

Die Struktur der neuen Verbindungen ist mit der beim Dipyrimidinyl-Derivat gemachten Einschränkung durch Spektren (MS, $^1\text{H-NMR}$, UV) und Elementaranalysen gesichert.

Eingegangen am 3. April 1974 [Z 24a]

[1] Protophane und Polyarene, 16. Mitteilung. – 15. Mitteilung: Th. Kauffmann u. H.-H. Kuise, Tetrahedron Lett. 1973, 4043.

[2] Unter „Arenen“ sollen in dieser Zuskrikt monocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und entsprechende Heterocyclen verstanden werden.

[3] Die Ausdrücke nucle- und elektrophil sollen in dieser Zuskrikt das vorherrschende Verhalten bei der Summe der bekannten Reaktionen kennzeichnen.

[4] Bei formal aus $2p/2\pi$ -Elektronensystemen [5] aufgebauten Cyclen hängen Stabilität und Regenerierungstendenz (nach Addition von Reagentien) stark von der Zahl der zum Aufbau verwendeten Gruppen ab (Hückel-Regel). Beispiele für solche Gruppen sind $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}-$, $>\text{C}=\text{C}<$, $>\text{C}=\text{N}-$. Bei Cyclopolyarenen dürften diese Eigenschaften dagegen wenig durch die Zahl der Einheiten bestimmt werden, da letztere aromatischen Charakter mitbringen und, wie bei Polyphenylen gefunden [vgl. H. A. Staab u. F. Binnig, Chem. Ber. 100, 293 (1967)], im Verband sicherlich allgemein beibehalten.

[5] Th. Kauffmann, Chimia 26, 511 (1972).

[6] Th. Kauffmann, A. Mitscher u. H.-J. Streiberger, Angew. Chem. 84, 829 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 847 (1972); H. P. Mackowiak, Diplomarbeit, Universität Münster 1974; A. Mitscher, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1974.

[7] S. Gronowitz u. H. O. Karlsson, Ark. Kemi 17, 89 (1960); R. M. Kellogg, A. P. Schaap u. H. Wynberg, J. Org. Chem. 34, 343 (1969); R. Ilaksson, Acta Chem. Scand. 25, 1313 (1971).

[8] S. Gronowitz, Acta Chem. Scand. 15, 1393 (1961).

[9] Vgl. die analoge Tetraphenyl-Synthese: G. Wittig u. G. Klar, Liebigs Ann. Chem. 704, 91 (1967).

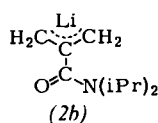
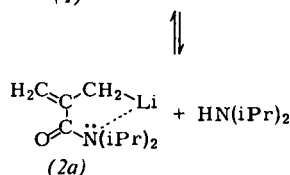
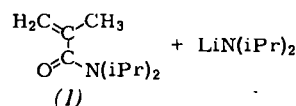
[10] H.-J. Streiberger, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1974.

1,3-Anionische Cycloadditionen von 2-(N,N-Diisopropylcarbamoyl)-allyllithium mit Zweistufenmechanismus [1][**]

Von Willi Bannwarth, Rudolf Eidenschink und Thomas Kauffmann[*]

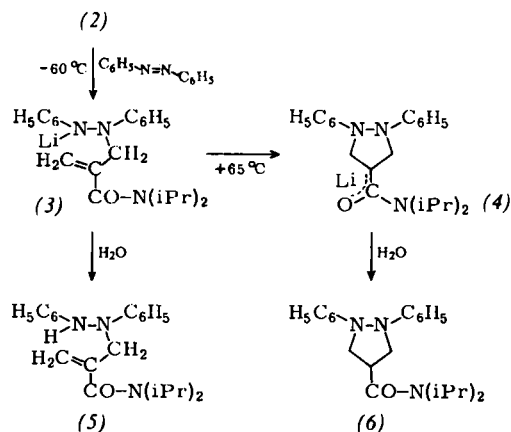
Wird eine Lösung von 1 mol Methacrylsäurediisopropylamid (1) ($\text{Fp} = 47\text{--}47.5^\circ\text{C}$) und 2 mol *trans*-Azobenzol in THF bei -60°C mit 1 mol Lithiumdiisopropylamid versetzt, so bildet sich 2-(N,N-Diisopropylcarbamoyl)-allyllithium (2), für das am ehesten die Strukturen (2a) und (2b) in Betracht kommen. Die Lithiierung von (1) verläuft vermutlich deshalb bereits bei -60°C , weil der Wasserstoff-Metall-Austausch durch das γ -ständige N-Atom der Säureamid-Gruppe unterstützt wird („ γ -Effekt“^[2]).

(2) addiert sich an das zugesetzte Azobenzol, denn die Aufarbeitung des mit Wasser hydrolysierten Ansatzes ergab in 53proz. Ausbeute 2-(1,2-Diphenylhydrazinomethyl)-acrylsäure-N,N-diisopropylamid (5) ($\text{Fp} = 110\text{--}111^\circ\text{C}$). Bei einer ent-



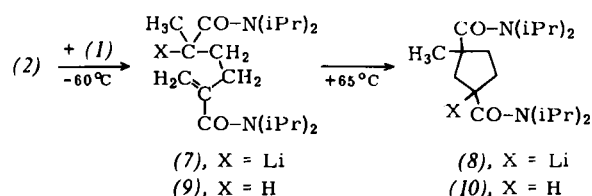
[*] Dipl.-Chem. W. Bannwarth, Dr. R. Eidenschink und Prof. Dr. Th. Kauffmann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

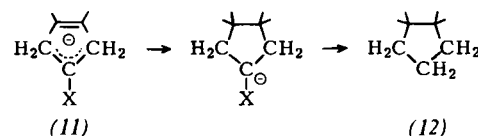


sprechenden Umsetzung bei 65°C entstand in langsamer, nachweislich^[3] über die Zwischenstufe (3) ablaufender Reaktion das anionische Cycloaddukt (4). Nach Zusatz von Wasser konnte nämlich in 65proz. Ausbeute 1,2-Diphenyl-pyrazolidin-4-carbonsäure-N,N-diisopropylamid (6) ($\text{Fp} = 140\text{--}140.5^\circ\text{C}$) gewonnen werden, das sich auch durch Umsetzen von (5) mit 1 mol Lithiumdiisopropylamid bei 65°C in THF und anschließende Hydrolyse mit Wasser darstellen ließ (92%).

Wird die oben beschriebene Umsetzung bei -60°C in Abwesenheit von *trans*-Azobenzol vorgenommen, entsteht durch Michael-Addition von (2) an (1) das Addukt (7), denn nach Wasserzusatz wurde in 98proz. Ausbeute 2-Methyl-5-methylen-hexandisäure-bis(N,N-diisopropylamid) (9) (säulenchromatographisch gereinigtes Öl; $\text{Kp} = 135^\circ\text{C}/10$ Torr, $n_D^{20} = 1.4760$) gewonnen. Die entsprechende Umsetzung bei $+65^\circ\text{C}$ führt – nachweislich über das offenkettige Addukt (7)^[3] – zum anionischen Cycloaddukt (8), wie die Isolierung von 1-Methylcyclopentan-1,3-dicarbonsäure-bis(N,N-diisopropylamid) (10) ($\text{Fp} = 114.5\text{--}116^\circ\text{C}$) in 27-proz. Ausbeute zeigt.



Es gelang bisher nicht, das Lithium-Derivat (2) in erwähnenswertem Maße an andere Olefine als (1) zu cycloaddieren. Verbindung (2), an der günstig erscheint, daß sie eine relativ leicht abbaubare, den Cycloadditionsprozeß ermöglichende Hilfsgruppe $-\text{CO}-\text{N}(\text{iPr})_2$ und sonst keine weiteren Substituenten trägt^[4], ist daher noch nicht das von uns angestrebte Reagens für eine „Cyclopentanierung“ von CC-Doppelbindungen gemäß (11) \rightarrow (12), aber möglicherweise eine Etappe auf dem Weg dorthin und ein Reagens zur Darstellung von Heterocyclen.



Mit den beschriebenen Reaktionen wurden erstmals 1,3-anionische Cycloadditionen beobachtet, die nachweislich stufenweise, also nicht synchron ablaufen.

Eingegangen am 3. April 1974 [Z 24b]

[1] 1,3-Anionische Cycloaddition, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: Th. Kauffmann, Angew. Chem., im Druck.

[2] Zur Begünstigung des Wasserstoff-Lithium-Austausches durch ein γ -ständiges N-Atom vgl. z.B. R. L. Vaulx, W. H. Puterbaugh u. C. R. Hauser, J. Org. Chem. 29, 3514 (1964).

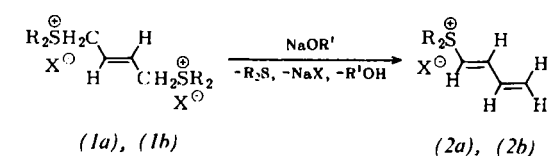
[3] Nachweis durch dünnstichchromatographische Proben, die in Abständen dem Reaktionsgemisch entnommen wurden.

[4] Die bisher bekannten cycloadditionsfähigen Allyl-Anionen weisen schwer abbaubare Substituenten auf: R. Eidenschink u. Th. Kauffmann, Angew. Chem. 84, 292 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 292 (1972); G. Boche u. D. Martens, Angew. Chem. 84, 768 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 724 (1972).

Butatrienylsulfoniumsalze in Lösung^[**]

Von Heinz Braun, Gottfried Strobl und Hannelore Gotzler^[*]

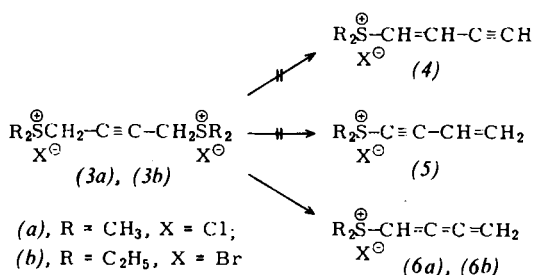
Die S,S,S',S'-Tetraalkyl-2-butenylen-disulfoniumsalze (1) ergeben mit äquimolaren Mengen Alkalimetallalkoholat in Alkohol die kristallinen Butadienylsulfoniumsalze (2)^[1].



(a), R = CH₃, X = Cl;

(b), R = C₂H₅, X = Br

Wir haben die entsprechende Reaktion der Butinylen-disulfoniumsalze (3) untersucht, die bei analogem Verlauf die Butenylsulfoniumsalze (4) und/oder (5) und/oder die Butatrienylsulfoniumsalze (6) liefern sollte.



Bei Raumtemperatur ergibt die Reaktion von (3) mit Alkoholen allerdings ausschließlich polymeres Material. Bei -40°C entstehen farblose Lösungen (pH ≈ 7), die bei -10°C einige Stunden ohne Farbveränderung haltbar sind.

Aus dem ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CD₃OH, -10°C, TMS intern) einer aus (3a) und Natrium-trideuteriomethanolat dargestellten Lösung [δ = 2.10 (s, 6H, Dimethylsulfid), δ = 3.18 (s, 6H, (CH₃)₂S⁺), δ ≈ 6.3 (AB-Teil eines ABX-Systems, Schwerpunkt, 2H), δ = 6.87 (X-Teil eines ABX-Systems, 1H); J_{AX} + J_{BX} = 14.6 Hz]^[2, 3] wurde die Struktur (6a) abgeleitet. Zum Vergleich dienten die Spektren von (3a), (2a) und Chlorbutatrien^[2].

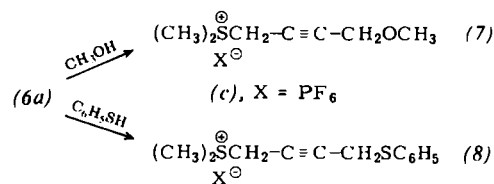
Das ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt den Strukturvorschlag, speziell durch den Vergleich mit dem Spektrum von Butatrien^[4].

Auch das UV-Spektrum [λ_{max} (Äthanol) = 258 nm ($\epsilon \geq 10^4$)] ist im Einklang mit der angegebenen Struktur. Zum Vergleich dienten die Spektren von Butatrien^[5] und (2a), PF₆ statt Cl^[6].

Die Reaktion der Salze (6) mit Nucleophilen liefert unter 1,4-Addition formal Monosubstitutionsprodukte der Salze

[*] Dr. H. Braun, G. Strobl und H. Gotzler
Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



(3). Mit Cyclopentadien erhält man Propadienylsulfoniumsalze^[7].

S,S-Dimethyl-S-(4-phenylthio-2-butenyl)sulfonium-hexafluorophosphat (8c)

Eine Lösung von 0.90 g (0.039 mol) Natrium in wasserfreiem Methanol (50 ml) wurde bei -40°C unter Rühren innerhalb von 30 min zu einer Lösung von 9.88 g (0.04 mol) (3a) in wasserfreiem Methanol (800 ml) getropft. Die farblose Lösung soll noch geringe Mengen an nicht umgesetzten (3a) enthalten und zeigt dann pH ≈ 6.5. Nach Zufügen von 5.51 g (0.05 mol) Thiophenol wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der feste Rückstand mit Dichlormethan extrahiert, um das lösliche Reaktionsprodukt vom Natriumchlorid und von (3a) abzutrennen. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels blieben 9.80 g (95%) (8a). Eine wässrige Lösung von 1.00 g (8a) wurde mit einem geringen Überschuß an Ammoniumhexafluorophosphat versetzt. Die Umkristallisation des Niederschlags aus Äthanol lieferte 1.20 g [80%, bez. auf (3a)] farblose Kristalle vom Zers.-Bereich 52–53°C.

Eingegangen am 11. März 1974 [Z 25a]

[1] H. Braun, N. Mayer u. G. Kresze, Liebigs Ann. Chem. 762, 111 (1972).

[2] R. Vestin, A. Borg u. T. Lindblom, Acta Chem. Scand. 22, 685 (1968).

[3] M. L. Martin, F. Lefevre u. R. Mantione, J. Chem. Soc. B 1971, 2049.

[4] J. P. C. M. van Dongen, M. J. A. de Bie u. R. Steur, Tetrahedron Lett. 1973, 1371.

[5] W. M. Schubert, T. H. Liddicoet u. W. A. Lanka, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1929 (1954).

[6] H. Braun u. K. Fuckerieder, unveröffentlicht.

[7] H. Braun u. G. Strobl, Angew. Chem. 86, 477 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).

Stabile Propadienylsulfoniumsalze durch Cycloadditionen mit Butatrienylsulfoniumsalzen^[**]

Von Heinz Braun und Gottfried Strobl^[*]

Propadienylsulfoniumsalze („Allensulfoniumsalze“) sind durch Isomerisierung von 2-Propinylsulfoniumsalzen in Gleichgewichtsgemischen zugänglich und spektroskopisch charakterisierbar^[1]. Die Salze addieren Nucleophile hoch regiospezifisch und sind interessante Zwischenprodukte^[2, 3]. In situ erzeugte Propadienylsulfoniumsalze wurden als Reagentien für Peptidsynthesen^[1] vorgeschlagen und als Zwischenstufen bei Fragmentierungen^[4] und Umlagerungen^[5, 6] postuliert. Unseres Wissens ist noch kein Vertreter dieser Verbindungsklasse in reiner Form isoliert worden. Wir berichten hier über die Darstellung und Charakterisierung stabiler Propadienylsulfoniumsalze.

Während Tetraarylbutatriene bei Diels-Alder-Reaktionen Cyclopentadienone an die mittlere Doppelbindung addieren^[7], fungiert bei Diensynthesen der Butatrienylsulfoniumsalze (1)^[8] mit Cyclopentadien die terminale Doppelbindung als dienophiler Partner.

[*] Dr. H. Braun und G. Strobl
Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.