

tropfen von 0.02 mol bzw. 0.01 mol PhSiF_6 wird die Lösung innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt (^{19}F -NMR-Kontrolle). **3** bzw. **4** kristallisieren nach Abtrennung von Lithiumfluorid aus; Ausbeuten: 4.5 g (92%) **2**, 4.8 g (84%) **3**, 2.6 g (63%) **4**.

Eingegangen am 7. März,
veränderte Fassung am 13. April 1988 [Z 2651]

- [1] S. D. Brewer, C. P. Haber, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 3888.
[2] U. Klingebiel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 35 (1987) 1042.
[3] J. Haiduc, D. B. Sowerby: *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Academic Press, London 1987.
[4] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2261.
[5] W. Clegg, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, L. Skoda, N. Vater, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1503. Zur Disubstitution wird **1a** am besten zunächst diäthylthiert. Bei stufenweiser Disubstitution wird zum Teil Kontraktion des sechsgliedrigen Ringes beobachtet.
[6] **2**: $\text{Fp} = 130^\circ\text{C}$; ^{13}C -NMR (THF, C_6D_6): $\delta = 6.58, 9.17$ (Koaleszenz bei $+50^\circ\text{C}$, $\delta = 7.62$); ^{29}Si -NMR (THF, C_6D_6): $\delta = -21.19$; Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1089.6(2)$, $b = 1115.1(2)$, $c = 1242.1(1)$ pm, $\alpha = 79.02(1)$, $\beta = 64.10(1)$, $\gamma = 81.65(1)^\circ$, $Z = 2$ (die beiden Moleküle bilden ein Dimer $[\text{F}]_2$ über ein Inversionszentrum), 2878 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ und $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, gemessen bei -80°C mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $R = 0.046$ [10].
[7] C. Glidewell, C. Thomson, *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 495.
[8] **3**: $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$; MS (70 eV): m/z 561 (100, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$); ^1H -NMR (CH_2Cl_2 , TMS int.): $\delta = 0.25$ ($^3J_{\text{HF}} = 1.0$ Hz, CH_3), 7.35, 7.68 (C_6H_5); ^{13}C -NMR (CH_2Cl_2 , C_6D_6 , TMS int.): $\delta = 4.93$ ($^4J_{\text{CF}} = 1.9$ Hz, SiC_2), 128.54, 130.94 ($^2J_{\text{CF}} = 28.4$ Hz), 131.71, 134.57 ($^1J_{\text{CF}} = 1.2$ Hz, C_6H_5); ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2 , C_6F_6 int.): $\delta = 36.6$; ^{29}Si -NMR (CH_2Cl_2 , C_6D_6 , TMS int.): $\delta = -47.42$ ($J_{\text{SiF}} = 268.8$ Hz, SiPh), -5.72 (SiMe $_2$).
[9] **4**: $\text{Fp} = 150^\circ\text{C}$; MS (FI-Messung): m/z 414 (100, M^+); ^1H -NMR (C_6D_6 , TMS int.): $\delta = 0.020, 0.223, 0.225, 0.284, 0.286$ (6 CH_3), 0.470 ($^3J_{\text{HF}} = 3.2$ Hz, CH_3), 0.472 ($^4J_{\text{HF}} = 3.2$ Hz, CH_3), 7.5 (C_6H_5); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , TMS int.): $\delta = 4.09, 6.34$ (C-3, C-4, C-5, C-6), 6.46 ($^4J_{\text{CF}} = 6.1$ Hz, C-2, C-8), 7.83 ($^4J_{\text{CF}} = 1.0$ Hz, C-1, C-7), 127.64, 129.86, 134.31 ($^1J_{\text{CF}} = 2.1$ Hz), 137.94 ($^2J_{\text{CF}} = 25.0$ Hz, C_6H_5); ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = -31.91$ ($J_{\text{SiF}} = 263.7$ Hz, Si-5), -3.00 ($^1J_{\text{SiF}} = 4.7$ Hz, Si-1, Si-4), -1.65 ($^3J_{\text{SiF}} = 1.7$ Hz, Si-2, Si-3); Raumgruppe Pc , $a = 909.6(2)$, $b = 1110.1(2)$, $c = 1659.8(3)$ pm, $\beta = 137.96(2)^\circ$, $Z = 2$, 1033 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ und $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ ($+21^\circ\text{C}$, $\text{MoK}\alpha$), $R = 0.060$ [10].
[10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52963, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

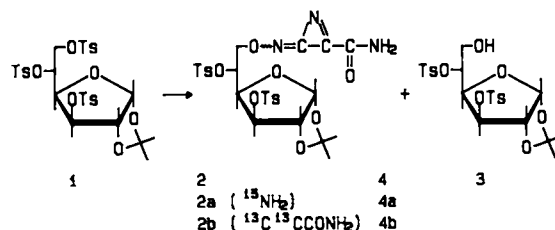
Azirininimin als Strukturelement in der Seitenkette einer Hexofuranose**

Von Wolfgang Meyer zu Reckendorf* und Norbert Schultz

Eine Reihe von theoretischen Arbeiten zur Entstehung des Lebens im Universum befaßt sich mit Reaktionen von Cyanwasserstoff und seinen Dimeren. Als ein mögliches stabiles Zwischenprodukt bei der Entstehung von Peptiden aus Cyanwasserstoff wird Azirininimin diskutiert^[1]. Ein Derivat dieser bisher unbekannten Verbindung erhielten wir auf einem völlig überraschenden Weg.

Ältere Versuche zur Kettenverlängerung von Kohlenhydraten oder zur Synthese verzweigtkettiger Verbindungen durch Umsetzung von Sulfonsäureestern mit Cyaniden führten bekanntlich nicht zum Erfolg, weil die Nucleophilie des Cyanid-Ions zu gering ist. Lediglich Grewe und Rockstroh^[2] gelang die Synthese eines D-Glucose-6-carbonitrils aus 1,2-*O*-Isopropyliden-6-*O*-*p*-toluolsulfonyl- α -D-glucofuranose und KCN. Da diese Reaktion jedoch über das 5,6-Epoxid verläuft und damit nicht auf Verbindungen ohne benachbarte Hydroxygruppe anwendbar erscheint,

wählten wir 1,2-*O*-Isopropyliden-3,5,6-tri-*O*-*p*-toluolsulfonyl- α -D-glucofuranose **1**^[3] für Versuche, um die Reaktionsfähigkeit der Sulfonsäureester genauer zu untersuchen. Bei der Umsetzung von **1** mit KCN und Tetrabutylammoniumchlorid in Nitromethan/Wasser unter Phasentransferbedingungen^[4] (**2** d bei 50°C) erhielten wir nach chromatographischer Aufarbeitung neben einem Rest Ausgangsmaterial, dem Hydrolyseprodukt **3**^[5] und schwierig isolierbaren Nebenprodukten als Hauptprodukt (15%) eine kristalline Verbindung mit der Summenformel $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{S}_2$, die sich als Azirininimin-Derivat **2** herausstellte.

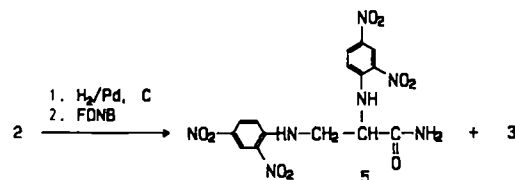


Ts = *p*-Toluolsulfonyl

Die Verknüpfung der neuen Seitenkette an C-6 ergab sich aus der katalytischen Hydrierung von **2** (Pd/Kohle/MeOH, 10 h), die zu **3** führte, und den NMR-spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 1). Den endgültigen Strukturbebeweis lieferten Isotopenmarkierungsversuche. Bei der Synthese mit K^{15}N entstand wider Erwarten ein Produkt, dessen Molekülmasse nur um eine Einheit vergrößert war. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **2a** zeigt die beiden für Amidgruppen charakteristischen H/ ^{15}N -Kopplungen, die im ^{15}N -NMR-Spektrum bestätigt werden, sowie die im Protonenspektrum der nicht markierten Substanz **2** unsichtbare H/H'-Kopplung^[6]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind, wie von ^{15}N -Acetamid bekannt^[7], eine $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ -Kopplung mit dem Amidkohlenstoffatom und eine $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ -Kopplung mit dem benachbarten C-Atom erkennbar. Offen bleibt jedoch, wie die restliche $[\text{CN}_2]$ -Gruppe aufgebaut ist.

Das Produkt **2b**, welches durch Synthese mit $^{13}\text{CH}_3\text{NO}_2$ und KCN erhalten wird, weist eine um zwei Einheiten erhöhte Molekülmasse auf. Zwei durch erheblich verstärkte Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum gekennzeichnete C-Atome koppeln untereinander mit der ungewöhnlich großen Kopplungskonstante von $^1J_{^{13}\text{C}/^{13}\text{C}} = 100.8$ Hz. Sie bilden demnach zusammen mit dem Amidkohlenstoff eine Kette. Die Absorption bei relativ hohem Feld wird somit durch den Azirininring verursacht.

Um einen chemischen Strukturbebeweis zu führen, untersuchten wir die katalytische Hydrierung von **2** genauer und konnten nach Umsetzung mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (FDNB) in 5proz. Ausbeute 2,3-Bis(2,4-dinitrophenylamino)propionsäureamid **5** isolieren.



* Prof. Dr. W. Meyer zu Reckendorf, Apotheker N. Schultz
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
Hittorfstraße 58-62, D-4400 Münster

** Herrn Dr. I. Lauterwein, Organisch-chemisches Institut der Universität Münster, danken wir für die Unterstützung bei der Interpretation der Kernresonanzspektren; der NMR-Abteilung danken wir für die Durchführung der Messungen.

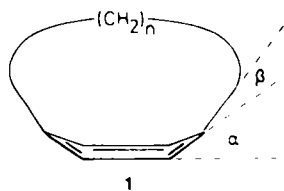
Wurde **2** in Aceton mit NaHCO_3 umgesetzt, entstand in 70proz. Ausbeute die isomere Verbindung **4**. Diese auch im Nitromethan-Wasser-Reaktionsgemisch in geringen Anteilen enthaltene Substanz unterscheidet sich im Chromatogramm sowie im Schmelzpunkt und der optischen

- [1] a) J. H. Clemmons, P. G. Jasien, C. E. Dykstra, *Mol. Phys.* **48** (1983) 631; b) B. Bak, O. J. Nielsen, H. Svanholt, *Chem. Phys. Lett.* **59** (1978) 330; c) M. Cignitti, M. L. Tosato, *Bioelectrochem. Bioenerg.* **4** (1977) 98; d) W. Yang, R. Minard, C. Matthews, *J. Theor. Biol.* **56** (1976) 111; e) J. B. Moffat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 888; f) W. Yang, *Diss. Abstr. Int. B 35* (1974) 745; *Chem. Abstr.* **81** (1974) 169 820 a; g) W. Yang, R. D. Minard, C. N. Matthews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 435.
- [2] R. Grewe, G. Rockstroh, *Chem. Ber.* **86** (1953) 536.
- [3] W. P. Shyluk, J. Honeyman, T. E. Timell, *Can. J. Chem.* **33** (1955) 1202.
- [4] a) Nissan Chemical Industries, Jpn. Kokai Tokkyo JP 5936653 [84,36,653] (Cl.C07C121/66), 28. Febr. 1984, Appl. 82/146,420, 24. Aug. 1982; *Chem. Abstr.* **101** (1984) P6855h; b) F. Devinsky, I. Lacko, L. Krasnec, R. Kurillova, Czech. Pat. CS 214154 (Cl.C07C121/16), 15. Febr. 1985, Appl. 80/4,678, 1. Juli 1980; *Chem. Abstr.* **103** (1985) P22 179 n.
- [5] M. Miljkovic, D. Miljkovic, A. Jokic, V. Andrejevic, E. A. Davidson, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2536.
- [6] B. Sunners, L. Piette, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* **38** (1960) 681.
- [7] G. C. Levy, R. L. Lichter: *Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Wiley, New York 1979, S. 120, 126.
- [8] H. Quast, E. Schmitt, *Angew. Chem.* **82** (1970) 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 381.
- [9] D. Seebach, E. W. Colvin, F. Lehr, T. Weller, *Chimia* **33** (1979) 1.

Stark verbogene Naphthalineinheiten in [2](2,6)Naphthalino[2]paracyclophan und [2](2,6)Naphthalino[2]paracyclophan-1,11-dien

Von Norman E. Blank, Matthias W. Haenel*, Carl Krüger, Yi-Hung Tsay und Heike Wientges

In der Serie der [n]Paracyclophane **1**, $n = 4-8$, erzwingt die aliphatische Brücke mit abnehmender Kettenlänge eine zunehmende bootförmige Deformation des Benzolrings, so daß Auswirkungen der Deformation auf die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften des aromatischen Benzolrings untersucht werden können^[1-7]. In den noch stabilen Derivaten von [6]Paracyclophan **1**, $n = 6$, er-

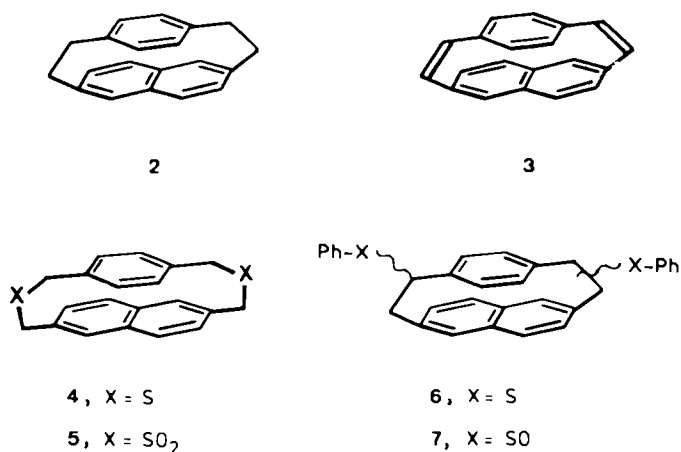


reicht die röntgenographisch bestimmte Abwinkelung α des Benzolrings Werte zwischen 19.4 und 21.1°^[4]. [5]Paracyclophane sind nur bei tiefer Temperatur in Lösung existent^[5] und weisen laut Berechnungen ein α um 23° auf^[6]. [4]Paracyclophan kann nur noch als reaktive Zwischenstufe durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden^[7]. Die Deformation polycyclischer Arene wurde dagegen noch wenig untersucht^[8].

Über die Synthese von [2](2,6)Naphthalino[2]paracyclophan **2** durch Ringverengung aus den Dithia[3.3]phanen **4** und **5** durch photolytische Schwefel- bzw. pyrolytische Schwefeldioxid-Extrusion haben wir bereits berich-

tet^[9]. Da **2** formal durch Verknüpfen der beiden Enden des längeren 2,6-Dimethylnaphthalins und des kürzeren *p*-Xylois entsteht, muß sich ein „Bogen“ (Naphthalin) und eine „Sehne“ (Benzol) bilden. Eine jetzt angefertigte Röntgenstrukturanalyse von **2** (Abb. 1) zeigt dementsprechend eine extrem gebogene Naphthalineinheit, die von einem nahezu planaren Benzolring überspannt wird^[10,11].

Um den „Naphthalin-Bogen“ noch mehr zu spannen, wurde das [2](2,6)Naphthalino[2]paracyclophan-1,11-dien



3 synthetisiert. Zwei Stevens-Umlagerungen durch Reaktion von **4** mit Dehydrobenzol (hergestellt aus 1-(2'-Carboxyphenyl)-3,3-dimethyltriazin in siedendem Xylol^[12]) führten zum ringverengten Bis(phenylthio)[2.2]phan **6** (Isomerengemisch^[13], Fp = 128-135°C, 15-20%), das mit

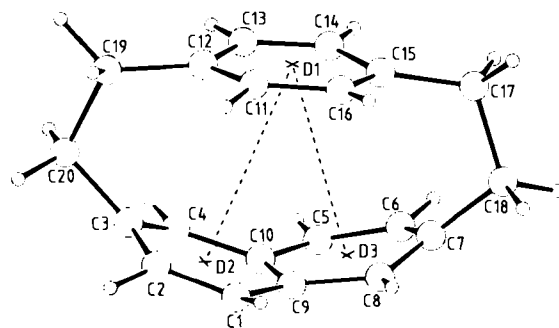
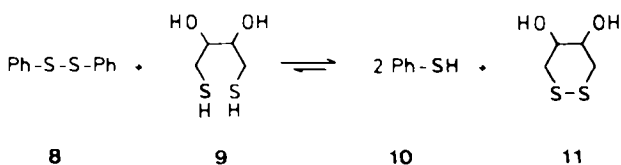


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall.

m-Chlorperbenzoesäure zum Disulfoxid **7** (>95%) oxidiert wurde. Die thermische Eliminierung von Phenylsulfensäure durch Gasphasenpyrolyse von **7** bei 320°C oder durch Erhitzen der Toluollösung von **7** auf 160°C im geschlossenen Rohr ergab **3** im Gemisch mit Diphenyldisul-



[*] Prof. Dr. M. W. Haenel, Dr. N. E. Blank [*], Prof. Dr. C. Krüger, Dr. Y.-H. Tsay, H. Wientges
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
[*] Neue Adresse: Teroson GmbH, D-6900 Heidelberg

fid **8**, das offenbar als Folgeprodukt aus Phenylsulfensäure entsteht^[14]. **8**, das chromatographisch von **3** nicht zu