

Bn = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; Bz = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$

nen 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.

Ein 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. Excöffier, 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*-diestern^[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

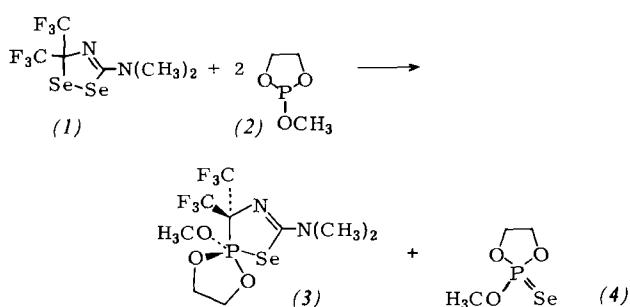
Dr. A. Frank, Dr. U. Schubert
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
München

[+] 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 $^5\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 1.5 Hz belegt das Strukturelement $\text{P}=\text{SeCNC}-\text{H}$. Die durch das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum angezeigte magnetische Nichtäquivalenz der beiden Trifluormethyl-Gruppen spricht gegen irreguläre Isomerisierungsprozesse, die über offenkettige dipolare Spezies verlaufen.

Die Tieffeldlage des $^{31}\text{P-NMR}$ -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

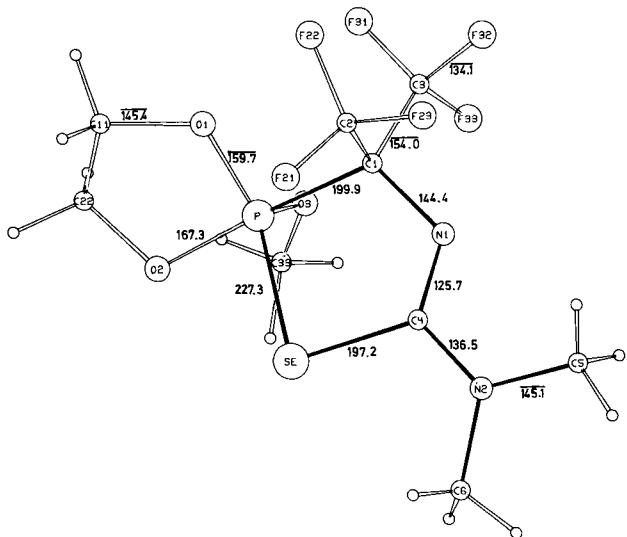


Abb. 1. Struktur der Verbindung (3). Bindungslängen in pm. Bindungswinkel: C1—P—O1 87°, C1—P—O3 91°, C1—P—Se 89°, O2—P—O1 91°, O2—P—O3 99°, O2—P—Se 83°, O1—P—O3 112°, O1—P—Se 135°, O3—P—Se 111°, C1—P—O2 168°; P—Se—C4 89.9°; alle anderen Winkel haben die übliche Größe.

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 apikal/äquatorial plaziert 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.).

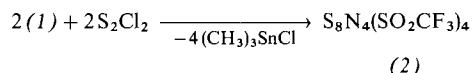
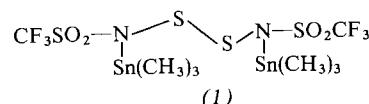
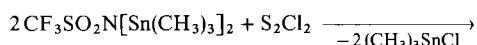
Eingegangen am 17. Juli 1978 [Z 60]

- [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 (CHCl_3): 1598 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.12$ (d, $J = 1.5\text{ Hz}$; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.71 (d, $J = 14.6\text{ Hz}$; 3 H, POCH_3), 3.83–4.60 (m; 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -11.9$ bis -13.1 (m; 6 F); Gerät: Jeol C 60 HL bei 56.4 MHz (Trifluoresigsäure ext.).
 - [6] Gerät: Bruker HX-90 (85 % H_3PO_4 ext.).
 - [7] *S. A. Bone, S. Trippett, P. J. Whittle, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 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] $a = 828.3$, $b = 1388.1$, $c = 1388.7\text{ pm}$, $\beta = 115.55^\circ$, $V = 1441.0 \cdot 10^{-6}\text{ pm}^3$, Raumgruppe $\text{P}2_{1c}$, 1337 Reflexdaten (SYNTEX $\text{P}2_1$, $T = -30^\circ\text{C}$), Lösung SYNTEX XTL: $R_1 = 0.062$.

Ein Cyclotetra(azadithian) – der erste zwölfgliedrige Schwerel-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 S_5N_5 -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 transanulare Wechselwirkungen die Bildung kleinerer Ringe. Wie wir jetzt fanden, eignet sich als elektronenziehender Substituent für diesen Zweck die Trifluormethansulfonylgruppe. So reagiert das Diaminodisulfan (1), hergestellt aus S_2Cl_2 und $CF_3SO_2N(SnMe_3)_2$, mit weiterem Dichlordinisulfan in Dichlormethan zum neuartigen S_8N_4 -Ring (2):



Im Massenspektrum von (2) erscheint das Molekülion bei $m/e = 844$ (rel. Int. 1 %) und das Fragment NS_2^+ bei $m/e = 78$ (100 %). Das ^{19}F -NMR-Spektrum weist nur ein Signal bei $\delta = 79.2$ (CFCl_3 ext.) auf. Das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse eines Einkristalls von (2) [monoklin, Raumgruppe $\text{C}2/\text{c}-\text{C}_{2h}^5$; $a = 16.715(3)$, $b = 7.377(2)$, $c = 22.420(4)$ Å, $\beta = 104.39(3)^\circ$; $Z = 4$; $R = 3.8\%$] zeigt Abbildung 1.

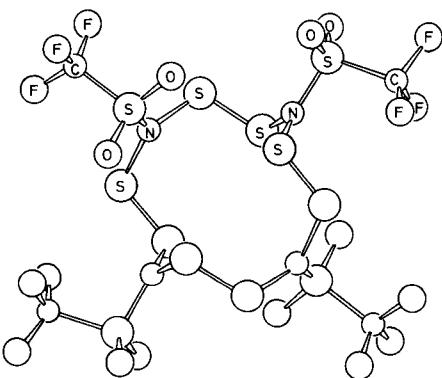


Abb. 1. Struktur des vierfach CF_3SO_2 -substituierten Cyclotetra(azadithian)-Derivats (2) im Kristall.

Der Zwölfring hat Sesselform (Molekülsymmetrie C_{i-1}) und enthält vier über S—S-Bindungen (2.006–2.009(1) Å) verknüpf-

[*] 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
 Giesingstrasse 9, D-8040 München

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