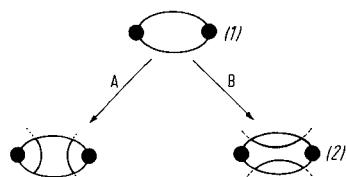


Abb. 1. Kristallstruktur von (3a). Die Messungen wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktiometer mit Mo_{Kα}-Strahlung durchgeführt; Raumgruppe C2/c, $a=16.805(1)$, $b=8.452(1)$, $c=17.067(1)$ Å, $\beta=104.88^\circ$, $V=2342.5$ Å³, $Z=8$, $\rho_{\text{ber}}=1.32$ g/cm³, $\rho_{\text{gef}}=1.31$ g/cm³; 2531 unabhängige Reflexe ($\theta \leq 27^\circ$), Lösung mit direkten Methoden (MULTAN), Verfeinerung bis $R=0.039$. Torsionswinkel:

C32	CO1	CO4	CO7	62.4°	CO1 - CO4	CO7 - N10	- 53.1°
CO4	CO7	N10	C12	121.5°	CO7	N10	C12 O14 180.0°
N10	C12	O14	C15	171.5°	O12	O14	C15 C18 - 98.8°
O14	C15	C18	O21	71.4°	C15	C18	O21 C22 - 99.5°
C18	O21	C22	N24	- 178.4°	O21	C22	N24 C26 - 174.8°
C22	N24	C26	C29	- 116.2°	N24	C26	C29 C32 - 58.7°
C26	C29	C32	CO1	- 58.6°	C29	C32	CO1 CO4 - 172.6°

Die ausschließliche Bildung des makrocyclischen Dicarbamats – und nicht des Tetracarbamats – verdient besondere Beachtung. Für die Einschiebung des Diisocyanats in das Distannoxyan (1) gibt es a priori die beiden Möglichkeiten A und B (Schema 1).



Schema 1.

Die Bildung der Dicarbamate und nicht der Tetracarbamate lässt auf überwiegende Insertion nach Weg B schließen. Dies könnte der Desaktivierung der geminalen Sn—O-Bindung nach Abschluß der ersten Insertion zuzuschreiben sein.

Die Anwendung von Dibutylzinn als kovalent gebundenes Templat für die kontrollierte Kondensation acyclischer Substrate ermöglicht einen systematischen Zugang zur Synthese von Makrocyclen. Kovalent gebundene Metalloid-Templaten zeichnen sich gegenüber Metall-Templaten dadurch aus, daß sie nach der Reaktion leicht entfernt werden können und daß eine Vielfalt von Organometalloidverbindungen als Templat fungieren könnte.

Arbeitsvorschrift

In einer unter Rückfluß siedende Lösung von 2.36 g (4.0 mmol) (1) in 30 ml CCl₄ wird eine Lösung von 1.29 ml (8.0 mmol) Hexamethylen-diisocyanat in 9 ml CCl₄ getropft. Da-

nach wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man setzt 5.0 ml wasserhaltiges Tetrahydrofuran (5%) zu, filtriert das Dibutylzinnoxid ab und engt das Filtrat ein. Aus Benzol/Petrolether (1:1) kristallisieren 0.64 g (35%) (3a)^[9], Fp = 168 °C. – Analog wurde (3b) erhalten, Fp = 164 °C.

Eingegangen am 27. September 1979 [Z 441 a]

- [1] G. W. Gokel, H. D. Durst, *Synthesis* 1976, 168; T. G. Back, *Tetrahedron* 33, 3041 (1977); K. C. Nicolaou, *ibid.* 33, 710 (1977); S. Masamune, G. S. Bates, J. W. Corcoran, *Angew. Chem.* 89, 602 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 585 (1977).
- [2] a) Siehe z. B. C. Galli, L. Mandolini, *Gazz. Chim. Ital.* 105, 367 (1975); b) E. J. Corey, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5614 (1974); c) S. Masamune, S. Kamata, W. Schilling, *ibid.* 97, 3515 (1975); d) A. Eschenmoser, *Pure Appl. Chem.* 20, 1 (1969).
- [3] W. J. Considine, *J. Organomet. Chem.* 5, 263 (1966).
- [4] M. F. Lappert, B. Prokai, *Adv. Organomet. Chem.* 5, 225 (1967).
- [5] K. Jones, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* 3, 295 (1966).
- [6] W. Kern, K. J. Rauterkus, W. Weber, *Macromol. Chem.* 43, 98 (1961).
- [7] D. I. Fenton, *Q. Rev. Chem. Soc.* 1978, 325.
- [8] A. J. Bloodworth, A. G. Davis, *Chem. Ind. (London)* 1972, 490; P. J. Smith, *ibid.* 1978, 1025.
- [9] Einige physikalische Daten von (3a): IR (KBr): $\nu=3350-3300$, 3080, 2980–2850, 1700, 1550, 1270, 1230, 1210, 1190, 1140, 1090, 1050, 1030 cm⁻¹; ¹H-NMR (DMSO): $\delta=1.3$ (br. s, 8H, (CH₂)₄), 3.0 (m, 4H, CH₂ N), 4.2 (br. s, 4H, CH₂ O), 6.7 (m, 2H, NH); MS: $m/e=230$ (M^+), etc.

Synthesen mit Metalloid-Derivaten: Herstellung von Heterocyclen^[**]

Von Abraham Shanzer^[*]

Stickstoffhaltige Heterocyclen werden am häufigsten durch inter- oder intramolekulare Kondensation difunktionaler Substrate synthetisiert^[1,2]; dabei werden aus symmetrischen Edukten symmetrische Heterocyclen erhalten. Die konventionelle Synthese unsymmetrischer Heterocyclen erfordert dagegen unsymmetrische Edukte, die viel schwerer zugänglich sind. Wir haben kürzlich Makrocyclen unter Verwendung kovalent gebundener Metalloid-Template hergestellt^[3]. Jetzt konnten wir mit kovalent gebundenen Metalloid-Derivaten unsymmetrische Heterocyclen aus symmetrischen Edukten synthetisieren. Schlüsselschritt ist die unsymmetrische Überbrückung der symmetrischen templathaltigen Zwischenstufe. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wird an der Synthese von Perhydrotriazepinen gezeigt.

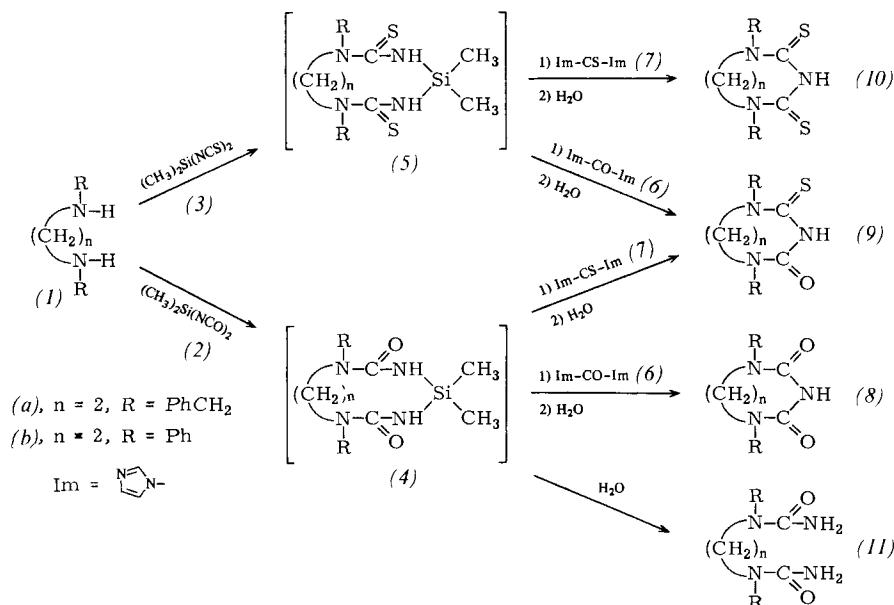
Aus cyclischen Diaminen (1) und den Templaten Dimethylsiliciumdiisocyanat (2) oder -diisothiocyanat (3) entstehen die cyclischen silylierten Diharnstoffe (4) bzw. (5). Kondensation mit Carbonyl- (6) oder Thiocarbonyldimidazol (7) und anschließende Abspaltung des Siliciumtempats ergibt die Perhydrotriazepine (8)^[4], (9) oder (10). Die Dione (8) sind bekannt^[4], die Thioxoketone (9) und Dithione (10) sind neu. Ihre Strukturen sind durch spektroskopische Methoden einschließlich hochauflösender NMR- und Massenspektrometrie gesichert; eine Röntgen-Strukturanalyse^[5] von (9a) bestätigte die Zuordnungen.

Der erste Schritt der Synthese – die Bildung der cyclischen Diharnstoffe (4) oder (5) – wird durch die quantitative Hy-

[*] Dr. A. Shanzer

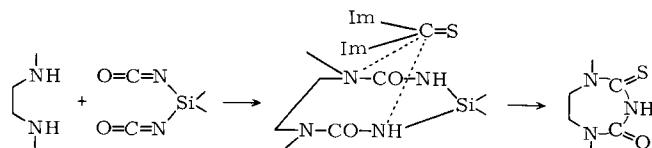
Department of Organic Chemistry, The Weizmann Institute of Science
Rehovot (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde von der Israel Academy of Sciences and Humanities unterstützt. Der Autor dankt Frau S. Rubinraut für geschickte experimentelle Mitarbeit, Dr. Z. Zaretski für die Analyse der Massenspektren und Herrn M. Greenberg für die Aufnahme der NMR-Spektren.



drolyse von (4) zu (11) gestützt. Der zweite Schritt – die unsymmetrische Überbrückung (siehe Schema 1) – könnte durchaus durch Rückbildung der Isocyanat- oder Isothiocyanatgruppe und Freisetzung von Imidazol beschleunigt werden.

Die hier beschriebene sukzessive Anwendung zweier Reagentien ermöglicht es, das unsymmetrische Produkt (9) auf zwei Wegen zu synthetisieren: aus (1) mit (2) und (7) über (4) oder mit (3) und (6) über (5). Außerdem werden bei dieser Synthese statt komplizierter Reagentien (Carbonylisocyanate^[4], -isothiocyanate^[6]) nur einfache Reagentien [(2), (3), (6), (7)] benötigt.



Schema 1.

Arbeitsvorschrift

Eine 0.5 M Lösung von (1a) in Benzol wird bei Raumtemperatur nach und nach mit einer 0.5 M Lösung von (3) vermischt (mit einer Sage-Infusionspumpe; Orion Research Inc.). Der kristalline Niederschlag wird in Dimethylformamid gelöst. Man setzt 1.5 Äquivalente (6) zu, erhitzt 30 min unter Rückfluß, läßt auf Raumtemperatur abkühlen und hydrolysiert durch 15 min Rückflußkochen mit 10 ml 5% Isopropanol. Aus dem durch Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen sirupähnlichen Öl wird (9a) durch Chromatographie in 70% Ausbeute isoliert. – (8) und (10) wurden unter analogen Bedingungen mit ähnlichen Ausbeuten erhalten.

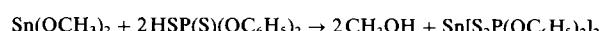
Eingegangen am 2. November 1979 [Z 441 b]

- [1] J. A. Joule, G. F. Smith: *Heterocyclic Chemistry*. Van Nostrand-Reinhold, New York 1972.
- [2] J. A. Moore, E. Mitchell in R. C. Elderfield: *Heterocyclic Compounds*. Vol. 9. Wiley, New York 1967, S. 224.
- [3] A. Shanzer, N. Shochet, D. Rabinovich, F. Frolow, *Angew. Chem.* 92, 324 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, Nr. 4 (1980).
- [4] H. Hagemann, *Angew. Chem.* 89, 789 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 743 (1977).
- [5] M. Dobler, W. Petter, *Cryst. Struct. Commun.* 7, 321 (1978).
- [6] J. Goerdeler, J. Neuffer, *Chem. Ber.* 104, 1606 (1971).

Röntgen-Strukturanalyse von Bis(*O,O'*-diphenyldithiophosphato)zinn(II), einem durch $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-Sn}^{II}$ -Wechselwirkungen zusammengehaltenen Dimer^[**]

Von J. L. Lefferts, M. B. Hossain, K. C. Molloy, D. van der Helm und J. J. Zuckerman^[*]

Der Zinn(II)-dithiophosphatester $\text{Sn}[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_2$, $F_p = 125.5\text{--}126.5^\circ\text{C}$, wurde durch Umsetzung von Zinn(II)-methanolat mit *O,O'*-Diphenyldithiophosphorsäure (Molverhältnis 1:2) in Benzol synthetisiert:



und durch ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie [Isomerieverziehung $= 3.78 \pm 0.02$ mm/s; Quadrupolaufspaltung $= 1.06 \pm 0.04$ mm/s] sowie Massenspektrometrie [$m/e = 682$ (M^+ , 2.9%)] und Elementaranalysen charakterisiert. Ein trikliner Einkristall, Raumgruppe $\bar{P}1$ [$a = 10.499(5)$,

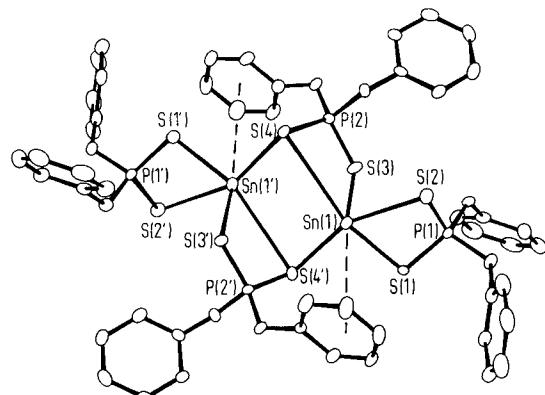


Abb. 1. Molekülstruktur von dimerem Bis(*O,O'*-diphenyldithiophosphato)zinn(II), $[\text{Sn}^{II}(\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2)_2]_2$, zusammengehalten durch dreifach koordinierte S-Atome und $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$ -Wechselwirkungen mit den einsamen Elektronenpaaren an Sn^{II} .

[*] Prof. Dr. J. J. Zuckerman, Dr. J. L. Lefferts, Dr. M. B. Hossain, Dr. K. C. Molloy, Prof. Dr. D. van der Helm
 Department of Chemistry, University of Oklahoma
 Norman, OK 73019 (USA)

[**] Phosphorsäure-Zinn-Derivate, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom U.S. Office of Naval Research und der National Science Foundation (Grant No. CHE-78-26584) (J. J. Z.) und vom National Cancer Institute, U.S. D.H.E.W. (Grant No. CA-17562) unterstützt (D. v. d. H.). – 2. Mitteilung: K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, Inorg. Chem. 18, 3507 (1979).