zugetropft. Nach der Zugabe des Dialdehyds wird noch 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, anschließend wird hydrolysierend aufgearbeitet und mit Ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $v/v=1:1$ ) extrahiert (Schema 5).

Bei der Umsetzung der Dialdehyde **15b**,  $\text{R}=\textit{t}\text{Bu}$  und **15g**,  $\text{R}=\textit{n}\text{Bu}$  können in den Extrakten keine organischen Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Mit den Dialdehyden **15a**,  $\text{R}=\text{Ph}$  und **15c**,  $\text{R}=\text{Bz}$  werden aus dem Extrakt orangefarbene, fluoreszierende Öle erhalten. Die Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Ethylacetat/Petrolether ( $v/v=1:3$ ) liefert im Fall von **15a** gelbe Kristalle, Schmp. 258–262°C, bei denen es sich nach den spektroskopischen Daten um das bereits beschriebene 5,16-Diphenyl-5,16-dihydro-5,16-diphospha-tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) **9a**, Ausb. 3%, handelt. Der Dialdehyd **15c** liefert **9c** als hellrotes Pulver, Schmp. 192–197°C in nur 0.4-proz. Ausbeute. Diese Befunde zeigen, dass die McMurry-Reaktion der Phosphodialdehyde **15** zur Darstellung der 5,16-Dihydro-5,16-diphospha-tetraoxa[22]porphyrine-(2.1.2.1) **9** wenig geeignet ist. Das Schicksal der Aldehyde **15b** und **15g** bei der Umsetzung mit den Titanreagentien ist ungeklärt.

## 2.5. Untersuchungen zur Thermolyse der (*E*-10,*E*-21)- $5\text{R}^1,16\text{R}^2$ -5,16-Dihydro-5,16-diphospha-tetraepoxy[22]-annulene(2.1.2.1) (**9**)

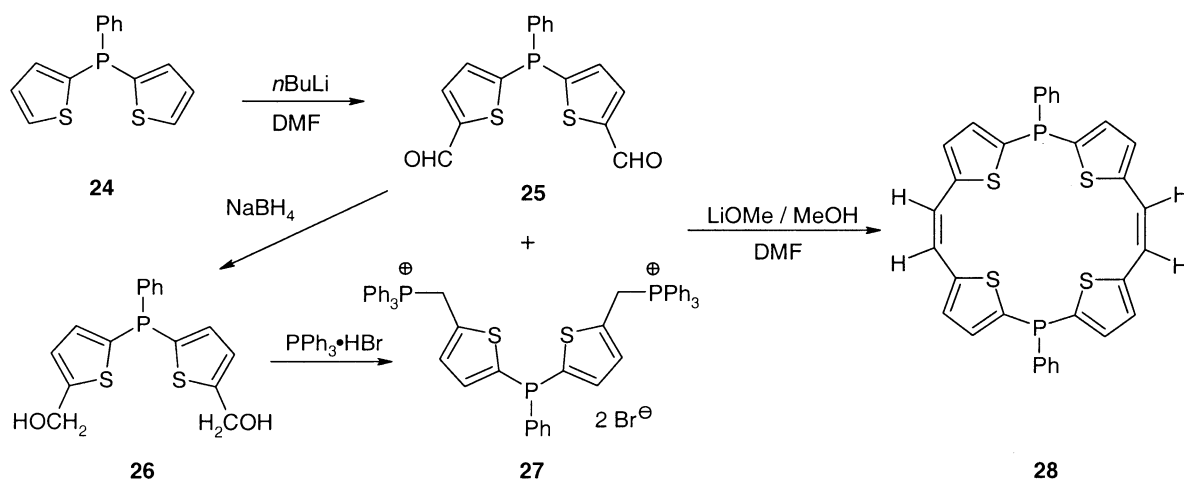
Jeweils 10.0  $\mu\text{mol}$  der Di-*t*butyl- und der Dibenzyl-5,16-dihydro-5,16-diphospha-tetraepoxy[22]annulene(2.1.2.1) **9b** bzw. **9d** werden im verschlossenen NMR-Röhrchen unter Schutzgas auf 200–250°C erhitzt. Bei diesen Temperaturen werden die eingesetzten Edukte schwarz, DC-Proben und  $^1\text{H}$  NMR-Untersuchungen in  $\text{CDCl}_3$  liefern keinerlei Hinweise auf die Bildung der erwarteten Phosphaannulene **8**. Beim Erhitzen von **9b** und **9d** in Diphenylether auf 250°C lassen sich ebenfalls keine definierten Thermolyseprodukte isolieren. Es muss angenommen werden, dass die Thermolysetemperatur höher liegt als die Zersetzungstemperatur von **9**.

## 2.6. 5,16-Diphenyl-5,16-dihydro-5,16-diphospha-tetraepithio[22]annulen(2.1.2.1) (**28**)

Die entsprechend der Darstellung von **9** durch zweifache cyclisierende Wittig-Reaktion analoge Umsetzung von 5,5'-(Phenylphosphiniden)bis-[2-thiophencarboxaldehyd] (**25**) (gelbe Kristalle, Schmp. 93–94°C) mit dem aus **25** durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  zum Carbinol **26** und Umsetzung von **26** mit  $\text{PPh}_3\cdot\text{HBr}$  zugänglichen Bisphosphoniumsalz **27** (Schmp. >160°C (Zers.)) liefert das 5,16-Diphenyl-5,16-dihydro-5,16-diphospha-tetraepithio[22]annulen(2.1.2.1) (**28**), leuchtend gelbe Kristalle (aus Methanol), Schmp. 240°C (Zers.), Ausb. 6%. MS (EI, 70 eV),  $m/z=596$  (100,  $\text{M}^+$ ), 563 (4,  $[\text{M}-\text{SH}]^+$ ), 519 (6,  $[\text{M}-\text{Ph}]^+$ ), 488 (23,  $[\text{M}-\text{PPh}]^+$ ), 411 (26,  $[\text{M}-\text{Ph}]^+$ ), 380 (4,  $[\text{M}-2\text{PPh}]^+$ ) (Schema 6).

UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) **28**,  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon$ )=265 (12000), 272 (10600), 378 (4000). Nach den Signalen des  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrums (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta$  ppm)=−30.7 und −28.5 (Verhältnis 4:3) liegt auch hier ein *syn*-/*anti*-Isomerengemisch vor, eine Zuordnung der Signalsätze zu den Isomeren ist nicht möglich.

Im Gegensatz zu den *E,E*-konfigurierten 5,16-Dihydro-5,16-diphospha-tetraepoxy[22]annulenen-(2.1.2.1) **9** liegt



Schema 6.



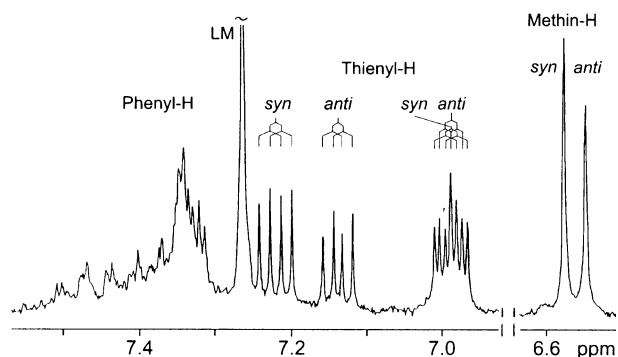


Abbildung 9.  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von **28**.

in **28**—wie in dem bekannten Tetraepithio[22]annulen-(2.1.2.1)<sup>30</sup>—ausschließlich das *Z,Z*-Isomer vor. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (Abb. 9) bilden die Protonen H-10, H-11, H-21 und H-22 auf Grund der symmetrischen Struktur scharfe Singulets, die keine Temperaturabhängigkeit zeigen (*syn(anti)*-**28**:  $\delta=6.57$ , *anti(syn)*-**28**,  $\delta=6.65$  (Abb. 9)). Die  $\beta$ -Thienylprotonen der *syn/anti*-Isomeren bilden zwei durch die P,H-Kopplung zusätzlich aufgesplante AB-Spektren (7.23; 7.20; 7.00; 6.97,  $^3J_{\text{PH}}=12.6$  Hz; 7.16; 7.13; 7.01; 6.97,  $^3J_{\text{PH}}=11.2$  Hz).

### 3. Semiempirische Berechnungen der Konfiguration und Konformation der 5,16-Dihydro-5,16-diphospha-tetraepoxy[22]annulene(2.1.2.1) (**9**) und von 5,16-Diphospha-tetraepoxy[22]annulene(2.1.2.1) (**8**)

Die semiempirischen Berechnungen wurden mit dem Programm VAMP 4.5<sup>31</sup> durchgeführt. Die ermittelten Geometrien wurden durch MM2-Kraftfeldrechnungen vorkonditioniert und anschließend mit der semiempirischen PM3-Methode unter Verwendung des EF-Formalismus auf RHF-Niveau optimiert. Die PM3-Methode wurde wegen der besseren Parametrisierung<sup>32</sup> des Phosphors gewählt. Die gefundenen Minimumstrukturen wurden durch Schwingungsanalysen charakterisiert. Aus diesen Rechnungen (zur Vereinfachung wurde **9** mit  $\text{R}^1, \text{R}^2=\text{Me}$  gewählt) ergibt sich, dass *E,E*-**9** in allen Fällen gegenüber *Z,Z*-**9** energetisch um  $\Delta\Delta H_f \approx 4-5$  kcal mol<sup>-1</sup> begünstigt ist. Während die *E,E*-Isomeren eine nahezu planare Geometrie besitzen, stehen in den Isomeren *Z,Z*-**9** die einander gegenüberstehenden Furanringe fast senkrecht aufeinander (Abb. 10).

Weiterhin sind die *E,E*-Isomeren in der  $\text{C}_{2h}$ -Konformation (Abb. 10(a) and (b)) gegenüber denen mit  $\text{C}_{2v}$ -Konformation (Abb. 10(c)) energetisch deutlich begünstigt. Die *syn*-Isomere **9** mit den Substituenten  $\text{R}^1, \text{R}^2$  am Phosphor in *axial/axial*-Stellung sind gegenüber denen mit

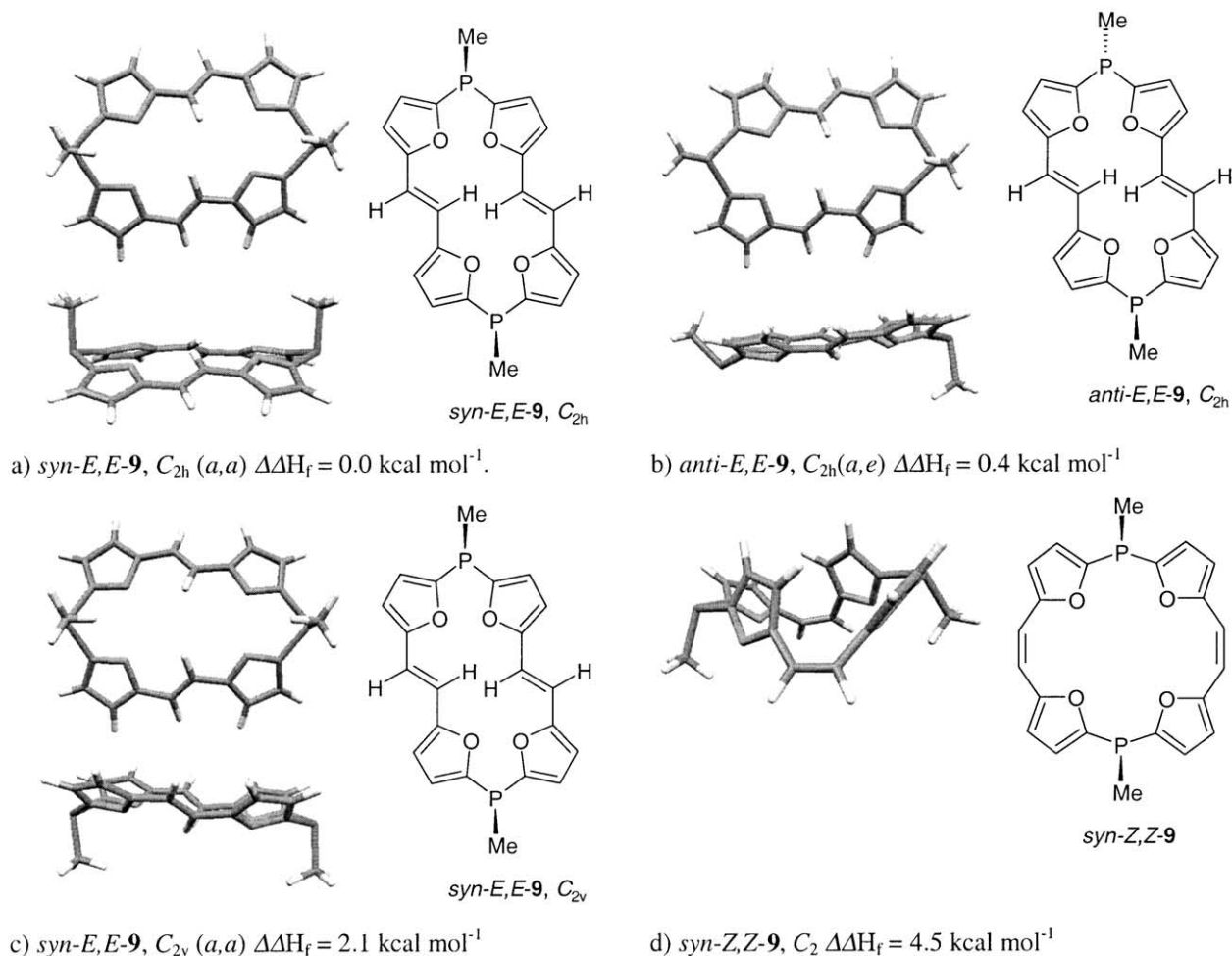


Abbildung 10. Berechnete Konformationen von **9**,  $\text{R}=\text{Me}$ .

**Tabelle 5.** Standardbildungsenthalpien der Isomeren **9**, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>=methyl

Konfiguration	Konformation des Grundkörpers	Stellung der substituenten	Abb.	$\Delta\Delta H_f$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
<i>E,E</i>	<i>C</i> <sub>2h</sub>	<i>syn-aa</i>	10a	0.0 <sup>a</sup>
		<i>anti</i>	10b	0.4
		<i>syn-ee</i>	–	0.8
<i>E,E</i>	<i>C</i> <sub>2v</sub>	<i>syn-aa</i>	10c	2.1
		<i>anti</i>	–	2.7
		<i>syn-ee</i>	–	3.1
<i>Z,Z</i>	~ <i>C</i> <sub>2</sub> oder niedriger (Auswahl)	<i>syn</i>	10d	4.5
		<i>anti</i>	–	4.6

<sup>a</sup> Die Standardbildungswärme der thermodynamisch günstigsten Molekülstruktur wurde zu 34.0 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt.

*E,E*-Konformation um etwa 1 kcal mol<sup>-1</sup> energetisch begünstigt. In Tabelle 5 sind die Standardbildungsenthalpien von **9** zusammengefasst.

Die berechnete Molekülstruktur für das 5,16- $\lambda^3,\lambda^3$ -Diphospha-tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) **8** ergibt eindeutig, dass *E,E*-**8** in der *C*<sub>2h</sub>-Konformation planar ist, während im *Z,Z*-Isomeren die Furanringe praktisch senkrecht zueinanderstehen (Abb. 11).

#### 4. Zusammenfassung

Die erstmalige Synthese von 5*R*,16*R'*-5,16-Dihydro-5,16-diphospha-tetraepoxy[22]annulenen(2.1.2.1) (**9**) gelingt durch eine cyclisierende, zweifache Wittig-Reaktion von 5,5'-(Alkyl(aryl)phosphiniden)bis[*furancarboxyaldehyden*] **15** mit den aus *P,P'*-[(Alkyl(aryl)phosphandiyl)bis(5,5'-furandiylmethyl)]-bis(triphenylphosphoniumbromiden) **19** gebildeten Bis-yliden. Auf diesem Weg sind Diphosphadihydro[22]annulene sowohl mit symmetrischer Substitution (R=R'=Ph, *t*Bu, CH<sub>2</sub>Ph) wie mit unsymmetrischer Substitution (R=Ph, R'=CH<sub>2</sub>Ph; R=Ph, R'=*t*Bu) zugänglich.

In den Dihydro-diphosphatetraepoxy[22]annulenen(2.1.2.1) **9** liegen die Ethen-1,2-diylbrücken in der thermodynamisch stabilen *E,E*-Konfiguration vor, sie rotieren bis –60°C um die benachbarten  $\sigma$ -Bindungen zu den Furanringen. Dieses Phänomen wird bei zahlreichen makrocyclischen Annulenen mit *E*-konfigurierten Doppelbindungen beobachtet. In dem ebenfalls durch cyclisierende Wittig-Reaktion dargestellten 5,16-Diphenyl-5,16-dihydro-5,16-tetraepithio[22]-

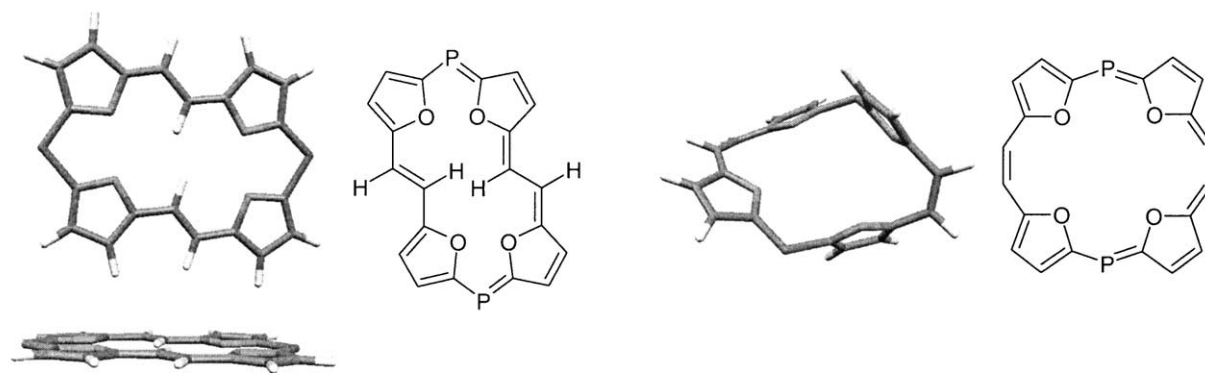
annulen(2.1.2.1) (**28**) liegen die 1,2-Ethylendiyl-Doppelbindungen ausschließlich in der *Z,Z*-Konfiguration vor.

Während sich 1,2- und 1,4-Dihydrophosphinine mit guten Abgangsgruppen am Phosphor (*t*Bu, CH<sub>2</sub>Ph) bei 200–300°C glatt zu den aromatischen  $\lambda^3$ -Phosphininen mit  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor thermolysieren lassen, gelingt die Thermolyse der 5,16-Di-*R*-5,16-dihydro-5,16-diphospha-tetraepoxy[22]annulenen(2.1.2.1) (**9**) zu den aromatischen 5,16-Diphospha[22]annulenen(2.1.2.1) (**8**) nicht. Offensichtlich zersetzen sich die Edukte vor der Thermolyse zu den (22 $\pi$ )-Aromaten. Im FD-Massenspektrum des 5,16-Dibenzyl-5,16-dihydro-5,16-diphospha[22]annulenen **9d** ist das 5,16-Diphospha-tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1)-Ion der Basepeak. Um zu den aromatischen Phosphaannulenen aus den Dihydroverbindungen zu gelangen, sind offenbar mildere Reaktionsbedingungen für die Spaltung der P-R-Bindungen vonnöten.

Semiempirische Berechnungen zeigen, daß die *E,E*-5*R*,16*R'*-5,16-dihydro-5,16-diphospha-tetraepoxy[22]annulene(2.1.2.1) **9** im Gegensatz zu den *Z,Z*-Isomeren planar sind. Das *E,E*-5,16-Diphospha-tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) (**8**) ist ebenfalls völlig planar, während im *Z,Z*-Isomer die Furanringe zum Teil senkrecht aufeinander stehen.

#### 5. Experimenteller Teil

Die <sup>1</sup>H NMR-Spektren wurden mit einem Bruker ARX 400 Spektrometer (Frequenz 400.13 MHz) und einem Bruker AC 250 Spektrometer (Frequenz 250.13 MHz) gemessen,



a) *E,E*-**8**, *C*<sub>2h</sub>

b) *Z,Z*-**8**

**Abbildung 11.** Berechnete Konformationen von **8**. (a) *E,E*-**8**, *C*<sub>2h</sub>; (b) *Z,Z*-**8**.

interner Standard TMS. Die  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren wurden mit dem Bruker ARX 400 Spektrometer (Frequenz 100.61 MHz), die  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektren mit dem Bruker ARX 400 (Frequenz 162 MHz, Standard  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85-proz., extern) aufgenommen. Für die Massenspektrometrie wurden folgende Geräte eingesetzt: EI-Spektren, 70 eV: FINNIGAN MAT 311 A und MAT 112S, FD-Spektren: FINNIGAN MAT 90 und MAT 95, FAB-Spektren: FINNIGAN MAT CH 5. UV/VIS-Spektren wurden mit einem HITACHI U-2000 gemessen. Alle Reaktionen wurden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff bzw. Argon) in Schlenkkolben durchgeführt.

## 5.1. Dichlor-*R*-phosphane (20)

### 5.1.1. Dichlorphenylphosphan (20a). Ist käuflich.

**5.1.2. *t*Butyldichlorphosphan (20b).** wird durch Zutropfen von *t*Butyl-MgBr (1.00 mol) in 200 ml abs. Ether zu einer gerührten Lösung von 70 ml  $\text{PCl}_3$  in 500 ml abs. Ether bei  $-70^\circ\text{C}$ , 1-stdg. Rühren bei RT und anschließendem 1-stdg. Erhitzen unter Rückfluss zum Sieden dargestellt. Nach Abfiltrieren der Salze mit einer Umkehrfritte und Destillation wird **20b** in 66% Ausb. erhalten, Sdp. 91–94°C/18 Torr, Schmp. 45°C, farblos, wachsartiger Feststoff.<sup>20</sup>

**5.1.3. Benzylidichlorphosphan (20c).** wurde durch Chlorierung von Benzylphosphan dargestellt. Zur Suspension von 43.3 g  $\text{LiAlH}_4$  (1.14 mol) in 400 ml abs. Ether werden unter Eiskühlung 207 g (1.00 mol) Benzylphosphonsäurediethylester zugetropft, anschließend wird noch 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Unter erneuter Kühlung werden 15 ml Ethylacetat zugegeben, dann wird durch vorsichtiges Zutropfen von 200 ml Wasser hydrolysiert. Nach dem Abziehen des Ethers wird aus dem farblosen Brei bei 12 Torr ein Phosphin/Wasser-Gemisch abdestilliert. Nach Zugabe von NaCl wird die Wasserphase abgetrennt (Arbeiten unter Argon), die organische Phase liefert bei der Destillation, Sdp. 73–75°C/15 Torr, Benzylphosphan (Ausb. 68%) als farbloses Öl, das unter Argon gelagert wird. Zur Chlorierung von Benzylphosphan wird in die Lösung von 36.2 g (0.30 mol) Phosphan in 500 ml  $\text{CHCl}_3$  bei  $-30^\circ\text{C}$  1.5 h Phosgen in schwachem Strom eingeleitet. Man lässt unter Durchleiten von Stickstoff auf Raumtemperatur kommen, die Destillation liefert **20c** als farblose, ölige Flüssigkeit, Sdp. 68–71°C/0.01 Torr, Ausb. 64%.

**5.1.4. (2,4,6-Tri-*t*butyl)phenyldichlorphosphan (20d).** Ist nach Yoshifuji et al.<sup>21a</sup> zugänglich, Schmp. 70–71°C, die Vorschrift wurde in der Dissertation von S. Reithinger, Universität Regensburg, 1990, optimiert.<sup>21b</sup>

**5.1.5. *N,N*-Diethylaminodichlorphosphan (20e).** Wird nach Lit.<sup>22</sup> dargestellt, Sdp. 61–62°C/0.01 Torr, Ausb. 81%.

## 5.2. 2,2'-(Alkyl(aryl)phosphiniden)bisfurane (14), allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Anschützaufsatz, Intensivkühler, Hg-Ventil und 100 ml Tropftrichter werden zu 12.7 ml (175 mmol) frisch destilliertem Furan in 50 ml abs. Ether/THF (v/v=3:1) bei  $0^\circ\text{C}$  94.0 ml einer 15-proz.

Lösung von *n*BuLi (150 mmol) zugetropft. 2-Furyllithium fällt zunächst aus, nach 1-stdg. Erhitzen unter Rückfluss zum Sieden hat sich eine rote Lösung gebildet. Man kühlt auf  $-60^\circ\text{C}$  und tropft die Lösung von 75 mmol des frisch destillierten Dichlorphosphans in 50 ml abs. Ether langsam zu. Innerhalb von 8 h lässt man auf Raumtemperatur kommen, nach erneuter Kühlung auf  $0^\circ\text{C}$  wird mit 25 ml ges. wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert und zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die Aufarbeitung liefert die Phosphane **13** als rote Öle, die im Ölpumpenvakuum destillativ gereinigt werden.

**5.2.1. 2,2'-(Phenylphosphiniden)bisfuran (14a).** Farbloses Öl, Sdp. 103–107°C/0.01 Torr, Ausb. 70% (Lit.<sup>19a</sup> Ausb. 70–85%).  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 6.41 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$ , 1.8 Hz,  $^4J_{\text{PH}}=1.5$  Hz, 4H, H-4), 6.76 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=0.8$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=2.3$  Hz, 2H, H-3), 7.65 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=1.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=0.8$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=2.3$  Hz, 2H, H-5), 7.29–7.41 (m, 5H, Phenyl-H);  $^{31}\text{P}$  NMR (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=-50.8$  (Lit.<sup>19a</sup>:  $-46.5$ ).

**5.2.2. 2,2'-(*t*Butylphosphiniden)bisfuran (14b).** Farbloses Öl, Sdp. 62–66°C/0.01 Torr, Ausb. 71%,  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 1.11 (d,  $^3J_{\text{PH}}=14.0$  Hz, 9H, *t*Bu), 6.40 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$ , 1.8 Hz,  $^4J_{\text{PH}}=1.5$  Hz, 2H, H-4), 6.81 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=0.8$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=2.3$  Hz, 2H, H-3), 7.66 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=1.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=0.8$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=2.4$  Hz, 2H, H-5);  $^{31}\text{P}$  NMR:  $\delta=-28.1$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz):  $\delta$  ppm 27.81 (d,  $^2J_{\text{PC}}=15.0$  Hz,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.06 (d,  $^1J_{\text{PC}}=9.6$  Hz,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 120.12 (d,  $^3J_{\text{PC}}=3.4$  Hz, C-4), 126.81 (d,  $^2J_{\text{PC}}=17.6$  Hz, C-3), 154.16 (d,  $^1J_{\text{PC}}=22.4$  Hz, C-2), 156.11 (d,  $^3J_{\text{PC}}=1.7$  Hz, C-5).

**5.2.3. 2,2'-(Benzylphosphiniden)bisfuran (14c).** Farbloses Öl, Sdp. 150°C/0.01 Torr, Schmp. 49–51°C (farblose Nadeln aus Ethanol), MS (EI, 70 eV),  $m/z=256$  ( $\text{M}^+$ , 25%), 165 ( $[\text{M}^+-\text{C}_7\text{H}_7]$ , 100), 91 ( $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 24),  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 3.50 (d,  $^2J_{\text{PH}}=0.5$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 6.00 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$ , 1.7 Hz,  $^4J_{\text{PH}}=1.4$  Hz, 2H, H-4), 6.55 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=0.8$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=2.3$  Hz, 2H, H-3), 7.24 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=1.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=0.8$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=2.5$  Hz, 2H, H-5), 6.82–7.17 (m, 5H, Phenyl-H);  $^{31}\text{P}$  NMR (101.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta=-56.6$  ppm.

**5.2.4. 2,2'-(2,4,6-Tri-*t*butylphenylphosphiniden)bisfuran (14d).** 6.00 g (88 mmol) Furan werden mit 75 mmol *n*BuLi (15-proz. Lösung in *n*Hexan) metalliert und anschließend mit 12.9 g (37 mmol) Dichlorphosphan **20d** umgesetzt. Das Rohprodukt fällt bereits beim Einengen der etherischen Lösung aus, die Kristallisation wird durch 12-stdg. Stehenlassen bei  $0^\circ\text{C}$  vervollständigt. Umkristallisation aus Ethanol, Schmp. 70–71°C, Ausb. 68%.  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 1.34 (s, 27H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.21 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$ , 1.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}}=0.6$  Hz, 2H, H-3), 6.32 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$ , 1.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}}=0.6$  Hz, 2H, H-4), 7.52 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=1.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=0.6$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=2.3$  Hz, 2H, H-5) 7.45 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=1.5$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}$  nicht bestimmbar, 2H, Aryl-H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta=-39.7$  ppm.

**5.2.5. 2,2'-(*N,N*-Diethylaminophosphiniden)bisfuran (14e).** Gelbes Öl, Sdp. 124–126°C/0.01 Torr, Ausb. 46%; MS (EI, 70 eV):  $m/z=237$  (12,  $\text{M}^+$ ), 165 (21,  $[\text{M}-\text{NET}_2]^+$ ), 101 (41,  $[\text{M}-\text{PNET}_2]^+$ ), 72 (100,  $\text{NET}_2^+$ );  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,

$\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 1.23 (t,  $^3J_{\text{HH}}=2.9$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ , 6H), 3.14 (q,  $^3J_{\text{HH}}=2.9$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ , 4H), 6.51 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$ , 1.8 Hz, 2H, H-4), 6.77 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=0.9$  Hz, 2H, H-3), 7.43 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=1.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=0.9$  Hz, 2H, H-5);  $^{31}\text{P}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta=+10.5$  ppm;  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{P}$  (237.2), C 60.76, H 6.79, N 5.91, gef. C 60.38, H 6.85, N 5.64.

**5.2.6. 2,2'-(Chlorphosphiniden)bisfuran (14f).** In die Lösung von 23.7 g (0.1 mol) **14e** in 400 ml abs. Ether wird bei  $-20^\circ\text{C}$  5 min ein schwacher Strom trockenes HCl-Gas eingeleitet. Der Reaktionsansatz verfärbt sich schwarz. Nach dem Abziehen des Ethers verbleibt ein dunkelbraunes Harz, aus dem sich **14f** im Wasserstrahlvakuum abdestillieren lässt. Farblose Flüssigkeit mit stechendem Geruch, Sdp.  $102\text{--}104^\circ\text{C}/14$  Torr, Ausb. 3.0 g (14%). MS (EI, 70 eV):  $m/z=200$  (7,  $\text{M}^+$ ), 133 (100,  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ );  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 6.76 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=3.5$ , 1.9 Hz, 2H, H-4), 7.01 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=3.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=0.9$  Hz, 2H, H-3), 7.66 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=1.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=0.9$  Hz, 2H, H-5);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=-87.7$  ppm.

**5.2.7. 2,2'-(*n*Butylphosphiniden)bisfuran (14g) durch Umsetzung von 2,2'-(*N,N*-Diethylaminophosphiniden)-bisfuran (14e) mit *n*BuLi.** 5.80 g (20 mmol) **14e** in 40 ml  $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$  ( $v/v=2:1$ ) werden bei  $0^\circ\text{C}$  mit 13.0 ml 15-proz. *n*BuLi-Lösung in *n*Hexan versetzt. Man erhitzt noch 1 h unter Rückfluss zum Sieden und hydrolysiert die Reaktionslösung mit 20 ml gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Die organische Phase liefert ein braunes, viskoses Öl, dessen destillative Reinigung **14g** als schwach gelbe, ölige Flüssigkeit liefert, Sdp.  $72\text{--}74^\circ\text{C}/0.01$  Torr, Ausb. 3.80 g (85%); MS (EI, 70 eV):  $m/z=232$  (56,  $\text{M}^+$ ), 217 (7,  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ), 203 (27,  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ ), 189 (3,  $[\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_7]^+$ ), 175 (100,  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ), 134 (38,  $[\text{M}-\text{P}-n\text{Bu}]^+$ ), 57 (56,  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ );  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  ppm 0.90 (t,  $^3J_{\text{HH}}=2.8$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.39–1.49 (m, 4H,  $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ ), 2.28 (dt,  $^3J_{\text{HH}}=5.5$  Hz,  $^2J_{\text{PH}}=1.5$  Hz,  $-\text{P}-\text{CH}_2-$ ), 6.34 (ddd,  $^3J_{\text{PH}}=3.3$  1.8 Hz,  $^4J_{\text{PH}}=1.5$  Hz, 2H, H-4), 6.70 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=0.8$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=2.3$  Hz, 2H, H-3), 7.51 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=1.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=0.8$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=2.4$  Hz, 2H, H-5);  $^{31}\text{P}$  NMR (161 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta=-61.5$  ppm.

**5.3. 5,5'-(Alkyl(aryl)phosphiniden)bis[2-furancarboxaldehyde] (15) Methode A: Umsetzung von 2,2'-(Alkyl(aryl)phosphiniden)bis[5-lithiofuran] mit Dimethylformamid**

Die 2,2'-(Alkyl(aryl)phosphiniden)bisfurane (**14**) (40.0 mmol) in 200 ml abs. Ether und 125 ml abs. THF werden bei  $0^\circ\text{C}$  mit 100 mmol *n*BuLi (15% in *n*Hexan) metalliert. Zur vollständigen Umsetzung wird noch 2 h bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend werden zu der tiefroten Lösung bei  $0^\circ\text{C}$  120 mmol DMF in 50.0 ml Ether zugetropft. Nach 3 h wird mit 10.0 ml Eisessig und 10 ml Wasser hydrolysiert. Die klare, rote Lösung wird mit 200 ml Ether versetzt, die abgetrennte wässrige Phase wird noch zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und viermal mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) und Abziehen des Solvens erhält man die Dialdehyde **15** als rote Öle, die zweimal über Kieselgel mit Ether/Petrol-

ether ( $v/v=1:1$ ) filtriert werden. Man erhitzt die Lösung 10 min. mit Aktivkohle zum Sieden, filtriert ab und engt ein. Die erhaltenen gelben Öle werden zur Kristallisation mit Ethanol versetzt.

**5.3.1. 5,5'-(Phenylphosphiniden)bis[2-furancarboxaldehyd] (15a).** 40.0 mmol (9.68 g) **14a** werden entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit 62.0 ml (100 mmol) *n*BuLi und anschließend mit 9.40 g (120 mmol) DMF umgesetzt. Der ölige Dialdehyd **15a** kristallisiert mit EtOH, Schmp.  $67\text{--}70^\circ\text{C}$  (aus Ethanol), Ausb. 5.97–7.16 g (50–60%). MS (EI, 70 eV):  $m/z=298$  (100,  $\text{M}^+$ ), 269 (58,  $[\text{M}-\text{CHO}]^+$ ), 251 (20,  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ ), 221 (3,  $[\text{M}-\text{Ph}]^+$ ), 203 (3,  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_2\text{O}-\text{CHO}]^+$ ), 108 (30,  $[\text{PPh}]^+$ ); IR (KBr): ( $\text{cm}^{-1}$ )=1680 (C=O, s); UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon$ )=286 (sh, 21600), 301 (23300);  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 6.79 (d,  $^3J_{\text{HH}}=3.57$  Hz, 2H, H-4), 7.25 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=3.57$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=1.24$  Hz, 2H, H-3), 7.38–7.46 und 7.55–7.62 (m, 5H, Phenyl-H), 9.68 (s, 2H, CHO);  $^{31}\text{P}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=-43.4$  ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 177.8 (s, CHO), 157.3 (d,  $^1J_{\text{PC}}=14.7$  Hz, C-2), 156.8 (d,  $^4J_{\text{PC}}=2.35$  Hz, C-5), 133.9 (d,  $^2J_{\text{PC}}=22.3$  Hz, C *ortho*), 130.7 (C *ipso*), 130.6 (s, C *para*), 129.1 (d,  $^3J_{\text{PC}}=8.80$  Hz, C *meta*), 122.6 (d,  $^2J_{\text{PC}}=17.0$  Hz, C-3), 120.7 (d,  $^3J_{\text{PC}}=3.52$  Hz, C-4);  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$  (302.3), C 63.57, H 5.00, gef. C 63.70, H 4.90.

**5.3.2. 5,5'-(*t*Butylphosphiniden)bis[2-furancarboxaldehyd] (15b).** 40.0 mmol (8.90 g) **14b** werden nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Filtration des rohen, öligen Dialdehyds **15b** über Kieselgel mit Ether/Petrolether ( $v/v=1:2$ ). Mit wenig Ethanol kristallisiert **15b** in Form orangegelber, feiner Nadeln, Schmp.  $91\text{--}93^\circ\text{C}$  (aus  $\text{CHCl}_3/n\text{Hexan}$ ), Ausb. 7.1 g (64%); MS (IE, 70 eV):  $m/z=278$  (7,  $\text{M}^+$ ), 221 (100,  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ), 193 (3,  $[\text{M}-\text{CO}]$ ), 57 (54,  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{THF}$ )  $\delta$  ppm 1.07 (d,  $^3J_{\text{PH}}=14.5$  Hz, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.93 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=3.6$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=1.2$  Hz), 2H, H-4), 7.22 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=3.6$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=2.4$  Hz, 2H, H-3), 9.63 (s, 2H, CHO);  $^{31}\text{P}$  NMR (161 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta=-22.3$  ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (161 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  ppm 27.87 (d,  $^2J_{\text{PC}}=15.0$  Hz, 3C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.14 (d,  $^1J_{\text{PC}}=9.6$  Hz, 1C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 120.62 (d,  $^3J_{\text{PC}}=3.7$  Hz, 2C, C-4), 123.56 (d,  $^2J_{\text{PC}}=17.6$  Hz, 2C, C-3), 156.15 (d,  $^3J_{\text{PC}}=1.7$  Hz, 2C, C-5), 156.95 (d,  $^1J_{\text{PC}}=22.6$  Hz, 2C, C-2), 177.36 (s, 2C, CHO);  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$  (278.2), C 60.44, H 5.44, gef. C 60.38, H 5.74.

**5.3.3. 5,5'-(Benzylphosphiniden)bis[2-furancarboxaldehyd] (15c).** Die Umsetzung des Benzylphosphans **14c** (15.0 mmol, 3.84 g) nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift liefert ein rotes Öl. Unter strengem Ausschluss von Luft-sauerstoff wird unter Argon an Kieselgel mit Toluol/Ethylacetat/Petrolether ( $v/v=4:2:1$ ) chromatographiert. Als Hauptfraktion wird der Dialdehyd **15c** als gelboranges Öl erhalten, Ausb. 55–65% (2.58–3.04 g); MS (EI, 70 eV):  $m/z=312$  (21,  $\text{M}^+$ ), 284 (17,  $[\text{M}-\text{CO}]^+$ ), 221 (22,  $[\text{M}-\text{Bz}]^+$ ), 91 (100,  $\text{Bz}^+$ ); IR (Film),  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )=1680 (C=O, s); UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon$ )=212 (18300), 275 (25600), 290 (sh, 24500);  $^1\text{H}$  NMR (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 3.60 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 6.70–7.40 (m, 9H, Furyl-H, Phenyl-H), 9.68 (s, 2H, CHO);  $^{31}\text{P}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta=-49.5$  ppm.  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{P}$  (312.3), C 65.38, H 4.20, gef. C 65.36, H 4.23.

**5.3.4. Benzylphosphanoxid 21c.** Das Benzylphosphan **15c** wird beim Stehenlassen in benzolischer Lösung an der Luft in wenigen Stunden vollständig zum Oxid oxidiert, gelbe kristalline Verbindung, Schmp. 140–141°C (aus Benzol/*n*Hexan); UV (CH<sub>3</sub>CN), λ<sub>max</sub> (nm) (ε)=215 (sh, 7000), 255 (24200), 275 (23700); <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 3.83 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub>=15.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 7.10–7.40 (m, 9H, Furyl-H, Phenyl-H), 9.80 (s, 2H, CHO); <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ=+10.0 ppm; C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>P (328.3), C 62.20 H 4.00, gef. C 61.92 H 4.09.

**5.3.5. 5,5'-(*n*Butylphosphiniden)bis[2-furancarboxaldehyd] (15g).** 40.0 mmol (8.90 g) **14g** werden nach der allgemeinen Versuchsvorschrift formyliert. Chromatographische Reinigung an Kieselgel mit Ethylacetat/Petrolether (40–60°C) (v/v=1:1). Gelbe Kriställchen, Schmp. 112–114°C (aus Ethylacetat), Ausb. 7.6 g (71%); MS (EI, 70 eV): *m/z*=278 (58, M<sup>+</sup>), 263 (10, [M–CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 249 (33, [M–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 221 (100, [M–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 193 (22, [221–CO]<sup>+</sup>), 165 (10, [221–2CO]<sup>+</sup>); IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>)=1670 (C=O, s); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/D<sub>8</sub>-THF) δ ppm 0.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=2.8 Hz, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.35–1.46 (m, 4H, –(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>), 2.21 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=5.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub>=1.1 Hz, 2H, P–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 6.80 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=3.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub>=1.4 Hz, 2H, H-4), 7.23 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=3.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>=2.0 Hz, 2H, H-3), 9.68 (s, 2H, CHO); <sup>31</sup>P NMR (161 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ=–55.7 ppm; C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>P (278.2), C 60.44 H 5.44, gef. C 60.12 H 5.46.

#### 5.4. Methode B: Darstellung der 2,2'-(Alkyl(aryl)-phosphiniden)di-5,5'-furan[bis[1,3-dioxolane] **15** durch Umsetzung von 5-Lithio-2-furanyl(1,3-dioxolan) mit den Dichlorphosphanen **20**

40 mmol (5.60 g) 2-Furanyl(1,3-dioxolan) **17** (farblose Flüssigkeit, Sdp. 63–65°C/0.02 Torr) in 100 ml abs. Ether werden bei –30°C mit 40 mmol einer 15-proz. Lösung von *n*BuLi in *n*Hexan (25 ml) metalliert. Man lässt auf R.T. kommen und hält noch 1 h bei 30°C. Bei –30°C wird dann die Lösung der Dichlorphosphane **20** in 30 ml Ether zugegeben. Die Reaktionsmischung, die sich dunkelrot bis schwarz färbt, wird bei R.T. mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung hydrolysiert. Nach dem Abziehen des Solvens erhält man rote Öle, die chromatographisch an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Ethylacetat/Hexan (v/v=1:1) gereinigt werden, gelbe hochviskose Öle.

**5.4.1. Bis-1,3-dioxolan von 5,5'-(*t*Butylphosphiniden)-bis[2-furancarboxaldehyd] (16b).** Zu 5.60 g (0.04 mol) 2-Furanyl-(1,3-dioxolan) (**17**) werden in 100 ml abs. Ether bei –30°C langsam 25 ml einer 15-proz. Lösung von *n*BuLi in *n*Hexan (0.04 mol) zugegeben. Man lässt auf R.T. kommen und erwärmt 1 h auf +30°C. Anschließend wird bei –30°C die Lösung von 3.20 g (0.02 mol) *t*Butyldichlorphosphan **20b** zugegeben. Die schwarze Reaktionslösung wird bei R.T. mit gesättigter, wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung hydrolysiert, die organische Phase mit wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das erhaltene braune Öl liefert nach der Chromatographie an Kieselgel mit Ethylacetat/Petrolether (v/v=1:4) das Bis-1,3-dioxolan **16b** als gelbes viskoses Öl. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 6.61 (ABX, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=3.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>=1.7 Hz, 2H, H-3), 6.43 (ABX, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub>=0.6 Hz, 2H, H-4), 5.83 (s, breit, 2H, –O–CH–O–), 3.89–

3.93, 4.04–4.09 (m, 8H, –O–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–O–), 1.12 (s, 9H, –C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ ppm=–24.4.

**5.4.2. Bis-1,3-dioxolan von 5,5'-(*N,N*-Diethylaminophosphiniden)bis[2-furancarboxaldehyd] (16e).** 2.20 g (16 mmol) 2-Furanyl-(1,3-dioxolan) in 50 ml abs. Ether werden wie bei **16b** angegeben mit 16 mmol *n*BuLi metalliert und mit 1.56 g (9 mmol) *N,N*-Diethylaminodichlorphosphan umgesetzt. Die Aufarbeitung liefert **16e** als gelbes, viskoses Öl, Ausb. 1.25 g (33%); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ ppm 6.54 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=3.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>=1.9 Hz, 2H, H-3), 6.44 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=3.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>=0.9 Hz, 2H, H-4), 5.96 (s, breit, 2H, –O–CH–O–), 3.98–4.02, 4.09–4.14 (m, 8H, –O–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–O–), 3.11 (dq, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub>=3.5 Hz, 4H, N–CH<sub>2</sub>–), 0.96 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.0 Hz, 6H, N–CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P NMR (101 MHz), δ ppm=+15.7.

#### 5.5. 5,5'-(Alkyl(aryl)phosphiniden)bis[2-furanmethanol] (**18**), Allgemeine Arbeitsvorschrift

Wegen der Luftempfindlichkeit von **18** müssen alle eingesetzten Lösungsmittel und wässrigen Lösungen N<sub>2</sub>-gesättigt sein. 10.0 mmol Dialdehyd **15** werden in 200 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 2.00 ml 2N NaOH versetzt man unter Rühren und Eisbadkühlung portionsweise mit 0.80 g (20 mol) NaBH<sub>4</sub>. Nach 2-stdg. Umsetzung bei R.T. zieht man ca. 100 ml Ethanol ab, versetzt die verbleibende Reaktionslösung mit 100 ml Wasser und extrahiert 3mal mit je 50 ml Ether. Die vereinigten Etherphasen werden mit je 20 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abziehen des Solvens werden die Bisalkohole **18** als farblose bis gelbe Öle erhalten, die im Kugelrohr im Hochvakuum destilliert werden.

**5.5.1. 5,5'-(Phenylphosphiniden)bis[2-furanmethanol] (18a).** 3.00 g (10.0 mmol) Dialdehyd **15a**, R=Ph werden nach der allgemeinen Vorschrift reduziert. Die destillative Aufarbeitung liefert **18a** bei 200–210°C (Luftbadtemperatur) 0.01 Torr als schwach gelbes Öl, MS (EI, 70 eV), *m/z*=302 (100, M<sup>+</sup>), 285 (15, [M–OH]<sup>+</sup>), 284 (7, [M–H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 271 (7, [M–CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>), 97 (14, [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>); IR (Film)  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)=3350 (s, breit, OH); <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ ppm 2.37 (s, 2H, –CH<sub>2</sub>OH), 4.74 (s, 4H, –CH<sub>2</sub>OH), 6.96 (ABX, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=3.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub>=0.8 Hz, 2H, H-4), 7.23 (ABX, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=3.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>(P,H)</sub>=6.6 Hz, 2H, H-3), 7.30–7.44 (m, Phenyl-H); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (101.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), δ=–49.6 ppm; C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>P (302.3), C 63.50, H 5.00, gef.: C 63.70, H 4.90.

**5.5.2. 5,5'-(*t*Butylphosphiniden)bis[2-furanmethanol] (18b).** 2.80 g (10.0 mmol) Dialdehyd **15b** werden wie oben beschrieben mit NaBH<sub>4</sub> umgesetzt. 2.25 g (80%) **18b**, farbloses, viskoses Öl, IR (Film)  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)=3340 (s, breit, OH), <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ ppm 1.18 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 4.65 (s, 4H, CH<sub>2</sub>OH), 6.33 (ABX, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub>=0.7 Hz, 2H, H-4), 6.82 (ABX, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=3.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>=7.7 Hz, 2H, H-3); C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>P (282.3), C 59.56, H 6.78, gef.: C 59.83, H 6.99.

**5.5.3. 5,5'-(Benzylphosphiniden)bis[2-furanmethanol] (18c).** 4.68 g (15.0 mmol) Dialdehyd **15c** werden wie oben beschrieben mit NaBH<sub>4</sub> reduziert. Der rohe Bisalkohol

(3.94, 84%) **18c** kann wegen der hohen Oxidationempfindlichkeit nicht weiter gereinigt werden; IR (Film),  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )=3300 (s, OH);  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  ppm 3.45 (s, breit, 2H,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 3.67 (s, breit, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4.45 (s,  $\text{CH}_2\text{OH}$ , 4H), 6.33 (AB,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=0.5$  Hz, 2H, H-4), 6.54 (AB,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=6.5$  Hz, 2H, H-3).

### 5.6. *P,P'*-[(Alkyl(aryl)phosphandiyl)bis(5,5'-furandiylmethylene)]-bis(triphenylphosphoniumbromid) (**19**), Allgemeine Vorschrift<sup>24</sup>

Die Bisalkohole **18** (10.0 mmol) werden in 110 ml DMF mit 25.0 mmol  $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HBr}$ <sup>24,25</sup> drei Tage bei 110°C umgesetzt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der viskose Rückstand so lange mit Benzol/Ether ( $v/v=1:1$ ) digeriert, bis sich das Bisphosphoniumsalz **19** als Pulver abscheidet. Die Umkristallisation ist aus  $\text{CHCl}_3$ /Ether oder Ethanol/Ether möglich.

**5.6.1. 19a, R=Ph.** Schmp. 226–230°C (aus Ethanol/Ether), Ausb. 66%; MS (FD, Nitromethan),  $m/z=873$  (10,  $[\text{M}-\text{Br}]^+$ ), 396 (100,  $\text{M}^{2+}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm 4.96 (d,  $^3J_{\text{PH}}=14.8$  Hz,  $-\text{CH}_2\text{PPh}_3^+$ ), 6.26 (AB, ddd,  $^3J_{\text{HH}}=3.5$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=2.0$  Hz,  $^5J_{\text{PH}}\sim 0.4$ , 2H, H-4), 6.49 (AB, ddd,  $^3J_{\text{HH}}=3.6$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=1.1$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=0.5$  Hz), 7.44–7.79 (m, 39H, Phenyl-H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta=47.4$  (m, 1P), +22.3 (s, breit, 2P).

**5.6.2. 19b, R=*t*Bu.** Schmp. 216–220°C (Zers.) (aus Ethanol/Ether), Ausb. 74%; MS (FAB, DMF),  $m/z=771$  (68,  $[\text{M}-\text{H}]^+$ ), 509 (59,  $[\text{771}-\text{PPh}_3]^+$ ), 453 (100,  $[\text{509}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ ), 386 (22,  $\text{M}^{2+}$ ), 262 (78,  $\text{PPh}_3^+$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm 0.74 (d,  $^3J_{\text{PH}}=14.1$  Hz, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 4.87 (d,  $^2J_{\text{PH}}=14.4$  Hz, 4H,  $-\text{CH}_2\text{PPh}_3$ ), 6.21 (ABX,  $^3J_{\text{HH}}=3.4$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=2.2$  Hz,  $^5J_{\text{PH}}=0.5$ , 2H, H-4), 6.43 (ABX,  $^3J_{\text{HH}}=3.6$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=1.1$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=0.5$  Hz, 2H, H-3), 7.66–7.74 (m, 30H, Phenyl-H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR,  $\delta=-25.6$  (m, 1P), +21.8 (s, breit, 2P);  $\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{Br}_2\text{O}_2\text{P}_3$  (932.6), C 64.39, H 5.08, gef. C 64.07, H 5.31.

**5.6.3. 19c, R=PhCH<sub>2</sub>.** Schmp. 236–238°C, Ausb. 61%;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm 3.11 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 4.51 (d,  $^2J_{\text{PH}}=15.6$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{PPh}_3^+$ ), 5.77 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=2.6$  Hz, 2H, H-4), 6.09 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=3.6$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=1.3$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=0.5$  Hz, 2H, H-3), 7.11–7.78 (m, 39H, Phenyl-H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR,  $\delta$  ppm = -54.9 (m, 1P), +22.0 (s, breit, 2P).

### 5.7. 5*R*<sup>1</sup>,16*R*<sup>2</sup>-5,16-Dihydro-5,16-diphospha-tetraepoxy-[22]annulene(2.1.2.1) (**9**), Allgemeine Vorschrift

In einem 500 ml 3-Halskolben mit Rückflusskühler (und Hg-Ventil), Rührer, Tropftrichter und Hahn für Schutzgas werden unter Argon 1.00 mmol Bisphosphoniumsalz **19** und 1.00 mmol Dialdehyd **15** in 300 ml abs. DMF vorgelegt. Die Lösung wird mehrfach im Vakuum entgast und mit Argon gesättigt. Bei 90°C wird eine frisch bereitete LiOMe-Lösung (aus 2 mmol Li-Pulver und 100 ml Methanol) innerhalb von 6 h zugetropft, wobei sich die Lösung rot färbt. Es wird insgesamt 3 Tage bei 90°C gerührt. Die erkaltete Reaktionslösung wird auf 200 ml Eiswasser/100 ml ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gegossen. Die wässrige Phase wird mit

50.0 g NaCl versetzt und 5-mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und unter Schutzgas mit gesättigten und mit  $\text{N}_2$  gespülten wässrigen Lösungen von  $\text{NaHCO}_3$  und NaCl gewaschen. Nach dem Abziehen des Solvens erhält man rote Öle von **9** und Triphenylphosphinoxid.

**5.7.1. 5,16-Diphenyl-5,16-dihydro-5,16-diphospha-tetraepoxy[22]annulene(2.1.2.1) (9a).** 600 mg (2.00 mmol) Dialdehyd **15a** und 1.90 g (2.00 mmol) Phosphoniumsalz **19a** in 600 ml DMF werden entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit 4 mmol LiOMe in 200 ml Methanol umgesetzt. Das rote, ölige Reaktionsprodukt wird an Kieselgel mit Toluol chromatographiert, aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  wird **9a** in Form gelber Kristalle erhalten, Schmp. 260–261°C, Ausb. 118 mg (11%),  $^{13}\text{C}$  NMR (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 158.1 (s, C-1), 149.8 (d,  $^1J_{\text{PC}}=24$  Hz, C-4), 136.3 (s, C *ipso*), 131.4 (d,  $^2J_{\text{PC}}=19$  Hz, C *ortho*), 128.5 (d,  $^3J_{\text{PC}}=6.7$  Hz, C *meta*), 128.3 (s, C *para*), 125.0 (d,  $^2J_{\text{PC}}=4.0$  Hz, C-7), 117.4 (s, C-10), 107.2 (d,  $^3J_{\text{PC}}=10$  Hz, C-3);  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{P}_2$  (532.5), C 72.18 H 4.16 gef. C 71.89 H 4.31.

**5.7.2. 5,16-Di-*t*butyl-5,16-dihydro-5,16-diphospha-tetraepoxy[22]annulene(2.1.2.1) (9b).** 560 mg (2.00 mmol) Dialdehyd **15b** und 1.86 g (2.00 mmol) Bisphosphoniumsalz (**19b**) werden entsprechend der allgemeinen Vorschrift in 600 ml abs. DMF in 6 h mit 400 mmol LiOMe in 200 ml Methanol umgesetzt. Das nach der Aufarbeitung erhaltene rote Öl wird zur Abtrennung des Triphenylphosphinoxids über Kieselgel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{Hexan}$  ( $v/v=2:3$ ) filtriert, anschließend wird an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{Hexan}$  ( $v/v=2:3$ ) chromatographiert. Das eluierte rote Öl wird zur Kristallisation mit *n*Hexan gerührt, das feste Produkt dann aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit *n*Hexan umgefällt. Orangefarbene Blättchen, Schmp. >258°C (Zers.), Ausb. 60 mg (6%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) *anti*-**9b**,  $\delta$  ppm 0.97 (d,  $^3J_{\text{PH}}=14.1$  Hz, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.44 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=2.5$  Hz, 4H, H-2, H-8, H-13, H-19), 6.84 (pt,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=3.0$  Hz, 4H, H-3, H-7, H-14, H-18); die Signale der olefinischen Protonen H-10, H-11, H-21, H-22, die wie *syn*-**9b** als breites s zu erwarten sind, werden von den übrigen Signalen überlagert.  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{P}_2$  (492.5), 68.28 H 6.14 gef. C 68.62 H 6.42.

**5.7.3. 5-*t*Butyl-16-phenyl-5,16-dihydro-5,6-diphospha-tetraepoxy-[22]annulene(2.1.2.1) (9c).** 560 mg (2.00 mmol) Dialdehyd **15b** und 1.90 g (2.00 mmol) Bisphosphoniumsalz **19a** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt. Die Aufarbeitung liefert ein rotes Öl, das an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt. III) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{Hexan}$  ( $v/v=1:1$ ) chromatographiert wird. Man erhält ein feinkristallines, orange fluoreszierendes Produkt, das aus Essigester/*n*Hexan umgefällt wird, Schmp. 199–204°C, Ausb. 5%, rote, feinkristalline Verbindung. MS (EI, 70 eV):  $m/z=512$  (8,  $\text{M}^+$ ), 455 (100,  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ), 378 (1,  $[\text{455}-\text{C}_6\text{H}_3]^+$ ), 57 (76,  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ); UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ )=336 (39000), 260 (17000); das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) zeigt das Vorliegen eines *syn*-/*anti*-Isomergemisches im Verhältnis 5:1,  $\delta$  ppm.

*syn*-**9c**: 1.17 (d,  $^3J_{\text{PH}}=14.3$  Hz, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.10 (ABX,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=2.6$  Hz, 2H, H-2, H-8), 6.76 (ABX,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=3.0$  Hz, 2H, H-3, H-7), 6.23 (ABX,

$^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=2.0$  Hz, 2H, H-13, H-19), 6.80 (ABX,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=2.8$  Hz, 2H, H-14, H-18), 7.16 (s, breit, 4H, H-10, H-11, H-21, H-22), 6.99–7.07, 7.48–7.55 (m, 5H, Phenyl-H).

**anti-9c**: 1.03 (d,  $^3J_{\text{PH}}=14.1$  Hz, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6.19 (ABX,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=3$  Hz, 2H, H-2, H-8), 6.78 (ABX,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=3$  Hz, 2H, H-3, H-7), 6.29 (ABX,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=2.0$  Hz, 2H, H-13, H-19), 6.81 (ABX,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=3$  Hz, 2H, H-14, H-18), die Signale für H-10, H-11, H-21, H-22 und Phenyl-H überlagern sich;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (161 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm, **syn-9c**: –33.2 (P-*t*Bu, rel. Int. 5), –55.0 (P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, rel. Int. 5), **anti-9c**: –29.6 (P-*t*Bu, rel. Int. 1), –48.1 (P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, rel. Int. 1).

**5.7.4. 5,16-Dibenzyl-5,16-dihydro-5,16-diphospha-tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) (9d)**. 624 mg (2.00 mmol) Dialdehyd **15d** und 1.93 g (2.00 mmol) Bisphosphoniumsalz **19d** in 600 ml abs. DMF werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 4.2 mmol LiOMe in 200 ml Methanol umgesetzt. Das nach der Aufarbeitung unter Argon erhaltene rote Öl wird unter sorgfältigem Ausschluss von Luft unter Argon zur Abtrennung des Triphenylphosphin-oxids zunächst an Kieselgel mit Toluol und dann an Kieselgel mit Toluol/Petrolether (40–60°C) (v/v=1:1) chromatographiert. Man erhält **9d** als gelbes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 210–220°C (aus Benzol/Petrolether), Ausb. 174 mg (16%). C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (560.5), C 72.86 H 4.68 gef. C 72.89 H 4.86.

Beim Rühren der benzolischen Lösung an der Luft wird **9d** innerhalb von 1 h vollständig zum Bis-phosphinoxid oxidiert, gelbes, feinkristallines Pulver, Schmp. >220°C (Zers.), Ausb. 67%; MS (FD, Toluol):  $m/z=592.6$  (M<sup>+</sup>); ein weiteres Signal bei  $m/z=1185$  [(2 M)+H]<sup>+</sup> entspricht einem Dimeren unbekannter Struktur.

**5.7.5. 5-Benzyl-16-phenyl-5,16-dihydro-5,16-diphospha-tetraoxa[22]porphyrin(2.1.2.1) (9e)**. 0.62 g Dialdehyd **15c** (R=–CH<sub>2</sub>Ph) (2.00 mmol) und 1.90 g Bisphosphoniumsalz **19a** (R=Ph) (2.00 mmol) werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Toluol/Petrolether (v/v=3:2) chromatographiert, die Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/EtOH liefert **9e** als gelbes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 210–213°C, Ausb. 65.0 mg (6%); MS (EI, 70 eV),  $m/z=546$  (9, M<sup>+</sup>), 455 (100, [M<sup>+</sup>–CH<sub>2</sub>Ph]), 378 (2, [455<sup>+</sup>–Ph]), 91 (15, PhCH<sub>2</sub><sup>+</sup>); UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon$ )=381 (sh, 10500), 337 (78300), 325 (60300), 265 (23000); nach dem <sup>1</sup>H NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) liegt ein *syn/anti*-Isomerengemisch im Verhältnis 3:1 vor,  $\delta$  ppm:

**syn-9e**: 3.57 (s, 2H, PhCH<sub>2</sub>–), 6.25 (ABX,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=2.8$  Hz, 2H, H-2, H-8), 6.64 (ABX,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=3.0$  Hz, 2H, H-3, H-7), 6.35 (ABX,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=2.2$  Hz, 2H, H-13, H-19), 6.96 (ABX,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=2.9$  Hz, 2H, H-14, H-19), 7.10–7.50 (m, 14H, H-10, H-11, H-21, H-22, Phenyl-H).

**anti-9e**: 3.40 (s, 2H, PhCH<sub>2</sub>–), 6.31 (AB, pt,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=2.6$  Hz, 2H, H-2, H-8), 6.38 (ABX,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=2.8$  Hz, 2H, H-3, H-7), 6.61 (ABX,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,

$^4J_{\text{PH}}=2.2$  Hz, 2H, H-13, H-19), 7.00 (ABX,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=3.0$  Hz, 2H, H-14, H-18), H-10, H-11, H-21, H-22, Phenyl-H: wie bei *syn-9e*;  $^{31}\text{P}$  NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: –55.2 (P–CH<sub>2</sub>Ph, rel. Int. 3), –60.3 (P–Ph, rel. Int. 3); –47.7 (P–CH<sub>2</sub>Ph, rel. Int. 1), –56.8 (P–Ph, rel. Int. 1).

## 5.8. Darstellung von 5,16-Diphenyl-5,16-dihydro-5,16-diphospha-tetraepithio[22]annulen(2.1.2.1) (28)

**5.8.1. 2,2'-(Phenylphosphiniden)bisthiophen (24)**. Das als Edukt benötigte 2,2'-(Phenylphosphiniden)bisthiophen wird analog der Furanverbindung **14** durch Umsetzung von 2-Thiophenlithium mit Phenyldichlorphosphan erhalten, Ausb. 80–94%, farbloses Öl, Sdp. 130–135°C/0.01 Torr, Schmp. 29–30°C;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta=-33.2$  ppm.

**5.8.2. 5,5'-(Phenylphosphiniden)bis[2-thiophencarboxaldehyd] (25)**. Die Metallierung von **24** (13.8 g, 50 mmol) wird mit 125 ml *n*BuLi in 380 ml Ether und 250 ml abs. THF bei 0°C durchgeführt, nach Zugabe des *n*BuLi wird noch 2 h bei 40°C gerührt, bei 0°C wird dann die Lösung von 11.8 g (150 mmol) DMF in 125 ml Ether zugetropft. Die hydrolysierende Aufarbeitung liefert ein rotes Öl, das an Kieselgel mit Ethylacetat/Petrolether (v/v=1:1) chromatographiert wird. Die Umkristallisation aus Ethanol liefert **25**, gelbe Kristalle, Schmp. 93–94°C, Ausb. 11.6–13.2 g (70–80%); IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)=1660 (C=O); MS (EI, 70 eV),  $m/z=330$  (100, M<sup>+</sup>), 301 (30, [M–CHO]<sup>+</sup>), 253 (12, [M–Ph]<sup>+</sup>), 219 (6, [M–Thienyl–CHO]<sup>+</sup>), 108 (45, PPh<sup>+</sup>), <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm 7.35 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=3.76$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=1.42$  Hz, 2H, H-4), 9.88 (d,  $^5J_{\text{PH}}=0.86$ , 2H, CHO), 7.38–7.53 (m, 5H, Phenyl-H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta=-26.8$  ppm; C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub> (330.4), C 58.16, H 3.36; gef. C 58.01, H 3.65.

**5.8.3. 5,5'-(Phenylphosphiniden)bis[2-thiophenmethanol] (26)**. Zu 4.00 g (12.0 mmol) Dialdehyd **25** in 120 ml Ethanol/30.0 ml Methanol werden nach Zugabe von 2.00 ml 2N NaOH unter Eiskühlung 0.45 g (12.0 mmol) NaBH<sub>4</sub> portionsweise zugegeben. Nach 1-stdg. Rühren bei R.T. wird mit 500 ml Wasser versetzt und 3mal mit je 200 ml Ether extrahiert. Abziehen des Solvens liefert ein oranges Öl, aus dem beim Rühren über Petrolether der Bisalkohol als farbloses Pulver ausfällt. Farblose Nadeln (aus CHCl<sub>3</sub>/*n*Hexan), Schmp. 79–81°C, Ausb. 3.00 g (75%). MS (EI, 70 eV),  $m/z=334$  (100, M<sup>+</sup>), 303 (6, [M–CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>), 257 (14, [M–Ph]<sup>+</sup>), 221 (5, [M–C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>OS]<sup>+</sup>), 108 (4, PPh<sup>+</sup>); IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)=3600–3100 (OH, breit); <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm 2.35 (s, breit, 2H, –OH), 4.72 (s, 4H, –CH<sub>2</sub>OH), 6.94 (d,  $^3J_{\text{HH}}=3.5$  Hz, 2H, H-4), 7.21 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=3.5$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=6.5$  Hz, 2H, H-3), 7.28–7.42 (m, 5H, Phenyl-H).

**5.8.4. P,P'-[(Phenylphosphandiyl)bis(5,5'-thiophendiylmethyl)]bis(triphenylphosphoniumbromid) (27)**. 1.00 g Bisalkohol und 2.10 g (6.00 mmol) Triphenylphosphinhydrobromid werden in 100 ml DMF 72 h bei 110°C miteinander umgesetzt. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit Ether digeriert bis **27** kristallisiert, Umkristallisation aus Aceton/Ether/Petrolether, Schmp. 220°C (Zers.), Ausb. 60–70%; MS (FD, MeOH),

$m/z=412.5$  (100,  $M^{2+}$ );  $^{31}\text{P}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:  $-30.6$  (s, 1P, PPh),  $+23.1$  (s, 2P,  $-\text{PPh}_3^+$ ).

**5.8.5. 5,16-Diphenyl-5,16-dihydro-5,16-diphospha-tetraepithio[22]annulen(2.1.2.1) (28).** Entsprechend der allgemeinen Vorschrift zur Darstellung der 5,16-Dihydro-5,16-diphospha-tetraepoxy[22]annulene(2.1.2.1) **9** werden 330 mg (1.00 mmol) Dialdehyd **25** und 985 mg (1.00 mmol) Bis-phosphoniumsalz **27** miteinander umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Benzol/Petrolether ( $v/v=1:1$ ) chromatographiert, in einer unbekanntem Nebenreaktion gebildetes  $\text{PPh}_3$  wird bei  $80^\circ\text{C}/0.01$  Torr absublimiert. Aus Methanol wird **28** in Form gelber Kristalle erhalten, Schmp.  $>240^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 36.0 mg (6%). Nach dem  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) liegt **28** als *syn/anti*-Isomerengemisch im Verhältnis 4:3 vor,  $\delta$  ppm *syn-28*,  $=6.98$  (pt,  $^3J_{\text{HH}}=3.6$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=4.0$  Hz, 4H, H-2, H-8, H-13, H-19), 7.21 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=3.6$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=7.1$  Hz, 4H, H-3, H-7, H-14, H-18); 6.57 (s, 4H, H-10, H-11, H-21, H-22), 7.31–7.50 (m, Phenyl-H); *anti-28*,  $\delta=6.98$  (dd,  $^3J_{\text{HH}}=3.6$  Hz,  $^4J_{\text{PH}}=6.5$  Hz, 4H, H-2, H-8, H-13, H-19), 7.13 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=3.6$  Hz,  $^3J_{\text{PH}}=7.1$  Hz, 4H, H-3, H-7, H-14, H-18), 6.54 (s, 4H, H-10, H-11, H-21, H-22), 7.31–7.50 (m-Phenyl-H),  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{P}_2\text{S}_4$  (596.7) C 64.28, H 3.72, gef. C 63.89, H 4.01.

## Referenzen

- (a) Vogel, E.; Haas, W.; Knipp, D.; Lex, J.; Schmickler, H. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 445, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 406. (b) Vogel, E.; Dörr, J.; Hermann, A.; Lex, J.; Schmickler, H.; Walgenbach, P.; Gisselbrecht, J. P.; Gross, M. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1667, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1597.
- Vogel, E.; Röhrig, P.; Sicken, M.; Knipp, B.; Herrmann, A. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1683, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1651.
- Vogel, E.; Fröde, Ch.; Breiham, A.; Schmickler, H.; Lex, J. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2722, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2612.
- (a) Gosmann, M.; Frank, B. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1107, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1100. (b) Knübel, G.; Frank, B. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1203, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1170.
- (a) Märkl, G.; Ehrl, R.; Kreitmeier, P.; Burgemeister, Th. *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 93. (b) Märkl, G.; Knott, Th.; Kreitmeier, P.; Burgemeister, Th.; Kastner, F. *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 480 (daselbst weitere Lit.).
- (a) Linstead, R. P.; Whalley, M. *J. Chem. Soc.* **1952**, 4839. (b) Brown, P. M.; Speiers, J. B.; Whalley, M. *J. Chem. Soc.* **1957**, 2882. (c) Baguley, M. E.; France, H.; Linstead, R. P.; Whalley, M. *J. Chem. Soc.* **1955**, 3521. (d) Cook, A. H.; Linstead, R. P. *J. Chem. Soc.* **1937**, 929.
- Endermann, F.; Fischer, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1939**, 538.
- (a) Singh, J. P.; Xie, L. Y.; Dolphin, D. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1567. (b) Pandey, R. K.; Zoule, H.; Gerreske, K.; Smith, K. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 183. (c) Grigg, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 395. (d) Engel, J.; Gossauer, A.; Johnson, A. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 871. (e) Grigg, R.; Johnson, A. W.; Shelton, G. *J. Chem. Soc. C* **1971**, 2287. (f) Harris, R. L. N.; Johnson, A. W.; Kay, I. T. *J. Chem. Soc. C* **1966**, 22.
- (a) Nichol, A. W.; Morch, D. D. *Biochim. Biophys. Acta* **1969**, *177*, 599. (b) Furhop, J.-H.; Krüger, P.; Sheldrick, W. S. *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 339. (c) Hempenius, M. A.; Kock, J. H.; Lughenburg, J.; Fokkens, R. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1987**, *106*, 105.
- (a) Lit. cit. 9b (b) Montforts, F.-P.; Gerlach, B. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1985. (c) Balch, A. L.; Olmstead, M. M.; Safari, N. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 291.
- (a) Saito, S.; Sumita, S.; Iwai, K.; Sano, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3539. (b) Saito, S.; Itano, H. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 1.
- (a) Fischer, H.; Haberland, H.; Müller, A. *Liebigs Ann. Chem.* **1935**, *521*, 122. (b) Metzger, W.; Fischer, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1937**, *527*, 1. (c) Fischer, H.; Müller, A. *Liebigs Ann. Chem.* **1937**, *528*, 1.
- (a) Avarvari, N.; Maigrot, N.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2109. (b) Avarvari, N.; Mezailles, N.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Mathey, F. *Science* **1998**, *280*, 1587.
- Deschamps, E.; Ricard, L.; Mathey, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1561.
- Märkl, G.; Ehrl, R.; Kreitmeier, P.; Burgemeister, Th. *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 93.
- Märkl, G. In *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Regitz, M., Scherer, O. J., Eds.; Georg Thieme: Stuttgart, New York, 1990; pp. 220–257.
- (a) Märkl, G.; Fischer, D. E.; Olbrich, H. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 645. (b) Märkl, G.; Fischer, D. E. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 4925.
- Märkl, G.; Heier, K. H. *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 1067 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 1018.
- (a) Lindner, E.; Rauleder, H.; Scheytt, C.; Mayer, H. A.; Hiller, W.; Fawzi, R.; Wegner, P. *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 632. (b) Allen, D. W.; Ashford, D. F. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 1953.
- (a) Metzger, S. H.; Basedow, O. H.; Isbeth, A. F. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 627. (b) Crofts, P. C.; Parker, D. M. *J. Chem. Soc. C* **1970**, 332.
- (a) Yoshifuji, M.; Shima, I.; Inamoto, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587. (b) Märkl, G.; Reithinger, S. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 463. (c) Lindner, E.; Rauleider, H.; Scheytt, C.; Meyer, H. A.; Hiller, W.; Fawzi, R.; Wagner, P. *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 632. (d) Allen, D. W.; Taylor, B. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 51.
- Maryanoff, B. E.; Hutchins, R. O. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3475.
- (a) Issleib, K.; Seidl, W. *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2681. (b) siehe auch *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl); Organische Phosphorverbindungen*, Georg Thieme: Stuttgart, 1963 pp 200.
- Pommer, H.; Sarnecke, W. Dtsch. Pat. 1035647, BASF; *Chem. Abstr.* **1960**, *54*, 12187h; 1050763, BASF *Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 5572g; 1046046, BASF *Chem. Zentr.* **1959**, *13003*; 1060386, BASF *Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 4577b.
- Reimann, E.; Hargasser, E. *Arch. Pharm.* **1989**, *322*, 159.
- Märkl, G.; Sauer, H.; Kreitmeier, P.; Burgemeister, Th.; Kastner, F.; Adolin, G.; Nöth, H.; Polborn, K. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1211, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1151.
- A. Merz. Dissertation Universität Würzburg, 1969.
- (a) McMurry, J. E. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 405. (b) McMurry, J. E. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513. (c) Betschart, C.; Seebach, D. *Chimia* **1989**, *3*, 43. (d) Riecke, R. D. *Top.*



- Curr. Chem.* **1975**, 59, 1. (e) Fürstner, A.; Weidmann, H. *Synthesis* **1987**, 1071. (f) McMurry, J. E.; Lectka, T.; Rice, J. G. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3748.
29. (a) Vogel, E.; Köcher, M.; Schmickler, H.; Lex, J. *Angew. Chem.* **1986**, 98, 262, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 257. (b) Jux, N.; Koch, P.; Schmickler, H.; Lex, J.; Vogel, E. *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1429, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1385. (c) Märkl, G.; Sauer, H.; Kreitmeier, P.; Burgemeister, T.; Kastner, F.; Adolin, G.; Nöth, H.; Polborn, K. *Angew. Chem.* **1994**, 33, 1151. (d) Märkl, G.; Knott, Th.; Kreitmeier, P.; Burgemeister, Th.; Kastner, F. *Tetrahedron* **1996**, 52, 11763.
30. Hu, Z.; Cava, M. P. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3493.
31. Rauhut, G.; Alex, A.; Chandrasekhar, J.; Clark, T. *VAMP 4.5*; Oxford Molecular Ltd: Oxford, 1993.
32. (a) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209. (b) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1991**, 12, 320.
33. Andersen, N. G.; McDonald, R.; Keay, B. A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 263.