

R maximal voneinander entfernt sind, so daß die Alkylierungsrichtung von der Methylgruppe (b) bestimmt wird.

Eingegangen am 1. Februar 1982 [Z 120]

- [1] R. Naef, D. Seebach, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1030.
- [2] Den Begriff „kontra-sterische Alkylierung“ schlug Prof. B. M. Trost im Juni 1981 in einem Gespräch mit Prof. R. W. Hoffmann vor.
- [3] M. Mugdan, D. P. Young, *J. Chem. Soc.* 1949, 2988.
- [4] Vgl. C. H. Heathcock, S. D. Young, J. P. Hagen, M. C. Pirrung, C. T. White, D. van Derveer, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3846.

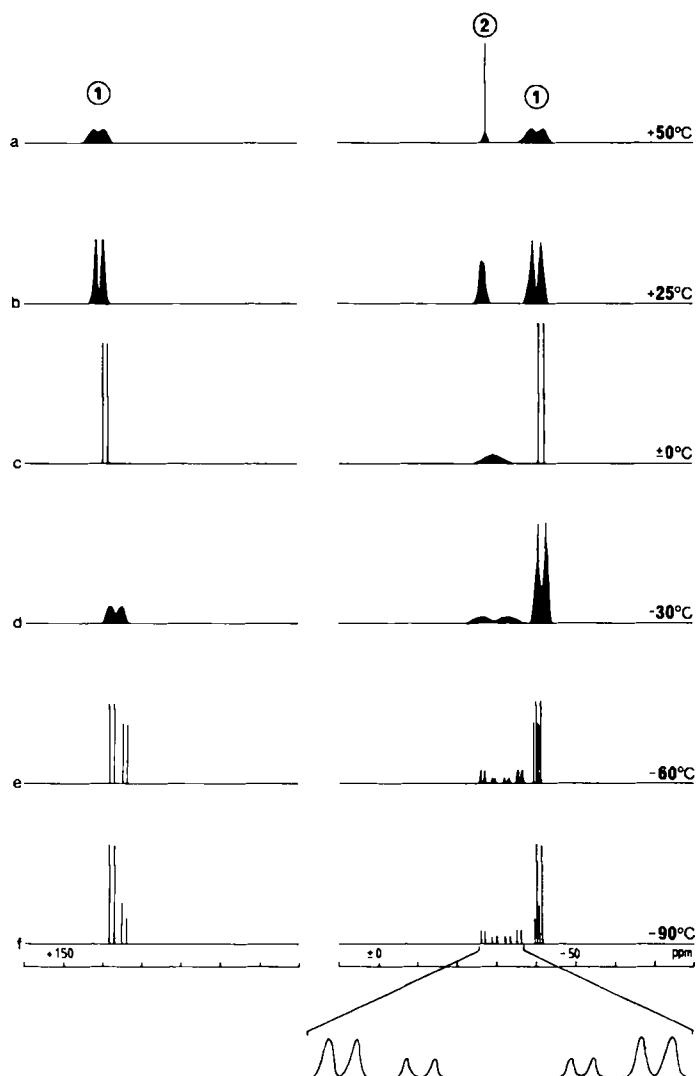


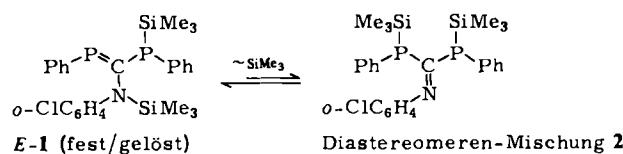
Fig. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren einer Gleichgewichtsmischung von 1 und 2 in Abhängigkeit von der Temperatur. a-f siehe Text.

Konfigurationsidentität (fest, gelöst), (N→P)-Silatropie und Rotameren-Nachweis am Beispiel des Methylenphosphans $\text{PhP}=\text{C}(\text{NArSiMe}_3)(\text{PPhSiMe}_3)^{*}$

Von Rolf Appel*, Hans Förster, Benno Laubach,
Fritz Knoll und Ingo Ruppert

Kürzlich wurde über die beim Lösungsvorgang ablaufende Umwandlung von E/Z-Stereoisomeren an einer speziellen CC-Doppelbindung berichtet^[1]. Wir fanden nun, daß die räumliche Anordnung der Substituenten an der PC-Doppelbindung des festen Methylenphosphans 1^[2] auch in Lösung stabil ist.

Das aus Disilylphosphan und Isocyaniddichlorid herstellbare gelbe, kristalline C-Amino-C-phosphino-methylenphosphan 1 ist nach Röntgen-Strukturanalyse E-konfiguriert^[2].



Die bei Raumtemperatur in Lösung (AB-Typ, Fig. 1a-d) und an der Festsubstanz aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen gleiche Verschiebungswerte der Phosphoratome. Eine E → Z-Isomerisierung beim Lösungsvorgang ist somit auszuschließen.

Das Lösungsspektrum enthält allerdings zusätzlich im Verschiebungsbereich des dreibindigen P-Atoms einen Signalberg (Fig. 1b, c), der beim langsamen Abkühlen zwei AB-Muster unterschiedlicher Intensität ergibt (Fig. 1d-f). Sie lassen sich nach Lage und Spektrenhabitus einem 3:1-Gemisch (Integration) diastereomerer Formen des Di phosphaguanidins 2 mit fixierter CN-Doppelbindung zuordnen. Bildung und Gleichgewichtsverhalten der beiden

Silatautomere 1 ⇌ 2 werden durch die folgenden Befunde erhärtet.

Wird festes, auf -90°C gekühltes 1 ohne Unterbrechung der Kühlkette bei -90°C in CD_2Cl_2 gelöst und vermessen, so ist sein Isomer 2 unterhalb 0°C im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht nachweisbar, d. h. bis zu dieser Temperatur tritt noch keine Silylwanderung ein. Erst oberhalb dieser Grenztemperatur erscheint das Signal von 2 bei $\delta = -23$. Die temperaturabhängige Abfolge der Spektren ist reversibel. Darüber hinaus zeigt der Vergleich von Figur 1a mit 1b und 1c durch die gegenläufige Verbreiterung der Signale von 1 und 2 das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts innerhalb der NMR-Zeitskala an.

Im Spektrum des Methylenphosphans 1 läßt sich unterhalb -30°C eine zunehmende Differenzierung des ursprünglichen AB-Multipletts (Fig. 1e, f) registrieren, die auf eine bisher nicht beachtete konformative Besonderheit am Methylen-Kohlenstoff zurückzuführen sein dürfte. Durch vergleichende Untersuchungen an echten E/Z-Paaren ähnlich strukturierter Phosphaalkene^[2] konnten wir wahrscheinlich machen, daß diese Signalverdoppelung nicht etwa durch das Z-Isomer, sondern durch Rotamere – vermutlich an der CN-Bindung – verursacht wird^[3].

Die Silatropie erinnert an das Gleichgewichtsverhalten Siloxy-substituierter Derivate von 1^[4]; beide Phänomene –

[*] Prof. Dr. R. Appel, B. Laubach, Dr. F. Knoll,

Priv.-Doz. Dr. I. Ruppert

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Dr. H. Förster
Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, D-7512 Rheinstetten

[**] Niederkoordinative Phosphorverbindungen, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. – 12. Mitteilung: R. Appel, *Chem. Ber.*, im Druck.

Silatropie und Drehbehinderung – sind von (Silyl)-Carbonsäureamiden bekannt^[5].

Eingegangen am 12. Februar 1982 [Z 110]

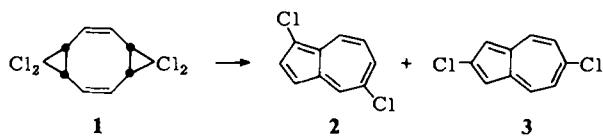
- [1] H. Kessler, G. Zimmermann, H. Förster, J. Engel, G. Oepen, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1053.
- [2] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.
- [3] Das Einfrieren der pyramidalen 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: *¹³C-NMR-Spectroscopy, Methods and Applications*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 86.

Vakuumpyrolyse von 5,5,10,10-Tetrachlortricyclo[7.1.0.0^{4,6}]deca-2,7-dien: 1,5- und 2,6-Dichlorazulene**

Von Eckehard V. Dehmlow* und Marion Slopianka

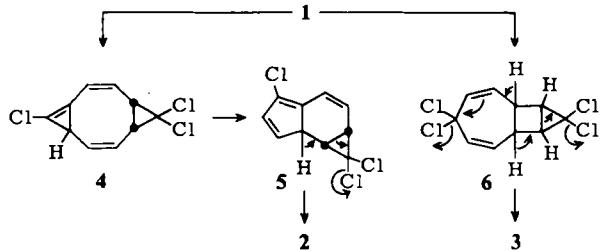
Die Dehalogenierung von Tetrahalogentricyclo[7.1.0.0^{4,6}]decadienen mit Organolithiumverbindungen führt über *meso*-1,2,4,6,7,9-Cyclodecahexaen zu Naphthalin^[1]. Über Thermolyse und Dehydrohalogenierung derartiger Verbindungen ist noch nichts bekannt.

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 NaOCH₃ in HOCH₃^[2].



Wir führten nun eine Blitzpyrolyse von 1 in der Apparatur nach Seybold^[3] bei ca. 700 °C/10⁻⁴ 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 C₁₀H₆Cl₂-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^[4a], die blauviolette als 2,6-Dichlorazulen 3^[4b]. 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^[5].

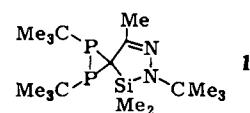
Eingegangen am 22. Januar 1982 [Z 111]

- [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); ¹H-NMR (CDCl₃): 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); ¹H-NMR (CDCl₃): 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.

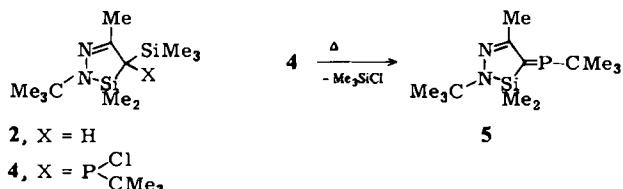
Ein spirocyclisches Diphosphiran**

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

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



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



Wir nehmen an, daß zwei Moleküle 5 analog der [2+1]-Cycloaddition von 1,2-Bis(*tert*-butyl)iminophosphoran^[9] 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.