

Während im Pantolacton $\Delta_{A,B} \approx 1$ Hz, $J_{A,B} \approx 9,6$ Hz und $\Delta_{CH_3,CH_3} \approx 10$ Hz beträgt, beobachtet man bei den offenen Derivaten I und II: $\Delta_{A,B} = 3,5$ Hz, $J_{A,B} = 11$ Hz und $\Delta_{CH_3,CH_3} = 2$ Hz. Da die Protonen der Methylengruppen von I und II nur zu einem einzigen scharfen AB-Multiplett

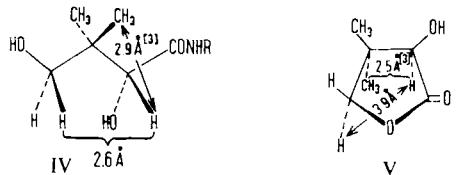
mit β -Phenyläthylbromid in siedendem Methanol und anschließende Verseifung; Fp 123 °C; 85 % bez. auf Thiosalicylsäuremethylester) bei 110 °C mit Polyphosphorsäure in 30 Minuten. I lässt sich auch in 45 % Ausbeute durch Cyclisierung des o-(β -Phenyläthylmercapto)-benzoylchlorids (gewon-

Protonenart	Na-Salz der D-(+)-Pantothensäure (II)	D-(+)-Pantoylamid (I)	D-(+)-Pantolacton (III)
O-CH ₂ - A, B	AB-„Quartett“ [I] zentriert bei 228 $\Delta_{A,B} = 3,5$ $J_{A,B} = 11$	AB-„Quartett“ [I] zentriert bei 230 $\Delta_{A,B} = 3,5$ $J_{A,B} = 11$	AB-Multiplett [2] zentriert bei 269 $\Delta_{A,B} \approx 1$ $J_{A,B} \approx 9,6$
H ₃ C-C CH ₃ c d	c: 71,5; d: 73,5 $\Delta_{CH_3,CH_3} = 2$	c: 74,5; d: 76,5 $\Delta_{CH_3,CH_3} = 2$	c: 81; d: 91 $\Delta_{CH_3,CH_3} = 10$
HO-C-H C e C	e: 259	e: 262	e: 284
RN-CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ H f g	f: Triplet zentriert bei 226 $J_{f,g} = 7$ g: Triplet zentriert bei 164		

60-MHz-Protonenresonanzspektren von I, II und III in D₂O. Alle Angaben in Hz relativ zu Tetramethylsilan-O (DOH = 306). Gerät: Varian-A-60.

Anlaß geben und eine rasche Rotation der Hydroxymethylen-Gruppen, wegen sterischer Hinderung und der im Vergleich zum γ -Lacton größeren $\Delta_{A,B}$ -Werte, kaum in Frage kommt, sprechen die Ergebnisse dafür, daß die acyclischen Derivate überwiegend die Konstellation IV einnehmen.

nen durch Behandeln von II mit Thionylchlorid, Kp_{0,2} 191–196 °C) in einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff-Nitrobenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid darstellen. Die zu II isomere Säure o-(β -Phenylmercaptoäthyl)-benzoësäure gibt mit Polyphosphorsäure nur 10 % Ausbeute.



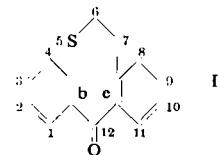
In IV befinden sich die beiden Protonen der Methylen-Funktion näher an den Substituenten des asymmetrischen C-Atoms als im Lacton (V), wodurch sich die Differenz in ihrer diamagnetischen Abschirmung vergrößert. In Übereinstimmung mit der Geometrie der Konstellation IV, in der die beiden Methylengruppen weiter von den ungleichen Substituenten des Asymmetriezentrums entfernt sind als im Lacton, verringert sich der Δ_{CH_2,CH_2} -Wert, beim Übergang vom Lacton zu den acyclischen Derivaten, von 10 auf 2 Hz. – Die angegebenen Atomabstände sind durch Vermessung von Molekülmodellen ermittelt worden und dienen lediglich als Anhalt für die Abstandsänderungen.

Eingegangen am 28. August 1962 [Z 338]

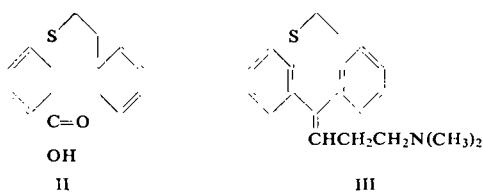
[1] Zwei scharf ausgeprägte Dublette.

[2] Erscheint als „Triplet“, da die beiden mittleren Signale nicht mehr aufgelöst werden.

[3] Abstand des Methyl-C zum benachbarten H.



Dies ist bemerkenswert, da man die um eine Methylengruppe kleineren heterocyclischen Ringsysteme, also das 6,11-Dihydro-dibenzo[b,e]thiepin- [1–3] bzw. -oxepin-11-on [1] in 80–90 % Ausbeute durch Cyclisierung der o-(Phenylmercaptoethyl)- bzw. o-(Phenoxyethyl)-benzoësäure oder ihrer Derivate erhält.



Die Umsetzung von I mit Grignardverbindung, wie ClMg(CH₂)₂N(CH₃)₂ in Tetrahydrofuran, führt wie in der Cycloocten- [1c] bzw. Thiepin- [1c, 2, 3] und Oxepinon-Reihe [1c] zum Carbinol Fp 138,5–140 °C, 93 %, aus dem man durch Wasserabspaltung, z. B. mit alkoholischer Salzsäure das 12-(Dimethylamino-propylidene)-7,12-dihydro-6H-dibenzo[b,e]thiocin erhält (III; Kp_{0,3} 184–185 °C; 83 %; Fp HCl = 209–210,5 °C aus Isopropanol).

Eingegangen am 31. August 1962 [Z 334]

[1] a) K. Stach u. H. Spangler, Angew. Chem. 74, 31 (1962); b) K. Stach u. H. Spangler, Mh. Chem., im Druck; c) K. Stach u. F. Bickelhaupt, Mh. Chem., im Druck.

[2] M. Protiva, M. Rajšner, V. Seidlová, E. Adlerová u. Z. J. Vejdělek, Experientia (Basel) 18, 326 (1962).

[3] Sandoz, Belg. P. 607 503 v. 24. 8. 1961 (veröffentl. 26. 2. 1962).

Neue heterocyclische Ringsysteme

Von Dr. K. Stach und Dr. F. Bickelhaupt

Chemische Forschungslaboratorien der Firma
C. F. Boehringer und Soehne G.m.b.H., Mannheim-Waldhof

Die Darstellung von 7,12-Dihydro-6H-dibenzo[b,e]thiocin-12-on (I; Fp 149–149,5 °C aus Diäthylketon) gelingt glatt und in 70 % Ausbeute durch Dehydratisierung der o-(β -Phenyläthylmercapto)-benzoësäure (II; erhalten durch Umsetzung des Natriumsalzes des Thiosalicylsäuremethylesters