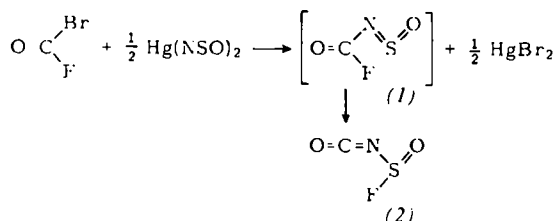


Fluorsulfinylisocyanat ^[**]

Von Hans-Joachim Krannich und Wolfgang Sundermeyer^[*]

Versuche zur Darstellung von Halogensulfinyl-pseudohalogeniden, OSXY, sowie auch von Sulfinyl-bispseudohalogeniden, OSY₂ (X = Halogen; Y = Pseudohalogen), blieben bisher ohne Erfolg^[1]. Die Synthese der ersten Verbindung des Typs OSXY ist uns nun durch Umsetzung von Fluorcarbonylbromid^[2] mit Bis(sulfinylamido)quecksilber(II)^[3] gelungen. In einer unseres Wissens noch nicht beobachteten Umlagerungsreaktion entsteht dabei aus dem zu erwartenden Fluorcarbonyl-sulfinylamin (1) das Fluorsulfinyl-isocyanat (2); eine CF-Wird zu einer SF-Bindung.



Zu 5.1 g Hg(NSO)₂ in einer 200ml-Duranglasampulle werden ca. 27 g OCFBr über eine Hochvakuumapparatur aufkondensiert, die Ampulle wird abgeschmolzen und 48 h bei 10 bis 15°C geschüttelt. Nach Abziehen der flüchtigeren Reaktionsprodukte im Hochvakuum wird der als Reaktionsmedium dienende OCFBr-Überschuß zur Wiederverwendung bei Normaldruck vom Produkt getrennt. Fünf solcher Ansätze ergaben vereinigt bei der Destillation 4.5 g (2) (Ausbeute 26.7%), eine bei 60.5°C siedende, nahezu farblose Flüssigkeit, die sich bei Raumtemperatur langsam gelblich färbt.

Während die Elementaranalyse eine Entscheidung über das Vorliegen von (1) oder (2) nicht ermöglicht, gibt das Massenspektrum deutliche Hinweise auf das Isomer (2): m/e = 109 Molekül-Ion (rel. Int. 57.8%), 90 OS—NCO (12.5), 67 OSF (100), 64 SO₂ (6.3), 48 SO (25), 46 NS (18.8), 42 NCO (14.0) und 32 S (7.8); der Übergang 109→67 wird durch einen „metastabilen Peak“ bei 41 (ber. 41.18) belegt. – Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei –55.5 ppm (CFCl₃ ext. Standard), was für eine OSF- im Gegensatz zu einer OCF-Bindung spricht^[4] (zum Vergleich: CH₃O—S(O)F (–55.6 ppm)^[5a], (CF₃)₂N—O—S(O)F (–59.5 ppm)^[5b]). – Im IR-Spektrum tritt keine Carbonylbande auf. Hingegen findet man Banden bei 2245 (sst, ν_{as}NCO), 2192 (m, Sch), 1348 (st, ν_sNCO), 1281 (sst, νSO), 753 (sst, νSF), 716 (sst, νSN), 610 (sst, δNCO) und 488 cm^{–1} (m) (Gasspektrum). Hinzu kommt die Kombinationschwingung beider NCO-Schwingungen bei ca. 3580 cm^{–1}. Im Raman-Spektrum ist das Intensitätsverhältnis der beiden NCO-Banden typischerweise umgekehrt.

Unsere Kommutierungsversuche an Carbonylhalogeniden und -pseudohalogeniden^[6] deuten auf eine relativ hohe Beweglichkeit des Fluoratoms in Nachbarschaft einer Carbonylgruppe hin. Was sich beim Fluorcarbonyl-isocyanat, OC(F)NCO, in einem intramolekularen Austausch des F-Atoms zwischen den beiden C-Atomen bemerkbar macht (breites ¹⁹F-NMR-Signal bei Raumtemperatur^[7]), führt im Falle von (1) zur irreversiblen Umlagerung zu (2).

Eingegangen am 5. November 1975 [Z. 353]

CAS-Registry-Nummern:

OCFBr: 753-56-0; Hg(NSO)₂: 25682-06-8;

Fluorsulfinylisocyanat: 57789-32-9

[*] Prof. Dr. W. Sundermeyer und Dipl.-Chem. H. J. Krannich
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 270

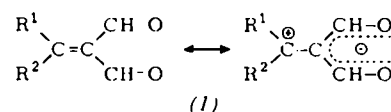
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Prof. Dr. H. Siebert danken wir für die Diskussion der Schwingungsspektren.

- [1] G. Jander u. D. Ullmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 230, 405 (1937); G. S. Forbes u. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 65, 2271 (1943); P. W. Schenk u. H. Bloching, Chem. Ber. 92, 2333 (1959).
- [2] G. Siegemund, Angew. Chem. 85, 982 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 918 (1973).
- [3] W. Verbeek u. W. Sundermeyer, Angew. Chem. 81, 330 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 376 (1969).
- [4] H.-G. Horn, Fluorine Chem. Rev. 6, 135 (1973).
- [5] a) F. Seel, J. Boudier u. W. Gombler, Chem. Ber. 102, 443 (1969); b) J. A. Lott, D. P. Bahh, K. E. Pullen u. J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 7, 2593 (1968).
- [6] Chr. Jäckh u. W. Sundermeyer, Chem. Ber. 106, 1752 (1973).
- [7] O. Glemser, U. Biermann u. M. Field, Chem. Ber. 100, 1082 (1967).

Synthese von Alkylidenmalondialdehyd-tetramethylbisacetal^[1]

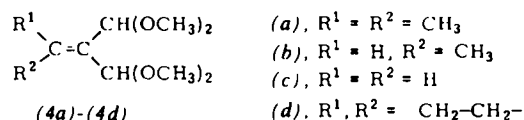
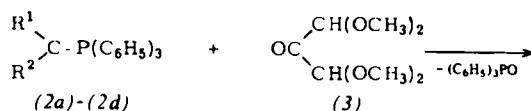
Von Christian Reichardt, Wilfried Preßler und Ernst-Ulrich Würthwein^[*]

Alkylidenmalondialdehyde der allgemeinen Formel (1) beanspruchen nicht nur theoretisches Interesse wegen ihres



gekreuzt-konjugierten π-Elektronensystems, sondern sind auch (mit R¹ = H und R² = CO₂R) wertvolle Zwischenprodukte bei der Synthese des Cephalosporins C^[2]. Das Verfahren von Woodward et al. – Aldoladdition von Malondialdehyd-natriumsalz an Mesoxal- oder Glyoxylsäureester und folgende Dehydratisierung^[2, 3] – ist aber zur Darstellung einfacherer Alkylidenmalondialdehyde (mit R¹, R² = H oder Alkyl) nicht geeignet. – Die Einführung zweier geminaler Formylgruppen durch Vilsmeier-Formylierung führt nur in speziellen Fällen zum Erfolg^[4].

Wir fanden nun, daß sich die Alkylidenmalondialdehyd-tetramethylbisacetale (4a)–(4d) durch Wittig-Olefinierung des Mesoxaldialdehyd-tetramethylbisacetals (3)^[5] mit den intermediär erzeugten Alkyliden-triphenylphosphoranen (2a)–(2d) darstellen lassen. Zur Synthese der Cyclopropyldenver-



bindung (4d) wurde das mit Kalium-tert-butanolat in Benzol aus dem Phosphoniumsalz^[6] im Überschuß erzeugte Cyclopropylden-triphenylphosphoran (2d) drei Tage mit (3) unter Rückfluß erhitzt. Destillative Aufarbeitung ergab (4d) als farblose Flüssigkeit [Kp = 105–106°C/12 Torr, Ausb. 89% bez. auf (3); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (s, 4 Cyclopropyl-H), 3.32 (s, 12 OCH₃), 4.90 ppm (s, 2CH)].

Die Acetale (4a)–(4c) wurden aus den mit Phenyllithium in Diethylether erzeugten Yliden (2a)–(2c) und (3) durch 20 h Rühren bei Raumtemperatur in Ausbeuten von 50, 38 bzw. 26% erhalten (siehe Arbeitsvorschrift). Aus den nach destillativer Aufarbeitung anfallenden Rohprodukten wurden durch präparative Gaschromatographie analysenreine, farb-

[*] Prof. Dr. C. Reichardt, Dr. W. Preßler und Dr. E.-U. Würthwein
Fachbereich Chemie der Universität
3550 Marburg, Lahnberge