

[2] Zur Begünstigung des Wasserstoff-Lithium-Austausches durch ein γ -ständiges N-Atom vgl. z.B. R. L. Vaulx, W. H. Puterbaugh u. C. R. Hauser, J. Org. Chem. 29, 3514 (1964).

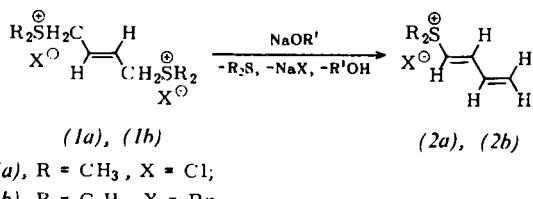
[3] Nachweis durch dünnenschichtchromatographische Proben, die in Abständen dem Reaktionsgemisch entnommen wurden.

[4] Die bisher bekannten cycloadditionsfähigen Allyl-Anionen weisen schwer abbaubare Substituenten auf: R. Eidenschink u. Th. Kauffmann, Angew. Chem. 84, 292 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 292 (1972); G. Boche u. D. Martens, Angew. Chem. 84, 768 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 724 (1972).

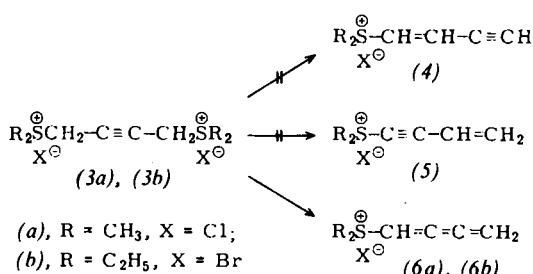
Butatrienylsulfoniumsalze in Lösung^[**]

Von Heinz Braun, Gottfried Strobl und Hannelore Gotzler^[*]

Die S,S,S',S' -Tetraalkyl-2-butenylen-disulfoniumsalze (1) ergeben mit äquimolaren Mengen Alkalimetallalkoholat in Alkohol die kristallinen Butadienylsulfoniumsalze (2)^[1].



Wir haben die entsprechende Reaktion der Butinylen-disulfoniumsalze (3) untersucht, die bei analogem Verlauf die Buteninylsulfoniumsalze (4) und/oder (5) und/oder die Butatrienylsulfoniumsalze (6) liefern sollte.



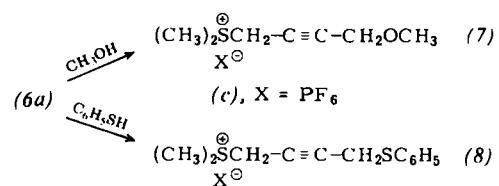
Bei Raumtemperatur ergibt die Reaktion von (3) mit Alkoholaten allerdings ausschließlich polymeres Material. Bei -40°C entstehen farblose Lösungen ($\text{pH} \approx 7$), die bei -10°C einige Stunden ohne Farbveränderung haltbar sind.

Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz, CD_3OH , -10°C , TMS intern) einer aus (3a) und Natrium-trideuteriomethanolat dargestellten Lösung [$\delta = 2.10$ (s, 6H, Dimethylsulfid), $\delta = 3.18$ (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$), $\delta \approx 6.3$ (AB-Teil eines ABX-Systems, Schwerpunkt, 2H), $\delta = 6.87$ (X-Teil eines ABX-Systems, 1H); $\text{J}_{\text{AX}} + \text{J}_{\text{BX}} = 14.6$ Hz]^[2, 3] wurde die Struktur (6a) abgeleitet. Zum Vergleich dienten die Spektren von (3a), (2a) und Chlorbutatrien^[2].

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigt den Strukturvorschlag, speziell durch den Vergleich mit dem Spektrum von Butatrien^[4].

Auch das UV-Spektrum [λ_{max} (Äthanol) = 258 nm ($\epsilon \geq 10^4$)] ist im Einklang mit der angegebenen Struktur. Zum Vergleich dienten die Spektren von Butatrien^[5] und (2a), PF_6^- statt Cl^- ^[6].

Die Reaktion der Salze (6) mit Nucleophilen liefert unter 1,4-Addition formal Monosubstitutionsprodukte der Salze



(3). Mit Cyclopentadien erhält man Propadienylsulfonium-salze^[7].

S,S-Dimethyl-S-(4-phenylthio-2-butinyl)sulfonium-hexafluorophosphat (8c)

Eine Lösung von 0.90g (0.039 mol) Natrium in wasserfreiem Methanol (50ml) wurde bei -40°C unter Rühren innerhalb von 30min zu einer Lösung von 9.88g (0.04 mol) (3a) in wasserfreiem Methanol (800ml) getropft. Die farblose Lösung soll noch geringe Mengen an nicht umgesetzten (3a) enthalten und zeigt dann $\text{pH} \approx 6.5$. Nach Zugügen von 5.51g (0.05 mol) Thiophenol wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 3h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der feste Rückstand mit Dichlormethan extrahiert, um das lösliche Reaktionsprodukt vom Natriumchlorid und von (3a) abzutrennen. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels blieben 9.80g (95%) (8a). Eine wäßrige Lösung von 1.00g (8a) wurde mit einem geringen Überschuß an Ammoniumhexafluorophosphat versetzt. Die Umkristallisation des Niederschlags aus Äthanol lieferte 1.20g [80% bez. auf (3a)] farblose Kristalle vom Zers.-Bereich 52–53 $^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 11. März 1974 [Z 25a]

- [1] H. Braun, N. Mayer u. G. Kresze, Liebigs Ann. Chem. 762, 111 (1972).
- [2] R. Vestin, A. Borg u. T. Lindblom, Acta Chem. Scand. 22, 685 (1968).
- [3] M. L. Martin, F. Lefevre u. R. Mantione, J. Chem. Soc. B 1971, 2049.
- [4] J. P. C. M. van Dongen, M. J. A. de Bie u. R. Steur, Tetrahedron Lett. 1973, 1371.
- [5] W. M. Schubert, T. H. Liddicoet u. W. A. Lanka, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1929 (1954).
- [6] H. Braun u. K. Fuckereder, unveröffentlicht.
- [7] H. Braun u. G. Strobl, Angew. Chem. 86, 477 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).

Stabile Propadienylsulfoniumsalze durch Cycloadditionen mit Butatrienylsulfoniumsalzen^[**]

Von Heinz Braun und Gottfried Strobl^[*]

Propadienylsulfoniumsalze („Allensulfoniumsalze“) sind durch Isomerisierung von 2-Propinylsulfoniumsalzen in Gleichgewichtsgemischen zugänglich und spektroskopisch charakterisierbar^[1]. Die Salze addieren Nucleophile hoch regiospezifisch und sind interessante Zwischenprodukte^[2, 3]. In situ erzeugte Propadienylsulfoniumsalze wurden als Reagenzien für Peptidsynthesen^[1] vorgeschlagen und als Zwischenstufen bei Fragmentierungen^[4] und Umlagerungen^[5, 6] postuliert. Unseres Wissens ist noch kein Vertreter dieser Verbindungsklasse in reiner Form isoliert worden. Wir berichten hier über die Darstellung und Charakterisierung stabiler Propadienylsulfoniumsalze.

Während Tetraarylbutatriene bei Diels-Alder-Reaktionen Cyclopentadienone an die mittlere Doppelbindung addieren^[7], fungiert bei Diensynthesen der Butatrienylsulfoniumsalze (1)^[8] mit Cyclopentadien die terminale Doppelbindung als dienophiler Partner.

- [*] Dr. H. Braun, G. Strobl und H. Gotzler
Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21
- [**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.