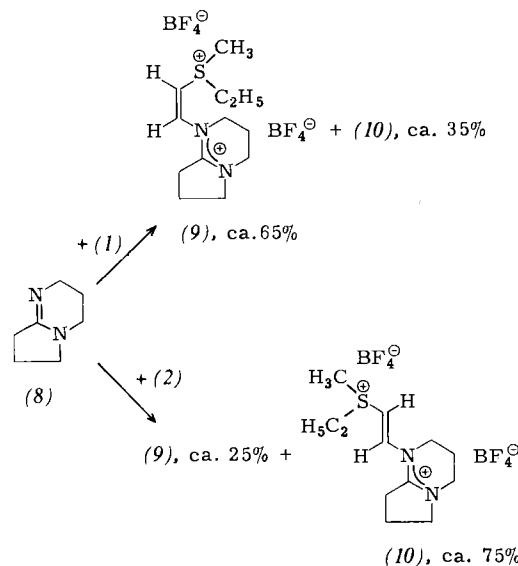


Tabelle 1. Ausbeuten und einige physikalische Daten der dargestellten Verbindungen.

Verb.	Ausb. [%]	Zers. [°C]	¹ SCH ₃	¹ SCH ₂ —CH ₃	¹ S—CH=	=CH—N ⁺	³ J [Hz]	
(4a)	50 [b]	80 [c]	215–216	6.84 s	6.38 q 8.52 t 6.38 q 8.51 t	2.57 d [d] 3.10 d [d]	2.38 d 1.98 d	13.5 13.5
(4b)	80 [b]		111–113	6.83 s		2.68 s	—	—
(7a)	75 [b]		208–210	6.83 s	6.43 q 8.46 t		1.98 d	13.5
(9)	42 [b]		158	6.94 s	6.52 q 8.53 t	4.27 d	2.40 d	8.5
(10)	33 [c]		161	6.98 s	6.58 q 8.58 t	3.88 d	2.20 d	13.5

[a] 60 MHz, τ -Werte in D₂O mit Natrium(trimethylsilyl)propansulfonat als internem Standard; [b] aus (1); [c] aus (2); [d] Zuordnung durch selektive Deuterierung gesichert [8].



fraktionierende Kristallisation gewonnen. (9) und (10) sind das erste *cis,trans*-Isomerenpaar eines Vinylendioniumsalzes mit ungleichen Oniumgruppierungen.

Die Konstitutionen der beschriebenen Verbindungen werden durch korrekte CHN-Analysen, IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten belegt (Tabelle 1). Die Konfigurationen von (4) und (7) wurden ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt. Zum Vergleich dienten Vinylammoniumsalze bekannter Stereochemie^[7] und insbesondere (9) und (10).

Starke Nucleophile substituieren in (4) chemospezifisch die Ammoniumgruppe^[8]. Das zur Sulfoniumgruppe α -ständige Proton der Vinylengruppierung läßt sich selektiv gegen Deuterium austauschen^[8].

Arbeitsvorschriften

Verbindung (4b): Zu einer gerührten Suspension von 14.10 g (0.04 mol) (1) in 250 ml wasserfreiem Aceton wird eine frisch bereitete Lösung von 4.05 g (0.04 mol) (3b) in 50 ml Aceton innerhalb von 5 min bei Raumtemperatur getropft. Die gebildete hellrote Lösung wird vom Lösungsmittel (Rotationsverdampfer, Badtemperatur 30 bis 40°C) befreit. Der Rückstand kristallisiert nach Zusatz von wenig Ethanol. Nach dem Waschen mit kaltem Ethanol und Trocknen (ca. 0.01 Torr) erhält man 13.10 g (87 %) hellbeiges (4b). Die Umkristallisation aus Methanol/Ethanol ergibt 12.05 g (80 %) farblose Kristalle.

Verbindung (7b): 6.00 g (17 mmol) (1) und 2.08 g (17 mmol) (6b) in 150 ml wasserfreiem Aceton werden 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung analog der für (4b) gegebenen Vorschrift. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhält man 6.49 g (95 %) (7b) als farblose Kristalle vom Fp = 147°C (Zers.).

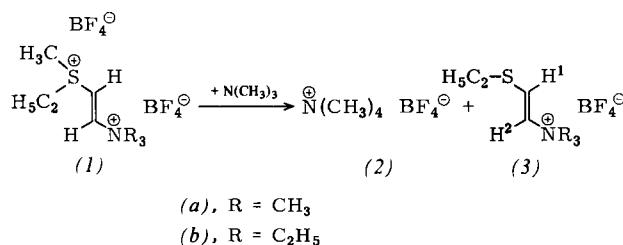
Eingegangen am 11. Mai 1977 [Z 727a]

- [1] A. Halleux, H. G. Viehe, J. Chem. Soc. C 1968, 1726.
- [2] a) A. M. Aguiar, H. Aguiar, J. Am. Chem. Soc. 88, 4090 (1966); b) H. Christol, H. J. Cristeau, M. Soleiman, Bull. Soc. Chim. Fr. 1976, 161, und dort zitierte Literatur.
- [3] a) H. Braun, A. Amann, Angew. Chem. 87, 773 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 755 (1975); b) H. Braun, A. Amann, Angew. Chem. 87, 775 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 756 (1975).
- [4] W. Steglich, G. Höfle, Angew. Chem. 81, 1001 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 981 (1969).
- [5] Zusammenfassung: H. Oediger, F. Möller, K. Eiter, Synthesis 1972, 591.
- [6] Vgl. bei Vinylendiphosphoniumsalzen: H. C. Christol, H. J. Cristeau, J. P. Joubert, M. Soleiman, C. R. Acad. Sci., Ser. C 279, 167 (1974).
- [7] F. E. Herkes, H. E. Simmons, J. Org. Chem. 38, 2845 (1973).
- [8] H. Braun, A. Amann, Angew. Chem. 89, 489 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 7 (1977).

Reaktionsverhalten von (2-Dialkylsulfoniovinyl)trialkylammonium-Salzen^[**]

Von Heinz Braun und Anton Amann^[*]

Trialkylamine bilden mit Vinylendisulfoniumsalzen durch Substitution einer Sulfoniumgruppe die Salze (1)^[1]. Wir haben geprüft, ob sich durch Umsetzung von (1) mit einem tertiären Amin ein nochmaliger Austausch einer Oniumgruppe erreichen läßt. Die Reaktionen von (1a) oder (1b) mit Trimethylamin liefern jedoch nahezu quantitativ (NMR-Spektren) 1:1-Gemische von (2) und (3a) bzw. (3b). Die Verbindung (3a) ist kristallin, (3b) erhielten wir als farbloses Öl, das als kristallines Hexafluorophosphat analysiert wurde.



(a), R = CH₃

(b), R = C₂H₅

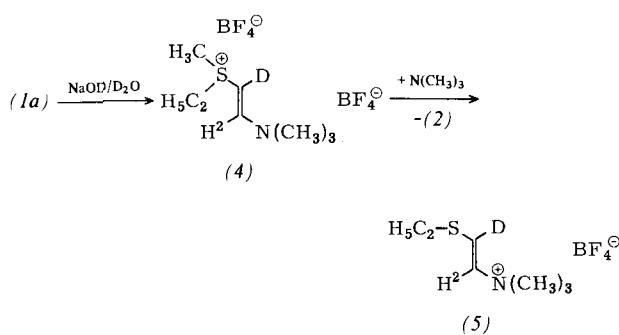
Wird die schwach saure Lösung von (1a) in Deuteriumoxid mit verdünnter Natriumdeuteriumoxid-Lösung auf pH ≈ 7.5 eingestellt, so beobachtet man NMR-spektroskopisch den H/D-Austausch eines der beiden olefinischen Protonen.

Die monodeuterierte Verbindung (4) wurde isoliert. Sie bildet mit Trimethylamin in Dimethoxyethan die Verbindung (5). Die Struktur von (5) wurde NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit (3a) und β -substituierten Vinylammonium-Verbindungen^[2] abgeleitet (Tabelle 1). Aus (5) wurde die Struktur (4) erschlossen. Die Reaktion (1a) → (4) zeigt, daß sp^2 -gebundene Protonen durch Sulfoniumgruppen in α -Stellung stärker acidifiziert werden als durch Ammoniumgruppen. Die

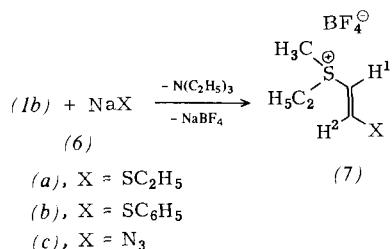
[*] Dr. H. Braun, A. Amann
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

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

selektive Deuterierung von Verbindungen mit (1a)-analoger Struktur^[1] ermöglicht zudem die eindeutige Zuordnung der CH=CH-Signale in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren^[3].



Starke Nucleophile substituieren in (1) chemospezifisch die Ammoniumgruppe: (1b) bildet mit (6a) oder (6b) in Methanol bei 0°C die ölichen Tetrafluoroborate (7a)^[4a] bzw. (7b). Die Reaktion von (6c) mit (1b) in Wasser bei Raum-



temperatur ergibt (7c). Die Rohlösungen der Verbindungen (7) enthalten noch <5% der entsprechenden *cis*-Isomere

Tabelle 1. Ausbeuten und einige physikalische Daten der dargestellten Verbindungen.

Verb.	Ausb. [%]	Fp (Zers.) [°C]	SCH ₃	SCH ₂ —CH ₃	¹ H-NMR [a]		³ J _{H¹,H²} [Hz]	
(3a)	74	175–176	—	7.12 q	8.70 t	2.75 d	3.62 d	13.8
(4) [b]	40	215–217	6.84 s	6.38 q	8.52 t	—	2.38 t	ca. 2 [c]
(5)	47	173–174	—	7.09 q	8.68 t	—	3.58 [d]	ca. 2 [c]
(7b) [e]	78	[f]	7.04 s	6.62 q	8.64 t	4.10 d	2.13 d	14.6
(7c)	76	[g]	6.97 s	6.54 q	8.59 t	4.00 d	2.40 d	12.8

[a] 60 MHz, in [D₆]-Aceton mit TMS intern; [b] in D₂O mit Natrium(trimethylsilyl)propansulfonat intern; [c] ³J_{D,H²}; [d] Signal nicht aufgelöst; [e] in CDCl₃; [f] 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat Fp = 166 bis 168°C (Zers.); [g] Hexafluorophosphat Fp = 79 bis 80°C (Zers.).

(NMR-Spektren). Die Verbindungen (7b) und (7c) wurden kristallin als 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat bzw. Hexafluorophosphat in sterisch einheitlicher Form erhalten.

Vinylsulfoniumsalze sind ausgezeichnete Michael-Aczeptoren und potente Synthesebausteine^[5]. Die Reaktionsfolge *cis*-Vinylendisulfoniumsalz \rightarrow *trans*-(1)^[1] \rightarrow *trans*-(7) ist ein neuer Weg zu *trans*-substituierten Vinylsulfoniumsalzen. Die *cis*-Isomere von (7) werden stereoselektiv aus *cis*-Vinylendisulfoniumsalzen und (6) gebildet^[3, 4b]. Die Methode bietet somit die Möglichkeit, beide isomeren Vinylsulfoniumsalze aus einem gut zugänglichen Ausgangsmaterial zu synthetisieren.

Die Verbindung (7c) und ihr *cis*-Isomer^[3] sind unseres Wissens die ersten bekannten Azidovinylsulfoniumsalze. Die Verbindungen sind interessante, wasserlösliche „Vinylazide“^[6].

Arbeitsvorschriften

Verbindung (3b): Zu einer gerührten Lösung von 400 mg (1.06 mmol) (1b) in 15 ml wasserfreiem Aceton wurden 126 mg (2.13 mmol) Trimethylamin in 1.3 ml Aceton bei Raumtemper-

ratur gegeben. Nach 1 h wurde das Reaktionsgemisch auf 7 ml eingeengt und vom ausgeschiedenen (2) abfiltriert. Das Filtrat lieferte nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen (0.01 Torr) 285 mg (98 %) (3b) als farbloses Öl. – Hexafluorophosphat: Eine wässrige Lösung von 285 mg (3b) wurde mit überschüssiger wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Umkristallisieren des Niederschlags aus Ethanol ergab 230 mg (72 %) farblose Kristalle vom Fp = 78 bis 79°C (Zers.).

Verbindung (7c): Eine Lösung von 5.00 g (0.13 mol) (1b) und 0.87 g (0.13 mol) (6c) in 50 ml Wasser wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Wassers (Rotationsverdampfer, Badtemperatur 40°C) wurden zum Rückstand 10 ml Aceton und 15 ml Dichlormethan gegeben. Vom Natriumtetrafluoroborat wurde abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen erhielt man 2.33 g (76 %) (7c) mit <5% seines *cis*-Isomers (NMR-Spektrum) als gelbes Öl, das allmählich erstarrt. Das Hexafluorophosphat (Ausbeute 86 %) bildet farblose Kristalle (aus Aceton/Ether), die sich zwischen 79 und 80°C zersetzen.

Eingegangen am 11. Mai 1977 [Z 727b]

- [1] H. Braun, A. Amann, M. Richter, Angew. Chem. 89, 488 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 7 (1977).
- [2] F. E. Herkes, H. E. Simmons, J. Org. Chem. 38, 2845 (1973).
- [3] H. Braun, A. Amann, unveröffentlicht.
- [4] a) H. Braun, A. Amann, Angew. Chem. 87, 773 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 755 (1975); b) H. Braun, A. Amann, Angew. Chem. 87, 775 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 756 (1975).
- [5] Zusammenfassungen: a) B. M. Trost, L. S. Melvin in A. T. Blomquist, H. H. Wasserman: Sulfur Ylides. Academic Press, New York 1975; b) J. P. Marino in A. Senning: Topics in Sulfur Chemistry. Thieme, Stuttgart 1976.
- [6] G. L'abbé, Angew. Chem. 87, 831 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 775 (1975), und dort zitierte Literatur.

Lithium-7bH-indeno[1,2,3-*jk*]fluorenid, eine Organolithiumverbindung mit „Sandwich“-Struktur^{**}

Von Dieter Bladauski, Hans Dietrich, Hans-Jürgen Hecht und Dieter Rewicki^[*]

Aus Kristallstrukturuntersuchungen ist bekannt, daß Alkyl-lithiumverbindungen^[1] als über Elektronenmangelbindungen aggregierte Systeme mit Li-Atomen der Koordinationszahl ≥ 4 vorliegen, während Amin-^[2] oder Ether-Komplexe^[3] von Organolithiumderivaten mit mesomeriestabilisierten Carbanionen sich aus typischen Kontaktionenpaaren mit ionischen

[*] Dipl.-Chem. D. Bladauski, Dr. H.-J. Hecht, Prof. Dr. D. Rewicki [+] Institut für Organische Chemie der Freien Universität Thielallee 63–67, D-1000 Berlin 33

Prof. Dr. H. Dietrich
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, D-1000 Berlin 33

[+] Korrespondenzautor.

[**] Gespannte alkyl-aromatische Systeme, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: P. Luger, Ch. Tuchscherer, M. Große, D. Rewicki, Chem. Ber. 109, 2596 (1976).