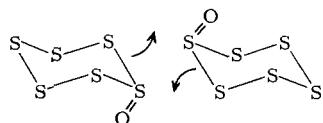


Die Bildung des zentrosymmetrischen, in freier Form allerdings noch unbekannten $S_{12}O_2$ -Moleküls aus S_6O kann mit einer dipolaren Addition erklärt werden:



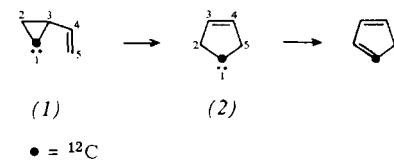
Die Sesselkonformation der sechsgliedrigen Ringe beider S_6O -Komponenten ist im $S_{12}O_2$ noch zu erkennen. Somit ist erstmals die Dimerisierung eines Schwefelringes beobachtet worden.

Arbeitsvorschrift

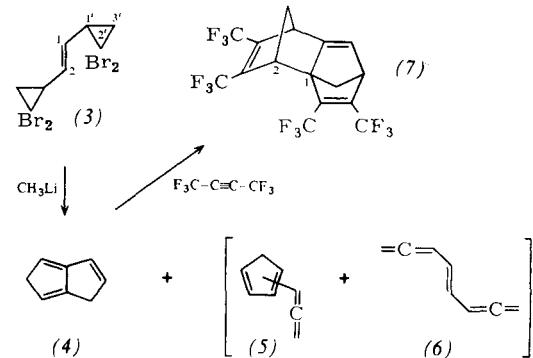
Zu 500 mg (2.40 mmol) β - S_6O ^[2], bei $-10^\circ C$ in 100 ml getrocknetem CS_2 gelöst, gibt man unter Rühren 0.5 ml frisch destilliertes $SbCl_5$ und kühlt sofort auf $-50^\circ C$ ab. Nach einer Woche sind 150 mg (10%) (1) auskristallisiert, die bei $-30^\circ C$ auf einer Glasfritte isoliert, mit *n*-Pentan ($-30^\circ C$) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden, wobei allerdings das Kristall- CS_2 entweicht. Aufbewahrung der Kristalle deshalb bei $-50^\circ C$ 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. Steudel*, 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, $\beta=114.86(4)^\circ$, $\rho_{\text{rel}}=2.29$ g·cm $^{-3}$ ($-115^\circ C$), $Z=2$. 3020 bei $-115^\circ C$ gemessene Reflexe (Syntex P2₁), $R=0.046$ (anisotrope Temperaturfaktoren).
- [5] *A. Kutoglu, E. Hellner*, Angew. Chem. 78, 1021 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 965 (1966).

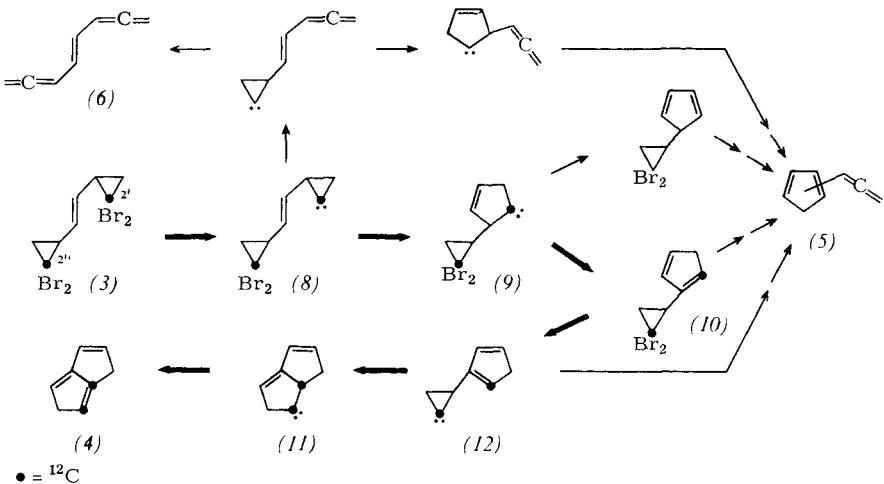


Nacheinander ablaufende Carben-Carben-Umlagerungen vom Typ (1) \rightarrow (2) zum Aufbau von mehrfach anellierten ungesättigten Cyclopentan-Strukturen^[2] sind nicht bekannt.



Wir fanden, daß die Umsetzung von *trans*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (3) mit Methylolithium als ein Hauptprodukt 1,5-Dihydropentalen (4)^[3] ergibt.

Durch Addition von Dibromcarben (CHBr₃, K-*tert*-Butoxid) an *trans*-1,3,5-Hexatrien (Molverhältnis 3:3:1) wird



1,5-Dihydropentalen durch Tandem-Carben-Carben-Umlagerung^[**]

Von *Udo H. Brinker und Ilona Fleischhauer*^[*]

Carben-Carben-Umlagerungen mit 1,3-Kohlenstoff-(1) \rightarrow (2) und anschließender 1,2-Wasserstoffverschiebung eröffnen einen einfachen Zugang zu Cyclopentadienen^[1].

[*] 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}C -NMR-Spektren.

neben dem Monoaddukt^[4] (15–20%) das *trans*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (3) [Fp = 92–93 °C (aus Methanol), ^1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta=5.45$ –5.70 (dd, 2 Olefin-H, $J_{1,1'}=J_{1,2}=5$ Hz, $J_{1,2}=J_{1,1''}=2.5$ Hz), 1.45–2.60 (m, 6 Cyclopropyl-H)] in 40–50% Ausbeute erhalten. Reaktion von (3) mit Methylolithium (Molverhältnis 1:2.2, Ether) bei $-40^\circ C$ und $-70^\circ C$ ergibt drei Hauptprodukte. Da das Reaktionsgemisch bereits bei Raumtemperatur unter Argon polymerisiert, wurde das Rohgemisch direkt hydriert (Pt/C, 10%; 1.5 h, $-70^\circ C$ ($-40^\circ C$) bis $+25^\circ C$). Die hierbei entstandenen Verbindungen^[5] *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-butin absängen läßt (50–60% Ausbeute)^[6]. Das primäre Diels-Alder-Addukt von (4) reagiert erneut mit dem Dienophil zum 1:2-Addukt (7), das bereits auf unabhängigem Weg synthetisiert wurde^[6].

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 Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung entstanden sein. Propadienylcyclopentadien (5) kann als Produkt einer Carben-Carben-Umlagerung^[7] mit 1,3-Kohlenstoff- und nachfolgender 1,2-Wasserstoffverschiebung und einer zusätzlichen Cyclopropyliden-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^[7] 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 Vinylcyclopropyliden-Einheit verfügt. Erneute Carben-Carben-Umlagerung (12)→(11) und anschließende 1,2-Wasserstoffverschiebung führen zu 1,5-Dihydropentalen (4). Für konsekutive Carben-Carben-Umlagerungen dieses Typs schlagen wir den Begriff Tandem-Carben-Carben-Umlagerung vor.

Die Reaktion von (3) (C-2', C-2'' = ¹²C)^[8] und Umsetzung des Rohproduktgemisches mit Hexafluor-2-butin unter den angegebenen Bedingungen bestätigen diese mechanistische Interpretation. Der Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren (CDCl₃) von markiertem und nicht markiertem 3,4,9,10-Tetrakis(trifluormethyl)tetracyclo[6.2.1.1^{2,5}.0^{1,6}]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.

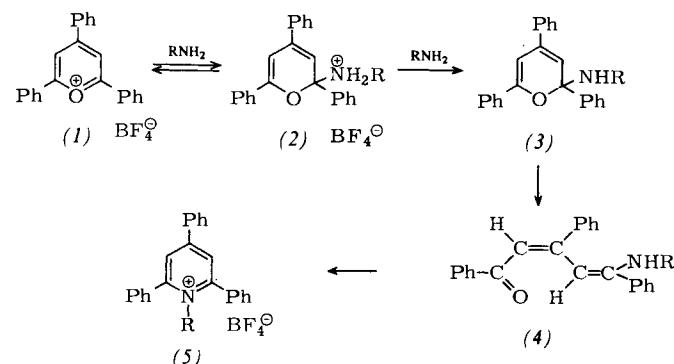
Eingegangen am 22. Oktober 1979 [Z 425]

- [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-butin 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 ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen.
- [7] Zur Beteiligung von Carbenen oder Carbenoiden bei Vinylcyclopropyliden-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 ¹²CB₂-Addition [9] an *trans*-1,3,5-Hexatrien.
- [9] Das ¹²CB₂-Edukt ¹²CDBr₃ wurde aus ¹²CDCl₃ (¹²C-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^[*]

¹³C-NMR-Untersuchungen haben gezeigt, daß überschüssiges *n*-Butylamin mit 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat (1) unter schneller Ringöffnung zum „vinylogen Amid“ (4) und anschließend unter langsamem Ringschluß zum Pyridiniumsalz (5) reagiert^[1]. 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 $pK_a > 8$ wirkt überschüssiges Amin als Base. Bei Anilin sowie *m*- und *p*-Nitroanilin wird die Sequenz (1)→(4) durch NEt₃ 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*BuNH₂. 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*BuNH₂ = 1, so gilt für Amine RCH₂NH₂ 1.3–0.7 und für Amine RR'CHNH₂ 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*PrNH₂ und PhNH₂ gehorcht der Michael-Menten-Kinetik und weist damit auf ein vorgelagertes Gleichgewicht des vinylogen Amids (4) und des Katalysators mit dem protonierten vinylogen Amid hin. Dieses setzt sich anschließend in unimolekularer Reaktion um^[2].

[*] 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)