

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.-J. Knieß, Tetrahedron Lett. 1973, 4043.

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

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

[4] Bei formal aus  $2p/2\pi$ -Elektronensystemen [5] aufgebauten Cyclen hängen Stabilität und Regenciescenz (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 Cyclopolarenen dürften diese Eigenschaften dagegen wenig durch die Zahl der Einheiten bestimmt werden, da letztere aromatischen Charakter mitbringen und, wie bei Polyphenylenen 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. Mitschker u. H.-J. Streicherger, Angew. Chem. 84, 829 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 847 (1972); H. P. Mackowiak, Diplomarbeit, Universität Münster 1974; A. Mitschker, 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. Wijnberg, J. Org. Chem. 34, 343 (1969); R. Hakansson, Acta Chem. Scand. 25, 1313 (1971).

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

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

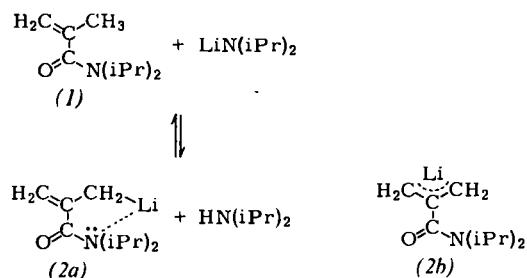
[10] H.-J. Streicherger, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1974.

### 1,3-Anionische Cycloadditionen von 2-(*N,N*-Diisopropylcarbamoyl)-allyllithium mit Zweistufenmechanismus<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Willi Bannwarth, Rudolf Eidenschink und Thomas Kauffmann<sup>[\*]</sup>

Wird eine Lösung von 1 mol Methacrylsäurediisopropylamid (1) ( $\text{Fp}=47-47.5^\circ\text{C}$ ) und 2 mol *trans*-Azobenzol in THF bei  $-60^\circ\text{C}$  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 Lithierung von (1) verläuft vermutlich deshalb bereits bei  $-60^\circ\text{C}$ , weil der Wasserstoff-Metall-Austausch durch das  $\gamma$ -ständige N-Atom der Säureamid-Gruppe unterstützt wird ( $\gamma,\gamma$ -Effekt<sup>[2]</sup>).

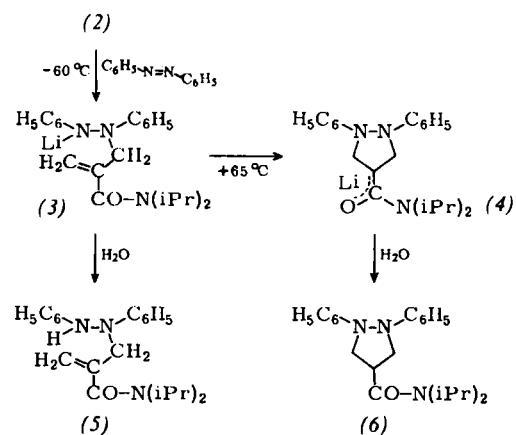
(2) addiert sich an das zugesetzte Azobenzol, denn die Aufarbeitung des mit Wasser hydrolysierten Ansatzes ergab in 53proz. Ausbeute 2-(1,2-Diphenylhydrazinomethyl)-acrylsäure-*N,N*-diisopropylamid (5) ( $\text{Fp}=110-111^\circ\text{C}$ ). Bei einer ent-



[\*] Dipl.-Chem. W. Bannwarth, Dr. R. Eidenschink und Prof. Dr. Th. Kauffmann

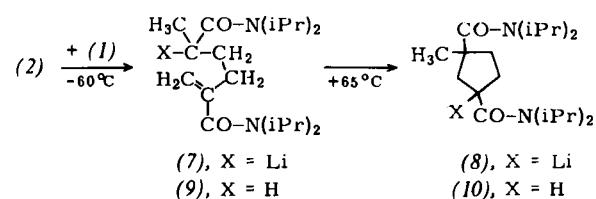
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Orléans-Ring 23

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

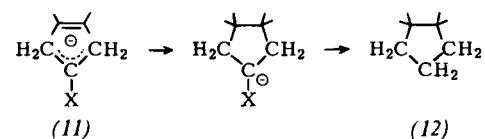


sprechenden Umsetzung bei  $65^\circ\text{C}$  entstand in langsamer, nachweislich<sup>[3]</sup> über die Zwischenstufe (3) ablaufender Reaktion das anionische Cycloaddukt (4). Nach Zusatz von Wasser konnte nämlich in 65proz. Ausbeute 1,2-Diphenyl-pyrazolidin-4-carbonsäure-*N,N*-diisopropylamid (6) (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

Wird die oben beschriebene Umsetzung bei  $-60^\circ\text{C}$  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-hexanidisäure-*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)<sup>[3]</sup> – zum anionischen Cycloaddukt (8), wie die Isolierung von 1-Methylcyclopentan-1,3-dicarbonsäure-*bis(N,N*-diisopropylamid) (10) ( $\text{Fp}=114.5-116^\circ\text{C}$ ) 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 ermöglichte Helfersgruppe  $-\text{CO}-\text{N}(\text{iPr})_2$  und sonst keine weiteren Substituenten trägt<sup>[4]</sup>, 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.

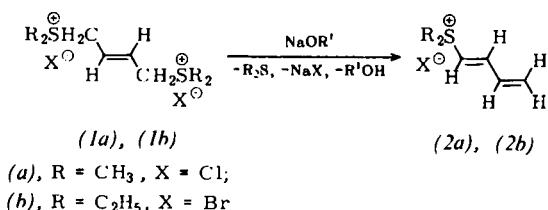
Eingegangen am 3. April 1974 [Z 24b]

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

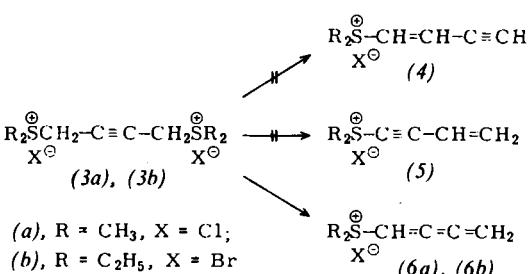
- [2] Zur Begünstigung des Wasserstoff-Lithium-Austausches durch ein  $\gamma$ -ständiges N-Atom vgl. z.B. R. L. Vaulx, W. H. Puterbaugh u. C. R. Hauser, J. Org. Chem. 29, 3514 (1964).
- [3] Nachweis durch dünnenschichtchromatographische Proben, die in Abständen dem Reaktionsgemisch entnommen wurden.
- [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<sup>[\*\*]</sup>

Von Heinz Braun, Gottfried Strobl und Hannelore Gotzler<sup>[\*]</sup>  
Die S,S,S',S'-Tetraalkyl-2-butenylen-disulfoniumsalze (1) ergeben mit äquimolaren Mengen Alkalimetallalkoholat in Alkohol die kristallinen Butadienylsulfoniumsalze (2)<sup>[1]</sup>.



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



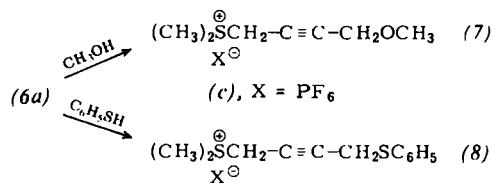
Bei Raumtemperatur ergibt die Reaktion von (3) mit Alkoholaten allerdings ausschließlich polymeres Material. Bei -40°C entstehen farblose Lösungen (pH ≈ 7), die bei -10°C einige Stunden ohne Farbveränderung haltbar sind.

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

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

Auch das UV-Spektrum [λ<sub>max</sub> (Äthanol) = 258 nm (ε ≥ 10<sup>4</sup>)] ist im Einklang mit der angegebenen Struktur. Zum Vergleich dienten die Spektren von Butatrien<sup>[5]</sup> und (2a), PF<sub>6</sub> statt Cl<sup>[6]</sup>.

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



(3). Mit Cyclopentadien erhält man Propadienylsulfonium-salze<sup>[7]</sup>.

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

Eine Lösung von 0.90g (0.039 mol) Natrium in wasserfreiem Methanol (50ml) wurde bei -40°C unter Rühren innerhalb von 30min zu einer Lösung von 9.88g (0.04 mol) (3a) in wasserfreiem Methanol (800ml) getropft. Die farblose Lösung soll noch geringe Mengen an nicht umgesetzten (3a) enthalten und zeigt dann pH ≈ 6.5. Nach Zugügen von 5.51g (0.05 mol) Thiophenol wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 3h 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 9.80g (95%) (8a). Eine wässrige Lösung von 1.00g (8a) wurde mit einem geringen Überschuß an Ammoniumhexafluorophosphat versetzt. Die Umkristallisation des Niederschlags aus Äthanol lieferte 1.20g [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. Fuckereder, 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<sup>[\*\*]</sup>

Von Heinz Braun und Gottfried Strobl<sup>[\*]</sup>

Propadienylsulfoniumsalze („Allensulfoniumsalze“) sind durch Isomerisierung von 2-Propinylsulfoniumsalzen in Gleichgewichtsgemischen zugänglich und spektroskopisch charakterisierbar<sup>[1]</sup>. Die Salze addieren Nucleophile hoch regiospezifisch und sind interessante Zwischenprodukte<sup>[2, 3]</sup>. In situ erzeugte Propadienylsulfoniumsalze wurden als Reagenzien für Peptidsynthesen<sup>[1]</sup> vorgeschlagen und als Zwischenstufen bei Fragmentierungen<sup>[4]</sup> und Umlagerungen<sup>[5, 6]</sup> 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<sup>[7]</sup>, fungiert bei Diensynthesen der Butatrienylsulfoniumsalze (1)<sup>[8]</sup> mit Cyclopentadien die terminale Doppelbindung als dienophiler Partner.

[\*] 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.