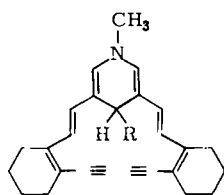


der Brücken-Substituenten fast gleich und enthielten Banden bei $\tau=2.87$ (s, H^A), 2.47 (d, $J=16.0$ Hz, H^B), 6.55 (d, $J=16.0$ Hz, H^C) und 6.39 (s, $N-CH_3$). Aus den Spektren folgt, daß die Verbindungen diatrop sind, wenn- gleich der diamagnetische Ringstrom etwas schwächer ist als in (3a) [$\tau=2.79$ (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 Alkyl- gruppen verursachte größere Abweichung von der Planari- tät der Verbindungen zurückzuführen sein.

Um Modelle zum Vergleich mit den NMR-Signalen der Brücken-Substituenten in (3b) bis (3e) zu haben, wur- den die 4-Alkylpyridin-3,5-dicarbonsäurediester (4b) bis (4e) synthetisiert: Behandlung von Pyridin-3,5-dicarbon- säure-dimethylester^[1] mit Grignard-Reagens, Umsetzung des gebildeten 1,4-Dihydropyridins^[5] mit NaH in Di- methoxyäthan 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, her- gestellt durch N-Methylierung von Pyridin-3,5-dicarbon- säure-dimethylester^[1] und Reduktion mit Natriumdithio- nit^[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 Klam- mern stehen die Differenzen beim Übergang vom Modell zum Aza[17]annulen. Wie zu erwarten, ist der Unter- schied für H^D am größten (ca. +3.25 ppm). Er nimmt in dem Maß ab, in dem das Proton weiter von der mitt- leren 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 Massen- spektren 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 syn- thetisieren, waren erfolglos.

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

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

Heteroannulene vom Pyrroltyp können diatrop („aroma- tisch“) sein, wenn sie $4n+1$ Ringglieder besitzen, und paratrop („antiaromatisch“) bei $4n+3$ Ringgliedern. Vor- aussetzung ist, daß sich das Heteroatom mit zwei π - Elektronen am delokalisierten Elektronensystem betei- ligen kann^[2]. Die einzigen makrocyclischen Heteroannulene dieses Typs, die einen deutlichen Ringstrom zeigen, ent- halten überbrückende Gruppierungen^[1,3]. Uns interes- sierte daher die Synthese nicht überbrückter Verbindun- gen^[4], um prüfen zu können, ob bei diesen ein Ring- strom auftritt.

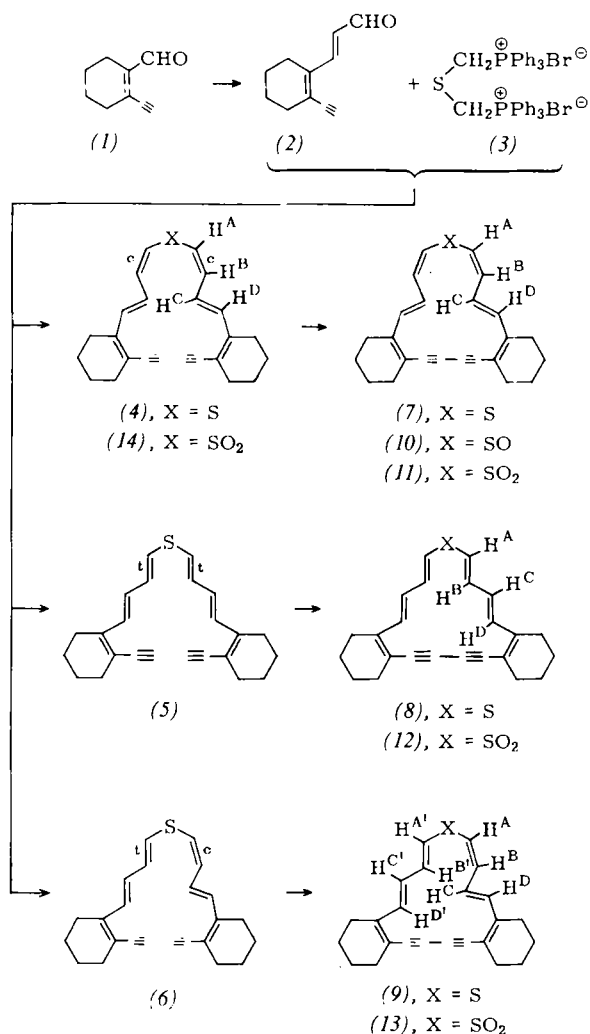
Wir erhielten (2) [45% Ausbeute, Fp=58 bis 59°C]^[7] durch Umwandlung von (1)^[5] in sein Diäthylacetal, Kondensation mit Äthyl-vinyl-äther, Hydrolyse^[6] und Chromatographie an SiO_2 . Wittig-Reaktion von (3)^[8] mit zwei Moläquivalenten (2) in Dimethylformamid mit Lithiumäthylat in Äthanol bei 70°C. Chromato- graphie an SiO_2 und Kristallisation aus Pentan-Äther er- gaben (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 Kup- fer(II)-acetat in Pyridin (2 Std. bei 55°C) ergab das Dide- hydrothia[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.



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)

Tabelle 1. Einige ¹H-NMR-Parameter der Verbindungen (4) und (7) bis (14) bei 100 MHz im CDCl₃. Angegeben sind τ-Werte; die J-Werte sind in Hz gemessen.

Verbindung	Olefinische H-Atome	Allylische H-Atome
(4)	H ^A , H ^B , H ^C , 3.32, 4.01 (m) H ^D , 3.02 (d, J = 15)	7.55–7.85 (m)
(7)	3.1, 4.25 (m)	7.35–7.65 (m)
(8) [a]	H ^A , 4.18 (d, J = 15), H ^B , 4.73 (dd, J = 9, 15) H ^C , 3.19 (dd, J = 9, 15.5), H ^D , 4.99 (d, J = 15.5)	7.3–7.6 (m)
(9)	3.2–4.2 (m)	7.45–7.95 (m)
(10) [a]	H ^A , 3.99 (d, J = 11), H ^B , 3.62 (dd, J = 11) H ^C , 0.80 (dd, J = 11.16), H ^D , 4.12 (d, J = 16)	7.75–8.05 (m)
(11) [a]	H ^A , 4.32 (d, J = 11), H ^B , 3.65 (dd, J = 11), H ^C , –0.06 (dd, J = 11.16), H ^D , 4.24 (d, J = 16)	7.75–8.1 (m)
(12) [a]	H ^A , 4.35 (d, J = 15), H ^B , 2.78 (dd, J = 5, 15) H ^C , H ^D , 3.57 (m)	7.45–7.75 (m)
(13) [a]	H ^A , 3.77 (d, J = 11), H ^B , 3.50 (dd, J = 11) H ^C , 2.20 (dd, J = 11.15), H ^D , 3.72 (d, J = 15) H ^{A'} , 2.46 (d, J = 15), H ^{B'} , 3.06 (dd, J = 6.15) H ^{C'} , 3.87 (dd, J = 6.15.5), H ^{D'} , 1.69 (d, J = 15.5)	7.65–8.1 (m)
(14) [a]	H ^A , 3.93 (d, J = 10.5), H ^B , 3.28 (dd, J = 10.5) H ^C , H ^D , 2.73 (m)	7.55–7.85 (m)

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

[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 π-Elektronen), die Sulfone (11) bis (13) paratrop (16 π-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^B und H^D bei deutlich höherem Feld liegen als bei der Modellverbindung (4) [H^D: +1.97 ppm; H^B (in C₆D₆): +0.86 ppm]; entsprechend nach niedrigerem Feld verschoben sind die Signale der Allylprotonen (–0.25 ppm) und von H^C (genaue Größe der Verschiebung unbekannt), nicht aber von H^A [9]. Das Sulfon (11) kann als paratrop gelten, da die Signale seiner inneren Protonen H^C bei tieferem Feld liegen (–2.79 ppm) als beim Modell (14), während die Signale der äußeren Protonen zu hohem Feld verschoben sind (H^A: +0.39; H^B: +0.37; H^D: +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 684 b]

[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. Röttele 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 Al₂O₃ (Aktivitätsstufe II) isoliert und bestanden aus Kristallen, die sich beim Versuch, ihren Schmelzpunkt zu bestimmen, zersetzten.

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

[9] Das Signal von H^A 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 α-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^[1]

Von Werner Schäfer und Armin Schweig^[*]

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.^[2] Anhand

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