

mologen Alkohole hervor: Während Methanol keine stabile Einschlußverbindung mit **2a** bildet, erhält man von Ethanol bis 1-Pentanol stöchiometrische Clathrate. Noch höhere primäre *n*-Alkohole werden ebensowenig wie sekundäre und verzweigte – abgesehen von 2-Propanol, 2-Butanol und 2-Methyl-1-propanol – eingeschlossen. Die neuen Clathrate zersetzen sich erst weit oberhalb der Siedepunkte der Gastverbindungen. Dies dürfte ebenso wie die Kristallisationsneigung der Clathrate auf das Ionengitter von **2a** zurückzuführen sein.

Wie die Röntgen-Strukturanalyse^[5] des Iodmethan-Addukts von **2a** bestätigte, handelt es sich um einen Gittereinschluß, ein Clathrat. Iodmethan befindet sich in einem Kristallgitterhohlraum zwischen den beiden Trimethylammonium-Gruppen, den beiden Iodid-Ionen und den in fischgrätartig abwechselnden Stapeln geschichteten Azulenringen (Fig. 1).

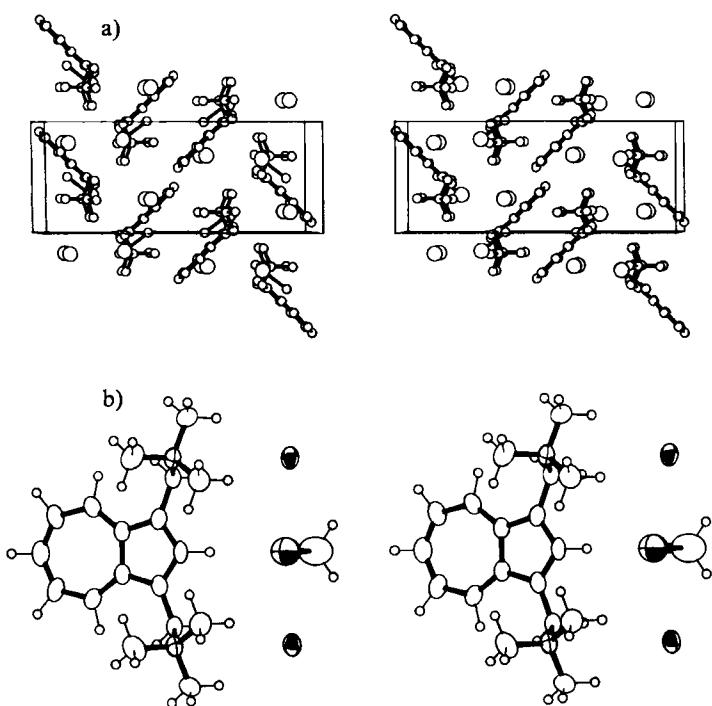


Fig. 1. Struktur des Iodmethan-Clathraten **2a**·CH₃I im Kristall (Stereobilder): a) Packung im Kristall, Blick in Richtung der Azulenring-Ebene, b) Azulenring in der Papierebene.

Es lag nahe zu untersuchen, ob Abwandlungen der Wirtstruktur **2a** das Einschlußvermögen verändern. Die *m*-Phenylen-bis(methylen)-Verbindung **3** ergab unter analogen Bedingungen in der Tat Einschlußverbindungen, jedoch mit geringerer Stabilität und mit anderer Gastselektivität (Tabelle 1).

Die durch Reaktion von Iodethan mit *N,N'*-[1,3-Azulenylen-bis(methylen)]bis(dimethylamin) in Methanol hergestellte Bis(ethyldimethylammonium)verbindung **2b** ist schwierig kristallisierbar; lediglich mit Ethanol wurde bisher ein Einschluß erhalten (Tabelle 1).

Eingegangen am 10. Januar,

ergänzt am 2. März 1983 [Z 232]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 527–536

- [1] F. Vögtle, G. Hollmann, H.-G. Löhr, 8. Int. Farbensymp., 26–30. Sept. 1982, Baden-Baden; H.-G. Löhr, Diplomarbeit, Universität Bonn 1982.
- [2] M. Mühlstädt, W. Treibs, J. Mohr, *Chem. Ber.* 94 (1961) 808; K. Hafner, W. Senf, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 656 (1962) 34; A. G. Anderson, Jr., R. D. Breazeale, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 2379.
- [3] Übersicht: F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, *Top. Curr. Chem.* 98 (1981) 109.

- [4] E. Weber, H.-P. Josel, *J. Incl. Phenom.* 1 (1983), im Druck.

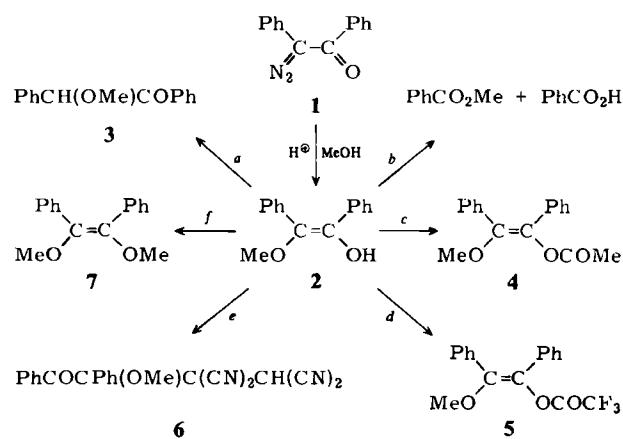
- [5] **2a**·CH₃I kristallisiert in violetten Pyramiden mit rechteckigen Grundflächen; Elementarzelle: orthorhombisch, $a = 1900.7(3)$, $b = 1730.5(8)$, $c = 755.5(3)$ pm; $Z = 4$, Pnma (Nr. 62); unabhängige Reflexe: 2098: $R = 0.059$ ($R_{\text{gew.}} = 0.070$). Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50339, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

(Z)-2-Methoxy-1,2-diphenylvinylalkohol, ein bemerkenswert stabiles Enol**

Von John F. McGarry*, Alex Cretton, Alan A. Pinkerton, Dieter Schwarzenbach und Howard D. Flack

Isolierung und Strukturbestimmung einfacher Enole sind noch immer von Interesse^[1,2]. Die bisher rein gewonnenen Enole sind durch elektronenziehende oder sehr sperrige Substituenten stabilisiert. Einfache Enole wie z. B. Vinylalkohol^[3] wurden zwar als Zwischenstufen in Lösung beobachtet, doch machte die schnelle Tautomerisierung zum stabileren Keton ihre Isolierung unmöglich. Wir beschreiben hier Herstellung und Charakterisierung von (Z)-2-Methoxy-1,2-diphenylvinylalkohol **2**, der in kinetisch kontrollierter Reaktion stereoselektiv gebildet wird.

Die säurekatalysierte Methanolysen von Benzoyl- α -azidotoluol **1** zum 2-Methoxy-1,2-diphenylethanon **3** verläuft über eine Zwischenstufe, die direkt aus dem Reaktionsgemisch auskristallisiert. Den spektroskopischen Daten [IR: $\nu_{\text{max}} = 3515$ cm⁻¹ (Enol-OH); UV: $\lambda_{\text{max}} = 301$ nm ($\epsilon = 4940$); ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 3.45$ (s, 3 H), 5.91 (s, 1 H), 7.13 (s, 10 H)] zufolge (komplette Entfernung des Solvens) handelt es sich dabei um das Enol **2**; diese Zuordnung wird durch eine Reihe charakteristischer Umsetzungen (Schema 1) und durch eine Röntgenstrukturanalyse bei –40 °C (Fig. 2) gestützt.



Schema 1. Charakteristische Umsetzungen von **2**. a: Et₃N, 10⁻² M in Tetrahydrofuran (THF), –30 °C; b: O₂, THF; c: Ac₂O, BF₃, Et₂O, –50 °C; d: (CF₃CO)₂O, Et₃N, THF, –30 °C; e: Tetracyanethylen, CH₂Cl₂; f: NaH, THF, (CH₃)₂SO₂.

[*] Dr. J. F. McGarry, A. Cretton

Institut de Chimie Organique de l'Université
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

Dr. A. A. Pinkerton

Institut de Chimie Minerale et Analytique, Université de Lausanne

Prof. Dr. D. Schwarzenbach

Institut de Cristallographie, Université de Lausanne

Prof. Dr. H. D. Flack

Laboratoire de Cristallographie, Université de Genève

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Prof. H. Dahn danken wir für Diskussionsbeiträge.

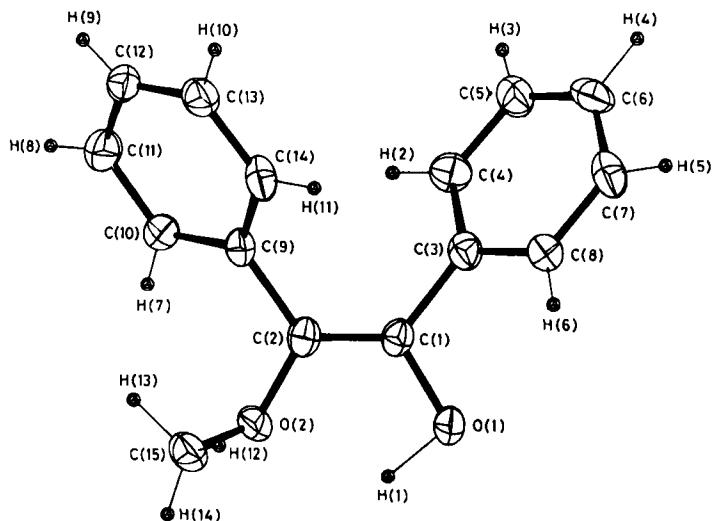


Fig. 2. Struktur von $2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ im Kristall; Solvensatome sind nicht gezeichnet.

Erste Studien zum Mechanismus der Umwandlung 1 → 2 deuten auf folgenden Reaktionsablauf hin: Nach Protionierung am Sauerstoffatom wird unter Bildung eines Vinylkations N_2^+ abgespalten; das Lösungsmittel Methanol greift das Kation dann von der sterisch weniger gehinderten Seite her an, und es entsteht in einer kinetisch kontrollierten Reaktion das (Z)-konfigurierte Produkt. Der Angriff des Nucleophils könnte auch durch Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zur enolischen OH-Gruppe gesteuert werden.

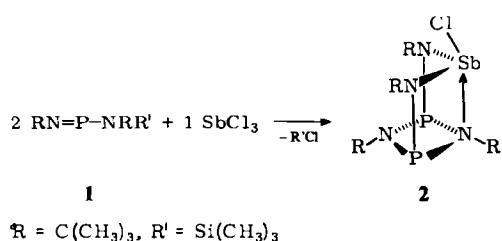
Eingegangen am 5. November 1982,
in veränderter Fassung am 17. März 1983 [Z 196]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in
Angew. Chem. Suppl. 1983, 551-563

- [1] H. Hart, *Chem. Rev.* 79 (1979) 515.
 - [2] Z. Rappoport, S. E. Biali, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 91 (1982) 388.
 - [3] B. Capon, D. S. Rycroft, T. W. Watson, C. Zucco, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1761; B. Capon, A. S. Siddhanta, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3199.

Synthese und Struktur einer bicyclischen SbNP-Verbindung mit intramolekularer Donor-Acceptor-Bindung**

Von *Otto J. Scherer**, *Gotthelf Wolmershäuser* und
Herbert Conrad

Amino(imino)phosphane mit mindestens einer $(CH_3)_3Si$ -Gruppe am Aminostickstoffatom eignen sich unter anderem zur Herstellung verschiedener Phosphor-Stickstoff-Element-Heterocyclen^[1]. Eine neue Reaktionsvariante dieses Verbindungstyps fanden wir bei der Umsetzung von



[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dr. G. Wolmershäuser, H. Conrad
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
Wir danken Prof. Dr. C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim, für die Messung der Röntgenintensitäten.

tert-Butylimino(*tert*-butyl-trimethylsilylamo)phosphan 1 mit $SbCl_3$; es entsteht nicht, wie in Analogie zur Reaktion mit $AsCl_3$ erwartet worden war^[2], die Vierringverbindung $ClSb(NR)PClNR$, sondern der SbNP-Bicyclus 2^[3].

2 bildet farblose, luftempfindliche Kristalle [$\text{Fp} > 130^\circ\text{C}$ (Zers.)], die in Dichlormethan, Benzol und Toluol gut, in Ether und Pentan mäßig löslich sind. Der Kristallstrukturanalyse zufolge hat 2 einen ebenen P_2N_2 -Vierring, der von einer symmetrischen NSbN -Brücke überspannt wird (Fig. 1). Das freie Elektronenpaar von N_3 wird in einer koordinativen Bindung zum Antimon beansprucht; dem mit 1.771(4) bzw. 1.772(6) Å deutlich längeren Abstand P1-N_3 bzw. P2-N_3 kann deshalb Modellcharakter für die PN-Einfachbindungsänge bei Molekülen mit dreibindigem Phosphor zugeschrieben werden.

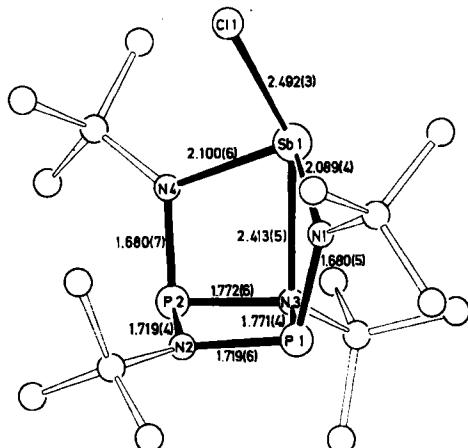
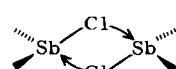


Fig. 1. Molekülstruktur von **2** (Molekül 1) im Kristall. Ausgewählte Bindungswinkel [$^{\circ}$]: C11-Sb1-N3 147.2(1), C11-Sb1-N4 95.1(2), C11-Sb1-N1 94.5(2), Sb1-N1-P1 107.3(2), Sb1-N4-P2 107.2(2), N1-Sb1-N4 103.5(2), N2-P2-N4 107.3(3), N3-P2-N4 91.8(3), N1-P1-N3 91.6(2), N1-P1-N2 108.0(3), Sb1-N3-P2 92.4(3), Sb1-N3-P1 92.1(2). – Kristalldaten: Raumgruppe: triklin $\overline{P}1$; $a = 9.5564(9)$, $b = 9.613(1)$, $c = 31.229(2)$ Å; $\alpha = 79.731(6)$, $\beta = 80.065(6)$, $\gamma = 60.450(8)$; $V = 2444.0$ Å 3 , $Z = 4$ (zwei unabhängige Moleküle, die sich in ihren einzelnen Abständen und Winkeln nicht signifikant unterscheiden); $\rho_{\text{ber.}} = 1.369$ g · cm $^{-3}$. 7872 unabhängige Reflexe, $R = 0.044$, $R_{\text{w}} = 0.050$. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50338, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Die verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung am Antimon lässt sich mit der im $\text{Cl}_3\text{Sb}-\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5(\text{A})$ verglichen (A: $\text{Sb-Cl}_{(\text{ax})}$ 2.52, Sb-N 2.53 Å, Cl-Sb-N 166.3°^[4]). Den größten Unterschied weist erwartungsgemäß der NSbCl_3 -Winkel des axialen Teils (147.2° bei 2) auf.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, TMS int.) enthält bei Raumtemperatur drei Signalgruppen: $\delta = 1.52$ („t“, $\text{A}_9\text{XX}'\text{A}'_9$ -System, 18 H (SbN), $|^4J_{\text{PH}} + ^6J_{\text{PH}}| = 2.1$ Hz); 1.35 („t“, 9 H (PN), $|^4J_{\text{PH}} + ^6J_{\text{PH}}| = 1.9$ Hz); 1.25 (s, 9 H (PN)). $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (C_7D_8 , 85% H_3PO_4 ext.): $\delta = 159.8$ (s). Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen ergeben, daß bei einer 30proz. Toluollösung von **2** die unterschiedlichen $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Signale des P_2N_2 -Vierrings bei ca. 80°C , bei einer 20proz. Lösung bei ca. 120°C (extrapoliert) koaleszieren. Dieser Befund zeigt, daß die Konfigurationsumkehr am Antimon nicht durch eine klassische (intramolekulare) Inversion, sondern durch einen intermolekularen Halogen-austausch^[5] erfolgt, der möglicherweise wie folgt abläuft:



Eingesangen am 16. Dezember 1982 [Z 224]