

stallisiert; man erhält 17.4 g (70 %) farblose Kristalle vom $F_p = 117\text{--}119^\circ\text{C}$ (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 $F_p = 161\text{--}162^\circ\text{C}$ (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.

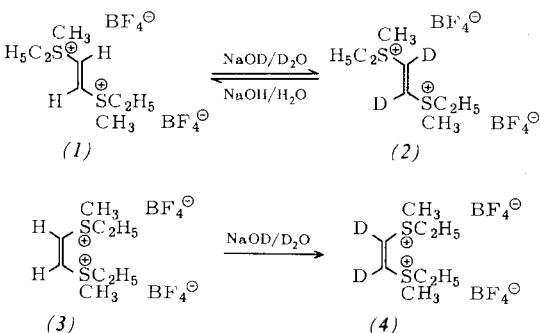
- [1] *H. Christol, H. J. Cristau u. J. P. Jouhert, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 1421; zit. Lit.; H. Christol, H. J. Cristau, J. P. Jouhert u. M. Soleiman, C. R. Acad. Sci. C 279, 167 (1974).*
 [2] Zusammenfassung: *L. Brandsma, H. J. T. Bos u. J. F. Arens in H. G. Viehe: Chemistry of Acetylenes. Marcel 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.

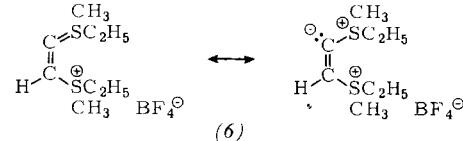
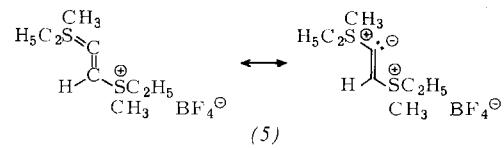
Werden Deuteriumoxidlösungen der Vinylendisulfoniumsalze (1)^[3] oder (3)^[3] mit verdünnter Natriumdeuterioxidlösung auf $\text{pH} \approx 6$ eingestellt, so lässt sich NMR-spektroskopisch ein vollständiger H/D-Austausch bei den Protonen der Vinylengruppe nachweisen. Die Stereochemie der C=C-Bindung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



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

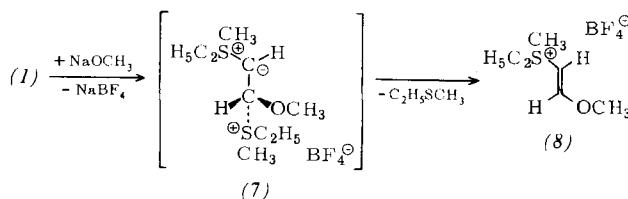
sen. Bei $\text{pH} \approx 6$ ist bei den α -ständigen Protonen der S⁺-Alkylgruppen kein H/D-Austausch nachweisbar, d. h. die olefinischen Protonen sind acider als die der Alkylgruppen. Bei höheren pH-Werten tritt Zersetzung unter Abspaltung von Äthylmethysulfid ein.

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

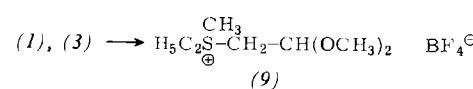


Da die Protonenabstraktion bei (1) und (3) nicht zur Isomerisierung führt, haben wir geprüft, ob (1) und (3) mit Basen stereochemisch differenzierte Produkte ergeben.

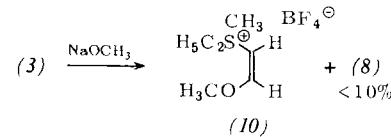
(1) liefert mit äquimolaren Mengen Natriummethanolat – vielleicht über die Ylidzwischenstufe (7)^[4] – stereospezifisch das *trans*-Vinylsulfoniumsalz (8). Im Reaktionsgemisch lässt sich das *cis*-Isomer (10) NMR-spektroskopisch nicht nachwei-



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 ($F_p = 119^\circ\text{C}$) 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.

innerhalb von 3 h getropft. Nach Einengen der klaren, neutralen Lösung im Rotationsverdampfer (Bad 30–40°C) wird der Rückstand bei 0.01 Torr (Bad 30–40°C) vom restlichen Lösungsmittel und vom Äthylmethylsulfid befreit. Das Reaktionsprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und vom Natriumtetrafluoroborat abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleiben 0.68 g (90%) farbloses Öl, das aus >90% (8) und <10% (9) besteht (NMR-Spektrum). – (8) wird als 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat erhalten, wenn eine konzentrierte wäßrige Lösung von (8)/(9) mit Trinitrobenzolsulfosäure bis zur vollständigen Fällung versetzt und der Niederschlag dreimal aus Wasser umkristallisiert wird; Ausb. 80%, hellgelbe Kristalle vom $F_p = 136\text{--}137^\circ\text{C}$ (Zers.).

cis-Äthyl(2-methoxyvinyl)methylsulfonium-tetrafluoroborat (10)

Zur Suspension aus 10.00 g (0.028 mol) (3) in 100 ml wasserfreiem Methanol werden bei -40°C unter Rühren innerhalb von 3 h 28.0 ml einer 1 M Natriummethanolatlösung getropft. Die neutrale, farblose Lösung wird weitere 12 h bei -40°C gerührt und analog (8) aufgearbeitet. Man erhält 5.85 g (95%) eines fast farblosen Öls, das aus >90% (10) und <10% (8) besteht (NMR-Spektrum). – Das 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat (Ausb. 70%) bildet hellgelbe Kristalle vom $F_p = 134\text{--}135^\circ\text{C}$ (Zers., aus Wasser).

Eingegangen am 11. Juli 1975 [Z 295b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 56553-75-4 / (3): 56553-77-6 / (8): 56553-79-9 /
trans-Äthyl(2-methoxyvinyl)methylsulfonium-2,4,6-trinitrobenzolsulfonat: 56553-80-1 / (9) als Tetraphenylborat: 56553-82-3 / (10): 56553-84-5 /
cis-Äthyl(2-methoxyvinyl)methylsulfonium-2,4,6-trinitrobenzolsulfonat: 56553-85-6.

- [1] a) Zusammenfassungen: C. N. Matthews u. G. H. Birum, *Acc. Chem. Res.* 2, 373 (1969); H. J. Bestmann u. R. Zimmermann, *Fortschr. Chem. Forsch.* 1971, 130; b) R. W. Saalfrank, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3985; zit. Lit.; H. J. Bestmann, G. Schmid u. D. Sandmeier, *Angew. Chem.* 87, 34 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, 53 (1975); zit. Lit.
- [2] D. Michelot, G. Linstrumelle u. S. Julia, *J. C. S. Chem. Commun.* 1974, 10.
- [3] H. Braun u. A. Amann, *Angew. Chem.* 87, 773 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, Nr. 11 (1975).
- [4] Zum Mechanismus vinylischer Substitutionen vgl. W. D. Stohrer, *Tetrahedron Lett.* 1975, 207; zit. Lit.
- [5] A. R. Firestone, DOS 2004814 (1970). Merck and Co., Inc.; *Chem. Abstr.* 73, 77385u (1970).

Umwandlung von Carbonyl- in Isocyanid-Liganden über Carbamoyl-Zwischenstufen^{**}

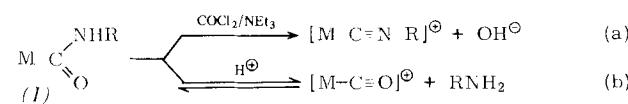
Von Wolf Peter Fehlhammer und Andreas Mayr^{**}

Für die Chemie der Isocyanide R—NC bietet ihre unter besonders milden Bedingungen mögliche *Synthese am Komplex* einige Vorteile: Frei nicht existenzfähige oder sehr labile Isocyanide sind praktisch nur so erhältlich. Am schützenden Metall können Folgereaktionen der Substituentengruppen R ablaufen, ohne daß dabei die NC-Gruppe angegriffen wird. Dem steht eine *Aktivierung am Komplex* gegenüber^[11], die sich zu (metallkatalysierten) α -Additionen an die Isocyanidfunktion nutzen läßt.

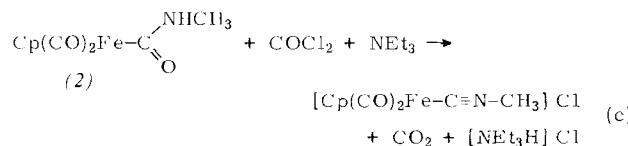
Der lange bekannten Alkylierung von Cyanokomplexen konnten wir die oxidative Addition von Isocyaniddichloriden an Metallkomplexe als eine weitere Isocyanidsynthese am

Komplex mit breitem Anwendungsspektrum an die Seite stellen^[22]. Wir berichten hier über ein neues Verfahren, das offenbar generell anwendbar ist.

Carbamoylmetallverbindungen (1), die als metallierte Formamide aufgefaßt werden können, lassen sich mit Acylhalogeniden in Gegenwart von Basen^[3] unter Erhaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung glatt in die entsprechenden Isocyanide

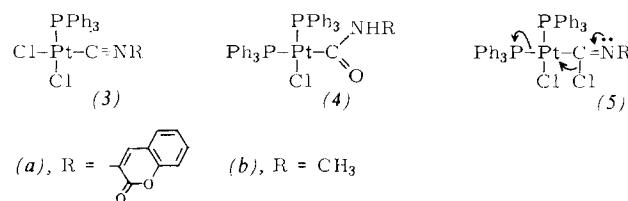


komplexe überführen (a). Protonensäuren bewirken hingegen Umkehrung der Bildungsreaktion von (1) aus (kationischem) Metallcarbonyl und primärem Amin (b)^[4]. Der Reaktionslösung muß deshalb zumindest soviel Aminbase zugesetzt werden, daß alles entstehende HCl gebunden wird (c). Überschüssiges Phosgen und folglich eine saure Reaktion der Lösung nach Hydrolyse beeinträchtigen die Ausbeute nicht.



Auf Wärmezufuhr, wie sie die Wasserabspaltung aus Formamiden häufig erfordert, kann verzichtet werden; die Abspaltung von OH^\ominus aus Carbamoylkomplexen (1) läuft auch unterhalb 0°C noch genügend rasch ab: Das Lösen der C—H-Bindung im Formamid entfällt hier, und die C=O-Bindung [$\nu(\text{CO}) \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$] ist gegenüber der im Formamid [$\nu(\text{CO}) \approx 1700 \text{ cm}^{-1}$] geschwächt.

Die Darstellung von (3a) [$\text{IR}(\text{KBr})$: 2200 sst [$\nu(\text{NC})$]; 1744, 1733 sst [$\nu(\text{C=O})$]; 340, 304 m cm^{-1} [$\nu(\text{PtCl}_2)$], 98% Ausbeute, 273°C (Zers.)] aus dem Carbamoylkomplex (4a)^[5] unterstreicht die Anwendbarkeit der Methode auch zur Synthese von *funktionellen* Isocyaniden am Komplex. Hierbei legt die Substitution von Triphenylphosphan einen Reaktionsweg über die Zwischenstufe (5a) nahe, die sich unter Chlorwanderung zum Metall stabilisiert^[6]. Ein analoger Methylisocyanid-Platin-Komplex (3b) wurde aus (4b)^[7] erhalten.



Die Umwandlung eines Carbonyl- in einen Isocyanid-Liganden ohne Isolierung der Carbamoyl-Zwischenstufe gelingt besonders einfach – wenn auch bisher nur in Ausbeuten $\leq 10\%$ – durch Mischen von Pentacarbonyleisen, primärem Amin im Überschuß und Phosgen bei 0°C , Hydrolyse und Extrahieren des Reaktionsproduktes $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CNR}$ mit Petroläther. Versuche zur Optimierung dieser „Eintopfreaktion“ sind zur Zeit im Gang.

$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{CNCH}_3]\text{PF}_6$:

In eine Lösung von 0.4 g (1.7 mmol) (2)^[8] und 0.48 ml (3.5 mmol) Triäthylamin in 10 ml Methylenchlorid leitet man während 5 min Phosgen. Nach Abziehen des Lösungsmittels

[*] Dr. W. P. Fehlhammer und Dipl.-Chem. A. Mayr
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[**] Isonitrilsynthesen am Komplex, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 1. Mitteilung: [2].