

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

Eingegangen am 12. Februar 1982 [Z 110]

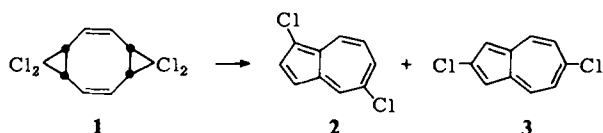
- [1] H. Kessler, G. Zimmermann, H. Förster, J. Engel, G. Oepen, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1053.  
 [2] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.  
 [3] Das Einfrieren der pyramidalen Inversion am N- und Phosphan-P-Atom könnte ebenfalls zur Diastereomeren-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

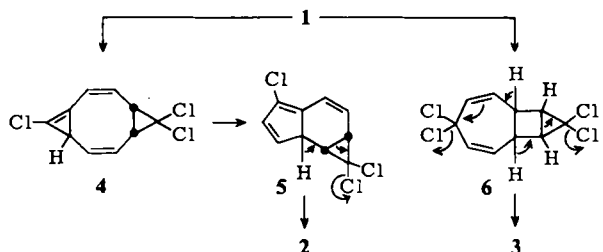
Die Dehalogenierung von Tetrahalogenetricyclo[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]decadienen mit Organolithiumverbindungen führt über *meso*-1,2,4,6,7,9-Cyclodecahexaen zu Naphthalin<sup>[1]</sup>. Über Thermolyse und Dehydrohalogenierung derartiger Verbindungen ist noch nichts bekannt.

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 Dünnschichtchromatographie an Silicagel mit Petrolether als Laufmittel ergab nacheinander eine tiefblaue und eine bläuliche 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-Dichloronaphthalin (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-Dichlorazulene 2<sup>[4a]</sup>, die bläuliche als 2,6-Dichlorazulene 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>.

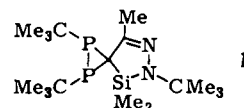
Eingegangen am 22. Januar 1982 [Z 111]

- [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 ( $\lg \epsilon = 1.99$ ), 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 (DCCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.34$  (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 ( $\lg \epsilon = 2.02$ ), 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 (DCCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.00$  (d,  $J = 11$  Hz), 7.34 (d,  $J = 11$ ) (beide mit schwacher weiterer 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.

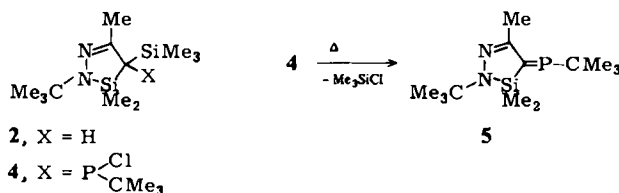
## Ein spirocyclisches Diphosphiran\*\*

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

Stabile Cyclotriphosphane sowie Mono- und Diphosphirane<sup>[2]</sup> sind bekannt. Wir stellen nun das auf neuartige Weg erhaltene spirocyclische Diphosphiran 1 vor<sup>[10]</sup>.



Bei der Reaktion von lithiiertem 2<sup>[7]</sup> mit *tert*-Butyldichlorphosphan ist in Lösung das phosphinosubstituierte 4 nachweisbar. Bei der Destillation verliert 4 ständig Chlortrimethylsilan; das zu erwartende<sup>[7,8]</sup> Methylenphosphan 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)iminophosphan<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.