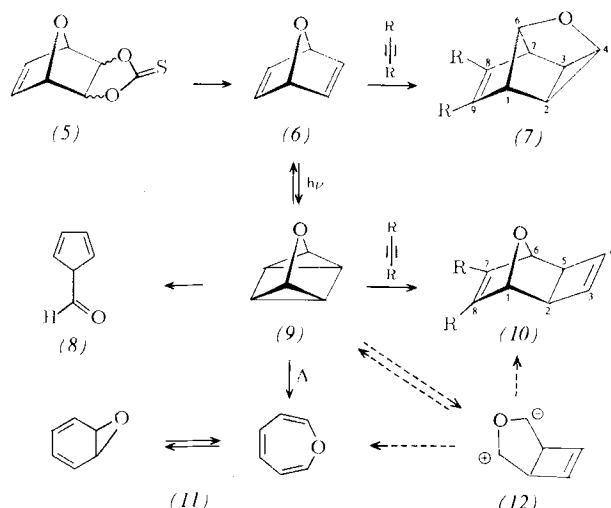


Fehlens der unsubstituierten 7-Heteronorbornadiene auf spezifisch substituierte Derivate beschränkt. Dadurch konnten grundlegende mechanistische Fragen im Zusammenhang mit den Photoreaktionen (1) → (2) + (3)^[2], den Cycloadditionen an (2) und den Isomerisierungen (2) → (4) nicht abschließend geklärt werden. Für das Oxa-Grundgerüst (6), von Interesse auch in der Inosit-Chemie^[3], haben wir jetzt einen präparativ brauchbaren Zugang eröffnet.

Das Gemisch der *exo*- und *endo*-Thiocarbonate (5) ist aus Furan und Vinylencarbonat^[4a] über eine Verseifungsstufe und Umsetzung mit *N,N'*-Thiocarbonyldiimidazol gut zugänglich^[4b]. Der Abbau nach Corey-Winter^[5] zu (6) wird zwar durch den konkurrenzierenden Retro-Diels-Alder-Zerfall zu Furan und Dioxolenthion^[4b] kompliziert; beim Erhitzen in überschüssigem Triäthylphosphit auf 110°C (Totalumsatz nach ca. 120 h) ist (6) jedoch gegenüber Furan im Verhältnis von ca. 3:1 begünstigt (bei 150°C ca. 1:4). (6) wird destillativ abgetrennt und durch Filtration über eine kurze SiO₂-Säule gereinigt [ca. 60% Ausbeute, farblose Flüssigkeit, Kp = 129°C; ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.91 (m, 4H), 4.55 (m, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 144.7 (C-2(3,5,6)), 82.5 ppm (C-1(4)); MS: m/e = 94 (M⁺), 68 (M⁺ - C₂H₂)].



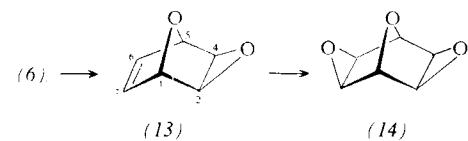
Bei Belichtung in Gegenwart von Aceton ($\lambda > 280 \text{ nm}$ (Pyrexgefäß)) geht (6) rasch und vollständig die $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition zum 3-Oxaquadricyclan (9) ein; die für Derivate von (6) bei sensibilisierter Anregung bedeutsame Di- π -methanumlagerung [letztlich zu (8) oder dessen Tautomeren]^[2] ist nicht nachweisbar (¹H-NMR-, DC-Kontrolle). Das als farblose Flüssigkeit (Kp ca. 50°C/50 Torr) isolierte (9) [¹H-NMR (C₆D₆): τ = 5.83 (m, 2H), 8.49 (m, 4H); ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 62.4 (C-2(4)), 16.3 ppm (C-1(5,6,7))] ist erwartungsgemäß säurelabil und isomerisiert z. B. beim Erhitzen in CDCl₃ langsam zum Tautomerengemisch (8). In Gegenwart von Silber-tetrafluoroborat (C₆H₆, 20°C) ist diese Umlagerung nach wenigen Minuten komplett. Bei Ausschluß von Säure, z. B. beim Erhitzen in Benzol, stabilisiert sich (9) thermisch konkurrenzfrei zum Benzoloxid/Oxepin (11)^[6]. Mit einer vorläufigen ¹H-NMR-spektrometrisch ermittelten Halbwertszeit von ca. 25 min bei 100°C (Benzol) ist die Isomerisierung deutlich rascher als im Falle des 1,5-Dicarbonsäureesters ($t_{1/2}$ (100°C, Benzol) ca. 174 min)^[1a], der Substituenteneinfluß somit verschieden von dem in der isocyclischen Reihe^[7]. Die $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung zu (6), als dritte Möglichkeit der Isomerisierung wird quantitativ durch Zusatz des Komplexes PdJ₂[(C₆H₅)₃Sb]₂ (Benzol, 20°C) erreicht.

Mit Dienophilen liefert (6) glatt die $[2+2+2]$ -Addukte, z. B. mit Acetylendicarbonsäureester (ADM) bei 100°C (7), dessen Struktur u. a. durch ¹H-NMR-Vergleich [(CDCl₃), τ = 5.30 (st, 4-H, J_{2,4} = 3.8, J_{4,6} ≈ 0.8 Hz), 5.78 (m, 6-H,

J_{1,6} ≈ 2.5 Hz), 6.20 (s, 2OCH₃), 6.95 (m, 1(7)-H), 8.15 (m, 2(3)-H)] mit analogen 5-Methylen-tetracyclen^[8] gesichert ist.

Bei der Umsetzung von (9) mit ADM bestätigt sich, daß Addition erst im Temperaturbereich der Thermolyse zu (11) eintritt; in überschüssigem ADM gewinnt man zwischen 80 und 100°C zu etwa gleichen Anteilen den Tricyclus (10) [¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.71 (s, 3(4)-H), 5.18 (s, 2(5)-H), 6.19 (s, 2OCH₃), 7.10 (s, 1(6)-H)] und das bekannte $[4+2]$ -Addukt des Benzoloxids (11)^[6], wobei wahrscheinlich – Thermolyse und Addition über das Ylid (12)^[1a, 9] führen.

Die Brauchbarkeit von (6) als Synthon in der Inositchemie^[3] sei mit der Oxidation durch *m*-Chlorperbenzoësäure belegt. Beim 1:1-Molverhältnis (CDCl₃, Na₂HPO₄, 0°C) wird selektiv das *exo*-Epoxid (13) [¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.49



(s, 6(7)-H), 5.28 (s, 1(5)-H), 6.19 (s, 2(4)-H)], bei Überschuß an Persäure quantitativ das *exo,exo*-Bisepoxid (14) [1,2:3,6:4,5-Trisanhydro-*cis*-inosit, farblose Nadeln, Fp = 118°C, ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.53 (s, 2H), 6.50 (s, 4H)] erhalten. Dessen MS-Zerfalls muster entspricht weitgehend dem des isomeren *cis*-Trioxa-tris- σ -homobenzols (*cis*-, Benzoltrioxid^[10]).

Eingegangen am 5. August 1975 [Z 294]

CAS-Registry-Nummern:

exo-(5): 56648-90-9 / *endo*-(5): 56648-91-0 / (6): 6569-83-1 / (7): 56598-50-6 / (8): 56598-51-7 / (9): 16151-91-0 / (10): 6568-11-2 / (11): 1488-25-1 / (11) Tautomer: 291-70-3 / (13): 56648-92-1 / (14): 56598-52-8 / Furan: 110-00-9 / Vinylencarbonat: 872-36-6 / *N,N'*-Thiocarbonyldiimidazol: 6160-65-2.

- [1] a) W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey u. H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 54, 2579 (1971); R. K. Bansal, A. W. McCulloch, P. W. Rasmussen u. A. G. McInnes, Can. J. Chem. 53, 138 (1975); b) H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing u. J. Markert, Chem. Ber. 106, 3824 (1973); zit. Lit.
- [2] D. Stusche u. H. Prinzbach, Chem. Ber. 106, 3817 (1973).
- [3] H. Prinzbach, R. Keller u. R. Schwesinger, Angew. Chem. 87, 626 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 632 (1975), zit. Lit.; vgl. C. R. Kowarski u. S. Sarel, J. Org. Chem. 38, 117 (1973).
- [4] a) M. S. Newman u. R. W. Addor, J. Am. Chem. Soc. 77, 3789 (1955); b) W. K. Anderson u. R. H. Dewey, ibid. 95, 7161 (1973).
- [5] E. J. Corey u. R. A. E. Winter, J. Am. Chem. Soc. 85, 2677 (1963).
- [6] E. Vogel, W. A. Böll u. H. Günther, Tetrahedron Lett. 1965, 609.
- [7] D. S. Kabakoff, J.-C. G. Büntli, J. F. M. Oth, W. B. Hammond u. J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc. 97, 1510 (1975).
- [8] H. Prinzbach, W. Auge u. M. Basbudak, Chem. Ber. 106, 1822 (1973).
- [9] E. Haselbach u. H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta 57, 472 (1974).
- [10] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 990 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 942 (1972).

cis- und trans-Vinylendisulfoniumsalze^[**]

Von Heinz Braun und Anton Amann^[*]

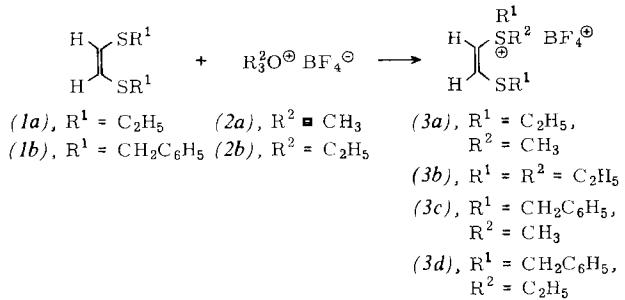
Während einige Vinylendiphosphoniumsalze schon beschrieben wurden^[11], sind entsprechende Disulfoniumsalze unseres Wissens bisher unbekannt. Wir berichten hier über die Synthese von *cis*- und *trans*-Vinylendisulfoniumsalzen.

Die *cis*-Dithioäther (1)^[12] ergeben in Dichlormethan mit Oxoniumtetrafluoroboraten (2) im Molverhältnis 1:1 bei

[*] Dr. H. Braun und A. Amann
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

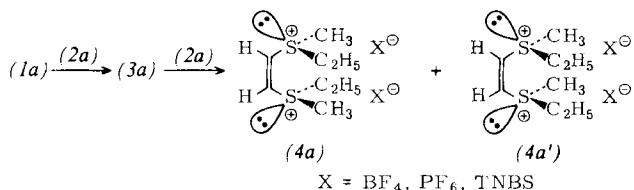
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Raumtemperatur die *cis*-Monosulfoniumsalze (*3*) in Ausbeuten von 80–90% (*3a*) und (*3b*) werden so als NMR-spektroskopisch einheitliche Öle erhalten; sie wurden als Trinitrobenzolsulfonate (Zers. 110–112 bzw. 101–103 °C) analysiert. (*3c*) (Zers. 113–116 °C) und (*3d*) (Zers. 93–95 °C) sind in kristalliner Form isolierbar.

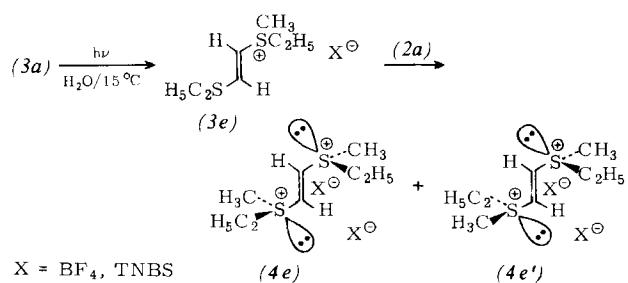


Im Gegensatz zu (1) läßt sich die Stereochemie der Monosulfoniumsalze (3) aus den Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen (Tabelle 1) ermitteln. Da unter den angegebenen Bedingungen bei der (3)-Bildung keine Isomerisierung der Doppelbindung eintritt, bietet die Monoalkylierung (1)-analoger Verbindungen mit (2) eine einfache Methode zur Klärung ihrer Stereochemie.

Die Reaktionen von (1a) mit (2b) und von (1b) mit (2a) und (2b) ergaben auch mit überschüssigem Alkylierungsreagens (2) immer nur die monoalkylierten Verbindungen (3b), (3c) bzw. (3d). Hingegen liefert die Alkylierung von (1a) mit (2a) im Molverhältnis 1:2 ein kristallines Gemisch der diastereomeren *cis*-Disulfoniumsalze (4a)^[3] und (4a').



Die Isomeren (*4a*) und (*4a'*) zeigen im 60-MHz-Bereich überraschenderweise gleiche ^1H -NMR-Spektren (Tabelle 1). Das Auftreten von separierten Signalen für (*4a*) und (*4a'*) im ^{13}C -NMR-Spektrum beweist das Vorliegen eines Diastereomerengemisches^[6].



Salze (4) sind sehr ähnlich; größere Unterschiede beobachtet man bei den ^{13}C -NMR-Spektren^[6].

Bei (4) lassen sich die Protonen der Vinylengruppierung unter Erhaltung der Stereochemie gegen Deuterium austauschen^[7]. Die Reaktion mit Methanolat-Ionen liefert hoch stereoselektiv Methoxyvinylsulfoniumsalze^[7].

cis-Äthyl(2-äthylthioviny) methylsulfonium-tetrafluoroborat (3a)

Zur Suspension von 7.40 g (0.05 mol) (*2a*) in 70 ml wasserfreiem Dichlormethan werden bei Raumtemperatur unter Stickstoff 7.40 g (0.05 mol) (*1a*) gegeben. Nach 1 h Rühren wird die entstandene klare Lösung im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit 2–3 ml wasserfreiem Methanol behandelt und danach mehrmals mit wasserfreiem Äther (insgesamt 100 ml) extrahiert, um nicht umgesetztes (*1a*) vom unlöslichen (*3a*) abzutrennen. Die Ätherphasen werden abdekantiert und verworfen. Nach Entfernen des restlichen Äthers bei 30°C/0.01 Torr bleiben 11.00 g (88%) hellgelbes, einheitliches (NMR-Spektrum) Öl.

trans-Äthyl(2-äthylthioviny) methylsulfonium-tetrafluoroborat (3e)

4.40 g (0.018 mol) (3a) werden in 480 ml stickstoff-gesättigtem Wasser gelöst und unter Ausschluß von Sauerstoff 15 h bei 15 °C belichtet^[4]. Die auf 10–15 ml eingeengte Lösung (Rotationsverdampfer, Bad 30–40 °C) wird dreimal mit Dichlormethan (insgesamt 30 ml) extrahiert. Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels ergeben 3.60 g (80 %) hellgelbes Öl, das nach dem NMR-Spektrum aus (3e) mit <5% (3a) besteht.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten [a] einiger Sulfoniumsalze.

Verb.	$S^+—CH=$	$=CH—S$	$S^+—CH_3$	$S^+—CH_2—CH_3$	$S—CH_2—CH_3$
(3a) [b]	3.92 d	2.17 d	7.07 s	6.6 [d]	8.60 t
(3e) [c]	4.07 d	2.13 d	7.08 s	6.68 q	8.63 t
(4a)/(4a')	2.14 s	—	6.76 s	6.28 q	8.48 t
(4e)/(4e')	2.19 s	—	6.80 s	6.32 q	8.51 t

[a] 60 MHz, τ -Werte in D_2O mit Natriumtrimethylsilylpropansulfonat als internem Standard; [b] $^3J_{cis} = 8.5$ Hz;
 [c] $^3J_{trans} = 14.7$ Hz [5]; [d] Methylenprotonen sind diastereotop.

(3a) lässt sich photochemisch^[4] zu (3e)^[5] isomerisieren, das als kristallines Pikrylsulfonat (Zers. 140–142°C) in sterisch einheitlicher Form erhalten wurde.

(3e) ergibt mit (2a) ein Gemisch der diastereomeren *trans*-Salze (4e)^[3] und (4e').

Die *trans*-Vinylendisulfoniumsalze sind in Aceton schwerer löslich als ihre *cis*-Isomeren und haben höhere Zersetzungspunkte. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tabelle 1) der *cis*- und *trans*-

cis-S,S'-Diäthyl-S,S'-dimethyl-vinylen-disulfonium-bis(tetrafluoroborat) (4a)/(4a')

Die Suspension von 20.7 g (0.14 mol) (*2a*) in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan wird unter Stickstoff mit 10.4 g (0.07 mol) (*1a*) versetzt und 3 h unter Feuchtigkeitsausschluß erwärmt (Badtemperatur 50°C). Nach dem Abkühlen werden die Kristalle abfiltriert und aus wasserfreiem Methanol umkri-

stallisiert; man erhält 17.4 g (70 %) farblose Kristalle vom Fp = 117–119 °C (Zers.).

trans-S,S'-Diäthyl-S,S'-dimethyl-vinylendisulfonium-bis(tetrafluoroborat) (4e)/(4e')

Analog ergeben 1.20 g (8.1 mmol) (2a) und 2.00 g (8.0 mmol) (3e) in 40 ml wasserfreiem Dichlormethan nach 3 h bei 50 °C 2.46 g (85 %) farblose Kristalle vom Fp = 161–162 °C (Zers.).

Eingegangen am 11. Juli 1975 [Z 295a]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 14044-67-8 / (1b): 16906-37-9 / (2a): 420-37-1 /
(2b): 368-39-8 / (3a): 56554-01-9 / (3b): 56554-03-1 /
(3c): 56554-05-3 / (3d): 56554-07-5 / (3e): 56554-09-7 /
(4a): 56586-76-6 / (4a'): 56586-78-8 / (4e): 56586-80-2 /
(4e'): 56586-82-4.

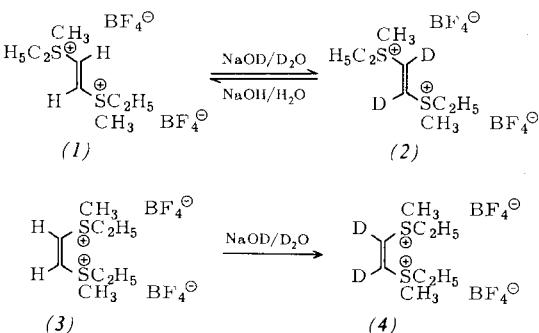
- [1] H. Christol, H. J. Cristau u. J. P. Jouhert, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 1421; zit. Lit.; H. Christol, H. J. Cristau, J. P. Jouhert u. M. Soleiman, C. R. Acad. Sci. C 279, 167 (1974).
- [2] Zusammenfassung: L. Brandsma, H. J. T. Bos u. J. F. Arens in H. G. Viehe: Chemistry of Acetylenes. Marcel Dekker, New York 1969.
- [3] Die Formel zeigt nur das (R,R)-Enantiomere. TNBS = 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat.
- [4] Hochleistungs-Photoreaktor der Fa. O. Fritz GmbH; Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 der Fa. Hanau.
- [5] G. K. Helmckamp, B. A. Olsen u. J. R. Kokinen, J. Org. Chem. 30, 1623 (1965).
- [6] H. Braun u. A. Amann, unveröffentlicht.
- [7] H. Braun u. A. Amann, Angew. Chem. 87, 775 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 11 (1975).

Stereoselektive Reaktionen von Vinylendisulfoniumsalzen^{**}

Von Heinz Braun und Anton Amann[•]

Ylide des Phosphors mit kumulierten Doppelbindungen haben in den letzten Jahren außerordentliches Interesse erlangt^[1]. Auf das intermediäre Auftreten entsprechender Schwefelylide wurde kürzlich indirekt aus der Struktur von Reaktionsprodukten geschlossen^[2]. Weder die Isolierung noch ein direkter Nachweis eines kumulierten Sulfoniumylides sind unseres Wissens bisher beschrieben.

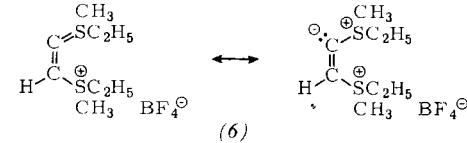
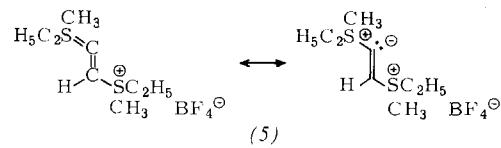
Werden Deuteriumoxidlösungen der Vinylendisulfoniumsalze (1)^[3] oder (3)^[3] mit verdünnter Natriumdeuterioxidlösung auf pH ≈ 6 eingestellt, so lässt sich NMR-spektroskopisch ein vollständiger H/D-Austausch bei den Protonen der Vinylengruppe nachweisen. Die Stereochemie der C=C-Bindung bleibt dabei erhalten.



Bei (2) haben wir mit Natriumhydroxid/Wasser unter analogen Bedingungen die Reversibilität der Reaktion nachgewie-

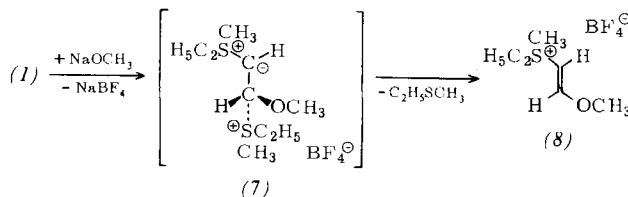
sen. Bei pH ≈ 6 ist bei den α-ständigen Protonen der S⁺-Alkylgruppen kein H/D-Austausch nachweisbar, d. h. die olefinischen Protonen sind acider als die der Alkylgruppen. Bei höheren pH-Werten tritt Zersetzung unter Abspaltung von Äthylmethysulfid ein.

Wir deuten diese Experimente als Nachweis der Sulfoniumylide (5) bzw. (6), die unter den Bedingungen des H/D-Austausches konfigurationsstabil sind.

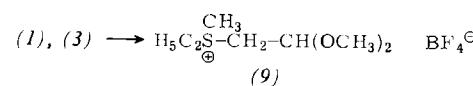


Da die Protonenabstraktion bei (1) und (3) nicht zur Isomerisierung führt, haben wir geprüft, ob (1) und (3) mit Basen stereochemisch differenzierte Produkte ergeben.

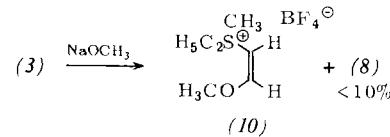
(1) liefert mit äquimolaren Mengen Natriummethanolat – vielleicht über die Ylidzwischenstufe (7)^[4] – stereospezifisch das *trans*-Vinylsulfoniumsalz (8). Im Reaktionsgemisch lässt sich das *cis*-Isomer (10) NMR-spektroskopisch nicht nachwei-



sen. Als Nebenprodukt (< 10 %) entsteht (9)^[5], das aus (8) durch basekatalysierte Addition von Methanol gebildet werden kann. (9) wurde auch aus (1) und aus (3) mit überschüssigem Natriummethanolat synthetisiert und als Tetraphenylborat (Fp = 119 °C) analysiert.



Auch bei (3) verläuft die nucleophile Substitution hoch stereoselektiv unter Retention. Die Reaktion mit Natriummethanolat liefert ein Gemisch von > 90 % (10) und < 10 % (8) als farbloses Öl.



Durch Umkristallisation aus Wasser bzw. Aceton/Äther konnte (10) als 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat bzw. als Tetraphenylborat in reiner Form gewonnen werden.

trans-Äthyl(2-methoxyvinyl)methylsulfonium-tetrafluoroborat (8)

Zu 1.20 g (3.4 mmol) (1) in 10 ml wasserfreiem Methanol werden bei 0 °C 8.5 ml einer 0.4 M Natriummethanolatlösung

[•] Dr. H. Braun und A. Amann
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.