

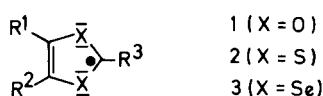
Uwe Timm, Udo Plücken, Hermann Petersen und Herbert Meier\*

aus dem Institut für Organische Chemie der Universität, D-7400 Tübingen, Germany  
Eingegangen am April 5, 1979

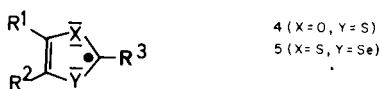
Protonation of the bases **6**, **7** and **8** with trifluoroacetic acid was investigated on the basis of  $^{13}\text{C}$ -nmr measurements. Two models for the generated ions **1-3** are discussed. A decision is possible in favour of carbenium ions, which are stabilized by adjacent heteroatoms.

*J. Heterocyclic Chem.*, **16**, 1303 (1979).

Heterocyclische Ionen vom Typ **1-3** beanspruchen besonderes Interesse durch ihr  $\pi$ -Elektronensextett, das die Frage nach dem aromatischen Charakter dieser Spezies aufwirft. ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{Benzo}$ ;  $\text{R}^3 = \text{H}, \text{Alkyl}$ ,

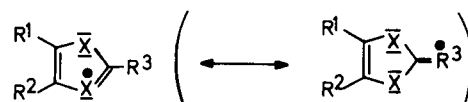
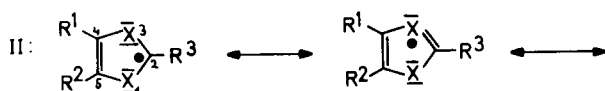
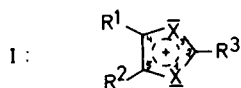


Aryl, OR, SR,  $\text{NR}_2$ ) Die weitaus meisten Untersuchungen wurden an 1,3-Dithioliumionen **2** durchgeführt (1). Bereits 1926 hatten Hurtley und Smiles (2) eine solche Verbindung in der Hand. Der Strukturtyp **2** wurde allerdings erst 1958 von Kirmse und Horner (3) bzw. Wizinger und Soder (4) vorgeschlagen. Die Sauerstoffsysteme **1** fanden 1965 durch eine Arbeit von Dimroth (5) Eingang in die Literatur. Das erste Diselenoliumsalz **3** konnten wir 1972 erhalten (6). Insgesamt ist wenig über 1,3-Dioxolium- und 1,3-Diselenoliumsalze bekannt. Hauptursache dafür ist die Empfindlichkeit dieser Systeme. In der Reihe **1-3** weist die Stabilität bei **2** (X = S) ein deutliches Maximum auf. Weiterhin sind in diesem Zusammenhang Verbindungen mit zwei verschiedenen Heteroatomen im Fünfring zu erwähnen (7).



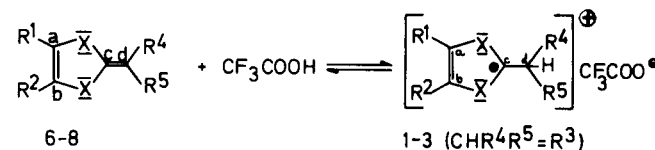
Für die Delokalisierung der positiven Ladung in **1-5** gibt es zwei Vorstellungen. Modell I geht in Analogie zum Cyclopentadienylanion bzw. zu den Fünfringheterocyclen Furan, Thiophen und Selenophen von einem ebenen, cyclisch konjugierten Ringsystem mit sechs  $\pi$ -Elektronen aus.

Bei Modell II liegt zwischen C-4 und C-5 eine lokalisierte C=C-Doppelbindung, und die positive Ladung verteilt sich auf C-2 und die beiden Heteroatome X-1 und X-3.



Gegebenenfalls kann noch der Rest  $\text{R}^3$  in diese Mesomerie miteinbezogen werden, z.B. bei  $\text{R}^3 = \text{OH}, \text{OR}, \text{SH}, \text{SR}$  usw.

Eine Entscheidung, ob tatsächlich aromatische Ionen im Sinn des Modells I oder durch Heteroatome stabilisierte Carbeniumionen (Modell II) vorliegen, soll mit Hilfe der Kernresonanz-Spektroskopie getroffen werden. Zur Beurteilung der Aromatizität hat sich in der  $^1\text{H}$ -Resonanz trotz theoretischer Bedenken das Ringstromkonzept bewährt. Bei ungeladenen aromatischen Ringsystemen

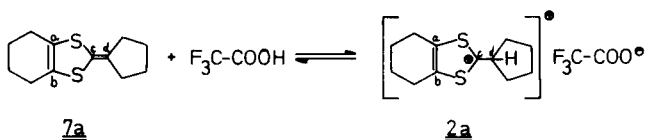


6 - 8	X	$=\text{C}-\begin{matrix} \text{R}^4 \\ \text{R}^5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{matrix}$	1 - 3
6a	O			1a
7a	S			2a
7b	S	$=\text{C}-\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix}$		2b
7c	S	$=\text{C}-\begin{matrix} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$		2b
8a	Se			3a
8b	Se	$=\text{C}-\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix}$		3b

bewirkt der diamagnetische Ringstrom eine markante Tieffeldverschiebung. Bei positiven Ionen verursacht die Ladung eine verminderte Abschirmung der Ringprotonen und daher einen gleichgerichteten Verschiebungseffekt. Zwischen Anisotropie- und Ladungs-Effekt läßt sich nur schwer differenzieren. Einen Ausweg bietet die  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie. Während der Ringstrom für  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen keine Rolle spielt, läßt sich die Delokalisierung einer Ladung eindeutig verfolgen, auch wenn bei der Interpretation von  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen verschiedene Effekte zu berücksichtigen sind. Zur Untersuchung der Kationen **1-3** haben wir die "Basen" **6-8** synthetisiert und mit Trifluoressigsäure protoniert.

Alle untersuchten Verbindungen erwiesen sich bei Raumtemperatur in dem Medium  $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$  empfindlich gegenüber Zersetzung. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten sind jedoch so klein, daß sie die Aufnahme von  $^{13}\text{C}$ -Spektren konzentrierter Lösungen nicht stören. Eine Ausnahme bildet lediglich **1a**, das sich auch bei  $-40^\circ$  nicht messen läßt.

Am Beispiel **7a/2a** haben wir das Protonierungs-Deprotonierungs-gleichgewicht bei sukzessiver Zugabe von Trifluoressigsäure verfolgt. Am Äquivalenzpunkt einer



1,5 m Lösung liegen **2a** und **7a** laut  $^{13}\text{C}$ -Spektrum zu etwa gleichen Teilen vor. Daraus ist zu schließen, daß die Gleichgewichtskonstante in der Größenordnung von 1 liegt. Im Sinn der NMR-Zeitskala ist der Protonentransfer zwischen  $\text{F}_3\text{CCOOH}$  und  $\text{F}_3\text{CCOO}^-$  schnell, der zwischen **2a** und **7a** dagegen langsam, sonst müßten gemittelte Signale auftreten. Auch der Protonenaustausch von **7a** und **2a** über die Trifluoressigsäure gemäß der oberen Gleichung muß langsam sein. Daran ändert auch ein großer Überschuß an Trifluoressigsäure nichts.

Abb. 1 gibt einen Überblick über die bei der Salz-bildung auftretenden  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen.

Abb. 1: Korrelation der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von **7a**, Trifluoressigsäure und dem Salz **2a** am Äquivalenzpunkt (1,5 m Lösung in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte bez. TMS).

Das C-Atom d erfährt bei der Protonierung eine Hochfeldverschiebung von 80,7 ppm. Ursache dafür ist der Hybridisierungswechsel  $\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$ . Infolge der engeren Nachbarschaft zum positiven Ladungsschwerpunkt in **2a** liegt C-d im Vergleich zu den anderen gesättigten C-Atomen immer noch bei relativ tiefem Feld. Umgekehrt zeigt das C-Atom c einen Tieffeldshift von 88,5 ppm. Wäre die positive Ladung ausschließlich in C-c lokalisiert, so sollte eine Verschiebung von ca +180 ppm auftreten.

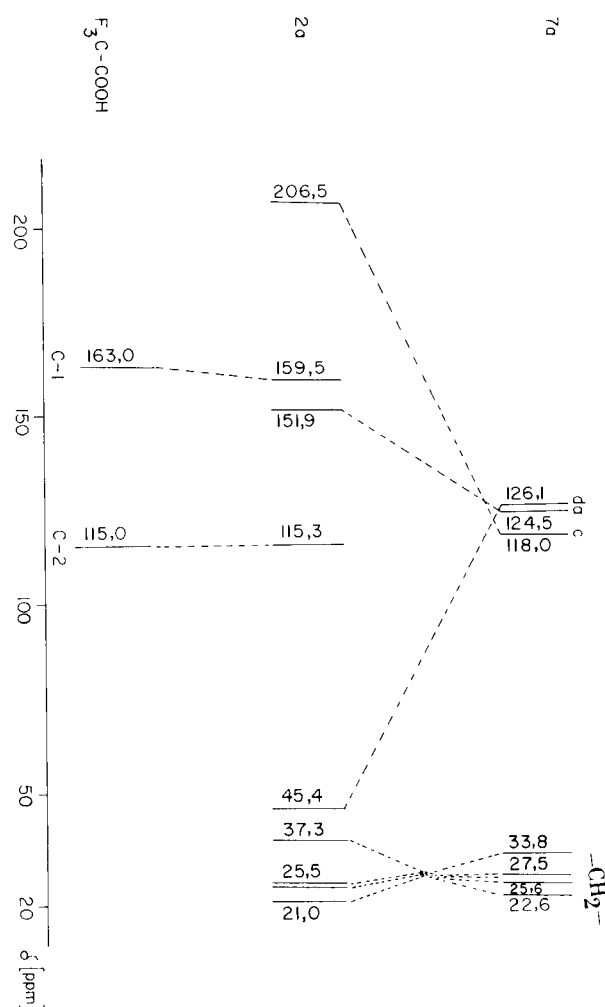


Figure 1

Die Tieffeldverschiebung von C-a (C-b) ist mit 27,4 ppm ganz erheblich kleiner. Daraus ist zu schließen, daß die positive Ladung im wesentlichen auf C-c und die beiden Schwefelatome verteilt ist. Dieses Ergebnis spricht eindeutig zugunsten des Modells II. Wie aus der Tabelle 1 zu entnehmen ist, trifft das auch für die übrigen Systeme zu.

Der Vergleich zwischen äquivalenten Schwefel- und Selenverbindungen zeigt, daß die Verschiebungswerte  $\Delta$  bei den Selensystemen dem Betrag nach stets größer sind. Besonders gravierend ist der Unterschied bei  $\Delta$  (C-c). Dadurch wird deutlich, daß die Schwefelatome mehr positive Partialladung übernehmen können als die Selenatome. Eine mögliche Ursache dafür ist die größere Fähigkeit des Schwefels Doppelbindungen zum Kohlenstoff auszubilden (Vgl. Modell II).

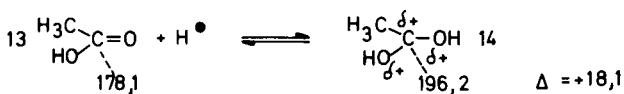
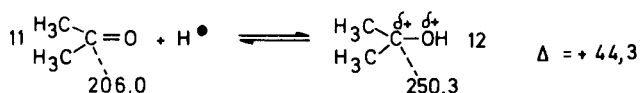
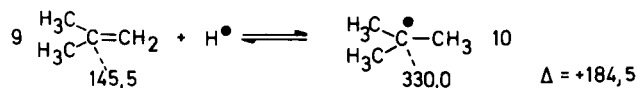
Bei den Ionen **2, 3 (a,b)** handelt es sich also um Carbeniumionen, die eine Mesomeriestabilisierung durch Heteroatome erfahren. Das der Hückelregel entsprechende

TABELLE 1

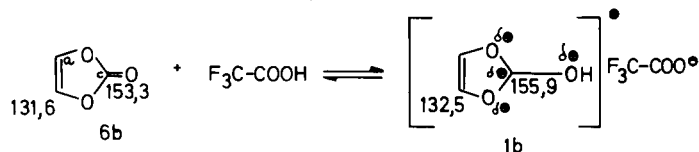
$^{13}\text{C}$ -Verschiebungen ( $\delta$ -Werte in ppm bez. TMS)  
von **6**, **7**, **8** (in  $\text{CDCl}_3$ ) und **2**, **3** (in  $\text{CDCl}_3/\text{F}_3\text{C-COOH}$ )

Verbindung	C-a	C-b	C-c	C-d
<b>6a</b>	161,3	161,3	144,8	100,1
<b>7a</b>	124,5	124,5	118,0	126,1
<b>2a</b>	151,9	151,9	206,5	45,4
$\Delta$	+27,4	+27,4	+88,5	-80,7
<b>7b</b>	134,3	111,7	132,6	113,7
<b>2b</b>	163,1	$\sim 133$ (8)	207,0	39,8
$\Delta$	+28,8	$\sim +21$	+74,4	-73,9
<b>7c</b> (9)	134,0	---	---	113,2
<b>2b</b>	163,1	$\sim 133$ (8)	207,0	39,8
$\Delta$	+29,1	---	---	-73,4
<b>8a</b>	128,0	128,0	105,9	134,7
<b>3a</b>	159,2	159,2	232,8	51,6
$\Delta$	+31,2	+31,2	+126,9	-83,1
<b>8b</b>	135,8	114,2	125,2	122,4
<b>3b</b>	169,8	141,3	231,2	45,5
$\Delta$	+34,0	+27,1	+106,0	-76,9

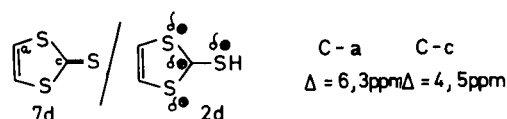
$\pi$ -Elektronensextett spielt allenfalls eine untergeordnete Rolle. Es drängt sich der Vergleich zu anderen Carbeniumionen mit Heterofunktionen auf:



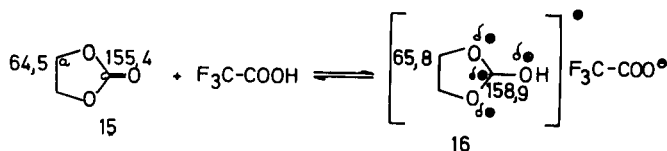
Die in magischer Säure gemessenen Ionen **10**, **12** und **14** (10) lassen erkennen, daß die  $\Delta$ -Werte für die Tieffeldverschiebungen der Carbeniumkohlenstoffe mit zunehmender OH-Substitution stark abnehmen. Dieser Trend sollte sich bei dreifach von Heterofunktionen umgebenen Carbeniumkohlenstoffen so weit fortsetzen, daß man  $\Delta$ -Werte nahe null beobachtet. Die Protonierung von Vinylencarbonat **6b** belegt das:



Ganz ähnliche Resultate für **6b/1b** und die analogen Schwefelverbindungen **7d/2d** haben Olah und Grant (11) in magischer Säure erhalten.



Besonders interessant ist nun in diesem Zusammenhang die Protonierung des gesättigten Carbonats **15**:



Bei allen Carbeniumionen mit drei Heteroatomen ist der  $\Delta$ -Wert für C-c sehr klein. Der Vergleich von **1b** und **2d** zeigt, daß praktisch kein Unterschied zwischen Sauerstoff- und Schwefelsystemen besteht. Die Einbeziehung von **16** beweist, daß das "attraktive" Aromatenmodell I bei Carbeniumionen wie **1b** oder **2d** keine und bei Carbeniumionen wie **2a**, **3b**, **3a** und **3b** allenfalls eine ganz untergeordnete Rolle spielt. Diese Aussage steht im Widerspruch zu den Arbeiten von Olah (11) und Sakamoto (12) *et al.* Sie stimmt jedoch mit theoretischen Arbeiten überein, die eine C=C-Bindungsordnung ähnlich wie bei isolierten Doppelbindungen und eine relativ kleine Delokalisierungsenergie vorhersagen (13-16). Die oben angegebene Differenzierung zwischen den Ionen **1b** und **2d** mit drei Heteroatomen und den Ionen **2a**, **3b**, **3a** und **3b** mit zwei Heteroatomen findet eine Parallele in dem Befund, daß das Tautomerengleichgewicht **17**  $\rightleftharpoons$  **18** bei  $\text{R}^3 = \text{SCH}_3$  und  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  zugunsten von **18**, bei  $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$  dagegen zugunsten von **17** entschieden wird (17).



## EXPERIMENTELLER TEIL

Die IR-Spektren (KBr) wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer 21 gemessen. Die Massenspektren wurden am Gerät MAT 711 A der Firma Varian aufgenommen; direkter Einlaß, 70 eV Ionisierungsenergie. Die PFT- $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen erfolgten an den Geräten WP 80 (20,115 MHz) und HFX 90 (22,63 MHz) der Firma Bruker. Als Lösungsmittel diente  $\text{CDCl}_3$ .

Bei der Synthese der "Basen" konnte mit Ausnahme von **7a** und **8a** auf Literaturvorschriften zurückgegriffen werden: **6a** (18), **7b** (19), **7c** (3), **8b** (20).

2-Cyclopentyliden-4,5,6,7-tetrahydrobenzo-1,3-dithiol (**7a**).

Die Darstellung von **7a** erfolgt durch Photolyse von Cyclohexeno-1,2,3-thiadiazol (21,22).

2-Cyclopentyliden-4,5,6,7-tetrahydrobenzo-1,3-diselenol (**8a**).

Cyclohexeno-1,2,3-selenadiazol (2,7 g, 14,4 mmol) (**23**) werden in 10 Portionen zu 270 mg/100 ml Benzol 25 Minuten unter Rein-Stickstoff-Spülung der vycorgefilterten Strahlung ( $\lambda \geq 230$  nm) einer 450-Watt-Hanovia-Quecksilbermitteldrucklampe ausgesetzt. Die belichteten Lösungen werden vereinigt, am Rotationsverdampfer eingeeengt und an 200 g Kieselgel mit Petrolether ( $K_p = 60-90^\circ$ ) chromatographiert. Aus der ersten Fraktion lassen sich 210 mg (9% d.Th.) **8a** isolieren. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol:  $F_p = 119-120^\circ$ . IR (KBr):  $2900\text{ cm}^{-1}$  (C-H val), 1425 ( $\text{CH}_2 \delta$ ), 1600, 1620 (C=C) MS (70 eV):  $m/e = 320$  (60%, M); 318 (55%); 316 (38%); 239 (32%, M-SeH); 158 (31%); 132 (48%); 131 (100%); 129 (34%); 117 (76%); 91 (42%); 79 (93%); 78 (62%); 77 (69%); 51 (31%); 36 (38%);  $^{13}\text{C-NMR}$ : 134,7 (C-d); 128,0 (C-a); 105,9 (C-c); 35,9; 28,4; 27,9; 23,0 (übrige C-Atome).

Anal. Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Se}_2$  (318,1): C, 45,28; H, 5,07. Gef.: C, 45,11; H, 5,11.

Zur Überführung in die entsprechenden Ionen wurden die "Basen" in 1-2 ml  $\text{CDCl}_3$  gelöst und mit einem Überschuß an 97% iger Trifluoressigsäure versetzt.

## Danksagung.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

## LITERATUR

- (1) R. D. Hamilton u. E. Campaigne, *Chem. Heterocyclic Compd.*, **30**, 271 (1977).
- (2) W. R. H. Hurlley u. S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, 1821, 2263 (1926).
- (3) W. Kirmse u. L. Horner, *Ann. Chem.*, **614**, 4 (1958).
- (4) R. Wizinger u. L. Soder, *Chimia*, **12**, 79 (1958).
- (5) K. Dimroth, P. Heinrich u. K. Schromm, *Angew. Chem.*, **77**, 863 (1965).
- (6) H. Meier u. I. Menzel, *Tetrahedron Letters*, 445 (1972).
- (7) Vgl. z. B. G. Ottmann, G. D. Vickers u. H. Hooks, Jr., *J. Heterocyclic Chem.*, **4**, 527 (1967); E. M. Engler u. V. V. Patel, *Tetrahedron Letters*, 1259 (1975); R. D. Braun u. D. C. Green, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **79**, 381 (1977).
- (8) In diesem Bereich tritt durch die Benzol-C-Atome eine starke Signalhäufung auf.
- (9) Die Löslichkeit von **7c** in  $\text{CDCl}_3$  ist sehr gering. Die Signale C-a und C-d wurden durch  $^{13}\text{C}$ -Anreicherung in diesen Positionen bestimmt (24).
- (10) G. A. Olah u. A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5801 (1968).
- (11) G. A. Olah u. J. L. Grant, *J. Org. Chem.*, **42**, 13 (1977).
- (12) K. Sakamoto, N. Nakannera, M. Oki, J. Nakayama u. M. Hoshino, *Chem. Letters*, 1133 (1977).
- (13) R. Zahradnik u. J. Koutecký, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **28**, 1117 (1963); *Tetrahedron Letters*, 632 (1961).
- (14) R. Zahradnik, *Adv. Heterocyclic Chem.*, **5**, 1 (1965).
- (15) J. Koutecký, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **24**, 1608 (1959).
- (16) Zur Ladungsverteilung vgl. M. H. Palmer u. R. H. Findlay, *Tetrahedron Letters*, 4165 (1972).
- (17) E. Campaigne, N. W. Jacobsen u. R. D. Hamilton, *J. Org. Chem.*, **29**, 1703 (1964).
- (18) R. Clinging, F. M. Dean u. G. H. Mitchell, *Tetrahedron*, **30**, 4065 (1974).
- (19) A. Shafiee u. I. Lalezari, *J. Heterocyclic Chem.*, **10**, 11 (1973).
- (20) I. Lalezari u. A. Shafiee, *J. Org. Chem.*, **38**, 338 (1973).
- (21) U. Timm, H. Bühl u. H. Meier, *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 697 (1978).
- (22) H. Bühl, U. Timm u. H. Meier, *Chem. Ber.*, **111**, . . . . .
- (23) H. Meier u. E. Voigt, *Tetrahedron*, **28**, 187 (1972).
- (24) U. Timm u. H. Meier, Veröffentlichung in Vorbereitung.