

(1), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H

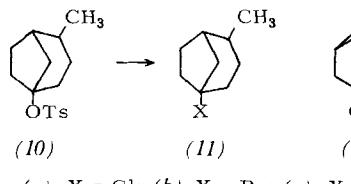
(3), R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

(6), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = O

(2) —

(4) + (5) —

(7) + (8) + (9) —



(a), X = Cl; (b), X = Br; (c), X = J

## Nucleophiler Angriff auf das Anion 3-Phenyl-4-sulfido-cyclobutendiylium-1,2-diolat<sup>\*\*</sup>

Von Arthur H. Schmidt, Walter Ried, Peter Pustoslemek und Walter Schuckmann<sup>†</sup>

Die 4-Sulfido-cyclobutendiylium-1,2-diolate (1a) und (1b)<sup>[1]</sup> gehören zu einer neuen Klasse<sup>[1, 2]</sup> viergliedriger Carbocyclen mit 2π-Elektronendelokalisierung, in denen Sauerstoff und Schwefel die negative Ladung im Anion übernehmen. Wie Formel (1) zum Ausdruck bringt, kommt dem Anion

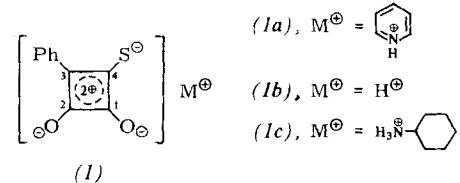


Tabelle 1. Umsetzung der Brückenkopftosylate (1), (3), (6), (10) und (12) mit wasserfreien Metallhalogeniden MX<sub>n</sub> in siedendem Diäthyläther.

Tosylat	MX <sub>n</sub>	MX <sub>n</sub> : Tosylat	Reaktionszeit [h]	Produkte	Ausb. [%]	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]
(1)	FeCl <sub>3</sub>	4:1	8	(2a)	70	75–75.5	
(1)	TiCl <sub>4</sub>	4:1	5	(2a)	74		
(1)	MgBr <sub>2</sub>	1.3:1	1	(2b)	83	90.5	
(1)	MgJ <sub>2</sub>	1.3:1	1	(2c)	74	71–71.5	
(3)	FeCl <sub>3</sub>	4:1	3	(4a)	90	94/0.2	
				(5)	2		
(3)	TiCl <sub>4</sub>	4:1	1	(4a)	91		
				(5)	6		
(3)	MgBr <sub>2</sub>	1.3:1	1	(4b)	91	124–127/0.5	
				(5)	7		
(3)	MgJ <sub>2</sub>	1.3:1	1	(4c)	69	59	
				(5)	5		
(6)	TiCl <sub>4</sub>	8:1	60	(7a)	80	63.5–64	
				(8)	18		
				(9a)	Spur	[a]	
(6)	MgBr <sub>2</sub>	2.6:1	8	(7b)	82	75–75.5	
				(8)	3		
				(9b)	15	[a]	
(6)	MgJ <sub>2</sub>	2.6:1	8	(7c)	79	68.5	
				(8)	3		
				(9c)	18	[a]	
(10)	TiCl <sub>4</sub>	6:1	3	(11a)	92	68–70/11	
(10)	MgBr <sub>2</sub>	6:1	3	(11b)	90	82–83/11	
(10)	MgJ <sub>2</sub>	6:1	3	(11c)	81	45/0.25	
(12)	TiCl <sub>4</sub>	1.3:1	0.25	(13a)	95	163–164	
(12)	MgBr <sub>2</sub>	1.3:1	0.25	(13b)	90	119	
(12)	MgJ <sub>2</sub>	1.3:1	0.25	(13c)	89	151–152	

[a] Als Carbonsäure identifiziert.

phiert man den Rückstand über Kieselgel mit Pentan, im Falle der Ketone mit Pentan/Äther (0–50%).

Eingegangen am 2. Oktober 1975,  
in gekürzter Form am 29. Oktober 1975 [Z 333]

[1] J. W. McKinley, R. E. Pincock u. W. B. Scott, J. Am. Chem. Soc. 95, 2030 (1973); Z. Suzuki u. K. Morita, J. Org. Chem. 32, 31 (1967); Bull. Chem. Soc. Japan 41, 1724 (1968); vgl. H. E. Zimmerman u. R. D. McKelvey, J. Am. Chem. Soc. 93, 36 (1971); J. Kopecký u. J. Šmejkal, Tetrahedron Lett. 1967, 1931, 3889; J. Kopecký, J. Šmejkal u. M. Hudlický, Chem. Ind. (London) 1969, 271, und dort zit. Lit.

[2] Vgl. J. Gore, P. Place u. M. L. Roumestant, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 821.

[3] D. Seyforth, H. P. Hofmann, R. Burton u. J. F. Helling, Inorg. Chem. 1, 227 (1962).

[4] K. Nützel in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl. Thieme, Stuttgart 1973, Bd. 13/2a, S. 174.

elektrophiler Charakter zu; es sollte daher mit nucleophilen Agentien reagieren.

Überraschenderweise entstehen beim Erhitzen von (1b) mit aliphatischen Aminen jedoch nur Ammoniumsalze, z. B. (1c), was die hohe Acidität<sup>[1]</sup> von (1b) unterstreicht. Die Umsetzung äquimolarer Lösungen von (1a) oder (1b) mit

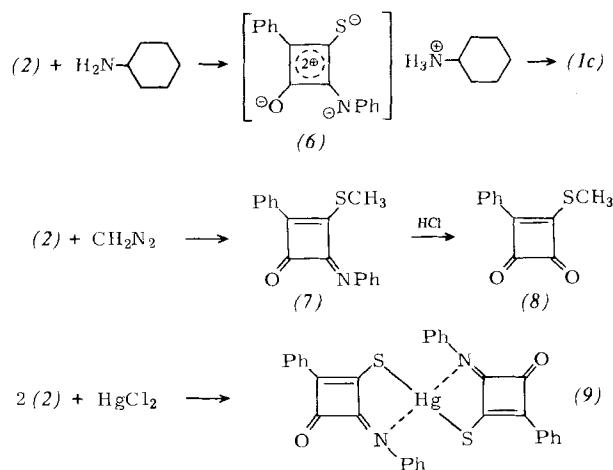
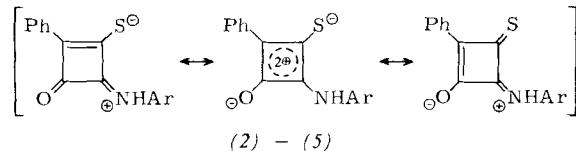
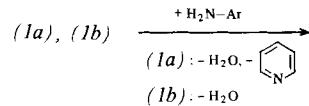
[\*] Dr. A. H. Schmidt [+], Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. P. Pustoslemek  
Institut für Organische Chemie der Universität  
6 Frankfurt/Main, Theodor-Stern-Kai 7

Dr. W. Schuckmann  
Institut für Kristallographie der Universität  
6 Frankfurt/Main, Senckenberganlage 30

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Reaktionen mit Cyclobutendionen, 43. Mitteilung. – 42. Mitteilung: W. Ried, H. Knorr u. A. Knorr, Chem. Ber., im Druck.

primären aromatischen Aminen (THF; Äthanol) führt hingegen schon in der Eiskälte zu tieffarbigen Kondensationsprodukten (2)–(5). Damit wird der elektrophile Charakter des Systems (1) bestätigt und das Atom C-4 als Angriffsstelle nucleophiler Reaktionspartner ausgeschlossen. Das IR-Spektrum von (4) (Tabelle 1) legt ein delokalisiertes Bindungssystem<sup>[3]</sup> als Strukturelement der neuartigen Verbindungsklasse nahe. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (2) und (5) lassen neben den erwarteten Absorptionen das breite Signal eines einzelnen Protons bei niedrigem Feld erkennen, das mit D<sub>2</sub>O leicht ausgetauscht werden kann. – Das Massenspektrum von (2) ist wenig charakteristisch.



Stickstoffs gegeben ist. Hydrolyse von (2) mit konz. Salzsäure führt zu (1b) (Eigenschaften der neuen Verbindungen siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 12. September 1975,  
in gekürzter Fassung am 15. Oktober 1975 [Z 329]

Tabelle 1. Eigenschaften der 2-Arylamino-4-phenyl-3-sulfido-cyclobutendiylium-1-olate (2)–(5) [4] sowie der Verbindungen (7) und (9). Von allen Verbindungen liegen befriedigende Elementaranalysen vor.

Verb.	Ar	Fp [°C] Lösungsmittel, Farbe	IR [cm <sup>-1</sup> ] [a]	<sup>1</sup> H-NMR [δ, ppm]
(2)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	212–215 Äthanol, rot	3165–2850 br; 1780 s, 1735 st, 1705 Sch, 1650 s, 1590 s	9.9–10.3 [b]
(3)	2-Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	178–180 Benzol, tiefrot	1725 st, 1700 s	
(4)	4-CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	206 Acetonitril, rot	1620 st, 1570 st, 1550 m 3180–2700 br, 1720 s, 1700 st, 1625 Sch, 1610 st, br, 1570 m	
(5)	4-OCH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	200–202 Benzol, rot	1620 st, br, 1585 Sch, 1570 m 3190–2680 br, 1720 s, 1700 st, 1740 st, 1655 m	11.6–12.0 [b]
(7)		129 Äthanol, gelb	3060 s, 2970 s, 2820 s, 1740 st, 1655 m	7.88–7.69 (2 H, m), 6.94–7.50 (8 H, m), 3.09 (3 H, s) [c]
(9)		350 (Zers.) —, gelb	3060 s, 1750 st, 1655 m, 1500 m	

[a] st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, br = breit. [b] 60 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO, acides H. [c] 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>.

Da sich aufgrund der spektroskopischen Daten der Kondensationsprodukte keine Entscheidung zwischen den Strukturen (2)–(5) und den 2-substituierten Isomeren treffen ließ, wurde eine Röntgen-Strukturanalyse von (3) angefertigt<sup>[5]</sup>. Sie bestätigt die Strukturen (2)–(5) und damit den nucleophilen Angriff auf C-1. Das Moleküldiagramm<sup>[5]</sup> von (3) lässt ferner erkennen, daß das Vierringssystem planar gebaut ist und daß seine vier Substituenten in der gleichen Ebene angeordnet sind.

Die Verbindungen (2)–(5) zeichnen sich durch hohe Acidität aus. Sie sind in 10proz. Hydrogencarbonatlösung glatt löslich und können durch vorsichtiges Ansäuern unverändert zurückgewonnen werden. Wird (2) in Cyclohexylamin eingebracht und die Lösung in der Eiskälte mit verd. Schwefelsäure versetzt, so erhält man (1c). Dies läßt auf das intermediäre Vorliegen des Salzes (6) rückschließen und unterstreicht dessen leichte Hydrolysierbarkeit.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf (2) entsteht der Thioäther (7). Vorsichtige Hydrolyse erlaubt seinen Abbau zu (8)<sup>[1]</sup>. Beim Versetzen einer Lösung von (2) in THF mit wässriger HgCl<sub>2</sub>-Lösung fällt sofort das Quecksilbersalz (9) aus, in dem die Möglichkeit einer inneren Chelatisierung des Quecksilberatoms durch die freien Elektronenpaare des

- [1] A. H. Schmidt, W. Ried, P. Pustoslemek u. H. Dietschmann, Angew. Chem. 84, 110 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 142 (1972).
- [2] a) D. Coucouvanis, F. Hollander, R. West u. D. Eggerding, J. Am. Chem. Soc. 96, 3006 (1974); b) G. Seitz, H. Morck, K. Mann u. R. Schmidel, Chem.-Ztg. 98, 459 (1974); c) G. Seitz, G. Mann, K. Schmidel u. R. Matusch, ibid. 99, 90 (1975).
- [3] W. Ried, A. H. Schmidt, G. Isenbruck u. F. Bätz, Chem. Ber. 105, 325 (1972).
- [4] Von den drei mesomeren Formeln der Verbindungen (2)–(5) ziehen wir die mittlere zur Beschreibung und Kennzeichnung heran.
- [5] W. Schuckmann, P. Pustoslemek, W. Ried u. A. H. Schmidt, noch unveröffentlicht.

### Selektive photochemische Fries-Umlagerung von Phenylacetat in Gegenwart von $\beta$ -Cyclodextrin

Von Masaaki Ohara und Kugako Watanabe<sup>[\*]</sup>

Die Fries-Umlagerung von Phenylestern, z. B. (1), ergibt ein Gemisch von *o*- und *p*-Hydroxyketon, z. B. (2) und (3).

[\*] Prof. Dr. M. Ohara ['] und M. Pharm. Sci. K. Watanabe  
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Josai University  
Sakado, Saitama (Japan)

['] Korrespondenzautor.