

(6) Banden bei 1043 bzw. 762 cm⁻¹[1] zugeordnet. Wie das kryoskopisch in Benzol ermittelte Molekulargewicht und das Massenspektrum zeigen, ist (6) monomer.

Die Anordnung der Substituenten an der As=C-Doppelbindung kann nur durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Modellbetrachtungen sprechen für das Vorliegen von Z-Isomeren, in denen die Aryl- und die Trimethylsiloxy-Gruppe sich auf der gleichen Seite befinden.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 22.4 g (75.1 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)arsan und 9.1 g (75.5 mmol) 2,2-Dimethylpropionylchlorid in 25 ml Cyclopentan wird 12 h bei 4 °C gehalten. Der Reaktionsablauf wird ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Abkondensieren aller bei -20 °C flüchtigen Komponenten bleibt nahezu reines (5) zurück. Die Umlagerung zu (6) ist nach 12 h bei 50 °C beendet: Rötliche Flüssigkeit, Kp=82 bis 86 °C/5 · 10⁻² Torr; quantitative Ausbeute.

Eingegangen am 13. April 1977 [Z 715]

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 60820-22-6 / (3a): 60820-26-0 / (3b): 60820-29-3 / (4): 38003-96-2 / (5): 62533-62-4 / (6): 62533-63-5 / 2,2-Dimethylpropionylchlorid: 3282-30-2.

[1] G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 423, 242 (1976).

[2] Bereits bekannte As=C-Systeme: P. Jutzi, Angew. Chem. 87, 269 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 232 (1975).

Homologisierung von Aldehyden und Ketonen zu Thiirane oder S-Vinylthiocarbamaten über 2-Alkylimino-1,3-oxathiolane^[**]

Von Dieter Hoppe und Rainer Follmann^[*]

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Metallierung von N-Alkyl- (oder N-Aryl)imino-dithiokohlensäure-dialkylestern vom Typ (1) zu den Lithium-Verbindungen und deren Umsetzung mit Carbonylverbindungen (2) zu β-Thiolalkanolen (3) oder zu 2-Alkyl- (bzw. 2-Aryl)imino-1,3-oxathiolanen (4)^[1]. Bei der Aufarbeitung hatten wir in einigen Fällen die Bildung von Thiirane (8) beobachtet^[1]. Da allgemeinere Synthesen für Thiirane^[2], bei denen zugleich die (C-2)-(C-3)-Bindung

geschaffen wird, rar sind^[3], bauten wir diese Folgereaktion weiter aus.

Zur Erhöhung der Reaktivität wurden die 2-Methylimino-1,3-oxathiolane (4) [erhalten aus (1a) oder (1b) und der Carbonylverbindung (2)^[1]] mit Methyljodid in Nitromethan zu den Immoniumiodiden (5) alkylert und dann mit Natriumethanolat in Ethanol zu den Thiirane (8) (vgl. Tabelle 1) und Ethyl-N,N-dimethylcarbamate (6) gespalten.

Vermutlich tritt intermediär das β-Iodthiolat (7) auf. Argument für diese (oder eine verwandte) Zwischenstufe ist, daß die Reaktion 5-(cyclo)alkyl-substituierter Imino-1,3-oxathiolane^[4] unter weitgehender Retention^[5] der relativen Konfiguration an C-2 und C-3 in (8), bezogen auf C-4 und C-5

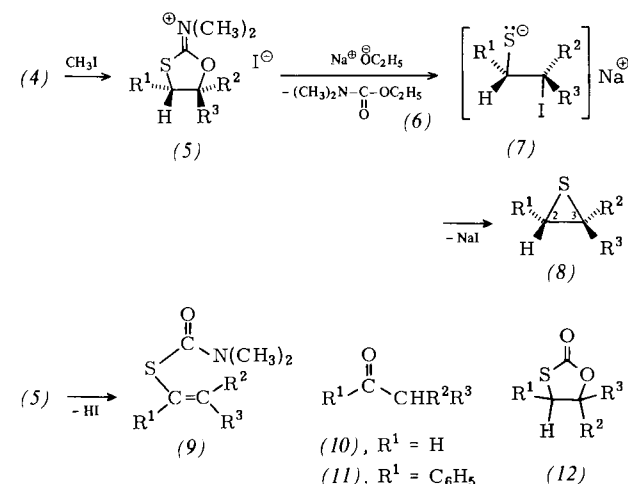
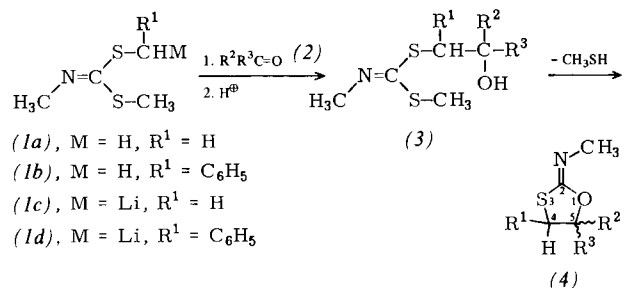


Tabelle 1. Dargestellte 2-Methylimino-1,3-oxathiolane (4), Thiirane (8) und S-Vinyl-N,N-dimethylthiocarbamate (9).

(1)	R ¹	(2)	R ²	R ³	(4) [a]	Ausb. [%] [cis:trans]	(8) [a]	Ausb. [%] [cis:trans]	(9) [a]	Ausb. [%]
(1a)	H	(2a)	H	n-C ₆ H ₁₃	(4a)	59	(8a)	92		
(1a)	H	(2b)	H	Cyclohex-3-enyl	(4b)	63	(8b)	82		
(1a)	H	(2c)	H	-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	(4c)	59	(8c)	88		
(1a)	H	(2d)	CH ₃	CH ₃	(4d)	54			(9d)	64
(1a)	H	(2e)	CH ₃	C(CH ₃) ₃	(4e)	51			(9e)	60
(1a)	H	(2f)	CH ₃	C ₆ H ₅	(4f)	67			(9f)	81
(1a)	H	(2g)	CH ₃	β-Naphthyl	(4g)	56	(8g)	45		
(1b)	C ₆ H ₅	(2h)	H	C(CH ₃) ₃	(4h)	62 [50:50]	(8h)	50 [b] [5:95]		
(1b)	C ₆ H ₅	(2h)	H	Cyclohex-3-enyl	(4i)	82 [10:90][c] aus cis-(4i):	(8i)	91 [9:91] 71 [d] [95:5]		
(1b)	C ₆ H ₅	(2i)	H	C ₆ H ₅	(4k)	74 [57:43] aus trans-(4k):	(8k)	60 [57:43]		
(1b)	C ₆ H ₅	(2d)	CH ₃	CH ₃	(4l)	84	(8l)	71	(9l)	78

[a] ¹H-NMR- und IR-Spektren belegen die Strukturen. Neue Verbindungen (4), (8), (9) und (12) ergaben korrekte CH-Analysen. [b] Daneben wurden 24% cis-(12h) isoliert. [c] Kristallisierte Fraktion, im Rohprodukt cis:trans=35:65. [d] Neben 25% cis-(12i).

[*] Dr. D. Hoppe, Dipl.-Chem. R. Follmann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Metallierte Stickstoff-Derivate der Kohlensäure in der organischen Synthese, 11. Mitteilung. - 10. Mitteilung: D. Hoppe, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 1843.

in (4), verläuft. So lieferte trans-(4i) das trans-Thiirane (8i) (¹H-NMR, CDCl₃: τ=6.37 und 7.08, ²J=5.2 Hz), während cis-(4i) zu über 95% cis-(8i) (τ=5.89 und 7.04, ²J=7.0 Hz)^[6] ergab. trans-4,5-Diphenyl-1,3-oxathiolan (4k) hingegen reagiert weniger stereoselektiv zu einem 57:43-Gemisch von cis- und trans-Stilbensulfid (8k).

Neben (8) isolierten wir bei der Umsetzung der *cis*-Immonium-Salze (5*h*) und (5*i*) die 1,3-Oxathiolan-2-one *cis*-(12*h*) bzw. *cis*-(12*i*), entstanden durch Hydrolyse von (5).

Beim Erwärmen eliminieren die Salze (5) Iodwasserstoff zu *S*-Vinyl-*N,N*-dimethylthiocarbamaten (9), die als Thioenol-ester z. B. mit Trifluoressigsäure^[7] zu Carbonylverbindungen verseifbar sind. Im Endeffekt erlaubt die Reaktions-Sequenz also die Homologisierung von Aldehyden oder Ketonen zum nächsthöheren Aldehyd (10) [mit (1*a*)] oder Arylketon (11) [mit (1*b*)].

Arbeitsvorschriften

2-Methylimino-1,3-oxathiolane (4): Zu 44 mmol Lithium-diisopropylamid in Tetrahydrofuran/*n*-Hexan (60 ml, ca. 2:1) tropft man bei -78°C 40 mmol des *N*-Alkylimino-dithiokohlensäureesters (1*a*) oder (1*b*) und fügt nach 1 h Rühren 40 mmol (2) hinzu. Nach 1 h neutralisiert man das auf -30°C erwärmte Gemisch mit 5.3 g Eisessig, zieht das Solvens im Wasserstrahl-Vakuum ab, nimmt den Rückstand mit Ether (100 ml) und Wasser (50 ml) auf, wäscht mit Wasser und trocknet die organische Phase über Natriumsulfat. Das nach Entfernen des Ethers zurückbleibende Gemisch von (3) und (4) erhitzt man zur vollständigen Cyclisierung 2–6 h in Benzol (50 ml) unter Rückfluß. Kristallisation (Ether/Cyclohexan) und Chromatographie der Mutterlauge über Kieselgel (neutral), z. B. mit Ether/*n*-Pentan (2:1), R_F ca. 0.4, ergibt (4) (IR: 1650–1670 cm^{-1}).

Thiirane (8): 10 mmol (4) und 20 mmol Methyljodid werden in 10 ml Nitromethan unter Lichtausschluß 12 h bei $0-5^{\circ}\text{C}$ und dann 2–6 h bei 20°C [DC-Kontrolle auf (4)] gerührt. Man zieht das Solvens im Vakuum ab (Bad-Temperatur max. 40°C), fügt zum *N,N*-Dimethyl-*N*-(1,3-oxathiolan-2-yliden)-ammonium-jodid (5) 10 ml einer 1 M Natriumethanolat-Lösung in Ethanol, rührt 8 h bei 20°C und dann noch 30 min bei 40°C . Nach Abziehen des Solvens und Filtration über 100 g Kieselgel mit *n*-Pentan/Ether (10:1) isoliert man (8), R_F 0.8–0.9.

S-Vinyl-*N,N*-dimethylthiocarbamate (9): Eine Lösung von (5) in Nitromethan erhitzt man 4 h auf 80°C , entfernt das Solvens und chromatographiert den Rückstand über Kieselgel mit *n*-Pentan/Ether (1:5). R_F von (9) ca. 0.6; IR: 1655 ($\text{C}=\text{O}$), 1630–1640 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

Eingegangen am 7. April 1977 [Z 713]

CAS-Registry-Nummern:

(1*a*): 18805-25-9 / (1*b*): 56971-42-7 / (2*a*): 111-71-7 / (2*b*): 100-50-5 / (2*c*): 106-23-0 / (2*d*): 67-64-1 / (2*e*): 75-97-8 / (2*f*): 98-86-2 / (2*g*): 93-08-3 / (2*h*): 630-19-3 / (2*i*): 100-52-7 / (4*a*): 62533-81-7 / (4*b*): 62533-82-8 / (4*c*): 62533-83-9 / (4*d*): 62533-64-6 / (4*e*): 62533-65-7 / (4*f*): 62533-66-8 / (4*g*): 62533-67-9 / *cis*-(4*h*): 62533-68-0 / *trans*-(4*h*): 62533-69-1 / (4*i*): 62533-70-4 / *cis*-(4*k*): 62533-71-5 / *trans*-(4*k*): 62533-72-6 / (4*l*): 62533-73-7 / (5*h*): 62533-74-8 / (5*i*): 62533-75-9 / (6): 687-48-9 / (8*a*): 5633-78-3 / (8*b*): 62533-76-0 / (8*c*): 62533-79-1 / (8*g*): 62533-78-2 / *cis*-(8*h*): 62533-79-3 / *trans*-(8*h*): 62533-80-6 / (8*i*): 62533-54-4 / *cis*-(8*k*): 3372-81-4 / *trans*-(8*k*): 57694-36-7 / (8*l*): 62533-55-5 / (9*d*): 62533-56-6 / (9*e*): 62533-57-7 / (9*f*): 62533-58-8 / (9*l*): 62533-59-9 / *cis*-(12*h*): 62533-60-2 / (12*i*): 62533-61-3.

[1] D. Hoppe, Angew. Chem. 87, 449 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 424 (1975).

[2] Übersicht: M. Sander, Chem. Rev. 66, 297 (1966).

[3] Im Verlauf unserer Arbeiten wurden derartige Verfahren bekannt: A. I. Meyers, M. E. Ford, Tetrahedron Lett. 1975, 2861; J. Org. Chem. 41, 1735 (1976); C. R. Johnson, A. Nakanishi, N. Nakanishi, K. Tanaka, Tetrahedron Lett. 1975, 2865; vgl. auch: K. Hirai, Y. Kishida, Heterocycles 2, 185 (1974).

[4] Synthese und ^1H -NMR-Spektren von 2-(*N*-Carbamoylimino)-1,3-oxathiolan-4-carbonsäureestern: T. Hayashi, M. Akano, T. Yokono, J. Uzawa, S. Kambe, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 578 (1972), sowie frühere Arbeiten dieser Autoren.

[5] Die beobachtete Retention ist als Summe zweier Inversionsschritte an C-5 zu verstehen. Im Gegensatz dazu reagieren Alkalimetall-*N*-(1,3-oxa-

thiolan-2-yliden)imide (4), Alkalimetall statt CH_3 , die intermediär bei der Schwefelung von Oxirane mit Alkalimetallthiocyanaten auftreten, unter Inversion an C-5; vgl. C. C. Price, P. F. Kirk, J. Am. Chem. Soc. 75, 2396 (1953).

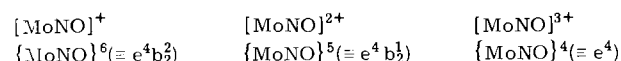
[6] E. Haloui, D. Canet, J. Mol. Struct. 24, 85 (1975).

[7] P. Blatcher, J. I. Grayson, S. Warren, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 547; Verweise auf andere Methoden siehe dort.

Halogenonitrosylmolybdate – Isolierung des ersten klassischen Mo^{I} -Komplexes

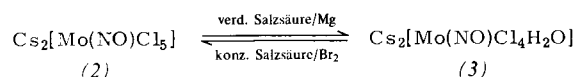
Von Sabyasachi Sarkar und Achim Müller[*]

Über klassische Komplexe von Molybdän in niedrigen Wertigkeitsstufen (Mo^0 , Mo^{I} , Mo^{II}) ist wenig bekannt^[1], ein entsprechender Mo^{I} -Komplex konnte bisher – trotz mehrerer Versuche zur Oxidation von $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{4-}$ – nicht isoliert werden. Uns gelang kürzlich die Darstellung von Salzen mit den Anionen $[\text{Mo}(\text{NO})\text{X}_4]^-$ (1) und $[\text{Mo}(\text{NO})\text{X}_5]^{2-}$ (2) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[2], also einkernigen Koordinationsverbindungen mit einfachen Liganden, die Mo in der formalen Oxidationsstufe II enthalten (Nitrosylgruppe als $\text{NO}^{+[\text{I}]}$, {MNO}⁴⁻-Konfiguration^[3]). Wir versuchten daher, das fehlende Glied zwischen $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ (formal $\text{Mo}^{0[\text{I}]}$) mit der Gruppierung $[\text{MoNO}]^+$ und (1) sowie (2) mit $[\text{MoNO}]^{3+}$ zu synthetisieren, um für die Reihe^[4]



die Elektronendichteverteilung über die drei Zentren $\text{M}-\text{N}-\text{O}$ systematisch studieren zu können.

Die Mo^{I} -Verbindung^[5] $\text{Cs}_2[\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_4\text{H}_2\text{O}]$ (3) mit $[\text{MoNO}]^{2+}$ ist in Form stabiler grüner Kristalle nach einer neuen Methode zur Reduktion von Nitrosylkomplexen^[6] erhältlich:



(Reduktion bei gleichzeitiger Substitution aufgrund des starken *trans*-Effektes von NO). Aus (3) läßt sich durch Oxidation die Ausgangsverbindung (2) zurückgewinnen. (3) wurde durch Elementaranalyse, Thermogravimetrie, magnetische Messungen sowie durch Photoelektronen(XPS)-, ESR-, VIS-,

Tabelle 1. Charakteristische Daten des Mo^{I} -Komplexes (3).

Magnetismus	$\mu_{\text{eff}} = 1.77 \mu_B$ (293 K)
Elektronenübergang [a]	$E(b_2 \rightarrow e^*(\text{NO})) \approx 17000 \text{ cm}^{-1}$
ESR [d]	[b] $g_{\perp} = 1.99$ (2.02), $g_{\parallel} = 1.90$ (1.97) [c] $g_{\text{Lös}} = 1.95$ (2.00), $A(^{95,97}\text{Mo}) = 23 \text{ G}$
TG	(3) $\xrightarrow[- \text{H}_2\text{O}]{135-150^{\circ}\text{C/Vak}}$ $\{ \text{Cs}_2[\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_4] \}$

[a] Festkörper-Reflexionsspektrum. [b] Pulver bei Raumtemperatur. [c] Lösung in Salzsäure bei Raumtemperatur (Ausschluß einer Ligandenaustauschreaktion nicht eindeutig möglich). [d] Werte der nur in Lösung nachgewiesenen Mo^{I} -Spezies $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{3-}$ in Klammern [7a].

[*] Prof. Dr. A. Müller, Dr. S. Sarkar [**]
Institut für Chemie der Universität
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

[**] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat.