

der Brücken-Substituenten fast gleich und enthielten Banden bei  $\tau=2.87$  (s, H<sup>A</sup>), 2.47 (d,  $J=16.0$  Hz, H<sup>B</sup>), 6.55 (d,  $J=16.0$  Hz, H<sup>C</sup>) und 6.39 (s, N—CH<sub>3</sub>). Aus den Spektren folgt, daß die Verbindungen diatrop sind, wenngleich der diamagnetische Ringstrom etwas schwächer ist als in (3a) [ $\tau=2.79$  (s, H<sup>A</sup>), 2.34 (d,  $J=16.0$  Hz, H<sup>B</sup>), 7.29 (d,  $J=16.0$  Hz, H<sup>C</sup>) und 6.30 (s, N—CH<sub>3</sub>)]. 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<sup>[1]</sup> mit Grignard-Reagens, Umsetzung des gebildeten 1,4-Dihydropyridins<sup>[5]</sup> mit NaH in Dimethoxyäthan und anschließend mit CH<sub>3</sub>J [(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<sup>[1]</sup> und Reduktion mit Natriumdithionit<sup>[5]</sup>] liegen die Signale der Protonen an C-4 ( $\tau=6.80$ ) an praktisch der gleichen Stelle wie im NMR-Spektrum von (5a)<sup>[1]</sup> ( $\tau=6.85$ )<sup>[6]</sup>.

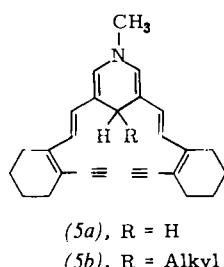


Tabelle 1. Chemische Verschiebungen ( $\tau$ -Werte, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) einiger <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Verbindungen (3b) bis (3e) und (4b) bis (4e). In Klammern Differenz der jeweiligen Werte für (3) und (4).

Verbindung	H <sup>D</sup>	H <sup>a</sup>	H <sup>B</sup>	H <sup>C</sup>	H <sup>d</sup>
(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<sup>D</sup> 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  $\delta$ -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<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Richard H. McGirk und Franz Sondheimer<sup>[\*]</sup>

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  $\pi$ -Elektronen am delokalisierten Elektronensystem beteiligen kann<sup>[2]</sup>. Die einzigen makrocyclischen Heteroannulene dieses Typs, die einen deutlichen Ringstrom zeigen, enthalten überbrückende Gruppierungen<sup>[1,3]</sup>. Uns interessierte daher die Synthese nicht überbrückter Verbindungen<sup>[4]</sup>, um prüfen zu können, ob bei diesen ein Ringstrom auftritt.

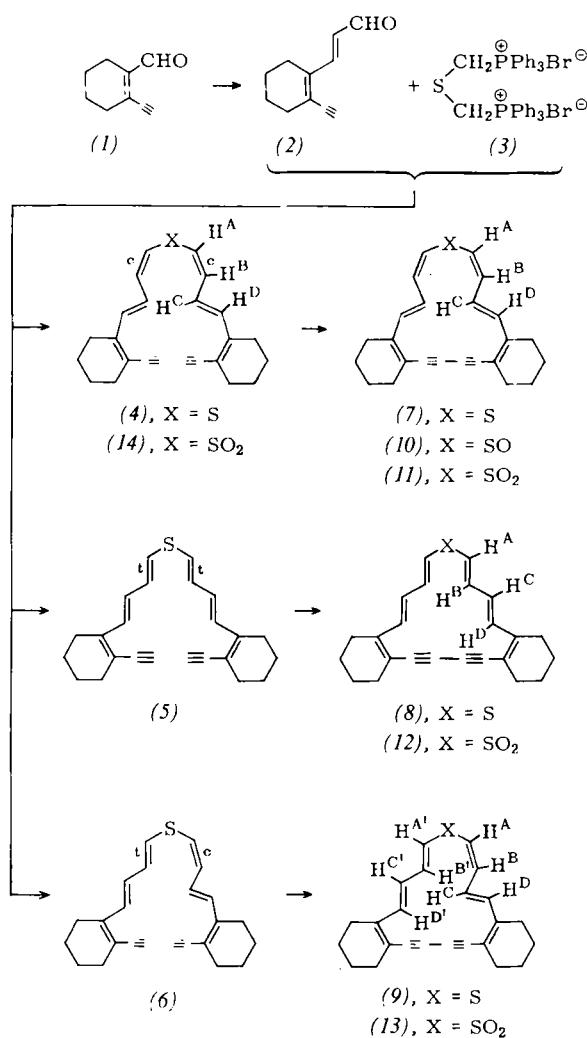
Wir erhielten (2) [45% Ausbeute, Fp=58 bis 59°C]<sup>[7]</sup> durch Umwandlung von (1)<sup>[5]</sup> in sein Diäthylacetal, Kondensation mit Äthyl-vinyl-äther, Hydrolyse<sup>[6]</sup> und Chromatographie an SiO<sub>2</sub>. Wittig-Reaktion von (3)<sup>[8]</sup> mit zwei Moläquivalenten (2) in Dimethylformamid mit Lithiumäthylat in Äthanol bei 70°C. Chromatographie an SiO<sub>2</sub> und Kristallisation aus Pentan-Äther ergaben (4) [15%, blaßgelb, Stereochemie bewiesen durch NMR-Spektroskopie in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>]. 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-Chlorperbenzoësäure (–20°C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 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.



rot], während man durch vierstündige Oxidation bei 20°C das Sulfon (11) [60%, rot] erhält. Ebenso bilden sich aus (8) und (9) [4 Std., 20°C] die Sulfone (12) bis (14); [50%, gelb] bzw. (13) [60%, hell-orange]. Die Stereochemie der Verbindungen (11) bis (13) wurde NMR-spektroskopisch ermittelt (Tabelle 1). Zum Vergleich wurde (4) auf ähnliche Weise zum Sulfon (14) [50%, gelb] oxidiert.

[85%, blaßgelb] bzw. (13) [60%, hell-orange]. Die Stereochemie der Verbindungen (11) bis (13) wurde NMR-spektroskopisch ermittelt (Tabelle 1). Zum Vergleich wurde (4) auf ähnliche Weise zum Sulfon (14) [50%, gelb] oxidiert.

Die Didehydrothia[17]annulene (7) bis (9) sollten ausreichende Coplanarität vorausgesetzt – diatrop (18  $\pi$ -Elektronen), die Sulfone (11) bis (13) paratrop (16  $\pi$ -Elektronen) sein. Die NMR-Spektren (Tabelle 1) zeigen, daß zwei Verbindungen kleine Ringströme haben: Das Sulfid (8) dürfte diatrop sein, da die Signale seiner inneren Protonen H<sup>B</sup> und H<sup>D</sup> bei deutlich höherem Feld liegen als bei der Modellverbindung (4) [H<sup>D</sup>: +1.97 ppm; H<sup>B</sup> (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): +0.86 ppm]; entsprechend nach niedrigerem Feld verschoben sind die Signale der Allylprotonen (–0.25 ppm) und von H<sup>C</sup> (genaue Größe der Verschiebung unbekannt), nicht aber von H<sup>A</sup> [9]. Das Sulfon (11) kann als paratrop gelten, da die Signale seiner inneren Protonen H<sup>C</sup> bei tiefem Feld liegen (–2.79 ppm) als beim Modell (14), während die Signale der äußeren Protonen zu hohem Feld verschoben sind (H<sup>A</sup>: +0.39; H<sup>B</sup>: +0.37; H<sup>D</sup>: +1.51; Allylprotonen: ca. +0.25 ppm). Aus einem Vergleich der NMR-Spektren von (10) und (11) geht hervor, daß auch das Sulfoxid (10) paratrop ist.

Eingegangen am 26. Juni 1972 [Z 684b]

[1] Ungesättigte makrocyclische Verbindungen, 92. Mitteilung. – 91. Mitteilung: P. J. Beeby u. F. Sondheimer, Angew. Chem. 84, 897 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 9 (1972)

[2] F. Sondheimer, Accounts Chem. Res. 5, 81 (1972).

[3] H. Ogawa, M. Kubo u. H. Saikachi, Tetrahedron Lett. 1971, 4859; P. J. Beeby u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2128 (1972).

[4] G. Schröder, G. Plinke u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 84, 472 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 424 (1972); G. Schröder, G. Heil, H. Röttel u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 84, 474 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 426 (1972).

[5] P. Schiess u. H. L. Chia, Helv. Chim. Acta 53, 485 (1970); G. M. Pilling u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1970 (1971).

[6] O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, H. Rüegg u. P. Zeller, Helv. Chim. Acta 39, 249 (1956); H. Rüegg, M. Montavon, G. Ryser, G. Saucy, U. Schwietter u. O. Isler, ibid. 42, 854 (1959).

[7] Für alle Verbindungen wurden UV-, IR- und Massenspektren erhalten, die mit den vorgeschlagenen Strukturen in Einklang sind. Alle Verbindungen (wenn nicht anders vermerkt) wurden durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivitätsstufe II) isoliert und bestanden aus Kristallen, die sich beim Versuch, ihren Schmelzpunkt zu bestimmen, zersetzen.

[8] K. Dimroth, H. Follmann u. G. Pohl, Chem. Ber. 99, 642 (1966).

[9] Das Signal von H<sup>A</sup> liegt im NMR-Spektrum von (8) bei höherem Feld als im Spektrum von (4). Dafür gibt es keine naheliegende Erklärung, doch sind ähnliche Effekte für die  $\alpha$ -Protonen von anderen cyclischen ungesättigten Sulfiden beobachtet worden [E. Vogel, R. Feldmann, H. Düwel, H. D. Cremer u. H. Günther, Angew. Chem. 84, 207 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 217 (1972)].

## Zur Konjugation in aromatischen Aminen und Phosphanen<sup>[1]</sup>

Von Werner Schäfer und Armin Schweig<sup>[2]</sup>

Die unterschiedliche Konjugationswechselwirkung eines einsamen Elektronenpaares an einem Stickstoff(III)- oder an einem Phosphor(III)-Atom mit einem aromatischen System ist in letzter Zeit intensiv untersucht worden.<sup>[2]</sup> Anhand

[1] Dipl.-Chem. W. Schäfer und Prof. Dr. A. Schweig  
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität  
355 Marburg, Biegenstraße 12

[a] Zuordnungen und Konfigurationsangaben beruhen auf Entkopplungsexperimenten. Messung des Kern-Overhauser-Effektes. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Lösungsmittel und/oder NMR-Messungen in Gegenwart von Eu(fod)<sub>3</sub> [Tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandionato)europium(III)].