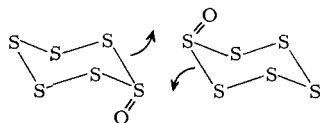


Die Bildung des zentrosymmetrischen, in freier Form allerdings noch unbekannten  $S_{12}O_2$ -Moleküls aus  $S_6O$  kann mit einer dipolaren Addition erklärt werden:



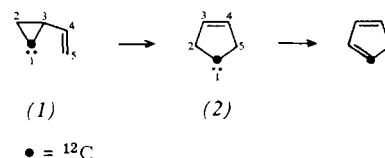
Die Sesselkonformation der sechsgliedrigen Ringe beider  $S_6O$ -Komponenten ist im  $S_{12}O_2$  noch zu erkennen. Somit ist erstmals die Dimerisierung eines Schwefelrings beobachtet worden.

#### Arbeitsvorschrift

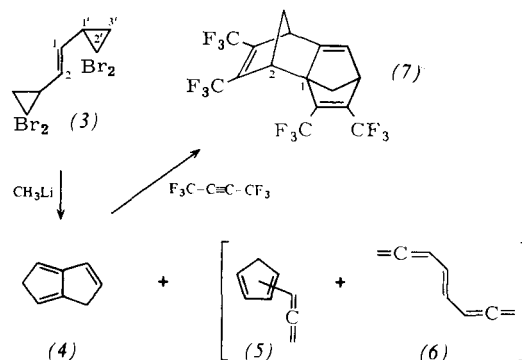
Zu 500 mg (2.40 mmol)  $\beta$ - $S_6O$ <sup>[2]</sup>, bei  $-10^\circ\text{C}$  in 100 ml getrocknetem  $CS_2$  gelöst, gibt man unter Rühren 0.5 ml frisch destilliertes  $SbCl_5$  und kühlt sofort auf  $-50^\circ\text{C}$  ab. Nach einer Woche sind 150 mg (10%) (1) auskristallisiert, die bei  $-30^\circ\text{C}$  auf einer Glasfritte isoliert, mit *n*-Pentan ( $-30^\circ\text{C}$ ) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden, wobei allerdings das Kristall- $CS_2$  entweicht. Aufbewahrung der Kristalle deshalb bei  $-50^\circ\text{C}$  in der Mutterlauge (mindestens 5 Wochen haltbar).

Eingegangen am 19. Oktober 1979 [Z 421]

- [1] 64. Mitteilung über Schwefel-Verbindungen. – 63. Mitteilung: H.-J. Mäusle, R. Steudel, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.  
 [2] R. Steudel, J. Steidel, Angew. Chem. 90, 134 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 134 (1978).  
 [3] I. Lindqvist: Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds. Springer-Verlag, Berlin 1963.  
 [4] Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a=1158.9(5)$ ,  $b=1833.3(9)$ ,  $c=935.9(5)$  pm,  $\beta=114.86(4)^\circ$ ,  $\rho_{\text{ber}}=2.29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $-115^\circ\text{C}$ ),  $Z=2$ , 3020 bei  $-115^\circ\text{C}$  gemessene Reflexe (Syntax P2<sub>1</sub>),  $R=0.046$  (anisotrope Temperaturfaktoren).  
 [5] A. Kutoglu, E. Hellner, Angew. Chem. 78, 1021 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 965 (1966).

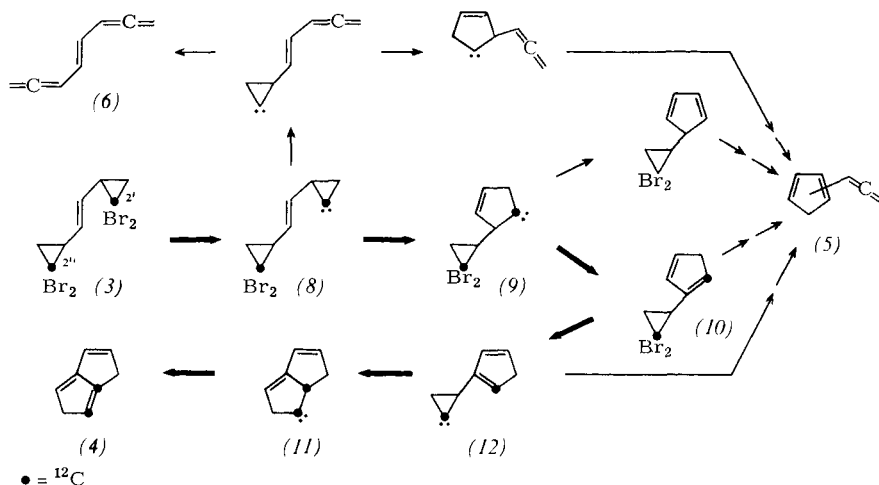


Nacheinander ablaufende Carben-Carben-Umlagerungen vom Typ (1)→(2) zum Aufbau von mehrfach anellierten ungesättigten Cyclopentan-Strukturen<sup>[2]</sup> sind nicht bekannt.



Wir fanden, daß die Umsetzung von *trans*-1,2-Bis(2,2-dibromocyclopropyl)ethen (3) mit Methyllithium als ein Hauptprodukt 1,5-Dihydropentalen (4)<sup>[3]</sup> ergibt.

Durch Addition von Dibromcarben ( $\text{CHBr}_3$ , *K-tert*-Butoxid) an *trans*-1,3,5-Hexatrien (Molverhältnis 3:3:1) wird



### 1,5-Dihydropentalen durch Tandem-Carben-Carben-Umlagerung<sup>[\*\*]</sup>

Von Udo H. Brinker und Ilona Fleischhauer<sup>[\*]</sup>

Carben-Carben-Umlagerungen mit 1,3-Kohlenstoff-(1)→(2) und anschließender 1,2-Wasserstoffverschiebung eröffnen einen einfachen Zugang zu Cyclopentadienen<sup>[1]</sup>.

[\*] Dr. U. H. Brinker, Dipl.-Chem. I. Fleischhauer  
 Abteilung für Chemie der Universität  
 Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. I. F. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium. Dr. W. Dietrich und Priv.-Doz. Dr. H. Duddeck danken wir für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.

neben dem Monoaddukt<sup>[4]</sup> (15–20%) das *trans*-1,2-Bis(2,2-dibromocyclopropyl)ethen (3) [ $\text{Fp}=92\text{--}93^\circ\text{C}$  (aus Methanol),  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=5.45\text{--}5.70$  (dd, 2 Olefin-H,  $J_{1,1'}=J_{1',2}=5 \text{ Hz}$ ,  $J_{1,2}=J_{1,1'}=2.5 \text{ Hz}$ ), 1.45–2.60 (m, 6 Cyclopropyl-H)] in 40–50% Ausbeute erhalten. Reaktion von (3) mit Methyllithium (Molverhältnis 1:2.2, Ether) bei  $-40^\circ\text{C}$  und  $-70^\circ\text{C}$  ergibt drei Hauptprodukte. Da das Reaktionsgemisch bereits bei Raumtemperatur unter Argon polymerisiert, wurde das Rohgemisch direkt hydriert ( $\text{Pt/C}$ , 10%; 1.5 h,  $-70^\circ\text{C}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ) bis  $+25^\circ\text{C}$ ). Die hierbei entstandenen Verbindungen<sup>[5]</sup> *cis*-Bicyclo[3.3.0]octan, *n*-Propylcyclopentan und *n*-Octan legen nahe, daß 1,5-Dihydropentalen (4), Propadienylcyclopentadien (5) und 1,2,4,6,7-Octapentaen (6) die Hauptprodukte der Reaktion von (3) sind.

Die Struktur von 1,5-Dihydropentalen (4) wird weiterhin dadurch sichergestellt, daß sich (4) aus dem Rohproduktgemisch mit Hexafluor-2-butan abfangen läßt (50–60% Ausbeute)<sup>[6]</sup>. Das primäre Diels-Alder-Addukt von (4) reagiert erneut mit dem Dienophil zum 1:2-Addukt (7), das bereits auf unabhängigem Weg synthetisiert wurde<sup>[6]</sup>.

Für die Bildung von (4), (5) und (6) bei der Reaktion von (3) mit Methylolithium ergeben sich folgende Möglichkeiten: 1,2,4,6,7-Octapentaen (6) dürfte durch zweifache Cyclopropylen-Allen-Umlagerung entstanden sein. Propadienylcyclopentadien (5) kann als Produkt einer Carben-Carben-Umlagerung<sup>[7]</sup> mit 1,3-Kohlenstoff- und nachfolgender 1,2-Wasserstoffverschiebung und einer zusätzlichen Cyclopropylen-Allen-Umlagerung aufgefaßt werden. Die Reihenfolge dieser konkurrierenden Umlagerungen läßt sich nicht feststellen.

Die Entstehung von (4) kann als Resultat einer Sequenz von Carben-Carben-Umlagerungen<sup>[7]</sup> und 1,2-Wasserstoffverschiebungen verstanden werden. Aus (3) wird zunächst mit nur einem Moläquivalent Methylolithium das Carben (8) erzeugt, das durch Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung (9) und durch nachfolgende 1,2-Wasserstoffverschiebung (10) ergibt. Reaktion von (10) mit dem zweiten Moläquivalent Methylolithium erzeugt (12), das nun wiederum über eine strukturell integrierte Vinylcyclopropylen-Einheit verfügt. Erneute Carben-Carben-Umlagerung (12) → (11) und anschließende 1,2-Wasserstoffverschiebung führen zu 1,5-Dihydropentalen (4). Für konsequente Carben-Carben-Umlagerungen dieses Typs schlagen wir den Begriff Tandem-Carben-Carben-Umlagerung vor.

Die Reaktion von (3) (C-2', C-2'' = <sup>12</sup>C)<sup>[8]</sup> und Umsetzung des Rohproduktgemisches mit Hexafluor-2-butan unter den angegebenen Bedingungen bestätigen diese mechanistische Interpretation. Der Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) von markiertem und nicht markiertem 3,4,9,10-Tetrakis(trifluormethyl)tetracyclo[6.2.1.1<sup>2,5</sup>.0<sup>1,6</sup>]dodeca-3,6,9-trien (7) zeigt das Fehlen der Signale bei δ = 73.1 und 45.5, die in (7) mit natürlicher Isotopenverteilung C-1 und C-2 zugeordnet wurden. C-2' und C-2'', im Edukt (3) durch fünf Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen getrennt, sind nach Tandem-Carben-Carben-Umlagerung in 1,5-Dihydropentalen (4) miteinander verknüpft.

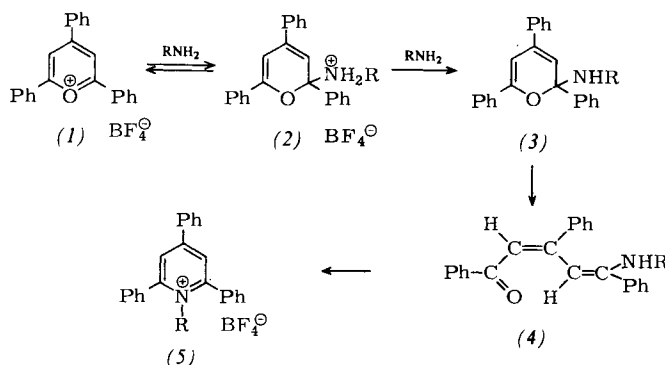
Eingegangen am 22. Oktober 1979 [Z 425]

- [1] W. M. Jones, U. H. Brinker in A. P. Marchand, R. E. Lehr: *Pericyclic Reactions*. Vol. I. Academic Press, New York 1977; L. Skattebøl, *Tetrahedron* 23, 1107 (1967); K. H. Holm, L. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2347; W. W. Schoeller, U. H. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6012 (1978).
- [2] L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 79, 41 (1979).
- [3] T. J. Katz, M. Rosenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 865 (1962); T. J. Katz, M. Rosenberger, R. K. O'Hara, *ibid.* 86, 249 (1964).
- [4] U. H. Brinker, I. Fleischhauer, *Angew. Chem.* 91, 424 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 396 (1979).
- [5] Durch Vergleich mit den Retentionszeiten authentischer Verbindungen auf zwei Glaskapillarsäulen unterschiedlicher Polarität identifiziert.
- [6] P. J. van Vuuren, Dissertation, Cornell University, Ithaca 1970; *Diss. Abstr.* 31 B, 7201 (1971). Die dort zusätzlich beschriebenen Addukte von Hexafluor-2-butan an 1,6a- bzw. 1,4-Dihydropentalen ([2 + 2]- bzw. Diels-Alder-Addukte), die durch Reaktion von 8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien mit Methylolithium erzeugt worden waren, ließen sich bei der Umsetzung von (3) weder gaschromatographisch noch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisen.
- [7] Zur Beteiligung von Carbenen oder Carbenoiden bei Vinylcyclopropylen-3-Cyclopentenyliden-Umlagerungen siehe P. Warner, S.-C. Chang, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3981; U. H. Brinker, L. König, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4738 (1979), Fußnote 4.
- [8] Synthetisiert durch <sup>12</sup>CBr<sub>2</sub>-Addition [9] an *trans*-1,3,5-Hexatrien.
- [9] Das <sup>12</sup>CBr<sub>2</sub>-Edukt <sup>12</sup>CDBr<sub>2</sub> wurde aus <sup>12</sup>CDCl<sub>3</sub> (<sup>12</sup>C-Gehalt > 99.95%, Hersteller Fa. E. Merck, Darmstadt) gewonnen; H. Soroos, J. B. Hinkamp, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1642 (1945).

## Mechanismus der Pyrylium/Pyridinium-Umwandlung; milde Bedingungen für die Gewinnung von Pyridinium-Ionen aus Aminen

Von Alan R. Katritzky, Ruben H. Manzo, Jeremy M. Lloyd und Ranjan C. Patel<sup>[\*]</sup>

<sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen haben gezeigt, daß überschüssiges *n*-Butylamin mit 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat (1) unter schneller Ringöffnung zum „vinylogenen Amid“ (4) und anschließend unter langsamem Ringschluß zum Pyridiniumsalz (5) reagiert<sup>[1]</sup>. Durch spektrophotometrische Studien der Kinetik mit zahlreichen Aminen ließ sich jetzt der Reaktionsmechanismus aufklären: Die UV-Spektren der Spezies (1), (4) und (5) sind gut zu unterscheiden.



Die Reaktionsfolge (1) → (4) verläuft basekatalysiert. Bei Aminen mit pK<sub>a</sub> > 8 wirkt überschüssiges Amin als Base. Bei Anilin sowie *m*- und *p*-Nitroanilin wird die Sequenz (1) → (4) durch NEt<sub>3</sub> beschleunigt. Bei Pyryliumsalzen mit 2- oder 6-Phenyl- oder 2- oder 6-Methylsubstituenten ist das Gleichgewicht vom Typ (1) ⇌ (4) weitgehend auf die Seite von (4) verschoben; wenn jedoch sowohl 2- als auch 6-Position durch *tert*-Butylgruppen oder anellierte Ringe besetzt sind, befinden sich beträchtliche Mengen Pyryliumsalz im Gleichgewicht.

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Reaktion von (1) mit überschüssigem *n*-Butylamin ist der Ringschluß (4), R = *n*Bu, → (5), R = *n*Bu. Dieser Schritt ist erster Ordnung bezüglich (1) und nullter Ordnung bezüglich *n*BuNH<sub>2</sub>. Die Geschwindigkeit hängt auch vom Solvens ab (in Dimethylformamid, Acetonitril und Dichlormethan wie 1:20:270).

Die Geschwindigkeit des Ringschlusses (4) → (5) variiert stark mit der Struktur des Amins. Setzt man diejenige für *n*BuNH<sub>2</sub> = 1, so gilt für Amine RCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 1.3–0.7 und für Amine RR'CHNH<sub>2</sub> 0.01–0.002, während für Anilin und *m*-Nitroanilin 0.02 bzw. 0.0007 extrapoliert wurden. Elektronenentzug behindert den Ringschluß sowohl sterisch als auch elektronisch.

Der Ringschluß (4) → (5) wird durch Säure stark katalysiert. Zusatz von Essigsäure (2 mol) zu einer Mischung von (1) und Isopropylamin (je 1 mol) nach Bildung der Zwischenstufe (4) beschleunigt die Reaktion um den Faktor 325; die Reaktion von *n*Butylamin verlief unter diesen Bedingungen so schnell, daß sie nicht gemessen werden konnte. Die AcOH-Katalyse der Reaktionen von (1) mit *i*PrNH<sub>2</sub> und PhNH<sub>2</sub> gehorcht der Michael-Menten-Kinetik und weist damit auf ein vorgelagertes Gleichgewicht des vinylogenen Amids (4) und des Katalysators mit dem protonierten vinylogenen Amid hin. Dieses setzt sich anschließend in unimolekularer Reaktion um<sup>[2]</sup>.

[\*] Prof. Dr. A. R. Katritzky, Dr. R. H. Manzo, J. M. Lloyd, Dr. R. C. Patel  
School of Chemical Sciences, University of East Anglia  
Norwich NR4 7TJ (England)