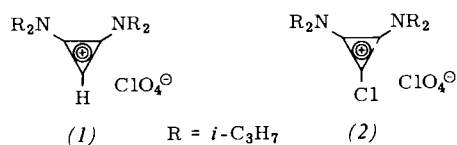


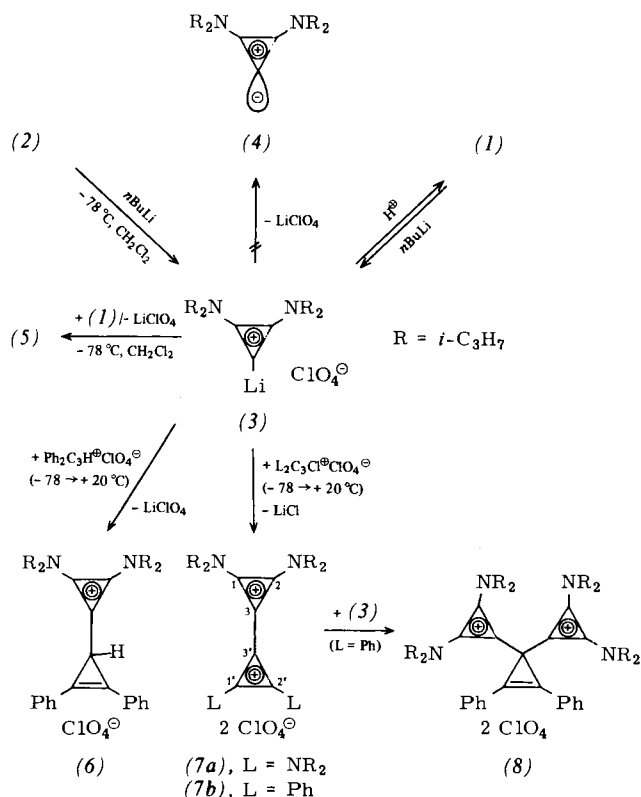
S_E-Reaktionen am C₃⁺-Ring: σ-Angriff^[]**

Von Robert Weiss, Claus Priesner und Hilmar Wolf^[*]

Am Beispiel des Cyclopropenyliumsalzes (1) haben wir gezeigt^[1], daß der C₃⁺-Ring im Prinzip der elektrophilen aromatischen Substitution zugänglich ist.



Solche S_E-Reaktionen mit dem optimal stabilisierten π-System von (1) erfordern jedoch relativ scharfe Bedingungen und bleiben auf die stärksten Elektrophile beschränkt. Für Untersuchungen an „gekoppelten Dreiringen“^[2] wollten wir aber auch Cyclopropenyliumderivate als elektrophile Komponente verwenden. Diese relativ schwachen Elektrophile reagieren nicht mit (1). Ersatz des H-Atoms am Ring von (1) durch eine stärker elektrofuge Gruppe sollte S_E-Reaktionen am aktivierten σ-Gerüst des Aromaten erleichtern. Wir berich-



Schema 1.

[*] Doz. Dr. R. Weiss, cand. chem. H. Wolf
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Dr. C. Priesner
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[**] Funktionelle *cyclo*-C₃-Derivate, 5. Mitteilung; zugleich 9. Mitteilung über Reaktionen gekoppelter Dreiringe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 4. bzw. 8. Mitteilung: [1] bzw. [2a].

ten nun über den ersten Halogen/Lithium-Austausch am C₃⁺-Ring von (2) und Synthesen mit dem auf diese Weise erhältlichen Metallo-cyclopropenyliumsystem (3) [Schema 1].

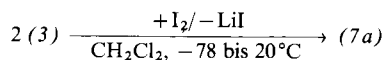
Gibt man zu einer Lösung der gut zugänglichen^[3a] Chlorverbindung (2) in wasserfreiem Dichlormethan^[3b] bei –78°C äquimolare Mengen von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, so läßt sich aus der gelben Lösung nach Zusatz von Wasser und Auftauen quantitativ das Dehalogenierungsprodukt (1)^[1] isolieren. Diese Umsetzung zeigt, daß bei (2) wie bei Halogenacetylen^[4a] ein quantitativer Halogen/Metall-Austausch^[4b] möglich ist. Als reaktive Zwischenstufe kommt das Lithiumderivat (3) in Frage^[5], dessen Bildung durch zwei Faktoren begünstigt wird: Zum einen ist die Dreiring-Halogen-Bindung wegen der sp-Hybridisierung einem S_N-Angriff am Halogen leicht zugänglich^[4a], während zum anderen der nucleophile Alternativangriff an der 3-Position des C₃⁺-Rings wegen des Cyanincharakters von (2)^[1] erschwert ist. CH₂Cl₂-Lösungen der so erzeugten metallorganischen Spezies bleiben bis –40°C homogen, d.h. unter den gewählten Reaktionsbedingungen tritt kein „freies“ Cyclopropenylium (4) auf, das nach Yoshida aus (1) und *n*BuLi entstehen soll^[6a], weil bei dessen Bildung ein Äquivalent des in CH₂Cl₂ unlöslichen LiClO₄ ausfallen müßte. Lithiumsalzabscheidung wird hingegen bei einer Reihe von S_E-Reaktionen mit (3) beobachtet (vgl. Schema 1). So fällt bei der Umsetzung von (3) mit dem schwachen Elektrophil (1) bereits bei –78°C LiClO₄ aus. Das in 65% Reinausbeute isolierbare salzartige Reaktionsprodukt (5) entspricht aufgrund der Analysenwerte formal einem 1:1-Addukt aus (1) und (4), seine Struktur konnte noch nicht voll geklärt werden; die spektroskopischen Daten stellen jedoch sicher, daß (5) noch ein intaktes Cyclopropenyliumsystem enthält [Fp=151°C (Zers.); IR (KBr): 1905 (m), 1630 (s), 1535 (vs), 1465 (m), 1370 (m) cm^{–1}].

(5) entsteht bemerkenswerterweise als einziges Produkt (Ausbeute 65%) auch dann, wenn eine CH₂Cl₂-Lösung von (3) von –78°C auf Raumtemperatur erwärmt wird. Die Reaktion setzt erst oberhalb –40°C ein, und man beobachtet Lithiumsalzabscheidung sowie Braunfärbung. Wahrscheinlich bilden sich aus (3) und dem Solvens über ein Metallierungsgleichgewicht (1) und LiCHCl₂; Rekombination von (3) und (1) ergibt das Addukt (5).

Mit dem viel elektrophileren 1,2-Diphenylcyclopropenylium-perchlorat anstelle von (1) reagiert (3) in 70% Ausbeute zum Cyclopropenylcyclopropenyliumsystem (6) (vgl. Schema 1), dessen spektroskopische Daten die strukturellen Merkmale beider Dreiringuntereinheiten erkennen lassen [Fp=181°C (Zers.); IR (KBr): 1900 (w), 1835 (m), 1535 (vs), 1440 (w), 1375 (w) cm^{–1}; ¹H-NMR (CDCl₃): δ=1.28 (mc, 24H), 3.33 (s, 1H), 3.85 (mc, 4H), 7.72 (mc, 10H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ=131.5 (C-1,2), 113.5 (C-3), 109 (C-1',2'), 15.7 (C-3')].

Verbindungen des Typs (6) sind als energiereiche Derivate der kaum untersuchten C₆H₃⁺-Reihe von synthetischem und theoretischem Interesse^[7]. Als einzige stabile Spezies ist bisher das perphenylierte Analogon bekannt^[8]. Das hier vorgestellte Verfahren eröffnet einen variablen^[9] Zugang zu energiereichen Isomeren von Phenylkationen^[7b], so daß entsprechende Umlagerungskaskaden^[7a] nun auf breiterer Basis studiert werden können.

Auf gleiche Weise läßt sich aus (3) und (2) in 85% Ausbeute das Triäfulvalendikationsalz (7a) erzeugen, das kürzlich von Yoshida *et al.*^[6b] aus (1), (2) und *n*BuLi synthetisiert wurde. Unser Verfahren weist hinsichtlich Ausbeute und Arbeitsaufwand Vorzüge auf, insbesondere kann auf (1) als Vorläufer für (3) verzichtet werden^[10], und zur weiteren Vereinfachung kann man (2) im Sinne einer Wurtz-Kupplung von vornherein mit nur 0.5 Äquivalenten *n*BuLi umsetzen (vgl. Arbeitsvorschrift). Darüber hinaus ist (7a) auch durch oxidative Kupplung von (3) zugänglich, z. B.



(7a) gehört zur C_6H_4^+ -Reihe, die einen neuen Einstieg in die C_6H_5^+ - und C_6H_6 -Reihe mit ihren vielfältigen Umlagerungsmöglichkeiten^[2, 7a] bietet, in der aber auch selbst thermodynamisch kontrollierte Umlagerungen möglich erscheinen.

Beim Versuch, das unsymmetrische Dikationsystem (7b) zu synthetisieren, wurde als einziges Produkt das 3,3-Dicyclopropenylcyclopropen (8) in 60% Ausbeute isoliert [Fp = 151°C (Zers.); IR (KBr): 1890 (w), 1805 (m), 1550 (vs), 1450 (w), 1380 (w) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.67 (mc, 10H), 4.0 (mc, 4H), 3.43 (mc, 4H), 1.40/1.50 (d, 24H, J = 10 Hz), 1.14/1.24 (d, 24H, J = 10 Hz); UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 330 nm (ϵ = 16600)]. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß der Zweitangriff von (3) auf (7b) regiospezifisch an der 3'-Position stattfindet. Besonders das UV-Spektrum von (8) ist charakteristisch für ein 1,2-Diphenylcyclopropenderivat^[8].

Das erste Beispiel der 3,3-Dicyclopropenylcyclopropene wirft interessante Fragen nach der elektronischen Wechselwirkung der Dreiringuntereinheiten auf.

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 740 mg (2 mmol) (2) in 20 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 tropft man bei -78°C 1 mmol *n*-BuLi (ca. 0.7 ml einer 20proz. Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan), läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert von LiCl ab und fällt mit Et_2O . Das so erhaltene analysenreine Produkt enthält noch CH_2Cl_2 (1:1-Addukt), das durch Ausheizen bei 80°C im Vakuum entfernt werden kann. Ausbeute: 590 mg (88%) (7a), Fp = 295°C (Zers.). Die Substanz ist identisch mit einer authentischen Probe^[6b].

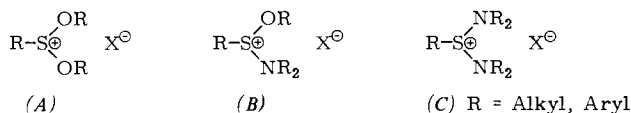
Eingegangen am 16. Februar 1978 [Z 960b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] R. Weiss, C. Priesner, Angew. Chem. 90, 484 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 6 (1978).
- [2] a) R. Weiss, H. Kölbl, J. Am. Chem. Soc. 97, 3224 (1975); b) R. Weiss, C. Schlierf, K. Schlöter, ibid. 98, 4668 (1976) [Hauptgruppenmetalle als C_3^+ -Liganden]; C. Priesner, Dissertation, Universität München 1977 [übergangsmetallsubstituierte C_3^+ -Systeme].
- [3] a) Z. Yoshida, Top. Curr. Chem. 40, 47 (1973); b) dieses für Metallierungsreaktionen unübliche Solvens wurde gewählt, um einen homogenen Reaktionsablauf zu erreichen. Es erscheint möglich, daß primär entstandenes LiCHCl_2 als das eigentliche Metallierungsreagens gegenüber (2) fungiert.
- [4] a) Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. V/2a. Thieme, Stuttgart 1977, S. 351 ff.; b) die (2) entsprechende Iodverbindung reagiert mit PhMgBr unter partiellem Metall/Halogen-Austausch: Z. Yoshida, H. Konishi, Y. Miura, H. Ogoshi, Tetrahedron Lett. 1977, 19.
- [5] Prinzipiell kann auch ein synthetisch äquivalentes höheres Assoziat von (3) vorliegen. Aus elektrostatischen Gründen sollte jedoch die Assoziationstendenz deutlich geringer als bei neutralen Organolithiumverbindungen sein.
- [6] a) Z. Yoshida, Abstr. 2. Int. Symp. Chemistry of Nonbenzenoid Aromatic Compounds, Lindau 1974, S. 23. Die Bildung von (3) auch unter diesen Bedingungen dürfte jedoch viel wahrscheinlicher sein; b) Z. Yoshida, H. Konishi, S. Sawada, H. Ogoshi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 850.
- [7] a) R. Weiss, S. Andrae, Angew. Chem. 86, 276 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 271 (1974); b) W. A. M. Castenmiller, H. M. Buck, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 96, 207 (1977).
- [8] R. Breslow, P. Gal, H. W. Chang, L. Altmann, J. Am. Chem. Soc. 87, 5139 (1965).
- [9] Wie wir inzwischen fanden, ist diese Abfangreaktion sehr allgemeiner Natur.
- [10] Nach [1] aus (2) hergestelltes (1) kann unter den gleichen Bedingungen wie (2) ebenfalls in (3) umgewandelt werden.

Synthese von donorsubstituierten Sulfoniumsalzen

Von Hans-Ulrich Wagner und Aviv Judelbaum^[*]

Durch Donorsubstituenten stabilisierte Sulfoniumsalze des Typs (A) oder (B) wurden noch nicht isoliert^[1], obwohl sie als Synthesezwischenprodukte interessant sein sollten. Lediglich *N*-Acylderivate von (B)^[2] und ein cyclisches, mit Trifluormethylgruppen stabilisiertes Salz vom Typ (A)^[3] wurden bisher beschrieben. Vor kurzem berichteten Kresze et al. über die Herstellung der verwandten Sulfoniumsalze (C)^[4].



Wir haben gefunden, daß die Sulfoniumsalze (2) in praktisch quantitativer Ausbeute durch Alkylierung der Sulfinsäurederivate (1) mit Triethyloxonium-tetrafluorborat in Dichlormethan zugänglich sind^[5]. Charakteristische Beispiele zeigt Tabelle 1.

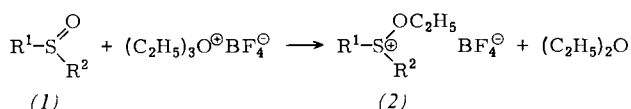
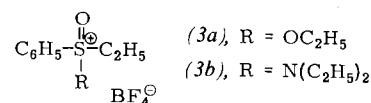


Tabelle 1. Hergestellte Sulfoniumsalze (2).

| (2) | R ¹ | R ² | Fp [°C] |
|-----|---|--|---------|
| (a) | C ₆ H ₅ | OC ₂ H ₅ | Öl |
| (b) | C ₆ H ₄ - <i>p</i> -CH ₃ | OC ₂ H ₅ | 28–30 |
| (c) | C ₆ H ₅ | NH ₂ | Öl |
| (d) | C ₆ H ₅ | NHC ₂ H ₅ | Öl |
| (e) | C ₆ H ₅ | NHCH(CH ₃) ₂ | Öl |
| (f) | C ₆ H ₅ | N(CH ₃) ₂ | 18–19 |
| (g) | C ₆ H ₅ | N(C ₂ H ₅) ₂ | 19–20 |
| (h) | C ₆ H ₅ | N[CH(CH ₃) ₂] ₂ | 139–141 |

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (2a) und (2b) beobachtet man für die Protonen der Ethylgruppen Signale eines ABX₃-Spinsystems^[6]. Daher sind beide Ethoxygruppen äquivalent, d.h. eine mögliche Alkylierung der Sulfinsäureester am Schwefel zum Salz (3a) scheidet aus. Für das aminosubstituierte Sulfoniumsalz (2g) konnte die angegebene Struktur dadurch nachgewiesen werden, daß die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (2g)^[7] und des isomeren, von uns unabhängig synthetisierten Salzes (3b)^[8] verschieden sind.



Daß das Schwefelatom auch in den Sulfoniumsalzen (2) wie in den Sulfinsäurederivaten (1) eine pyramidale Anordnung der drei Liganden haben muß, zeigt sich in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren derjenigen Salze, die diastereotop Gruppen aufweisen: Die Signale der Ethylgruppen von (2a), (2b) und (2d) erscheinen als ABX₃-Muster mit einer relativen chemischen Verschiebung des AB-Teils von 0.02 bis 0.04 ppm. Entsprechend erscheinen die Signale der Isopropylgruppen von (2e) und (2h) als AX₃Y₃-Muster mit der größeren relativen chemischen Verschiebung des X₃Y₃-Teils von 0.20 ppm. Nur bei

[*] Dr. H.-U. Wagner, Dipl.-Chem. A. Judelbaum
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2