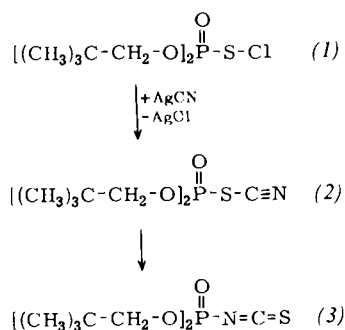


Synthese von Dineopentyl-phosphorthiocyanatidat, der ersten Verbindung mit $>P(O)-S-C\equiv N$ -Struktur

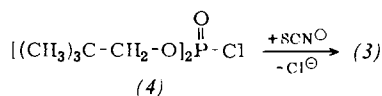
Von Andrzej Łopusinski und Jan Michalski^[*]

Phosphoriso-thiocyanatide $>P(O)-N=C=S$ 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).

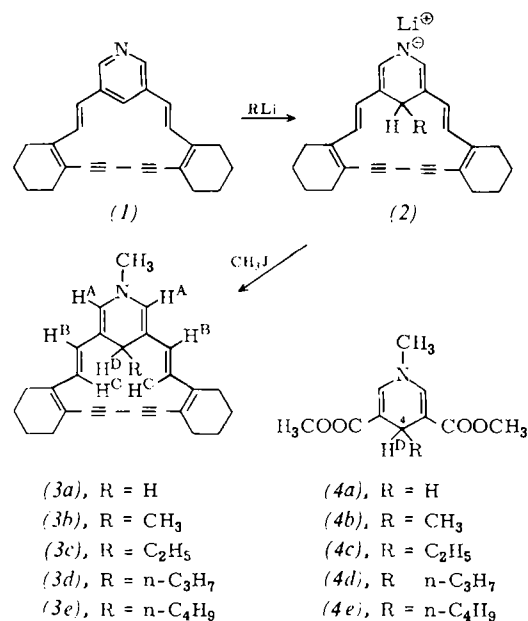
[4] Nach einigen Minuten bei $25^\circ C$ treten nur noch die für (3) charakteristischen Signale auf.

[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.