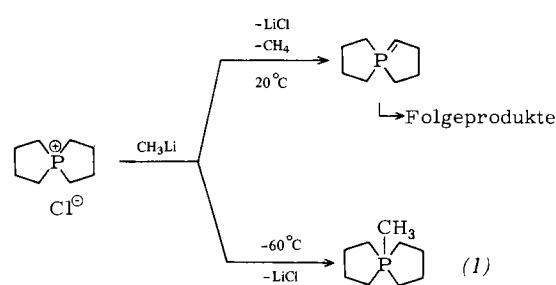


5-Methyl- $5\lambda^5$ -phosphaspiro[4.4]nonan, das bisher einfachste Pentaalkylphosphoran^[**]

Von Hubert Schmidbaur, Peter Holl und Frank H. Köhler^[*]

Während es für die Existenz des unsubstituierten Phosphorans PH_5 noch immer keinerlei Anzeichen gibt, nähern sich die Forschungsarbeiten doch schrittweise den einfachsten Pentaorganophosphoransystemen PR_5 ^[1]. Nachdem die Darstellung des Pentamethylarsorans^[2] und seines Alkoxyderivats^[3] gelungen war, hatten wir bei der Suche nach monocyclischen Phosphoranen keinen Erfolg, wenngleich auch hier Alkoxyverbindungen zugänglich waren^[4].

Durch Wahl besonderer Reaktionsbedingungen konnte jetzt jedoch bei der Umsetzung von $5\lambda^5$ -Phosphoniabiphenyl mit Methylolithium die sonst unausweichliche Ylidbildung^[6] unterdrückt und die Methylierung des Phosphoratoms zur Pentaalkylverbindung (1) erzwungen werden:



(1) ist eine farblose, unzersetzt destillierbare und wenig luftempfindliche Flüssigkeit, die in geringer Konzentration einen blütenartigen Duft verbreitet. Die Molekulmasse wurde massenspektrometrisch bestätigt, wobei neben dem Molekülion die Fragmentierung zu *P*-Methylphospholan auffällt. Die Pentakoordination des Phosphors wird durch die starke ^{31}P -NMR-Verschiebung zu hohem Feld ($\delta = -91.7$) belegt. Wegen des komplizierten ^1H -NMR-Spektrums, das auch in der $\{^{31}\text{P}\}$ -Version kaum vereinfacht wird, kommt dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum besondere Bedeutung zu: Es zeigt bei Raumtemperatur neben dem Dublett der CH_3 -Gruppe ein Dublett der vier $\alpha\text{-CH}_2$ - und ein Dublett der $\beta\text{-CH}_2$ -Gruppen. „Off-resonance“-Experimente sichern die Zuordnung durch zusätzliche q,t,t-Aufspaltung.

Für (1) ist wegen der Winkelpräferenz der beiden Phospholaneinheiten keine ideale trigonal-bipyramidale oder quadratisch-pyramidalen Molekülgeometrie zu erwarten. Strukturuntersuchungen an verwandten spirocyclischen *Oxaphosphorananen* zeigen fast ausnahmslos erhebliche Abweichungen von diesen Standardgeometrien^[7]. Es verwundert daher nicht, daß Tieftemperatur- ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von (1) selbst bei -105°C noch keine Aufspaltung der CH_2 -Signale, z. B. nach Maßgabe einer Verteilung auf äquatoriale oder axiale Positionen, erkennen lassen. Eine Entscheidung darüber, ob die somit zumindest wahrscheinlicher gemachte quadratisch-planare Struktur zutrifft oder extrem geringe Aktivierungsenergien der polytopen Umlagerung gegeben sind, muß der in Angriff genommenen Strukturbestimmung durch Elektronenbeugung vorbehalten bleiben.

Arbeitsvorschrift

Nach^[5] wird $5\lambda^5$ -Phosphoniabiphenyl hergestellt und in das Chlorid umgewandelt [$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. P. Holl, Univ.-Doz. Dr. F. H. Köhler

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(CD_2Cl_2 , auf TMS umgerechnet, 305 K): $\delta\text{CH}_2(\alpha)$ 22.6, d, $J(\text{PC})$ 46.4 Hz; $\delta\text{CH}_2(\beta)$ 25.4, d, $J(\text{PC})$ 7.3^[8]. – Zur Suspension von 1.45 g des Chlorids (8.1 mmol) in 20 ml Ether tropft man langsam bei -60°C eine Lösung von 10 mmol Methylolithium in 25 ml Ether, röhrt 6 h bei -40°C , filtriert nach dem Aufwärmen von LiCl ab und entfernt das Lösungsmittel bei $0^\circ\text{C}/60$ Torr. Destillation ergibt bei $K_p = 46^\circ\text{C}/1$ Torr eine Ausbeute von 0.62 g (48 %) (1), $\text{Fp} \approx -40^\circ\text{C}$.

^1H -NMR ([D_8]-Toluol, TMS ext., 305 K): δCH_3 1.44, d, 3 H, $J(\text{HCP})$ 10.35 Hz; $\delta\text{CH}_2(\alpha$ und β) 0.88–1.83, m, 16 H. Bei 180 K ist das Spektrum nahezu unverändert. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D_8]-Toluol, auf TMS umgerechnet, 305 K): δCH_3 19.6, d, $J(\text{PC})$ 65.9; $\delta\text{CH}_2(\alpha)$ 33.3, d, $J(\text{PC})$ 41.5; $\delta\text{CH}_2(\beta)$ 23.0, d, $J(\text{PC})$ 9.8. Off-Resonance: q,t,t. Bei 180 K ist das Spektrum praktisch unverändert. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (H_3PO_4 ext.): $\delta = -91.7$, s. – MS (15 eV): m/e = 158, M^+ ; 102, $(\text{CH}_2)_4\text{PCH}_3^+$ (100 %).

Eingegangen am 15. Juli 1977 [Z 794]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63702-97-6 / $5\lambda^5$ -Phosphoniabiphenyl: 63702-96-5 /

^{13}C : 14762-74-4.

[1] Literaturzusammenfassung: H. Schmidbaur, Adv. Organomet. Chem. 14, 205 (1976).

[2] K. H. Mischke, H. Schmidbaur, Chem. Ber. 106, 3645 (1973).

[3] H. Schmidbaur, W. Richter, Angew. Chem. 87, 204 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 183 (1975).

[4] H. Schmidbaur, P. Holl, Chem. Ber. 109, 3151 (1976); H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Buchner, ibid. 106, 1238 (1973); H. Schmidbaur, W. Buchner, F. H. Köhler, J. Am. Chem. Soc. 96, 6208 (1974).

[5] N. J. Derkach, A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. 38, 331 (1968).

[6] B. D. Cuddy, J. C. F. Murray, B. J. Walker, Tetrahedron Lett. 1971, 2397.

[7] Vgl. P. Narayanan, H. M. Berman, F. Ramirez, J. F. Marecek, Y. Chaw, V. A. V. Prasad, J. Am. Chem. Soc. 99, 3336 (1977); R. R. Holmes, J. A. Deiters, ibid. 99, 3318 (1977).

[8] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. P. Scherm für dieses Spektrum.

Thio-Heteroanionen – außergewöhnliche Metall-Liganden-Wechselwirkung und Reaktionen

Von Achim Müller und Sabyasachi Sarkar^[**]

Während Heteropolyanionen seit langem bekannt sind^[1], wurden Heteroanionen des Typs $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ erst in den letzten Jahren beschrieben^[1, 2]. Solche Komplexe – die im Gegensatz zu Heteropolyanionen einfache monomere Anionen als Liganden enthalten – zeichnen sich durch starke Elektronendelokalisation zwischen den verschiedenwertigen Metall-Zentren aus^[3]. So läßt z. B. für $[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ (1) die starke Elektronendichtereduktion am Co-Zentrum^[4] trotz nahezu regulärer tetraedrischer Umgebung eine Reaktion mit freien Liganden wie NO erwarten ($[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ reagiert nicht!). Aufgrund dieser Metall→Liganden-Elektronendelokalisation (d. h. intramolekularer Redox-Vorgänge) gelang es auch bisher nicht, Komplexe wie $[\text{Fe}^{II}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ und $[\text{Fe}^{II}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ rein zu isolieren^[5], die ähnlichen bzw. die gleichen „Heteroelemente“ wie die Nitrogenase aufweisen^[3]. Reaktionen von Thio-Heteroanionen sind bisher nicht bekannt.

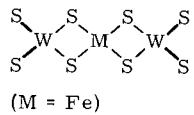
Reaktionsprodukte der Thio-Heteroanionen wie die braunroten Derivate $[\text{Co}(\text{NO})(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ (2), $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ (3) und $\{\text{Fe}(\text{NO})(\text{MoS}_4)_2\}^{2-}$ (4), sowie auch $[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ (5) (grün) und $\{\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2\}^{2-}$ (6) (braun-violett, nicht rein) konnten jetzt als Tetraphenylphosphoniumsalze isoliert und durch Elementaranalyse, Pulverdiffraktogramme, IR-, VIS-,

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

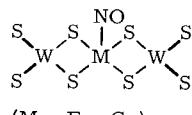
[**] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat.

ESR-, PE(ESCA)-Spektren sowie magnetische Messungen charakterisiert werden. (2), (3) und (5) sind in CH_2Cl_2 löslich.

Die $\nu(\text{WS})$ -Banden von (2), (3) und (5) zeigen das für zweizähnige Thiometallato-Komplexe charakteristische Aufspaltungsmuster der entarteten Schwingungen des freien Liganden (Zuordnung durch Metallisotopeneffekt gesichert; vgl. Tabelle 1). Während hier „monomere“ Komplexanionen mit den Struktureinheiten^[6]



(M = Fe)



(M = Fe, Co)

vorliegen (die fettgedruckten Bindungsstriche sollen die stärkere WS_{term} -Bindung verdeutlichen), bewirkt die stärkere Elektronendelokalisation in den Thiomolybdato-Komplexen des Eisens (bedingt durch energetisch tiefer liegende unbesetzte MOs in MoS_4^{2-} im Vergleich zu WS_4^{2-}) eine Schwächung der terminalen MoS- π -Bindungen und somit eine höhere Elektronendichte am „endständigen“ Schwefel; dadurch nimmt dessen Koordinationsfähigkeit zu, und das Thio-Heteroanion „polymerisiert“. Dies zeigt sich in den IR-Spektren von (4) und (6), die auch im Gegensatz zu (2), (3) und (5) röntgenamorph sind [diffuse Reflexe (20) für Cu-K α bei 8.7, 12.7, 19.0 und 42.3° bzw. 6.5, 12.5, 20 und 44°]^[7].

Unsere Befunde lassen erwarten, daß Thio-Heteroanionen auch andere interessante Liganden fixieren können. Die gegenüber anderen Komplexen mit schwefelhaltigen Liganden starke Elektronendelokalisation in Thio-Heteroanionen ist den in Tabelle 1 und 2 zusammengestellten Daten zu entnehmen; die zum Vergleich herangezogenen En-1,2-dithiolato-Komplexe besitzen ebenfalls außergewöhnlich starke Metall-Liganden-Wechselwirkungen^[1].

Tabelle 1. IR-Hauptabsorptionsbanden (Tetraphenylphosphoniumsalze als Festkörper, Nujol, cm^{-1}) [a].

	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{MS})_{\text{term}}$	$\nu(\text{MS})_{\text{br}}$
$[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ (1)	—	491, 484	442, 434
$[\text{Co}(\text{NO})(\text{WS}_4)]^{2-}$ (2)	1674 (1617) [b]	491, 483	445
$[\text{Fe}(\text{WS}_4)]^{2-}$ (5)	—	493, 484	450, 438
$[\text{Fe}(\text{NO})(\text{WS}_4)]^{2-}$ (3)	1715 (1633) [c]	487	450, 443
$\{\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2\}^{2-}$ (6)	—	448, 434, 350, 330 [d]	
$\{\text{Fe}(\text{NO})(\text{MoS}_4)\}^{2-}$ (4)	1704	455, 436, 353, 335/ 325 [e]	

[a] Schwache Banden für $\delta(\text{NO})$ und $\nu(\text{MN})$ sind wegen Kationenbanden nicht eindeutig lokalisierbar. [b] Entsprechender Wert in $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Co}(\text{NO})\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}_2]$. [c] Entsprechender Wert in $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Fe}(\text{NO})\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}_2]$. [d] Zusätzliche Bande bei 480 cm^{-1} (Substanz nicht rein). [e] Zusätzliche Bande bei 404 cm^{-1} .

Tabelle 2. Vergleich charakteristischer Daten des Heteroanions (3) und seines Endithiolato-Analogons.

	$[\text{Fe}(\text{NO})(\text{WS}_4)]^{2-}$ (3)	$[\text{Fe}(\text{NO})\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}_2]^{2-}$ [8]
ESR [a]: $\frac{g_{\text{av}}}{A_N}$ [G]	2.022 15.0	2.028 15.3
VIS: „d→d“ [cm^{-1}]	$\approx 15\,000$ [b]	14 600, 23 700
PE (ESCA): ΔN_{1s} [eV]	-2 [c]	
μ_{eff} [μ_B]	(2.5) [d]	1.84

[a] In CH_2Cl_2 -Lösung; charakteristisches Triplett durch $^{14}\text{N}(I=1)$ -Superhyperfeinwechselwirkung. [b] Schulter (CH_2Cl_2). [c] Differenz gegenüber $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ entsprechend der höheren $\nu(\text{NO})$ -Frequenz im „Prussiat“. [d] Zur Problematik vgl. [8].

Arbeitsvorschriften

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Co}(\text{NO})(\text{WS}_4)_2]$ (2): In eine Lösung von 0.75 g Tetraphenylphosphonium-bis(tetrathiowolframato)cobaltat (1) in 20 ml CH_2Cl_2 wird 10 min NO (mit Ar im Verhältnis ca. 1 : 10 verdünnt) eingeleitet, wobei sich die Farbe der Lösung von grün nach braunrot ändert. Nach Abfiltrieren eines eventuell in geringer Menge ausfallenden Niederschlags erhält man durch Zugabe von 20 ml *n*-Pentan in praktisch quantitativer Ausbeute (2) als braunen kristallinen Festkörper^[9].

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{WS}_4)_2]$ (3): Darstellung analog (2) aus 0.5 g (5) in 15 ml CH_2Cl_2 , jedoch unter Ausschluß von Sauerstoff. Der nach Zugabe von 20 ml *n*-Pentan erhaltene Niederschlag von (3) kann aus CH_2Cl_2 mit Methanol umgesetzt werden. Dunkelrote Kristalle, Ausbeute nahezu quantitativ.

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2\{\text{Fe}(\text{NO})(\text{MoS}_4)_2\}$ (4): Darstellung analog (3) (Einleitungsduer 20 min!), aber Filtration vor Zugabe von *n*-Pentan und wiederholtes Umfällen aus CH_2Cl_2 mit *n*-Pentan. Ausbeute ca. 60 %.

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]$ (5): Zu einer wässrigen, O_2 -freien Lösung (50 ml) von 0.38 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.75 g $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2\text{Cl}$ und 50 mg $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ wird unter Rühren eine Lösung von 0.7 g $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ (in 50 ml H_2O) gegeben. Der ausfallende grüne Niederschlag wird unter Ar-Schutz abfiltriert und mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen. Ausbeute ca. 70 %.

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2\{\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2\}$ (6): Darstellung analog (5), jedoch ohne $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$, weil dadurch MoS_4^{2-} reduziert wird. Nicht rein isolierbar.

Eingegangen am 20. Mai,
ergänzt am 18. Juli 1977 [Z 795]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63714-43-2 / (2): 63714-41-0 / (3): 63714-51-2 / (4): 63714-49-8 / (5): 63714-39-6 / (6): 63714-37-4.

[1] F. A. Cotton, G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry. Wiley-Interscience, New York 1972.

[2] A. Müller, E. Diemann, Chem. Commun. 1971, 65; E. Diemann, A. Müller, Coord. Chem. Rev. 10, 79 (1973).

[3] Vgl. A. J. Thomson, Nachr. Chem. Tech. Lab. 25, 238 (1977).

[4] Das bei 5.3 K gemessene ESR-Spektrum von (1) in $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Zn}(\text{WS}_4)_2]$ ergibt für CoS_4 geringfügige Abweichung von der Tetraedersymmetrie ($g_1 = 2.054$, $g_2 = 2.035$, $g_3 = 2.002$) sowie aus g_{av} einen sehr geringen Wert für den Orbitalreduktionsfaktor (hohe Elektronendelokalisation!). Entsprechendes ergibt sich aus Elektronenabsorptionsspektren (außerordentlich hohe ϵ -Werte des Pseudo-d → d-Überganges bei 12400 cm^{-1} (ca. $5 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$!)) sowie gemessenen μ_{eff} -Werten. Die Zuordnung der interessanten Bande hoher Intensität im IR-Bereich (wahrscheinlich mit L → M-Charge-Transfer-Charakter) soll durch MO-Berechnung gestützt werden.

[5] A. Müller, E. Diemann, H. H. Heinzen, Chem. Ber. 104, 975 (1971); A. Müller, E. Ahlborn, H. H. Heinzen, Z. Anorg. Allg. Chem. 386, 102 (1971).

[6] Die zweizähnige Koordination wurde nach unseren spektroskopischen Untersuchungen später für $[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ (I. Sotofte, Acta Chem. Scand. A 30, 157 (1976)) und $[\text{Zn}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ (I. Paulat-Böschen, B. Krebs, A. Müller, E. Königer-Ahlborn, H. Dornfeld, Inorg. Chem., im Druck) röntgenographisch bestätigt.

- [7] Die Bestimmung der Struktur (Nahordnung) wird mit der Methode der radialen Verteilungsfunktionen durchgeführt.
[8] J. A. McCleverty, N. M. Atherton, J. Locke, E. J. Wharton, C. J. Wiscom, J. Am. Chem. Soc. 89, 6082 (1967).
[9] Bei längerem Einleiten von NO findet Weiterreaktion zum strukturell weniger interessanten Dinitrosylkomplex $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{WS}_4]$ statt; vgl. F. N. Tebbe, E. L. Muetterties, Inorg. Chem. 9, 629 (1970); A. R. Hendrickson, R. K. Y. Ho, R. L. Martin, ibid. 13, 1279 (1974) im Falle anderer schwefelhaltiger Liganden.

α -Thiolactone aus Thioketenen

Von Ernst Schaumann und Ulrich Behrens^[*]

Während die Chemie der α -Lactame gut untersucht ist^[1] und α -Lactone in Lösung nachgewiesen werden konnten^[2], sind α -Thiolactone (3) bisher unbekannt. In der Oxidation sterisch anspruchsvoll substituierter Thioketene (1)^[3] mit Nitronen vom 1-Pyrrolin-1-oxid-Typ (2) fanden wir jetzt einen einfachen Zugang zu (3).

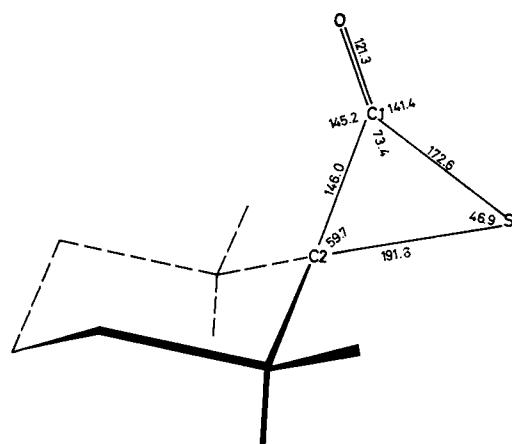
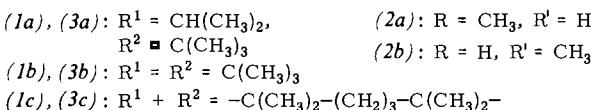
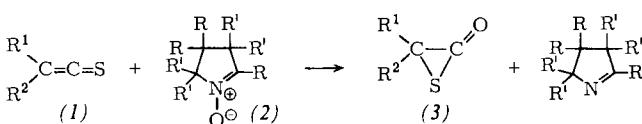


Abb. 1. Wichtige Bindungslängen [pm] (Standardabweichung 0.8 pm) und -winkel [°] (Standardabweichung 0.7°) in (3c).

Beim Erwärmen decarbonyliert das beispielhaft untersuchte (3c) quantitativ zum Thioketon (4) (Halbwertszeit in Acetonitril 1.5 h, in Tetrachlormethan 2.9 h bei 75 °C). Gegen Hydrolyse und Solvolysen ist (3c) wahrscheinlich wegen des sperrigen Alkyl-Restes relativ stabil; erst in der Wärme bilden sich unter Schwefelabspaltung Derivate des (1c) entsprechenden Ketens. Nur mit Methanol und Benzylamin werden Additionsprodukte von (3) erhalten, die aufgrund der IR-Daten (Tabelle 1) und von Abbaureaktionen als α -Mercaptocarbonsäurederivate (5) bzw. (6) zu formulieren sind. Somit reagiert (3) hier

Tabelle 1. Synthesebedingungen, Ausbeuten, physikalische und wichtige IR-Daten von (3)–(6), (9).

T [°C]	Reaktions- dauer	Lösungs- mittel	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [cm ⁻¹]
(3a)	0	3 h	Ether [b]	45 [d]	1800 (C=O)
(3b)	25	8 w	ohne [b]	36 [d]	1810, 1785 (C=O) (Zers.)
(3c)	20	3 h	Ether [a]	92 [d]	107–111 (Zers.)
	20	4 h	Ether [b]	84 [d]	1785 (C=O)
(4)	75	9 h	CCl ₄	88	Öl [e]
(5)	65	2 h	CH ₃ OH [c]	60	1130 (C=S) 2590 (SH), 1720 (Ester-C=O)
(6)	20	3 d	Ether	13 [d]	114–118 2550 (SH), 1635 (Amid-C=O)
(9)	35	14 h	Ether [b]	59 [d]	56–58 1140, 1055 (S=O)

[a] Umsetzung mit (2a). [b] Umsetzung mit (2b). [c] Zusatz einer katalytischen Menge konz. Schwefelsäure.

[d] Isoliert durch préparative Schichtchromatographie an Kieselgel PF 254 [Laufmittel Dichlormethan/Petrolether (1:9) oder Essigester/Petrolether (1:9)]. [e] Rot, Kp=92°C/19 Torr.

Die Thiolactone (3) unterscheiden sich in allen Daten eindeutig von den klassischen Oxidationsprodukten von (1), den Thioketen-S-oxiden^[4]. In Einklang mit der Struktur (3) sind eine bei hoher Wellenzahl beobachtete C=O-Valenzschwingung (Tabelle 1) und ein Carbonylsignal im ¹³C-NMR-Spektrum (für (3c) $\delta=186.9$ in CDCl₃). Den Strukturbeweis erbrachte am Beispiel von (3c) eine Röntgen-Strukturanalyse^[5] (vgl. Abb. 1). Sechs- und der mit der kristallographischen Spiegelebene zusammenfallende Dreiring sind entsprechend der Spiroverknüpfung senkrecht zueinander angeordnet, wobei der Schwefel eine quasi-äquatoriale Position einnimmt. Die Ringspannung im Dreiring wird offenbar in besonderem Maße durch das Schwefelatom aufgefangen, wie sich in dem extrem langen S—C²-Abstand und in dem kleinen Bindungswinkel am Schwefel dokumentiert.

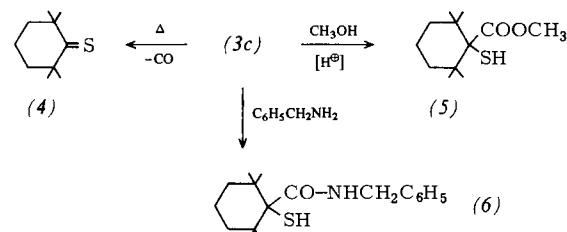
[*] Prof. Dr. E. Schaumann [+]

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Dr. U. Behrens

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[+] Korrespondenzautor.



unter 1,2-Bindungsöffnung, während α -Lactame^[1] und das (3b) entsprechende α -Lacton^[2a] von protonischen Reagentien bevorzugt an der 1,3-Bindung angegriffen werden.

Der vom üblichen Reaktionsverhalten der Nitrone^[6] abweichende Verlauf der Umsetzung mit den Heteroallenen (1) wird auch bei der Umsetzung des Thioketen-S-oxids (7)^[4] mit (2b) beobachtet. Hier lässt sich das α -Thiolacton-S-oxid

