

(4) stellt ein wohlfeiles, stark nucleophiles, heterosubstituiertes Carbanion dar, dessen hier beschriebene Produkte mit Elektrophilen sich einer Vielfalt von Umwandlungen zugänglich erweisen. Vorversuche zeigen, daß auch andere Thiole doppelt metallierbar sind.

Eingegangen am 25. Oktober 1973 [Z 958]

[1] Beispiele für $(C_6H_5)_2C=X$ sind

$X=O$: P. J. Hamrick u. C. R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc. 81, 493 (1959);
 $X=N-C_6H_5$: J. G. Smith u. R. A. Turtle, J. Org. Chem. 37, 126 (1972);
 $X=S$: Y. Minoura u. S. Tsuboi, J. Org. Chem. 37, 2064 (1972).

Allerdings wurde die Erzeugung von Dinatrium-Derivaten aliphatischer Alkohole und Alkylierung am Kohlenstoff in einem Patent beschrieben: D. O. DePree u. J. D. Johnston, US-Pat. 3239568; Chem. Abstr. 64, 15921 (1966).

[2] Die Bildung von 2% Stilben aus Thiobenzylalkohol und Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfoxid bei +80 °C wurde durch eine α -Eliminierung des postulierten Thiobenzylalkohol-Dianions erklärt: T. J. Wallace, H. Pöbner, J. E. Hofmann u. A. Schriesheim, J. Chem. Soc. 1965, 1271.

Trialkoxycyclopropenyl-Ionen^[**]

Von Eckehard V. Dehmlow^[*]

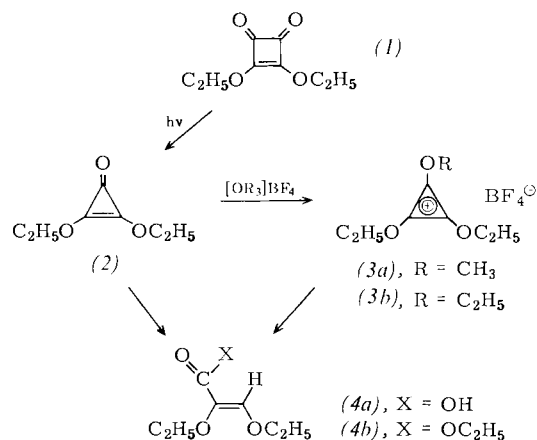
Alkoxygruppen gehören zu den besten Stabilisatoren für Carbenium-Ionen, doch sind Trialkoxycyclopropenyl-Ionen bisher nicht zugänglich gewesen. Wir konnten vor kurzem zeigen, daß bei der Photolyse von Quadratsäurediäthylester (1) in wasserfreiem Äther Dreiecksäurediäthylester [Diäthoxy-cyclopropenon] (2) entsteht^[1]. Behandlung von (2) in Methylchlorid mit Trimethyl- bzw. Triäthylloxonium-tetrafluoroborat liefert beim Einengen nach einigen Stunden und Versetzen mit wasserfreiem Äther die kristallinen Salze (3a) (Fp=87 °C^[***]) bzw. (3b) (Fp=113 °C^[***]).

Die Struktur von (3a) und (3b) folgt aus den Analysen und den spektralen Daten: Während das NMR-Spektrum von (3b) in $CDCl_3$ nur Quartett und Triplet (2:3) bei $\tau=5.28$ bzw. 8.48 zeigt, sind in demjenigen von (3a) ein Quartett bei $\tau=5.24$, ein Singulett bei 5.55 und ein Triplet bei 8.43 (4:3:6) enthalten. Damit ist der symmetrische Bau der Ionen belegt. Die Verschiebungen der Signale gegenüber denen von (2) [$\tau=5.71$ (q), 8.57 (t)] und die um 0.34 ppm vergrößerte Differenz der chemischen Verschiebungen von Methylen- und

Methylsignalen zeigen, daß die positive Ladung wesentlich zu den Sauerstoffatomen delokalisiert ist.

Das Massenspektrum von (3a) weist vom Molekülion 157 aus drei Primärsplattungen auf: Verlust von CH_2O , Verlust von CH_3CHO (Basis-Massenlinie) und Verlust von C_2 zum stabilen Trialkoxycarbenium-Ion.

(3a) und (3b) sind ebenso wie (2) hygroskopisch. Während jedoch (2) mit Wasser oder Äthanol relativ langsam zu (4a) (Fp=51 °C) bzw. (4b) geöffnet wird, geht (3b) mit Wasser momentan in (4b) über. Dies überrascht, da Triamino-



cyclopropenylumsalze sogar aus Wasser umkristallisiert werden können^[2]. Ihre Hydrolyse mit Alkali liefert neben Ringöffnungsprodukten Diaminocyclopropenone^[3]. Die soeben beschriebenen Tris(alkylthio)cyclopropenylumsalze^[4, 5] reagieren mit Wasser ähnlich^[5] zu Dialkylthiocyclopropenonen.

Versuche, (1) mit überschüssigem Meerwein-Reagens in das Tetraalkoxycyclobuten-dylium-Ion umzuwandeln, scheiterten. Auch nach längerer Reaktionszeit war (1) IR-spektroskopisch unverändert nachweisbar.

Eingegangen am 27. Dezember 1973 [Z 974]

[*] Prof. Dr. E. V. Dehmlow

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
 1 Berlin 12, Straße des 17. Juni Nr. 135

[**] Diese Arbeit wurde aus Mitteln des ERP-Sondervermögens durch den Senator für Wirtschaft des Landes Berlin gefördert. Für experimentelle Mitarbeit danke ich Frau H. Klabuhn.

[***] Im geschlossenen Rohr.

[1] E. V. Dehmlow, Tetrahedron Lett. 1972, 1271.

[2] Z. Yoshida u. Y. Tawara, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2573 (1971).

[3] Z. Yoshida, H. Konishi, Y. Tawara, K. Nishikawa u. H. Ogishi, Tetrahedron Lett. 1973, 2619.

[4] R. Gompper u. U. Jersak, Tetrahedron Lett. 1973, 3409.

[5] Z. Yoshida, S. Miki u. S. Yoneda, Tetrahedron Lett. 1973, 4731.