

ERSTER NACHWEIS EINES CYCLOPROPENYL-CARBINYL-KATIONS¹⁾

Günther Maier*, Klaus Euler und Rolf Emrich

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität

Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Abstract: Cyclopropenylcarbinyl cations normally cannot be detected directly. They undergo rapid ring expansion to the corresponding homocyclopropenylum salts. Contrary to this behavior ketone 10 forms a stable cyclopropenylcarbinyl cation 11 on treatment with magic acid.

Im Gegensatz zu den Cyclopropylcarbinyl-Kationen, die in den vergangenen dreißig Jahren intensiv untersucht worden sind²⁾, haben die Cyclopropenyl-Analoga bisher nur wenig Aufmerksamkeit gefunden. Dies mag zum einen an der schlechteren Zugänglichkeit der Vorstufen liegen. Ein anderer Grund ist wohl der, daß die Chemie der Cyclopropenylcarbinyl-Ionen "weniger interessant" erscheint, denn bei Versuchen, solche Spezies direkt aus Cyclopropen-Vorläufern zu gewinnen, ließen sich immer nur die stabileren Homocyclopropenylum-Ionen nachweisen³⁾.

Wir haben kürzlich berichtet, daß sich ausgehend von Tetra-tert-butyltetrahedran leicht Homocyclopropenylum-Salze herstellen und kristallin isolieren lassen⁴⁾. Im Falle des Hydroxycyclobutenylum-Ions 9 ist eine degenerierte Karussell-Umlagerung zu beobachten⁵⁾, bei der für den Übergangszustand eine Struktur anzunehmen ist, die dem entsprechenden Cyclopropenylcarbinyl-Kation 8 nahekommen dürfte. Im Kontext damit war es naheliegend, gezielt Edukte vom Typ 1, 4, 7 und 10 mit magischer Säure zu protonieren und die Eigenschaften der auf diesem unabhängigen Wege entstehenden Kationen zu untersuchen.

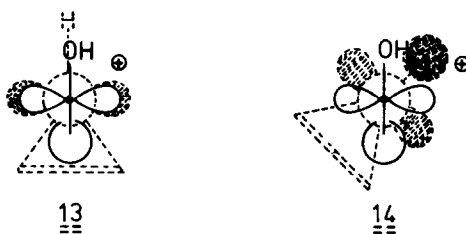
Carbinol 1 [¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.96 (s, 18H), 1.36 (s, 9H), 1.40 (s, 9H), 1.50 (s, 1H), 3.90 (s, OH)], erhalten durch Reduktion von Keton 7⁴⁾ mit Lithiumaluminiumhydrid, gab bei der Umsetzung mit magischer Säure⁶⁾ in Methylenchlorid bei -90 °C eine gelbe Lösung, die nach den NMR-Spektren Homocyclopropenylum-Ion 3⁴⁾ enthielt. Die gleichen Spektren wurden auch gemessen, wenn 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-3-hydroxy-1-cyclobuten^{4,7)} als Edukt diente, und sie entsprechen denjenigen, die bei der Protonierung von Tetra-tert-butyl-tetrahedran und -cyclobutadien beobachtet worden waren⁴⁾.

feldverschobenes ^{13}C -NMR-Signal bei $\delta = 248.1$ für das Carbinyl-C-Atom mit der positiven Ladung, typische Signale für olefinische Cyclopropen-C-Atome bei $\delta = 108.3$ und ein gesättigtes Cyclopropen-C-Atom bei $\delta = 26.8$).

Ion	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
<u>6</u>	1.10 (s, 9H), 1.46 (s, 9H), 1.58 (s, 9H), 4.16 (br. s, 1H), 7.40 (br. s, 1H)	206.5 (C-2), 152.3 (C-1), 129.3 (C-3), 78.0 (C-4), 37.0 (q, <u>t</u> Bu), 36.3 (q, <u>t</u> Bu), 36.2 (q, <u>t</u> Bu), 29.2 (p, <u>t</u> Bu), 28.5 (p, <u>t</u> Bu), 27.9 (q, <u>t</u> Bu)
<u>11</u>	1.38 (s, 18H), 1.64 (s, 9H), 3.64 (s, 1H)	248.1 (C-4), 108.3 (C-1, 2), 45.4 (q, <u>t</u> Bu), 37.1 (q, <u>t</u> Bu), 34.0 (p, <u>t</u> Bu), 27.1 (p, 2 <u>t</u> Bu), 26.8 (C-3)

Tab. 1: NMR-Daten der Ionen 6 und 11 in magischer Säure (gelbe Lösungen, $-65\text{ }^\circ\text{C}$, δ -Werte rel. TMS, q = quartär, p = primär).

Fazit: In Übereinstimmung mit bekannten Befunden³⁾ läßt sich bei der Protonierung der Edukte 1, 4 und 7 lediglich die Bildung der ringerweiterten Homocyclopropenylium-Ionen nachweisen. Die entsprechenden Cyclopropenylcarbinyl-Derivate liegen - wie von der Theorie gefordert⁹⁾ - energetisch höher. Im Falle des Systems 11/12 scheinen die Verhältnisse umgekehrt zu sein. Jetzt ist das Cyclopropenylmethylium- stabiler als das Homocyclopropenylium-Ion, vermutlich hauptsächlich bedingt durch die Stabilisierung von 11 durch die am kationischen Zentrum sitzende Hydroxygruppe. Dieser Effekt alleine reicht aber



noch nicht aus, sonst müßte auch Kation 8 eine vergleichbare Begünstigung erfahren. Wahrscheinlich ist eine weitere Voraussetzung, daß die für eine konjugative Wechselwirkung des leeren p-Orbitals mit dem Dreiring notwendige bisektierte Konformation¹⁰⁾ eingenommen werden kann. Dies ist beim Kation 11 möglich (Bild 13), nicht aber bei dem sterisch stärker gehinderten¹¹⁾ Molekül 8 (Bild 14).

Literatur:

- 1) Kleine Ringe, 60. Mitteilung. - Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 59. Mitteilung: G. Maier, I. Bauer, U. Huber-Platz, R. Jahn, D. Kallfaß, H. Rodewald und H. Irngartinger, Chem. Ber. 119, 1111 (1986).
- 2) Zusammenfassungen: H.G. Richey, "Carbonium Ions", Wiley-Interscience, New York 1972, S. 1201 - 1294. - K.B. Wiberg, B.A. Hess und A.J. Ashe, *ibid.* S. 1295 - 1345. - H.C. Brown, "The Nonclassical Ion Problem", Plenum Press, New York 1977, Kap. 5. - M. Saunders, J. Chandrasekhar und P.v.R. Schleyer, "Rearrangements in Ground and Excited States", Academic Press, New York 1980, Vol. I, S. 1 - 53. - Theorie: M.J.S. Dewar und C.H. Reynolds, J. Am. Chem. Soc. 106, 6388 (1984); dort zit. Lit.
- 3) 3a) R. Breslow und M. Battiste, J. Am. Chem. Soc. 82, 3626 (1960). - R. Breslow, J. Lockhart und A. Small, *ibid.* 84, 2793 (1962). - R. Breslow, "Molecular Rearrangements", Interscience, New York 1963, S. 273 - 276. - 3b) G.L. Closs und V.N.M. Rao, J. Am. Chem. Soc. 88, 4116 (1966). - 3c) M. Vincens, M. Vidal und P. Arnaud, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 271, 1190 (1970). - M. Vincens, C. Dumont und M. Vidal, Bull. Soc. Chim. Fr. 1984, II-59. - 3d) I.A. Shleider, I.S. Isaev und V.A. Koptuyug, Zh. Org. Khim. (engl.) 8, 1357 (1972). - 3e) J. Ciabattoni und A.E. Feiring, J. Am. Chem. Soc. 94, 5113 (1972); 95, 5266 (1973). - 3f) S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, und H. Ona, J. Am. Chem. Soc. 95, 8481 (1973). - Dissertation M. Suda, Edmonton (Canada) 1975.
- 4) G. Maier, R. Emrich, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, M. Nixdorf und H. Irngartinger, Chem. Ber. 118, 2798 (1985).
- 5) G. Maier, R. Emrich und H.O. Kalinowski, Angew. Chem. 97, 427 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 24, 429 (1985).
- 6) FSO_3H , SbF_5 , SO_2ClF ; die zur Ionisierung verwendete Arbeitstechnik entsprach den Angaben von P. Ahlberg und C. Engdahl, Chemica Scripta 11, 95 (1977).
- 7) H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider und G. Maier, Angew. Chem. 92, 214 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 211 (1980).
- 8) Vgl.: G.A. Olah, J.S. Staral und G. Liang, J. Am. Chem. Soc. 96, 6233 (1974). - G.A. Olah, J.S. Staral, R.J. Spear und G. Liang, *ibid.* 97, 5489 (1975).
- 9) 9a) W.J. Hehre und A.J.P. Devaquet, J. Am. Chem. Soc. 96, 3644 (1974); 98, 4370 (1976). - 9b) K. Morio und S. Masamune, Chem. Lett. 1974, 1251.
- 10) Vgl.: R.F. Childs, R. Faggiani, C.J.L. Lock, M. Mahendran und S.D. Zweep, J. Am. Chem. Soc. 108, 1692 (1986).
- 11) Diese Argumentation gilt auch, wenn die tert-Butyl- und OH-Gruppe im Ion 11 vertauscht werden.

(Received in Germany 22 May 1986)