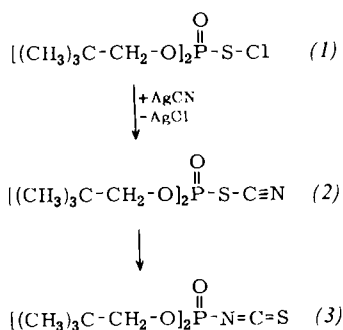


Synthese von Dineopentyl-phosphorthiocyanatidat, der ersten Verbindung mit $>P(O)-S-C\equiv N$ -Struktur

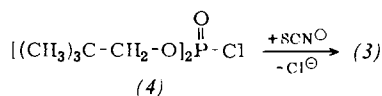
Von Andrzej Łopusinski und Jan Michalski^[*]

Phosphorisothiocyanatide $>P(O)-N=C=S$ sind stabile und verhältnismäßig leicht zu synthetisierende Verbindungen^[1]. Dagegen waren die isomeren Phosphorthiocyanatide $>P(O)-S-C\equiv N$ bisher unbekannt^[2]. Wir untersuchten verschiedene Reaktionen, bei denen die Bildung solcher Verbindungen zu erwarten war, und berichten hier über den ersten authentischen Vertreter.



Bis(neopentyl-oxo)phosphinoyl-sulfonylchlorid (1)^[3] reagiert mit überschüssigem Silbercyanid bei $-5^\circ C$ in Methylchlorid zu Dineopentyl-phosphorthiocyanatidat (2), das man durch Entfernen von Silberchlorid und Lösungsmittel bei $-5^\circ C$ isoliert [IR (Film): 2170 cm^{-1} (scharfe Bande mittlerer Intensität, $\nu_{S-C\equiv N}$); ^{31}P -NMR: $\delta = -10.8\text{ ppm}$ (H_3PO_4 als äußerer Standard)].

Bei Raumtemperatur isomerisiert (2) zum Isothiocyanat (3)^[4] [IR: 2010 cm^{-1} (breite Bande sehr starker Intensität,



$\nu_{N=C=S}$); ^{31}P -NMR: $\delta = +17.5\text{ ppm}$], das auch durch Kondensation von Dineopentyl-phosphorchloridat (4) mit Thiocyanaten erhalten werden kann^[5].

Eingegangen am 28. Juni 1972 [Z. 682]

[*] Dipl.-Chem. A. Łopusinski und Prof. Dr. J. Michalski
Polska Akademia Nauk,
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
Łódź, Przedzalniana 72 (Polen)

[1] G. J. Derkatsch u. S. M. Iranowa, Z. Chem. 9, 369 (1969), und dort zitierte Literatur.

[2] Mitteilungen über die Isolierung von Verbindungen des Typs $>P(X)-S-C\equiv N$ ($X=O, S$) [B. C. Saunders et al., J. Chem. Soc. 1948, 699; 1949, 2921; G. Schrader, Deutsches Pat. 1 240 850; Chem. Abstr. 67, 53 729 j (1967)] sind nach unseren Untersuchungen unzutreffend.

[3] Dargestellt durch Chlorierung von Triäthylammonium-0,0-dineopentyl-phosphorothioat mit Sulfurylchlorid (^{31}P -NMR: $\delta = -18.5\text{ ppm}$, H_3PO_4 extern).

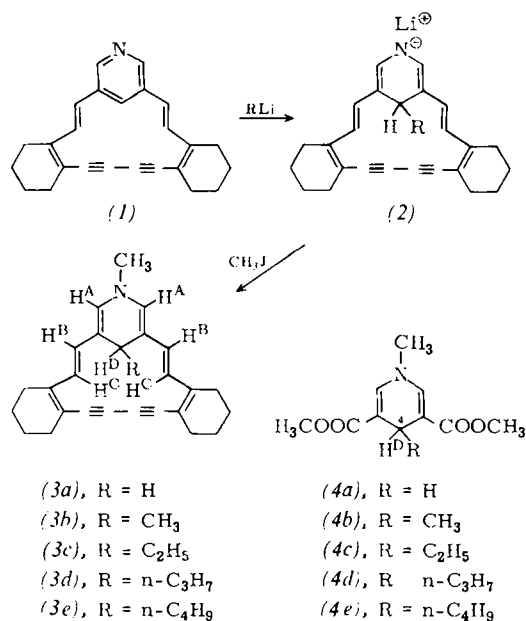
[4] Nach einigen Minuten bei $25^\circ C$ treten nur noch die für (3) charakteristischen Signale auf.

[5] Alle hier beschriebenen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und ihre IR- und NMR-Spektren charakterisiert.

Synthese aromatischer, überbrückter Didehydroaza[17]annulene mit Alkylsubstituenten im Bereich der π -Elektronenwolke^{[1][**]}

Von Philip J. Beeby und Franz Sondheimer^[*]

Wir haben kürzlich die Synthese des überbrückten Pyridins (1) und seine Umwandlung in aromatische, methylen-überbrückte Didehydroaza[17]annulene [z.B. (3a)] beschrieben^[1]. Das Pyridin (1) erschien uns als geeignete Vorstufe aromatischer Didehydroaza[17]annulene mit Substituenten im Bereich der π -Elektronenwolke. Wir berichten hier über die Synthese der Verbindungen (3b) bis (3e). Aromatische, überbrückte [14]Annulene (15,16-Dihydropyrene) mit Alkylsubstituenten im Bereich der π -Elektronenwolke haben Boekelheide et al.^[2] hergestellt. Unser Verfahren hat den Vorteil, daß die Substituenten praktisch erst im letzten Schritt eingeführt werden, so daß sich verschiedenartige Derivate leicht gewinnen lassen.



Behandlung von (1) in Dimethoxyäthan und Tetrahydrofuran (1:1 v/v) mit einem Überschuß an CH_3Li in Äther ($0^\circ C$, Stickstoffatmosphäre, 15 min) ergab das 1,4-Additionsprodukt (2), $R=CH_3$. Dessen Methylierung mit CH_3I (15 min bei $0^\circ C$, 15 min bei $20^\circ C$), Extraktion mit Äther und rasche Chromatographie an Al_2O_3 lieferten (3b)^[3] als stabile rote Kristalle mit 65% Ausbeute. Fp ca. $230^\circ C$ (Zers.)^[4]; λ_{max} ($CHCl_3$) ca. 341 nm Sch ($\epsilon=43000$), 353 (49500), ca. 374 Sch (28000), 426 (8600), ca. 460 Sch (7000), ca. 500 Sch (3500), ca. 536 Sch (1200).

Ähnlich ließ sich (1) mit der entsprechenden Alkyl-Lithium-Verbindung überführen in sein Äthyl-Derivat (3c), 75%, Fp ca. $230^\circ C$ (Zers.), in die n-Propyl-Verbindung (3d), 85%, Fp ca. $200^\circ C$ (Zers.) und in das n-Butyl-Derivat (3e), 70%, Fp ca. $200^\circ C$ (Zers.).

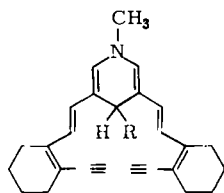
Die NMR-Spektren der Aza[17]annulene (3b) bis (3e) [100 MHz , $CDCl_3$] waren mit Ausnahme der Signale

[*] Dr. P. J. Beeby und Prof. Dr. F. Sondheimer
Chemistry Department, University College
Gordon Street, London WC1H 0AJ (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council finanziell unterstützt.

der Brücken-Substituenten fast gleich und enthielten Banden bei $\tau=2.87$ (s, H^A), 2.47 (d, $J=16.0$ Hz, H^B), 6.55 (d, $J=16.0$ Hz, H^C) und 6.39 (s, $N-CH_3$). Aus den Spektren folgt, daß die Verbindungen diatrop sind, wenn gleich der diamagnetische Ringstrom etwas schwächer ist als in (3a) [$\tau=2.79$ (s, H^A), 2.34 (d, $J=16.0$ Hz, H^B), 7.29 (d, $J=16.0$ Hz, H^C) und 6.30 (s, $N-CH_3$)]. Der schwächere Ringstrom in (3b) bis (3e) dürfte auf die von den Alkylgruppen verursachte größere Abweichung von der Planarität der Verbindungen zurückzuführen sein.

Um Modelle zum Vergleich mit den NMR-Signalen der Brücken-Substituenten in (3b) bis (3e) zu haben, wurden die 4-Alkylpyridin-3,5-dicarbonsäurediester (4b) bis (4e) synthetisiert: Behandlung von Pyridin-3,5-dicarbonsäure-dimethylester^[1] mit Grignard-Reagens, Umsetzung des gebildeten 1,4-Dihydropyridins^[5] mit NaH in Dimethoxyäthan und anschließend mit CH_3J [(4b), Fp=61 bis 62°C; (4c), Fp=134 bis 135°C, (4d), Fp=107 bis 108°C; (4e), Fp=59 bis 60°C]. Die Verbindungen (4b) bis (4e) sind brauchbare Modelle, denn im NMR-Spektrum des Diesters (4a) [Fp=132 bis 134°C, hergestellt durch N-Methylierung von Pyridin-3,5-dicarbonsäure-dimethylester^[1] und Reduktion mit Natriumdithionit^[5]] liegen die Signale der Protonen an C-4 ($\tau=6.80$) an praktisch der gleichen Stelle wie im NMR-Spektrum von (5a)^[1] ($\tau=6.85$)^[6].



(5a), R = H

(5b), R = Alkyl

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen (τ -Werte, 100 MHz, $CDCl_3$) einiger 1H -NMR-Signale der Verbindungen (3b) bis (3e) und (4b) bis (4e). In Klammern Differenz der jeweiligen Werte für (3) und (4).

Verbindung	H^D	H^A	H^B	H^C	H^E
(3b)	9.49 (+3.24)	10.52 (+1.55)	—	—	—
(3c)	9.41 (+3.26)	10.14 (+1.56)	10.14 (+0.90)	—	—
(3d)	9.40 (+3.24)	10.09 (+1.45)	9.75 (+0.95)	9.75 (+0.56)	—
(3e)	ca. 9.4 (ca. +3.2)	10.11 (+1.46)	9.81 (ca. +1.0)	ca. 9.4 (ca. +0.6)	ca. 9.5 (ca. +0.3)
(4b)	6.25	8.97	—	—	—
(4c)	6.15	8.58	9.24	—	—
(4d)	6.16	8.64	8.80	9.19	—
(4e)	6.17	8.65	ca. 8.8	ca. 8.8	9.19

In Tabelle 1 sind die chemischen Verschiebungen der Signale der Protonen an den Brücken-Substituenten in den Verbindungen (3b) bis (3e) und der entsprechenden Protonen in (4b) bis (4e) zusammengestellt. In Klammern stehen die Differenzen beim Übergang vom Modell zum Aza[17]annulen. Wie zu erwarten, ist der Unterschied für H^D am größten (ca. +3.25 ppm). Er nimmt in dem Maß ab, in dem das Proton weiter von der mittleren Ebene des Ringsystems entfernt ist, aber er ist auch für die am Brücken-Substituenten zur Verknüpfungsstelle δ -ständigen Protonen noch beträchtlich (ca. +0.3 ppm).

Eingegangen am 26. Juni 1972 [Z 684a]

[1] Ungesättigte makrocyclische Verbindungen, 91. Mitteilung. — 90. Mitteilung: P. J. Beeby u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2128 (1972).

[2] V. Boekelheide et al., J. Amer. Chem. Soc. 85, 1545 (1963); 89, 1965, 1704, 1709 (1967); 91, 4931 (1969); 92, 3669, 3675 (1970).

[3] Wir arbeiten mit den N-Methyl-Verbindungen, da sie stärker aromatisch und stabiler sind als die N-H-Verbindungen [1].

[4] Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und Massenspektren charakterisiert.

[5] P. J. Brignell, U. Eisner u. P. G. Farrell, J. Chem. Soc. (B) 1966, 1083.

[6] Versuche, die Modellverbindungen (5b) aus dem entsprechenden Pyridin-Derivat analog zur Darstellung von (3b) bis (3e) zu synthetisieren, waren erfolglos.

Synthese stereoisomerer Didehydrothia[17]annulene und ihrer Dioxide^{[1]**}

Von Richard H. McGirk und Franz Sondheimer^[*]

Heteroannulene vom Pyrroltyp können diatrop („aromatisch“) sein, wenn sie $4n+1$ Ringglieder besitzen, und paratrop („antiaromatisch“) bei $4n+3$ Ringgliedern. Voraussetzung ist, daß sich das Heteroatom mit zwei π -Elektronen am delokalisierten Elektronensystem beteiligen kann^[2]. Die einzigen makrocyclischen Heteroannulene dieses Typs, die einen deutlichen Ringstrom zeigen, enthalten überbrückende Gruppierungen^[1,3]. Uns interessierte daher die Synthese nicht überbrückter Verbindungen^[4], um prüfen zu können, ob bei diesen ein Ringstrom auftritt.

Wir erhielten (2) [45% Ausbeute, Fp=58 bis 59°C]^[7] durch Umwandlung von (1)^[5] in sein Diäthylacetal, Kondensation mit Äthyl-vinyl-äther, Hydrolyse^[6] und Chromatographie an SiO_2 . Wittig-Reaktion von (3)^[8] mit zwei Moläquivalenten (2) in Dimethylformamid mit Lithiumäthylat in Äthanol bei 70°C. Chromatographie an SiO_2 und Kristallisation aus Pentan-Äther ergaben (4) [15%, blaßgelb, Stereochemie bewiesen durch NMR-Spektroskopie in C_6D_6]. Die Mutterlauge enthielt

die Verbindungen (5) und (6) [64%], die nicht getrennt werden konnten. Oxidative Kupplung von (4) mit Kupfer(II)-acetat in Pyridin (2 Std. bei 55°C) ergab das Didehydrothia[17]annulen (7) [13%, hell-orange, Fp=157 bis 159°C (Zers.)]. Ähnlich erhält man aus dem Gemisch von (5) und (6) die Verbindungen (8) [10%, hellorange] und (9) [3.5%, gelb, Fp=121 bis 124°C (Zers.)].

Oxidation von (7) mit 3-Chlorperbenzoesäure (–20°C, CH_2Cl_2 , 2 Std.) führt zum Sulfoxid (10) [90%, orange-

[*] Dr. R. H. McGirk und Prof. Dr. F. Sondheimer
Chemistry Department, University College
Gordon Street, London WC1H 0AJ (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council finanziell unterstützt.