

nem Deblockierungsschritt durch hydrogenolytische Spaltung mit Pd/C in Eisessig die Tetrasaccharidkette (12) der Blutgruppensubstanz B (Typ 1) ($[\alpha]_D^{20} = +33.3^\circ$) in 82 % Ausbeute bezogen auf (11) gewinnbar.

Eingegangen am 19. Juli 1978 [Z 50]

- [1] R. R. Race, R. Sanger: Blood Group in Man. Blackwell Scientific Publ., Oxford 1975; K. O. Lloyd in G. O. Aspinall: International Review of Science, Org. Chem. Ser. Two, Vol. 7. Butterworth, London 1976.
- [2] H. Paulsen, Č. Kolář, W. Stenzel, Chem. Ber. 111, 2358 (1978).
- [3] H. M. Flowers, R. W. Jeanloz, J. Org. Chem. 28, 1377 (1963); H. Paulsen, Č. Kolář, W. Stenzel, Chem. Ber. 111, 2370 (1978).
- [4] G. J. F. Chittenden, Carbohydr. Res. 16, 495 (1971).
- [5] R. U. Lemieux, K. James, T. J. Nagabhushan, J. Am. Chem. Soc. 97, 4063 (1975); R. U. Lemieux, Vortrag auf dem Symposium „Perspectives in Carbohydrate Chemistry“, Kingston, Ontario 1977.
- [6] H. Paulsen, W. Stenzel, Chem. Ber. 111, 2334, 2348 (1978).
- [7] G. Excoffier, D. Y. Gagnaire, M. R. Vignon, Carbohydr. Res. 46, 215 (1976).

Synthese eines Δ^4 -1,4,2 λ^5 -Selenazaphospholins, des ersten Selenophosphorans^[**]

Von Klaus Burger, Ralph Ottlinger, Albin Frank und Ulrich Schubert^[*]

Bei der Hydrolyse von Selenophosphorsäure-O,O-di-estern^[1], bei der stereospezifischen Desoxygenierung von

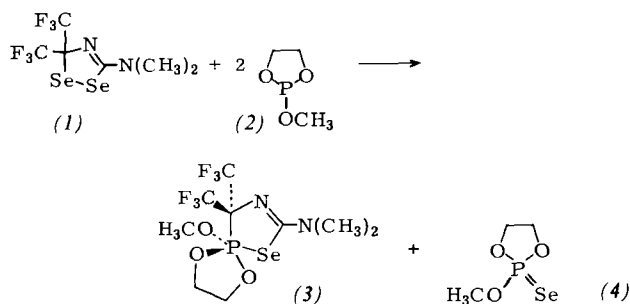
[*] Priv.-Doz. Dr. K. Burger ^[+], Dr. R. Ottlinger
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Dr. A. Frank, Dr. U. Schubert
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
München

^[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Oxiranen mit Triphenylphosphan- oder Tri-*n*-butylphosphan-selenid^[2] sowie bei der Oxidation von trivalentem Phosphor mit Dimethylselenoxid^[3] werden Selenophosphorane als Zwischenstufen diskutiert, ohne daß sich die Existenz dieser Verbindungsklasse bisher nachweisen ließ.

Das unseres Wissens erste Selenophosphoran konnten wir nun durch Umsetzung von 5,5-Bis(trifluormethyl)- Δ^3 -1,2,4-diselenazolin (1)^[4] mit 2-Methoxy-1,3,2-dioxaphospholan (2) bei -30°C erhalten. Das Produkt erwies sich als hydrolyseempfindlich und thermolabil.



Die spektroskopischen Daten^[5] sind in Einklang mit der Struktur eines Δ^4 -1,4,2 λ^5 -Selenazaphospholins (3). Die $^5J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 1.5 Hz belegt das Strukturelement P—SeCNC—H. Die durch das ^{19}F -NMR-Spektrum angezeigte magnetische Nichtäquivalenz der beiden Trifluormethyl-Gruppen spricht gegen irreguläre Isomerisierungsprozesse, die über offenkettige dipolare Spezies verlaufen.

Die Tieffeldlage des ^{31}P -NMR-Signals ($\delta = -26.1$)^[6] findet eine Parallele bei den Thiophosphoranen, für die δ -Werte bis -18 registriert wurden^[7], und scheint somit ein Chalkogeneffekt zu sein.

Die endgültige Bestätigung der vorgeschlagenen Struktur (3) erbrachte die Röntgen-Strukturanalyse^[8] (Abb. 1). Das

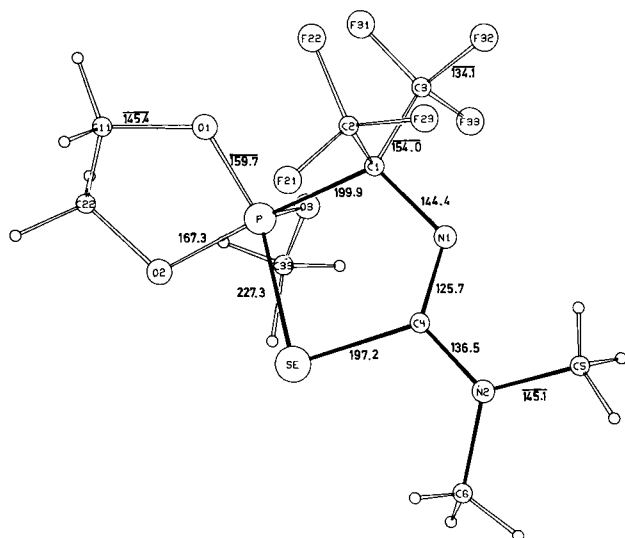


Abb. 1. Struktur der Verbindung (3). Bindungslängen in pm. Bindungswinkel: C1—P—O1 87°, C1—P—O3 91°, C1—P—Se 89°, O2—P—O1 91°, O2—P—O3 99°, O2—P—Se 83°, O1—P—O3 112°, O1—P—Se 135°, O3—P—Se 111°, C1—P—O2 168°, P—Se—C4 89.9°; alle anderen Winkel haben die übliche Größe.

Selenazaphospholin-Gerüst ist annähernd eben (max. Abweichung C1, 20 pm), die Dimethylamino-Gruppierung weicht nur unwesentlich von einer dazu coplanaren Anordnung ab. Das Selenatom nimmt eine äquatoriale Position in der leicht verzerrten trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre des Phosphors ein, in der beide Ringsysteme apical/äquatorial platziert sind. Der gefundene P—Se-Abstand von 227.3(2) pm entspricht sehr gut dem aus Kovalenzradien berechneten Einfachbindungsabstand.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 0.38 g (1 mmol) (1)^[4] in 5 ml wasserfreiem Hexan werden unter N₂-Atmosphäre bei –30°C 0.30 g (2.5 mmol) (2), ebenfalls in 5 ml wasserfreiem Hexan gelöst, getropft. Unter Entfärbung der Reaktionslösung setzt alsbald Kristallisation ein. Aus dem aus (3) und (4) bestehenden Niederschlag wird das 7-Dimethylamino-5-methoxy-9,9-bis(trifluormethyl)-1,4-dioxa-6-selena-8-aza-5λ⁵-phosphaspiro[4.4]-non-7-en (3) durch dreimaliges Umkristallisieren aus Chloroform (–30°C) analysenrein erhalten; Ausbeute 0.30 g (69%), Fp=102°C (Zers.).

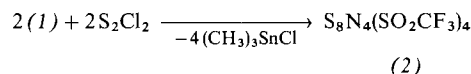
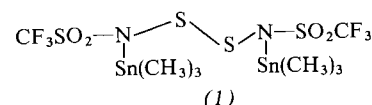
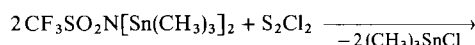
Eingegangen am 17. Juli 1978 [Z 60]

- [1] J. Michalski, A. Markowska in D. L. Klayman, W. H. H. Günther: Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology. Wiley-Interscience, New York 1973, S. 331, 355.
- [2] D. L. J. Clive, C. V. Denyer, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 253; T. H. Chan, J. R. Finkenbine, Tetrahedron Lett. 1974, 2091.
- [3] M. Mikolajczyk, J. Luczak, J. Org. Chem. 43, 2132 (1978).
- [4] K. Burger, R. Ottlinger, Tetrahedron Lett. 1978, 973.
- [5] IR (CHCl₃): 1598 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.12 (d, J = 1.5 Hz; 6H, N(CH₃)₂), 3.71 (d, J = 14.6 Hz; 3 H, POCH₃), 3.83–4.60 (m; 4 H, OCH₂—CH₂O); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –11.9 bis –13.1 (m; 6 F); Gerät: Jeol C 60 HL bei 56.4 MHz (Trifluoressigsäure ext.).
- [6] Gerät: Bruker HX-90 (85% H₃PO₄ ext.).
- [7] S. A. Bone, S. Trippett, P. J. Whittle, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1977, 80; N. J. De'Ath, D. B. Denney, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 395; B. S. Campbell, N. J. De'Ath, D. B. Denney, D. Z. Denney, I. S. Kipnis, T. B. Min, J. Am. Chem. Soc. 98, 2924 (1976); K. Burger, R. Ottlinger, Synthesis 1978, 44; R. Ottlinger, Dissertation, Technische Universität München 1978.
- [8] a = 828.3, b = 1388.1, c = 1388.7 pm, β = 115.55°; V = 1441.0 · 10⁶ pm³, Raumgruppe P2₁, 1337 Reflexdaten (SYNTEX P2₁, T = –30°C), Lösung SYNTEX XTL: R₁ = 0.062.

Ein Cyclotetra(azadithian) – der erste zwölfgliedrige Schwefel-Stickstoff-Ring^[**]

Von Bernt Krebs, Michael Hein, Manfred Diehl und Herbert W. Roesky^[*]

Der größte bisher bekannte Schwefel-Stickstoff-Ring^[1] mit Schwefelatomen der Koordinationszahl 2 ist das zehngliedrige S₅N₅-Kation^[2]. Daran wird bereits deutlich, daß sich große SN-Ringe nur in Form von Kationen oder mit elektronenziehenden Substituenten synthetisieren lassen; anderenfalls begünstigen starke transannulare Wechselwirkungen die Bildung kleinerer Ringe. Wie wir jetzt fanden, eignet sich als elektronenziehender Substituent für diesen Zweck die Trifluormethylsulfonylgruppe. So reagiert das Diaminodisulfan (1), hergestellt aus S₂Cl₂ und CF₃SO₂N(SnMe₃)₂, mit weiterem Dichlordisulfan in Dichlormethan zum neuartigen S₈N₄-Ring (2):



Im Massenspektrum von (2) erscheint das Molekülion bei m/e = 844 (rel. Int. 1%) und das Fragment NS₂⁺ bei m/e = 78 (100%). Das ¹⁹F-NMR-Spektrum weist nur ein Signal bei δ = 79.2 (CFCl₃ ext.) auf. Das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse eines Einkristalls von (2) [monoklin, Raumgruppe C2/c-C_{2h}; a = 16.715(3), b = 7.377(2), c = 22.420(4) Å, β = 104.39(3)°; Z = 4; R = 3.8%] zeigt Abbildung 1.

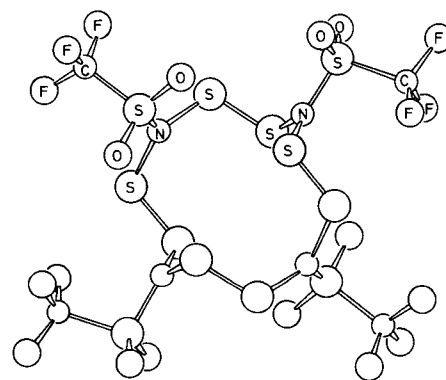


Abb. 1. Struktur des vierfach CF₃SO₂-substituierten Cyclotetra(azadithian)-Derivats (2) im Kristall.

Der Zwölftring hat Sesselform (Molekülsymmetrie C_i-1) und enthält vier über S—S-Bindungen (2.006–2.009(1) Å) verknüpft-

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. M. Diehl
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Prof. Dr. B. Krebs, Dipl.-Chem. M. Hein
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.