

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 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 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).

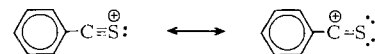
Thiobenzoyl-Kationen^[**]

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, Thiocarbonylchloriden, *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.

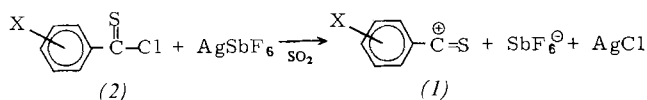
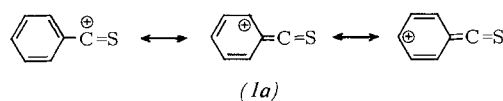


Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Verschiebungen [a] substituierter Thiobenzoyl-Kationen (1) in SO_2 bei -65°C .

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	
				$J(\text{C}-\text{C}-\text{F}) =$ 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).

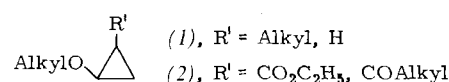
Donor-acceptor-substituierte Cyclopropane: Synthese und Ringöffnung zu 1,4-Dicarbonylverbindungen^[**]

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

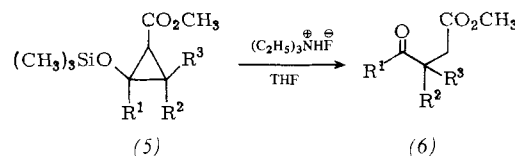
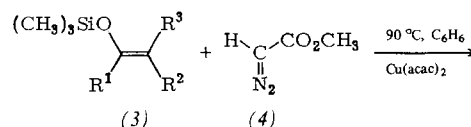


Tabelle 1. Synthetisierte Siloxycyclopropan-carbonsäure-methylester (5) und 4-Oxo-alkansäure-methylester (6).

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.