

Silatropie und Drehbehinderung – sind von (Silyl)-Carbonsäureamiden bekannt<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 12. Februar 1982 [Z 110]

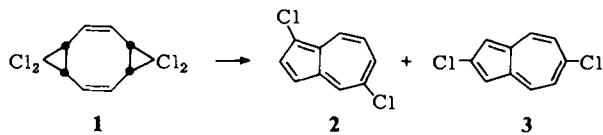
- [1] H. Kessler, G. Zimmermann, H. Förster, J. Engel, G. Oepen, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1053.
- [2] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.
- [3] Das Einfrieren der pyramidalen Inversion am N- und Phosphan-P-Atom könnte ebenfalls zur Diastereomer-Bildung führen.
- [4] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 423 (1976) 242.
- [5] a) M. Fukui, K. Itoh, Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1972) 1043; b) E. Breitmaier, W. Voelter: *<sup>13</sup>C-NMR-Spectroscopy, Methods and Applications*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 86.

## Vakuumpyrolyse von 5,5,10,10-Tetrachlortricyclo[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]deca-2,7-dien: 1,5- und 2,6-Dichlorazulene\*\*

Von Eckehard V. Dehmlow\* und Marion Slopianka

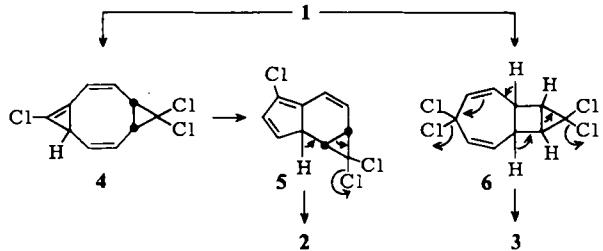
Die Dehalogenierung von Tetrahalogentricyclo[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]decadienen mit Organolithiumverbindungen führt über *meso*-1,2,4,6,7,9-Cyclodecahexaen zu Naphthalin<sup>[1]</sup>. Über Thermolyse und Dehydrohalogenierung derartiger Verbindungen ist noch nichts bekannt.

Bei der Sublimation der Titelverbindung 1 in „schlechtem“ Vakuum (250 °C/100–200 Torr) findet HCl-Abspaltung in geringem Maße statt; beim Erhitzen auf 170 °C in Chinolin polymerisiert 1. Ähnlich verhält sich 1 in Gegenwart von NaOCH<sub>3</sub> in HOCH<sub>3</sub><sup>[2]</sup>.



Wir führten nun eine Blitzpyrolyse von 1 in der Apparatur nach Seybold<sup>[3]</sup> bei ca. 700 °C/10<sup>-4</sup> Torr durch. Das blaue Rohprodukt war frei von Edukt. Präparative Dünnenschichtchromatographie an Silicagel mit Petrolether als Laufmittel ergab nacheinander eine tiefblaue und eine blauviolette Zone, aus denen zwei C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>-Isomere erhalten wurden. In Spuren war daneben 2,6-Dichlornaphthalin (nicht aber das 1,5-Isomer!) nachweisbar. Eine diffuse, stärker polare blaue Zone konnte nicht rein erhalten werden.

Die blaue Verbindung erwies sich aufgrund von Analyse und spektralen Daten als 1,5-Dichlorazulen 2<sup>[4a]</sup>, die blauviolette als 2,6-Dichlorazulen 3<sup>[4b]</sup>. Diese Verbindungen, die ersten Azulene mit Halogensubstituenten in beiden Ringen, sind potentiell interessante Edukte für weitere Synthesen.



[\*] Prof. Dr. E. V. Dehmlow

Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

M. Slopianka  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
D-1000 Berlin

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Für die Bildung von 2 schlagen wir Dehydrochlorierung zu 4, anschließende Umlagerung zu 5 und erneute Dehydrochlorierung vor. 3 kann über Cope-Umlagerung zu 6 und doppelte Dehydrochlorierung entstehen. In der gut untersuchten Bicyclo[6.1.0]nonatrien-Reihe ist eine der intermediären Bildung von 6 analoge Reaktion bekannt<sup>[5]</sup>.

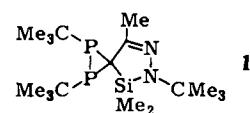
Eingegangen am 22. Januar 1982 [Z 111]

- [1] E. V. Dehmlow, G. C. Ezimora, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4047; E. V. Dehmlow, M. Lissel, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 181.
- [2] E. V. Dehmlow, H. Klabuhn, E.-Ch. Hass, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 1063.
- [3] G. Seybold, *Angew. Chem.* 89 (1977) 377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 365.
- [4] a) 2, Fp = 89 °C; UV (Ether): 772 nm (lgε = 1.99), Sch 724 (2.07), 692.5 (2.39), Sch 654 (2.40), 631 (2.47), Sch 608 (2.41), 368 (3.76), 351 (3.73), 285 (4.60), 232.5 (4.20); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.34 (d, J = 2.2 Hz), 8.30 (d, J = 10), 7.8 (d, J = 4.2), 7.75 (dd, J = 10 + 2.2), 7.27 (d, J = 4.2), 7.05 (dd, J = 10 + 10); b) 3, Fp = 139–140 °C; UV (Ether): Sch 640 nm (lgε = 2.02), 586 (2.41), 551 (2.46), 368 (3.70), 353 (3.68), 338 (3.57), 311 (3.66), 289 (4.86), Sch 280 (4.80), 233.5 (4.21); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.00 (d, J = 11 Hz), 7.34 (d, J = 11) (beide mit schwacher weiter Aufspaltung), 7.24 (s) im Verhältnis 1 : 1 : 1.
- [5] G. Boche, H. Weber, J. Benz, *Angew. Chem.* 86 (1974) 238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 207.

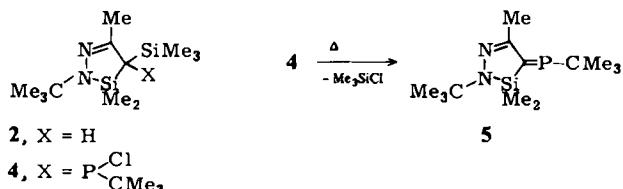
## Ein spirocyclisches Diphosphiran\*\*

Von William Clegg, Martin Haase, Michael Hesse,  
Uwe Klingebiel und George M. Sheldrick\*

Stabile Cyclotriphosphane sowie Mono- und Diphosphiran<sup>[1]</sup> sind bekannt. Wir stellen nun das auf neuartigem Weg erhaltene spirocyclische Diphosphiran 1 vor<sup>[10]</sup>.



Bei der Reaktion von lithiertem 2<sup>[7]</sup> mit *tert*-Butyldichlortrophosphoran ist in Lösung das phosphinosubstituierte 4 nachweisbar. Bei der Destillation verliert 4 ständig Chlortrimethylsilan; das zu erwartende<sup>[7,8]</sup> Methylenphosphoran 5 kann jedoch nicht nachgewiesen werden. Neben 1 wird nur die intensiv rot-orange Verbindung 6 isoliert, deren Struktur röntgen-kristallographisch ermittelt wurde<sup>[11]</sup>.

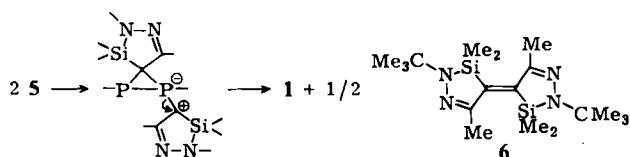


Wir nehmen an, daß zwei Moleküle 5 analog der [2+1]-Cycloaddition von 1,2-Bis(*tert*-butyl)iminophosphoran<sup>[9]</sup> reagieren; dabei entstehen 1 und das zu 6 dimerisierende Carben Diazasilacyclopentenyliden.

[\*] Prof. G. M. Sheldrick, Priv.-Doz. Dr. U. Klingebiel, Dr. W. Clegg,  
M. Hesse, M. Haase

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und  
dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Das carbenanaloge Verhalten des Phosphors in **5** sollte auf dessen erhöhte Nucleophilie, hervorgerufen durch die *tert*-Butylgruppe, zurückzuführen sein.

Eingegangen am 29. Januar 1982 [Z 121]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1009–1015

- [2] M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755.
- [7] M. Hesse, U. Klingebiel, noch unveröffentlicht.
- [8] E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* 10 (1980) 193; R. Appel, F. Knoll, J. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.
- [9] E. Niecke, R. Rüger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 29 (1981) 754.
- [10] 1, Ausb. 30%,  $K_p = 116^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$ , MS (70 eV):  $m/z$  358 (35%,  $M^+$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  int.):  $\delta = -93.3$  ( $\text{P}_A$ ),  $-101.5$  ( $\text{P}_B$ ),  $J_{\text{PP}} = 206$  Hz.
- [11] 6, Ausb.  $\approx 15\%$ ,  $F_p = 147^\circ\text{C}$ , MS (70 eV):  $m/z$  364 (60%,  $M^+$ );  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{C}_6\text{H}_6$ , TMS int.):  $\delta = 0.39$  ( $\text{SiMe}_2$ ), 1.37 ( $t\text{BuN}$ ), 2.28 ( $\text{CMe}$ ).

### Komplexe von Kronenethern mit Uraniumsalzen: Herstellung und Kristallstruktur von [18]Krone-6-Uroniumnitrat (1/1) und Benzo[27]krone-9-Uronumperchlorat (1/1)

Von Jos W. H. M. Uiterwijk, Sybolt Harkema,  
David N. Reinhoudt, Kari Daasvatn,  
Herman J. den Hertog Jr. und Jan Geevers

Als Teil von Untersuchungen zur Synthese von Rezeptormolekülen für Harnstoff haben wir kürzlich den ersten kristallinen Komplex von Harnstoff mit einem makrocyclischen Polyether, [18]Krone-6 **1**, hergestellt<sup>[1,2]</sup>.

Um zu prüfen, ob die Stabilität von Harnstoffkomplexen durch Protonierung (am Sauerstoffatom<sup>[3]</sup>) erhöht wird, synthetisierten wir Komplexe von **1** mit Uroniumnitrat (1:1), -pikrat (1:1) und -*p*-toluolsulfonat (1:2) sowie einen Komplex von Benzo[27]krone-9 **2** mit Uronumperchlorat (1:1). Die beiden Titelverbindungen wurden bei 168 bzw. 269 K durch Röntgen-Strukturanalyse untersucht.

In beiden Fällen wird der Ort der Protonierung durch die Komplexierung nicht beeinflußt. Interessant an **1**·Uroniumnitrat (1/1) ist die recht ungewöhnliche Konformation des Polyetherringes ( $ag^+ a ag^- a ag^+ g^+ ag^+ a ag^- a ag^+ g^+$ ); in **1**·Harnstoff (1/5) und **1**·*S*-*tert*-Butylthiouroniumperchlorat (1/2) sind die Ringe dagegen zentrosymmetrisch mit ( $ag^+ a ag^- a g^+ g^+ a$ )- bzw. ( $ag^+ a ag^- a ag^+ a$ )-Konformation<sup>[11]</sup>.

**1**·Uroniumnitrat (1/1) enthält drei N—H···O-Wasserstoffbrücken zu den O-Atomen 1, 2 und 4 des Polyetherrings. Das Gastmolekül befindet sich außerhalb der Ebene des Kronenethers (Fig. 1).

In **2**·Uronumperchlorat (1/1) ist das Gastmolekül dagegen völlig vom Kronenether umhüllt; es befindet sich nahezu in der besten Ebene durch die Ether-Sauerstoff-

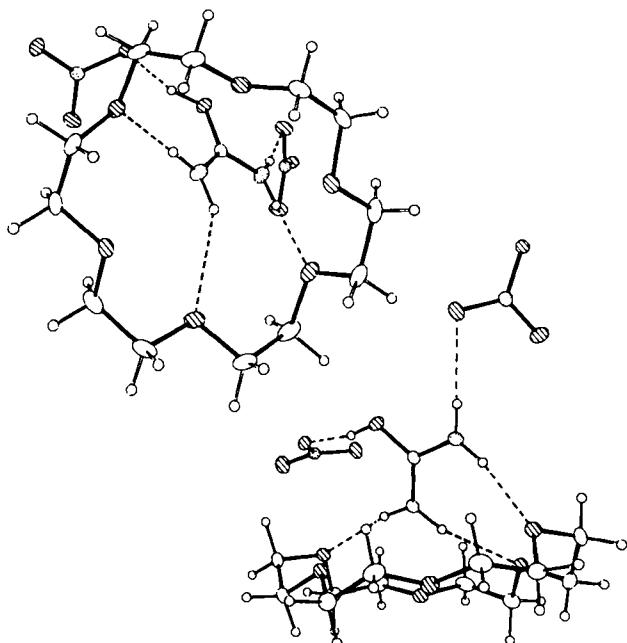


Fig. 1. 1:1-Komplex von [18]Krone-6 **1** und Uroniumnitrat im Kristall, von „oben“ und „von der Seite“ gesehen.  $P_{2_1/n}$ ,  $a = 20.304(9)$ ,  $b = 11.604(6)$ ,  $c = 8.181(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.95(4)^\circ$ .

atome. Der Polyetherring hat die Konformation *asa*  $ag^- g^- ag^+ a ag^- a ag^- g^- ag^+ a ag^- a ag^- g^- g^- g^- a$  (*s* bedeutet synperiplanar, d. h. einen Torsionswinkel von  $0^\circ$ , der durch den anellierten Benzolring verursacht wird).

Alle fünf Uranium-H-Atome bilden H-Brücken zu Ring-O-Atomen (Fig. 2). Die Konformation des Polyetherringes unterscheidet sich zwar beträchtlich von derjenigem im isoelektronischen **2**·Guanidiniumperchlorat (1/1)<sup>[16]</sup> (*asa*  $ag^+ a g^- g^- g^- ag^- a ag^- g^- ag^+ a g^+ g^+ a ag^- a ag^- a$ ), doch nehmen die O-Atome des Rings, die sich an den H-Brücken beteiligen, ungefähr die gleichen Positionen relativ zum zentralen Kation ein.

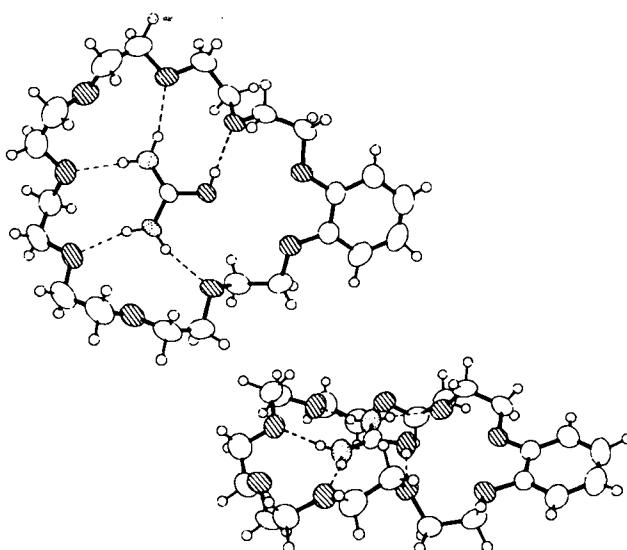


Fig. 2. 1:1-Komplex von Benzo[27]krone-9 **2** und Uronumperchlorat im Kristall, von „oben“ und „von der Seite“ gesehen.  $P_{\bar{1}}$ ,  $a = 13.866(5)$ ,  $b = 12.585(7)$ ,  $c = 9.926(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 99.59(3)$ ,  $\beta = 74.91(6)$ ,  $\gamma = 116.52(3)^\circ$ .

Unsere Befunde zeigen, daß Kronenether in Komplexen mit polyfunktionellen organischen Kationen je nach Typ

[\*] Drs. J. W. H. M. Uiterwijk [a], Dr. S. Harkema [a], Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt [b], Dr. K. Daasvatn [b], Dr. H. J. den Hertog Jr. [b], J. Geevers [b].  
Laboratories of Chemical Physics<sup>a</sup> and Organic Chemistry<sup>b</sup>  
Twente University of Technology  
P.O. Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)