

[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).

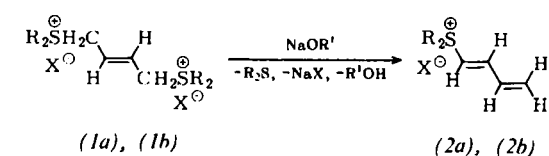
[3] Nachweis durch dünnstschichtchromatographische Proben, die in Abständen dem Reaktionsgemisch entnommen wurden.

[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^[*]

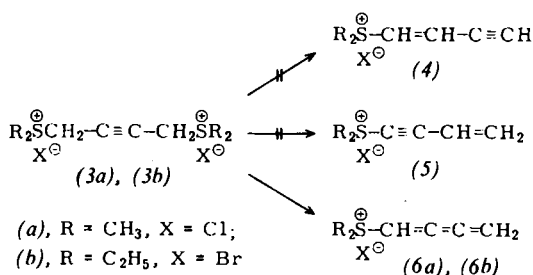
Die S,S,S',S'-Tetraalkyl-2-butenylen-disulfoniumsalze (1) ergeben mit äquimolaren Mengen Alkalimetallalkoholat in Alkohol die kristallinen Butadienylsulfoniumsalze (2)^[1].



(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].

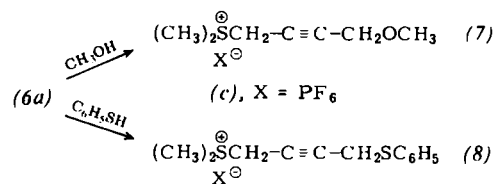
Das ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt den Strukturvorschlag, speziell durch den Vergleich mit dem Spektrum von Butatrien^[4].

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^[**]

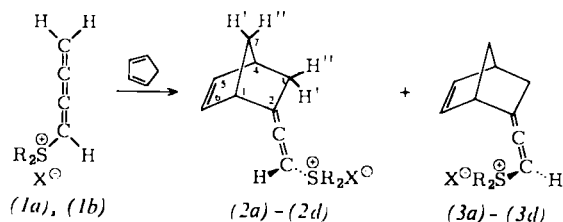
Von Heinz Braun und Gottfried Strobl^[*]

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.



(a), R = CH₃, X = Cl; (c), R = CH₃, X = PF₆;
 (b), R = C₂H₅, X = Br; (d), R = C₂H₅, X = PF₆

Die [4+2]-Cycloaddition von Cyclopentadien und (1) liefert Gemische der kristallinen Salze (2) ($\approx 50\%$) und (3) ($\approx 50\%$) in Ausbeuten um 90%.

(2a)/(3a) und (2b)/(3b) sind in Wasser, Alkoholen und Chloroform löslich und aus Äthanol/Äther umkristallisierbar. (2c)/(3c) (Zers. 140–150 °C) und (2d)/(3d) (Zers. 80–85 °C) sind bei Raumtemperatur stabil und liefern korrekte Analysenwerte.

Die Strukturzuordnung stützt sich bei (2a)/(3a) auf folgende Befunde:

- ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃, TMS intern): δ = 7.3–7.1 (m, ⁺S–CH=), 6.5–6.0 (m, 5-H + 6-H), 3.6 (mc, 1-H), 3.45 (s) bzw. 3.37 (s, zusammen 6H, (CH₃)₂S⁺ von (2a) bzw. (3a)), 3.2 (mc, 4-H), 2.7 (mc, 3-H''), 2.1 (mc, 3-H'), 1.6 (mc, 7-H' + 7-H''). Nur die Signale der Dimethylsulfoniogruppen sind für (2a) und (3a) getrennt auswertbar, die übrigen Signale sich entsprechender Protonen von (2a) und (3a) sind im Spektrum des Gemisches nicht separiert.
- UV-Spektrum (Äthanol): Im Bereich von 35000–50000 cm⁻¹ kontinuierliche Absorption mit einem Maximalwert bei 50000 cm⁻¹ ($\epsilon = 3.7 \cdot 10^4$) und einer vorgelagerten Schulter bei 40000 cm⁻¹ ($\epsilon \approx 3 \cdot 10^3$).
- IR-Spektrum (KBr): 1960 ($\nu_{C=C}$), 1625 cm⁻¹ (ν_{C-S}). Keine Absorption im Bereich von 2260–2100 cm⁻¹ ($\nu_{C\equiv C}$).
- Das ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt den Strukturvorschlag (s. auch [9]). Das Auftreten von separierten Signalen für (2a) und (3a) beweist das Vorliegen eines Diastereomerengemisches.

(RS)- und (SR)-S,S-Dimethyl-S-2-(5-norbornen-2-yliden)vinylsulfoniumchlorid (2a) und (3a)

Zu einer Suspension von 22.2 g (0.09 mol) S,S,S',S'-Tetramethyl-2-butenylendisulfoniumchlorid^[8] in 700 ml wasserfreiem Methanol wurden unter Rühren bei –40 °C 57 ml 1.5 M Natriummethanolatlösung innerhalb von 2 h getropft. Nach Zufügen von 33.0 g (0.5 mol) Cyclopentadien und 15 h Rühren bei –40 °C wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 8 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert (Rotationsverdampfer, Bad 30–40 °C), der Rückstand mit Chloroform extrahiert und vom Natriumchlorid abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen (25 °C bei 0.1 Torr) blieben 17.5 g (95 %) NMR-spektroskopisch einheitliches (2a)/(3a)-Gemisch. Die Umkristallisation aus wasserfreiem Äthanol/Äther lieferte farblose Kristalle vom Zers.-Bereich 110–115 °C.

Eingegangen am 11. März 1974 [Z 25b]

[1] G. D. Appleyard u. C. J. M. Stirling, J. Chem. Soc. C 1969, 1904.

[2] J. W. Batty, P. D. Howes u. C. J. M. Stirling, J. C. S. Perkin I 1973, 59.

[3] J. W. Batty, P. D. Howes u. C. J. M. Stirling, J. C. S. Perkin I 1973, 65.

[4] A. Terada u. Y. Kishida, Chem. Pharm. Bull. 17, 974 (1969).

[5] L. Veniard u. G. Pourcelot, C. R. Acad. Sci. C 273, 1190 (1971).

[6] A. Terada u. Y. Kishida, Chem. Pharm. Bull. 18, 490 (1970).

[7] W. Ried u. R. Neidhardt, Liebigs Ann. Chem. 739, 155 (1970).

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

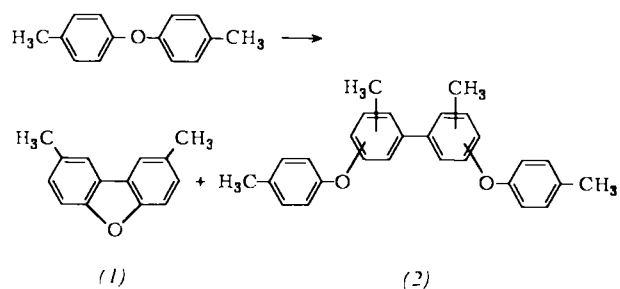
[9] J. K. Crandall u. S. A. Sojha, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5084 (1972), und dort zit. Lit.

Dibenzofurane durch intramolekulare Ringschluß-Reaktionen

Von Akinori Shiotani und Hiroshi Itatani^[*]

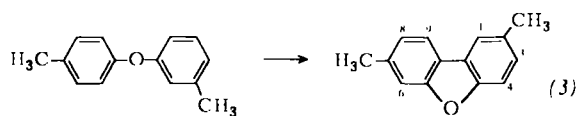
Den Palladiumverbindungen kommt große Bedeutung für die homogene Katalyse organisch-chemischer Reaktionen zu^[1]. Die oxidative Kopplung von Arenen in Gegenwart von Palladiumacetat unter Sauerstoff-Druck^[2] hat den Vorteil, daß in Ansätzen ohne Lösungsmittel viel Dimere entstehen.

Bei der entsprechenden Umsetzung von Di-*p*-tolyläther in Gegenwart von Palladiumacetat und 2,4-Pentandion ist uns jetzt eine intramolekulare Ringschluß-Reaktion zu 2,8-Dimethyl-dibenzofuran (1) gelungen (Bedingungen s. Tabelle 1).



Das durch fraktionierende Destillation isolierte (1) kristallisiert in weißen Blättchen (aus Äthanol), Fp = 62–64 °C (64 °C^[3]). Elementaranalyse, Massenspektrum und ¹H-NMR-Spektrum sind in Einklang mit der angegebenen Struktur. Aus dem öligen Teil (Kp = 125–150 °C/0.5 Torr) wurden die Dimeren (2) über Al₂O₃ mit Hexan/Benzol (1:1) eluiert. Das Gaschromatogramm zeigt drei Isomere; im Massenspektrum tritt das Molekülion auf.

Daß Dibenzofuran beim Erhitzen von Diphenyläther im Glasrohr auf 700 °C als Nebenprodukt in geringer Ausbeute entsteht^[4], ist bekannt. Die von uns entwickelten Methoden eignen sich für die Darstellung substituierter Dibenzofurane (siehe Tabelle 1), die bisher durch mühevoll mehrstufige Synthesen erhalten wurden^[5]. Substituenten am Benzolkern begünstigen den intramolekularen Ringschluß und unterdrücken die Dimerisierung aufgrund der verringerten Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Lösungsmittel^[6] haben die gleiche Wirkung. Bei der analogen Umsetzung von *m*-Tolyl-*p*-tolyläther wurden weiße Nadeln (Fp = 82–83 °C) isoliert. Elementaranalyse und Massenspektrum sind mit der erwarteten Struktur eines 2,7- oder 2,9-Dimethyldibenzofurans im Einklang; das ¹H-NMR-Spektrum ergab, daß 2,7-Dimethyldibenzofuran (3) vorliegt [(in CCl₄): δ = 2.47 (2CH₃), 7.02 (H⁸), 7.10 (H³), 7.28 (H⁶),



[*] Dr. A. Shiotani und Dr. H. Itatani
 Polymer Research Laboratory, UBE Industries Ltd.
 8-2, Goi-Minamikaigan, Ichihara-city, Chiba, 290 (Japan)