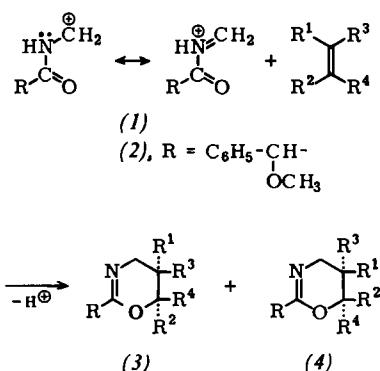


trie-Betrachtungen formal eine synchrone Bildung der beiden neuen σ -Bindungen befürworten. Zur Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten sollen Untersuchungen über die Geometrie des Übergangszustandes herangezogen werden.



Die Umsetzung von (2) mit Olefinen bestätigte die regio- und stereospezifische *cis*-Addition^[2]. Da R chiral ist, wurden infolge asymmetrischer Induktion^[4] die beiden diastereomeren Oxazinderivate (3) und (4) in verschiedenen Mengen erhalten (s. Tabelle 1)^[5].

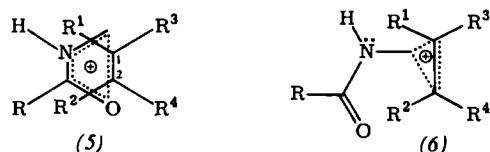
Tabelle 1. Aus (2) und Olefinen synthetisierte diastereomere 2-(α -Methoxybenzyl)-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazine (3) und (4).

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. (3) + (4) (%)	Ja, b (Hz)	(3)/(4) [a]
(a)	H	H ^a	H ^b	H ₃ C ₆	78	8.9
(b)	H	CH ₃	H	H ₃ C ₆	82	—
(c)	CH ₃	H ^a	H ^b	H ₃ C ₆	69	9.2
(d)	C ₂ H ₅	H ^a	H ^b	H ₃ C ₆	78	8.4
(e)	n-C ₃ H ₇	H ^a	H ^b	H ₃ C ₆	63	8.0
(f)	H	H	—(CH ₂) ₄ —	—	69	—
(g)	H	H	—(CH ₂) ₄ —	—	72	—
(h)	H ^b	H ^a	1,3-Cyclopentenyl	70	7.9 [8]	6.7 : 1

[a] NMR-spektroskopisch ermittelt.

Das Diastereomerenverhältnis sollte vor allem von den Substituenten des Olefins abhängen, die dem chiralen Zentrum R am nächsten sind. Bei vergleichbarer oder gleicher Größe von R¹ und R² sowie R³ und R⁴ kann daraus auf die Geometrie im Übergangszustand geschlossen werden. Als Bezugsgröße dient das Verhältnis (3a)/(4a) bei der Addition von Styrol. Demnach wird (3)/(4) bei den Addukten der Styrolerivate (b)–(e) vor allem von R² und praktisch kaum von R¹ beeinflusst. Im Übergangszustand dieser Reaktion ist R² also sehr viel näher bei R als R¹.

Dieses Ergebnis ist nur mit dem für synchrone Cycloadditionen diskutierten^[6] Übergangszustand (5) und nicht mit dem für den primär elektrophilen Angriff von (2) am Olefin typischen^[7] Übergangszustand (6) zu vereinbaren, denn der relative Abstand R¹–R/R²–R (R¹=R²=CH₃) beträgt bei (5) 2.6 : 1, bei (6) 1.1 : 1. Die starke Zunahme von (3)/(4) in der Reihe der Cyclooleinderivate (f) bis (h) stützt den cyclischen Übergangszustand (5). Außerdem kann daraus und aus dem starken Einfluß der Methylgruppe am C-Atom 2 bei (b) geschlossen werden, daß C-2 etwa zwei Bindungsängen vom asymmetrischen C-Atom in R entfernt ist; dies trifft nur für (5) zu.



Arbeitsvorschrift:

0.01 mol (2) und 0.015 mol Olefin wurden in 20 ml Eisessig bei 15 °C innerhalb 5 min mit 1.25 g konz. Schwefelsäure, gelöst in 5 ml Eisessig, versetzt. Nach 4 Std. wurde das Re-

aktionsgemisch bei 0 °C in ein Gemisch aus 100 ml 8 N NaOH und 100 ml Chloroform eingerührt. Aus der abgetrennten, mit Pottasche getrockneten Chloroform-Phase wurden (3) und (4) durch Destillation gewonnen.

Eingegangen am 10. Februar 1970 [Z 157]

[*] Doz. Dr. R. R. Schmidt und cand. chem. R. Machat
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] Polare 1,4-Cycloaddition, 8. Mitteilung. – 7. Mitteilung: R. R. Schmidt, Tetrahedron Letters 1969, 5279.

[2] R. R. Schmidt, Angew. Chem. 81, 576 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 602 (1969).

[3] Dies trifft, für sich betrachtet, auch auf die anderen in der mechanistischen Diskussion der Cycloadditionen verwendeten Kriterien zu; vgl. R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 312 (1969).

[4] J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 16 (1967).

[5] Durch unabhängige Untersuchungen mit optisch aktivem Material konnten Racemisierungen unter den Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden; außerdem ist die Reaktion irreversibel.

[6] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[7] G. Heublein, Z. Chem. 9, 281 (1969).

[8] Aus dem NMR-Spektrum kann die *exo*-Addition von (2) an Norbornen abgeleitet werden.

1-tert.-Butyl-vinyl-trifluormethansulfonat: Solvolyse und Umlagerung über ein Vinylkation^(**)

Von Antonio Garcia Martinez, Michael Hanack, Richard H. Summerville, Paul von Ragué Schleyer und Peter J. Stang^[*]

Bei der Solvolyse einfacher acyclischer und cyclischer Vinylhalogenide und Vinylsulfonsäureester könnten Vinylkationen als Zwischenstufen durchlaufen werden^[1]. Ein Kriterium dafür wäre die Bildung umgelagerter Solvolyseprodukte.

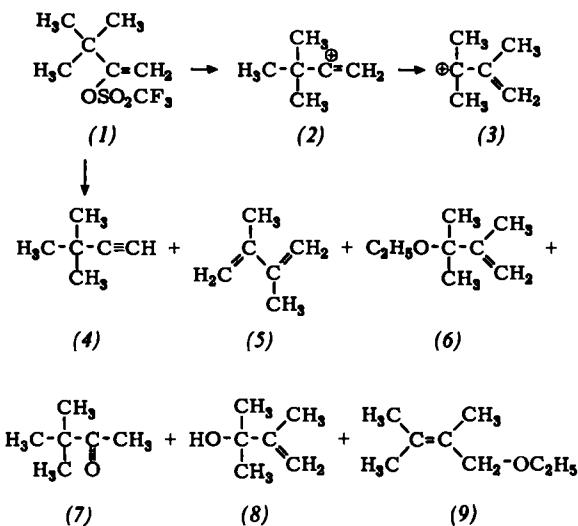
Umlagerungen von Vinylkationen, die durch Protonierung von Alkinen erzeugt wurden, sind bekannt^[2]; bei der Solvolyse einfacher acyclischer Vinylderivate wurden derartige Isomerisierungen dagegen noch nicht beschrieben^[3].

Für die Erzeugung von Vinylkationen durch Solvolyse von Vinylsulfonsäureestern sind die schnell reagierenden Trifluormethansulfonate^[4] besonders geeignet^[5]. Wir berichten über die Solvolyse des 1-tert.-Butyl-vinyl-trifluormethansulfonates (1), bei der sich umgelagerte Produkte bilden.

Zur Darstellung von (1) wurde Trifluormethansulfonsäure^[6] bei -20 °C langsam zu 3,3-Dimethyl-1-butin (4) getropft. Die Lösung wurde nach 30 min mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers konnte (1) destilliert werden. [Ausbeute 40–60%, Kp = 45–50 °C/15 Torr, NMR-Spektrum: τ = 4.95 (2H/q, J = 4 Hz); 8.80 (9H/s)]. (1) war gaschromatographisch einheitlich (3m-K-Säule, 100 °C); bei der Addition entstanden keine umgelagerten Produkte.

(1) wurde in 80-proz. wäßrigem Äthanol unter Puffern mit Pyridin drei Tage bei 80 °C solvolytiert. Dabei entstanden: 27% 3,3-Dimethyl-1-butin (4), 13% 2,3-Dimethylbutadien (5), 24% 3-Äthoxy-2,3-dimethyl-1-butene (6), 1% Pinakolon (7), 10% 2,3-Dimethyl-3-but-en-2-ol (8) und 25% höher siedende Anteile (Mittelwerte aus fünf Ansätzen). Die Solvolyseprodukte wurden nach gaschromatographischer Trennung u.a. durch ihre NMR-, IR- und Massenspektren sowie — außer (6) — durch Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert.

Bei der Solvolyse von (1) in 50-proz. wäßrigem Äthanol (75 °C, 4 Std.) ohne Puffer fanden wir 76% (4), 14% (5), 1.5% (6), 2% (7), 1.5% (8) sowie 5% 1-Äthoxy-2,3-dimethyl-2-butene (9).



Die Entstehung der umgelagerten Produkte (5), (6), (8) und (9) beweist die Existenz eines intermediären Vinylkations (2), das durch Wanderung einer Methylgruppe in das stabilere Ion (3) übergeht. Aus (3) resultieren durch Eliminierung des Butadien (5) und durch Substitution die Äther (6) und (9) sowie der Alkohol (8). Das Hauptprodukt (4) kann prinzipiell ebenfalls aus dem Vinylkation (2) entstehen; eine synchrone Eliminierungsreaktion von (1) mit dem Lösungsmittel als Base ist aber nicht auszuschließen [7].

Das Trifluormethansulfonat (1) ergab in 50-proz. wäßrigem Äthanol eine Geschwindigkeitskonstante $k = 9.14 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (bei 75.4 °C) und $k = 6.03 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (bei 50.4 °C); $\Delta H^\ddagger = 23.7 \text{ kcal/mol}$; $\Delta S^\ddagger = -4.8 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$. Es reagiert etwa dreimal schneller als das von Stang und Summerville [5b] unter den gleichen Bedingungen solvolysierte Isopropenyl-trifluormethansulfonat ($k = 1.95 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei 50 °C).

Eingegangen am 13. Februar 1970 [Z 151]

[*] Dr. A. Garcia Martinez
(Stipendiat der Max-Planck-Gesellschaft)
und Prof. Dr. M. Hanack
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

R. H. Summerville
(National Science Foundation Predoctoral Fellow,
1969/1970)
und Prof. Dr. P. v. R. Schleyer
Department of Chemistry, Princeton University
Princeton, N.J. (USA)

Prof. Dr. P. J. Stang
Department of Chemistry, University of Utah
Salt Lake City, Utah (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Petroleum Research Fund unterstützt.

[1] Übersicht s. M. Hanack, Accounts chem. Res., im Druck.
[2] K. Bott, Tetrahedron Letters 1969, 1747; K. Griesbaum u. Z. Rehman, J. Amer. chem. Soc., im Druck; vgl. auch K. Bott, Chem. Commun. 1969, 1349.

[3] Zur Umlagerung eines Cyclopropylvinylkations bei der silbersalzkatalysierten Acetolyse der stereoisomeren 1-Jod-1-cyclopropyl-1-propene s. D. R. Kelsey u. R. G. Bergman, J. Amer. chem. Soc. 92, 228 (1970).

[4] T. M. Su, W. F. Sliwinski u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. 91, 5386 (1969).

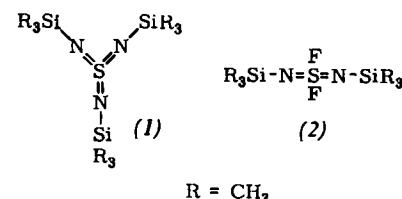
[5] a) W. M. Jones u. D. D. Maness, J. Amer. chem. Soc. 91, 4314 (1969); b) P. J. Stang u. R. Summerville, ibid. 91, 4600 (1969).

[6] Trifluormethansulfonsäure wird aus dem Bariumsalz mit rauchender Schwefelsäure erhalten. R. N. Haszeldine u. J. M. Kidd, J. chem. Soc. (London) 1954, 4228. Herrn Dr. R. L. Hansen, Minnesota Mining and Manufacturing Co., danken wir für die Überlassung des Barium-trifluormethansulfonats.
[7] Vgl. Z. Rappoport, T. Bäfler u. M. Hanack, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

Tris(*N*-trimethylsilylimido)schwefel und Bis(*N*-trimethylsilylimido)schwefeldifluorid

Von Oskar Glemser und Joachim Wegener^[1]

Bei der Reaktion von Schwefelnitrittrifluorid NSF_3 mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in Petroläther bei 0 °C entstehen Tris(*N*-trimethylsilylimido)schwefel (1) sowie Bis(*N*-trimethylsilylimidoschwefeldifluorid (2), womit uns erstmalig die Synthese eines Derivats des in freier Form noch unbekannten Schwefeltriiimids gelungen ist. (1) ist die bisher einzige Molekülverbindung, in der Schwefel mit der Oxidationszahl +6 die Koordinationszahl 3 besitzt und die nicht polymerisiert^[1].



$R = \text{CH}_3$

Die Verbindung (1) ist eine stabile, farblose Flüssigkeit ($K_p = 204 \text{ }^{\circ}\text{C}/748 \text{ Torr}$), deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse und kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung (ber. 293.67; gef. 304, in Benzol) bestätigt wird. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt nur ein Signal bei $\delta = -0.15 \text{ ppm}$ (TMS als äußerer Standard).

Massenspektrum (relative Intensitäten): Molekülion $\text{S}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_3^+$ (3), $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ (100), $\text{S}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2^+$ (25), $\text{S}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_2\text{NSiHCH}_3^+$ (14), $\text{S}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]\text{NSi}(\text{CH}_3)_2^+$ (6), NSN^+ (5), NS^+ (5).

IR (cm^{-1}): 72 s, 175 s, 228 st, 272 st, 430 s, 619 st, 696 st, 738 s, 758 s, 840 sst, 1260 sst, 1290 sst, 3000 sst.

Raman (cm^{-1}): 97.5 dp, 130 dp, 175 dp, 212 dp, 230 dp, 257 pp, 280 p, 306 dp, 533 p, 644 p, 697 p, 760 p, 1005 p, 1127 p, 1262 p, 1290 p.

Aufgrund einer sehr wahrscheinlich planar-trigonalen Struktur (D_{3h} -Symmetrie) der SN_3 -Gruppierung lassen sich die Doppelbanden bei 1290 und 1260 cm^{-1} im IR- sowie 1290 und 1262 cm^{-1} im Ramanspektrum als ν_3 , die starke, IR-inaktive Bande bei 1127 cm^{-1} als ν_1 zuordnen.

Das Reaktionsprodukt (2) ist ebenfalls eine stabile, farblose Flüssigkeit ($K_p = 158 \text{ }^{\circ}\text{C}/749 \text{ Torr}$). Mol.-Gew.: ber. 244.47, gef. 243, in Benzol. $^1\text{H-NMR}$: Singulett bei $\delta = -0.15 \text{ ppm}$ (TMS, extern); $^{19}\text{F-NMR}$: Singulett bei $\delta = -77.4 \text{ ppm}$ (CFCl_3 , extern).

Massenspektrum (relative Intensitäten): Molekülion $\text{SF}_2[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_2^+$ (8), $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ (100), $\text{SF}_2\text{N}_2\text{Si}_2(\text{CH}_3)_5^+$ (72), $\text{SN}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ (28), SiCH_3^+ (25), SN_2^+ (14), SN^+ (14), $\text{SFNSi}(\text{CH}_3)_3^+$ (7.5), $\text{NSF}_2[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+$ (3), $\text{SF}_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3^+$ (3), $\text{SF}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_2^+$ (2), $\text{SF}_2\text{N}_2\text{Si}_2(\text{CH}_3)_3^+$ (2).

IR (cm^{-1}): 580 s, 620 st, 638 st, 700 s, 710 s, 735 s, 760 s, 787 s, 840 s, 889 s, 1258 st, 1302 st, 1430 sst, 2200 st, 3000 sst.

Raman (cm^{-1}): 182, 195, 255, 338, 350, 582, 595, 620, 640, 698, 765, 790, 888, 1265, 1307, 1416, 1425.

Arbeitsvorschrift:

Zu 110 g (0.66 mol) $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ in 200 ml Petroläther ($K_p = 40-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$) werden bei 0 °C unter Rühren 30 g (0.29 mol) NSF_3 während 1 Std. eingeleitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels fraktioniert man die Produkte im Hochvakuum. Ausbeute $\approx 10 \text{ g}$ (1) und 15 g (2).

Eingegangen am 16. Februar 1970 [Z 167]

[*] Prof. Dr. O. Glemser und Dipl.-Chem. J. Wegener
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[1] Vgl. R. Appel u. B. Ross, Chem. Ber. 102, 1020 (1969); Angew. Chem. 80, 561 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 546 (1968).