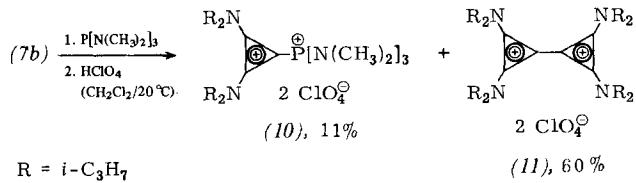


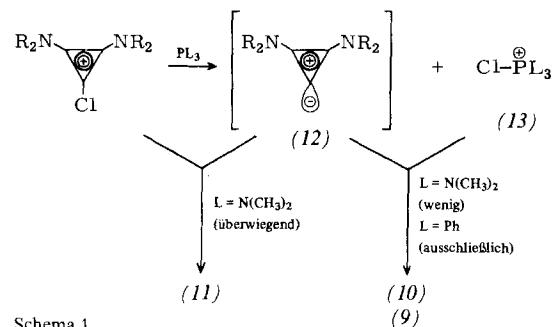
Tabelle 1. Daten der neuen Verbindungen.

Fp [°C] [a]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	UV λ_{max} (log ε)	¹ H-NMR τ-Werte [b]	
(5a)	163–165	1592 (m), 1485 (m), 1445 (s), 1328 (s)	310 (4.28)	2.3 (s, 10H), 2.62 (s, 15H)
(5b)	151–153	1834 (m), 1481 (m), 1438 (s), 1367 (m)	269 (3.83)	2.4 (mc, 15H), 8.88 (s, 18H)
(9a)	200	1915 (s), 1650 (vs), 1440 (m), 1410 (m), 1220 (w)	270 (4.51), 230 (4.62)	2.03 (mc, 15H), 6.48 (s, 6H), 7.17 (s, 6H)
(9b)	273	1865 (s), 1590 (vs), 1440 (m), 1380 (w), 1365 (w)	277 (4.62), 235 (4.65)	2.0 (mc, 15H), 5.59 (mc, 2H), 6.57 (mc, 2H), 8.43/8.53 (d, 12H; J = 6 Hz), 9.10/9.20 (d, 12H; J = 6 Hz)
(10)	290	1870 (s), 1580 (vs), 1470 (m), 1360 (m), 1300 (m)	266 (4.30), 210 (4.33)	5.77 (mc, 4H), 7.03/7.23 (d, 18H; J = 12 Hz), 8.46/8.59 (d, 24H; J = 7.8 Hz)

[a] Alle Verbindungen schmelzen unter Zersetzung. [b] (5a), (5b) in CDCl₃; (9a), (9b), (10) in CD₃CN.



So ergibt (7b) mit Tris(dimethylamino)phosphoran, das stärker nucleophil als PPh₃ ist, unter sonst gleichen Bedingungen als Hauptprodukt nicht das [(9b) entsprechende] Dikation (10)^[5b], sondern das bekannte^[7] Triäkulvalendikation (11). Diese Beobachtungen lassen auf den in Schema 1 angegebenen Reaktionsablauf schließen.



Schema 1

Entscheidend ist der nucleophile Angriff von PL₃ am σ*-Orbital der C—Cl-Bindung in (7b) unter Freisetzung des nucleophilen Carbens (12) und Bildung des Chlorophosphonium-Ions (13). Die über L variierbare Elektrophilie von (13) dürfte nun den weiteren Reaktionsablauf bestimmen. Die Reaktion für L = Ph erinnert stark an die Umsetzung von CCl₄ mit P(Ph)₃^[8]. Für L = N(CH₃)₂ wird dieser Reaktionsweg wegen der stark verringerten Elektrophilie von (13) nur noch in untergeordnetem Maße durchlaufen, denn nun kann (7b) erfolgreich um (12) konkurrieren und in einer Kupplungsreaktion bekannten Mustern^[7b] das Triäkulvalendikation liefern. Diese Reaktion ist auch präparativ interessant.

Eingegangen am 8. Februar 1979 [Z 224a]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 2570-00-5 / (3b): 66633-01-0 / (4a): 70287-90-0 / (4b): 70287-91-1 / (5a): 70287-93-3 / (5b): 70287-95-5 / (6a): 70304-34-6 / (6b): 70304-32-4 / (7a): 70287-96-6 / (7b): 66466-64-6 / (8a): 70287-97-7 / (8b): 70287-98-8 / (9a): 70288-00-5 / (9b): 70288-02-7 / (10): 70304-30-2 / (11): 61695-57-6 / Triphenylphosphoran: 603-35-0 / Tris(dimethylamino)phosphoran: 1608-26-0.

[1] R. West, D. C. Zecher, S. K. Koster, D. Eggerding, J. Org. Chem. 40, 2295 (1975).

[2] (3b) wurde analog (3a) aus dem zugehörigen Cyclopropenon und SOCl₂ dargestellt [3a].

[3] a) C. Priesner, Dissertation, Universität München 1978; b) M. Hertel, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1978.

[4] G. M. Kosolapoff, L. Maier: Organic Phosphorus Compounds. Wiley-Interscience, New York 1972, Band 2, S. 217ff.

[5] a) Die exakte Bestimmung der Rotationsbarriere war nicht möglich, da die Koaleszenztemperatur für die Methylen signale nicht erreicht werden konnte ($T_c > 150^\circ\text{C}$); b) H. Wolf, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1978.

[6] Die Rotationsbarriere beträgt für Bis(diisopropylamino)cyclopropenylumperchlorat 17.8 kcal/mol (Z. Yoshida, H. Konishi, Y. Kamitori, H. Ogoshi, Chem. Lett. 1977, 1341) und für Bis(dimethylamino)cyclopropenylumperchlorat 20.2 kcal/mol (R. Weiss, H. Wolf, unveröffentlicht).

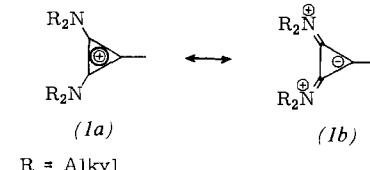
[7] a) Z. Yoshida, H. Konishi, S. Sawada, H. Ogoshi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 850; b) R. Weiss, C. Priesner, H. Wolf, Angew. Chem. 90, 486 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 446 (1978); c) R. Gompper, E. Bartmann, ibid. 90, 490 (1978) bzw. 17, 456 (1978).

[8] R. Appel, Angew. Chem. 87, 863 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 801 (1975).

Synthese eines donorsubstituierten Tris(cyclopropenyl)cylopropenylumsalzes^[**]

Von Robert Weiss, Marion Hertel und Hilmar Wolf^[*]

Die Bis(dialkylamino)cyclopropenylumgruppe (1) kann aufgrund der Cyaninresonanz den Charakter eines +M-Substituenten annehmen^[1]. Wir haben diese Eigenschaft von (1) jetzt zur Synthese neuartiger polykationischer Cyclopropenylumsysteme genutzt.



Umsetzungen von Trichlorcyclopropenylumsalzen mit Aromaten unter Bildung von triarylsubstituierten Cyclopropenylumsalzen sind seit längerer Zeit bekannt^[2]. Wir berichten hier über eine neuartige Variante dieses Strukturtyps, bei der die aromatischen Donorliganden ihrerseits Cyclopropenylumsysteme vom Typ (1) sind. Dazu wurde zunächst das nunmehr gut zugängliche Carbenoid (2)^[3a] mit Trimethylsilyl trifluormethylsulfonat umgesetzt (Schema 1), wobei in 82% Ausbeute das erste silylsubstituierte Cyclopropenylumsystem (3) als thermisch und gegen Wasser überraschend stabiles Salz resultierte [Fp = 131 °C; IR (KBr): 1845 (m), 1587 (m), 1535 (s), 1453 (w), 1373/1348 (m) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.95 (mc, 4H), 8.64/8.74 (d, 24H; J = 6 Hz), 9.58 (s, 9H)].

Verbindung (3) bietet sich als Vorläufer des nucleophilen Cyclopropenylidens (4) an (vgl. [1]), das bisher in freier Form noch nicht erzeugt werden konnte^[3a]. Die Methode der Wahl ist die F⁻-induzierte Desilylierung, die sich bereits beim Trimethylsilyltropyliumsystem bewährte^[4]. (3) wird bei Raumtem-

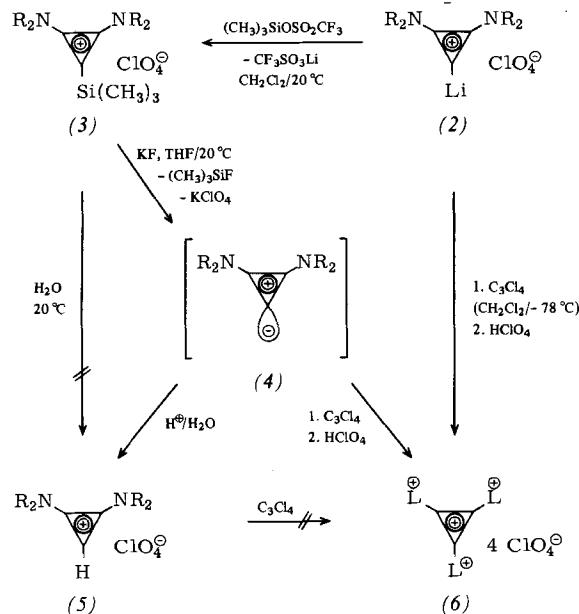
[*] Doz. Dr. R. Weiss [+], Dipl.-Chem. M. Hertel, Dipl.-Chem. H. Wolf
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[+] Korrespondenzautor.

[**] Funktionelle cyclo-C₃-Derivate, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 7. Mitteilung: [1].

peratur in Wasser bei Zusatz eines Äquivalents F^- schnell und quantitativ zu (5) desilyliert^[5].

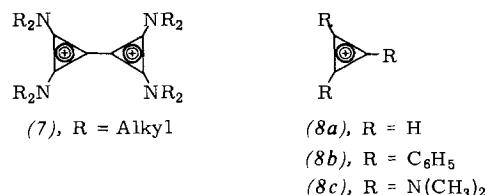
Diese Befunde legen das Auftreten des freien nucleophilen Carbens (4) nahe (Schema 1). Von den Afsangreaktionen sei nur eine hervorgehoben. Während (3) mit Tetrachlorcyclopropen (C_3Cl_4) in Tetrahydrofuran nicht reagierte, entstand unter gleichen Bedingungen bei F^- -Zusatz nach 24 h das hochsymmetrische stabile tetrakationische Salz (6) in ca. 40 % Ausbeute. Dieses System lässt sich in ca. 80 % Ausbeute auch direkt aus (2) und C_3Cl_4 in CH_2Cl_2 darstellen; allerdings ist das so erhaltene Produkt durch hartnäckig anhaftende tieffarbige Nebenprodukte verunreinigt.



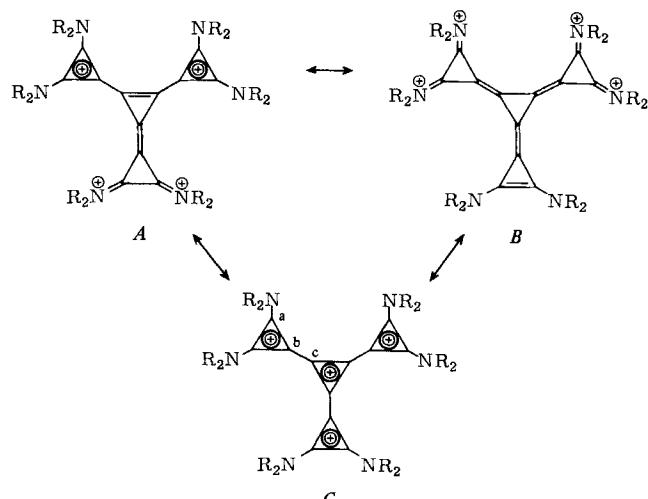
Schema 1. R = $i-C_3H_7$, L $^\oplus$ = $[(i-C_3H_7)_2N]_2C_3^\oplus$

Für die Struktur von (6) als Tris[bis(diisopropylamino)cyclopropenio]cyclopropenium-tetraprotonen-Salz spricht neben der Bildungsweise und der korrekten Elementaranalyse die Gesamtheit der spektroskopischen Daten. Das IR-Spektrum zeigt die erwarteten charakteristischen Ringschwingungen der peripheren Cyclopropeniumsysteme bei 1885 (A') und 1580 cm^{-1} (E'); der IR-aktiven E'-Schwingung des zentralen Ringes kann aufgrund von Überlagerungen keine Bande exakt zugeordnet werden. Wichtige Strukturhinweise ergeben sich aus dem UV-Spektrum. Einfache Bis(dialkylamino)cyclopropeniumsysteme zeigen eine längstwellige UV-Absorption um 225 nm ($\log \varepsilon = 4.07 - 4.32$)^[6, 7] und die Triäufvalendikationen (7) eine solche um 250 nm ($\log \varepsilon = 4.2$)^[7, 8]; die längstwellige Absorption bei 347 nm ($\log \varepsilon = 4.52$) im System (6) beweist das Vorliegen eines wesentlich ausgedehnteren π -Systems. Die 1:1-Aufspaltung der Signale der Isopropylprotonen im 1H -NMR-Spektrum zeigt eine Rotationshinderung sämtlicher peripherer Dialkylaminogruppen an [1H -NMR: $\tau = 5.82$ (mc, 12H), 8.42/8.52 (d, 36H; $J = 6$ Hz), 8.47/8.57 (d, 36H; $J = 6$ Hz)] (vgl. [3b]). Diese Rotationshinderung der Donorgruppen ist noch deutlicher aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum zu entnehmen, in dem je zwei Singulets im Verhältnis 1:1 sowohl für die tertären ($\delta = -58.8$ und -56.1) als auch für die primären C-Atome ($\delta = -21.4$ und -20.0) der Alkylgruppen beobachtet werden. Darüber hinaus werden drei Signale für quartäre C-Atome im Verhältnis 2:1:1 ($\delta = -138.5$, -88.9 und -120.3) registriert, die den drei Ringpositionen a, b, c (siehe Schema 2, Grenzstruktur C) zuzuordnen sind. Die Zuordnung für

die Positionen a und b ergibt sich aus dem Vergleich mit einer Serie bis(dialkylamino)substituierter Cyclopropeniumverbindungen^[7]. Die chemische Verschiebung der ^{13}C -NMR-Signale für die Ring-C-Atome von Cyclopropeniumverbindungen^[9] scheint in erster Linie ladungsbabhängig zu sein. Vergleicht man den für die zentrale Ringposition c gefundenen Wert von $\delta = -120$ mit den entsprechenden Werten der symmetrisch substituierten Kationen (8a)–(8c) ($\delta = -175$, -154 bzw. -117.9), so kann man schließen, daß (1) eine Donorfähigkeit wie eine Dialkylaminogruppe besitzt.



(6) enthält das erste isolierte Tetracarbenium-Ion, an dessen Stabilisierung die peripheren Dialkylaminogruppen im Sinne der Grenzstrukturen A, B und C (Schema 2) maßgeblich beteiligt sind. Für jeden der vier Ringe lassen sich Radialenoide,



Schema 2. Grenzstrukturen für das Kation von (6), R = $i-C_3H_7$

fulvenoide und aromatische Grenzstrukturen formulieren. Angesichts der hohen Stabilität dieser Verbindungen halten wir die Synthese noch höher geladener und ausgedehnterer polykatonischer Polyaryle nicht für unmöglich.

Eingegangen am 8. Februar 1979 [Z 224b]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 66466-67-9 / (3): 70288-04-9 / (5): 57358-59-5 / (6): 70288-06-1 / (8a): 26810-74-2 / (8b): 12190-17-9 / (8c): 41893-25-8 / Trimethylsilyltrifluormethylsulfonat: 27607-77-8.

- [1] R. Weiss, C. Priesner, H. Wolf, Angew. Chem. 91, 505 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 6 (1979).
- [2] R. West, D. C. Zecher, W. Goyert, J. Am. Chem. Soc. 92, 149 (1970); R. Weiss, H. Kölbl, C. Schlierf, J. Org. Chem. 41, 2258 (1976).
- [3] a) R. Weiss, C. Priesner, H. Wolf, Angew. Chem. 90, 486 (1978); b) R. Weiss, C. Priesner, ibid. 90, 484 (1978) bzw. 17, 445 (1978).
- [4] M. Reiffen, R. W. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1978, 1107.
- [5] M. Hertel, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- [6] Z. Yoshida, Top. Curr. Chem. 40, 60 (1973).
- [7] H. Wölff, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- [8] Z. Yoshida, H. Konishi, S. Sawada, H. Ogoshi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 850.
- [9] E. V. Dehmlow, R. Zeisberg, S. S. Dehmlow, Org. Magn. Reson. 7, 418 (1975).