

genwart von (1) in Einklang. Die [2:1]-Addukte sind in untergeordneter Menge in den Rohprodukten der Reaktion von (1) mit TCNE, selbst bei Anwendung der doppelten Menge an (1), zu finden. Verbindungen vom Typ (2) mit Sauerstoff statt Schwefel reagieren unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen nicht mit TCNE.

Arbeitsvorschrift

10 mmol (1)^[4] und 1.28 g (10 mmol) TCNE werden in 25 ml wasserfreiem Xylol unter N₂-Atmosphäre 48 h auf 120–130 °C (Bad) erhitzt. Aus dem nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum verbleibenden kristallinen Produktgemisch werden die 4,4-Bis(trifluormethyl)-4H-1,3,5-thiadiazine (3) durch fraktionierendes Digerieren mit Ligroin (Fraktion 90–110 °C) erhalten.

Eingegangen am 17. Dezember 1979

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 571]

- [1] W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little, C. G. Krespan, J. Am. Chem. Soc. 80, 2783 (1958); D. N. Dhar, Chem. Rev. 67, 611 (1967).
 [2] R. M. Scribener, G. N. Sausen, W. W. Prichard, J. Org. Chem. 25, 1440 (1960); J. E. Franz, R. K. Howe, H. K. Pearl, ibid. 41, 620 (1976); K. Burger, H. Schickaneder, M. Pinzel, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 30.
 [3] H. C. Berk, J. E. Franz, J. Org. Chem. 44, 2395 (1979).
 [4] K. Burger, R. Ottinger, J. Albanbauer, Chem. Ber. 110, 2114 (1977).
 [5] Aufnahmen: Jeol C 60 HL, 56.45 MHz; Lösungsmittel: Tetrahydrofuran; externer Standard: Trifluoressigsäure.
 [6] a) S. Meyerson, J. D. McCollum, P. N. Rylander, J. Am. Chem. Soc. 83, 1401 (1961); b) K. Biemann, Angew. Chem. 74, 102 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 98 (1962); c) H. Budzikiewicz, J. I. Brauman, C. Djerassi, Tetrahedron 21, 1855 (1965).

¹³C-NMR-Untersuchung protonierter Thioketone in Supersäuren: Bedeutung von Mercaptocarbenium-Ionen^[**]

Von George A. Olah, Tadashi Nakajima und G. K. Surya Prakash^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Thioketone sind im allgemeinen weit weniger gut untersucht als Ketone^[1], und es gibt auch nur sehr wenige ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Thiocarbonylgruppe^[2,3].

Wir berichten über ¹³C-NMR-Studien an einer Reihe von Thioketonen (1)^[2,4] und deren Protonierungsprodukten (2) in Supersäuren^[5]. Die chemischen Verschiebungen dieser Spezies und ihrer Sauerstoff-Analoga (3) bzw. (4) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; außerdem sind die ¹³C-chemischen Verschiebungen der sterisch gehinderten Selenoketone (5e) und (5g) aufgeführt^[6].

Im allgemeinen ist das Thiocarbonyl-C-Atom in (1) um 35–63 ppm gegenüber dem analogen Carbonyl-C-Atom in (3) entschirmt; dies gilt für aromatische und aliphatische Systeme. Bei protonierten Thioketonen (2) nimmt die Entschirmung der C=S⁺H-Atome relativ zu den C=S-Atomen in (1) drastisch ab; bei den protonierten aromatischen Thioketonen (2i) und (2k) wird sogar eine Abschirmung (ca. 12 ppm) gegenüber den neutralen Edukten (1i) bzw. (1k) beobachtet. Dieser Effekt kann nur durch eine signifikante Betei-

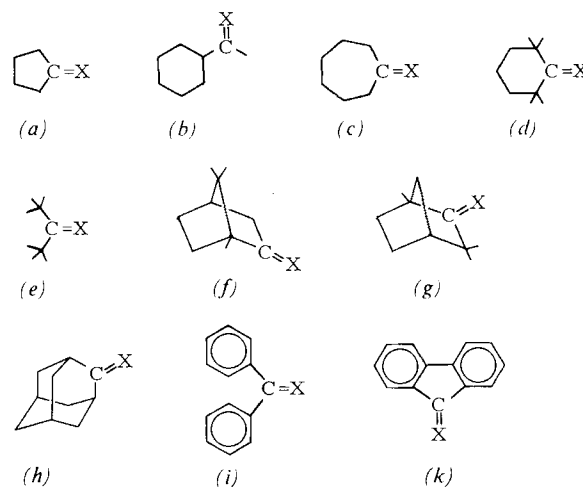
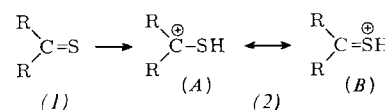


Tabelle 1. ¹³C-NMR-Daten [a] von Thioketonen (1), Ketonen (3), Selenoketonen (5) sowie protonierten Thioketonen (2) und Ketonen (4).

Verb.	C=X (1) C=S [b]	(2) C=S ⁺ H [c]	(3) C=O [b]	(4) C=O ⁺ H [c]	(5) C=Se [b]
(a)		285.0	215.5	260.5	
(b)	262.7	279.3	212.7	249.4	
(c)	261.4	282.7	205.8	253.4	
(d)	279.8	300.4	222.3	263.1	
(e)	279.8	298.5	216.0	259.4	291.4
(f)	273.2 [d]	284.4	216.7	253.8	
(g)	281.8	291.2	224.4	257.2	291.7
(h)	272.5	286.0	219.9	257.2	
(i)	240.1	228.0	195.2	211.9	
(k)	229.5	217.0	195.0	205.5	

[a] δ-Werte, Tetramethylsilan extern. [b] In CDCl₃ bei Raumtemperatur. [c] In FSO₃H·SbF₅/SO₂ClF oder FSO₃H/SO₂ClF bei –70 °C. [d] Vgl. [3a].

ligung der Mercaptocarbeniumform (A) erklärt werden; aufgrund der veränderten Bindungsordnung verringert sich der entschirmende Effekt. Die Abschirmung bei protonierten aromatischen Thioketonen (2) ist auf die ausgedehnte Ladungsdelokalisierung^[7] in den aromatischen Ring zurückzuführen, die durch die Mercaptocarbeniumform möglich wird. Bei protonierten Ketonen (4) ist der Beitrag einer Hydroxycarbeniumform dagegen klein^[8].



Versuche zur Korrelation der ¹³C-chemischen Verschiebungen der Thiocarbonyl-C-Atome und der entsprechenden Carbonyl-C-Atome blieben weitgehend erfolglos; dies demonstriert die Bedeutung sterischer Effekte. Ausgezeichnete Korrelationen wurden jedoch früher bei sterisch relativ ungehinderten Thioharnstoffen und Thiocyanaten etc. gefunden^[3b,c].

Die starke Entschirmung des Thiocarbonyl-C-Atoms relativ zum Carbonyl-C-Atom ist recht interessant, wenn man die relativen Dipolmomente von C=S- und C=O-Bindungen und die relativen Elektronegativitäten von Schwefel und Sauerstoff berücksichtigt^[9]. Es ist argumentiert worden, daß Beiträge zum paramagnetischen Term (σp) dieses Verhalten verursachen^[3]. Der paramagnetische Term σp ist der mittleren Anregungsenergie (ΔE) umgekehrt proportional, und ΔE ist für >C=S-Bindungen beträchtlich kleiner als für >C=O-Bindungen. Diese Vorstellung wird auch durch den

[*] Prof. Dr. G. A. Olah, Dr. T. Nakajima, Dr. G. K. S. Prakash
 Hydrocarbon Research Institute and Department of Chemistry
 University of Southern California, University Park
 Los Angeles, California 90007 (USA)

[**] Stabile Carbokationen, 227. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt. G. A. O. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für einen Senior U. S. Scientist Award und Prof. P. v. R. Schleyer für stimulierende Diskussionen. – 226. Mitteilung: G. A. Olah, M. I. Watkins, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 77, 703 (1980).

Befund gestützt, daß Thioketone (1) stärker farbig sind als Ketone und die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge bei höheren Wellenlängen als bei Ketonen (3) stattfinden^[3]. Die durch einfache Hückel-MO-Rechnungen erhaltenen π -Elektronendichten^[3c] konnten jedoch den Trend bei den ^{13}C -chemischen Verschiebungen von Thioharnstoffen nicht reproduzieren.

Diese Art Entschirmung scheint bei Selenoketonen (5) noch stärker ausgeprägt zu sein. So sind die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der $\text{C}=\text{Se}$ -Atome bei Di-*tert*-butylselenoketon (5e) und Selenofenchon (5g) die höchsten, die bisher bei neutralen Molekülen beobachtet wurden. Alle unsere Versuche zur Protonierung von Selenoketonen mit Supersäuren unter vielerlei Bedingungen führten nur zu polymerem Material.

Thioketone mit α -Wasserstoffatomen neigen zur Bildung der Thioenolform^[1]; deshalb mußten die Spektren von Cyclohexylmethylthiokeeton (1b) und Cycloheptanthion (1c) unmittelbar nach der Synthese aufgenommen werden. Cyclopentanthion (1a) enolisiert, bevor die Aufnahme möglich ist. Solche Thienole lassen sich jedoch ebenfalls protonieren.

Eingegangen am 22. April 1980 [Z 572a]

- [1] R. Mayer, J. Morgenstern, J. Fabian, *Angew. Chem.* 76, 157 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3, 277 (1964).
 [2] a) J. B. Stothers: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York 1972; b) G. C. Levy, G. L. Nelson: *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*. Wiley-Interscience, New York 1972; c) E. Breitmaier, W. Voelter: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. Verlag Chemie, Weinheim 1974.
 [3] a) P. V. Demarco, D. Doddrell, E. Wenkert, *Chem. Commun.* 1969, 1418; b) H. O. Kalinowski, H. Kessler, *Angew. Chem.* 86, 43 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 90 (1974); c) *Org. Magn. Reson.* 6, 305 (1974).
 [4] a) A. Ohno, K. Nakamura, Y. Nakazima, S. Oka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 2403 (1975); b) C. P. Klages, J. Voss, *J. Chem. Res.* 1977, 1828.
 [5] Alle Thioketone wurden in $\text{FSO}_3\text{H}:\text{SbF}_5/\text{SO}_2/\text{ClF}$ vollständig protoniert; die Thiolprotonen gaben ^1H -NMR-Signale bei $\delta \approx 6.5\text{--}7.0$.
 [6] T. G. Beck, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly, F. Guziec, Jr., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2079 (1976).
 [7] Die chemischen Verschiebungen der α - bzw. p -C-Atome in (2i) und (2k) wurden um $\delta = 145$ bzw. 138 beobachtet, d. h. sie sind gegenüber denen der entsprechenden C-Atome in den Thioketonen (1i) und (1k) beträchtlich entschirmt.
 [8] G. Liang, Ph. D. Dissertation, Case Western Reserve University 1973.
 [9] M. Karplus, T. P. Das, *J. Chem. Phys.* 34, 1683 (1961).

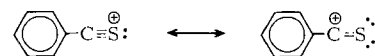
Thiobenzoyl-Kationen^[**]

Von George A. Olah, G. K. Surya Prakash
und Tadashi Nakajima^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Im Gegensatz zu den vielen chemischen und spektroskopischen Untersuchungen^[1] über Acyl-Kationen blieben Thioacyl-Kationen praktisch unerforscht, obwohl sie als Zwischenstufen der Friedel-Crafts-Reaktion von Thiobenzoylchloriden, Thiocarbamoylchloriden, *O*-Aryl-chlor(thioformiaten) und *S*-Alkyl- sowie *S*-Aryl-chlor(thioformiaten) mit Benzol^[2] postuliert worden sind. Die einzige Synthese eines Thioacyl-Kations teilten Lindner und Karmann^[3] 1968 mit. Sie stellten Thiobenzoyl-hexafluoroantimonat durch Reaktion von Thiobenzoylchlorid mit Silberhexafluoroantimonat in SO_2 her. Schlüssige Spektraldaten für das Thiobenzoyl-Kation (1a) wurden nicht aufgeführt; die Struktur wurde aus der CS -Streckschwingung bei 1332 cm^{-1} (Thiobenzoylchlorid

(2a): 1250 cm^{-1}), Leitfähigkeitsdaten und der Fähigkeit der Spezies abgeleitet, Benzol in Thiobenzophenon umzuwandeln. Lindner und Karmann^[3] konstatierten außerdem, daß „das $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}]^+$ -Kation sich damit im wesentlichen durch zwei mesomere Grenzformen beschreiben läßt, denen etwa gleiche Bedeutung zukommt, so daß im Mittel etwa eine $\text{C}=\text{S}$ -2.5fach-Bindung vorliegt“.



In Fortführung unserer Untersuchungen an Acyl-Kationen gelang uns die Herstellung und ^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Stammverbindung (1a) und der substituierten Thiobenzoyl-Kationen (1b)–(1g). Versuche^[4] zur Erzeugung von Thioacyl-Kationen durch Spaltung protonierter Alkyl- und Aryldithioester und Dithiosäuren in Supersäuren unter verschiedenen Bedingungen blieben erfolglos. Einige der protonierten Dithiosäuren waren bis 100°C im supersauren Medium stabil^[4a].

Thiobenzoylchloride (2) sind gut charakterisiert^[5], während ihre aliphatischen Analoga mit Ausnahme einiger Perfluor-Derivate noch unbekannt sind. Wir versuchten deshalb, Thiobenzoyl-Kationen (1) aus den gut zugänglichen^[5] Thiobenzoylchloriden zu erzeugen. Experimente zur Bildung des Thiobenzoyl-Kations (1a) durch Ionisierung von Thiobenzoylchlorid (2a) in $\text{FSO}_3\text{H}:\text{SbF}_5/\text{SO}_2$ - und in SbF_5/SO_2 -Lösung blieben erfolglos; statt (1a) wurde eine komplizierte Produktmischung erhalten (^{13}C -NMR-Befund). Die zur Synthese von Acyliumsalzen bewährte metathetische Reaktion^[1] mit Silbersalzen, die auch Lindner und Karmann^[3] anwendeten, erwies sich als generell geeignet zur Erzeugung von Thiobenzoyl-Kationen (1). Das entsprechende Chlorid (2)^[5b] wurde mit der 1.1fachen stöchiometrischen Menge von frisch hergestelltem AgSbF_6 in SO_2 -Lösung bei -78°C umgesetzt. Beim Erwärmen der Lösung auf -20°C fiel AgCl aus, und die Lösung färbte sich burgunderrot.

Das 20 MHz - ^{13}C -NMR-Spektrum der (1a)-Lösung unterscheidet sich deutlich von dem des Thiobenzoylchlorids (2a)^[6]. Das Thiocarbonyl-Signal von (1a) tritt bei $\delta = 195.5$ auf, d. h. das Thiocarbonyl-C-Atom ist um ca. 6.5 ppm stärker abgeschirmt als im Chlorid (2a)^[5b]. Diese Beobachtung zusammen mit der bemerkenswerten Hochfeldverschiebung von C-1 [$\approx 30\text{ ppm}$ bezüglich (2)] sowie die kräftige Entschirmung von C-2,6 und C-4 sind sichere Beweise für die Bildung des Thiobenzoyl-Kations (1a) und die beträchtliche Delokalisierung der positiven Ladung in die Phenylgruppe, wobei sich Thioketen-ähnliche Resonanzformen bilden. Der Vergleich der ^{13}C -Spektren von (1a) und dem Benzoyl-Kation^[1] zeigt Ähnlichkeiten beider Spezies, doch sind das Carbonyl-C-Atom und C-1 im Benzoyl-Kation um 51 bzw. 25 ppm gegenüber denen in (1a) abgeschirmt. Die Entschirmung des Thiocarbonyl-C-Atoms relativ zum Carbonyl-C-Atom läßt sich leicht durch paramagnetische Beiträge^[7] und durch die mangelnde Beteiligung einer „Sulfonium“-Grenzform ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{S}^+$) im Thiobenzoyl-Kation (1a) rationalisieren.

Wir haben zusätzlich eine Reihe von Thiobenzoyl-Kationen (1b)–(1g) mit elektronenabgebenden und elektronenanziehenden Substituenten im Ring erzeugt. Ihre ^{13}C -NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die chemische Verschiebung des Thiocarbonyl-C-Atoms reicht von $\delta = 198.3$ in (1b) und (1c) bis 191.8 in (1g), d. h. sie variiert um 7.5 ppm. Einen Bereich von 12 ppm umfaßt die Verschiebung von C-1 in diesen Spezies. Es besteht allerdings keine lineare Korrelation^[8] der chemischen Verschiebung der Thiocarbonyl-C-Atome mit den σ^+ -Parametern der

[*] Prof. Dr. G. A. Olah, Dr. G. K. S. Prakash, Dr. T. Nakajima
Hydrocarbon Research Institute, University of Southern California
University Park, Los Angeles, California 90007 (USA)

[**] Stabile Carbokationen, 229. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health und der National Science Foundation unterstützt. – 228. Mitteilung: G. A. Olah, G. K. S. Prakash, A. L. Berrier, G. Liang, *Nouveau J. Chim.*, im Druck.