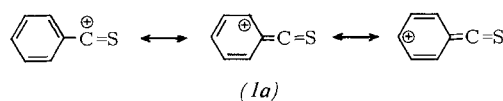


Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Verschiebungen [a] substituierter Thiobenzoyl-Kationen (1) in SO_2 bei -65°C .

Kation	X	$-\text{C}^+=\text{S}$	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	andere
(1b)	4-OCH ₃	198.3	103.1	146.6	119.1	173.8	119.1	146.6	CH ₃ = 58.7
(1c)	4-CH ₃	198.3	109.6	143.3	133.1	161.70	133.1	142.3	CH ₃ = 24.8
(1d)	2-CH ₃	197.2	113.4	158.5	133.4	145.4	129.4	143.5	CH ₃ = 21.8
(1a)	H	195.5	113.1	143.3	131.8	145.3	131.8	143.3	
(1e)	4-Cl	195.1	111.6	144.0	132.7	153.2	132.7	144.0	
(1f)	4-F	195.5	109.8	147.8	121.0	173.2	121.0	147.8	
				$J(\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{F}) =$ 13.7 Hz	$J(\text{C}-\text{C}-\text{F}) =$ 22.4 Hz	$J(\text{C}-\text{F}) =$ 279.3 Hz	$J(\text{C}-\text{C}-\text{F}) =$ 22.4 Hz	$J(\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{F}) =$ 13.7 Hz	
(1g)	4-CF ₃	191.8	115.9	143.7	127.8	161.6	127.8	143.7	CF ₃ = 122.2 $J(\text{C}-\text{F}) = 271.0$ Hz
						$J(\text{C}-\text{C}-\text{F}) =$ 37.0 Hz			

[a] δ -Werte, Tetramethylsilan extern.

Substituenten am aromatischen Ring. Selbst bei *p*-F- und *p*-Cl-substituierten Thiobenzoyl-Kationen (1f) bzw. (1e) wird die positive Ladung noch wesentlich durch Rückbindung der Halogenatome über *p*-chinoide Formen in Einklang mit der Bedeutung von Thioketen-ähnlichen Formen stabilisiert.



Durch die vorliegende ^{13}C -NMR-Studie konnten Thiobenzoyl-Kationen erstmals in Supersäuren charakterisiert werden. Der Beitrag der Thioketen-ähnlichen Resonanzformen ist signifikant, während – im Gegensatz zu Benzoyl-Kationen – der Beitrag der Sulfonium-ionen-ähnlichen Resonanzformen vernachlässigt werden kann.

Eingegangen am 22. April 1980 [Z 572b]

- [1] G. A. Olah, A. Germain, A. M. White in G. A. Olah, P. v. R. Schleyer: Carbenium Ions. Vol. 5. Wiley-Interscience, New York 1976, S. 2049 ff.
- [2] H. Viola, S. Scheithauer, R. Mayer, Chem. Ber. 101, 3517 (1968).
- [3] E. Lindner, H. G. Karmann, Angew. Chem. 80, 567 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 548 (1968).
- [4] a) G. A. Olah, A. T. Ku, J. Org. Chem. 35, 331 (1970); b) G. A. Olah, A. T. Ku, A. M. White, ibid. 34, 1827 (1969).
- [5] a) K. T. Potts, C. Sapino in S. Patai: The Chemistry of Acyl Halides. Wiley-Interscience, New York 1952, S. 350 ff.; b) R. Mayer, S. Scheithauer, Chem. Ber. 98, 1418 (1965).
- [6] Thiobenzoylchlorid (2a), ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 202.3$ (C=S), 142.8 (C-1), 132.7 (C-2,6), 132.4 (C-4), 130.5 (C-3,5).
- [7] 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. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 90 (1974); c) Org. Magn. Reson. 6, 305 (1974); d) G. A. Olah, T. Nakajima, G. K. S. Prakash, Angew. Chem. 92, 837 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 10 (1980).
- [8] Im Hinblick auf die Ähnlichkeit der ^{13}C -Verschiebungen des Thiocarbonyl-C-Atoms in den so verschieden substituierten Kationen (1).

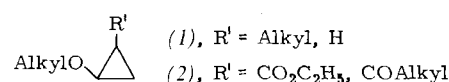
Donor-acceptor-substituierte Cyclopropane: Synthese und Ringöffnung zu 1,4-Dicarbonylverbindungen^[**]

Von Hans-Ulrich Reißig und Elisabeth Hirsch^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Cyclopropane spielen eine zunehmend wichtige Rolle beim Aufbau von Kohlenstoffgerüsten^[1]. Über die Nützlichkeit von „Oxycyclopropanen“ (1) und (2) wurde kürzlich zusammenfassend berichtet^[2]. Besonders vielseitig scheinen die aus Diazocarbonylverbindungen und Alkylenolethern erhaltene

keit von „Oxycyclopropanen“ (1) und (2) wurde kürzlich zusammenfassend berichtet^[2]. Besonders vielseitig scheinen die aus Diazocarbonylverbindungen und Alkylenolethern erhaltene



Folgende Nachteile schränken jedoch die Anwendungsbreite von (2) ein: 1. die (2) zugrundeliegenden Alkylenolether sind häufig nur unter scharfen Bedingungen (meist Acetalpyrolyse bei 160–200 °C) und nicht regioselektiv zu erhalten; 2. die Ausbeute an (2) beträgt nur etwa 50%; 3. die Ringöffnung muß im stark sauren Medium (1 M oder konz. Salzsäure) vorgenommen werden.

Silylenolether (3) sind dagegen durch vergleichsweise milde Methoden oft regioselektiv zugänglich^[3]. Durch deren

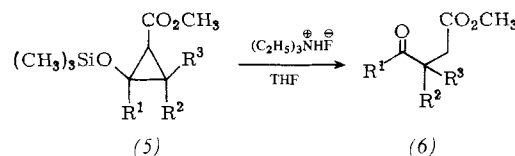
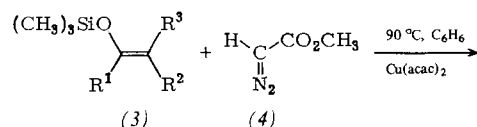


Tabelle 1. Synthetisierte Siloxycyclopropan-carbonsäure-methylester (5) und 4-Oxo-alkansäure-methylester (6).

R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%]	(5) [a] Kp [°C/Torr]	(6) Ausb. [%]
a	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	87	65/0.1	83
b	H	CH ₃	66	80/20	89
c	H	—(CH ₂) ₄ —	58	80/0.05	80
d	H	—(CH ₂) ₅ —	75	100/0.05	93
e	—(CH ₂) ₃ —	H	71	70/0.01	80
f	—(CH ₂) ₄ —	H	75	90/0.01	83
g	—(CH ₂) ₅ —	H	76	100/0.01	78
h	—(CH ₂) ₄ —	OSi(CH ₃) ₃	55	100/0.01	67 [d]

R³ = OH

[*] Dr. H.-U. Reißig, E. Hirsch
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[a] *cis/trans*-Gemisch. [b] Isolierte Ausbeuten nach Kugelrohrdestillation; alle neuen Verbindungen ergaben befriedigende Verbrennungsanalysen und passende Spektren. [c] Badtemperatur. [d] Ausbeute des NMR-spektroskopisch reinen Rohprodukts.

kupfersalz-katalysierte Cyclopropanierung mit Methyl-diazoacetat (4) erhielten wir die siloxy-substituierten Cyclopropane (5) in guten, synthetisch brauchbaren Ausbeuten (Tabelle 1)^[4]. Die in geringer Menge aus Methoxycarbonylcarben gebildeten Dimere – Fumarsäure- und Maleinsäure-dimethylester – konnten leicht mittels Filtration durch Aluminiumoxid entfernt werden.

Die Abspaltung der Trimethylsilylgruppe unter Ringöffnung des Cyclopropanes zu den 1,4-Dicarbonylverbindungen (6) gelingt glatt unter praktisch neutralen Bedingungen mit Fluorid-Ionen^[5]. Am bequemsten läßt sich (6) mit dem leicht herstellbaren Triethylammoniumfluorid^[6] freisetzen. Diese schonende Methode (1 h, 25 °C, Tetrahydrofuran) ermöglichte auch die problemlose Synthese der Aldehydestere (6b-d) und des Alkohols (6h).

Arbeitsvorschrift

(5a): Zu einer auf 90 °C gehaltenen Suspension von Kupfer(II)-pentandionat in 2.00 g (11.6 mmol) (3a) werden in 3 h 1.28 g (12.8 mmol) Methyl-diazoacetat (4) (in 50 ml wasserfreiem Benzol) getropft. Nach dem Abkühlen und Abziehen des Lösungsmittels wird in Pentan aufgenommen und durch eine mit 35 g Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe III) gefüllte Säule filtriert. Beim Einengen des Eluats verbleiben 2.58 g (91%) (5a) als farbloses, NMR-spektroskopisch reines Öl. Kugelrohrdestillation bei 65 °C/0.1 Torr ergibt 2.47 g (87%) analysenreines (5a).

Eingegangen am 24. März 1980 [Z. 573]

- [1] Übersicht: R. V. Stevens, *Acc. Chem. Res.* 10, 193 (1977); S. Danishefsky, *ibid.* 12, 66 (1979); D. Seebach, *Angew. Chem.* 91, 259 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 239 (1979), zit. Lit.
[2] E. Wenkert, *Acc. Chem. Res.* 13, 27 (1980).
[3] G. Stork, P. F. Hudrik, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4462, 4464 (1967); H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall, H. D. Olmsted, *J. Org. Chem.* 34, 2324 (1969); neue Methoden siehe R. D. Miller, D. R. McKean, *Synthesis* 1979, 730; G. A. Olah, B. G. B. Gupta, S. C. Narang, R. Malhotra, *J. Org. Chem.* 44, 4272 (1979), zit. Lit.
[4] Bei den Reaktionen von (3a) und (3f) mit Ethyl-diazoacetat wurden nicht die Cyclopropane, sondern direkt die entsprechenden γ -Ketoester erhalten: R. LeGoaller, J.-L. Pierre, C. R. Acad. Sci. Ser. C 276, 193 (1973); die Arbeit enthält keine experimentellen Details.
[5] Erste synthetische Nutzung der hohen Affinität des Fluorid-Ions gegenüber Silicium: E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 6190 (1972).
[6] S. Hünig, G. Wehner, *Synthesis* 1975, 180.

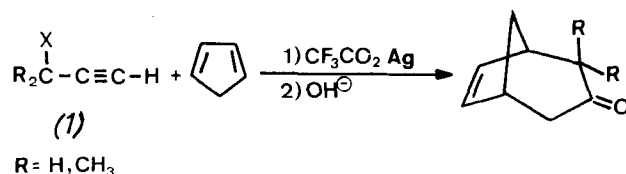
Konkurrenz zwischen [3+4]- und [2+4]-Cycloadditionen von Allenylkationen^[**]

Von Herbert Mayr und Inge K. Halberstadt^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Kationische Cycloadditionen gewinnen für die präparative Chemie zunehmend an Bedeutung. Während [3+4]-Cycloadditionen^[1] von Allylkationen bereits eines der wichtigsten Syntheseprinzipien für siebengliedrige Carbocyclen sind^[2], ist es kürzlich zum ersten Mal gelungen, ein aus einem Vinylderivat erzeugtes Vinylkation in einer [2+2]-Cycloaddition an Cyclohexen zu addieren^[3]. Die Cyclodimerisierung von Acetylenen und Allenen zu Cyclobutanen verläuft ebenfalls über Vinylkationen^[4].

Wir zeigten kürzlich, daß beim Behandeln von Propargylhalogeniden (1) und Cyclopentadienen mit äquimolaren Mengen Silbertrifluoracetat [3.2.1]-Bicyclen entstehen, und deu-



teten diese Reaktion durch [3+4]-Cycloaddition intermediärer Allenylkationen^[5].

Wir fanden jetzt, daß sich trisubstituierte Allenylkationen einfacher aus Propargylhalogeniden (3) und katalytischen Mengen Zinkchlorid erzeugen lassen; der Cycloadditionstyp hängt dabei von der Art der Substituenten ab.

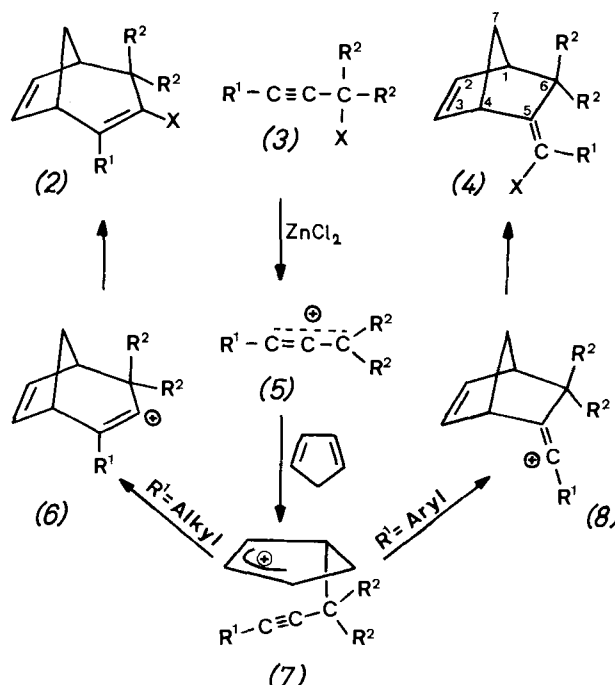
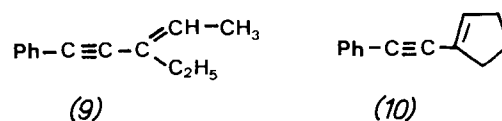


Tabelle 1. Additionsprodukte (2) und (4) von Propargylhalogeniden (3) an Cyclopentadien [a].

	R ¹	R ²	X	Ausb. [%]		Kp [°C/ Torr] [b] Fp [°C]
				(2)	(4)	
<i>a</i>	CH ₃	CH ₃	Cl	36	—	37/0.05
<i>b</i>	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	28	—	90–95/15
<i>c</i>	C ₆ H ₅	CH ₃	Cl	—	65	79–80
<i>d</i>	C ₆ H ₅	CH ₃	Br	—	24	81.5–82.5
<i>e</i> [c]	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	—	35	110–115/0.02
<i>f</i>	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	CH ₃	Cl	—	38	74–75.5
<i>g</i>	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	CH ₃	Cl	—	40	101–102
<i>h</i> [d]	C ₆ H ₅	[e]	Cl	—	20	77–78.5

[a] Alle Reaktionsprodukte wurden durch IR-, NMR-, MS- und CH-Analyse gesichert. [b] Badtemperatur. [c] Nebenprodukt: 4% (9). [d] Nebenprodukt: 7% (10). [e] —R²—R²— = —(CH₂)₄—.

So entstanden aus (3a–h) und Cyclopentadien (Molverhältnis 1:1–2) bei –30 bis –50 °C in Gegenwart von Zinkchlorid-Ether, einem in Dichlormethan löslichen Komplex, die Vinylhalogenide (2a, b) und (4c–h) in 20–65% Ausbeute



(Tabelle 1). Außer höhermolekularen Verbindungen wurden als Nebenprodukte lediglich die Enine (9) und (10) beobachtet, die durch Chlorwasserstoff-Eliminierung aus (3e) bzw.

[*] Dr. H. Mayr, I. K. Halberstadt
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Vorgetragen auf dem 1st European Symposium on Organic Chemistry, Köln, August 1979. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.