

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^[3e] 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 C=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 Thienolform^[1]; deshalb mußten die Spektren von Cyclohexylmethylthioketon (*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]

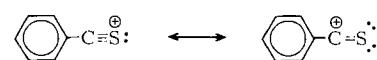
- [1] R. Mayer, J. Morgenstern, J. Fabian, Angew. Chem. 76, 157 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 277 (1964).
- [2] a) J. B. Stothers: Carbon-13 NMR Spectroscopy. Academic Press, New York 1972; b) G. C. Levy, G. L. Nelson: Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists. Wiley-Interscience, 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 Thioprotonen geben $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei $\delta \approx 6.5-7.0$.
- [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 *o*- 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^[1]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Im Gegensatz zu den vielen chemischen und spektroskopischen Untersuchungen^[1] über Acyl-Kationen blieben Thiocarbonyl-Kationen praktisch unerforscht, obwohl sie als Zwischenstufen der Friedel-Crafts-Reaktion von Thiobenzoylchloriden, Thiocarbamoylchloriden, *O*-Aryl-chlor(thiosulfonaten) und *S*-Alkyl- sowie *S*-Aryl-chlor(thiosulfonaten) mit Benzol^[2] postuliert worden sind. Die einzige Synthese eines Thiocarbonyl-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 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}]^\oplus$ -Kation sich damit im wesentlichen durch zwei mesomere Grenzformen beschreiben läßt, denen etwa gleiche Bedeutung zukommt, so daß im Mittel etwa eine C—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 Thiocarbonyl-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].

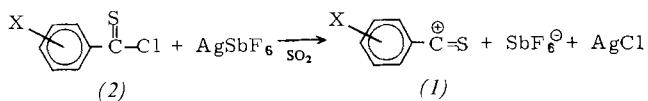
Thiobenzoylchloride (*2*) sind gut charakterisiert^[5], während ihre aliphatischen Analoga mit Ausnahme einiger Perfluor-Derivate noch unbekannt sind. Wir versuchten deshalb, Thiobenzoyl-Kationen (*1*) aus den gut zugänglichen^[5] Thiobenzoylchloriden zu erzeugen. Experimente zur Bildung des Thiobenzoyl-Kations (*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 ($^{13}\text{C-NMR}$ -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 [≈ 30 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 ($\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{S}$) 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.



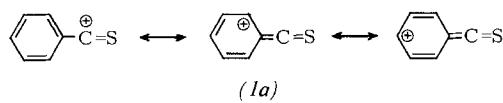
keit von „Oxycyclopropanen“ (1) und (2) wurde kürzlich zusammenfassend berichtet^[2]. Besonders vielseitig scheinen die aus Diazocarbonylverbindungen und Alkylenolethern erhaltenen „Oxycyclopropanen“ zu sein.

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

Kation	X	$-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{S}$	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	andere
(1a)	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	145.3	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	
(1g)	4-CF ₃	191.8	115.9	143.7	127.8	161.6	127.8	143.7	CF ₃ = 122.2 $J(\text{C}-\text{F}) = 37.0 \text{ Hz}$
									$J(\text{C}-\text{F}) = 271.0 \text{ Hz}$

[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-ions-ähnlichen Resonanzformen vernachlässigt werden kann.

Eingegangen am 22. April 1980 [Z 572 b]

- [1] G. A. Olah, A. Germain, A. M. White in G. A. Olah, P. v. R. Schleyer: Carboium 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 verschiedenen substituierten Kationen (1).

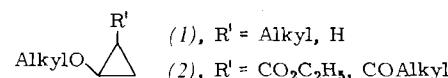
Donor-acceptor-substituierte Cyclopropane: Synthese und Ringöffnung zu 1,4-Dicarbonylverbindungen^{[[**]]}

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 Nützlich-

tenen donor-acceptor-substituierten Cyclopropane (2) zu sein, die als verkappte 1,4-Dicarbonylverbindungen wertvolle Vorstufen für die Synthese von Cyclopantan-, Furan- und Lactonsystemen sind.



Folgende Nachteile schränken jedoch die Anwendungsbreite von (2) ein: 1. die (2) zugrundeliegenden Alkylenolether sind häufig nur unter scharfen Bedingungen (meist Acetalpyrolyse bei $160\text{--}200^\circ\text{C}$) 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

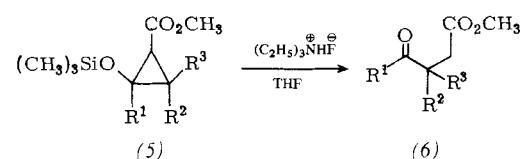
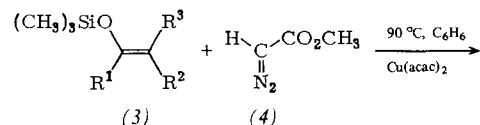


Tabelle 1. Synthetisierte Siloxycyclopropancarbonsäure-methylester (5) und 4-Oxo-alkansäure-methylester (6).

R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%] [b]	(5) [a] Kp [°C/Tort] [c]	(6) Ausb. [%] [b]
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

[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.

[*] 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.