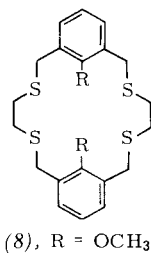
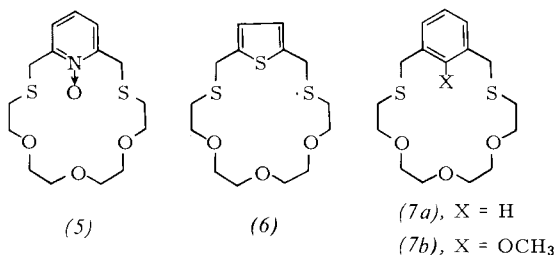


momentan in Lösung gebracht wird, bleibt KMnO_4 bemerkenswerterweise vollständig ungelöst. Im Gegensatz zu (2) vermag (3) NaMnO_4 auch in Benzol zu lösen. Lithium-, Rubidium-, Cäsium-, Ammonium- und Silbersalze scheinen sich mit (2) und (3) nicht in organische Lösungsmittel überführen zu lassen.

Zugabe von Natriumjodid zu Lösungen von (3) in CDCl_3 führt zur Verschiebung des charakteristischen $\alpha\text{-CH}_2$ -Singulets um 0.15 ppm nach tieferer Feldstärke; im IR-Spektrum tritt eine intensive Bande bei 1640 cm^{-1} auf, und im UV-Bereich beobachtet man außer der Ligandabsorption bei $\lambda = 273\text{ nm}$ eine neue Bande bei 243 nm.

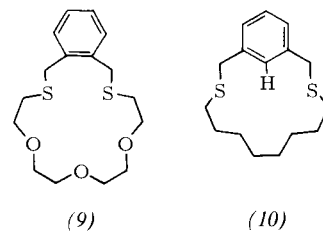
Angeichts der gefundenen Na^+ -Spezifität von (2) und (3) sind die von den üblichen Kronenäthern und Kryptatligen abweichenden Strukturmerkmale von Interesse: a) der *meta*-überbrückte aromatische Ring, b) der sp^2 -Stickstoff als potentielles Donoratom und c) die zum aromatischen Ring β -ständigen Heteroatome.

Die 18gliedrigen Cyclen (3), (5) (farbloses viskoses Öl; $\delta=4.25$) und (6) (farbloses viskoses Öl; $\delta=4.01$) gestatten einen besonders aufschlußreichen Vergleich mit [18]Krone-6, Dibenzo[18]krone-6 und Dicyclohexyl[18]krone-6^[1, 2], die dieselbe Ringgliederzahl aufweisen und außer Natrium-, Rubidium- und Cäsium- bevorzugt Kalium-Ionen komplexieren. Noch leichter als (3) vermag (5) NaMnO_4 in Chloroform und in Benzol zu lösen. Bemerkenswert ist, daß (5) als einzige der hier beschriebenen 18gliedrigen Ringverbindungen auch Kaliumpermanganat in Chloroform in Lösung bringt, wenn auch weniger gut als NaMnO_4 . Das Thiophenophan (6) zeigt dagegen eine deutlich geringere Komplexbildungsneigung gegenüber Natrium-Ionen; KMnO_4 wird in Chloroform nicht in Spuren gelöst.



Beim Übergang von (3) zu dem Cyclophan (7a) ($F_p = 56-57^\circ\text{C}$; $\delta = 3.88$) geht das Lösungsvermögen für NaMnO_4 in Benzol – nicht jedoch in Chloroform – verloren. Von besonderem Interesse ist nun unser Befund, daß NaMnO_4 in Gegenwart eines Cyclophans mit intraanularer Methoxygruppe wie (7b) (farbloses viskoses Öl; $\delta = 3.87$) auch in Benzol wieder rasch löslich wird. Daraus kann geschlossen werden, daß der Pyridinstickstoff in (3), die OCH_3 -Gruppe in (7b) und der Pyridin-*N*-oxidsauerstoff in (5) an der spezifischen Komplexbildung der Natrium-Ionen beteiligt sind; Kalium-Ionen (z. B. in KMnO_4) werden weder von (6) noch von (7a) und (7b) komplexiert.

In diesem Zusammenhang ist auch bemerkenswert, daß die beiden OCH_3 -Gruppen in (8)¹⁷⁾ im Verein mit den vier Schwefelatomen des 18gliedrigen Rings keine Überführung von NaMnO_4 und KMnO_4 in die organische Phase (CHCl_3 , C_6H_6) bewirken.



Während auch das 17gliedrige Orthocyclophan (9) ($F_p=47-49^\circ\text{C}$; $\delta=4.03$) NaMnO_4 – nicht aber KMnO_4 – in organischen Solventien (Chloroform; weniger gut in Benzol) zu lösen erlaubt, bringt der Verzicht auf Pyridinstickstoff und Brückensauerstoffatome wie in (10) ($F_p=76-78^\circ\text{C}$; $\delta=3.87$) erwartungsgemäß einen völligen Verlust der Komplexierungstendenz mit sich^[6].

Eingegangen am 23. November 1973 [Z 963]

- [1] Übersicht: C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **84**, 16 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 16 (1972).
- [2] Übersicht: F. Vögtle u. P. Neumann, *Chem.-Ztg.* **97**, 600 (1973).
- [3] Übersichten: B. Dietrich, J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, *Chem. Unserer Zeit* **7**, 120 (1973); J. M. Lehn, *Struct. Bonding* **16**, 1 (1973).
- [4] F. Vögtle u. M. Zuber, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 561.
- [5] Elementaranalysen, Massenspektren und Protonenresonanz der beschriebenen neuen Cyclen sind im Einklang mit den angegebenen Strukturen. Angegeben ist jeweils das NMR-Signal der α -CH₂-Protonen.
- [6] IUPAC-Bezeichnung für (2): 6,9-Dioxa-3,12-dithia-18-azabicyclo[12.3.1]octadeca-1(17),14(18),15-trien; für (3): 6,9,12-Trioxa-3,15-dithia-21-azabicyclo[15.3.1]heneicosa-1(20),17(21),18-trien. Phan-Bezeichnung für (2): 5,8-Dioxa-2,11-dithia[12](2,6)pyridinophan; für (3): 5,8,11-Trioxa-2,14-dithia[15](2,6)pyridinophan.
- [7] F. Vögtle u. P. Neumann, *Tetrahedron* **26**, 5299 (1970).
- [8] Anmerkung bei der Korrektur (14. Jan. 1974): Von den inzwischen in reiner Form erhaltenen Cyclen (1) (Fp=133–135°C; δ =3.97) und (4) (farbloses Öl; δ =3.93) vermag nur (4) NaMnO₄ in Chloroform zu überführen; KMnO₄ und BaMnO₄ werden von (1) und (4) nicht gelöst. (7c), X=—C≡N (Fp=72–74°C, δ =4.17), verhält sich wie (7a). Das aus (3) erhältliche Disulfon (Fp=251–253°C; δ =4.48) gleicht in seinen Komplexeierungseigenschaften dem Sulfid.

Einfache Synthese von Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien-3-onen aus Arenen^[**]

Von *H. M. R. Hoffmann* und *A. E. Hill*^[*]

Herrn Professor Heinrich Hellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Wir fanden, daß sich Benzol bei Raumtemperatur in Gegenwart von Silbersalzen in einstufiger Reaktion mit 2-Methoxyallylbromid^[1] zu Phenylacetone und Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien-3-on(*1*) umsetzt, $F_p = 56^\circ\text{C}$, IR (CCl_4): 1698 cm^{-1} , NMR (CCl_4)^[2]: $\delta = 6.2\text{--}6.4$ (m, 4H^a), 3.1–3.4 (br. m, 2H^b), 2.35 (d, 4H^c, $J \approx 4\text{ Hz}$)^[3].

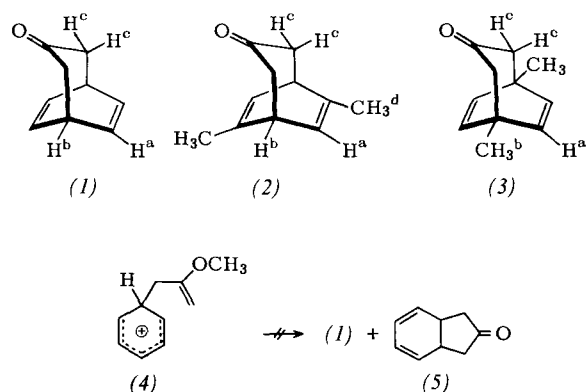
Die analoge Reaktion mit *p*-Xylol ergab *p*-Xylylacetone (0.54 g, 10 %) und das 6,8-Dimethyl-Derivat (2) (0.19 g, 3.5 %) [4], IR (CCl₄): 1695 cm⁻¹, NMR (CCl₄): δ = 5.7–6.0 (kompl. d, 2 H^a), 2.7–3.0 (br. m, 2 H^b), 2.28, 2.32 (4 H^c), 1.80 (d, 6 H^d, J = 1.4 Hz) [3]. Als bicyclisches Nebenprodukt [(2) : (3) = 3.5 : 1] wurde das

[*] Dr. H. M. R. Hoffmann und Dr. A. E. Hill
William Ramsay and Ralph Forster Laboratories
University College, London WC1H 0AJ (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council unterstützt.

symmetrische 1,5-Dimethyl-Derivat (3) isoliert, NMR (CCl₄): $\delta = 5.92$ (s, 4 H^a), 1.32 (s, 6 H^b), 2.20 (s, 4 H^c)^[3].

Da keine Dihydroindanone – z. B. (5) bei der Umsetzung von Benzol – entstehen, schlagen wir vor, daß sich die Bicyclen (1)–(3) durch konzertierte Cycloaddition bilden (und nicht



durch schrittweise Cycloaddition über das konventionelle Cyclohexadienyl-Kation (4), dessen ausschließliche Bildung man bei der Reaktion von Benzol mit einem Carbenium-Ion oder Elektrophil hätte erwarten können^[5]).

Interessanterweise sind Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien-3-one empfindlich gegen die Säure, die bei der Silbertrifluoracetat-induzierten Reaktion freigesetzt wird. Nach 3 h Stehenlassen bei Raumtemperatur in reiner Deuteriotrifluoressigsäure lagert sich die Stammverbindung (1) quantitativ in Phenylacetone um. Wenn auch diese Spaltung die Ausbeuten erniedrigt, steht wohl kaum in Zweifel, daß jetzt eine Palette interessanter und neuartiger Bicyclen im Eintopfverfahren leicht zugänglich geworden ist.

Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien-3-on (1)

Die Suspension aus Benzol (40 ml), 2-Methoxyallylbromid^[6] (5 g, 33 mmol), Isopentan (100 ml) und Na₂CO₃ (2 g) wurde unter Rühren mit einem Vibromischer (100 Umdrehungen/s) im Verlauf von 9 h bei Raumtemperatur mit kleinen Portionen einer Mischung von Silbertrifluoracetat (10 g, 46 mmol) und Na₂CO₃ (4 g) versetzt. Die Mischung wurde weitere 16 h im Dunkeln gerührt und durch vorsichtige Zugabe von Salpetersäure (10 %, 100 ml), Verdampfen der Hauptmenge an Isopentan und Extraktion der resultierenden Suspension mit CHCl₃ (3 × 100 ml) aufgearbeitet. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb ein gelbes Öl; durch präparative Gas-Flüssig-Chromatographie (Carbowax 20 M, 206 °C) ließen sich Phenylacetone (0.89 g, 20 %) und (1) (0.27 g, 6 %) isolieren (bei Aufarbeitung durch fraktionierende Destillation: 11 %).

Eingegangen am 15. Oktober 1973 [Z 960]

[1] A. E. Hill, G. Greenwood u. H. M. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 95, 1338 (1973); vgl. auch H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. 85, 877 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 819 (1973).

[2] Wir danken Dr. A. J. Baker für die Überlassung eines NMR-Spektrums von (1): s. A. J. Baker, A. M. Chalmers, W. W. Flood, D. D. MacNicol, A. B. Penrose u. R. A. Raphael, Chem. Commun. 1970, 166.

[3] Das Massenspektrum war mit der angegebenen Struktur im Einklang.

[4] Ausbeute nach Isolierung durch präparative Gas-Flüssig-Chromatographie.

[5] Einige Polyalkylbenzol-Derivate ergaben bei der Nitrierung in Acetanhydrid geringe Mengen substituierter 1,4-Cyclohexadiene: A. Fischer u. J. N. Ramsay, J. C. S. Perkin II 1973, 237, und dort zit. Lit.; s. auch P. C. Myhre, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7921 (1972); J. H. Ridd: Studies on Structure and Reactivity. Methuen, London 1966, S. 133.

[6] G. Greenwood u. H. M. R. Hoffmann, J. Org. Chem. 37, 611 (1972).

Ein Phosphor(v)-Derivat der Koordinationszahl 3: Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)-phosphoran^[**]

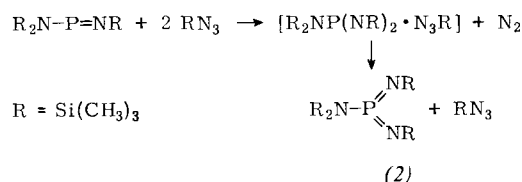
Von Edgar Niece und Wilhelm Flick^[*]

Die Frage nach der Existenz durch p π -p π -Bindung stabilisierten Phosphors vom Typ (1a, b) wird seit langem untersucht. So wird die intermediäre Bildung derartiger Spezies für die oxidative Phosphorylierung, die Oxidation von Perfluoracylphosphanen, die Hydrolyse von N-Monoalkylphosphoramiden, Organomono- und -diphosphaten postuliert^[1] sowie für enzymatische und nicht-enzymatische Transphosphorylierungen in Erwägung gezogen^[2], jedoch konnte bisher noch keine entsprechende Verbindung isoliert werden^[3].



Da die Synthese der ersten Phosphabenzole^[4] die Existenz von Phosphor(III)-Derivaten mit KZ=2 sichergestellt hatte, war zu erwarten, daß mit geeigneten Substituenten auch die oxidierte Form mit P^V und KZ=3 stabil und spektroskopisch nachweisbar sein sollte.

Ausgehend von der Phosphazen-Synthese aus Phosphanen und Aziden, setzten wir Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan^[5] mit Trimethylsilylazid^[6] um. Die Reaktion verläuft unter N₂-Entwicklung bei Raumtemperatur zunächst zu einem Phosphoran-Silylazid-Addukt^[7], das oberhalb 100 °C unter Bildung des Diiminophosphorans (2) zerfällt.



Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran (2) ist ein sehr hygroskopischer, kristalliner Feststoff, der sich im Vakuum unzersetzt destillieren läßt: Fp=36 °C, Kp=95 °C/0.1 Torr. Zusammensetzung und monomere Struktur der Verbindung wurden durch Elementaranalyse, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung, Massen-, NMR(¹H, ²⁹Si, ³¹P)- und IR-Spektren gesichert.

Im Massenspektrum [m/e (rel. Intensität)] beobachtet man neben dem Molekül-Ion 365 (9 %) als charakteristische Fragmente höherer Massenzahl: M – CH₃ 350 (100 %); M – 2CH₃ 335 (3 %); M – Si(CH₃)₃ 292 (3 %); M – NSi(CH₃)₃ 278 (2 %); M – Si(CH₃)₃, CH₃ 277 (3 %).

Im ¹H-NMR-Spektrum (50-proz. Lsg. in C₆H₁₂; TMS intern) erscheinen bei Raumtemperatur zwei Silylprotonen-Signale gleicher Intensität, wovon das bei höherem Feld den Silylimino-Gruppen zuzuordnen ist. Dieses zeigt in Hochauflösung auch die zu erwartende Dublettstruktur^[8]. Ein reversibler Austauschprozeß, der bei 90–95 °C zu einer Äquilibrierung von Silylamino- und Silylimino-Protonen führt^[9], ließ sich

[*] Dr. E. Niece und Dipl.-Chem. W. Flick
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.