

Zur Reaktion von Cycloproponen mit Ketenacetalen, II¹⁾

Bildung labiler 1:1-Addukte aus Diphenylcycloproponen bzw. Diphenylcyclopropenthion und Ketenacetalen²⁻⁴⁾

Margot Hirth, Heinz Krapf, Peter Riedl, Jürgen Sauer* und Ernst Oeser*¹⁾

Institut für Chemie der Universität Regensburg,
D-8400 Regensburg, Universitätsstr. 31, und
Fachgebiet Strukturforchung, Fachbereich 7 (Physikalische Chemie und Chemische Technologie),
Technische Hochschule Darmstadt^{*)}, D-6100 Darmstadt, Petersenstraße 15

Eingegangen am 18. Juni 1975

Die Reaktion von Diphenylcycloproponen (1) und Diphenylcyclopropenthion (2) mit Ketenacetalen 3 bzw. 4 liefert bei Raumtemperatur 2-Azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-olate 5. Die Struktur konnte für 5f durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden. Die spektroskopischen Daten sind mit dem Konstitutionsvorschlag 5 im Einklang. Die Ammonium-acylide lassen sich protonieren und alkylieren; mit nucleophilen Reagentien erfolgt die Öffnung des Fünfrings in den Bicyclen 5.

Reaction of Cyclopropones with Ketene Acetals, II¹⁾

Formation of Labile 1:1-Adducts from Diphenylcycloproponone and Diphenylcyclopropenethione with Ketene Acetals²⁻⁴⁾

The reaction of diphenylcycloproponone (1) and diphenylcyclopropenethione (2) with ketene acetals at room temperature yields 2-azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-olates 5. The structure of 5f has been determined by X-ray diffraction techniques. Spectral data are in accord with the structure proposal 5. Compounds 5 can be protonated and alkylated; with nucleophiles opening of the 5-membered ring occurs.

(4 + 2)-Cycloadditionen der 1,2,4,5-Tetrazine und 1,2,4-Triazine kann man als *Diels-Alder*-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf klassifizieren; dabei läßt sich das primär zu postulierende 1:1-Addukt nicht isolieren, sondern unterliegt einer größeren Zahl von Folgereaktionen⁵⁾; insbesondere Enoläther, Enolester, Enamine und Ketenacetale zeigen bei diesen Cycloadditionen ausgeprägte Dienophilaktivität. Die üblichen mechanistischen Kriterien (z. B. Substituenten- und Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, Aktivierungsparameter, Orientierungsphänomene) ordnen diese Umsetzungen als Synchronreaktionen ein. Es war daher

¹⁾ I. Mitteil.: J. Sauer und H. Krapf, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4279.

²⁾ Aus der Zulassungsarbeit M. Hirth, Univ. Regensburg 1973.

³⁾ Aus der Dissertation H. Krapf, Univ. München 1970.

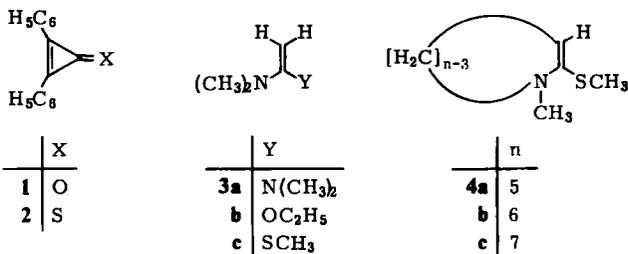
⁴⁾ Aus der Dissertation P. Riedl, Univ. Regensburg 1974.

⁵⁾ Z. B.: J. Sauer und G. Heinrichs, *Tetrahedron Lett.* 1966, 4979; W. Dittmar, J. Sauer und A. Steigel, ebenda 1969, 5171; G. Heinrichs, H. Krapf, B. Schröder, A. Steigel, T. Troll und J. Sauer, ebenda 1970, 1617; W. Dittmar, G. Heinrichs, A. Steigel, T. Troll und J. Sauer, ebenda 1970, 1623; A. Steigel und J. Sauer, ebenda 1970, 3357; 1973, 1213.

von Interesse, diese elektronenreichen Alkene auch in (2 + 2)-Cycloadditionen einzusetzen, die als Mehrstufenreaktionen ablaufen sollen⁶⁾; als elektronenarmer Reaktionspartner bot sich das Cyclopropenon-System an. Untersuchungen von *Ciabattoni* und *Berchtold*⁷⁾ mit Diphenylcyclopropenon (1) und Enaminen schienen zu Beginn unserer Arbeiten auf eine normale (2 + 2)-Cycloaddition als Primärschritt hinzuweisen; neuere Untersuchungen der Arbeitskreise *Dreiding*⁸⁾ und *Eicher*⁹⁾ zeigten, daß die Strukturvorschläge von *Ciabattoni* modifiziert werden müssen. Auch den von uns aus 1 und Ketenacetalen 3 erhaltenen labilen 1 : 1-Primäraddukten sind andere Strukturen zuzuordnen als früher aufgrund der Publikationen von *Ciabattoni* angenommen wurde¹⁾. Über diese Untersuchungen²⁻⁴⁾ wird im folgenden berichtet.

A. Reaktion von Diphenylcyclopropenon (1) und Diphenylcyclopropenthion (2) mit Ketenacetalen (3, 4)

Setzt man bei 0–20°C äquimolare Mengen Diphenylcyclopropenon (1) mit offenkettigen bzw. cyclischen Ketenacetalen 3a–c bzw. 4a, b in ätherischer oder benzolischer Lösung um, so scheiden sich nach kurzer Zeit in 24–75 proz. Ausbeute farblose Kristalle ab, denen aufgrund der Elementaranalyse die Zusammensetzung von 1 : 1-Addukten der Edukte zukommt. Die Verbindungen sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte relativ schwer löslich und wandeln sich beim Erwärmen in isomere 1 : 1-Addukte um¹⁰⁾. Wir nennen die bei Raumtemperatur erhaltenen Verbindungen *Primäraddukte*, die daraus thermisch durch Isomerisierung resultierenden Verbindungen *Sekundäraddukte*.



In analoger Weise reagiert Diphenylcyclopropenthion (2) mit den Ketenacetalen 3 und 4 zu 72–84% zu den in dieser Reihe noch schwerer löslichen Primäraddukten, die sich als etwas thermostabiler erwiesen, beim Erhitzen in Lösung jedoch gleichfalls in die analogen Sekundäraddukte übergehen¹⁰⁾.

Die aus 1 erhaltenen Primäraddukte weisen eine Carbonylfrequenz zwischen 1690 und 1710 cm⁻¹ (KBr-Preßling) auf und zeigen im UV-Spektrum ein charakteristisches Absorptionsmaximum um 300 nm mit Molextinktionen von 12000 bis 17000. Die N(CH₃)₂-Funktionen der aus den offenkettigen Ketenacetalen 3 entstehenden Primär-

⁶⁾ R. Hoffmann und R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2046 (1965). R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1970.

⁷⁾ J. Ciabattoni und G. A. Berchtold, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1404 (1965); J. Org. Chem. **31**, 1336 (1966).

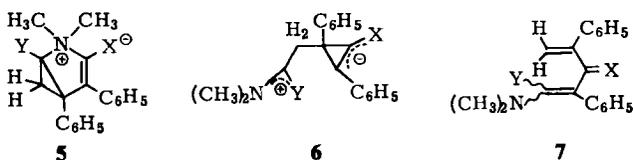
⁸⁾ M. A. Steinfels und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta **55**, 702 (1972); V. Bilinski, M. A. Steinfels und A. S. Dreiding, ebenda **55**, 1075 (1972); V. Bilinski und A. S. Dreiding, ebenda **55**, 1271 (1972).

⁹⁾ Th. Eicher und S. Böhm, Chem. Ber. **107**, 2186, 2215, 2238 (1974).

¹⁰⁾ W. Krapf, P. Riedl und J. Sauer, Chem. Ber. **109**, 576 (1976), nachstehend.

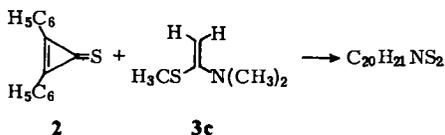
addukte zeigen im NMR-Spektrum anisochrome Methylgruppen; des weiteren findet man in den NMR-Spektren dieser Primäraddukte jeweils ein charakteristisches AB-Aufspaltungsschema um $\tau = 8.0$ mit einer Kopplungskonstante von 5.5 bis 7.4 Hz (ausführliche Beschreibung der Spektren siehe exp. Teil). Bei den aus **2** analog erhaltenen Primäraddukten ist die UV-Absorption bei gleichem Habitus mit etwa 20 nm langwellig verschoben (ϵ -Werte 11000–12000). Man beobachtet gleichfalls im NMR-Spektrum anisochrome Methylgruppen für die mit **3a–c** erhaltenen Primäraddukte sowie das charakteristische AB-System um $\tau = 8.0$ ($J = 5.5–6.8$ Hz). Die spektroskopischen Daten legen nahe, daß die aus **1** und **2** mit Ketenacetalen erhaltenen Primäraddukte dem gleichen Strukturtyp angehören.

Als strukturelle Alternativen für diese Primäraddukte bieten sich die Formeln **5** und **6** an (formuliert für die Primäraddukte aus **1/2** und **3**); **6** wäre eine dipolare Zwischenstufe auf dem Weg zu den analog *Ciabattoni* formulierten Sekundäraddukten **7**. Die für die Primäraddukte aus **1** und **3c** bzw. **4b** gemessenen Dipolmomente von 5.80 bzw. 5.89 D stünden qualitativ sowohl mit dem Strukturvorschlag **5** eines 2-Azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-olats ($X = O$)¹¹⁾ als auch mit **6** im Einklang. Eine eindeutige Entscheidung zwischen diesen beiden Alternativen war mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse möglich. Die später mit den Primäraddukten durchgeführten chemischen Reaktionen ordneten sich ohne Komplikationen in die Aussagen der Röntgenstrukturanalyse ein.



B. Röntgenstrukturanalyse für das Primäraddukt aus **2** und **3c***)

Für die Röntgenstrukturanalyse wählten wir als Beispiel das Primäraddukt aus Diphenylcyclopropenthion (**2**) und Keten-*S,N*-acetal **3c**, weil diese Substanz sich als das bei Normalbedingungen stabilste Derivat erwies (Schmp. 170–171.5°C, Zers.); sie kristallisiert aus Essigester in farblosen, dünnen Nadelchen. Die Bestimmung der kristallographischen Daten ergab folgende Resultate: Raumgruppe: *P bca*; Gitterkonstanten $a = 19.44 \pm 0.01$ Å, $b = 9.95 \pm 0.02$ Å und $c = 18.15 \pm 0.01$ Å. Die *b*-Achse ist die Nadelachse. Die Elementarzelle enthält 8 Moleküle.



Die Intensitäten der symmetrieunabhängigen Reflexe der Schichten *h0l* bis *h7l* wurden mit Hilfe eines Weissenberg-Diffraktometers, das durch einen PDP-8-Kleinrechner gesteuert wurde, nach dem Äquinclinationsprinzip vermessen¹²⁾ ($Cu_{K\alpha}$ -Strahlung).

*) Ausgeführt von E. Oeser.

¹¹⁾ Der Strukturvorschlag **5** wurde erstmals von A. S. Dreiding gemacht.

¹²⁾ Wir danken Herrn Dr. Paulus für seine Hilfe bei der Intensitätsmessung.

Wegen der geringen Abmessungen des Kristalls und der langsamen Zersetzung im Röntgenstrahl wurde aus Intensitätsgründen nicht mit Monochromatorkristall, sondern mit einem Ni-Filter gearbeitet. Auf diese Weise gelang es, die Meßzeit so kurz zu halten, daß einige Referenzreflexe der 0. Schichtlinie nach Abschluß aller Messungen nur einen Intensitätsverlust von ca. 10% aufweisen. Bei den folgenden Rechnungen wurde dieser Abfall durch die Einführung von 8 Schichtlinienscalierungsfaktoren berücksichtigt. Es wurden 1536 Reflexe vermessen, von denen sich nach der Datenreduktion 305 als „nicht beobachtet“ erwiesen ($|F| \leq 3 \cdot \sigma_F$).

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Ableitung eines Strukturmodells aus dem gemessenen Datensatz konnten wir über die Vorzeichenbestimmung der 186 größten normalisierten Strukturaktoren ($E \geq 1.5$) durchführen. Hierzu diente das von *Main, Woolfson* und *Germain*¹³⁾ entwickelte Rechenprogramm MULTAN. Das Programm wurde so gesteuert, daß 16 mögliche Vorzeichensätze erhalten wurden. 4 hoben sich durch ihre interne Konsistenz deutlich von den übrigen 12 ab. Die nähere Untersuchung dieser 4 Vorzeichensätze zeigte, daß es sich um 4 gleiche

Tab. 1. Orts- und Temperaturparameter für $C_{20}H_{21}NS_2$ (5f) (alle Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren; in Klammern die Standardabweichungen. Die Temperaturparameter entsprechen dem Temperaturfaktor $\exp[-(h^2 \cdot \text{Beta}_{11} + k^2 \cdot \text{Beta}_{22} + l^2 \cdot \text{Beta}_{33} + 2hk \cdot \text{Beta}_{12} + 2hl \cdot \text{Beta}_{13} + 2kl \cdot \text{Beta}_{23})]$

Atom	X	Y	Z	Beta ₁₁	Beta ₂₂	Beta ₃₃	Beta ₁₂	Beta ₁₃	Beta ₂₃
C1	3675(4)	2637(7)	4423(5)	23(3)	82(9)	25(4)	3(5)	-6(3)	-5(5)
C2	3012(4)	3362(7)	4688(5)	26(3)	88(9)	31(4)	2(4)	-6(3)	1(5)
C3	3663(4)	3399(7)	5150(4)	25(3)	88(10)	20(3)	1(4)	-4(3)	1(4)
C4	3617(4)	993(7)	5382(5)	29(4)	72(10)	28(4)	4(4)	-7(3)	-4(4)
C5	3639(4)	1186(7)	4645(5)	19(3)	84(9)	18(4)	3(4)	-7(3)	-1(4)
C6	3515(4)	155(8)	4081(5)	19(3)	109(14)	25(4)	-6(5)	7(3)	-3(5)
C7	3736(4)	-1176(10)	4170(5)	24(3)	101(3)	41(5)	5(5)	5(3)	-3(6)
C8	3599(6)	-2140(8)	3637(7)	37(4)	90(13)	52(6)	1(6)	16(4)	-18(7)
C9	3230(6)	-1800(11)	3024(7)	33(4)	116(16)	55(6)	-21(6)	19(4)	-19(7)
C10	3007(5)	-504(11)	2897(5)	25(4)	164(15)	30(4)	-19(6)	4(3)	-14(6)
C11	3157(5)	467(8)	3431(6)	25(3)	120(13)	40(5)	-11(5)	4(4)	-2(7)
C12	4117(5)	3076(7)	3805(4)	29(4)	80(10)	14(3)	-3(5)	4(3)	0(4)
C13	3923(5)	4119(8)	3354(5)	28(4)	117(12)	33(4)	-5(5)	-2(3)	2(6)
C14	4379(6)	4606(8)	2821(5)	44(5)	91(10)	26(4)	-5(6)	-2(4)	0(5)
C15	5022(6)	4038(10)	2724(5)	33(5)	143(14)	35(5)	-14(6)	8(4)	-12(6)
C16	5200(5)	2961(9)	3186(6)	27(4)	126(13)	37(5)	2(5)	0(4)	-8(6)
C17	4751(6)	2492(8)	3705(5)	29(4)	115(10)	31(4)	3(6)	1(3)	-9(6)
C18	3408(5)	5956(7)	5665(5)	38(4)	90(10)	43(4)	3(5)	8(3)	-8(5)
C19	3278(5)	2656(8)	6389(5)	46(4)	123(11)	26(4)	2(5)	8(3)	-1(5)
C20	4487(5)	2352(8)	6020(6)	30(4)	147(11)	44(5)	4(5)	-15(3)	2(6)
N	3746(4)	2380(6)	5752(4)	27(3)	103(9)	28(3)	5(4)	4(2)	-2(4)
S1	4082(1)	4959(2)	5262(1)	27(1)	90(2)	40(1)	-7(1)	4(1)	-9(1)
S2	3493(1)	-336(2)	5942(1)	44(1)	92(2)	34(1)	0(1)	-7(1)	7(1)

C 262/75 Tab. 1

¹³⁾ P. Main, M. M. Woolfson und G. Germain, Acta Crystallogr., Sect. A 27, 368 (1971). Wir danken Herrn Dr. P. Main, York, für die Übersendung des MULTAN-Programmes und der detaillierten Beschreibung sehr herzlich.

Die beiden Phenylringe sind eben (max. Abweichung der Atome $\pm 0.01 \text{ \AA}$). Der Benzolring (C6 \rightarrow C11) ist nur um 33° gegenüber der Ebene A verdreht und kann sich an der Mesomerie des Konjugationssystems (S2, C4, C5) beteiligen. Der Ring C12 \rightarrow C17 bildet mit der Ebene A einen Winkel von 68° .

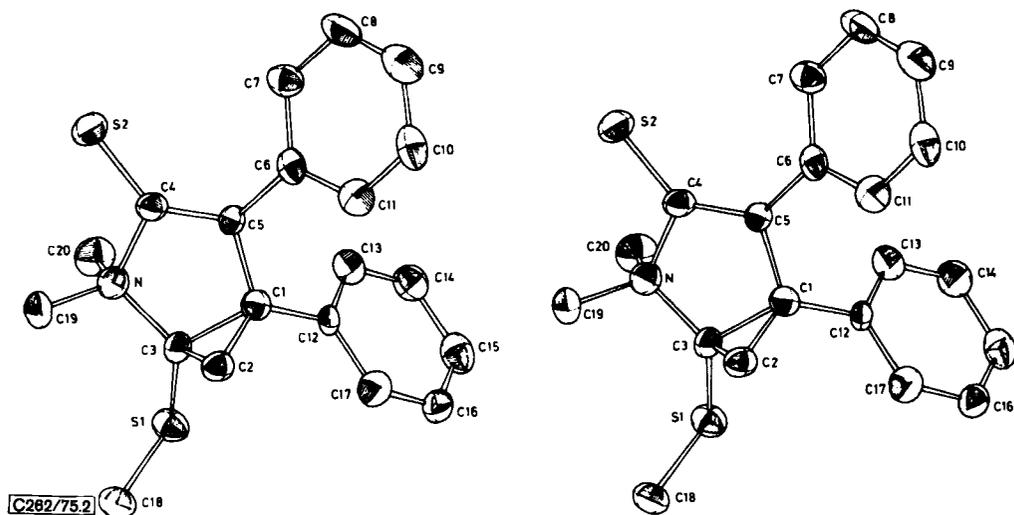
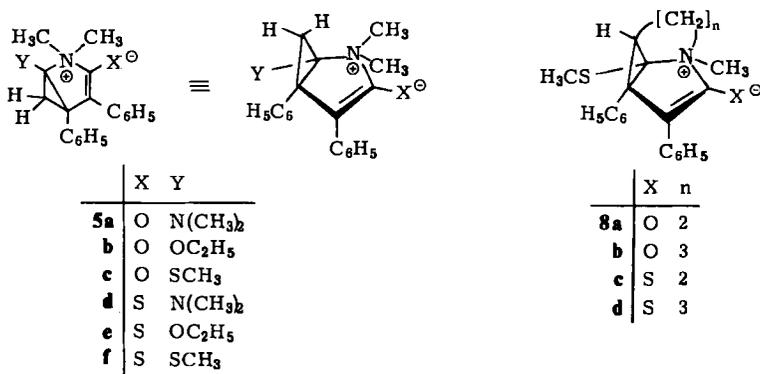


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung für **5f** ($\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NS}_2$)

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse beweisen zwingend die Konstitution von **5f**; die Analogie der spektroskopischen Daten, insbesondere der UV- und NMR-Spektren, spricht dafür, den Primäraddukten aus **1** bzw. **2** mit Ketenacetalen **3** und **4** die Konstitution **5** und **8** zuzuweisen.



Zu analogen Schlüssen kamen unlängst die Arbeitskreise um *Dreiding*^{8,14)} und *Eicher*⁹⁾; den isolierbaren, thermolabilen Primäraddukten aus Cyclopropenonen bzw. Cyclo-

¹⁴⁾ M. A. Steinfels, H. Krapf, P. Riedl, J. Sauer und A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1759 (1972).

propenthionen mit *Enaminen* kommt gleichfalls die Struktur eines 2-Azoniabicyclo[3.1.0]-hex-3-en-olats (bzw. -thiolats) zu. Damit ist Strukturvorschlag **6** ausgeschlossen, den Sekundäraddukten kann somit auch nicht eine Struktur **7** analog *Ciabattoni*⁷⁾ zugeschrieben werden¹⁴⁾, wie von uns ursprünglich angenommen wurde¹⁾.

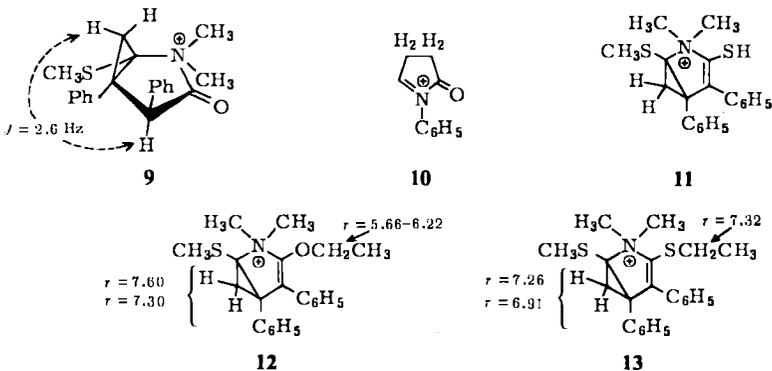
C. Protonierungs- und Alkylierungsreaktionen

Die Primäraddukte **5** und **8** sollten sich als Betaine möglicherweise protonieren und alkylieren lassen. Wir haben diese Reaktionsweisen an **5c** und **5f** stellvertretend studiert.

Versetzt man eine Lösung von **5c** in Acetanhydrid mit einer Lösung von wasserfreier HBF_4 im gleichen Solvens, so kann man in 86proz. Ausbeute farblose Kristalle der Zusammensetzung $[\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NOS}]^{\oplus}\text{BF}_4^{\ominus}$ isolieren, einem Protonierungsprodukt von **5c** durch HBF_4 entsprechend. Die spektroskopischen Daten ordnen dem Reaktionsprodukt eindeutig die Konstitution eines C-Protonierungsproduktes **9** (als Tetrafluoroborat) zu. Die sehr kurzwellige Carbonylabsorption bei 1855 cm^{-1} ist aufgrund ähnlich gebauter Modellverbindungen zu erwarten (vgl. **10** mit 1825 cm^{-1}). Das NMR-Spektrum von **9** in CD_3NO_2 bietet weitere Anhaltspunkte für die Konstitution. Alle Signale von **9** sind, verglichen mit denen von **5c**, nach tiefem Feld verschoben. Zusätzlich findet sich ein neues Proton als Dublett ($J = 2.6\text{ Hz}$) bei $\tau = 4.35$; die gleiche Kopplung tritt im Tieffeldast des AB-Aufspaltungsmusters der Cyclopropanprotonen ($\tau = 7.77, 1\text{H}; 7.37, 1\text{H}, J = 9.30\text{ Hz}$) auf und ist der W-Kopplung¹⁵⁾ über vier Bindungen zwischen den in Formel **9** markierten Protonen zuzuschreiben. Die Lage der NMR-Signale der drei diskutierten Protonen beweist eine C-Protonierung, der möglicherweise eine kinetisch kontrollierte O-Protonierung vorgeschaltet ist.

Das Schwefelanalogue **5f** dagegen unterliegt mit wasserfreier HBF_4 in Methylenchlorid einer S-Protonierung zu **11** (als Tetrafluoroborat) in fast quantitativer Ausbeute. Das SH-Signal erscheint im NMR-Spektrum als breite Absorption bei etwa $\tau = 6.1$, das AB-Muster der Cyclopropanprotonen ($\tau = 7.56, 1\text{H}; 7.20, 1\text{H}; J = 7.10\text{ Hz}$) ist, verglichen mit dem Edukt, wiederum nach tiefem Feld verschoben.

Die Alkylierung dagegen erfolgt in beiden Fällen an den Stellen höchster Ladungsdichte in **5c** und **5f**; mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat isoliert man **12** bzw. **13** zu 95 bzw. 66% (als Tetrafluoroborate).



¹⁵⁾ M. Barfield, J. Chem. Phys. **41**, 3825 (1964); H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

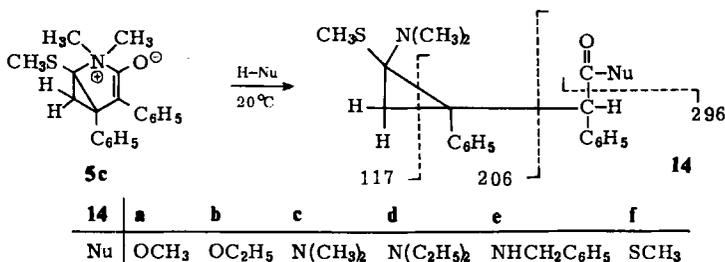
Die tiefe Lage der Methylenprotonen-Signale beweist in beiden Fällen den Eintritt der Äthylgruppe an den anionischen Heteroatomen der Primäraddukte. Die Cyclopropanprotonen erfahren wie in den Protonierungsprodukten die Tieffeldverschiebung um 0.5–1 ppm und erscheinen als AB-System ($J = 7.20 - 7.40$ Hz).

Die Ergebnisse der Protonierungs- und Alkylierungsversuche decken sich vollständig mit den Befunden des Arbeitskreises *Eicher*⁹⁾ an den Primäraddukten aus 1/2 und Enaminen.

D. Reaktionen der Primäraddukte mit Nucleophilen

Die Primäraddukte **5** bzw. **8** enthalten das Strukturelement eines Ammonium-acylids⁸⁾. Man sollte daher, insbesondere bei Verwendung protischer Solventien, Reaktionen der Primäraddukte mit Nucleophilen erwarten. Stellvertretend für alle Addukte haben wir **5c** mit Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelnucleophilen umgesetzt. Das Schwefelanalogue **5f** war unter diesen Reaktionsbedingungen stabil.

Läßt man **5c** mit einem *Überschuß* eines Nucleophils H-Nu, z. B. Methanol, Äthanol, Dimethylamin, Diäthylamin, Benzylamin oder Methanthiol, bei Raumtemperatur reagieren, so geht das schwerlösliche Betain **5c** langsam in Lösung; nach etwa zwei Tagen lassen sich nach Abziehen des Nucleophilüberschusses 1:1-Addukte aus **5c** und Nucleophil isolieren, denen aufgrund der Elementaranalyse und Spektren die Konstitution von Ringöffnungsprodukten **14** zugeordnet werden muß; der Ringöffnung geht vermutlich eine C-Protonierung voraus.



In den IR-Spektren der Verbindungen **14** findet man Absorptionsbanden im Carbonylbereich, die in Abhängigkeit vom eingesetzten Nucleophil für Carbonsäureester (1710 bis 1722 cm⁻¹), Säureamid (1638–1648 cm⁻¹) bzw. Thiolester (1685 cm⁻¹) charakteristisch sind. Die UV-Spektren der Produkte weisen mehr oder weniger untypisch den Phenylchromophor auf; das langwellige Absorptionsmaximum der Primäraddukte ist verschwunden.

In den NMR-Spektren tritt jeweils recht lagekonstant ($\tau = 5.2 - 5.8$) ein einzelnes Proton als Singulett auf, das dem benzylständigen Proton in **14** zugeschrieben werden muß; die Protonen des Cyclopropanrings erscheinen als AB-Muster im Bereich $\tau = 7.32 - 8.98$ ($J = 5.2 - 5.7$ Hz). Etwas überraschend sind die Methylgruppen in der N(CH₃)₂-Funktion am Dreiring im NMR-Spektrum anisochron; möglicherweise ist die freie Drehbarkeit der Dimethylaminogruppierung durch die raumfüllenden Gruppierungen am Cyclopropanring eingeschränkt.

Von besonderer Beweiskraft sind die Massenspektren, in denen der in Formel **14** strichliert angedeutete Zerfall für alle Verbindungen **14a-f** zu erkennen ist. Das Zerfalls-

schema deckt sich mit dem von Eicher⁹⁾ an den Ringöffnungsprodukten der Primäraddukte aus **1** mit Enaminen gefundenen.

Setzt man **5c** bei Raumtemperatur mit *stöchiometrischen* Mengen eines Amins (z. B. Dimethylamin, Benzylamin) in Methylchlorid um, so isoliert man zu **14c** und **e** isomere 1:1-Addukte **14c'** bzw. **e'**. Da sich die Spektren (IR, NMR) der Isomeren nicht wesentlich unterscheiden, zudem die Massenspektren zum Teil außerordentlich ähnlich sind, nehmen wir an, daß es sich um Stereoisomere handelt. Die milden Reaktionsbedingungen machen eine Isomerisierung der Substituenten am Dreiring (*cis-trans*-Isomerie bezüglich der Phenylreste) unwahrscheinlich, da hierzu eine Öffnung des Dreirings notwendig wäre.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF Aktiengesellschaft* sei für die Bereitstellung von Chemikalien und Sachmitteln auch an dieser Stelle herzlich gedankt. Den Herren Professoren *A. S. Dreiding* und *Th. Eicher* sind wir für Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse und anregende Diskussionen zu besonderem Dank verbunden.

Experimenteller Teil

A. Allgemeines

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. IR-Spektren: Modelle 157, 125 und 325 der Firma Perkin-Elmer. – UV-Spektren: Modell RPQ 20 C und PMQ II der Firma Zeiss sowie Modell 14 der Firma Cary. – ¹H-NMR-Spektren: Modell A 60, T 60 und XL 100 der Firma Varian Ass. – Massenspektren: Modell CH 5 der Firma Varian Mat. – Dipolmomentmessungen: Dipolmeter DM 01 WTW, Weilheim. – Mol.-Massen: Dampfdruckosmometer der Firma Mechrolab. – Alle Umsetzungen von **1** und **2** wurden unter Reinststickstoff durchgeführt; die Ketenacetale wurden nach Literaturvorschriften¹⁶⁾ in den dort angegebenen Ausbeuten gewonnen, durch fraktionierte Destillation NMR-rein gemacht und unter Reinststickstoff aufbewahrt. Nur NMR-reine Fraktionen wurden in den Umsetzungen mit **1** und **2** verwendet.

B. Darstellung der Primäraddukte **5** und **8**

Die Lösung oder Suspension von **1** bzw. **2** wurde bei Raumtemp. oder unter leichter Kühlung innerhalb von 5–10 min mit 1 Moläquiv. oder einem geringen Überschuß des Ketenacetals **3** bzw. **4** in Äther oder Benzol als Solvens versetzt (genaue Angaben s. Tab. 2). In der Regel trat intermediär eine kräftige Gelbfärbung auf, nach kurzer Zeit begann die Abscheidung des kristallinen Reaktionsproduktes. Nach den in Tab. 2 angegebenen Zeiten saugte man unter Reinststickstoff ab, wusch mit kleinen Anteilen Solvens möglichst farblos und trocknete i. Vak., notfalls im Kühlschranks, bis zur Gewichtskonstanz. Die angegebenen physikalischen und analytischen Daten (Tab. 3) beziehen sich auf die so isolierten Produkte.

Davon abweichend bereitete man **8b** wie folgt: Eine Lösung von 1.24 g (6.00 mmol) **1** und 930 mg (6.50 mmol) **4b** in 30 ml wasserfreiem Benzol erhitzte man im Ölbad (110°C) bis zum Rückflußkochen (etwa 5 min) und hielt diese Temp. noch 7 min ein. Die abgekühlte schwarze Reaktionslösung wurde i. Vak. vom Solvens befreit, den festen braunen Rückstand digerierte man etwa 9 mal mit 2–3 ml trockenem Äther, bis der Waschäther nur noch hellgelb war. Das Reaktionsprodukt **8b** (1.57 g, 4.50 mmol, 75%, Schmp. 150–151°C, Zers.) wurde dabei nicht farblos erhalten, sondern behielt einen leichten Grauton. Physikalische Daten s. Tab. 3.

C. Protonierungen und Alkylierungen der Primäraddukte **5**

1. Protonierung von **5c** zu 2,2-Dimethyl-1-methylthio-3-oxo-4,5-diphenyl-2-azoniabicyclo[3.1.0]hexan-tetrafluorborat (**9**): 570 mg (1.76 mmol) **5c** wurden mit 5.0 mmol wasserfreier HBF₄

¹⁶⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und H. P. Beyerlein, *Chem. Ber.* **97**, 3076 (1964); Dissertation W. Elser, Techn. Hochsch. Stuttgart 1965, R. Gompper und W. Elser, *Liebigs Ann. Chem.* **725**, 64 (1969); R. E. Benson und T. L. Coirus, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 2115 (1948).

Tab. 2. Darstellung der Primäraddukte **5** und **8**

Verbindung	mmol 1 bzw. 2	mmol 3 bzw. 4	Solvens (ml) 4 (Reaktionstemp., °C)	Reaktionszeit (min)	% Ausb. (Schmp., °C)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
1-Dimethylamino-2,2-dimethyl-4,5-diphenyl-2-azoniabicyclo-[3.1.0]hex-3-en-3-olat (5a)	4.85	5.26	Äther (25) (0)	35-40	58		
1-Äthoxy-2,2-dimethyl-4,5-diphenyl-2-azoniabicyclo[3.1.0]-hex-3-en-3-olat (5b)	4.10	4.11	Benzol (8.5) (10)	35-40	24 (83-86)	C ₂₁ H ₂₃ NO ₂ (321.4)	Ber. 78.47 7.21 4.36 Gef. 79.05 7.14 4.17
2,2-Dimethyl-1-methylthio-4,5-diphenyl-2-azoniabicyclo-[3.1.0]hex-3-en-3-olat (5c)	5.00	5.50	Benzol (80) (20)	35-40	64-72 (115-117)	C ₂₀ H ₂₁ NOS (323.4)	Ber. 74.28 6.55 4.33 Gef. 74.29 6.49 4.08 Mol.-Masse 326 (CHCl ₃)
1-Dimethylamino-2,2-dimethyl-4,5-diphenyl-2-azoniabicyclo-[3.1.0]hex-3-en-3-thiolat (5d)	5.00	5.56	Äther (20) (20)	35-40	73 (100-105) Zers. ^{a)}	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ S (336.4)	Ber. 74.97 7.19 8.33 Gef. 74.22 7.03 7.77
1-Äthoxy-2,2-dimethyl-4,5-diphenyl-2-azoniabicyclo[3.1.0]-hex-3-en-3-thiolat (5e)	3.20	3.26	Äther (25) (20)	35-40	72 (125-126) Zers. ^{b)}	C ₂₁ H ₂₃ NOS (337.4)	Ber. 74.75 6.87 4.15 Gef. 74.68 6.79 4.13 Mol.-Masse 331 (Aceton)
2,2-Dimethyl-1-methylthio-4,5-diphenyl-2-azoniabicyclo[3.1.0]-hex-3-en-3-thiolat (5f)	10.2	10.8	Äther (32) (20)	35-40	84 (170-171.5) Zers. ^{c)}	C ₂₀ H ₂₁ NS ₂ (339.4)	Ber. 70.78 6.24 4.13 Gef. 70.67 6.23 3.94 Mol.-Masse 337 (CHCl ₃)
5-Methyl-1-methylthio-7,8-diphenyl-5-azoniatricyclo-[3.3.0.0 ^{2,9}]oct-6-en-6-olat (8a)	5.00	5.81	Äther (110) (6)	90-100	42 (102-102.5) Zers.	C ₂₁ H ₂₁ NOS (335.4)	Ber. 75.20 6.31 4.18 Gef. 75.27 6.61 4.13 Mol.-Masse 352 (CHCl ₃)
6-Methyl-1-methylthio-8,9-diphenyl-6-azoniatricyclo-[4.3.0.0 ^{2,9}]non-7-en-7-olat (8b)	6.00	6.50	Benzol (30) (110)	12	75 (150-151) Zers.	C ₂₂ H ₂₃ NOS (349.4)	Ber. 75.62 6.63 4.01 Gef. 75.95 6.76 4.02 Mol.-Masse 346 (CHCl ₃)
5-Methyl-1-methylthio-7,8-diphenyl-5-azoniatricyclo-[3.3.0.0 ^{2,9}]oct-6-en-6-thiolat (8c)	4.46	4.73	Äther (20) (20)	35-40	83 (ab 135 Zers.)	C ₂₁ H ₂₁ NS ₂ (351.4)	Ber. 71.78 6.02 3.99 Gef. 71.73 6.01 3.61 Mol.-Masse 358 (CHCl ₃)
6-Methyl-1-methylthio-8,9-diphenyl-6-azoniatricyclo[4.3.0.0 ^{2,9}]non-7-en-7-thiolat (8d)	5.00	5.35	Äther (25) (20)	35-40	74 (158-160) Zers. ^{d)}	C ₂₂ H ₂₃ NS ₂ (365.4)	Ber. 72.31 6.34 3.83 Gef. 71.95 6.39 3.69 Mol.-Masse 362 (CHCl ₃)

^{a)} Nach dreimaligem Umfällen aus Methylenchlorid/Äther.

^{b)} Die leicht empfindliche Substanz wurde aus Methylenchlorid/Äther umgelöst; farblose Nadelchen.

^{c)} Kann schonend aus Essigester umkristallisiert werden.

^{d)} Schonend aus Essigester und wenig Methylenchlorid umkristallisiert.

Da die Verbindung nicht frei von **1** erhalten werden konnte, wurde auf eine Analyse verzichtet.

Tab. 3. Spektroskopische Daten der Primäraddukte 5 und 8

5a ^{a)}	IR (KBr) C=O (cm ⁻¹)	UV (Solvens) λ _{max} (nm) (lg ε)	1H-NMR in CDCl ₃ (TMS _{int}) Chemische Verschiebung in τ-Verten	
1690	—	—	τ = 8,28 (d, 1H, J = 6,25 Hz, 1 Cyclopropan-H), 7,98 (s, 3H, NCH ₃), 7,48 (d, 1H, J = 6,25 Hz, 1 Cyclopropan-H), 7,19, 7,11, 7,00 (s, je 3H, NCH ₃), 2,35–3,10 (m, 10H, Ph)	
1700	—	—	τ = 8,86 (t, 3H, J = 7,0 Hz, OCH ₂ CH ₃), 8,29 (d, 1H, J = 7,4 Hz, 1 Cyclopropan-H), 7,48 (d, 1H, J = 7,4 Hz, 1 Cyclopropan-H), 7,00, 6,95 (s, je 3H, NCH ₃), 5,91 (q, 2H, J = 7,0 Hz, OCH ₂ CH ₃), 2,5–3,0 (m, 10H, Ph)	
1710	(Dioxan) 300 (4,238) 221 (4,201, Schulter)		τ = 8,39 (d, 1H, J = 5,5 Hz, 1 Cyclopropan-H), 7,96 (s, 3H, SCH ₃), 7,71 (d, 1H, J = 5,5 Hz, 1 Cyclopropan-H), 7,12, 6,80 (s, je 3H, NCH ₃), 2,5–3,2 (m, 10H, Ph)	
—	(Äthanol) 323 (>4,04) 222 (>4,33)		τ = 8,42 (d, 1H, J = 5,7 Hz, 1 Cyclopropan-H), 8,00 (s, 3H, NCH ₃), 7,67 (d, 1H, J = 5,7 Hz, 1 Cyclopropan-H), 7,22, 6,83, 6,75 (s, je 3H, NCH ₃), 2,0–3,1 (m, 10H, Ph)	
—	(Äthanol) 325 (4,110) 221 (4,346)		τ = 8,89 (t, 3H, J = 7,0 Hz, OCH ₂ CH ₃), 8,38, 7,68 (AB, je 1H, J = 6,8 Hz, je 1 Cyclopropan-H), 6,69 (breit s, 6H, N(CH ₃) ₂), 6,03 (q, 2H, J = 7,0 Hz, OCH ₂ CH ₃), 1,9–3,1 (m, 10H, Ph)	
—	(Äthanol) 325 (4,093) 222 (4,362)		τ = 8,20 (d, 1H, J = 5,5 Hz, 1 Cyclopropan-H), 7,91 (s, 3H, SCH ₃), 7,61 (d, 1H, J = 5,5 Hz, 1 Cyclopropan-H), 6,68, 6,44 (s, je 3H, NCH ₃), 2,0–3,0 (m, 10H, Ph)	
1700	(Äthanol) 294 (4,086) 219 (4,152, Schulter)		τ = 8,04 (s, 3H, SCH ₃), 6,87 (s, 3H, NCH ₃), 6,4–8,0 (m, 4H, sekundäre H), 5,9–6,3 (m, 1H, Cyclopropan-H), 2,5–3,2 (m, 10H, Ph)	
1700	(Dioxan) 302 (4,204) 224 (4,187, Schulter)		τ = 8,00 (s, 3H, SCH ₃), 7,0–8,5 (m, 6H, sekundäre H), 6,82 (s, 3H, NCH ₃), 6,25–6,70 (m, 1H, Cyclopropan-H), 2,45–3,25 (m, 10H, Ph)	
—	(Äthanol) 325 (4,068) 224 (4,329)		τ = 7,97 (s, 3H, SCH ₃), 6,3–8,15 (m, 4H, sekundäre H), 6,45 (s, 3H, NCH ₃), 5,3–5,7 (m, 1H, Cyclopropan-H), 2,2–3,0 (m, 10H, Ph)	
—	(Äthanol) 323 (4,083) 223 (4,365)		τ = 7,93 (s, 3H, SCH ₃), 6,87–8,57 (m, 6H, sekundäre H), 6,47 (s, 3H, NCH ₃), 5,6–6,1 (m, 1H, Cyclopropan-H), 2,07–3,08 (m, 10H, Ph)	

^{a)} NMR-Spektren in flüss. SO₂ bei –40°C.

Tab. 4. Darstellung der Ringöffnungsprodukte 14 aus 5c mit Nucleophilien

Verbindung 14	Nucleophil (Darstellungsmethode)	% Ausb. (Schmp., °C)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
2-(2-Dimethylamino-2-methylthio-1-phenylcyclopropyl)-2-phenylthio- säure-methylester (14a)	CH ₃ OH (A)	66 (164–166)	C ₂₁ H ₂₅ NO ₂ S (355.4), m/e = 355	Ber. 70.96 7.09 3.94 Gef. 71.06 7.16 3.71
2-(2-Dimethylamino-2-methylthio-1-phenylcyclopropyl)-2-phenylthio- säure-äthylester (14b)	C ₂ H ₅ OH (A)	62 (120–121)	C ₂₂ H ₂₇ NO ₂ S (369.4), m/e = 369	Ber. 71.52 7.37 3.79 Gef. 71.73 7.47 4.00
2-(2-Dimethylamino-2-methylthio-1-phenylcyclopropyl)-N,N-dimethyl- 2-phenylacetamid (14c)	(CH ₃) ₂ NH (A)	61 (144–146)	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ OS (368.5), m/e = 368	Ber. 71.71 7.66 7.60 Gef. 71.88 7.63 7.62
N,N-Diäthyl-2-(2-dimethylamino-2-methylthio-1-phenylcyclopropyl)- 2-phenylacetamid (14d)	(C ₂ H ₅) ₂ NH (A)	61 (137–138)	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ OS (396.5), m/e = 396	Ber. 72.69 8.13 7.07 Gef. 72.67 8.12 7.11
N-Benzyl-2-(2-dimethylamino-2-methylthio-1-phenylcyclopropyl)- 2-phenylacetamid (14e)	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂ (A)	66 (147–150)	C ₂₇ H ₃₀ N ₂ OS (430.5), m/e = 430	Ber. 75.32 7.02 6.51 Gef. 75.33 7.05 6.57
2-(2-Dimethylamino-2-methylthio-1-phenylcyclopropyl)-2-phenylthio- essigsäure-S-methylester (14f)	CH ₃ SH (A)	51 (141–143)	C ₂₁ H ₂₅ NOS ₂ (371.4), m/e = 371	Ber. 67.90 6.78 3.77 Gef. 68.23 6.69 3.74
2-(2-Dimethylamino-2-methylthio-1-phenylcyclopropyl)-N,N-dimethyl- 2-phenylacetamid (14c')	(CH ₃) ₂ NH (B)	66 (140–142)	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ OS (368.5), m/e = 368	Ber. 71.71 7.66 7.60 Gef. 71.68 7.59 7.82
N-Benzyl-2-(2-dimethylamino-2-methylthio-1-phenylcyclopropyl)- 2-phenylacetamid (14e')	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂ (B)	50 (165–167)	C ₂₇ H ₃₀ N ₂ OS (430.5), m/e = 430	Ber. 75.32 7.02 6.51 Gef. 75.24 6.96 6.56

Tab. 5. Spektroskopische Daten der Ringöffnungsprodukte 14

Verbindung	IR (KBr) C=O (cm ⁻¹)	¹ H-NMR in CDCl ₃ (TMS _{int}) Chemische Verschiebung in τ-Werten	m/e (relative Intensität in %)	MS (70 eV)
14a	1722	τ = 8.40 (d, 1H, J = 5.60 Hz, 1 Cyclopropan-H), 7.98 (s, 3H, SCH ₃), 7.63, 7.47 (s, je 3H, NCH ₃), 7.34 (d, 1H, J = 5.60 Hz, 1 Cyclopropan-H), 6.46 (s, 3H, OCH ₃), 5.75 (s, 1H, PhCH), 2.7–3.3 (m, 10H, Ph)	355 (36), 340 (7), 308 (10), 296 (61), 233 (8), 206 (100), 194 (12), 178 (9), 159 (18), 148 (11), 117 (23), 116 (20), 103 (13), 88 (57), 84 (13), 44 (7)	
14b	1710	τ = 8.80 (t, 3H, J = 7.20 Hz, OCH ₂ CH ₃), 8.40 (d, 1H, J = 5.40 Hz, 1 Cyclopropan-H), 7.98 (s, 3H, SCH ₃), 7.63, 7.48 (s, je 3H, NCH ₃), 7.32 (d, 1H, J = 5.40 Hz, 1 Cyclopropan-H), 6.04 (q, 2H, J = 7.20, OCH ₂ CH ₃), 5.76 (s, 1H, PhCH), 2.5–3.3 (m, 10H, Ph)	369 (21), 321 (5), 296 (74), 280 (8), 248 (16), 233 (15), 206 (100), 193 (49), 178 (44), 159 (77), 148 (51), 117 (85), 116 (85), 103 (66), 91 (46), 88 (97), 84 (59), 70 (42)	
14c	1648	τ = 8.54, 8.16 (AB-System, 2H, J = 5.73 Hz, Cyclopropan-H), 8.04 (s, 3H, SCH ₃), 7.50, 7.42 (s, je 3H, NCH ₃), 7.10 (angespaltenes s, 6H, CON(CH ₃) ₂), 5.23 (s, 1H, PhCH), 2.8–3.4 (m, 10H, Ph)	368 (1), 296 (8), 206 (100), 178 (10), 117 (3), 116 (5), 115 (9), 91 (12), 88 (35), 72 (37), 70 (13), 44 (9)	
14d	1638	τ = 9.0 (t, 6H, J = 6.80 Hz, NCH ₂ CH ₃), 8.72, 8.56 (AB-System, 2H, J = 5.20 Hz, Cyclopropan-H), 8.00 (s, 3H, SCH ₃), 7.54 (breites s, 6H, N(CH ₃) ₂), 7.4 (m, 4H, NCH ₂ CH ₃), 5.72 (s, 1H, PhCH), 2.7–3.35 (m, 10H, Ph)	396 (1), 349 (1), 296 (24), 206 (100), 178 (5), 117 (2), 116 (2), 115 (6), 88 (8), 72 (8)	
14e	1643	τ = 8.98, 8.60 (AB-System, 2H, J = 5.40 Hz, Cyclopropan-H), 8.03 (s, 3H, SCH ₃), 7.73–7.03 (koalesz. breites m, 6H, NCH ₃), 5.80 (d, 2H, J = 5.80 Hz, PhCH ₂), 5.66 (s, 1H, PhCH), 4.50 (breites Signal, 1H, NH), 2.4–3.3 (m, 10H, Ph)	430 (1), 382 (20), 338 (10), 305 (10), 296 (22), 291 (24), 206 (100), 178 (7), 117 (3), 116 (4), 115 (12), 91 (40), 88 (18), 47 (28)	
14f	1685	τ = 8.36 (d, 1H, J = 5.60 Hz, 1 Cyclopropan-H), 7.99 (s, 3H, SCH ₃), 7.83 (s, 3H, SCH ₃), 7.61 (d, 1H, J = 5.60 Hz, 1 Cyclopropan-H), 7.64, 7.46 (s, je 3H, NCH ₃), 5.60 (s, 1H, PhCH), 2.8–3.3 (m, 10H, Ph)	371 (5), 295 (100), 206 (8), 178 (8), 117 (3), 116 (3), 115 (6), 91 (6), 88 (18), 72 (6), 70 (7)	
14c'	1648	τ = 8.71, 8.55 (AB-System, 2H, J = 5.20 Hz, Cyclopropan-H), 7.99 (s, 3H, SCH ₃), 7.50 (s, 6H, N(CH ₃) ₂), 7.17, 7.13 (s, je 3H, CON(CH ₃) ₂), 5.73 (s, 1H, PhCH), 2.6–3.2 (m, 10H, Ph)	368 (1), 296 (10), 206 (100), 178 (7), 117 (2), 116 (4), 115 (10), 91 (7), 88 (20), 72 (16), 70 (6), 44 (13)	
14e'	1635	τ = 8.27, 7.87 (AB-System, 2H, J = 5.60 Hz, Cyclopropan-H), 8.01 (s, 3H, SCH ₃), 7.59 (s, 6H, N(CH ₃) ₂), 5.82 (d, 2H, J = 6.40 Hz, PhCH ₂), 5.66 (s, 1H, PhCH), 4.35 (breites Signal, 1H, NH), 2.65–3.2 (m, 10H, Ph)	430 (2), 382 (100), 367 (6), 338 (6), 305 (40), 296 (22), 291 (47), 263 (23), 248 (15), 215 (45), 206 (85), 178 (22), 116 (4), 115 (18), 91 (100), 88 (8), 72 (30), 47 (29)	

(5.0 g 50proz. HBF_4 wurden unter Kühlung in 17 g Acetanhydrid gegeben) versetzt; es wurde noch soviel Acetanhydrid zugegeben, bis eine klare Lösung entstanden war. Im Kühlschrank kristallisierten nach portionsweiser Zugabe von wasserfreiem Äther bis zur Trübung 630 mg (86%) farbloses **9** aus. Man saugte ab, kochte kurz in Äther/Methylenchlorid auf und trocknete. Die analysenreine Verbindung schmolz bei 127–129°C.

IR (KBr): 1855 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\tau = 7.77$ (d, 1H, $J = 9.30$ Hz, 1 *endo*-Cyclopropan-H), 7.60 (s, 3H, SCH_3), 7.37 (dd, 1H, $J = 9.30$, $J = 2.6$ Hz, 1 *exo*-Cyclopropan-H), 6.60, 6.33 (s, je 3H, $^+\text{NCH}_3$), 4.35 (d, 1H, $J = 2.6$ Hz, benzylständiges H), 2.51/2.63 (m, 10H, Ph).

$[\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NOS}]\text{BF}_4$ (411.3) Ber. C 58.41 H 5.39 N 3.41 Gef. C 58.50 H 5.40 N 3.40

2. *Protonierung von 5f zu 3-Mercapto-2,2-dimethyl-1-methylthio-4,5-diphenyl-2-azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-tetrafluoroborat (11)*: Zu einer Lösung von 200 mg (0.59 mmol) **5f** in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid gab man 2.0 mmol wasserfreie HBF_4 (s. unter 1.). Nach Zugabe von wasserfreiem Äther bis zur Trübung kristallisierten bei 0°C 240 mg (95%) gelbe Blättchen; Schmp. der Analysesubstanz (aus Methylenchlorid/Äther): 194–195°C.

NMR (CD_3NO_2): $\tau = 7.61$ (s, 3H, SCH_3), 7.56, 7.20 (d, je 1H, $J = 7.10$ Hz, AB-System Cyclopropan-H), 6.49, 6.32 (s, je 3H, $^+\text{NCH}_3$), 6.1 (breites s, 1H, SH), 2.2–2.7 (m, 10H, Ph).

$[\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NS}_2]\text{BF}_4$ (427.3) Ber. C 56.21 H 5.19 N 3.28 Gef. C 56.06 H 5.12 N 3.12

3. *Alkylierungen mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat*: Zur Lösung von 1–2 mmol **5c** bzw. **5f** in 30–40 ml wasserfreiem Methylenchlorid tropfte man bei Raumtemp. die äquivalente Menge des Alkylierungsmittels in 5 ml Methylenchlorid. Nach einstündigem Rühren bei 20°C wurde das Solvens i. Vak. entfernt, der Rückstand aus Chloroform/Äther umkristallisiert.

a) *3-Äthoxy-2,2-dimethyl-1-methylthio-4,5-diphenyl-2-azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-tetrafluoroborat (12)*: Ausb. 95%, Schmp. 81–84°C. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 256 nm (4.042). – NMR (CD_3NO_2): $\tau = 8.73$ (t, 3H, $J = 6.90$ Hz, OCH_2CH_3), 7.62 (s, 3H, SCH_3), 7.60, 7.30 (d, je 1H, $J = 7.20$ Hz, AB-System Cyclopropan-H), 6.55, 6.32 (s, je 3H, $^+\text{NCH}_3$), 5.66–6.22 (m, 2H, OCH_2CH_3), 2.56–2.95 (m, 10H, Ph).

$[\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{NOS}]\text{BF}_4$ (439.3) Ber. C 60.15 H 5.97 N 3.19 Gef. C 60.33 H 5.99 N 3.13

b) *3-Äthylthio-2,2-dimethyl-1-methylthio-4,5-diphenyl-2-azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-tetrafluoroborat (13)*: Ausb. 66%, Schmp. 156–158°C. – IR (KBr): 1492, 1461, 1433 cm^{-1} . – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 250 nm (4.053). – NMR ($\text{C}_6\text{D}_3\text{N}$): $\tau = 9.13$ (t, 3H, $J = 7.20$ Hz, SCH_2CH_3), 7.65 (s, 3H, SCH_3), 7.32 (q, 2H, $J = 7.20$ Hz, SCH_2CH_3), 7.26, 6.91 (d, je 1H, $J = 7.40$, AB-System der Cyclopropan-H), 6.25 (breites s, 6H, $^+\text{NCH}_3$), Phenylprotonen überlagert vom Solvens.

$[\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{NS}_2]\text{BF}_4$ (455.4) Ber. C 58.03 H 5.76 N 3.08 Gef. C 57.61 H 5.90 N 2.95

D. Reaktionen des Primäradduktes **5c** mit Nucleophilen zu **14**

Allgemeine Arbeitsvorschriften

Methode A: Man versetzte 1–2 mmol **5c** mit ca. 20–30 ml des Alkohols, Amins oder Thiols, also mit einem großen Überschuß an Nucleophil. Die Suspension wurde solange bei Raumtemp. gerührt, bis eine klare Lösung entstanden war (maximal 2 Tage). Überschüssiges Nucleophil wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand aus Äther/Petroläther (40–60°C) umkristallisiert.

Methode B: Zur Reaktion von **5c** mit stöchiometrischen Mengen des Nucleophils löste man 1–2 mmol **5c** in 30 ml Methylenchlorid, setzte das Amin zu und ließ 3 Tage bei Raumtemp. stehen. Der vom Solvens befreite feste Rückstand wurde aus Äther/Petroläther (**14c'**) bzw. Petroläther/Chloroform (**14e'**) umkristallisiert. Ausbeuten und analytische Daten der Reaktionsprodukte finden sich in Tab. 4, die spektroskopischen Angaben in Tab. 5.