

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von (4), (9a), (10) und (15).

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (δ , J) in CDCl_3	UV, λ_{max} [nm] (log ϵ) in Dioxan
(4)	4.14 (s, 3H, OCH_3), 4.16 (s, 3H, OCH_3), 7.19 (dd, $J_1 = 10\text{ Hz}$, $J_2 = 1.5\text{ Hz}$; 1H), 7.48 (d, $J = 4.5\text{ Hz}$; 1H), 7.58 (d, $J = 4.5\text{ Hz}$; 1H), 8.00 (d, $J = 9.5\text{ Hz}$; 1H), 8.10 (s, 1H, H^1), 8.42 (dd, $J_1 = 10\text{ Hz}$, $J_2 = 1.5\text{ Hz}$; 2H), 9.61 (d, $J = 9.5\text{ Hz}$; 1H)	231 (4.45), 270 (4.77), 287 (4.69), 323 (4.25), 350 (4.13), 386 (3.87), 401 (3.81), 423 (3.76), 449 (3.64), 493 (3.33), 558 (3.27), 594 (3.52), 661 (2.85), 792 (2.55)
(9a)	1.10 (t, $J = 7\text{ Hz}$; 6H, CH_2-CH_3), 2.34 (s, 3H, CH_3), 2.47 (d, $J = 1\text{ Hz}$; 3H, CH_3), 2.87 (s, 3H, CH_3), 3.05 (q, $J = 7\text{ Hz}$; 4H, CH_2-CH_3), 6.40 (s, 1H), 6.87 (s, 1H), 7.08 (s, 1H), 7.41 (mc, 1H), 7.45 (s, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 8.00 (mc, 1H)	272 (4.52) sh, 300 (4.72) sh, 312 (4.77) sh, 322 (4.80), 352 (4.42) sh, 390 (4.00) sh, 436 (3.91) sh, 454 (4.00), 516 (3.37), 557 (3.19), 647 (2.00) sh, 709 (2.16), 784 (2.21), 880 (2.00) sh, 1042 (1.18) sh
(10)	2.39 (s, 6H, 7- CH_3 , 9- CH_3), 3.03 (s, 3H, 2- CH_3), 6.72–6.98 (m, 5H), 7.34 (mc, 2H), 7.98 (s, 2H, H^1 , H^3)	231 (3.79), 245 (3.69) sh, 275 (3.87) sh, 285 (3.99) sh, 309 (4.42), 348 (3.33), 367 (3.27), 388 (3.22), 411 (2.46) sh, 426 (2.45), 464 (1.59), 502 (1.78), 621 (2.25), 833 (1.83), 928 (1.81), 1111 (1.41)
(15)	1.81 (s, 3H, CH_3), 2.66 (s, 3H, CH_3), 2.85 (s, 3H, CH_3), 3.45 (mc, 1H, H^6), 3.72 (dd, $J_1 = 18.6\text{ Hz}$, $J_2 = 3.7\text{ Hz}$; 1H, 7- CH_2), 3.99 (dd, $J_1 = 18.6\text{ Hz}$, $J_2 = 4.9\text{ Hz}$; 1H, 7- CH_2), 6.13 (dd, $J_1 = 7\text{ Hz}$, $J_2 = 3\text{ Hz}$; 1H, H^6), 6.42 (dd, $J_1 = 7\text{ Hz}$, $J_2 = 1\text{ Hz}$; 1H, H^3), 7.12 (mc, 2H), 7.56 (s, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.78 (mc, 1H), 7.94 (s, 1H)	221 (4.36), 283 (4.84), 356 (3.87), 371 (3.83), 380 (3.68) sh, 461 (3.24), 482 (3.33), 504 (3.23) sh, 650 (2.37) sh, 688 (2.39), 752 (2.29) sh, 860 (1.76) sh

Eingegangen am 26. Juli 1978 [Z 55]

[1] a) K. Hafner, H. Diehl, H. U. Süss, Angew. Chem. 88, 121 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 104 (1976); K. Hafner, M. Suda, ibid. 88, 341 (1976) bzw. 15, 314 (1976); b) H. Diehl, K. Hafner, ibid. 88, 124 (1976) bzw. 15, 107 (1976); c) K. Hafner, H. Diehl, W. Richarz, ibid. 88, 125 (1976) bzw. 15, 106 (1976).

[2] H. D. Diesel, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1978.

[3] Von allen beschriebenen Substanzen wurden korrekte Elementaranalysen und Massenspektren erhalten.

[4] K. Hafner, R. Fleischer, C. Fritz, Angew. Chem. 77, 42 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 69 (1965).

[5] R. Zahrádkík, J. Michl, J. Pancíř, Tetrahedron 22, 1355 (1966); B. A. Hess, L. J. Schaad, J. Org. Chem. 36, 3418 (1971); H. J. Lindner, Tetrahedron 30, 1127 (1974); R. Gleiter, M. Böhm, persönliche Mitteilung.

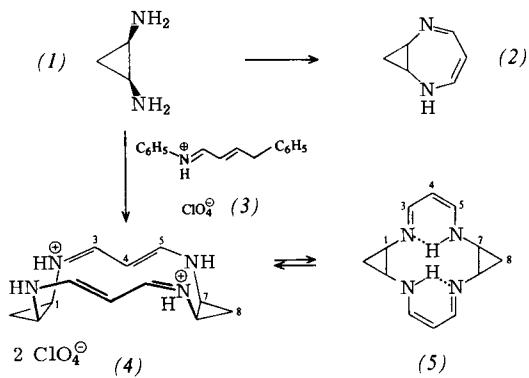
[6] Die Darstellung von (9b) gelang in Analogie zur Synthese des Aceheptolens (K. Hafner, Pure Appl. Chem. 28, 153 (1971)) durch Kondensation des entsprechenden Benzocyclopentazulens [1c] mit *N*-Methyl-*N*-(3-(*N*-methylanilino)-2-propenyliden)anilinium-perchlorat und anschließende thermische Cyclisierung des zunächst erhaltenen Dienamins in siedendem Chinolin (dunkelbraune Nadeln vom $\text{Fp} = 163^\circ\text{C}$); W. Richarz, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1977.

Synthese und stereochemische Konsequenzen der Protierung eines Bishomo-dihydro-tetraaza[14]annulens; ein neuer makrocyclischer Komplexligand^{**}

Von Helmut Quast, Josef Stawitz, Karl Peters und Hans Georg von Schnering[†]

Ungesättigte vierzehngliedrige Heterocyclen mit zwei^[1] oder vier^[2] Stickstoffatomen werden manchmal unerwartet leicht anstelle von Azepinen bzw. Diazepinen ohne Mitwirkung von Übergangsmetallionen als „Template“ gebildet. Derivate der Tetraaza[14]annulene interessieren wegen ihrer Fähigkeit zur Komplexierung von Übergangsmetallionen^[3]. Bei der Darstellung des Diazahomotropilidens (2) aus *cis*-1,2-Cyclopropandiamin (1)^[4] beobachteten wir die Bildung des Bishomo-dihydro-tetraaza[14]annulens (5). Dieses zeigt eine dramatische Strukturänderung bei der Protonierung, wie sie bisher nur bei entsprechenden nichtcyclischen Verbindungen, z. B. der dem Perchlorat (3) zugrundeliegenden Base, bekannt

war^[5]. (5) ist ferner als neuer Komplexligand und wegen seiner Peripherie von 16 Atomen als potentielle Vorstufe porphinoider Systeme von Interesse^[6].



Aus dem Dihydrochlorid von (1), Malondialdehyddianil-perchlorat (3) und Natriumacetat entsteht in Methanol ein Produkt, aus dessen heißer wässriger Lösung Natriumperchlorat das farblose Diperchlorat (4) abscheidet. Daraus erhielt man mit Natriummethanolat in Methanol die Base (5), blaßgelbe Nadeln vom $\text{Fp} = 147$ – 149°C , die erneute Kristallisation bei ca. 155°C (ohne Änderung des IR-Spektrums) und einen zweiten Fp bei 185°C zeigen.

Die Konstitution des Diperchlorats (4) und der freien Base (5) geht aus Elementaranalysen, IR-^[7] und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tabelle 1) sowie dem Massenspektrum von (5) hervor. Die verbreiterte NH-Bande von (5) ist unabhängig von der Konzentration. Dieser Befund und die tiefe Lage des NMR-Signals der N-Protonen^[2c, 5] sprechen für intramolekulare Wasserstoff-Brücken.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (4) und (5) zeigen jeweils nur ein ABX_2 -Spektrum der Cyclopropan-Protonen und nur ein AX_2 -Spektrum der Methin-Protonen und ordnen damit beiden Verbindungen eine Symmetrie zu, die (wie immer) auch durch rasche dynamische Vorgänge bedingt sein kann. Die geringe Größe der Kopplungskonstanten der Methin-Protonen von (5) beweist die cisoide Konfiguration der Gruppierungen $\text{N}2-\text{C}3-\text{C}4-\text{C}5-\text{N}6$ und $\text{N}10-\text{C}11-\text{C}12-\text{C}13-\text{N}14$ ^[5], die aufgrund der intramolekularen Wasserstoff-Brücken zu erwarten ist. Dagegen zeigen die Methin-Protonen von (4) praktisch die gleiche Kopplungskonstante wie bei (3)^[5] und anderen *trans*-konfigurierten Trimethincyaninen^[8]. Damit ist zwar die *trans*oide Konfiguration der entsprechenden Gruppierungen von (4) gesichert, über die anderen Bindungen des vierzehngliedrigen Rings und die relative Anordnung der Cyclopropanringe lässt sich jedoch NMR-spektroskopisch nichts ermitteln.

[*] Prof. Dr. H. Quast [†], Dr. J. Stawitz
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering [+]
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind zum Teil der Dissertation von J. Stawitz, Universität Würzburg 1978, entnommen.

[+] Korrespondenzautor.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten (90 MHz) des Diperchlorats (4) in [D]-Trifluoressigsäure und der Base (5) sowie des Nickel-Komplexes (6) in [D]-Chloroform. Es ist nur ein Satz äquivalenter Protonen aufgeführt. Die Werte des ABX_2 -Spektrums der Cyclopropan-Protonen wurden mit dem Programm LAOCOON III optimiert.

Verb.	Methin-Protonen				7-H	Cyclopropan-Protonen				
	2-H	3-H (d)	4-H [a] (t)	$J_{3,4}$		8-H (endo)	8'-H (exo)	$J_{7,8}$ (trans)	$J_{7,8'}$ (cis)	$J_{8,8'}$
(4) [b]	7.9 [c]	7.84	6.41	12.4	3.38	1.67	2.01	5.57	8.63	-8.55
(5) ^c	9.88	7.38 [d]	4.62	5.86	2.88	0.68	1.14	4.48	7.54	-6.12
(6)	-	7.01	4.76	6.00	3.05	0.50	0.86	3.46	7.18	-5.78

[a] Wird in [D]-Trifluoressigsäure nach Zusatz von $[\text{D}_2]$ -Schwefelsäure oder in [D]-Methanol in Gegenwart von Natriummethanolat (bei 40°C) durch D ausgetauscht. [b] ABX₂-Spektrum bei 106°C; bei 30°C ist der AB-Teil leicht verbreitert. [c] In Trifluoressigsäure, $J_{2,3} = 7$ Hz. [d] Zeigt Verbreiterung, die beim Schütteln mit D_2O verschwindet.

Eine Röntgen-Strukturanalyse am Diperchlorat (4) (Abb. 1) konnte die strukturellen Einzelheiten des cyclischen Dikations klären. Das Dikation besitzt unter Berücksichtigung

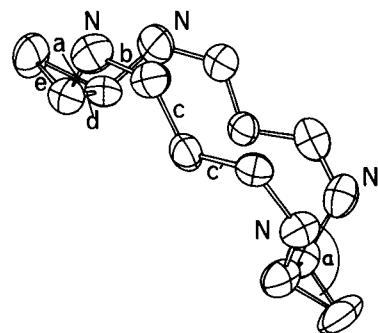
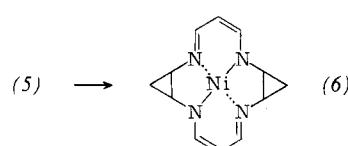


Abb. 1. Struktur des Diperchlorats (4). Die Verbindung kristallisiert monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/n$ (Nr. 14); $a = 1154.2$, $b = 1716.9$, $c = 915.1$ pm, $\beta = 101.19^\circ$, $Z = 4$; Vierkreisdiffraktometer Syntex P1; Scintillationszähler; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; $2\theta \leq 55^\circ$; 2642 hkl mit $I > 2\sigma(I)$; $R_{\text{aniso}} = 0.084$ (H-Atome isotrop); Lagefehlordnung in einem ClO_4^{\ominus} -Ion. Mittlere Bindungslängen: $a = 143.1$, $b = 131.9$, $c = 137.9$, $d = 151.7$ und $e = 149.2$ pm. Die einzelnen Abstände weichen von den Mittelwerten um maximal 5 pm ab. Bindungswinkel und Torsionswinkel: $a/b = 123.7$, $b/c = 124.6$, $c/c' = 118.6$, $a/d = 120.1$, $a/e = 117.5^\circ$ bzw. $a/b/c = 1.0$ und $b/c/c' = 8.6^\circ$.

der Standardabweichungen C_{2v} -Symmetrie. Die Bindungen b, c, c', b' bilden zwei getrennte „offene“ 6π -Systeme mit weitgehend delokalisierten Ladungen. Die Dreiringe sind gegen die aus den benachbarten Bindungen a gebildete Ebene um $\alpha = 106.1^\circ$ geneigt.

Durch kurzes Erhitzen von (5) mit Nickel(II)-acetat-tetrahydrat in Ethanol auf 70°C erhält man einen Nickel-Komplex als grünes, in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol leicht lösliches Pulver, dessen Massenspektrum ($m/e = 272$, 100 %, M^+) und ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 1) für die Struktur (6) sprechen. Die Lösungen von (6) sind lufempfindlich und scheiden beim Stehen eine unlösliche, blauschwarze Substanz, vermutlich Polymere^[2a] ab.



Arbeitsvorschrift

1.45 g (10 mmol) (1) · 2HCl, 1.66 g (20 mmol) Natriumacetat und 3.22 g (10 mmol) (3) wurden in 500 ml Methanol 3 d bei 25°C gerührt. Der Rückstand des Eindampfens im Vakuum wurde mit 200 ml Ether digeriert und mit 12 ml Ethanol gewaschen. Aus Wasser (Aktivkohle) unter Zusatz von Natriumperchlorat konnten nach wiederholter Kristallisation 676 mg

(32 %) (4) als farblose Kristalle vom $Z_p = 309$ –312°C erhalten werden.

Eingegangen am 17. Juli 1978 [Z 58]

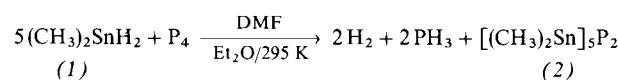
- [1] I. M. Goldman, J. K. Larson, J. R. Tretter, E. G. Andrews, J. Am. Chem. Soc. 91, 4941 (1969).
- [2] a) H. Hiller, P. Dimroth, H. Pfitzner, Justus Liebigs Ann. Chem. 717, 137 (1968); b) G. Büttner, J. Cramer, L. Geldern, S. Hüning, Chem. Ber. 104, 1118 (1971); E. Lorch, E. Breitmaier, Chem.-Ztg. 99, 87 (1975); G. Ferguson, P. Roberts, D. Lloyd, K. Hideg, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 149; c) T. J. Truex, R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc. 94, 4529 (1972).
- [3] J. J. Christensen, D. J. Eatough, R. M. Izatt, Chem. Rev. 74, 351 (1974).
- [4] H. Quast, J. Stawitz, Angew. Chem. 89, 668 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 643 (1977).
- [5] K. Feldmann, E. Daltrozzo, G. Scheibe, Z. Naturforsch. B 22, 722 (1967); E. Daltrozzo, K. Feldmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 1140 (1968).
- [6] J. Löliger, R. Scheffold, Helv. Chim. Acta 60, 2644 (1977).
- [7] IR: (4) (KBr): $\nu = 3150$ (NH), 1645, 1630, 1535 cm^{-1} (C=N, C=C); (5) (CCl₄): $\nu = 3140$ (NH), 1635, 1570 cm^{-1} (C=N, C=C).
- [8] E. Kleinpeter, R. Borsdorf, G. Bach, J. v. Grossmann, J. Prakt. Chem. 315, 587 (1973).

Decamethyl-1 λ^3 ,4 λ^3 -diphospha-2,3,5,6,7-penta-stannabicyclo[2.2.1]heptan, ein zinnreicher Bicyclus^[**]

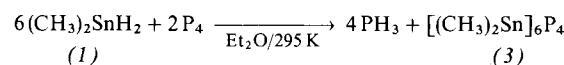
Von Bernd Mathiasch und Martin Dräger^[*]

Dimethylstannan (1) reagiert mit Chalkogenen zu Chalkogenwasserstoffen und Verbindungen mit Zinn-Chalkogen-Bindungen; in Gegenwart katalytisch wirksamer Basen entstehen zusätzlich Wasserstoff und Verbindungen mit Zinn-Zinn-Bindungen (vgl. ^[1]).

Wir fanden jetzt, daß (1) sich mit weißem Phosphor unter Basekatalyse zu Wasserstoff, Phosphan und 2,2,3,3,5,5,6,6,7,7-Decamethyl-1 λ^3 ,4 λ^3 -diphospha-2,3,5,6,7-pentastannabicyclo[2.2.1]heptan (Pentakis(dimethylzinn)diphosphid) (2) in 62 % Ausbeute umsetzt:



Bei Abwesenheit von organischen Basen (Dimethylformamid, Pyridin) entsteht hauptsächlich das bereits bekannte Hexakis(dimethylzinn)tetraphosphid (3)^[2]:



[*] Prof. Dr. M. Dräger, Dr. B. Mathiasch
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

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