

$[(CH_3)_3P]_4Ni^{[5]}$  die nach Gl. (2) zu erwartenden Komplexe auch wirklich als Hauptprodukte gefunden werden.

Somit wird jetzt auch klar, warum bei der oxidativen Addition von Acylhalogeniden an phosphorsubstituierte  $Ni^0$ -Verbindungen stets Decarbonylierung eintritt<sup>[6]</sup>, während sich nur im Falle der  $Ni^0$ -Komplexe mit den CO-ähnlichen Isocyanid-Liganden auch die Acyl-Stufe beobachten läßt<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 5. Januar 1973 [Z 799]

[1] D. R. Fahey, Organometal. Chem. Rev. 7, 270 (1972).

[2] H. F. Klein u. H. H. Karsch, Chem. Ber. 105, 2628 (1972).

[3] G. W. Parshall u. J. J. Mrowca, Advan. Organometal. Chem. 7, 157 (1968); P. K. Maples u. C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6645 (1968); R. B. King u. M. S. Saran, Inorg. Chem. 10, 1861 (1971).

[4] G. Booth u. J. Chatt, J. Chem. Soc. A 1966, 634.

[5] H. F. Klein u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 82, 885 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 903 (1970).

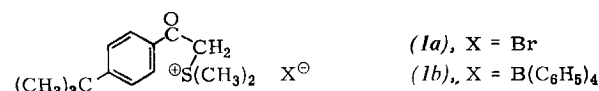
[6] J. Ashley-Smith, M. Green u. F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1969, 3019.

[7] S. Otsuka, A. Nakamura u. T. Yoshida, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7196 (1969).

## Das Tetraphenylborat-Ion als NMR-Verschiebungsreagens bei Sulfonium-Verbindungen<sup>[1]</sup>

Von Günter Paulus Schiemenz und Hans Peter Hansen<sup>[\*]</sup>

Sulfonium-Salze wie (1a) und (1b) assoziieren in wenig polaren Solventien zu kurzlebigen Kontaktionenpaaren, in denen die Ladungszentren einander möglichst nahekommen.



Ist  $B(C_6H_5)_4^-$  das Gegenion, so gelangen vor allem Protonen in  $\alpha$ -Stellung zum Onium-Zentrum in eine Position über einem der Phenylringe des Anions; sie werden hinsichtlich ihrer NMR-Signale dadurch stark „beschriftet“<sup>[2]</sup>.

So ist das S—CH<sub>3</sub>-Signal von (1b) gegenüber dem des Bromids (1a) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> um 1.8 ppm; das S—CH<sub>2</sub>—CO-Signal um 3.1 ppm zu höherem Feld verschoben (vgl. Tabelle 1). Im weniger polaren CDCl<sub>3</sub> sind die Effekte, besonders

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Sulfonium-Salze (1).

	Konz. [b]	$\delta$ in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ppm) [a]		
		S—CH <sub>3</sub>	S—CH <sub>2</sub> —CO	C—CH <sub>3</sub>
(1a) [c]	0.068	3.355	6.270	1.340
(1b) [d]	0.071	1.595	3.190	1.350
(1a)/(1b) ca. 1:1	0.069	2.240	4.325	1.350

	Konz. [b]	$\delta$ in CDCl <sub>3</sub> (ppm) [a]		
		S—CH <sub>3</sub>	S—CH <sub>2</sub> —CO	C—CH <sub>3</sub>
(1a) [c]	0.080	3.480	6.180	1.315
(1b) [d]	0.034	1.190	2.865	1.340

[a] Gerät: Varian A-60; gegen (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si als interner Standard.

[b] mol Salz/1000 g Solvens.

[c] Aus *p*-tert.-Butyl-phenacylbromid und Dimethylsulfid in Benzol bei Raumtemperatur; Fp = 120–121 °C.

[d] Fast quantitative Fällung aus äquimolaren wäßrigen Lösungen von (1a) und Na[B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; Fp = 156 °C.

[\*] Prof. Dr. G. P. Schiemenz und Dipl.-Chem. H. P. Hansen  
Institut für Organische Chemie der Universität  
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

für S—CH<sub>3</sub>, noch drastischer (2.3 bzw. 3.3 ppm Hochfeld-Verschiebung). Die (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Protonen befinden sich hingegen nicht mehr über einem der Phenylringe des Anions, sondern erreichen bei freier Rotation um die C—C<sub>arom.</sub>-Bindung den geringsten Abstand zu ihm etwa in der Ringebeine. Entsprechend erfahren die Signale (wie bei *p*-tert.-Butylbenzyl-ammonium-Salzen<sup>[1,3]</sup>) eine geringe Tieffeld-Verschiebung; wiederum ist der Anioneneffekt in CDCl<sub>3</sub> größer als in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (vgl. Tabelle 1).

(1a)/(1b)-Mischungen zeigen vollständige Ausmittlung. Die Signale können daher ohne Signalverbreiterung innerhalb der durch die reinen Salze gegebenen Grenzen durch die Wahl der relativen Konzentrationen an jede beliebige Stelle verschoben werden. B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> ist also für Sulfonium-Kationen ein wirkungsvolles Kernresonanz-Verschiebungsreagens.

Eingegangen am 18. Dezember 1972 [Z 792]

[1] Ionen, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: G. P. Schiemenz, Tetrahedron 29, 741 (1973).

[2] Zum Ausdruck vgl. P. Hamm u. W. von Philipsborn, Helv. Chim. Acta 54, 2363 (1971).

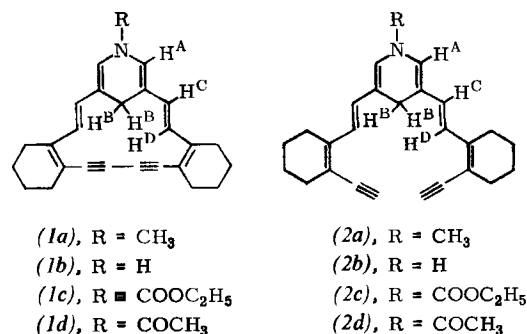
[3] G. P. Schiemenz, Org. Magn. Resonance, im Druck; J. Mol. Struct., im Druck.

## Synthese eines methylen-überbrückten Didehydroaza[21]annulens, eines diatropen Heteroannulens<sup>[1][\*\*\*]</sup>

Von Philip J. Beeby und Franz Sondheimer<sup>[\*]</sup>

Wir haben kürzlich die Synthesen der methylen-überbrückten Didehydroaza[17]annulene (1a) bis (1d) beschrieben<sup>[2,3]</sup>. Der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Vergleich dieser 18- $\pi$ -Elektronensysteme mit den Modellverbindungen (2a) bis (2d) ergab, daß die Aza[17]annulene einen diamagnetischen Ringstrom aufweisen, d.h. diatrop sind<sup>[4]</sup>.

Das zu ihrer Synthese dienende Verfahren schien auch zur Herstellung der vinylogenen methylen-überbrückten Didehydroaza[19]- und -[21]annulene brauchbar. Diese Substanzen wurden gebraucht, um zu prüfen, ob die elektromagnetischen Eigenschaften bei den Heteroannulenen mit 4n+2 und 4n  $\pi$ -Elektronen ebenso alternieren wie bei den carbocyclischen Annulenen<sup>[4]</sup>. Die angestrebten Synthesen sind uns gelungen. Wir beschreiben hier das methylen-überbrückte Didehydroaza[21]annulen (7) und in der folgenden Mitteilung das entsprechende Aza[19]annulen.



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

[\*\*] Gegenwärtige Anschrift: Syntex Research,  
Palo Alto, California 94304 (USA).

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

Die Wittig-Reaktion von (3)<sup>[2]</sup> und zwei Moläquivalenten (4)<sup>[5]</sup> in Dimethylformamid mit äthanolischem Lithium-äthoxid bei 70°C ergab mit ca. 65% Ausbeute alle drei möglichen Stereoisomere, die sich chromatographisch nicht trennen ließen. Bei der Behandlung des Gemisches in Äther mit einer kleinen Menge Jod bei Raumtemperatur entstand ein Gemisch (ca. 3:1) des *trans,trans*- (5) und des *cis,trans*-Isomers, dessen Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 33% Ausbeute [bezogen auf (3) und (4)] reines (5)<sup>[6]</sup> als blaßgelbe Kristalle ergab (NMR-Spektrum siehe Tabelle 1).

Durch oxidative Kupplung der recht unbeständigen Verbindung (5) mit Kupfer(II)-acetat in Pyridin bei 55 bis

niedrigerem Feld als im Spektrum von (5) [ $\Delta$  (6)–(5) in Tabelle 1]. Ursache dafür dürfte die Tatsache sein, daß diese Protonen in der verhältnismäßig starren makrocyclischen Struktur (6) durch die Äthylen- und/oder Acetylen-Mehrfachbindungen stärker entschirmt werden als in der Verbindung (5), in der freie Drehbarkeit um die Einfachbindungen gegeben ist.

Reduktion von (6) mit Lithiumaluminium-hydrid in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur führt zum entsprechenden 1,4-Dihydropyridin (dunkelrote Lösung), das sich wegen seiner raschen Reoxidation zu (6) nicht isolieren ließ<sup>[8]</sup>. Das Dihydropyridin wurde daher unter Stickstoff direkt mit Äthyl-chlorformiat und Pyridin zum stabilen

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Parameter der Verbindungen (5) bis (8) in CDCl<sub>3</sub> bei 100 MHz ( $\tau$ -Werte, TMS als innerer Standard) [a].

	H <sup>A</sup>	H <sup>C</sup>	Äußere H-Atome H <sup>E</sup>	Allyl-H	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Innere H-Atome H <sup>B</sup>	H <sup>D</sup>	H <sup>F</sup>
(5) [b]	1.58 d [c]	3.47 d [d]	3.54 dd [e]	7.5–7.9 m	—	—	2.26 t [c]	2.99 dd [e]	2.82 d [d]
(6)	1.74 d [c]	3.43 d [d]	3.53 dd [e]	7.5–7.9 m	—	—	1.48 t [c]	2.78 dd [e]	2.42 d [d]
$\Delta$ (6)–(5)	+0.16	–0.04	–0.01	0.0	—	—	–0.78	–0.21	–0.40
(7) [f]	2.58 s	3.17 d [d]	3.10 dd [e]	7.2–7.6 m	5.61 q [g]	8.60 t [g]	8.00 s	4.62 dd [e]	4.10 d [d]
(8) [h]	3.01 s	3.62 [i]	3.53 [i]	7.5–7.9 m	5.69 q [g]	8.65 t [g]	6.94 s	3.62 [i]	2.95 d [d]
$\Delta$ (7)–(8)	–0.43	–0.45	–0.43	–0.3	–0.08	–0.05	+1.06	+1.00	+1.15
$\Delta$ (1c)–(2c) [j]	–0.64	–0.64	—	–0.35	–0.11	–0.08	+1.86	+1.72	—

[a] Außer den angegebenen Signalen tritt in allen Spektren ein Multiplett um  $\tau$  = 8.1 bis 8.6 auf (aliphatische Protonen).

[b] (5) zeigt außerdem ein Singulett bei  $\tau$  = 6.62 ( $\equiv$ CH).

[c] J = 2.5 Hz.

[d] J = 16 Hz.

[e] J = 16 und 11 Hz.

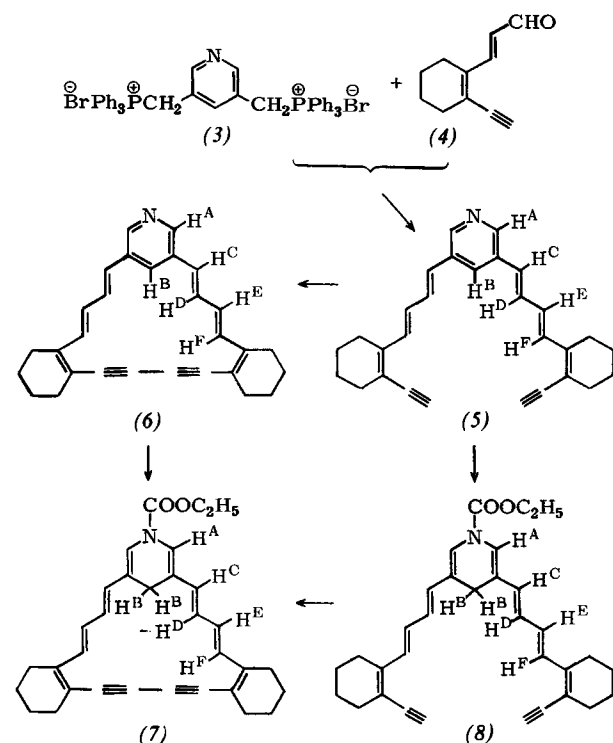
[f] Die Zuordnung der inneren Protonen wurde durch Kern-Overhauser-Experimente bestätigt.

[g] J = 7 Hz.

[h] (8) zeigt außerdem ein Singulett bei  $\tau$  = 6.66 ( $\equiv$ CH).

[i] Entartet.

[j] Bei 60 MHz.



60°C erhält man neben viel Zersetzungsprodukt nur 7%<sup>[7]</sup> des cyclischen „Monomers“ (6) (orangerote Kristalle; m/e = 389). Im NMR-Spektrum von (6) liegen die Signale der „inneren“ Protonen H<sup>B</sup>, H<sup>D</sup> und H<sup>F</sup> bei beträchtlich

(7) umgesetzt [50% Ausbeute, orangerote Kristalle; m/e = 463;  $\lambda_{\max}$ (CHCl<sub>3</sub>) = 346 ( $\epsilon$  = 83000), ca. 380 Sch. (37000), ca. 406 Sch. (17000), 429 (16000), 452 (12000) und ca. 510 Sch. nm (2800); NMR-Spektrum siehe Tabelle 1].

[1] 100. Mitteilung über ungesättigte makrocyclische Verbindungen. – 99. Mitteilung: K. Yamamoto u. F. Sondheimer, Angew. Chem. 85, 41 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 68 (1973).

[2] P. J. Beeby u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2128 (1972).

[3] Siehe auch P. J. Beeby u. F. Sondheimer, Angew. Chem. 84, 896 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 833 (1972).

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

[5] R. H. McGirk u. F. Sondheimer, Angew. Chem. 84, 897 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 834 (1972).

[6] Für alle neuen Verbindungen wurden UV-, IR- und NMR-Spektren sowie Ergebnisse der Elementaranalyse erhalten, die mit den vorgeschlagenen Strukturen im Einklang sind. Alle Verbindungen wurden durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe III) gereinigt und bildeten Kristalle, die sich beim Versuch, ihren Schmelzpunkt zu bestimmen, zersetzen.

[7] Das früher beschriebene niedrigere Vinyloge von (5) ließ sich mit 85% Ausbeute zum entsprechenden cyclischen „Monomer“ [der Vorstufe von (1a) bis (1d)] koppeln [2].

[8] Auch das entsprechende N-Methyl-Derivat (dunkelvioletten Kristalle), das man durch aufeinanderfolgende Behandlung des 1,4-Dihydropyridins mit Natriumhydrid und Methyljodid erhält, ist recht unbeständig. Die Verbindungen stehen damit in Gegensatz zu den verhältnismäßig beständigen Derivaten (1b) und (1a) der Aza[17]annulen-Reihe [2].

[9] Wie für (1a) bis (1d) beschrieben [2], ist die Abschirmung der inneren Protonen in (7) in Wirklichkeit größer als angegeben, da die Signale der entsprechenden Protonen der Modellverbindung (8) bei höherem Feld erscheinen als es der durch die Formel beschriebenen Konformation entspricht [siehe  $\Delta$  (6)–(5) in Tabelle 1].

Ebenso ergaben die Reduktion von (5) mit Lithiumaluminiumhydrid und die anschließende Behandlung mit Äthylchlorformiat und Pyridin mit 45% Ausbeute die Modellverbindung (8) in Form hellgelber Kristalle [ $\lambda_{\text{max}}$ (CHCl<sub>3</sub>) = 329 ( $\epsilon$  = 80000), 339 (85000), 380 (24000), 398 (25000) und ca. 424 Sch. nm (14000); NMR-Spektrum siehe Tabelle 1].

Das Urethan (8) ist beständiger als das Pyridin (5), und seine oxidative Kopplung mit Kupfer(II)-acetat in Pyridin bei 55 bis 60°C verläuft viel besser als die von (5). Man erhält mit 25% Ausbeute die Verbindung (7), die mit dem aus (6) gewonnenen Produkt identisch ist, so daß wir diesen Weg zu (7) bevorzugen.

Der NMR-spektroskopische Vergleich von (7) mit (8) [ $\Delta$ (7)–(8) in Tabelle 1] erweist das Didehydroaza[21]annulen (7) als diatropes Molekül, was für ein 22- $\pi$ -Elektronensystem zu erwarten war. Seine inneren Protonen sind abgeschirmt<sup>[9]</sup>, die äußeren entschirmt. Der Effekt ist kleiner als beim entsprechenden Didehydroaza[17]annulen (1c) [ $\Delta$ (1c)–(2c) in Tabelle 1], was zeigt, daß der Einfluß eines diamagnetischen Ringstromes in (4n+2)- $\pi$ -Elektronensystemen mit wachsender Größe des Makrocyclus abnimmt.

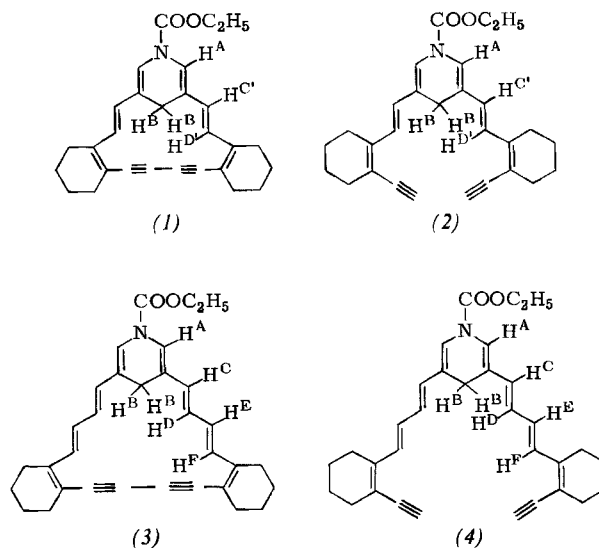
Eingegangen am 6. Februar 1973 [Z 798 a]

### Synthese eines methylen-überbrückten Didehydroaza[19]annulens, eines paratropen Heteroannulens. – Wechsel der elektromagnetischen Eigenschaften zwischen Hetero[4n+1]- und Hetero[4n–1]annulenen<sup>[1][\*\*\*]</sup>

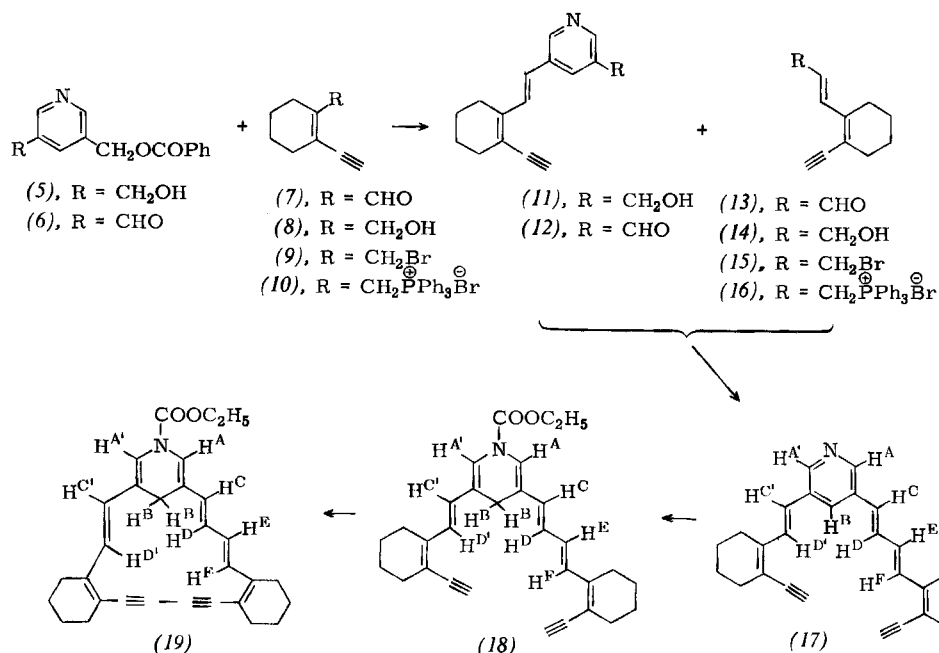
Von Philip J. Beeby und Franz Sondheimer<sup>[\*]</sup>

Wir haben die Synthesen des methylen-überbrückten Didehydroaza[17]annulens (1)<sup>[2, 3]</sup> und des methylen-über-

brückten Didehydroaza[21]annulens (3)<sup>[4]</sup> beschrieben. Beide sind Hetero[4n+1]annulene, Systeme mit 4n+2  $\pi$ -Elektronen, und besitzen wie erwartet und durch NMR-spektroskopischen Vergleich mit den Modellverbindungen (2) und (4) bewiesen einen diamagnetischen Ringstrom, d. h. sie sind diatrop<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese des methylen-überbrückten Didehydroaza[19]annulens (19), eines Hetero[4n–1]annulens mit 4n  $\pi$ -Elektronen. Uns interessierte, ob dieses Molekül einen paramagnetischen Ringstrom besitzt (d. h. paratrop ist)<sup>[4]</sup>, denn eine



solche Beobachtung würde zeigen, daß die elektromagnetischen Eigenschaften von Heteroannulenen mit 4n+2 und 4n  $\pi$ -Elektronen ebenso alternieren wie die der carbocyclischen Annulene<sup>[4, 5]</sup>.



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

[\*\*] Gegenwärtige Anschrift: Syntex Research,  
Palo Alto, California 94304 (USA).

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

Die Reduktion von Dimethyl-pyridin-3,5-dicarboxylat<sup>[2]</sup> mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther und die anschließende Behandlung des rohen 3,5-Bis(hydroxymethyl)pyridins<sup>[2]</sup> mit einer begrenzten Menge Benzoylchlorid in Pyridin ergeben mit 30% Ausbeute (bezogen auf den Diester) das Monobenzoat (5),  $F_p$  = 62 bis 63°C<sup>[6]</sup>, das sich mit