

tropfen von 0.02 mol bzw. 0.01 mol PhSiF<sub>3</sub> wird die Lösung innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt (<sup>19</sup>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 dilithiert. Bei stufenweiser Disubstitution wird zum Teil Kontraktion des sechsgliedrigen Rings beobachtet.
- [6] 2: *Fp* = 130°C; <sup>13</sup>C-NMR (THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.58, 9.17 (Koaleszenz bei +50°C, δ = 7.62); <sup>29</sup>Si-NMR (THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -21.19; Raumgruppe *P*<sub>1</sub>, *a* = 1089.6(2), *b* = 1115.1(2), *c* = 1242.1(1) pm, *α* = 79.02(1), *β* = 64.10(1), *γ* = 81.65(1)<sup>o</sup>, *Z* = 2 (die beiden Moleküle bilden ein Dimer [2]<sub>2</sub> über ein Inversionszentrum), 2878 unabhängige Reflexe mit *F* > 3σ(*F*) und 2θ<sub>max</sub> = 45°, gemessen bei -80°C mit MoK<sub>α</sub>-Strahlung, *R* = 0.046 [10].
- [7] C. Glidewell, C. Thomson, *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 495.
- [8] 3: *Fp* = 125°C; MS (70 eV): *m/z* 561 (100, [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS int.): δ = 0.25 (<sup>1</sup>J<sub>HF</sub> = 1.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 7.35, 7.68 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ = 4.93 (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.9 Hz, SiC<sub>2</sub>), 128.54, 130.94 (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 28.4 Hz), 131.71, 134.57 (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 1.2 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> int.): δ = 36.6; <sup>29</sup>Si-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ = -47.42 (<sup>4</sup>J<sub>SiF</sub> = 268.8 Hz, SiPh), -5.72 (SiMe<sub>2</sub>).
- [9] 4: *Fp* = 150°C; MS (FI-Messung): *m/z* 414 (100, M<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ = 0.020, 0.022, 0.223, 0.225, 0.284, 0.286 (6 CH<sub>3</sub>), 0.470 (<sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 3.2 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.472 (<sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 3.2 Hz, CH<sub>3</sub>), 7.5 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ = 4.09, 6.34 (C-3, C-4, C-5, C-6), 6.46 (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 6.1 Hz, C-2, C-8), 7.83 (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.0 Hz, C-1, C-7), 127.64, 129.86, 134.31 (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 2.1 Hz), 137.94 (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 25.0 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = -31.91 (<sup>4</sup>J<sub>SiF</sub> = 263.7 Hz, Si-5), -3.00 (<sup>4</sup>J<sub>SiF</sub> = 4.7 Hz, Si-1, Si-4), -1.65 (<sup>4</sup>J<sub>SiF</sub> = 1.7 Hz, Si-2, Si-3); Raumgruppe *P*<sub>1</sub>, *a* = 909.6(2), *b* = 1110.1(2), *c* = 1659.8(3) pm, *β* = 137.96(2)<sup>o</sup>, *Z* = 2, 1033 unabhängige Reflexe mit *F* > 3σ(*F*) und 2θ<sub>max</sub> = 45° (+21°C, MoK<sub>α</sub>), *R* = 0.060 [10].
- [10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturer Untersuchungen 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.

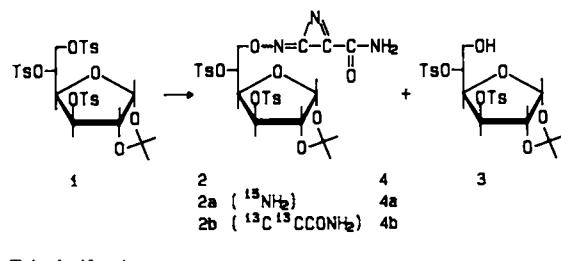
## Azirinimin als Strukturelement in der Seitenkette einer Hexofuranose\*\*

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 Azirinimin diskutiert<sup>[1]</sup>. Ein Derivat dieser bisher unbekannten Verbindung erhielten wir auf einem völlig überraschenden Weg.

Ältere Versuche zur Kettenverlängerung von Kohlenhydraten oder zur Synthese verzweigt kettiger 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<sup>[2]</sup> gelang die Synthese eines D-Glucose-6-carbonitrils aus 1,2-O-Isopropyliden-6-O-p-toluolsulfonyl- $\alpha$ -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- $\alpha$ -D-glucofuranose **1**<sup>[3]</sup> für Versuche, um die Reaktionsfähigkeit der Sulfonsäureester genauer zu untersuchen. Bei der Umsetzung von **1** mit KCN und Tetrabutylammoniumchlorid in Nitromethan/Wasser unter Phasentransferbedingungen<sup>[4]</sup> (2 d bei 50°C) erhielten wir nach chromatographischer Aufarbeitung neben einem Rest Ausgangsmaterial, dem Hydrolyseprodukt **3**<sup>[5]</sup> und schwierig isolierbaren Nebenprodukten als Hauptprodukt (15%) eine kristalline Verbindung mit der Summenformel C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub>, die sich als Azirinimin-Derivat **2** herausstellte.

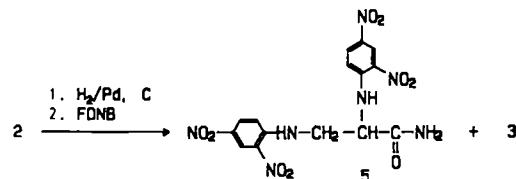


Ts = *p*-Toluolsulfonyl

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 Strukturbeweis lieferten Isotopenmarkierungsversuche. Bei der Synthese mit KC<sup>15</sup>N entstand wider Erwarten ein Produkt, dessen Molekulmasse nur um eine Einheit vergrößert war. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **2a** zeigt die beiden für Amidgruppen charakteristischen H/<sup>15</sup>N-Kopplungen, die im <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum bestätigt werden, sowie die im Protonenspektrum der nicht markierten Substanz **2** unsichtbare H/H'-Kopplung<sup>[6]</sup>. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind, wie von [<sup>15</sup>N]Acetamid bekannt<sup>[7]</sup>, eine <sup>13</sup>C/<sup>15</sup>N-Kopplung mit dem Amidkohlenstoffatom und eine <sup>13</sup>C/<sup>15</sup>N-Kopplung mit dem benachbarten C-Atom erkennbar. Offen bleibt jedoch, wie die restliche [CN<sub>2</sub>]-Gruppe aufgebaut ist.

Das Produkt **2b**, welches durch Synthese mit <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> und KCN erhalten wird, weist eine um zwei Einheiten erhöhte Molekulmasse auf. Zwei durch erheblich verstärkte Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gekennzeichnete C-Atome koppeln untereinander mit der ungewöhnlich großen Kopplungskonstante von <sup>1</sup>J<sub>13C/13C</sub> = 100.8 Hz. Sie bilden demnach zusammen mit dem Amidkohlenstoff eine Kette. Die Absorption bei relativ hohem Feld wird somit durch den Aziriring verursacht.

Um einen chemischen Strukturbeweis 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.



Wurde **2** in Aceton mit NaHCO<sub>3</sub> 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

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

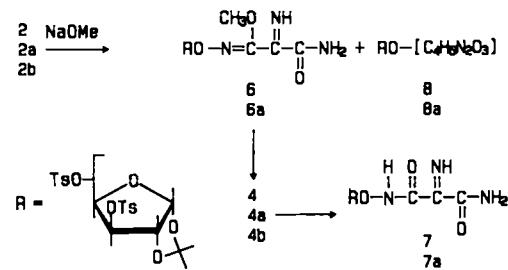
[\*\*] Herrn Dr. I. Lauterwein, Organisch-chemisches Institut der Universität Münster, danken wir für die Unterstützung bei der Interpretation der Kernresonanzspektren; der NMR-Abteilung danken wir für die Durchführung der Messungen.

Tabelle 1. Ausgewählte analytische und spektroskopische Daten der neuen Verbindungen **2**, **2a**, **2b**, **4**, **4a**, **5**, **6**, **6a**, **7**, **7a**, **8** und **8a**. Alle aufgeführten Verbindungen sind durch Verbrennungsanalysen charakterisiert. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden bei 300 MHz aufgenommen, die <sup>15</sup>N-NMR-Spektren bei 36.5 MHz und die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bei 75.46 MHz (**4**, **4a**, **6**, **7a**, **8**) sowie bei 90.56 MHz (**2**, **2a**, **2b**, **5**, **6a**, **7**).

- 2:** Ausb. 15% (bezogen auf umgesetztes **1**). -  $F_p = 130\text{--}131^\circ\text{C}$ . -  $[\alpha]_D^{20} = +13.8$  ( $c = 0.2$  in  $\text{CHCl}_3$ ). - <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.4$  (s,  $\text{NH}'$ ), 7.28 (s,  $\text{NH}'$ ). - <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 156.1$  (s,  $\text{CCCONH}_2$ ), 133.5 (s,  $\text{CCCONH}_2$ ), 112.3 (s,  $\text{CCCONH}_2$ ). - <sup>15</sup>N-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , Standard:  $\text{NH}_3$ ):  $\delta = 407.7$ , 259.4, 105.0. - MS (CI/ $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  [%]: 641 (41,  $[\text{M} + \text{NH}_4]^{\oplus}$ ), 546 (100,  $[\text{M} + \text{NH}_4 - \text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O} + 1]^{\oplus}$ ). - MS (FD):  $m/z$  [%]: 623 (100,  $M^{\oplus}$ )
- 2a:** Ausb. 15% (bezogen auf umgesetztes **1**). -  $F_p = 130\text{--}131^\circ\text{C}$ . - <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.3$  (dd, <sup>15</sup>N $\text{H}'$ ), 7.28 (dd, <sup>15</sup>N $\text{H}'$ );  $J_{15\text{N},\text{H}'} = 89.6$  Hz,  $J_{15\text{N},\text{H}'} = 93.0$  Hz,  $J_{\text{H},\text{H}'} = 2.1$  Hz. - <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 155.9$  (d,  $\text{CCCO}^{15}\text{NH}_2$ ), 132.7 (d,  $\text{CCCO}^{15}\text{NH}_2$ ), 111.8 (s,  $\text{CCCO}^{15}\text{NH}_2$ );  $J_{15\text{N},\text{C}} = 18.3$  Hz,  $J_{15\text{N},\text{C}} = 9.5$  Hz. - <sup>15</sup>N-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 102$  (dd, <sup>15</sup>N $\text{H}_2$ );  $J_{15\text{N},\text{H}'} = 89.6$  Hz,  $J_{15\text{N},\text{H}'} = 93.0$  Hz. - MS (CI/ $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  [%]: 642 (20,  $[\text{M} + \text{NH}_4]^{\oplus}$ )
- 2b:** Ausb. 0.5% (bezogen auf <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>). -  $F_p = 130\text{--}131^\circ\text{C}$ . - <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 156.0$  (dd, <sup>13</sup>C<sup>15</sup>CCONH<sub>2</sub>), 132.8 (dd + D, <sup>13</sup>C<sup>15</sup>CCONH<sub>2</sub>), 111.7 (dd + D, <sup>13</sup>C<sup>15</sup>CCONH<sub>2</sub>), 76.6 (d, C-6);  $J_{13\text{C},\text{C}-\text{Amid}} = 63.2$  Hz,  $J_{13\text{C},\text{C}-\text{Amid}} = 6.1$  Hz,  $J_{13\text{C},\text{C}'} = 100.8$  Hz,  $J_{13\text{C},\text{C}'} = 5.5$  Hz. - MS (CI/ $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  [%]: 643 (50,  $[\text{M} + \text{NH}_4]^{\oplus}$ )
- 4:** Ausb. 1.5% (bezogen auf umgesetztes **1**), 70% (aus **2** in Aceton/Natriumhydrogencarbonat/Wasser), 50% (aus **2** in Natriummethanolat bei 37°C), 46% (aus **2** in Natriummethanolat bei 50°C), 0.7% (bei Aufarbeitung von **6**), 63% (aus **6** in Natriummethanolat). -  $F_p = 180\text{--}182^\circ\text{C}$ . -  $[\alpha]_D^{20} = +78.1$  ( $c = 0.2$  in  $\text{CHCl}_3$ ). - <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.65$  (s,  $\text{NH}'$ ), 6.99 (s,  $\text{NH}'$ ). - <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 158.5$  (s,  $\text{CCCONH}_2$ ), 127.2 (s,  $\text{CCCONH}_2$ ), 106.8 (s,  $\text{CCCONH}_2$ ). - MS (CI/ $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  [%]: 641 (100,  $[\text{M} + \text{NH}_4]^{\oplus}$ ), 546 (32,  $[\text{M} + \text{NH}_4 - \text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O} + 1]^{\oplus}$ ). - MS (FD):  $m/z$  [%]: 623 (100,  $M^{\oplus}$ )
- 4a:** Ausb. 1.5% (bezogen auf umgesetztes **1**), 47% (aus **2a** in Natriummethanolat bei 50°C), 2% (bei Aufarbeitung von **6a**). -  $F_p = 180\text{--}182^\circ\text{C}$ . - <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.65$  (dd, <sup>15</sup>N $\text{H}'$ ), 6.99 (dd, <sup>15</sup>N $\text{H}'$ );  $J_{15\text{N},\text{H}'} = 90.2$  Hz,  $J_{15\text{N},\text{H}'} = 92.7$  Hz,  $J_{\text{H},\text{H}'} = 1.8$  Hz. - <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 158.4$  (d,  $\text{CCCO}^{15}\text{NH}_2$ ), 127.3 (d,  $\text{CCCO}^{15}\text{NH}_2$ ), 106.8 (s,  $\text{CCCO}^{15}\text{NH}_2$ );  $J_{15\text{N},\text{C}} = 19.6$  Hz,  $J_{15\text{N},\text{C}} = 9.8$  Hz. - MS (CI/ $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  [%]: 642 (100,  $[\text{M} + \text{NH}_4]^{\oplus}$ )
- 4b:** Ausb. 27% (1:9-Mischung von **4b** mit **4**). - <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 158.3$  (dd, <sup>13</sup>C<sup>15</sup>CCONH<sub>2</sub>), 127.3 (D, <sup>13</sup>C<sup>15</sup>CCONH<sub>2</sub>), 106.8 (D, <sup>13</sup>C<sup>15</sup>CCONH<sub>2</sub>);  $J_{13\text{C},\text{C}-\text{Amid}} = 77.6$  Hz,  $J_{13\text{C},\text{C}-\text{Amid}} = 5.7$  Hz,  $J_{13\text{C},\text{C}'} = 86.7$  Hz
- 5:** Ausb. 5%. -  $F_p = 196\text{--}198^\circ\text{C}$ . - <sup>1</sup>H-NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 4.27$  (m, 3 H), 4.38 (m, 3 H), 5.13 (m, 2 H), 7.1 (s,  $\text{NH}'$ ), 7.3 (d, 1 H, arom. H), 7.47 (d, 1 H, arom. H), 7.6 (s,  $\text{NH}'$ ), 8.29 (dd, dd, 2 H, arom. H), 8.95 (d, d, 2 H, arom. H), 9.09 (m,  $\text{NH}_2\text{CH}_2$ ), 9.25 (d,  $\text{NH}'\text{CH}$ );  $J_{2\text{H},\text{H}-1\text{H}} = 6.3$  Hz,  $J_{2\text{H},\text{H}-3\text{H}} = 5.5$  Hz,  $J_{3\text{H},\text{H}-3\text{H}} = 14.4$  Hz,  $J_{3\text{H},\text{H}-2\text{H}} = 7.24$  Hz,  $J_{3\text{H},\text{H}-\text{C}_3} = 6.2$  Hz,  $J_{1\text{H},\text{H}-\text{C}_3} = 6.07$  Hz. - <sup>13</sup>C-NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 170.7$  (s,  $\text{CCCONH}_2$ ), 149.2 (s, arom. C), 148.0 (s, arom. C), 137.2 (s, arom. C), 136.9 (s, arom. C), 132.1 (s, arom. C), 131.8 (s, arom. C), 130.6 (d, 2 C, arom. C), 124.1 (s, 2 C, arom. C), 115.8 (d, 2 C, arom. C), 56.2 (s, C-2), 45.7 (s, C-3). - MS (CI/ $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  [%]: 453 (4,  $[\text{M} + \text{NH}_4]^{\oplus}$ )
- 6:** Ausb. 20% (bei 37°C), 4.5% (bei 50°C). - Amorph. -  $[\alpha]_D^{20} = +58.8$  ( $c = 0.09$  in  $\text{CHCl}_3$ ). - <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.82$  (s,  $\text{OCH}_3$ ), 5.50 (s,  $\text{NH}'$ ), 6.91 (s,  $\text{NH}'$ ), 7.41 (s, =NH, von arom. H überlagert). - <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 161.8$  (s,  $\text{CCCONH}_2$ ), 159.1 (s,  $\text{CCCONH}_2$ ), 145.5 (s,  $\text{CCCONH}_2$ ), 53.1 (s,  $\text{OCH}_3$ ). - MS (FD):  $m/z$  [%]: 655 (100,  $M^{\oplus}$ )
- 6a:** Ausb. 8% (bei 50°C). - <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.4$  (dd, <sup>15</sup>N $\text{H}'$ ), 6.99 (dd, <sup>15</sup>N $\text{H}'$ ), 7.41 (s, =NH);  $J_{15\text{N},\text{H}'} = 89.5$  Hz,  $J_{15\text{N},\text{H}'} = 92.3$  Hz,  $J_{\text{H},\text{H}'} = 2.0$  Hz. - <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 161.5$  (d,  $\text{CCCO}^{15}\text{NH}_2$ ), 159.0 (s,  $\text{CCCO}^{15}\text{NH}_2$ ), 145.3 (d,  $\text{CCCO}^{15}\text{NH}_2$ );  $J_{15\text{N},\text{C}} = 19.4$  Hz,  $J_{15\text{N},\text{C}} = 8.3$  Hz. - MS (CI/ $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  [%]: 671 (15,  $[\text{M} + \text{NH}_4 - \text{H}_2^{15}\text{NH}_2]^{\oplus}$ ), 657 (100,  $[\text{M} + \text{NH}_4 - \text{CH}_3(\text{OCH}_3) - \text{H}_2^{15}\text{NH}_2]^{\oplus}$ ), 642 (70,  $[\text{M} + \text{NH}_4 - \text{OCH}_3 - \text{H} - (\text{NH})^{\oplus}$ )
- 7:** Ausb. bis zu 10% (variiert). -  $F_p = 133\text{--}134^\circ\text{C}$ . -  $[\alpha]_D^{20} = +23.9$  ( $c = 0.34$  in  $\text{CHCl}_3$ ). - <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.50$  (s, NH), 5.87 (s, NH'), 6.65 (s, NH'), 7.10 (s, =NH). - <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 161.7$  (s,  $\text{CCCONH}_2$ ), 160.7 (s,  $\text{CCCONH}_2$ ), 146.3 (s,  $\text{CCCONH}_2$ , mit C-Tosyl zusammenfallend). - MS (CI/ $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  [%]: 659 (1,  $[\text{M} + \text{NH}_4]^{\oplus}$ ), 546 (40,  $[\text{M} + \text{NH}_4 - \text{NH} - \text{H}_2^{15}\text{NH}_2]^{\oplus}$ ). - MS (FD):  $m/z$  [%]: 641 (100,  $M^{\oplus}$ )
- 7a:** Ausb. 24%. -  $F_p = 133\text{--}134^\circ\text{C}$ . - <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.9$  (s, NH), 6.25 (d, <sup>15</sup>N $\text{H}'$ ), 6.65 (d, <sup>15</sup>N $\text{H}'$ ), 7.1 (s, =NH);  $J_{15\text{N},\text{H}'} = 88.3$  Hz,  $J_{15\text{N},\text{H}'} = 91.1$  Hz. - <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 161.9$  (s,  $\text{CCCO}^{15}\text{NH}_2$ ), 160.9 (d,  $\text{CCCO}^{15}\text{NH}_2$ ), 146.5 (d,  $\text{CCCO}^{15}\text{NH}_2$ );  $J_{15\text{N},\text{C}} = 17.2$  Hz,  $J_{15\text{N},\text{C}} = 7.8$  Hz. - MS (CI/ $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  [%]: 660 (1,  $[\text{M} + \text{NH}_4]^{\oplus}$ ), 643 (100,  $[\text{M} + \text{NH}_4 - \text{NH} - \text{H}_2^{15}\text{NH}_2]^{\oplus}$ ), 546 (40,  $[\text{M} + \text{NH}_4 - \text{C}_3\text{H}_4^{15}\text{NN}_2\text{O}_2 + 1]^{\oplus}$ )
- 8:** Ausb. 7%. - Amorph. -  $[\alpha]_D^{20} = +6.1$  ( $c = 1.0$  in  $\text{CHCl}_3$ ). - <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.91$  (s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.17 (s,  $\text{NH}'$ ), 6.80 (s,  $\text{NH}'$ ). - <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 160.9$ , 160.6 (je s, 2 C, C-Amid und C-Seitenkette), 146.5 (s, C-Seitenkette), 53.1 (s,  $\text{OCH}_3$ ). - MS (FD):  $m/z$  [%]: 656 (100,  $M^{\oplus}$ )
- 8a:** Ausb. 1%. - <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.7$  (d, <sup>15</sup>N $\text{H}'$ ; d, 1 H, I-H), 6.7 (d, <sup>15</sup>N $\text{H}'$ );  $J_{15\text{N},\text{H}'} = 88.2$  Hz,  $J_{15\text{N},\text{H}'} = 92.7$  Hz. - MS (CI/ $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  [%]: 675 (30,  $[\text{M} + \text{NH}_4]^{\oplus}$ ), 658 (90,  $[\text{M} + \text{NH}_4 - \text{CH}_3(\text{OCH}_3) - \text{H}_2^{15}\text{NH}_2]^{\oplus}$ )

Drehung deutlich von **2**. Da die IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten (einschließlich der Kopplungen des <sup>15</sup>N-Kerns mit den untersuchten anderen Kernen) sowie die Massenspektren und Elementaranalysen von **2** und **4** in allen wesentlichen Punkten übereinstimmen, können sich diese beiden Verbindungen nur bezüglich der Geometrie des exocyclischen Stickstoffatoms unterscheiden. In den Spektren der <sup>13</sup>C-angereicherten Substanzen **2b** und **4b** finden sich sowohl für die Kopplungen der beiden C-Atome des Azirinringes untereinander als auch für die Kopplungen dieser C-Atome zum Amid-C zwar geringfügig voneinander abweichende Werte, doch beweisen diese, daß auch bei **4** die beiden C-Atome mit dem Amidkohlenstoff eine Kette bilden. Über solche isomeren Strukturen ist bereits berichtet worden<sup>[8]</sup>.

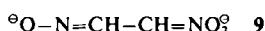
Beim Versuch, den Azirinring der Verbindung **2** mit 0.015 M Natriummethanolatlösung zu öffnen, entstand nach 2 d (37°C) wiederum das geometrische Isomer **4** als Hauptprodukt. Ein deutlich stärker polares Produkt mit einer um 32 Einheiten erhöhten Molekulmasse sowie einem Signal für die Methoxygruppe im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erwies sich als Methanol-Additionsprodukt **6**.



Bei der schichtchromatographischen Aufarbeitung von **6** bildeten sich zwei Substanzen. Die eine hatte eine noch geringere, die andere eine erheblich höhere relative Wanderungsgeschwindigkeit als **6**. Letztere stellte sich als das durch Eliminierung von Methanol entstandene Isomer **4** heraus, das auch aus **6** direkt mit Methanol erhalten werden konnte.

Die Verbindung mit dem kleinsten  $R_f$ -Wert hat ein um 18 Masseneinheiten höheres Molekulargewicht als **2**. Nach den analytischen und spektroskopischen Daten handelt es sich um das Hydrolyseprodukt **7**, was besonders deutlich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der  $\text{CO}^{15}\text{NH}_2$ -markierten Substanz zu erkennen ist.

Bei stärkerem Erwärmen von **2** in Natriummethanolatlösung verkürzt sich die Reaktionsdauer zwar auf etwa 1 h, doch es entsteht ein weiteres Nebenprodukt **8**, das nur wenig polarer ist als die Ausgangsverbindung **2**. Es hat eine um eine Masseneinheit größere Molekulmasse als **6**, und die Elementaranalyse legt eine Verseifung der Iminfunktion nahe. Die Struktur von **8** konnte bisher nicht aufgeklärt werden.



Zur Bildungsweise des Azirinimins **2** läßt sich bisher noch wenig sagen. Im ersten Schritt könnte Nitromethan das Kondensationsprodukt **9** bilden<sup>[9]</sup>; wie sich **9** jedoch mit  $\text{KCN}$  umsetzt, bleibt eine Frage der Spekulation.

CAS-Registry-Nummern:

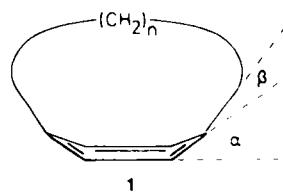
1: 7022-86-8 / 2: 115319-22-7 / 2a: 115319-23-8 / 2b: 115319-24-9 / 3: 34885-59-1 / 5: 115319-25-0 / 6: 115319-26-1 / 6a: 115319-28-3 / 7: 115319-27-2 / 7a: 115319-29-4 / 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol: 70-34-8.

- [1] a) J. H. Clemmons, P. G. Jasien, C. E. Dykstra, *Mol. Phys.* 48 (1983) 631; b) B. Bak, O. J. Nielsen, H. Svanholm, *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) 169820a; 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) P22179n.
- [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]paracyclophane 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<sup>[1-7]</sup>. In den noch stabilen Derivaten von [6]Paracyclophan 1,  $n=6$ , er-



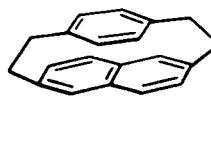
1

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

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

tet<sup>[9]</sup>. Da 2 formal durch Verknüpfen der beiden Enden des längeren 2,6-Dimethylnaphthalins und des kürzeren *p*-Xylols 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<sup>[10,11]</sup>.

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



2



3



4, X = S

5, X = SO2



6, X = S

7, X = SO

3 synthetisiert. Zwei Stevens-Umlagerungen durch Reaktion von 4 mit Dehydrobenzol (hergestellt aus 1-(2'-Carboxyphenyl)-3,3-dimethyltriazen in siedendem Xylool<sup>[12]</sup>) führten zum ringverengten Bis(phenylthio)[2.2]phane 6 (Isomerengemisch<sup>[13]</sup>,  $F_p=128-135^\circ\text{C}$ , 15–20%), das mit

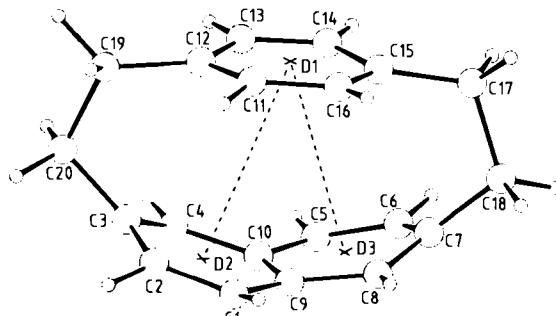
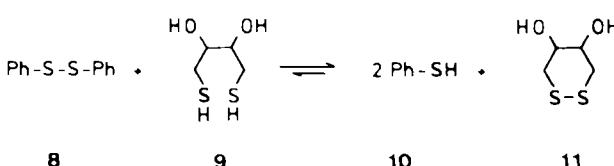


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall.

*m*-Chlorperbenzoësäure zum Disulfoxid 7 (>95%) oxidiert wurde. Die thermische Eliminierung von Phenylsulfensäure durch Gasphasenpyrolyse von 7 bei  $320^\circ\text{C}$  oder durch Erhitzen der Toluollösung von 7 auf  $160^\circ\text{C}$  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<sup>[14]</sup>. 8, das chromatographisch von 3 nicht zu